

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HUBERT CURIEN

Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Agrégé des Sciences Physiques.

PREMIÈRE THÈSE. — Étude des ondes élastiques
dans le réseau cubique centré du fer α .

DEUXIÈME THÈSE. — Propositions données par
la Faculté.

Soutenues le 7 janvier 1952 devant la Commission d'examen.

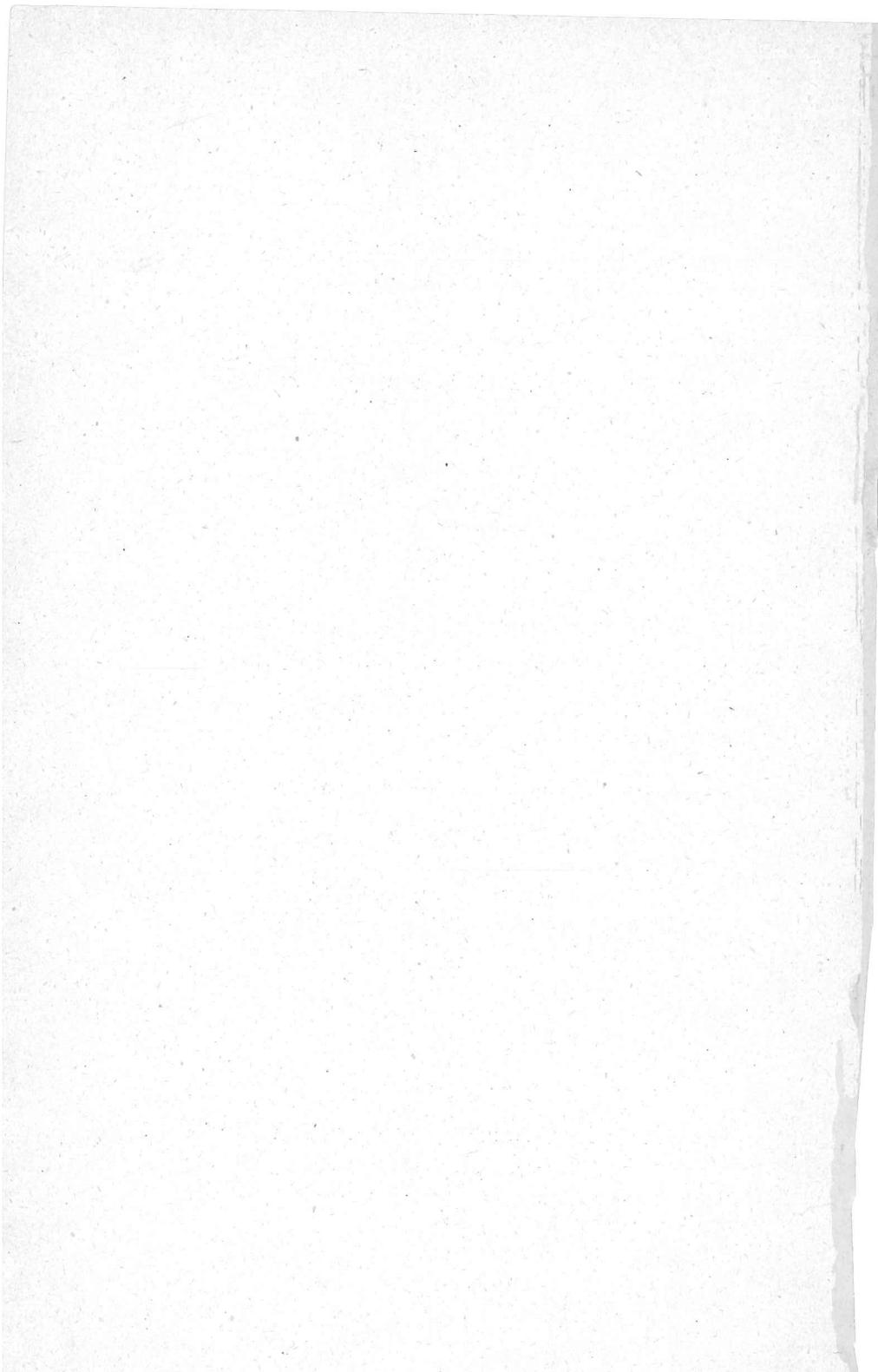
MM. CH. MAUGUIN...	<i>Président.</i>
Y. ROCARD.....	} <i>Examineurs.</i>
J. LAVAL.....	
J. WYART.....	

PARIS

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRIE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1952



I

ÉTUDE THÉORIQUE DES ONDES ÉLASTIQUES
ET DIFFUSION DES RAYONS X
DANS LE RÉSEAU CUBIQUE CENTRÉ

T0004
CORIDS

ÉTUDE DES ONDES ÉLASTIQUES
DANS LE
RÉSEAU CUBIQUE CENTRÉ DU FER α

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

<p>G. JULIA..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.</p> <p>A. DENJOY..... T Théorie des fonctions.</p> <p>L. LUTAUD..... T Géographie physique et Géologie dynamique.</p> <p>E. DARMOIS..... T Enseign. de Physique.</p> <p>Robert LÉVY..... T Physiologie comparée.</p> <p>M^{me} RAMART-LUCAS..... T Chimie organique.</p> <p>FOCH..... T Mécanique physique et expérimentale.</p> <p>PAUTHENIER..... T Électrotechnique générale.</p> <p>DE BROGLIE..... T Théories physiques.</p> <p>JOB..... T Chimie générale.</p> <p>PRENANT..... T Anatomie et Histologie comparées</p> <p>COMBES..... T Physiologie végétale.</p> <p>GARNIER..... T Géométrie supérieure.</p> <p>PÈRÈS..... T Mécanique des fluides et applications.</p> <p>LAUGIER..... T Physiologie générale.</p> <p>TOUSSAINT..... T Technique Aéronautique.</p> <p>M. CURIE..... T Physique (P. C. B.)</p> <p>G. RIBAUD..... T Hautes températures.</p> <p>CHAZY..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.</p> <p>CROZE..... T Physique théorique et Physique céleste.</p> <p>DUPONT..... T Théories chimiques.</p> <p>VALIRON..... T Calcul différentiel et Calcul intégral.</p> <p>BARRABÉ..... T Géologie structurale et Géologie appliquée.</p> <p>VAVON..... T Analyse et mesures chimiques.</p> <p>G. DARMOIS..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.</p> <p>J. BURCARD..... T Géographie physique et Géologie dynamique.</p> <p>AUBEL..... T Chimie biologique.</p> <p>M^{me} JOLIOT-CURIE..... T Physique générale et Radio-activité.</p> <p>PLANTFOL..... T Botanique.</p> <p>CABANNES..... T Recherches physiques.</p> <p>GRASSÉ..... T Evolution des êtres organisés.</p> <p>PRÉVOST..... T Chimie organique.</p> <p>BOULIGAND..... T Application de l'analyse à la géométrie.</p> <p>CHAUDRON..... T Chimie appliquée.</p> <p>WYART..... T Minéralogie.</p> <p>TEISSIER..... T Zoologie.</p> <p>MANGENOT..... T Biologie végétale.</p> <p>P. AUGER..... T Physique quantique et relativité.</p> <p>MONNIER..... T Physiologie générale.</p> <p>PIVETRAU..... T Géologie.</p> <p>ROCARD..... T Physique.</p> <p>H. CARTAN..... T Mathématiques (E. N. Supérieure).</p> <p>SCHAEFFER..... T Physiologie des fonctions.</p> <p>LAFFITTE..... T Chimie générale.</p> <p>FAYARD..... T Mécanique générale.</p>	<p>COULOMB..... T Physique du Globe.</p> <p>M^{lle} COUSIN..... T Biologie an. (P. C. B.).</p> <p>CHRÉTIEN..... T Chimie minérale.</p> <p>DRACH..... T Zoologie.</p> <p>KASTLER..... T Physique.</p> <p>CHATELET..... T Arithmétique et théorie des nombres.</p> <p>EPHRUSSI..... T Génétique.</p> <p>WURMSER..... T Biologie physico-chimique.</p> <p>BAUER..... T Chimie Physique.</p> <p>RIVIÈRE..... T Géologie (P. C. B.).</p> <p>GAUTHERET..... T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>LUCAS..... T Physique.</p> <p>A. THOMAS..... T Evolution des êtres organisés.</p> <p>ARNULF..... T Optique appliquée.</p> <p>MAX MORAND..... T Physique.</p> <p>SOLEILLET..... T Physique.</p> <p>FORTIER..... T Mécanique expérimentale des fluides.</p> <p>DANJON..... T Astronomie.</p> <p>FROMAGEOT..... T Chimie biologique.</p> <p>LAPORTE..... T Physique générale et Radio-activité.</p> <p>JANET..... T Mathématiques générales.</p> <p>PETIT..... T Biologie maritime.</p> <p>QUENEY..... T Météorologie et dynamique atmosphérique.</p> <p>GALLIEN..... T Biologie animale (P. C. B.).</p> <p>EICHORN..... T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>DE CUGNAC..... T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>M^{lle} CAUCHOIS... T Chimie-Physique.</p> <p>THELLIER..... T Physique du Globe.</p> <p>AUDUBERT..... T Electrochimie.</p> <p>L'HÉRITIER..... T Génétique.</p> <p>GRIVET..... T Radio-électricité.</p> <p>PONCIN..... T Mécanique des Fluides.</p> <p>THIRY..... T Mécanique appliquée.</p> <p>DUBREIL..... T Mathématiques générales.</p> <p>QUELET..... T Chimie (P. C. B.).</p> <p>CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.</p> <p>CHAMPETIER..... T Chimie appliquée.</p> <p>CUVILLIER..... T Géologie structurale et Géologie appliquée.</p> <p>JUNG..... T Pétrographie.</p> <p>TRILLAT..... T Physique (P. C. B.).</p> <p>WIEMANN..... T Chimie (P. C. B.).</p> <p>LICHNEROWICZ... T Mathématiques générales.</p> <p>JACQUINOT..... T Physique (P. C. B.).</p> <p>VASSY..... T Phys. de l'atmosphère.</p> <p>DESTOUCHES..... T Théories physiques.</p> <p>M. PRUVOST..... T Géologie.</p> <p>AMIEL..... T Chimie (P. C. B.).</p> <p>HOCART..... T Minéralogie.</p> <p>MARCHEBOEUF..... T Microbiologie.</p> <p>J.-P. MATHIEU... T Physique (P. C. B.).</p> <p>COUTEAUX..... T Biologie animale (P. C. B.).</p> <p>MAY..... T Biologie anim. (P. C. B.).</p>
---	--

Secrétaire..... CH. MONIER

I

ÉTUDE THÉORIQUE DES ONDES ÉLASTIQUES ET DIFFUSION DES RAYONS X DANS LE RÉSEAU CUBIQUE CENTRÉ

A

DYNAMIQUE DU RÉSEAU CUBIQUE CENTRÉ

1) Arrangement des atomes par rapport à l'un d'entre eux dans le réseau cubique centré.

Le réseau est un réseau de Bravais. *Nous désignerons par $2a$ l'arête de la maille cubique centrée.* On peut trouver une maille élémentaire rhomboédrique comprenant un seul nœud. Dans les corps simples, comme les métaux possédant cette structure, sur chaque nœud est centré un atome. Un atome donné (d'indice 0) est entouré immédiatement de 8 atomes (indices 1 à 8) placés aux sommets d'un cube d'arête $2a$ centré sur l'atome 0. Ce sont les « premiers voisins » de l'atome 0, leur distance à cet atome étant de $a\sqrt{3}$ (fig. 11). A la distance $2a$ de 0, 6 autres atomes (indices 9 à 14), les « deuxièmes voisins », occupent autour de 0 des positions semblables à celles des premiers voisins dans un réseau cubique simple d'arête $2a$. Considérons encore les « troisièmes voisins » de l'atome 0 dans le réseau cubique centré : ils sont au nombre de 12 (indices 15 à 26), à une distance $2a\sqrt{2}$ de 0, et occupent par rapport à 0 des positions semblables à celles des premiers voisins dans un réseau cubique à faces centrées (dont le cube à faces centrées aurait pour arête $4a$).

L'ensemble des coordonnées de ces atomes est donné par les trois tableaux ci-dessous (origine des axes en 0, axes de coordonnées parallèles aux axes de symétrie d'ordre 4).

Premiers voisins.

INDICE	1	2	3	4	5	6	7	8
x_1/a	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
x_2/a	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
x_3/a	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1

Deuxièmes voisins.

INDICE	9	10	11	12	13	14
x_1/a	2	0	0	-2	0	0
x_2/a	0	2	0	0	-2	0
x_3/a	0	0	2	0	0	-2

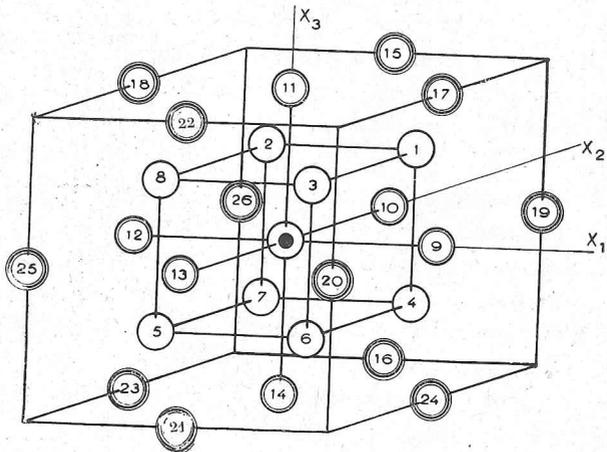


FIG. 1-1. — Le réseau cubique centré.

atomes de 1 à 8 : premiers voisins,
 — 9 à 14 : deuxièmes voisins,
 — 15 à 26 : troisièmes voisins.

Troisièmes voisins.

INDICE	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
x_1/a	0	0	2	-2	2	2	0	0	-2	2	-2	-2
x_2/a	2	2	0	0	2	-2	-2	-2	0	0	-2	2
x_3/a	2	-2	2	2	0	0	-2	2	-2	-2	0	0

2) Rappel de dynamique des réseaux.

La dynamique des réseaux a été exposée par Born (1915, 1923), et plus récemment par le même auteur, sous une forme particulièrement destinée à l'interprétation de la diffusion des rayons X par les cristaux, dans un article tenant compte de l'ensemble des travaux sur ce sujet, parus avant 1943 (Born, 1942-43).

Nous nous limitons dans ce rappel, au cas où la maille contient un seul atome, puisque c'est le seul que nous ayons étudié expérimentalement. La position d'un nœud arbitraire (l) du réseau est définie par le vecteur \vec{r}^l . Le déplacement, petit, de l'atome (l) par rapport à sa position d'équilibre \vec{r}^l (de composantes r_1^l, r_2^l, r_3^l) est \vec{u}^l (de composantes u_1^l, u_2^l, u_3^l). Soit Φ l'énergie potentielle pour un état où les atomes sont légèrement déplacés par rapport à leur position d'équilibre, mais où le système reste du type réticulaire; Φ/m peut être développé suivant les puissances des \vec{u}^l (m est la masse de l'atome). Les termes linéaires disparaissent à l'équilibre et les termes du deuxième ordre dans le développement ont pour coefficients :

$$(1) \quad \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_i^l \partial r_j^{l'}} \right) = \mathcal{D}_{ij}^{l-l'}$$

En vertu des propriétés du réseau les \mathcal{D} dépendent seulement de la différence (l-l') et pas séparément de l et l'. D'autre part, on a :

$$(2) \quad \mathcal{D}_{ij}^l = \mathcal{D}_{ij}^{l-l'}$$

Les équations du mouvement pour les atomes sont donc :

$$(3) \quad u_i^l = - \sum_{l'} \mathcal{D}_{ij}^{l-l'} u_j^{l'}.$$

Les quantités \mathcal{D} sont les éléments de la « matrice dynamique ». (Cette matrice est en réalité un tenseur ; nous continuerons à l'appeler matrice suivant l'ancien usage.) Si l'on imprime au réseau une translation d'ensemble, $u_i^l = \text{cste}$, on obtient la relation :

$$(4) \quad \sum_{l'} \mathcal{D}_{ij}^{l'} = 0.$$

On peut trouver aux équations du mouvement (3) des solutions sous forme d'ondes planes :

$$(5) \quad u^l = U_i e^{-i\omega t} e^{2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}^l}$$

\vec{q} étant le vecteur de propagation de l'onde de longueur d'onde Λ :

$$|\vec{q}| = \frac{1}{\Lambda}.$$

En substituant (5) dans (3), on voit que les amplitudes U_i doivent satisfaire aux équations :

$$(6) \quad \omega^2 U_i = \sum_{l'} \mathcal{D}_{ij}^{l-l'} \cdot e^{2\pi i \vec{q} \cdot (\vec{r}^{l'} - \vec{r}^l)} \cdot U_j.$$

Ces équations mettent en évidence les quantités :

$$\mathcal{D}_{ij}(\vec{q}) = \sum_l \mathcal{D}_{ij}^l e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}^l}.$$

Ces quantités sont les éléments d'une matrice, que nous appellerons la « matrice dynamique de Fourier », $\mathcal{D}(\vec{q})$. Les équations (6) deviennent :

$$(7) \quad \omega^2 U_i = \sum_j \mathcal{D}_{ij}(\vec{q}) \cdot U_j,$$

équations linéaires et homogènes dont la condition de compatibilité est l'équation séculaire :

$$(8) \quad \begin{vmatrix} \mathcal{D}_{11}(\vec{q}) - \omega^2 & \mathcal{D}_{12}(\vec{q}) & \mathcal{D}_{13}(\vec{q}) \\ \mathcal{D}_{21}(\vec{q}) & \mathcal{D}_{22}(\vec{q}) - \omega^2 & \mathcal{D}_{23}(\vec{q}) \\ \mathcal{D}_{31}(\vec{q}) & \mathcal{D}_{32}(\vec{q}) & \mathcal{D}_{33}(\vec{q}) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Pour une valeur de \vec{q} , on détermine ainsi 3 fréquences. En portant les valeurs de ces fréquences dans les équations (7), on obtient la direction de la vibration correspondant à chaque fréquence. On ne trouve pas, dans le cas envisagé, de vibrations de haute fréquence, car nous avons pris une maille élémentaire contenant un seul atome.

Si le cristal contient N atomes, le système a $3 N$ degrés de liberté, chaque vecteur \vec{q} pilote 3 ondes, on a donc N vecteurs \vec{q} indépendants. Les propriétés périodiques des milieux cristallins (périodicité de $e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}}$) montrent que, si on place l'origine du vecteur \vec{q} en un nœud du réseau réciproque, son extrémité peut toujours être choisie à l'intérieur d'une première zone (solide centré sur un nœud et limité par les plans médiateurs des segments joignant ce nœud à ses plus proches voisins, dans le réseau réciproque). Le réseau réciproque du réseau cubique centré est cubique à faces centrées. La première zone est donc un dodécaèdre rhomboïdal. Si l'on admet les conditions cycliques de Born, les affixes des vecteurs de propagation fondamentaux \vec{q} se répartissent dans la première zone, aux nœuds d'un « réseau élastique », ayant même origine et mêmes axes que le réseau polaire, mais réduit par rapport à celui-ci dans le rapport $1/\sqrt[3]{N}$. N est toujours très grand (voir l'article de J. Laval, 1941).

3) Calcul des matrices dynamiques des réseaux cubiques, et de la matrice dynamique de Fourier du réseau cubique centré.

La matrice dynamique d'un réseau quelconque (avec un seul atome par maille) contient 9 constantes atomiques, pour chaque valeur de $(l-l')$. Le nombre de ces constantes se réduit par l'effet des symétries pour les réseaux particuliers. Begbie et Born (1945) indiquent une méthode de réduction rapide. Toutes les opérations de symétrie afférentes au groupe auquel appartient le réseau, ramènent ce réseau en coïncidence avec lui-même. Soit T une de ces opérations de symétrie. Il lui correspond une matrice de transformations de coordonnées

$T \equiv (T_{zA})$. A un point (I) du réseau, on peut faire correspondre un point (L) du même réseau par les relations :

$$r_B^L = \sum_A T_{zA} r_A^I.$$

Si l'on considère r comme une matrice à une colonne, ces équations peuvent s'écrire sous la forme condensée :

$$r^L = T r^I.$$

Or les éléments de la matrice dynamique \mathcal{D}_{ij}^I se comportent par rapport aux indices i et j comme un tenseur covariant de rang 2. On peut donc écrire, dans le symbolisme des matrices :

$$(9) \quad \mathcal{D}^L = T \mathcal{D}^I \tilde{T},$$

\tilde{T} étant la matrice transposée de T . Les opérations primitives de symétrie du système cubique sont :

1) axe de symétrie d'ordre 3 : $x_1 = x_2 = x_3$

$$T_t = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

2) plan de symétrie principal : $x_3 = 0$

$$T_m = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

3) plan de symétrie diagonal : $x_1 = x_2$

$$T_d = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

L'application de la formule (9) exige encore la connaissance des correspondances $L \rightarrow I$. Avec le numérotage que nous avons adopté au § 1, on peut, pour chacune des opérations de symétrie, figurer ces correspondances par des groupes de substitution :

1) pour T_t : (2, 3, 4) (6, 7, 8) (1) (5)
 (9, 10, 11) (12, 13, 14)
 (15, 17, 19) (21, 23, 25) (16, 18, 20) (22, 24, 26)

2) pour T_m : (1, 4) (2, 7) (3, 6) (5, 8)
 (9) (10) (12) (13) (11, 14)
 (15, 16) (17, 24) (18, 23) (21, 22) (19) (20) (25) (26)

3) pour T_d : (2, 3) (6, 7) (1) (4) (5) (8)
 (9, 10) (12, 13) (11) (14)
 (15, 17) (16, 24) (18, 22) (20, 26) (21, 23) (19) (25).

Une matrice d'un certain indice (1) se dérive de la matrice ayant pour indice le nombre suivant dans le cycle par l'opération : $T... \tilde{T}$, par exemple :

$$\mathcal{D}^3 = T_i \mathcal{D}^1 \tilde{T}_i.$$

Nous appliquons cette opération d'abord aux cycles comportant un seul indice. Par exemple T_i appliquée à \mathcal{D}^1 donne l'identité :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{D}_{11}^1 & \mathcal{D}_{12}^1 & \mathcal{D}_{13}^1 \\ \mathcal{D}_{21}^1 & \mathcal{D}_{22}^1 & \mathcal{D}_{23}^1 \\ \mathcal{D}_{31}^1 & \mathcal{D}_{32}^1 & \mathcal{D}_{33}^1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathcal{D}_{22}^1 & \mathcal{D}_{23}^1 & \mathcal{D}_{21}^1 \\ \mathcal{D}_{32}^1 & \mathcal{D}_{33}^1 & \mathcal{D}_{31}^1 \\ \mathcal{D}_{12}^1 & \mathcal{D}_{13}^1 & \mathcal{D}_{11}^1 \end{vmatrix}$$

d'où :

$$\mathcal{D}_{11}^1 = \mathcal{D}_{22}^1 = \mathcal{D}_{33}^1 \quad \mathcal{D}_{12}^1 = \mathcal{D}_{23}^1 = \mathcal{D}_{31}^1 \quad \mathcal{D}_{13}^1 = \mathcal{D}_{21}^1 = \mathcal{D}_{32}^1.$$

En répétant ces opérations autant de fois qu'il est nécessaire, on obtient finalement les matrices (10) :

$$\left. \begin{matrix} \mathcal{D}^1 \\ \mathcal{D}^5 \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{m} \begin{vmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{vmatrix} \quad \left. \begin{matrix} \mathcal{D}^2 \\ \mathcal{D}^6 \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{m} \begin{vmatrix} \alpha - \beta - \beta \\ -\beta & \alpha & \beta \\ -\beta & \beta & \alpha \end{vmatrix}$$

$$\left. \begin{matrix} \mathcal{D}^3 \\ \mathcal{D}^7 \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{m} \begin{vmatrix} \alpha - \beta & \beta \\ -\beta & \alpha - \beta \\ \beta - \beta & \alpha \end{vmatrix} \quad \left. \begin{matrix} \mathcal{D}^4 \\ \mathcal{D}^8 \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{m} \begin{vmatrix} \alpha & \beta - \beta \\ \beta & \alpha - \beta \\ -\beta' - \alpha' & \beta \end{vmatrix}$$

$$\left. \begin{matrix} \mathcal{D}^9 \\ \mathcal{D}^{12} \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{m} \begin{vmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' \end{vmatrix} \quad \left. \begin{matrix} \mathcal{D}^{10} \\ \mathcal{D}^{13} \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{m} \begin{vmatrix} \beta' & 0 & 0 \\ 0 & \alpha' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' \end{vmatrix}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{11} \\ \mathcal{D}^{14} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \beta' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha' \end{array} \right|$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{15} \\ \mathcal{D}^{21} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \alpha'' & 0 & 0 \\ 0 & \beta'' & \gamma'' \\ 0 & \gamma'' & \beta'' \end{array} \right| \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{16} \\ \mathcal{D}^{22} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \alpha'' & 0 & 0 \\ 0 & \beta'' - \gamma'' & \\ 0 & -\gamma'' & \beta'' \end{array} \right|$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{17} \\ \mathcal{D}^{23} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \beta'' & 0 & \gamma'' \\ 0 & \alpha'' & 0 \\ \gamma'' & 0 & \beta'' \end{array} \right| \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{18} \\ \mathcal{D}^{24} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \beta'' & 0 & -\gamma'' \\ 0 & \alpha'' & 0 \\ -\gamma'' & 0 & \beta'' \end{array} \right|$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{19} \\ \mathcal{D}^{25} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \beta'' & \gamma'' & 0 \\ \gamma'' & \beta'' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'' \end{array} \right| \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{D}^{20} \\ \mathcal{D}^{26} \end{array} \right\} = -\frac{1}{m} \left| \begin{array}{ccc} \beta'' - \gamma'' & 0 & \\ -\gamma'' & \beta'' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'' \end{array} \right|$$

Enfin, on obtient, par différence à partir de l'équation (4) en arrêtant la sommation à $l = 26$ (en supposant donc que les atomes plus éloignés n'ont plus d'action sur l'atome central), la matrice \mathcal{D}^0

$$\mathcal{D}^0 = \frac{2}{m} (4\alpha + \alpha' + 2\beta' + 2\alpha'' + 4\beta'') \left| \begin{array}{ccc} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right|$$

Nous avons ainsi introduit 7 coefficients atomiques indépendants : 2 pour les premiers voisins, 2 pour les deuxièmes voisins, 3 pour les troisièmes voisins. Nous supposons que les coefficients qu'on ferait intervenir en considérant des atomes encore plus éloignés sont négligeables : cette hypothèse est vraisemblable en raison de la décroissance rapide, lorsque la distance croît, des forces de liaison interatomiques.

Nous allons maintenant calculer la matrice de Fourier qui nous permettra d'écrire l'équation séculaire (8) en fonction des coefficients atomiques. Cette matrice de Fourier se déduit des matrices (10) par la relation :

$$(11) \quad \mathcal{D}_{ij}(\vec{q}) = \sum_l \mathcal{D}_{ij}^l e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}^l}$$

Le calcul donne :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{11}(\vec{q}) &= \frac{8\alpha}{m} \left[1 - \cos 2\pi a q_1 \cdot \cos 2\pi a q_2 \cdot \cos 2\pi a q_3 \right] + \\
 &+ \frac{4}{m} \left[\alpha' \sin^2 2\pi a q_1 + \beta' (\sin^2 2\pi a q_2 + \sin^2 2\pi a q_3) \right] + \\
 (12) \quad &+ \frac{4}{m} \left[\alpha'' (1 - \cos 4\pi a q_2 \cdot \cos 4\pi a q_3) + \right. \\
 &+ \left. \beta'' (2 - \cos 4\pi a q_1 \cdot \cos 4\pi a q_2 - \cos 4\pi a q_1 \cdot \cos 4\pi a q_3) \right] \\
 \mathcal{D}_{23}(\vec{q}) &= \frac{8\beta}{m} \cos 2\pi a q_1 \cdot \sin 2\pi a q_2 \cdot \sin 2\pi a q_3 + \\
 &+ \frac{4\gamma''}{m} \sin 4\pi a q_2 \cdot \sin 4\pi a q_3.
 \end{aligned}$$

Dans ces formules $q_1 q_2 q_3$ sont les composantes du vecteur \vec{q} suivant les axes. Posons pour simplifier l'écriture (1) :

$$(13) \quad \begin{cases} 2\pi a q_1 = u_1 \\ 2\pi a q_2 = u_2 \\ 2\pi a q_3 = u_3. \end{cases}$$

Le domaine de variation de $u_1 u_2 u_3$ est défini par le fait que le vecteur \vec{q} reste dans une première zone de l'espace réciproque. Les formules (12) deviennent, avec la notation (13) :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{11} &= \frac{8\alpha}{m} \left[1 - \cos u_1 \cos u_2 \cos u_3 \right] + \\
 &+ \frac{4}{m} \left[\alpha' \sin^2 u_1 + \beta' (\sin^2 u_2 + \sin^2 u_3) \right] + \\
 (14) \quad &+ \frac{4}{m} \left[\alpha'' (1 - \cos 2u_2 \cdot \cos 2u_3) + \right. \\
 &+ \left. \beta'' (2 - \cos 2u_1 \cos 2u_2 - \cos 2u_1 \cos 2u_3) \right] \\
 \mathcal{D}_{23} &= \frac{8}{m} \sin u_2 \sin u_3 \left[\beta \cos u_1 + 2\gamma'' \cos u_2 \cos u_3 \right]
 \end{aligned}$$

(1) Les quantités $u_1 u_2 u_3$ introduites ici sont des variables sans dimension qui n'ont rien de commun avec les déplacements \vec{u} définis page 201.

et les autres termes s'obtiennent par permutations sur les indices.

4) **Relations entre les coefficients atomiques et les coefficients d'élasticité de Voigt.**

Lorsque $|\vec{q}|$ tend vers zéro les longueurs d'onde des ondes considérées deviennent très grandes par rapport aux distances interatomiques. Les éléments $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ de la matrice de Fourier peuvent alors être développés suivant les puissances de $|\vec{q}|$, et, en ne conservant pour chaque élément que le premier terme, l'équation séculaire (8) devient :

$$(15) \quad \begin{vmatrix} \frac{16\pi^2 a^2}{m} \left[\alpha(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \alpha' q_1^2 + \beta'(q_2^2 + q_3^2) \right. \\ \left. + 2\alpha''(q_2^2 + q_3^2) + 2\beta''(2q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) \right] - \omega^2 & \bullet & \bullet \\ \frac{16\pi^2 a^2}{m} (2\beta q_2 q_3 + 4\gamma'' q_2 q_3) & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{vmatrix} = 0$$

Or, ces ondes de grande longueur d'onde sont semblables aux ondes des vibrations acoustiques que l'on peut exciter dans le cristal par des procédés mécaniques extérieurs. L'étude de ces ondes permet de définir des coefficients d'élasticité qui se déduisent des mesures de vitesse de propagation par l'équation classique :

$$(16) \quad \begin{vmatrix} c_{11}p_1^2 + c_{44}(p_2^2 + p_3^2) - \rho c^2 & (c_{12} + c_{44})p_1 p_2 & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{vmatrix} = 0$$

(voir par exemple, Goens (1937) ou Blackman (1935)).
 ρ est la densité du milieu, $p_1 p_2 p_3$ sont les cosinus directeurs de la direction de propagation des ondes, c leur vitesse de propagation. Les coefficients c_{11} , c_{44} et $(c_{12} + c_{44})$, coefficients d'élasticité dynamiques qu'on peut déterminer expérimentalement grâce à cette équation à partir des mesures de vitesse

c , se rattachent très simplement aux coefficients atomiques. Il suffit en effet d'identifier les équations séculaires (15) et (16), en remarquant que l'on a :

$$\begin{cases} q_1 = p_1/\Lambda \\ q_2 = p_2/\Lambda \\ q_3 = p_3/\Lambda \end{cases}; \quad c = \frac{\omega\Lambda}{2\pi}; \quad \rho = \frac{m}{4a^3}.$$

L'identification conduit aux trois équations :

$$(17) \quad \begin{cases} a c_{11} = \alpha + \alpha' + 4\beta'' \\ a c_{44} = \alpha + \beta' + 2\alpha'' + 2\beta'' \\ a(c_{12} + c_{44}) = 2\beta + 4\gamma'' \end{cases}.$$

Donc, si nous considérons qu'un atome dans le réseau est soumis à l'action des 26 atomes les plus proches, les considérations de symétrie nous ont permis de ramener à 7 le nombre des constantes atomiques à mettre en jeu. De plus ces 7 coefficients sont liés par les 3 relations (17). Seule la connaissance exacte du champ de force à l'intérieur du cristal permettrait de déterminer totalement ces coefficients *par le calcul*. Inversement, des valeurs des coefficients, déterminées *expérimentalement*, on pourra remonter à l'étude du champ de force dans le cristal. Un des buts de notre travail est la détermination expérimentale des coefficients par l'étude de la diffusion des rayons X.

Remarque sur les coefficients d'élasticité. — Nous avons bien précisé dans le paragraphe précédent que les valeurs de c_{11} , c_{44} et $(c_{12} + c_{44})$ sont des valeurs de coefficients dynamiques. J. Laval (Cours au Collège de France 1950-51, Rapport au Congrès Solvay 1951) a montré qu'il n'y avait pas identité entre ces coefficients *dynamiques* et les coefficients *statiques* de Voigt (sauf dans le cas des forces centrales). Ces coefficients n'ont pas la même symétrie ; dans le cas le plus général (système triclinique) ils n'ont pas le même nombre de valeurs distinctes : 21 pour les coefficients de Voigt, 45 pour les coefficients dynamiques. Dans le cas du système cubique et lorsque

la position moyenne de chaque atome coïncide avec un centre de symétrie on n'a que 3 coefficients dynamiques et 3 statiques indépendants. Mais, si l'on voulait écrire l'équation séculaire (16), non plus avec les coefficients dynamiques, mais avec les coefficients statiques il faudrait l'écrire :

$$(18) \begin{vmatrix} c_{11}p_1^2 + (2c_{44} - c_{12})(p_2^2 + p_3^2) - \rho c^2 & 2c_{12}p_1p_2 & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{vmatrix} = 0$$

(Remarquons que l'équation (18) coïnciderait avec (16) si l'on avait $c_{12} = c_{44}$, c'est-à-dire, si l'hypothèse des forces centrales était satisfaite).

TABLEAU I

Constantes élastiques des métaux cubiques centrés.

MÉTAL	c_{11}	c_{12}	c_{44}	RÉFÉRENCE
Sodium....	0,052	0,040	0,041	extrapolé d'après les mesures de QUIMBY et SIEGEL, <i>Phys. Rev.</i> (1938), 54, p. 293.
Potassium.	0,041	0,033	0,026	
Fer.....	2,29	1,33	1,11	mesure statique { KIMURA, <i>Proc. phys. math. soc. Japan</i> , 1939, 21, p. 686.
	2,36	1,28	1,12	
Tungstène.	5,01	2,06	1,53	WRIGHT, <i>Proc. roy. soc.</i> (1930), A 126, p. 613.

Les coefficients d'élasticité donnés par la littérature sont en général des coefficients déterminés par la voie dynamique, c'est pourquoi nous utiliserons l'équation (16) et sa conséquence (17). Cependant, pour le fer qui est le cas qui nous intéresse expérimentalement, on dispose de valeurs de c_{11} , c_{12} , c_{44} déduites de mesures statiques (voir tableau I) ; on pourrait donc, partant de ces coefficients statiques, utiliser l'équation (18). L'examen des valeurs numériques du tableau I montre immé-

diatement que l'utilisation des coefficients statiques et des coefficients dynamiques donne des résultats en désaccord. Ceci provient peut-être du fait que les méthodes expérimentales utilisées pour la mesure des coefficients statiques font intervenir des *torsions*, c'est-à-dire des *déformations non linéaires* du réseau cristallin. Or la définition des coefficients statiques est obtenue en considérant des déformations linéaires. D'autre part, le fait que c_{11} statique $<$ c_{11} dynamique (valeurs du tableau I), alors qu'ils devraient être égaux, fait penser que les expériences statiques sont peut-être légèrement faussées par un dépassement de la limite d'élasticité.

5) **Impossibilité de l'hypothèse des forces centrales.**
Nécessité de prendre en considération
des voisins atomiques plus éloignés que les premiers.

L'hypothèse que les forces de rappel interatomiques sont des forces centrales conduit, par le simple examen des équations (10), aux égalités :

$$\alpha = \beta \qquad \beta' = 0 \qquad \begin{cases} \alpha'' = 0 \\ \beta'' = \gamma'' \end{cases}$$

et les 2 dernières équations (17) conduisent alors à la relation de Cauchy :

$$c_{12} = c_{44}.$$

Or cette relation de Cauchy n'est satisfaite exactement par aucun des métaux cristallisant avec un réseau cubique centré (tableau I). Il faut donc renoncer à l'hypothèse des forces centrales, tout au moins entre premiers voisins.

D'autre part, il est également impossible de décrire le comportement élastique du réseau cubique centré en ne considérant que les actions atomiques entre premiers voisins : ces premiers voisins ne mettent en jeu que deux coefficients atomiques α et β qui devraient être liés par les 3 équations dérivées des équations (17) :

$$\begin{cases} a c_{11} = \alpha \\ a c_{44} = \alpha \\ a (c_{12} + c_{44}) = 2\beta \end{cases}$$

ce qui exigerait $c_{11} = c_{44}$, hypothèse nullement vérifiée par aucun des métaux du tableau I.

Une hypothèse possible et plus plausible est de supposer des forces centrales entre atomes autres que premiers voisins. Si, avec cette dernière hypothèse on ne considère que les interactions mettant en jeu les premiers et les deuxièmes voisins, on réduit le nombre des constantes atomiques à 3 qui peuvent être alors complètement déterminées par les équations (17) (dans lesquelles on a pris $\alpha'' = \beta'' = \gamma'' = 0, \beta' = 0$):

$$(19) \quad \alpha = a c_{44} \quad \beta = \frac{a}{2} (c_{12} + c_{44}) \quad \alpha' = a (c_{11} - c_{44}).$$

Le tableau I montre que α' est alors du même ordre de grandeur que α et β .

Enfin, si l'on considère qu'un atome est soumis à l'action de ses premiers, deuxièmes et troisièmes voisins et que les forces sont centrales sauf entre premiers voisins, on a 4 constantes atomiques $\alpha, \beta, \alpha', \beta''$ liées par les 3 relations :

$$(20) \quad \begin{cases} a c_{11} = \alpha + \alpha' + 4 \beta'' \\ a c_{44} = \alpha + 2 \beta'' \\ a (c_{12} + c_{44}) = 2 \beta + 4 \beta'' \end{cases}$$

La détermination expérimentale des constantes atomiques nous permettra de voir si ces dernières hypothèses sont vérifiées, au moins approximativement.

6) Étude des vibrations dans le réseau pour des positions particulières du vecteur de propagation fondamental \vec{q} .

Le vecteur \vec{q} reste à l'intérieur d'un dodécaèdre rhomboïdal, première zone du réseau réciproque. La symétrie du système cubique permet d'ailleurs de restreindre l'étude à $1/48$ du volume de ce dodécaèdre, par exemple de se borner au volume compris entre les plans $x_3 = 0, x_1 = x_2, x_2 = x_3$.

La matrice de Fourier se simplifie considérablement pour des positions particulières du vecteur de propagation fondamental.

a) Vecteur de propagation fondamental
suivant l'axe de symétrie d'ordre 4 [100].

Les éléments de la matrice de Fourier sont alors : (d'après (13) et (14)) :

$$\mathcal{D}_{11} = \frac{16}{m} \left[\alpha + (\alpha' + 4\beta'') \cos^2 \frac{u_1}{2} \right] \sin^2 \frac{u_1}{2}$$

$$\mathcal{D}_{22} = \mathcal{D}_{33} = \frac{16}{m} \left[\alpha + (\beta' + 2\alpha'' + 2\beta'') \cos^2 \frac{u_1}{2} \sin^2 \frac{u_1}{2} \right] \frac{u_1}{2}$$

$$\mathcal{D}_{12} = \mathcal{D}_{13} = \mathcal{D}_{23} = 0.$$

Une des ondes guidées par \vec{q} est longitudinale de fréquence $\frac{\omega_L}{2\pi}$, les 2 autres transversales de direction de vibration quelconque dans le plan (100) et de fréquence commune $\frac{\omega_T}{2\pi}$.

On a :

$$(21) \quad \begin{cases} \omega_L^2 = \mathcal{D}_{11} = \frac{16}{m} \left[\alpha + (\alpha' + 4\beta'') \cos^2 \frac{u_1}{2} \right] \sin^2 \frac{u_1}{2} \\ \omega_T^2 = \mathcal{D}_{22} = \frac{16}{m} \left[\alpha + (\beta' + 2\alpha'' + 2\beta'') \cos^2 \frac{u_1}{2} \right] \sin^2 \frac{u_1}{2} \end{cases}$$

avec

$$0 < u_1 < \pi.$$

Lorsque $u_1 = \pi$, l'extrémité du vecteur \vec{q} est alors en un sommet quaternaire de la zone. \vec{q} a la plus grande longueur possible. On a alors :

$$(22) \quad \omega_L^2 = \omega_T^2 = \frac{16z}{m}$$

le vecteur $\vec{q} \left(\frac{1}{2a}, 0, 0 \right)$ pilote alors 3 ondes, dont les 3 directions forment un trièdre trirectangle orienté d'une façon quelconque. Le réseau cubique centré peut être considéré comme formé de deux réseaux cubiques simples identiques, d'arête $2a$, l'un translaté par rapport à l'autre du vecteur (a, a) .

Les ondes de vecteur de propagation $(\frac{1}{2a}, 0, 0)$ sont telles qu'elles se propagent dans le réseau cubique centré sans déformer ces deux réseaux cubiques simples composants, mais en les faisant osciller l'un par rapport à l'autre. Cette oscillation ne fait intervenir que la constante atomique α , (voir figure I-2).

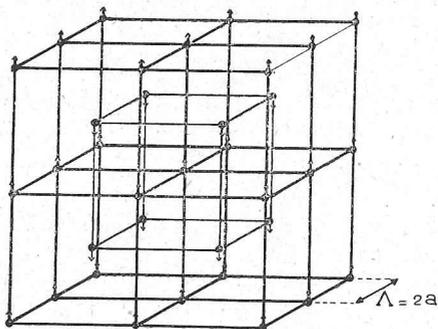


FIG. I-2. — Oscillation des deux réseaux cubiques simples composants lorsque le vecteur d'onde a son extrémité en un sommet quaternaire de zone.

**b) Vecteur de propagation fondamental
suivant l'axe de symétrie d'ordre 2.**

Les éléments de la matrice de Fourier deviennent, le long de l'axe $[110]$, (avec : $u_1 = u_2 < \pi/2, u_3 = 0$) :

$$(23) \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{D}_{11} = \mathcal{D}_{22} = \frac{4}{m} \left[2\alpha + \alpha' + \beta' + 2\alpha'' + 2\beta'' (1 + 2\cos^2 u_1) \right] \sin^2 u_1 \\ \mathcal{D}_{33} = \frac{8}{m} \left[\alpha + \beta' + 2\beta'' + 2\alpha'' \cos^2 u_1 \right] \sin^2 u_1 \\ \mathcal{D}_{13} = \mathcal{D}_{23} = 0 \\ \mathcal{D}_{12} = \frac{8}{m} \left[\beta + 2\gamma'' \cos^2 u_1 \right] \sin^2 u_1. \end{array} \right.$$

Une des ondes guidée par un vecteur q suivant l'axe de symétrie binaire $[110]$ est rigoureusement longitudinale ; sa pulsation est donnée par :

$$\omega_L^2 = \mathcal{D}_{11} + \mathcal{D}_{12} = \frac{4}{m} \left[2\alpha + 2\beta + \alpha' + \beta' + 2\alpha'' + 2\beta'' + 4(\beta'' + \gamma'') \cos^2 u_1 \right] \sin^2 u_1.$$

Les 2 autres sont rigoureusement transversales, l'une suivant la direction $[1\bar{1}0]$ avec :

$$\omega_{T_1}^2 = \mathcal{D}_{11} - \mathcal{D}_{12} = \frac{4}{m} \left[2\alpha - 2\beta + \alpha' + \beta' + 2\alpha'' + 2\beta'' + 4(\beta'' - \gamma'') \cos^2 u_1 \right] \sin^2 u_1$$

l'autre suivant $[001]$ avec :

$$\omega_{T_2}^2 = \mathcal{D}_{33} = \frac{8}{m} \left[\alpha + \beta' + 2\beta'' + 2\alpha'' \cos^2 u_1 \right] \sin^2 u_1.$$

Remarquons encore que, en vertu des équations (17), les carrés des pulsations peuvent encore s'écrire :

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_L^2 = \frac{4}{m} \left[a(c_{11} + 2c_{44} + c_{12}) - 4(\beta'' + \gamma'') \sin^2 u_1 \right] \sin^2 u_1 \\ \omega_{T_1}^2 = \frac{8}{m} \left[\frac{a}{2}(c_{11} - c_{12}) - 2(\beta'' - \gamma'') \sin^2 u_1 \right] \sin^2 u_1 \\ \omega_{T_2}^2 = \frac{8}{m} \left[a c_{44} - 2\alpha'' \sin^2 u_1 \right] \sin^2 u_1. \end{array} \right.$$

c) **Vecteur de propagation fondamental suivant l'axe de symétrie d'ordre 3.**

On a alors $u_1 = u_2 = u_3$, le long de $[111]$, avec $0 < u_1 < \frac{\pi}{2}$.

Les éléments de la matrice dynamique sont :

$$(25) \quad \begin{aligned} \mathcal{D}_{11} = \mathcal{D}_{22} = \mathcal{D}_{33} &= \frac{8}{m} \alpha (1 - \cos^3 u_1) + \frac{4}{m} (\alpha' + 2\beta') \sin^2 u_1 + \\ &+ \frac{4}{m} (\alpha'' + 2\beta'') \sin^2 2u_1 \\ \mathcal{D}_{12} = \mathcal{D}_{13} = \mathcal{D}_{23} &= \frac{8}{m} \sin^2 u_1 \cos u_1 (\beta + 2\gamma'' \cos u_1). \end{aligned}$$

Les 2 vibrations transversales, orthogonales entre elles, ont des directions quelconques dans le plan (111) et ont pour fréquence commune $\omega_T/2\pi$, telle que :

$$(26) \quad \omega_T^2 = \mathcal{D}_{11} - \mathcal{D}_{12}.$$

La vibration longitudinale a une fréquence $\omega_L/2\pi$ telle que :

$$(27) \quad \omega_L^2 = \mathcal{D}_{11} + 2\mathcal{D}_{12}.$$

Lorsque le vecteur de propagation fondamental \vec{q} a son module maximum suivant l'axe ternaire :

$$(|\vec{q}| = \sqrt{3}/4a, u_1 = u_2 = u_3 = \pi/2)$$

l'équation séculaire a une racine triple. Le trièdre trirectangle des 3 vibrations pilotées par \vec{q} a alors une position indéterminée. Le carré de la pulsation commune aux trois vibrations est :

$$(28) \quad \omega^2 = \frac{4}{m} [2\alpha + \alpha' + 2\beta'].$$

Remarques :

1) Pour les points à la limite de la zone, le vecteur d'onde étant dirigé suivant un axe d'ordre 2 ou d'ordre 4, les tangentes aux courbes $\omega(\vec{q})$ sont horizontales. Au contraire, lorsque le vecteur d'onde est parallèle à un axe d'ordre 3, les tangentes aux deux courbes $\omega_L(\vec{q})$ et $\omega_T(\vec{q})$ ne sont pas horizontales, mais ont pour pente :

$$(29) \quad \begin{cases} \frac{d\omega_L}{du_1} = \frac{-8\beta}{m\omega_L} \\ \frac{d\omega_T}{du_1} = \frac{4\beta}{m\omega_L} \end{cases}$$

ceci montre que la courbe représentative de ω_L doit présenter un maximum (si $\beta > 0$).

2) Un vecteur de propagation (non fondamental) dirigé suivant un axe d'ordre 3 et de module

$$\frac{\sqrt{3}}{4a} < |\vec{q}| < \frac{\sqrt{3}}{2a}$$

est équivalent à un vecteur de propagation fondamental ayant son extrémité en limite de zone entre un sommet ternaire et un sommet quaternaire. Pour :

$$|\vec{q}| = \frac{\sqrt{3}}{2a}$$

le vecteur de propagation fondamental est le vecteur de longueur maximum suivant l'axe d'ordre 4 et les formules (26) et

$$(27) \text{ redonnent pour la fréquence } \omega^2 = \frac{16\alpha}{m}.$$

B

**COMMENT DÉTERMINER LES FRÉQUENCES
DES ONDES D'AGITATION THERMIQUE
ET LES COEFFICIENTS ATOMIQUES
PAR L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X**

**1) Relations entre la diffusion des rayons X
et la dynamique des cristaux.**

L'étude expérimentale de la diffusion des rayons X par les cristaux permet la détermination des coefficients atomiques. Les relations entre la dynamique des cristaux et la diffusion des rayons X, dont Waller (1925) donna, le premier, une explication exacte et complète, ont été particulièrement étudiées depuis dans deux séries de travaux de caractères assez différents, les travaux de Max Born (résumés dans Born 1942-43) et ceux de Jean Laval (voir surtout Laval, 1941).

Soit O l'origine du réseau réciproque. Menons un vecteur $\vec{s} = \vec{SO}$ de module $1/\lambda$ (λ étant la longueur d'onde des rayons X incidents) ayant le sens et la direction des rayons X incidents et un vecteur $\vec{s}' = \vec{SX}$ de module $1/\lambda$ (les rayons X diffusés ont très sensiblement la même longueur d'onde que les incidents) ayant le sens et la direction des rayons X diffusés. X est appelé pôle de diffusion correspondant à ces rayons diffusés. \vec{OX} est le vecteur de diffusion. Si X coïncide avec un nœud M du réseau réciproque, il y a réflexion sélective des rayons X sur les plans réticulaires correspondants : c'est l'expression géométrique de la loi de Bragg. Si X ne coïncide pas avec un nœud M on peut dire qu'il y a réflexion sélective des rayons X sur les plans d'ondes ayant pour vecteur de propagation \vec{OX} ($|\vec{OX}| = 1/\Lambda$, Λ = longueur d'onde). Il y a échange d'énergie entre le photon incident et un « phonon » correspondant au vecteur de propagation $\vec{X} = \vec{OX}$. L'équation de conservation des moments correspond à l'égalité géométrique :

$$h \vec{s} + h \vec{X} = h \vec{s}'.$$

Mais, nous avons vu que pour toute onde, on peut choisir un vecteur de propagation fondamental. Si M est le nœud du réseau réciproque dans la première zone duquel se trouve le point X, $\vec{MX} = \vec{q}$ est le vecteur de propagation fondamental pilotant les 3 ondes avec lesquelles les photons correspondants au pôle de diffusion X peuvent échanger de l'énergie, et sur

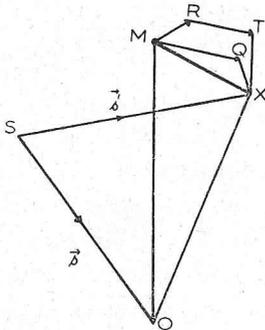


FIG. I-3. — Le vecteur de diffusion et les vecteurs de propagation.

$\vec{OX} = \vec{s}' - \vec{s}$ est le vecteur de diffusion.

$\vec{MX}, \vec{MQ}, \vec{QX}, \vec{MR}, \vec{RT}, \vec{TX}$ sont des vecteurs de propagation fondamentaux.

lesquelles ils se réfléchissent, donnant ainsi naissance à une diffusion caractérisée par un pouvoir diffusant P_1 , dit pouvoir diffusant du 1^{er} ordre. De même les photons peuvent échanger de l'énergie avec deux ondes de vecteurs fondamentaux différents $\vec{q}_1 = \vec{MQ}$ et $\vec{q}_2 = \vec{QX}$, pourvu que l'égalité géométrique :

$$\vec{MQ} + \vec{QX} = \vec{MX}$$

reste satisfaite (voir figure I-3) : ce processus donne naissance à une diffusion dite du deuxième ordre, caractérisée par un pouvoir diffusant P_2 , toujours inférieur à P_1 . Enfin, on peut définir de la même façon un pouvoir diffusant du troisième

ordre (échanges d'énergie avec les ondes des vecteurs de propagation fondamentaux $\vec{q}_3 = \vec{MR}, \vec{q}_4 = \vec{RT}, \vec{q}_5 = \vec{TX}$) et des pouvoirs diffusants d'ordres supérieurs.

2) Méthode de calcul de Born.

Le pouvoir diffusant est ainsi relié aux ondes qui se propagent dans le cristal. Dans sa théorie, Born relie directement le pouvoir diffusant aux coefficients atomiques avec une description mathématique très élégante qui ne fait appel ni à la représentation géométrique des ondes d'agitation thermique, ni aux fréquences de ces ondes. Partant de la matrice dyna-

mique $\mathcal{D}(\vec{q})$ il définit une matrice de diffusion $\mathcal{J}(\vec{q})$, déduite de $\mathcal{D}(\vec{q})$ par :

$$(30) \quad \mathcal{J}(\vec{q}) = \frac{\hbar}{2} \mathcal{D}^{-\frac{1}{2}}(\vec{q}) \coth \left(\frac{\hbar \mathcal{D}^{\frac{1}{2}}(\vec{q})}{2KT} \right)$$

Le pouvoir diffusant P en un point est relié à la matrice $\mathcal{J}(\vec{q})$ par une formule simple. Par exemple, dans le cas du système cubique avec un seul atome par maille, on a :

$$(31) \quad P = \frac{4 \pi^2 f^2 H^2}{Z m} \sum_{a, b} \mathcal{J}_{ab}(\vec{q}) X_a X_b$$

$a, b = 1, 2, 3$; X_a et X_b représentant les composantes orthogonales de \vec{X} . (Cette formule est une application de la formule générale donnée par Born (1942), p. 306. Elle se rapporte à la définition du pouvoir diffusant adoptée par Laval et précisée ici, note 1, page 220.)

On peut donc, au moins en principe, à partir des valeurs expérimentales du pouvoir diffusant déterminer la matrice \mathcal{J} et passant de \mathcal{J} à \mathcal{D} par la formule inverse de la formule (30), déterminer les coefficients de \mathcal{D} , c'est-à-dire trouver les coefficients atomiques.

3) Méthode de Laval: évaluation du pouvoir diffusant en fonction des fréquences des ondes.

Contrairement à Born, Laval, dans sa théorie, fait appel à la représentation géométrique des ondes et relie le pouvoir diffusant aux fréquences des ondes et non directement aux coefficients atomiques. Cette théorie conduit à des calculs plus progressifs et plus maniables. Elle a l'avantage de faire intervenir les fréquences qui sont des grandeurs physiques intéressantes. Elle ne néglige pas, comme le fait Born implicitement, les pouvoirs diffusants du deuxième ordre et d'ordres supérieurs. Au contraire elle donne pour ces pouvoirs diffusants des expressions mathématiques simples qui permettent de les calculer, au moins approximativement, et de les retrancher du pouvoir diffusant expérimental, pour isoler le pouvoir

diffusant du premier ordre P_1 . Ce pouvoir diffusant du premier ordre P_1 (voir note 1) a pour expression, dans le cas où la maille ne comprend qu'un seul atome :

$$(32) \quad P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 f^2 H^2}{Z m} \sum_{i=1}^3 \frac{E_{\alpha i}}{\nu_{\alpha i}^2} \cos^2(\vec{X}, \vec{u}_{\alpha i}),$$

\vec{X} = \vec{OX} vecteur de diffusion,
 f = facteur de structure atomique,
 H = facteur de Debye,
 m = masse de l'atome.

La somme sur i est la somme sur les 3 ondes que pilote le même vecteur d'onde $\vec{q}_\alpha = \vec{MX}$:

$E_{\alpha i}$: énergie de l'onde élastique de fréquence $\nu_{\alpha i}$,
 $\nu_{\alpha i}$: fréquence de l'onde i pilotée par \vec{q}_α ,
 $\vec{u}_{\alpha i}$: vecteur amplitude de l'onde αi .

Dans cette formule \vec{X} est déterminé par les conditions expérimentales ; nous avons adopté pour f les valeurs calculées par la méthode de Thomas et Fermi (Tables internationales, p. 572) ; le facteur de Debye H peut être pris en première approximation égal à :

$$H = e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \text{ avec } B = \frac{6 h^2}{m K \Theta} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right)$$

Θ étant la température caractéristique, et $x = \Theta/T$. Les valeurs adoptées pour B sont celles des « Tables internationales ».

L'énergie moyenne de l'onde αi peut s'écrire :

$$(33) \quad E_{\alpha i} = h \nu_{\alpha i} \left(\frac{1}{e^{\frac{h \nu_{\alpha i}}{K T}} - 1} + \frac{1}{2} \right).$$

Note 1 : Rappelons (voir Laval, 1939) que le pouvoir diffusant P représente la fraction d'énergie diffusée, par électron, dans un petit angle solide $d\omega$ autour du rayon diffusé considéré, rapportée à l'énergie diffusée par un électron libre de Thomson dans les mêmes conditions.

Si on connaît ν_{zi} , on peut calculer E_{zi} . Si, au contraire, partant de la formule (32) et ayant déterminé P_1 expérimentalement, on veut calculer les fréquences ν_{zi} , on peut poser en première approximation :

$$(34) \quad E_{zi} = K T = 4,00 \cdot 10^{-14} \text{ ergs,}$$

en déduire une valeur pour ν_{zi} et améliorer cette valeur dans une deuxième approximation utilisant une valeur plus exacte de E_{zi} .

**4) Cas particuliers
dans lesquels la fréquence d'une onde
se déduit directement de la valeur du pouvoir diffusant.**

Le pouvoir diffusant P_1 correspondant à un pôle de diffusion X met en jeu les 3 ondes pilotées par le vecteur $\vec{q}_x = \overline{MX}$: dans le cas général il est donc impossible en partant d'une seule valeur de P_1 , de calculer les 3 valeurs ν_{z1} , ν_{z2} , ν_{z3} . Pour que le calcul devienne possible il faut :

a) soit que la contribution de 2 des ondes devienne nulle, ou négligeable :

$$\begin{cases} \cos(\overline{X}, \vec{u}_{z2}) = 0 \text{ ou } \neq 0 \\ \cos(\overline{X}, \vec{u}_{z3}) = 0 \text{ ou } \neq 0 \end{cases}$$

b) soit que 2 des 3 ondes aient déjà été étudiées dans les conditions a) et qu'on puisse ainsi soustraire leur contribution.

D'autre part, nous avons vu (partie A) que les ondes dont l'étude était la plus simple et la plus profitable sont celles qui ont des vecteurs de propagation dirigés suivant les axes de symétrie. Pour ces vecteurs de propagation une des ondes est toujours exactement longitudinale, les 2 autres exactement transversales, ayant leurs vecteurs amplitude dans les plans de symétrie du cristal.

a) Étude des ondes longitudinales.

Pour étudier ces ondes il suffit de placer le vecteur de diffusion \overline{X} dans la direction de l'axe de symétrie choisi : le

vecteur de propagation a alors la même direction. Pour les 2 ondes transversales, on a :

$$\begin{aligned} (\vec{X}, \vec{u}_{a_2}) &= \pi/2 \quad \cos(\vec{X}, \vec{u}_{a_2}) = 0 \\ (\vec{X}, \vec{u}_{a_3}) &= \pi/2 \quad \cos(\vec{X}, \vec{u}_{a_3}) = 0 \end{aligned}$$

et leur contribution dans P_1 est nulle. Pour l'onde longitudinale :

$$(\vec{X}, \vec{u}_{a_1}) = 0 \quad \cos(\vec{X}, \vec{u}_{a_1}) = 1$$

on a donc :

$$(35) \quad P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 f^2 H^2}{Z m} \cdot \frac{E_{a_1}}{v_{a_1}^2}$$

La figure I-4 donne des exemples de position du vecteur de diffusion pour l'étude des ondes longitudinales.

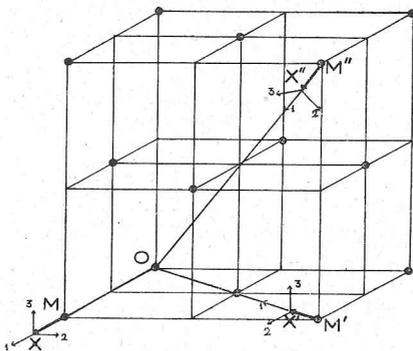


FIG. I-4. — Étude des ondes longitudinales.

Le vecteur d'onde en position \vec{OX} permet l'étude de l'onde longitudinale de vecteur de propagation \vec{MX} parallèle à un axe quaternaire. De même \vec{OX}' et \vec{OX}'' permettent respectivement l'étude des ondes longitudinales de vecteurs de propagation $\vec{M'X}'$ et $\vec{M''X}''$, parallèles aux axes de symétrie binaire et ternaire.

b) Étude des ondes transversales.

Il est impossible, en général, dans l'étude d'une onde transversale de trouver une position du vecteur de diffusion telle que la contribution des 2 autres ondes au pouvoir diffusant s'élimine totalement. Mais on peut toujours trouver des

positions du vecteur de diffusion telles que la contribution de la deuxième onde transversale s'annule (\vec{OX} dans un plan perpendiculaire au vecteur de vibration de cette onde). Si l'on a auparavant déterminé les fréquences des ondes longitudinales, on peut alors déterminer par différence la contribution de la première onde transversale, donc sa fréquence.

1) *Ondes transversales ayant leur vecteur de propagation parallèle à un axe de symétrie quaternaire ou ternaire.*

Les 2 ondes transversales pilotées par le même vecteur d'onde ont alors même fréquence, et leurs directions de vibration, perpendiculaires l'une sur l'autre, ont une direction quelconque dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie. En posant $\varphi = (\vec{q}, \vec{OX})$, on a :

$$(36) \quad P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 f^2 H^2}{Z m} \left[\frac{E_{\alpha L}}{v_{\alpha L}^2} \cos^2 \varphi + \frac{E_{\alpha T}}{v_{\alpha T}^2} \sin^2 \varphi \right]$$

l'indice L se rapportant aux ondes longitudinales et T aux ondes transversales. L'étude préliminaire des ondes longitudinales permet de calculer le terme :

$$\frac{E_{\alpha L}}{v_{\alpha L}^2} \cos^2 \varphi$$

et de le retrancher : ce terme à calculer et à retrancher comporte une erreur. Pour profiter au mieux de la précision des mesures pour la détermination des fréquences des ondes transversales, il est donc préférable de réduire ce terme à retrancher au minimum, c'est-à-dire de choisir des positions du vecteur de diffusion pour lesquelles l'angle $\varphi = (\vec{q}, \vec{OX})$ soit voisin de 90° .

2) *Ondes transversales ayant leur vecteur de propagation parallèle à un axe de symétrie binaire [110].*

Les 2 ondes transversales ne sont plus équivalentes : l'une a son vecteur de vibration dans le plan de symétrie principal (100), l'autre dans le plan de symétrie diagonal ($\bar{1}\bar{1}0$). Pour

éliminer la contribution au pouvoir diffusant de l'une de ces vibrations et pouvoir ainsi étudier l'autre, il faut que le vecteur de diffusion soit perpendiculaire au vecteur amplitude de la vibration à éliminer :

— pour l'étude de la vibration du vecteur amplitude parallèle à $[100]$, il faut choisir le vecteur de diffusion \vec{X} dans un plan de symétrie diagonal $(1\bar{1}0)$;

— pour l'étude de la vibration du vecteur amplitude parallèle à $[110]$, il faut choisir le vecteur de diffusion \vec{X} dans un plan de symétrie principal (100) .

On retranche la contribution au pouvoir diffusant de l'onde longitudinale exactement comme dans le cas précédent.

5) L'effet Compton et le pouvoir diffusant du deuxième ordre.

Le spectre des fréquences des ondes peut donc se déduire simplement des valeurs du pouvoir diffusant du premier ordre mesurées pour des séries de positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque. Mais le rayonnement diffusé rejeté par le cristal, que nous mesurons expérimentalement, contient, en plus de la diffusion du premier ordre, la diffusion Compton et les diffusions d'ordres supérieurs : il faut donc connaître le pouvoir diffusant Compton et les pouvoirs diffusants d'ordres supérieurs pour les retrancher du *pouvoir diffusant global* mesurable.

a) Diffusion par effet Compton.

On peut définir (de même qu'en page 220) un pouvoir diffusant par effet Compton P_c (rapporté à la diffusion par un électron libre de Thomson).

L'intensité diffusée par effet Compton pour un atome est donnée par :

$$I_{\text{mod}} = I_e (Z - \sum f_{kk}^2)$$

(voir, par exemple, Compton et Allison (1935), p. 253), avec $I_e =$ intensité diffusée par un électron de Thomson ; le pou-

voir diffusant par électron, rapporté à la diffusion par un électron libre de Thomson, est donc :

$$(37) \quad P_c = 1 - \frac{\sum f_{kk}^2}{Z}.$$

Nous avons pris pour $\sum f_{kk}^2$ des valeurs interpolées à partir de valeurs calculées par Heisenberg (voir Compton et Allison, 1935, p. 782). Les valeurs adoptées pour P_c sont représentées en fonction de $|\vec{X}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ sur la figure I-5. Ces valeurs sont approchées.

En effet elles sont calculées dans le cas d'atomes *libres*, pour lesquels toutes les directions de recul sont permises : or *dans le cristal* il y a des bandes d'énergie interdites corres-

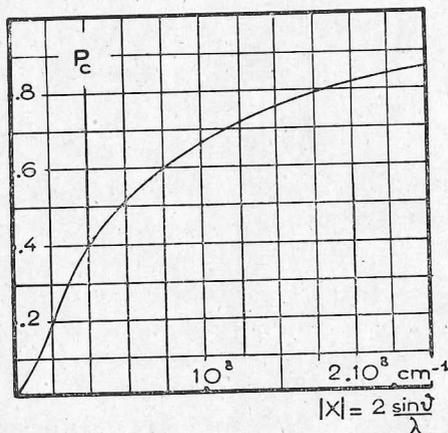


FIG. I-5. — Pouvoir diffusant par effet Compton.
Valeurs extrapolées à partir des calculs de Heisenberg.

pondant aux réflexions sélectives des électrons sur les plans réticulaires (Laval, 1942). Ceci correspond certainement à un affaiblissement de pouvoir diffusant P_c par effet Compton, surtout pour les petits angles. Cette incertitude sur la valeur exacte de P_c qui est du même ordre de grandeur que le pouvoir diffusant P_1 qui nous intéresse, est une des grosses

causes d'erreurs dans l'évaluation des fréquences et, partant, des coefficients atomiques.

b) **Calcul du pouvoir diffusant du deuxième ordre.**

Une partie du pouvoir diffusant mesuré provient de la diffusion du deuxième ordre relative aux photons qui ont échangé de l'énergie avec 2 phonons. \vec{X} étant l'affixe du vecteur de diffusion et M un nœud voisin dans le réseau réciproque (figure I-6), le pouvoir diffusant du deuxième ordre provient de l'échange d'énergie avec 2 ondes de vecteurs d'onde \vec{q}_1 et \vec{q}_2 . Le point Q peut prendre toutes les positions dans les volumes communs à une première zone centrée sur X et aux premières zones centrées sur les nœuds M qui l'entourent. La valeur du pouvoir diffusant du deuxième ordre P_2 relatif au point X est :

$$(38) \quad P_2 = \frac{|\vec{X}|^4 f^2 H^2}{2 Z m} v \sum_{U_{MX}} \iiint \sum_i \sum_j \frac{E_{ai}}{v_{ai}^2} \cdot \frac{E_{bj}}{v_{bj}^2} \cdot \cos^2(\vec{X}, \vec{u}_{ai}) \cdot \cos^2(\vec{X}, \vec{u}_{bj}) \cdot dU_{MX}$$

v est le volume de la maille élémentaire, dU_{MX} est un élément des volumes communs définis ci-dessus, et la première sommation correspond aux différents nœuds M qui entourent le point X.

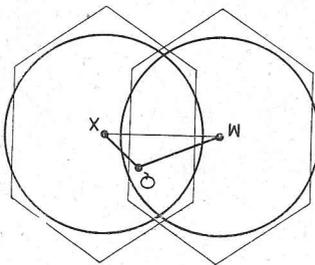


FIG. I-6. — Calcul du pouvoir diffusant du deuxième ordre.

Le point Q peut prendre toutes les positions dans le volume commun aux deux zones figurées.

Nous avons calculé le pouvoir diffusant P_2 . Le calcul ne peut être qu'approché. Les hypothèses simplificatrices sont les mêmes que celles adoptées par Olmer (1948) :

- 1) les zones sont assimilées à des sphères de même volume ;
- 2) nous attribuons à toutes les ondes une vitesse moyenne V_m

constante déduite des vitesses calculées à partir des constantes élastiques ;

3) nous prenons pour valeur commune des énergies :

$$E_0 = E_{\alpha i} = E_{\beta j} = KT = 4,00 \cdot 10^{-14} \text{ ergs.}$$

La formule devient :

$$(39) \quad P_2 = \frac{|X|^4 f^2 H^2}{2 Z m^2} v \frac{E_0^2}{V_m^4} \sum \iiint_{U_{MX}} \frac{dU_{MX}}{|\vec{q}_\alpha|^2 |\vec{q}_\beta|^2}.$$

Reste à évaluer l'intégrale :

$$(40) \quad I = \iiint_{U_{MX}} \frac{dU_{MX}}{|\vec{q}_\alpha|^2 |\vec{q}_\beta|^2}.$$

En posant $MX = 2y$, et en appelant R le rayon de la zone sphérique, on obtient très facilement :

$$(41) \quad I = \frac{\pi}{2R} \frac{1}{y/R} [I_1 - 2I_2]$$

avec :

$$(42) \quad I_1 = \int_0^{\frac{4y}{R}} (1 - y/R) L(1-v) \cdot \frac{dv}{v}$$

$$(43) \quad I_2 = \int_0^{\frac{R}{y}} \frac{R}{y} - 1 L\left(\frac{1-u}{1+u}\right) \cdot \frac{du}{u}.$$

On remarque que y , c'est-à-dire la position du point X , ne figure que dans les limites d'intégration. On a donc calculé une fois pour toutes, par la méthode des trapèzes, les intégrales I_1 et I_2 pour des valeurs y/R allant de 0 à 1 de $1/100^e$ en $1/100^e$. Le pouvoir diffusant P_2 pour un point quelconque s'en déduit immédiatement.

Dans toutes nos mesures la valeur de P_2 ainsi calculée ne dépasse jamais 10 % de la valeur du pouvoir diffusant global. Étant donnée la précision de nos mesures, il serait vain de raffiner le calcul de P_2 par une meilleure approximation sur la forme des zones et sur les vitesses des ondes.

Nous avons négligé le pouvoir diffusant du troisième ordre P_3 . Un calcul grossier montre en effet qu'il est, même dans les cas les plus défavorables, inférieur à l'erreur probable sur les mesures.

II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X
PAR DES MONOCRISTAUX DE FER α .

II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR DES MONOCRISTAUX DE FER α

A

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

1) **Appareillage** (voir planche I).

Le *spectromètre* (planche I) est du même type que celui qui a déjà été utilisé par Laval (1939), puis par Olmer (1948).

Le *tube* à rayons X est un tube démontable.

La *haute tension* d'alimentation du tube assure, pour un débit de 15 milliampères et une tension redressée aux bornes du tube de 34 kilovolts, une ondulation en tension inférieure à 0,6 %.

Le *monochromateur* est constitué par une lame de quartz taillée parallèlement aux plans (10.1) et courbée à un rayon de 1,510 m. Nous travaillons avec le rayonnement caractéristique du molybdène ($\text{Mo } K_{\alpha_1} = 0,7076 \text{ \AA}$; $\text{Mo } K_{\alpha_2} = 0,7119 \text{ \AA}$) et nous prendrons comme longueur d'onde moyenne dans les calculs 0,710 \AA . En faisant fonctionner le tube à rayons X sous 32 kilovolts, nous pouvons affirmer, grâce à la très faible valeur de l'ondulation, que l'harmonique 2, de longueur d'onde 0,355 \AA , n'existe pas dans le rayonnement issu du tube.

La *chambre d'ionisation* est remplie d'argon sous une pression de 2 atmosphères. Le calcul (voir Olmer (1948)) montre que les $3/4$ environ de l'énergie admise dans la chambre sont effectivement utilisés pour l'ionisation. Les fentes réglables d'admission des rayons X devant la chambre sont la fente en hauteur à $d_h = 123 \text{ mm.}$ et la fente en largeur à $d_l = 121 \text{ mm.}$ de l'axe du spectromètre. Dans toutes nos photométries on a

réglé la largeur de ces fentes à $2h = 8$ mm. pour la fente en hauteur et $2l = 4$ mm. pour la fente en largeur.

Le coefficient d'influence de la chambre formant condensateur à influence totale est :

$$\Gamma = 5,61 \mu.p.f.$$

L'*électromètre* est un électromètre de Lindemann, en montage hétérostatique symétrique. On observe l'extrémité de l'aiguille de l'électromètre avec un microscope grossissant 500 fois : on peut ainsi apprécier une différence de potentiel de 1 millivolt. La capacité totale de l'électrode interne de la chambre, de la canalisation reliant cette électrode à l'électromètre et de l'aiguille de l'électromètre est de 22,7 $\mu.p.f.$

A la chambre d'ionisation, on peut substituer par un dispositif de glissière un *compteur de Geiger Muller*. Ce compteur vient se placer exactement dans la même position que la chambre. Nous disposons d'une tension stabilisée et d'une échelle de 32 dont la sortie est branchée sur un numérateur électro-mécanique. Le gaz de remplissage est un mélange argon-alcool. En l'absence des rayons X, on compte en moyenne 6,7 coups par minute (bruit propre et rayonnement cosmique). Nous n'avons pas utilisé le compteur pour des mesures quantitatives de faisceaux diffusés, car il ne permet pas de relier *directement* l'intensité diffusée à l'intensité incidente (ces deux intensités étant d'ordres de grandeur trop différents). Par contre le compteur est d'un emploi très commode pour le réglage des cristaux en position sur le porte-cristal du spectromètre. Il permet, par exemple, de repérer très rapidement les réflexions sélectives et de déterminer la position du monocristal dans le faisceau à 2 minutes près (naturellement les réflexions sélectives dues à $Mo K_{\alpha 1}$ et $Mo K_{\alpha 2}$ sont nettement séparées). Le compteur est utilisé également pour l'analyse du faisceau incident en largeur et en hauteur en déplaçant une fente très fine (1/100 mm.) verticale puis horizontale devant le compteur sur le trajet du faisceau incident.

3) Principe des photométries.

Les photométries sont absolues : elles comparent directement l'intensité du faisceau de rayons X incidents à l'intensité diffusée par le cristal étudié dans un angle solide connu et dans une direction déterminée. L'électromètre est toujours utilisé comme appareil de zéro.

a) Mesure du flux incident.

Le montage est celui de la figure II-2, partie F. I., les connexions 1-1', 2-2', 3-3' étant faites. La tension de 800 volts

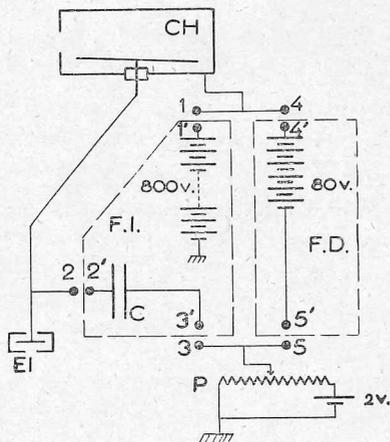


FIG. II-2. — Dispositif de mesure des courants d'ionisation.

La partie F. I. (contacts 1-1', 2-2', 3-3' fermés; 4-4' et 5-5' ouverts) correspond à la mesure des faisceaux incidents. La partie F. D. (contacts 4-4', 5-5' fermés; 1-1', 2-2', 3-3' ouverts) à la mesure des faisceaux diffusés.

aux bornes de la chambre, fournie par une batterie d'accumulateurs, est largement suffisante pour obtenir le courant de saturation dans la chambre. C est un condensateur de capacité $0,2 \mu / \pm 0,0004$. Le potentiomètre P est gradué en millièmes : il permet la compensation des charges provenant de la chambre, correspondant à un courant de l'ordre de 10^{-8} ampères.

b) Mesure du flux diffusé.

80 volts suffisent à assurer la saturation dans la chambre pour ces faibles flux, qui donnent naissance à des courants d'ionisation de l'ordre de 10^{-14} ampères. Le schéma de montage de l'électromètre est alors celui de la figure II-2 partie F. D., les connexions 4-4', 5-5', étant faites. Un dispositif simple de connexions à très bon contact permet de passer très facilement du montage pour la mesure du flux incident au montage pour la mesure des flux diffusés.

2) Monocristaux de fer.

Ces monocristaux sont obtenus par écrouissage critique. L'éprouvette (fer Armco) a la forme d'une lame de 12×2 cm. et de 0,5 mm. d'épaisseur. Une telle plaquette est formée d'une vingtaine de monocristaux. L'orientation de ces monocristaux est déterminée pour chaque monocristal par un diagramme de Laue par transmission et un diagramme de Laue en retour. Le diagramme de Laue en retour, obtenu dans un temps de pose très court et d'une interprétation très facile (Greninger, 1935), permet de déterminer l'orientation du cristal à 1° ou 2° près. Les diagrammes de Laue par transmission déchiffrés avec un diagramme stéréographique de Wulf donnent une précision meilleure avec les appareils dont nous disposons (30' environ). De toutes façons la position du monocristal dans le faisceau du spectromètre est étudiée, comme nous l'avons déjà dit, en repé-

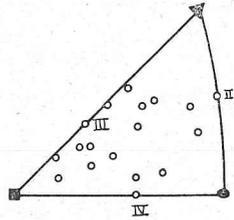


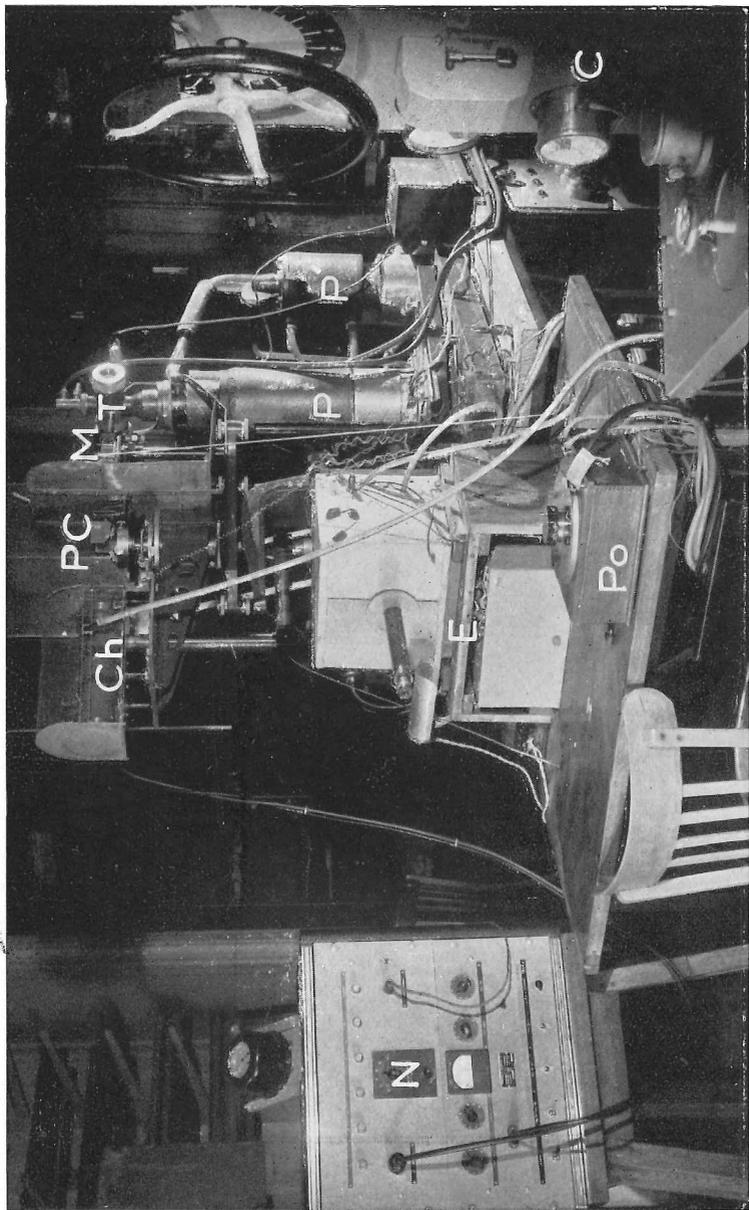
FIG. II-1. — Orientation des monocristaux de fer.

rant des réflexions sélectives avec le compteur de Geiger Muller, ce qui permet d'atteindre une précision de 1 ou 2 minutes.

Nous avons fait des clichés d'orientation d'une trentaine de monocristaux. Il est fréquent que le plan (110) soit très sensiblement (à 1° ou 2° près) perpendiculaire à la surface de la plaquette de fer. Les axes ternaires sont toujours assez éloignés de la normale à la plaquette. La figure II-1 donne une idée de la répartition des monocristaux par rapport à la surface de la plaquette.

On a marqué pour chaque cristal étudié le point figuratif de la normale à la plaquette dans le triangle stéréographique compris entre un axe quaternaire, un axe ternaire et un axe binaire.

Pour l'étude de la diffusion des rayons X, les monocristaux sont polis électrolytiquement (Jacquet, 1948). La surface ainsi obtenue est très propre et ne se recouvre plus d'oxyde.



Vue générale de l'appareil : T : tube à rayons X ; C : commande de la haute tension ; Ch : chambre d'ionisation ; E : dispositif électrométrique ; Po : potentiomètre de compensation ; N : alimentation et numérateur pour le compteur ; P et P' : pompes diffusion d'huile et de mercure pour vider le tube à rayons X ; M : monochromateur ; PC : porte-cristal.

c) Comparaison des mesures et précision.

Dans chaque mesure on lit sur la graduation du potentiomètre de compensation le nombre de divisions (soit V pour le flux incident, v pour le flux diffusé) correspondant à une expérience de durée déterminée (soit T la durée pour la mesure du flux incident et t la durée pour la mesure du flux diffusé).

Le rapport entre l'intensité d'ionisation i correspondant au faisceau diffusé, et l'intensité d'ionisation I correspondant au faisceau incident est :

$$\frac{i}{I} = \frac{\Gamma v/t}{C V/T}$$

Nous avons mesuré Γ avec une précision de 1 %. La durée t d'une photométrie de flux diffusé est en général de trois minutes. Les erreurs sur l'évaluation des temps sont négligeables. L'erreur principale provient de l'évaluation de l'intensité i : dans les cas les plus défavorables le courant d'ionisation très faible correspondant aux faisceaux diffusés est du même ordre de grandeur que les courants parasites : ionisation due aux *rayons cosmiques*, à la *dérive des accumulateurs*. Le courant i dû au flux diffusé seul est donc évalué par différence : dans une suite de mesures alternées, avec et sans interposition d'un écran en plomb sur le trajet des rayons X, on mesure le courant à vide et le courant en charge.

Une autre source d'erreur est la *diffusion des rayons X par l'air* : on la réduit considérablement en arrêtant ces rayons diffusés parasites par des séries d'écrans formant un tunnel dans lequel seuls passent les rayons X en provenance directe du cristal diffusant.

Enfin, il faut éliminer le *rayonnement de fluorescence* réémis par le cristal. Dans le cas de nos mesures sur le fer, la longueur d'onde de ce rayonnement est : $\lambda_{Fe_k} = 1,93 \text{ \AA}$.

L'interposition sur le trajet des rayons diffusés (à l'entrée de la chambre d'ionisation) d'une feuille d'aluminium de 0,2 mm. environ d'épaisseur réduit l'intensité de ce rayonnement au 1/10 de sa valeur, alors qu'elle ne diminue le rayonnement principal diffusé ($\lambda_{Mo K_\alpha} = 0,710$) que de 19 %.

Au total le rapport i/I peut être déterminé avec une précision allant de 3 % (pour des pôles de diffusion X voisins des nœuds du réseau réciproque) à 10 % (pour des pôles correspondant aux plus faibles diffusions).

4) Le pouvoir diffusant global moyen.

Olmer (1948) a défini un pouvoir diffusant global moyen, P_{gm} ; *global* parce qu'il comprend, en plus du pouvoir diffusant du premier ordre qui nous intéresse, le pouvoir diffusant du deuxième ordre et des ordres supérieurs, et la diffusion par effet Compton; *moyen* parce qu'une photométrie se rapporte, non pas à une seule direction de rayons incidents et une seule direction de rayons diffusés, mais à un faisceau incident d'ouverture finie autour d'un rayon incident moyen et à un faisceau diffusé d'ouverture finie autour d'un rayon diffusé moyen.

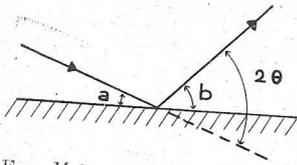


Fig. II-3. — a est l'angle d'entrée des rayons X incidents, b l'angle moyen de sortie, correspondant à une photométrie donnée. On a : $a + b = 2\theta$.

On a (voir note 1, page 220) :

$$(45) \quad P_{gm} = \frac{i}{I} \frac{1}{\omega} \mu_e \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \frac{d_h d_l}{4 h l}$$

i/I étant le rapport des courants d'ionisation précédemment définis,

ω l'intensité diffusée par un électron libre de Compton sous un angle correspondant à celui de la photométrie,

μ_e le coefficient d'absorption par électron,

a et b les angles des rayons incidents et diffusés moyens avec la surface du cristal (voir figure II-3),

$d\omega = 4 h l / d_h d_l$ la grandeur de l'angle solide définissant l'ouverture du faisceau diffusé admis dans la chambre d'ionisation.

Dans nos photométries, avec $2h = 8$ mm., $2l = 4$ mm., $d_h = 123$ mm., $d_l = 121$ mm., on a : $d\omega = 2,15 \cdot 10^{-3}$.

B

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

1) Position du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

a) Conditions optimum.

Les mesures sont d'autant plus aisées et précises que les courants d'ionisation mesurés sont plus forts. Nous avons vu (formules 45 et 32) que le pouvoir diffusant global se déduit des mesures des courants d'ionisation par :

$$(45) \quad P_{gm} = \frac{i}{I} \frac{1}{\sigma} \mu_e \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \frac{d_h d_l}{4 h l}$$

et que les fréquences se calculent à partir du pouvoir du premier ordre par la formule :

$$(32) \quad P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 f^2 H^2}{Z m} \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{E_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \cdot \cos^2 (\vec{X}, \vec{u}_{\alpha i}).$$

Étant donné un vecteur de propagation fondamental \vec{q} , on peut étudier les ondes qui s'y rapportent avec différents vecteurs de diffusion suivant qu'on place l'origine de \vec{q} en différents nœuds du réseau réciproque : ceci revient à dire que l'étude d'une même onde peut se faire en plaçant l'extrémité du vecteur de diffusion en des points homologues de différentes zones du réseau réciproque (en respectant, bien entendu, les nécessités d'orientation mutuelle du vecteur de diffusion et des vecteurs amplitudes des ondes comme on l'a vu page 221).

La formule (32) nous montre que pour un même vecteur de propagation \vec{q} , P_{gm} est d'autant plus grand que $|\vec{X}| / f H$ est plus grand. La figure II-4 représente la variation du produit $|\vec{X}| / f H$ avec \vec{X} . Il y a intérêt à placer l'extrémité du vecteur de diffusion dans des zones telles que le module de \vec{X} soit voisin de la valeur qui rend $|\vec{X}| / f H$ maximum. Remarquons d'ailleurs que la construction du spectromètre limite le domaine

possible pour \vec{X} . Il ne nous est pas possible de faire tourner la chambre d'ionisation de plus de 70° , ce qui limite l'angle de Bragg θ à 35° et $|\vec{X}|$ à $161,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Cette limitation n'est

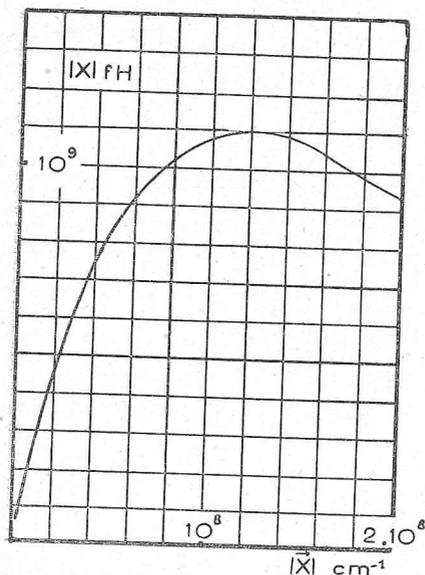


Fig. II-4.

Variation du produit $|\vec{X}| f H$ avec $|\vec{X}|$.

Il y a intérêt à placer \vec{X} de façon que $|\vec{X}| f H$ soit près de son maximum.

pas gênante, car elle se trouve au delà de la valeur qui rend $|\vec{X}| f H$ maximum.

Ayant ainsi choisi la zone la plus favorable, l'examen de la formule (45) nous permet de déterminer quelles sont les conditions géométriques optimum (la position de la plaquette cristalline par rapport aux rayons X incidents et diffusés).

Pour une position déterminée du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque, donc pour une valeur de P_{gm} donnée, il y a avantage à rendre i , courant d'ionisation à mesurer, le plus

grand possible. Il faut opérer avec $\left(1 + \frac{\sin a}{\sin b}\right)$ le plus petit possible. Comme $a + b = 2\theta$ et $0 < a < 2\theta$ (voir figure 9), le rapport $\frac{\sin a}{\sin b}$ croît sans cesse de 0 à l'infini quand a va de 0 à 2θ . Il faut donc choisir des cristaux dont l'orientation par rapport à la surface de la plaquette est telle que a soit assez petit. En tout cas, il faut prendre $a < b$ (ce qui est toujours possible en retournant au besoin la plaquette). Mais, il ne faut cependant pas travailler avec des angles a trop petits (inférieurs à 5°) : l'imprécision sur la mise en place du cristal prend trop d'importance pour les incidences rasantes ; d'autre part,

à cause de la divergence du faisceau incident, la surface du cristal « éclairée » par les rayons X incidents, devient beaucoup plus grande à l'incidence rasante, et la diffusion possible par les irrégularités ou impuretés de surface peut devenir importante.

Il nous reste maintenant à justifier l'emploi de la *radiation* Mo K_α de préférence à une radiation de longueur d'onde plus longue. Comme le font remarquer Ramachandran et Wooster (1951), l'emploi d'une radiation de grande longueur d'onde a l'avantage de « dilater » le réseau réciproque, rendant ainsi les imprécisions angulaires de mise en place moins importantes. Nous avons cependant choisi le rayonnement du molybdène, car il fait correspondre à l'angle $2\theta = 70^\circ$ maximum permis par la construction du spectrographe, un vecteur de diffusion de longueur $161,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ qui nous permet d'explorer toutes les zones intéressantes du réseau réciproque. L'emploi de la radiation du cuivre limiterait un peu trop notre champ d'action.

**b) Positions effectivement assignées
au vecteur de diffusion dans nos expériences.**

Nous avons fait des mesures sur quatre monocristaux choisis parmi la trentaine de cristaux dont nous avons déterminé l'orientation. Ces cristaux sont repérés en I, II, III, et IV sur le triangle stéréographique de la figure II-4.

1) Un monocristal I nous a servi à étudier les ondes longitudinales suivant l'axe de symétrie d'ordre 4. Nous avons déplacé l'extrémité X du vecteur de diffusion le long de cet axe entre les nœuds 200 et 400.

2) Le monocristal II présente un plan ($1\bar{1}0$) normal à la surface de la plaquette. Nous avons monté le cristal sur le porte-cristal de façon à placer ce plan ($1\bar{1}0$) horizontalement. La figure II-5 reproduit la section des zones par ce plan dans le réseau réciproque. Le domaine du réseau réciproque dans lequel on peut placer le point X est représenté par la surface limitée par 3 arcs de cercle: les 2 arcs qui partent du point 000 correspondent à l'incidence rasante ($a = 0$) et à l'émergence

TABLEAU II

NUMÉRO DU CRISTAL	POSITION DE L'EXTRÉMITÉ X DU VECTEUR DE DIFFUSION	ONDE ÉTUDIÉE
I	de 200 à 400	□ //
II	de 220 à 222 de 222 à $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ de 222 à $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$ de 220 à 330	□ \perp △ // △ // ○ //
III	de 112 à $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ de 004 à 114	△ \perp ○ \perp 100
IV	de 220 à 330 de 220 à $\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$ 0 } de $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ 0 à 420 }	○ // ○ \perp $\bar{1}0$

Remarques sur le tableau :

1) Explication des signes $\left\{ \begin{array}{l} \square \\ \triangle \\ \circ \end{array} \right.$ signifient que le vecteur de propagation de l'onde est parallèle à un axe de symétrie d'ordre $\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 2 \end{array} \right.$

Le signe // se rapporte aux vibrations longitudinales, \perp aux vibrations transversales.

2) Les points du réseau réciproque notés 331 ; $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$; $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$; 410 ; $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ 0 ; ne sont pas des nœuds, ce sont seulement des points à la limite des zones.

3) Rappelons à cette occasion que, puisque nous avons désigné par $2a$ l'arête de la maille cubique centrée du réseau réel, l'arête de la maille cubique à faces centrées du réseau réciproque vaut $1/a$ (les coordonnées du nœud 200 par exemple sont donc $1/a, 0, 0$).

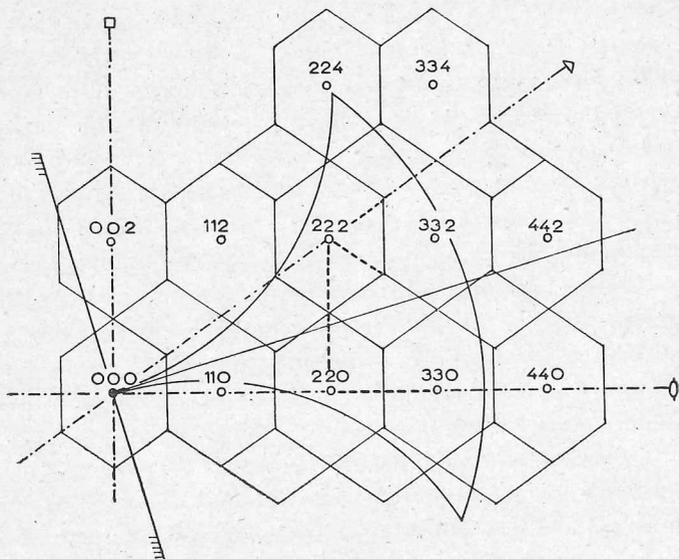


FIG. II-5. — Étude sur le monocristal II.

On a représenté les limites de zone et l'aire explorable.
 Nous avons déplacé l'extrémité X le long des droites en tirets.

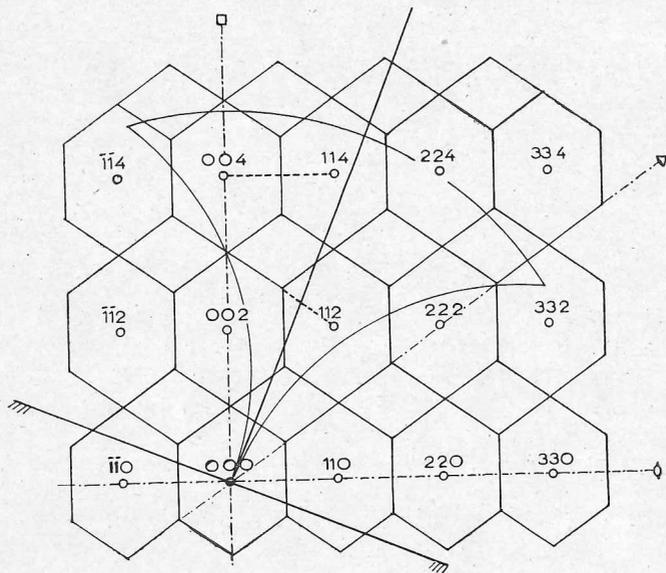


FIG. II-6. — Étude sur le monocristal III.

rasante ($b = 0$). Le troisième arc de cercle, centré en 000 correspond à la valeur maximum $2\theta = 70^\circ$ permise par le spectromètre. La normale à la plaquette sépare cette aire en deux parties égales. Les droites du réseau réciproque le long desquelles nous avons déplacé l'extrémité X du vecteur de diffusion sont marquées en tirets sur la figure II-5.

3) Le monocristal III présente également un plan ($1\bar{1}0$) perpendiculaire à la surface de la plaquette (figure II-6). Il offre en outre l'avantage de contenir dans son « aire utilisable » un nœud (112), ce qui est précieux pour l'étude des vibrations transversales le long de l'axe ternaire ; en effet l'axe de symétrie ternaire passant en (112) et situé dans le plan ($1\bar{1}0$) est perpendiculaire au vecteur qui joint l'origine au point (112).

4) Le monocristal IV présente un plan (100) perpendiculaire à la surface de la plaquette (figure II-7). Ce dernier cristal a permis l'étude des vibrations transversales se propageant

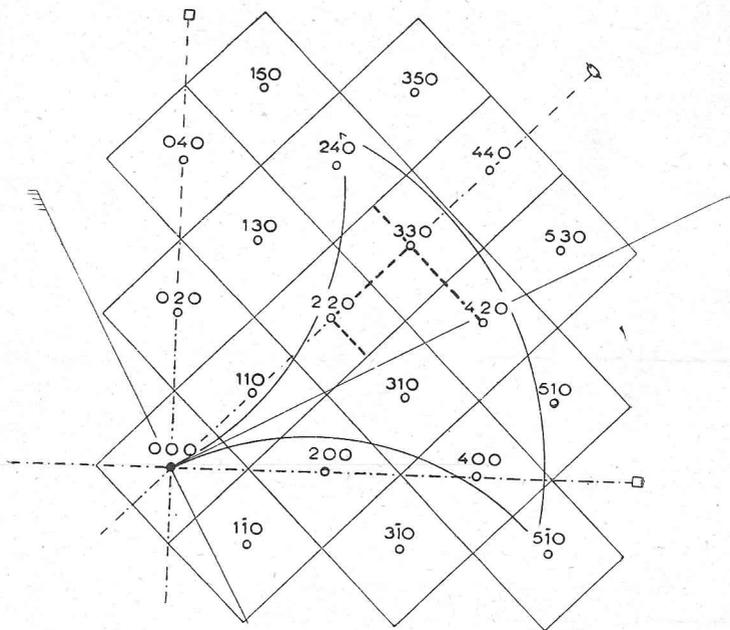


FIG. II-7. — Études sur le monocristal IV.

suivant l'axe binaire et dont le vecteur amplitude est situé dans le plan (100).

Le tableau II donne la correspondance entre les positions assignées au point X dans le réseau réciproque et les ondes dont elles ont permis l'étude.

2) Domaine de divergence et correction de divergence.

Comme nous l'avons remarqué dans la définition du pouvoir diffusant global moyen (page 236) une photométrie ne correspond pas à un pôle de diffusion unique : le faisceau incident a une divergence non nulle et les fentes d'admission des rayons X diffusés devant la chambre d'ionisation ont une ouverture finie.

Des photographies du *faisceau incident* prises de millimètre en millimètre montrent que ce faisceau admet 2 focales placées comme l'indique la figure II-9 ; $\varphi_1 c = 101$ mm., $\varphi_2 c = 53$ mm., c étant le point d'incidence du rayon incident moyen sur le cristal. La divergence horizontale du faisceau est $2\alpha_0 = 0,87 \cdot 10^{-2}$ rad., la divergence verticale : $2\gamma_0 = 1,87 \cdot 10^{-2}$ (figure II-9).

Le *faisceau diffusé* (figure II-8) est caractérisé par les distances $c f_l = 121$ mm. et $c f_h = 123$ mm. du point c aux fentes en largeur et en hauteur et par l'ouverture de ces fentes : $2l = 4$ mm. ; $2h = 8$ mm. On peut le définir par les angles $2\beta_0 = \frac{2l}{c f_l}$ et $2\mu_0 = \frac{2h}{c f_h}$ d'une part, et d'autre part par les angles $2\gamma_0$ et $2\nu_0$ sous lesquels on voit des centres respectifs des 2 fentes, la surface du cristal illuminée par les rayons X incidents. Dans le cas de nos mesures on a :

$$2\beta_0 = 3,31 \cdot 10^{-2} \quad 2\mu_0 = 6,50 \cdot 10^{-2}$$

$$2\gamma_0 = 2\alpha_0 \frac{\varphi_2 c}{c f_l} \cdot \frac{\sin a}{\sin b} ; \quad 2\nu_0 = 1,53 \cdot 10^{-2}.$$

Dans sa thèse, Olmer (1948) a fait une analyse de l'optique géométrique de ces faisceaux. A chaque couple incident-dif-

fusé correspond un pôle de diffusion dans le réseau réciproque. L'ensemble de ces pôles forme un « *domaine de divergence* » qu'il est facile de construire à partir de la définition géométrique des faisceaux incidents et diffusés.

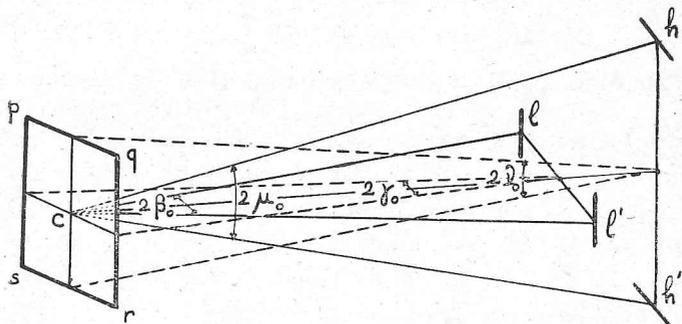


FIG. II-8. — *Le faisceau diffusé.*

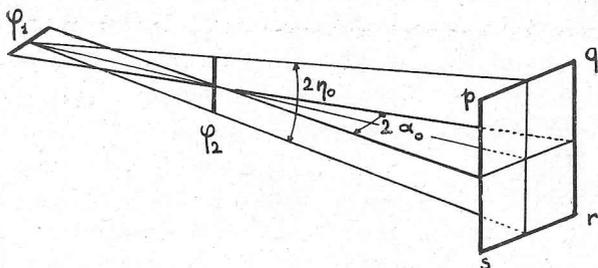


FIG. II-9. — *Le faisceau incident.*

φ_1 et φ_2 sont les 2 focales.

pqr s est la surface du cristal éclairée par les rayons X.

A chaque rayon incident correspond un vecteur \vec{s} ($|\vec{s}| = 1/\lambda$). L'ensemble des extrémités des vecteurs \vec{s} correspondant au faisceau incident forme dans le réseau réciproque une « surface source » sphérique qu'on peut assimiler à un rectangle plan de dimensions $2\alpha_0/\lambda$, $2\eta_0/\lambda$, perpendiculaire à la direction du rayon incident moyen.

a) Construction de la section du domaine de divergence par le plan de symétrie horizontal.

(Plan du rayon incident moyen et du rayon diffusé moyen) (figure II-10). La section de la surface source par ce plan de symétrie est la droite $S_1 S_2$ ($S_1 S_2 = \frac{2 \alpha_0}{\lambda} = 1,23.10^6 \text{ cm}^{-1}$). Les rayons diffusés correspondant au rayon incident moyen

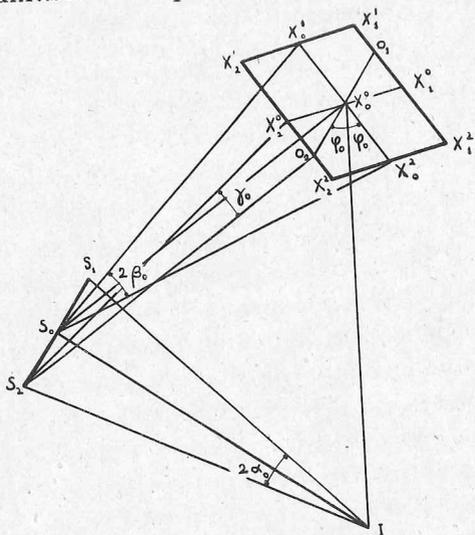


FIG. II-10. — Section du domaine de divergence par le plan de symétrie horizontal (voir Olmer, 1948).

$I S_0$, conduisent, dans le plan de symétrie, à des pôles de diffusion placés sur un petit arc de cercle assimilable au segment de droite $X_0' X_2'$ de longueur $\frac{2 \beta_0}{\lambda} = 4,66.10^6 \text{ cm}^{-1}$ centré sur le pôle de diffusion moyen X_0' . De même, au point source S_2 correspondent les pôles de diffusion alignés sur le segment $X_1' X_2'$ parallèle à $X_0' X_2'$, de même longueur, mais centré, non pas sur le point 0_2 ($\vec{0_2 0_1} = \vec{S_2 S_1}$), mais sur le point X_2' décalé par rapport à 0_2 de $0_2 X_2 = \gamma_0/\lambda$. La section du domaine de divergence par le plan de symétrie horizontal est donc un parallélogramme facile à construire pour chaque expérience.

b) **Hauteur du domaine de divergence.**

Le domaine de divergence est très sensiblement un parallépipède droit dont la base est le parallélogramme qui vient d'être défini et la demi-hauteur :

$$\frac{1}{\lambda} (\eta_0 + \mu_0 + \nu_0) = 6,97 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}.$$

c) **Correction de divergence.**

Pour chaque photométrie nous avons construit le domaine de divergence. En regard des courbes donnant le pouvoir diffusant global moyen (figures II-11 à II-18) nous avons reproduit pour chaque point la section du domaine de divergence par le plan horizontal de symétrie des faisceaux. Dans nos expériences, ce plan coïncide généralement avec un plan de symétrie du cristal étudié. Les parallélogrammes-section ont une forme allongée (ceci correspond à une valeur de $2\beta_0$, divergence horizontale du faisceau diffusé supérieure à la divergence horizontale $2\alpha_0$ du faisceau incident). Le dessin de ces domaines de divergence fournit une représentation directe du *pouvoir séparateur* relatif à chaque mesure. Différentes méthodes de corrections ont été proposées pour passer du pouvoir diffusant global moyen mesuré P_{gm} au pouvoir diffusant global vrai P_{gv} en un point. Olmer (1948) divise chaque domaine de divergence en 48 volumes élémentaires. A chacun de ces petits volumes correspond un élément de la surface source, donc une fraction définie de l'intensité incidente. Sous certaines hypothèses très vraisemblables il est alors possible, par sommation de calculer un facteur de divergence f_d tel que :

$$P_{gv} = f_d P_{gm}$$

Wooster et Ramachandran qui étudient la diffusion au voisinage des nœuds du réseau réciproque indiquent une méthode expérimentale toute différente, particulièrement précieuse dans le champ de leurs expériences, car c'est au voisinage des nœuds que la divergence est la plus forte et que les corrections deviennent indispensables.

Nos mesures se rapportent surtout à des points du réseau réciproque assez éloignés des nœuds pour que la divergence reste faible. Nous avons donc adopté pour le calcul de cette correction de divergence une méthode très simplifiée.

1) *Étude des ondes transversales.* Comme le montrent les figures II-14 à II-18, les parallélépipèdes des domaines de divergence ont leurs grandes dimensions perpendiculaires à la direction de plus forte variation du pouvoir diffusant. Dans ce cas nous n'avons pas fait de corrections de divergence (pour ce type de mesures, Olmer trouvait $f_d = 1$, sauf au voisinage immédiat des réflexions sélectives).

2) *Étude des ondes longitudinales.* Les figures II-11 à II-13 montrent que les parallélogrammes-section sont « couchés » sur la direction de plus grande variation du pouvoir diffusant. La correction de divergence peut, dans ce cas, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, se ramener au problème des « moyennes mobiles ». Soit $g(x)$ une fonction d'une variable x ; considérons la fonction :

$$g^*(x) = \frac{1}{a} \int_{x - \frac{a}{2}}^{x + \frac{a}{2}} g(\xi) d\xi,$$

que Van der Pol (1950) appelle « moyenne mobile » [moving average de $g(x)$]. On montre, par le calcul opérationnel, que $g(x)$ peut être évalué à partir de $g^*(x)$ par plusieurs sortes de développements en série, notamment :

$$(46) \quad g(x) = g^*(x) - \frac{1}{24} \Delta^2 g^*(x) + \frac{3}{640} \Delta^4 g^*(x) + \dots$$

$\Delta^2, \Delta^4, \dots$, étant les différences deuxièmes, quatrièmes, etc...; ou en se limitant aux deux premiers termes :

$$(47) \quad g(x) = g^*(x) - \frac{1}{24} [g^*(x+a) - 2g^*(x) + g^*(x-a)]$$

Si l'on connaît expérimentalement les valeurs..., $g^*(x-a)$, $g^*(x)$, $g^*(x+a)$..., on peut en déduire la valeur de $g(x)$. Notre problème de correction peut être résolu par la formule (47) à condition d'admettre :

α) que le problème se ramène à un problème à une variable : la composante de \vec{q} suivant la droite explorée dans le réseau réciproque au cours d'une série d'expériences. Ceci est sensiblement réalisé puisque les domaines sont « couchés » sur cette droite. (La hauteur des domaines parallélépipédiques est perpendiculaire à la droite explorée ; l'erreur de divergence introduite par cette troisième dimension des domaines de divergence ne peut être corrigée par une formule du type (47). Cette erreur subsistera donc. Remarquons qu'elle est diminuée par le fait que le plan de section du parallélépipède, perpendiculaire à cette hauteur, est dans un plan de symétrie cristallin, ce qui rend assez faible la variation du pouvoir diffusant le long de cette hauteur) ;

β) que les projections des domaines successifs sur les droites explorées aient même longueur, ce qui est toujours très sensiblement réalisé.

De cette façon, nous avons corrigé les résultats expérimentaux de i/I , en utilisant la formule (47). (Pour nous assurer de la validité de nos hypothèses, nous avons appliqué cette méthode aux résultats publiés par Olmer (1948), et nous avons retrouvé des facteurs de divergence égaux à ceux qu'il a calculés à 3 % près, à condition de ne pas prendre de pôles trop voisins des nœuds du réseau réciproque.)

3) Fréquences et vitesses de propagation des ondes en fonction du vecteur d'onde.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux IV et V et représentés par les courbes II-11 à II-18.

Pour chaque photométrie nous donnons les valeurs de $|\vec{X}|$, $|\vec{q}|$, P_{gm} (pouvoir diffusant global moyen), P_{gr} (dans le cas de l'étude des ondes longitudinales), P_c (pouvoir diffusant par effet Compton), P_2 (pouvoir diffusant du second ordre), P_1 (pouvoir diffusant du premier ordre), ν (fréquence de l'onde), V (vitesse de l'onde).

Les figures II-19 à II-25 représentent les courbes de dis-

TABLEAU III

AXE D'ORDRE 4	AXE D'ORDRE 3	AXE D'ORDRE 2
$V_L = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} = 5,5 \cdot 10^5$ $V_T = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} = 3,8 \cdot 10^5$	$V_L = \sqrt{\frac{c_{11} + \frac{1}{2}c_{44} + 2c_{12}}{3\rho}} = 6,3 \cdot 10^5$ $V_T = \sqrt{\frac{c_{11} + \frac{1}{2}c_{44} - c_{12}}{3\rho}} = 3,0 \cdot 10^5$	$V_L = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{44} + c_{12}}{2\rho}} = 6,1 \cdot 10^5$ $V_{T_{110}} = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}} = 2,6 \cdot 10^5$ $V_{T_{100}} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} = 3,8 \cdot 10^5$

Note : ρ est la densité. Les vitesses sont en cm/s.

TABLEAU IV
Ondes longitudinales.

AXE		\vec{q} $\times 10^{-6}$	\vec{X} $\times 10^{-6}$	P_{gm}	P_{gv}	P_c	P_2	P_1	v $\times 10^{-11}$	V $\times 10^{-5}$	
□	de 200 à 300	0	69.90	RS(200)	—	—	—	—	0	5.5	
		11.3	81.24	1.58	1.54	0.60	0.03	0.91	45	4.0	
		15.9	85.84	1.12	1.11	0.62	0.02	0.47	64	4.0	
		25.3	95.24	0.95	0.94	0.65	0.02	0.27	91	3.6	
		29.9	99.82	1.00	1.00	0.66	0.03	0.31	85	2.8	
		34.4	104.3	1.10	1.11	0.67	0.04	0.40	74	2.1	
□	de 300 à 400	30.9	108.9	1.01	1.01	0.68	0.03	0.30	87	2.8	
		26.4	113.5	1.04	1.04	0.69	0.03	0.32	85	3.2	
		21.8	118.0	1.18	1.18	0.70	0.03	0.45	70	3.2	
		17.4	122.4	1.26	1.25	0.71	0.04	0.50	64	3.7	
		13.0	126.8	1.51	1.48	0.72	0.07	0.69	55	4.2	
		0	139.8	RS(400)	—	—	—	—	—	0	5.5
Δ	de 222 à $\frac{55}{2}$	0	121.07	RS(222)	—	—	—	—	0	6.3	
		10	131.07	1.84	1.65	0.73	0.17	0.75	52	5.2	
		15	136.07	1.33	1.31	0.74	0.12	0.45	68	4.5	
		20	141.07	1.23	1.22	0.75	0.09	0.38	75	3.8	
		25	146.07	1.30	1.30	0.76	0.08	0.46	67	2.7	
		30.27	151.34	1.47	1.47	0.77	0.11	0.59	58	1.9	
0	de 220 à 330	0	98.84	RS(220)	—	—	—	—	0	6.1	
		10	108.84	1.94	1.86	0.68	0.09	1.09	44	4.4	
		15	113.84	1.31	1.29	0.69	0.06	0.54	63	4.2	
		20	118.84	1.18	1.18	0.70	0.05	0.43	71	3.6	
		24.71	123.55	1.10	1.07	0.71	0.04	0.32	83	3.3	
		15	133.26	1.56	1.56	0.73	0.08	0.71	56	3.7	
		10	138.26	2.04	1.97	0.74	0.15	1.08	43	4.3	
		0	148.26	RS(330)	—	—	—	—	—	0	6.1

persion des vitesses et des fréquences des diverses ondes qui se propagent suivant les 3 axes de symétrie.

Nous avons dessiné les courbes de dispersion des vitesses de façon qu'elles passent le mieux possible par les points

expérimentaux et qu'elles rejoignent pour $|\vec{q}| = 0$ la valeur de la vitesse des ondes longues dans la direction envisagée, vitesse calculée à partir des vecteurs de c_{11} , c_{12} , c_{44} et ρ . (Le tableau III donne les valeurs de ces vitesses limites pour les directions de propagation suivant lesquelles nous avons étudié la dispersion.)

TABLEAU V

Ondes transversales.

AXE		$ \vec{q} $ $\times 10^{-6}$	$ \vec{X} $ $\times 10^{-6}$	P_{gm}	P_c	P_2	P_1	v $\times 10^{-11}$	V $\times 10^{-5}$
□	de 220 à 221	0	98.84	RS(220)	—	—	—	0	3.8
		10	99.34	2.57	0.66	0.04	1.87	32.5	3.25
		15	99.88	1.76	0.66	0.04	1.06	44	2.9
		20	100.84	1.41	0.66	0.03	0.72	53	2.8
		25	101.95	1.24	0.66	0.02	0.56	61	2.45
		30	103.28	1.18	0.67	0.03	0.48	66	2.2
		34.95	104.84	1.18	0.67	0.04	0.47	69	2.0
□	de 221 à 222	34.95	104.84	1.22	0.67	0.04	0.51	66	1.9
		30	106.59	1.22	0.68	0.03	0.51	64	2.1
		25	108.56	1.38	0.68	0.03	0.67	60	2.4
		15	113.06	1.96	0.69	0.05	1.22	39	2.6
		10	115.57	2.50	0.70	0.06	1.74	34	3.4
		0	121.15	RS(222)	0.71	—	—	0	3.8
		Δ	de 112 à $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	0	85.59	RS(112)	—	—	—
5	85.74	8.16		0.62	0.14	7.4	16	3.1	
10	86.17	3.68		0.62	0.06	3.0	25	2.5	
15	86.90	2.41		0.62	0.04	1.45	36	2.4	
20	87.90	1.48		0.63	0.03	0.82	48.5	2.4	
30.27	90.79	1.22		0.63	0.04	0.55	60	2.0	
Δ	de 222 à $\frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2}$	0		121.07	RS(222)	—	—	—	0
10		124.7	3.10	0.72	0.16	2.22	28	2.8	
15		126.8	2.25	0.72	0.10	1.43	34	2.3	
20		129.1	1.78	0.73	0.08	0.97	42	2.1	
30.27		134.3	1.39	0.74	0.09	0.56	60	2.0	

TABLEAU V (suite)

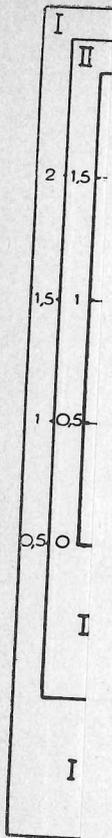
Ondes transversales.

AXE		\vec{q} $\times 10^{-6}$	\vec{X} $\times 10^{-6}$	P_{gm}	P_c	P_2	P_1	v $\times 10^{-11}$	V $\times 10^{-5}$
(100)	0 de 004 à 114	0	139.8	RS(004)	—	—	—	0	3.8
		10	140.2	2.60	0.75	0.16	1.69	34	3.4
		15	140.6	1.80	0.75	0.10	0.95	46	3.1
		20	141.2	1.64	0.75	0.07	0.82	50	2.5
		24.71	142.0	1.62	0.75	0.06	0.81	56	2.1
		20	142.8	1.66	0.75	0.07	0.84	49	2.4
		15	144.0	1.97	0.76	0.10	1.11	42	2.8
		10	145.3	2.59	0.76	0.17	1.66	34	3.4
		0	148.3	RS(114)	—	—	—	0	3.8
(110)	0 de 220 à $\frac{53}{2}$	0	98.84	RS(220)	—	—	—	0	2.5
		10	99.34	3.26	0.66	0.08	2.52	28	2.8
		15	99.97	2.02	0.66	0.04	1.32	38	2.6
		20	100.8	1.96	0.66	0.03	1.27	40	2.0
		24.71	101.9	1.98	0.66	0.03	1.29	40	1.6
(110)	0 de 330 à $\frac{57}{2}$	0	148.3	RS(330)	—	—	—	0	2.5
		10	148.6	3.56	0.77	0.17	2.62	27	2.6
		15	149.0	2.84	0.77	0.10	1.93	32	2.1
		20	149.6	2.28	0.77	0.07	1.44	37	1.8
		24.71	150.3	2.01	0.77	0.06	1.18	41	1.6
(110)	0 de 330 à 420	0	148.3	RS(330)	—	—	—	0	2.5
		10	148.6	3.32	0.77	0.17	2.38	28	2.8
		15	149.0	2.36	0.77	0.10	1.49	36	2.4
		20	149.6	2.12	0.77	0.07	1.28	39	2.0
		24.71	150.3	1.98	0.77	0.06	1.15	40	1.6
		20	151.2	1.95	0.77	0.07	1.11	41	2.0
		15	152.2	2.43	0.77	0.10	1.56	39	2.6
		10	153.4	4.0	0.78	0.18	3.04	25	2.5
		0	156.3	RS(420)	—	—	—	0	2.5

Deux des courbes de dispersion de fréquences présentent un maximum : ondes longitudinales suivant l'axe quaternaire et l'axe ternaire. Comme nous l'avons fait remarquer page 216, les tangentes en limite de zone aux courbes de fréquence

FIG. II-14; II-15; II-16; II-17; II-18.

POUVOIRS DIFFUSANTS
(ÉTUDE DES ONDES TRANSVERSALES.)



(Les cour

nous av

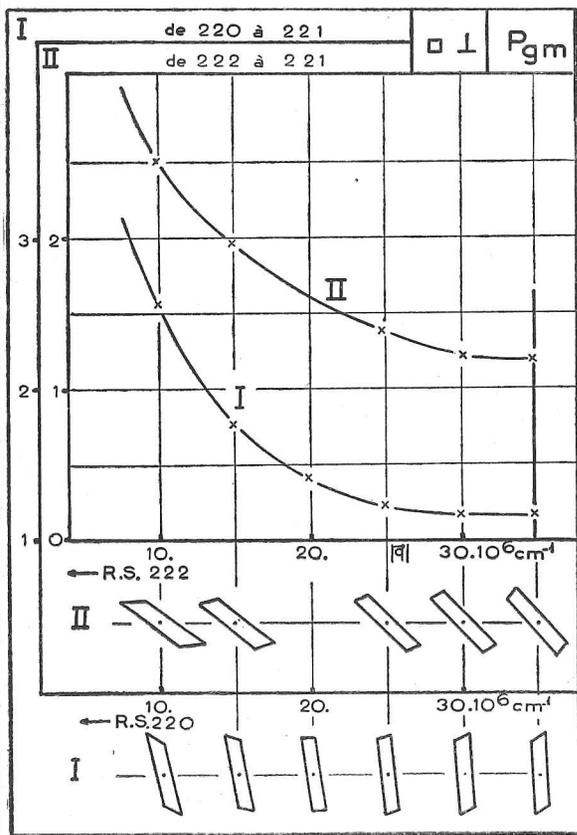


FIG. II-14.

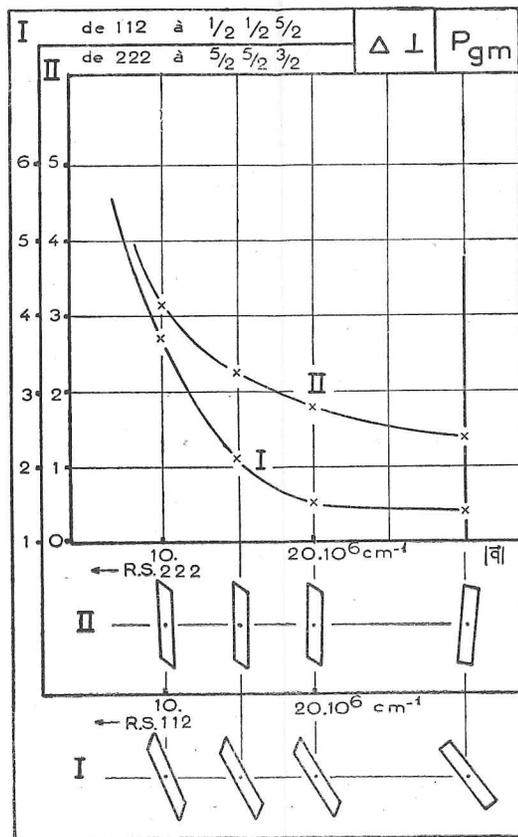


FIG. II-15.

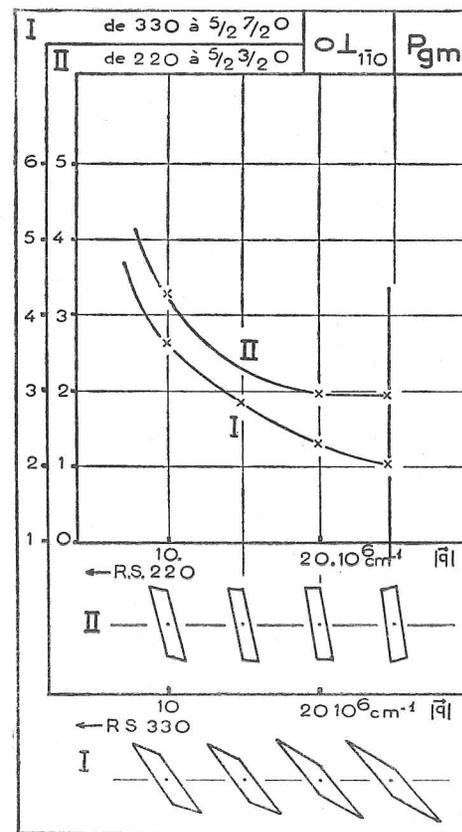


FIG. II-16.

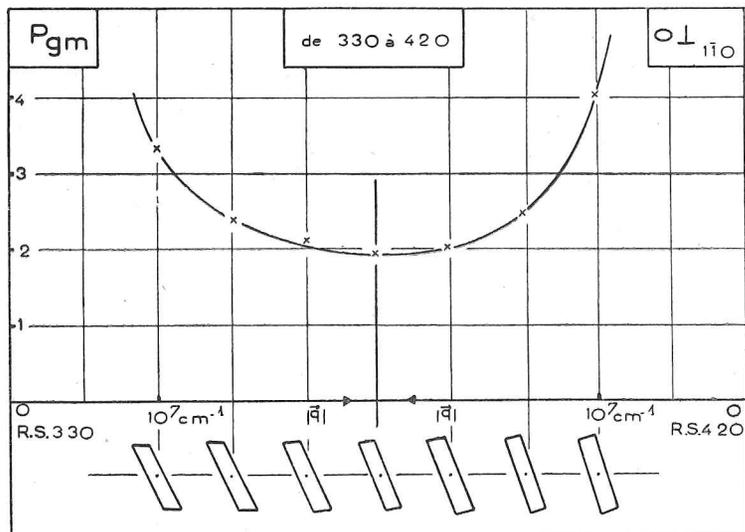


FIG. II-17.

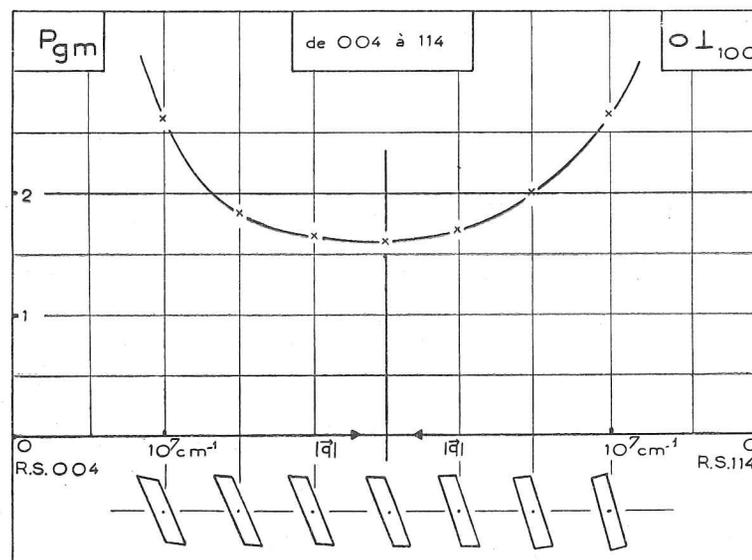


FIG. II-18.

FIG. II-19; II-20; II-21.

COURBES DE DISPERSION DES VITESSES ET DES FRÉQUENCES
(ONDES LONGITUDINALES.)

Les courbes des vitesses sont tracées de manière à passer au mieux par les points expérimentaux et à rejoindre pour $|\vec{q}|=0$, les valeurs des vitesses calculées à partir des constantes élastiques.

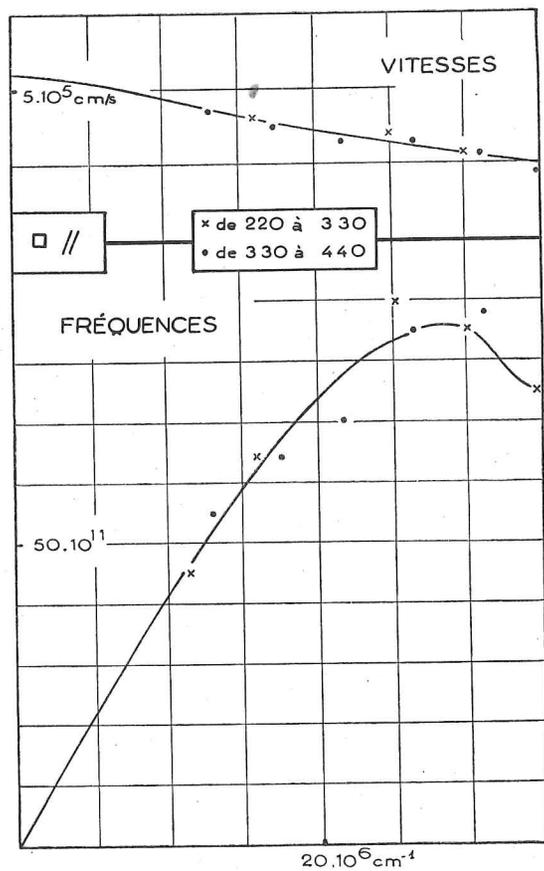


FIG. II-19.

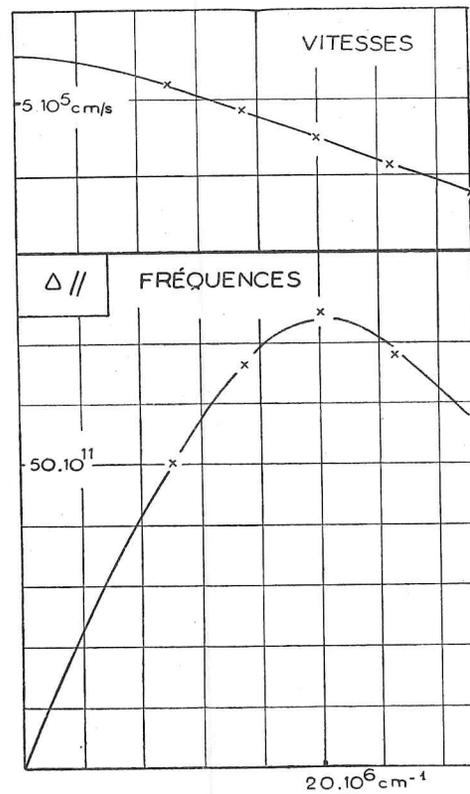


FIG. II-20.

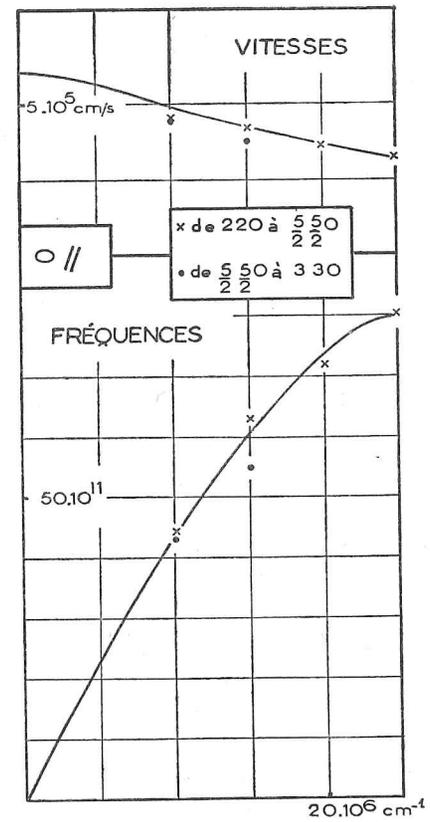


FIG. II-21.

FIG. II-22; II-23; II-24; II-25.

COURBES DE DISPERSION DES VITESSES ET DES FRÉQUENCES
(ONDES TRANSVERSALES.)

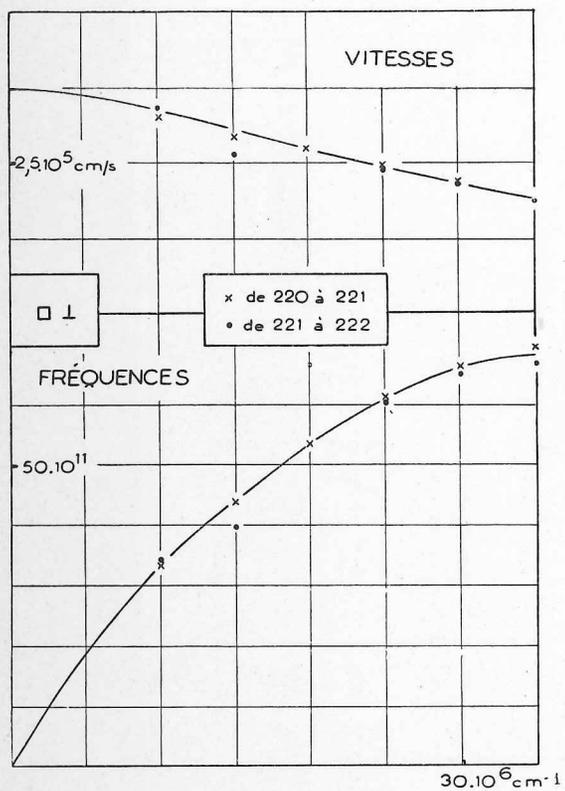


FIG. II-22.

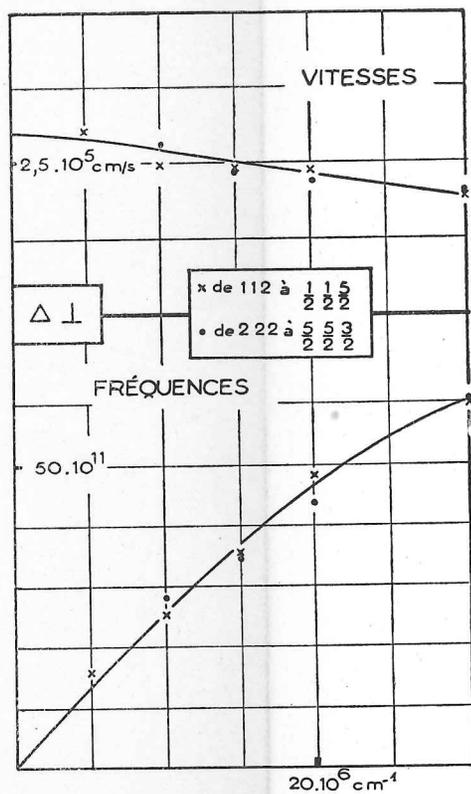


FIG. II-23.

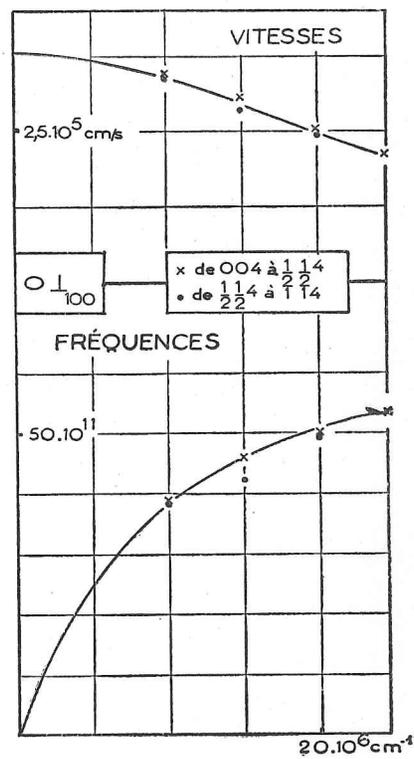


FIG. II-24.

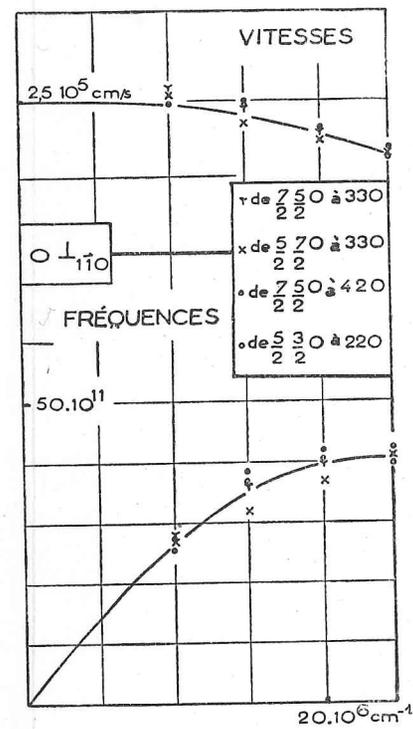
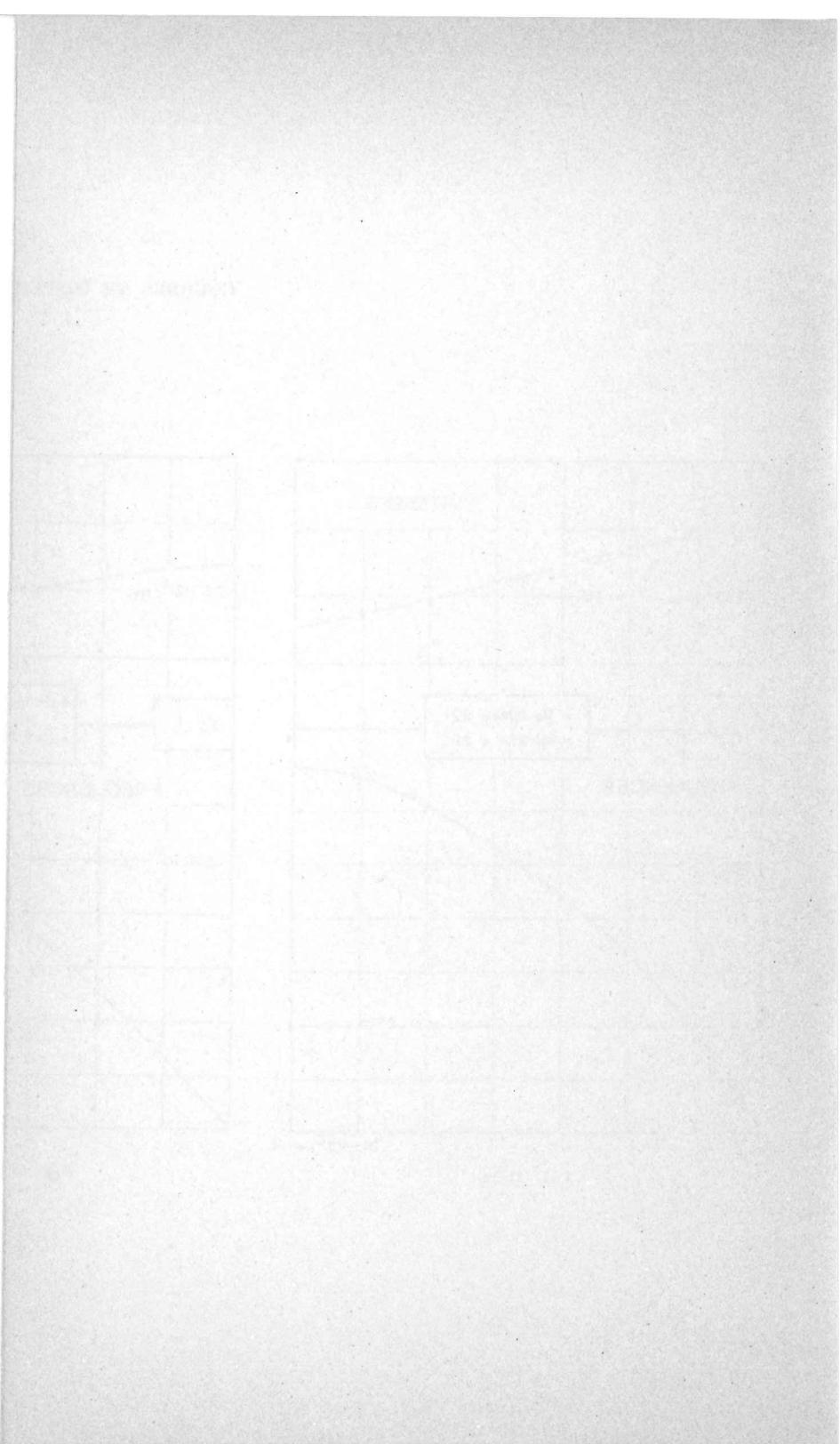


FIG. II-25.



suivant l'axe ternaire ne sont pas horizontales : le tracé de ces deux tangentes s'accorde très bien avec la valeur $\beta = 1,19 \times 10^4$ que nous adopterons plus loin.

4) Détermination des coefficients atomiques.

Il nous suffit de comparer les courbes expérimentales de dispersion des fréquences aux expressions théoriques écrites (pages 213 à 216) en fonction des coefficients atomiques, pour obtenir la valeur numérique de ces coefficients. Nous avons apporté un soin particulier aux mesures relatives aux vecteurs de propagation de longueur maximum suivant les axes. Ce sont ces valeurs que nous utiliserons pour déterminer les coefficients atomiques.

1) Coefficient α .

Il se détermine grâce aux vibrations de longueur d'onde minimum se propageant suivant l'axe quaternaire. Nous avons établi (page 213)

$$\omega^2 = \frac{16 \alpha}{m} .$$

Le tableau ci-dessous donne les résultats déduits des mesures relatives à cette valeur du vecteur de propagation.

EXTRÉMITÉ DU VECTEUR DE DIFFUSION DANS LE RÉSEAU RÉCIPROQUE	P_1	ν $\times 10^{-11}$	α $\times 10^{-4}$
300	0,40	74	1,25
221	0,47	69	1,09

Nous adoptons la valeur moyenne :

$$\alpha = 1,17 \times 10^4 \text{ dyne/cm.}$$

2) Coefficients α'' , β'' et γ'' .

Ces coefficients se déduisent des mesures relatives aux vecteurs de propagation de longueur maximum suivant l'axe binaire (voir page 215, formules 24).

Le tableau ci-dessous résume les résultats :

EXTRÉMITÉ DU VECTEUR DE DIFFUSION DANS LE RÉSEAU RÉCIPROQUE	P_1	ν $\times 10^{-11}$	COEFFICIENTS ATOMIQUES
$\bigcirc // \quad 3/2 \ 3/2 \ 0$	0,32	83	$\beta'' + \gamma'' = 0,52 \times 10^4$
$\bigcirc \perp_{110}$	$5/2 \ 3/2 \ 0$	1,29	$\beta'' - \gamma'' = 0,01 \times 10^4$
	$5/2 \ 7/2 \ 0$	1,18	$\beta'' - \gamma'' = 0$
	$7/2 \ 5/2 \ 0$	1,13	$\beta'' - \gamma'' = 0,01 \times 10^4$
$\bigcirc \perp_{100}$	$1/2 \ 1/2 \ 4$	0,81	$\alpha'' = 0,08 \times 10^4$

On a donc :

$$\alpha'' = 0,08 \times 10^4$$

$$\beta'' = \gamma'' = 0,26 \times 10^4$$

3) Coefficient β .

Connaissant γ'' il se déduit immédiatement de la troisième relation (17) :

$$\beta = 1,19 \times 10^4$$

4) Coefficients α' et β' .

Il nous reste 3 relations indépendantes pour déterminer ces 2 coefficients : les deux premières relations (17) qui deviennent, lorsqu'on y remplace les termes connus par leurs valeurs :

$$\alpha' = 1,16 \times 10^4$$

$$\beta' = -0,25 \times 10^4$$

et les résultats expérimentaux aux sommets ternaires de zones qui donnent les valeurs consignées dans le tableau ci-dessous :

EXTRÉMITÉ DU VECTEUR DE DIFFUSION DANS LE RÉSEAU RÉCIPROQUE	P_1	ν $\times 10^{-11}$	$2\alpha + \alpha' + 2\beta'$ $\times 10^{-4}$
$5/2 \ 5/2 \ 5/2$	0,59	58	3,07
$1/2 \ 1/2 \ 5/2$	0,55	60	3,29
$5/2 \ 5/2 \ 3/2$	0,56	60	3,29

Nous pouvons considérer ces dernières valeurs expérimentales dont la moyenne donne :

$$2\alpha + \alpha' + 2\beta' = 3,22 \cdot 10^4,$$

comme une relation supplémentaire qui doit être vérifiée dans les limites possibles de l'erreur si les coefficients déterminés plus haut sont satisfaisants. Avec ces coefficients, on a :

$$2\alpha + \alpha' + 2\beta' = 3,0 \cdot 10^4.$$

Le désaccord entre les valeurs 3,22 et 3,0 est bien dans les limites des erreurs et la vérification est satisfaisante.

5) *Résumé et discussion.*

Les valeurs adoptées pour les coefficients atomiques sont donc : (en dyne/cm) :

$\alpha = 1,17 \cdot 10^4$	$\beta = 1,19 \cdot 10^4$
$\alpha' = 1,16 \cdot 10^4$	$\beta' = -0,25 \cdot 10^4$
$\alpha'' = 0,08 \cdot 10^4$	$\beta'' = \gamma'' = 0,26 \cdot 10^4$

Nos mesures de pouvoir diffusant ont une précision de 8 % dans les cas les plus mauvais. P_1 ne représente qu'une partie du pouvoir diffusant global et les coefficients atomiques (sauf α) sont encore obtenus par différence : il en résulte une assez grande incertitude sur la valeur exacte de ces coefficients, surtout pour les plus faibles.

Remarquons d'autre part, que ces coefficients ont été évalués *dans le cristal* et correspondent aux forces interatomiques dans le cristal et non pas, pour chaque coefficient, à des paires d'atomes isolés.

Nous voyons que la loi des forces centrales n'est pas exactement satisfaite (il faudrait $\alpha = \beta$, $\beta' = 0$, $\beta'' = \gamma''$, $\alpha'' = 0$).

Nous avons négligé dans nos calculs l'action des voisins plus éloignés que les troisièmes. Pour justifier *a posteriori* cette hypothèse, calculons par exemple à partir de nos coefficients les *forces de rappel* exercées sur l'atome central pour

des déplacements radiaux des différents voisins. Il résulte de l'équation (3), par exemple, que la force exercée sur l'atome central pour un ensemble de déplacements u_j^l des atomes du réseau a pour composantes :

$$(48) \quad F_i = -m \sum_l \mathcal{D}_{ij}^l u_j^l.$$

L'expression (48) peut s'écrire :

$$F_i = -m \sum_l \sum_j \mathcal{D}_{ij}^l u_j^l$$

$\sum_j \mathcal{D}_{ij}^l u_j^l$ représentant la contribution de l'atome l .

a) *Déplacement radial d'un premier voisin.* Prenons l'atome n° 1. Pour un déplacement :

$$\vec{dr} \begin{cases} dr/\sqrt{3} \\ dr/\sqrt{3} \\ dr/\sqrt{3} \end{cases}$$

on a :

$$F_1 = F_2 = F_3 = (\alpha + 2\beta) dr/\sqrt{3}$$

$$F = (\alpha + 2\beta) dr.$$

b) *Déplacement radial d'un deuxième voisin.* Pour l'atome n° 9. Prenons le déplacement :

$$\vec{dr} \begin{cases} dr \\ 0 \\ 0 \end{cases}$$

on a :

$$F = F_1 = \alpha' dr$$

$$F_2 = F_3 = 0.$$

c) *Déplacement radial d'un troisième voisin.* Pour l'atome n° 19 :

$$\vec{dr} \begin{cases} dr/\sqrt{2} \\ dr/\sqrt{2} \\ 0 \end{cases}$$

composantes de la force :

$$F_1 = F_2 = (\beta'' + \gamma'') dr/\sqrt{2}$$

$$F_3 = 0$$

d'où :

$$F = (\beta'' + \gamma'') dr.$$

En résumé les forces résultant des déplacements radiaux sont, en dynes, dr étant en cm. :

premier voisin	$F = 3,53.10^4. dr$
deuxième voisin	$F = 1,16.10^4. dr$
troisième voisin	$F = 0,52.10^4. dr.$

Ces forces vont bien en décroissant, et on peut espérer que le fait de négliger les actions des atomes plus éloignés ne fausse pas trop l'évaluation des coefficients atomiques.

5) Spectre des fréquences de vibration du réseau du fer α .

L'étude du spectre des fréquences, c'est-à dire de la répartition du nombre des vibrations du réseau en fonction de la fréquence a fait l'objet de nombreux travaux (voir l'article de mise au point de Blackman, 1941) qui ont pour but l'évaluation de la chaleur spécifique et pour point de départ, soit des hypothèses simplificatrices générales (Einstein, 1911, Debye, 1912), soit une équation séculaire dans laquelle les constantes atomiques (généralement assujetties à l'hypothèse des forces centrales) sont choisies en nombre assez réduit pour qu'on puisse les évaluer toutes à partir des équations qui les lient aux coefficients d'élasticité (pour le réseau cubique centré, voir Fine, 1939). La connaissance des courbes de dispersion de fréquence pour toutes les directions de propagation dans le cristal et toutes les valeurs de $|\vec{q}|$ (c'est-à-dire la connaissance des fréquences à affecter à tout point-extrémité d'un vecteur de propagation dans une première zone) permettrait immédiatement le dénombrement des vibrations propres dont les fréquences sont comprises entre ν et $\nu + d\nu$.

Nous disposons des valeurs expérimentales relatives aux ondes qui se propagent le long des axes de symétrie. On pourrait adopter pour les autres directions de propagation des valeurs interpolées. Il nous a semblé plus simple et plus sûr d'adopter un procédé mathématique signalé par Houston (1948).

Le long d'une direction radiale dans une première zone du réseau réciproque, la fréquence est fonction de $r = |\vec{q}|$ seulement : inversement r peut donc être considéré comme une fonction de ν et la quantité :

$$(49) \quad F \cdot d\nu = \frac{1}{\mathcal{V}} r^2 \left(\frac{dr}{d\nu} \right) d\nu,$$

est proportionnelle au nombre de vibrations, dans la direction envisagée, dont la fréquence est contenue entre ν et $\nu + d\nu$. (\mathcal{V} est le volume de la première zone dans le réseau réciproque.)

Les courbes II-19 à II-25 permettent d'évaluer ν en fonction de r : l'expression (49) est une fonction de ν seul, pour une direction déterminée. Si on repère cette direction par des angles polaires θ et φ (1), F est fonction des 3 variables ν , θ , φ . Cette fonction peut être exprimée sous la forme d'une série :

$$(50) \quad F(\nu, \theta, \varphi) = \sum_i f_i(\nu) \cdot \mathcal{Y}_i(\theta, \varphi)$$

les fonctions f_i étant des fonctions de ν seulement et les \mathcal{Y}_i étant la suite des harmoniques sphériques.

Si on a évalué les fonctions F pour R directions connues θ_s et φ_s , on a ainsi un système de R équations semblables à (50) où les θ_s et φ_s sont connus. Si, dans les deuxièmes membres, on limite la série aux R premiers termes non nuls, le système peut être résolu suivant les R fonctions $f_i(\nu)$ ($i=0, 1, \dots, R-1$) puisque les \mathcal{Y}_i sont connus.

Dans notre cas particulier nous connaissons les 3 fonctions $F(\nu, \theta, \varphi)$ pour les 3 directions :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{axe quaternaire} & \theta = 0, \varphi = 0; F_1 \\ \text{axe binaire} & \theta = \pi/4, \varphi = 0; F_2 \\ \text{axe ternaire} & \theta = \text{Arc cos } 1/\sqrt{3}, \varphi = \pi/4; F_3. \end{array} \right.$$

Ces fonctions F_1, F_2, F_3 s'obtiennent dans chaque cas par sommation du terme correspondant aux vibrations lon-

(1) θ et φ n'ont évidemment rien de commun avec les angles désignés par les mêmes lettres définis pages 220 et 223.

gitudinales et des 2 termes des vibrations transversales.

D'autre part, les seuls harmoniques qui interviennent sont ceux qui sont invariants dans le groupe de transformation correspondant à la symétrie cristalline cubique : ici nous avons donc à utiliser les 3 premiers « harmoniques cubiques ».

Enfin, la fonction de distribution totale est est :

$$(51) \quad \mathcal{N}(\nu) = \iint F(\nu, \theta, \varphi) \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi.$$

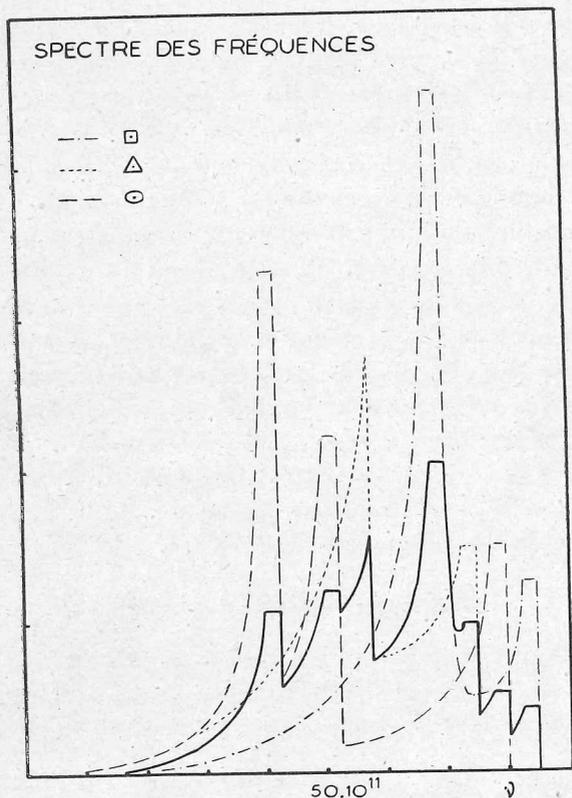


FIG. II-26. — La courbe en trait fort représente $\mathcal{N}(\nu)$. Les courbes en pointillés divers représentent, à la même échelle, les spectres qu'on obtiendrait en considérant uniquement la dispersion des fréquences suivant les axes quaternaire, ternaire et binaire respectivement.

On prend l'échelle des ordonnées telle que l'aire sous la courbe soit égale à 3.

L'intégrale vaut, en considérant le développement de la formule (50) :

$$(52) \quad \mathcal{B}(\nu) = 4\pi \int_0^\nu f_0(\nu) d\nu.$$

Après résolution du système des 3 équations en f , on trouve :

$$(53) \quad \mathcal{B}(\nu) = (4\pi)^{\frac{1}{2}} f_0(\nu) = \frac{4\pi}{469} [162 F_1 + 208 F_2 + 99 F_3].$$

La figure II-26 représente les fonctions F_1 , F_2 et F_3 ainsi que la fonction $\mathcal{B}(\nu)$. La fonction $\mathcal{B}(\nu)$ est définie de telle sorte que son intégrale soit égale à 3 (ceci correspondant aux trois degrés de liberté d'un nœud dans le réseau).

La fonction $\mathcal{B}(\nu)$ présente des pics de hauteur infinie (mais naturellement d'aire finie), pour les valeurs de ν où la tangente à la courbe expérimentale $\nu(\vec{q})$ est horizontale. Cette hauteur infinie des pics n'a pas de réalité physique : en effet, pour une direction un peu différente, la valeur pour laquelle la tangente à la courbe $\nu(\vec{q})$ est horizontale est légèrement différente, d'où un étalement du pic en largeur et un écrasement en hauteur : nous avons tenu compte de cette correction assez grossièrement en coupant arbitrairement les pics à une hauteur telle que leur largeur soit $2,5 \times 10^{11}$, (qui est l'intervalle qui nous a servi à l'établissement de la courbe point par point). Pour rattraper cette amputation, nous avons fait subir à la courbe une très légère affinité (5 %) de façon que l'aire qu'elle limite reste égale à 3.

6) Chaleur spécifique du fer.

La chaleur spécifique du fer, à pression constante, à la température de 18° C, est 0,110 (voir par exemple : Lapp, 1936).

La chaleur spécifique atomique, à pression constante, est donc :

$$c_p = 6,14.$$

La chaleur spécifique atomique, à volume constant c_v , s'en déduit immédiatement en retranchant le terme de dilatation calculé :

$$c_p - c_v = 0,091$$

d'où : $c_v = 6,049.$

Pour un *métal ferromagnétique*, la chaleur spécifique à volume constant peut être décomposée en une somme de différentes contributions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{terme de vibrations réticulaires : } c_r \\ \text{terme électronique : } c_e \\ \text{terme magnétique : } c_m. \end{array} \right.$$

a) **Terme de vibrations réticulaires.**

Notre étude des vibrations du réseau nous permet de calculer ce terme exactement.

L'énergie d'une vibration de fréquence ν est :

$$E = h\nu \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{K^T}} - 1} + \frac{1}{2} \right).$$

L'énergie totale d'agitation thermique par molécule gramme est donc (1) :

$$U_r = \sum_{\nu} N d\mathcal{N}.E$$

(N = nombre d'Avogadro).

La chaleur spécifique atomique c_r qui en résulte est donc :

$$(54) \quad c_r = \frac{1}{J} \frac{dU_r}{dT}.$$

En supposant que, dans l'intervalle de température dT , la répartition des fréquences ne varie pas, on a :

$$(55) \quad \begin{aligned} c_r &= \frac{1}{J} \sum_{\nu} N d\mathcal{N} \frac{dE}{dT} \\ &= \frac{NK}{J} \sum_{\nu} d\mathcal{N} \frac{h^2 \nu^2}{K^2 T^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{KT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1 \right)^2}, \end{aligned}$$

ou en posant : $\frac{h\nu}{KT} = x$

$$(56) \quad c_r = \frac{NK}{J} \sum_{\nu} d\mathcal{N} x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

(1) Nous écrivons $d\mathcal{N}$ pour $n(\nu) d\nu$, représentant ainsi le nombre de vibrations comprises entre ν et $\nu + d\nu$.

Rappelons que l'on a :

$$\sum_{\nu} d\mathcal{N} = 3.$$

La figure II-27 montre la variation de la fonction :

$$f(x) = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2},$$

avec $x = \frac{h\nu}{KT}$. Pour les valeurs élevées de T la valeur de x reste toujours faible ($0 < \nu < \nu$ maximum), $f(x)$ reste pratiquement égal à 1 et la formule (56) donne la loi de Dulong et Petit :

$$c_r = \frac{3NK}{J} = 3,97.$$

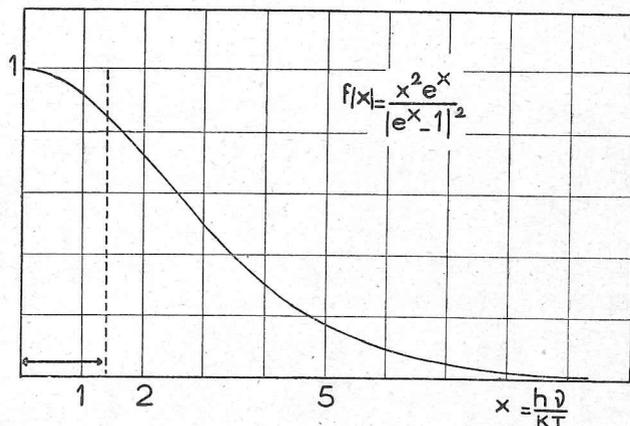


FIG. II-27. — Fonction dérivée de l'énergie des ondes. Le domaine utilisé dans le calcul de la chaleur spécifique du fer à la température ordinaire est indiqué par la flèche.

A la température ordinaire et avec le spectre de fréquence du fer (figure II-26) les valeurs de $x = \frac{h\nu}{KT}$ sont comprises entre 0 et 1,4 valeur marquée sur la figure II-27. On voit que, dans ce domaine, $f(x)$ varie peu encore. Ceci explique que les approximations (telles que celles de Debye) sur la répar-

tion des fréquences donnent dans ces conditions des valeurs satisfaisantes pour la chaleur spécifique de réseau. La valeur que nous pouvons calculer avec notre courbe expérimentale de répartition des fréquences, a le mérite de n'être dérivée d'aucune hypothèse arbitraire et d'être exactement déduite de la définition de la chaleur spécifique réticulaire.

Nous trouvons ici après calculs et corrections (pour tenir compte des erreurs introduites par le fait que dans la somme de la formule (56), nous avons utilisé une suite discrète de valeurs de ν , variant de $2,5 \times 10^{11}$ en $2,5 \times 10^{11}$ de 0 à ν_{Max}):

$$c_r = 5,53.$$

b) Terme électronique et magnétique:

La différence :

$$c_v - c_r = 0,52$$

est attribuable aux termes magnétique et électronique. Le terme magnétique classique a pour expression :

$$c_m = \frac{nA}{2J} \cdot \frac{d\sigma^2}{dT}$$

$$\text{avec } \begin{cases} n = \text{coefficient du champ moléculaire} \\ \sigma = \text{aimantation spontanée} \\ A = \text{masse atomique.} \end{cases}$$

Si l'on pouvait calculer le terme électronique (ou le négliger), comme d'autre part on connaît par l'expérience $d\sigma^2/dT$, on pourrait en déduire la valeur de n , coefficient du champ moléculaire, et comparer cette valeur à celles obtenues par d'autres méthodes (susceptibilité au delà du point de Curie; saut de chaleur spécifique au point de Curie; effet magnéto-calorique; calcul théorique à partir de la température du point de Curie et de la magnétisation à saturation dans les différentes hypothèses $J = \infty$, $J = 1/2$, $J = 1$).

Mais, pour les corps ferromagnétiques, le terme électronique est *important et difficilement calculable*. La théorie des « électrons collectifs » de Stoner, qui donne un bon accord

avec l'expérience dans le cas du nickel semble plus difficilement applicable au cas du fer (Stoner, 1951).

C'est pourquoi, il paraît plus intéressant, à partir de nos résultats sur la chaleur spécifique de réseau, et en calculant la chaleur spécifique magnétique avec la valeur de n généralement adoptée, de donner la valeur de la chaleur spécifique électronique (le « terme inconnu » de Weiss). On a (Lapp, 1936), en prenant : $n = 38800$:

$$c_m = 0,180$$

d'où :

$$c_e = 0,34.$$

Cette valeur peut être utilisée à la vérification expérimentale d'une théorie ferromagnétique bien adaptée au cas du fer⁽¹⁾.

CONCLUSION

La diffusion thermique des rayons X a fait l'objet de nombreux travaux. Les auteurs utilisent généralement, soit la méthode photographique (voir Lonsdale, 1942-3), soit un spectromètre à compteur Geiger-Muller. Les études par photographie, très précieuses pour donner une idée globale de la répartition des intensités diffusées, se prêtent difficilement à des mesures quantitatives et ne permettent pas de mesures absolues. Il est possible d'obtenir des mesures absolues avec un compteur de Geiger-Muller, cependant, le passage des valeurs relatives aux valeurs absolues nécessite des manipulations intermédiaires qui abaissent considérablement la précision.

En France, sous l'impulsion et la direction de J. Laval, on s'est attaché à la mesure *absolue* des pouvoirs diffusants, c'est-à-dire à la mesure du rapport des intensités diffusées à l'intensité des rayons X incidents. Dans ce but, nous avons

(1) La séparation entre terme électronique et terme magnétique est peut-être artificielle. Dans ce cas, il serait préférable de considérer globalement le résidu de chaleur spécifique $(c_m + c_e) = c_e - c_e = 0,52$.

utilisé un spectromètre à chambre d'ionisation muni d'un dispositif électrométrique. L'électromètre est employé comme appareil de zéro ; l'emploi de condensateurs soigneusement étalonnés permet d'effectuer ainsi des mesures absolues. Les données géométriques des photométries se représentent aisément dans l'espace réciproque : à une direction de rayons incidents et une direction de rayons diffusés correspond un vecteur de diffusion \vec{OX} ($\vec{OX} = \vec{s}' - \vec{s}$, avec $|\vec{s}| = |\vec{s}'| = 1/\lambda$, \vec{s} étant parallèle aux rayons X incidents, \vec{s}' parallèle aux rayons X diffusés, λ étant la longueur d'onde des rayons X). Nous plaçons l'extrémité X du vecteur de diffusion en dehors des nœuds du réseau réciproque. En réalité, les faisceaux incidents et diffusés ont nécessairement une ouverture non nulle : à chaque photométrie correspond un ensemble de vecteurs de diffusion voisins, dont les extrémités sont contenues dans un petit domaine du réseau réciproque. L'analyse géométrique exacte des conditions expérimentales nous a permis de construire ce « domaine de divergence » pour chaque photométrie : nous avons ainsi, pour chaque mesure, la représentation la plus directe et la plus exacte du pouvoir séparateur. La signification des valeurs numériques que nous donnons pour les pouvoirs diffusants est donc bien définie.

En retranchant du pouvoir diffusant global le pouvoir diffusant par effet Compton et le pouvoir diffusant du deuxième ordre, calculé approximativement par une méthode simple on obtient le pouvoir diffusant du premier ordre, que l'on affecte au centre du domaine de divergence de la photométrie. Les valeurs données dans la littérature pour l'effet Compton comportent une incertitude assez grande : ces valeurs ont été calculées, moyennant des hypothèses simplificatrices, pour des atomes libres ; l'erreur qu'elles comportent est donc plus forte encore quand on les applique aux atomes engagés dans un cristal. Cette incertitude se répercute sur les valeurs du pouvoir diffusant du premier ordre, obtenues par différence : c'est certainement la plus grave source d'erreur qui entache nos résultats.

A partir des valeurs des pouvoirs diffusants du premier

ordre, la méthode de J. Laval permet de calculer les fréquences des ondes d'agitation thermique dans le cristal. Nous avons ainsi déterminé les courbes de variation des fréquences des ondes longitudinales et transversales en fonction du vecteur de propagation \vec{q} de ces ondes ($|\vec{q}| = 1/\Lambda$, $\Lambda =$ longueur d'onde) pour les directions de propagation parallèles aux axes de symétrie quaternaire, ternaire et binaire. Ces trois axes déterminent un angle solide de $4\pi/48$ stéradian seulement : il est donc facile, en interpolant, d'avoir une très bonne représentation de la dispersion des fréquences pour une direction quelconque. Des photométries relatives à plusieurs vecteurs de diffusion différents mais aboutissant en des points homologues des zones de l'espace réciproque centrées sur les différents nœuds, donnent des pouvoirs diffusants évalués indépendamment, qui se rapportent à la même onde élastique. Les écarts entre les valeurs des fréquences ainsi obtenues pour des ondes identiques n'ont jamais dépassé les limites des erreurs expérimentales.

Nous avons également calculé les vitesses de phase des ondes élastiques étudiées. Les trains d'ondes élastiques de grande longueur d'onde sont analogues aux trains d'ondes qu'on peut lancer et entretenir dans le cristal sous l'action d'impulsions extérieures et dont on calcule facilement la vitesse à partir des trois constantes élastiques c_{11} , c_{12} , c_{44} .

En extrapolant nos courbes de vitesses vers les valeurs $|\vec{q}| = (1/\Lambda) \rightarrow 0$ nous trouvons des valeurs en bon accord avec ces valeurs calculées.

La connaissance des courbes de dispersion des fréquences permet le calcul du spectre des fréquences des vibrations dans le cristal. Cette courbe, obtenue expérimentalement, ne fait appel à aucune hypothèse arbitraire ; aux erreurs expérimentales près, elle correspond à la distribution réelle des vibrations dans le cristal. Elle nous a permis de calculer la chaleur spécifique réticulaire du fer ; elle permettrait également le calcul exact du facteur Debye-Waller pour ce cristal.

Nous avons, d'autre part, fait l'étude théorique complète des vibrations du réseau cubique centré, suivant la méthode

de Born, en prenant en compte les interactions entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. Ceci nous a conduit à introduire 7 « coefficients atomiques » indépendants, dérivées secondes de l'énergie réticulaire par rapport aux déplacements relatifs des atomes.

L'interprétation des résultats au moyen de la théorie, qui n'a conduit à aucune contradiction, nous a permis de calculer les valeurs numériques des coefficients atomiques (éléments de la matrice dynamique de Born). Ces valeurs, qui donnent une représentation des forces de rappel agissant sur les atomes dans le cristal, sont précieuses pour l'établissement d'une théorie du champ de force cristallin conforme à la réalité physique.

A la précision de nos expériences et dans les domaines que nous avons explorés, nous n'avons pas relevé d'anomalies qui pourraient être dues au ferromagnétisme. Les résultats sont conformes aux lois générales de l'agitation thermique.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris. J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Ch. Mauguin, Membre de l'Institut, qui m'a accueilli dans ce laboratoire et qui n'a cessé de s'intéresser à mes recherches. Je remercie vivement M. J. Wyart, Professeur, Directeur du Laboratoire, pour son aide très efficace et ses très nombreux conseils.

Je dois à M. Laval, Professeur au Collège de France, à la fois les bases théoriques et la technique expérimentale : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma grande gratitude. Je remercie également : M. P. Olmer, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, dont la thèse a été pour moi un appui solide et un guide précieux ; M. Chaudron, Professeur à la Sorbonne, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et M. Lacombe, Chargé de Cours, qui m'ont très aimablement fourni les très beaux monocristaux de fer, fabriqués aux Laboratoires des Traitements chimiques à Vitry.

BIBLIOGRAPHIE

- BEGBIE, G. et BORN, M., 1947, *Proc. Roy. Soc.*, A, 188, 179.
BLACKMAN, M., 1935, *Proc. Roy. Soc.*, A, 149, 126.
BLACKMAN, M., 1941, *Rep. Prog. Phys.*, 8, 11.
BORN, M., 1915, *Dynamik der Kristallgitter*, Leipzig.
BORN, M., 1923, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig.
BORN, M., 1942-3, *Rep. Prog. Phys.*, 9, 294.
COMPTON et ALLISON, 1935, *X-rays in theory and experiments*, New-York.
DEBYE, P., 1912, *Ann. Physik*, 39, 789.
EINSTEIN, A., 1911, *Ann. Physik*, 34, 170.
FINE, P. C., 1939, *Phys. Rev.*, 56, 353.
GOENS, E., 1937, *Ann. Physik*, 29, 279.
GRENINGER, A., 1935, *Zeitschr. f. Krist.*, 91, 424.
HOUSTON, W. V., 1948, *Rev. Mod. Phys.*, 20, 164.
JACQUET, P., 1948, *Comptes Rendus*, Paris, 227, 556.
LAPP, 1936, *Ann. de Physique*, II^e série, 6, 826.
LAVAL, J., 1939, *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 62, 137.
LAVAL, J., 1941, *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 64, 1.
LAVAL, J., 1942, *Comptes Rendus*, Paris, 245, 279 et 359.
LONSDALE, K., 1942-3, *Rep. Prog. Phys.*, 9, 294.
OLMER, P., 1948, *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 71, 144.
RAMACHANDRAN, G. N. et WOOSTER, W. A., 1951, *Acta Crystallog.*, 4, 335 et 431.
STONER, E. C., 1951, *Journ. de Physique*, 12, n° 3, 372.
Tables Internationales pour la détermination de la structure des cristaux, 1934, Berlin.
VAN DER POL, B., 1950, *Operational Calculus*, Cambridge.
WALLER, I., 1925, *Dissertation*, Upsala.

TABLE DES MATIÈRES

ÉTUDE DES ONDES ÉLASTIQUES DANS LE RÉSEAU CUBIQUE CENTRÉ DU FER α

I

ÉTUDE THÉORIQUE DES ONDES ÉLASTIQUES ET DIFFUSION DES RAYONS X DANS LE RÉSEAU CUBIQUE CENTRÉ

A

Dynamique du réseau cubique centré.

	Pages
1) Arrangement des atomes par rapport à l'un d'entre eux dans le réseau cubique centré.....	199
2) Rappel de dynamique des réseaux.....	201
3) Calcul des matrices dynamiques des réseaux cubiques et de la matrice dynamique de Fourier du réseau cubique centré....	203
4) Relations entre les coefficients atomiques et les coefficients d'élasticité de Voigt.....	208
5) Impossibilité de l'hypothèse des forces centrales. Nécessité de prendre en considération des voisins atomiques plus éloignés que les premiers.....	211
6) Étude des vibrations dans le réseau pour des positions particulières du vecteur de propagation fondamental \vec{q}	212
a) Suivant l'axe de symétrie d'ordre 4.....	213
b) Suivant l'axe de symétrie d'ordre 2.....	214
c) Suivant l'axe de symétrie d'ordre 3.....	215

B

Comment déterminer les fréquences des ondes d'agitation thermique et les coefficients atomiques par l'étude de la diffusion des rayons X.

1) Relations entre la diffusion des rayons X et la dynamique des cristaux.....	217
2) Méthode de calcul de Max Born.....	218
3) Méthode de calcul de J. Laval : évaluation du pouvoir diffusant en fonction des fréquences des ondes.....	219

4) Cas particuliers dans lesquels la fréquence d'une onde se déduit directement de la valeur du pouvoir diffusant du premier ordre.	221
a) Étude des ondes longitudinales.....	221
b) Étude des ondes transversales.....	222
5) L'effet Compton et le pouvoir diffusant du deuxième ordre....	224
a) Effet Compton.....	224
b) Pouvoir diffusant du deuxième ordre.....	226

II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR DES MONOCRISTAUX DE FER α

A

Méthode expérimentale.

1) Appareillage. Spectromètre, tube, haute tension, monochromateur, chambre d'ionisation, électromètre, compteur G. M.	231
2) Monocristaux de fer.....	233
3) Principe des photométries.....	234
a) Mesure du flux incident.....	234
b) Mesure du flux diffusé.....	234
c) Comparaison des mesures et précision.....	235
4) Pouvoir diffusant global moyen.....	236

B

Résultats et conclusions.

1) Position du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque....	237
a) Conditions optimum.....	237
b) Positions effectivement assignées dans nos expériences.	239
2) Domaine de divergence et correction de divergence.....	243
a) Construction de la section du domaine de divergence par le plan de symétrie horizontal.....	245
b) Hauteur du domaine de divergence.....	246
c) Correction de divergence.....	246
3) Fréquences et vitesses de propagation des ondes en fonction du vecteur d'onde.....	248
4) Détermination des coefficients atomiques.....	253
5) Spectre des fréquences de vibration du réseau du fer α	257
6) Chaleur spécifique du fer.....	260
a) Terme de vibrations réticulaires.....	261
b) Terme électronique et magnétique.....	263
CONCLUSION.....	264
BIBLIOGRAPHIE.....	268

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Paramagnétisme nucléaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 janvier 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. JUILLET 1952.

N° D'ORDRE : IMPRIMEUR 6509, ÉDITEUR, 1463. — DÉPÔT LÉGAL : 3° TRIMESTRE 1952.