

50376
1961
40

50376
1961
40

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES
de Sciences Physiques

**Etude Expérimentale
de la diffusion des rayons X
par des cristaux d'antimoine
en dehors
des réflexions sélectives de Bragg**



Président : Monsieur ROIG

Monsieur PEREZ

Monsieur WERTHEIMER

Soutenu à Lille, en 1961, par André HONNART

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur ROIG, qui m'a permis de faire ce travail, qu'il a suivi avec intérêt.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur FOURET, qui m'a accueilli au Laboratoire et dont les conseils, qu'il n'a cessé de me prodiguer, me furent d'une aide très efficace, tant sur le plan théorique que dans le domaine de la technique expérimentale.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur PEREZ et Monsieur le Professeur WERTHEIMER, qui ont accepté de faire partie du Jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le Personnel du Laboratoire, pour son aide dévouée.

INTRODUCTION

Le sujet de ce travail est l'étude de la diffusion des rayons X par des cristaux d'antimoine, le vecteur de diffusion étant dirigé suivant l'axe d'ordre 3.

En première partie, nous dirons comment nous avons obtenu des monocristaux d'antimoine. Nous décrirons le spectromètre et les opérations qui aboutissent à son réglage. Puis, nous définirons théoriquement le facteur de structure et la distance interréticulaire pour le système cristallin rhomboédrique auquel appartient l'antimoine.

La deuxième partie traitera de la détermination du pouvoir diffusant global moyen et des différentes corrections à lui apporter pour obtenir le pouvoir diffusant d'agitation thermique.

Dans une troisième partie, nous évaluerons le pouvoir diffusant du premier ordre à la limite des zones de Brillouin et nous en déduirons les constantes atomiques du cristal d'antimoine.

PREMIERE PARTIE

MONOCRISTAUX ET SPECTROMETRE

—

I. OBTENTION DE MONOCRISTAUX D'ANTIMOINE

L'étude de la diffusion des rayons X par l'antimoine implique la préparation de monocristaux de ce métal.

A. PRINCIPE

Nous réaliserons ces cristaux uniques à partir de l'état liquide, en refroidissant lentement le métal : on utilise un gradient de température, qui provoque la croissance du premier germe cristallin solidifié.

Il faut empêcher la formation de plusieurs germes, ce qui exige :

- une variation uniforme de la température : le four doit être convenablement calorifugé et alimenté sous tension constante ;
- pour le tube et le creuset utilisés, des parois bien propres, exemptes de particules d'oxydes, ne présentant aucune aspérité ou variation brusque de section ;
- l'isolement de l'éprouvette de toute vibration qui, par suite de la surfusion, donnerait naissance à de nouveaux germes cristallins.

B. DESCRIPTION DE L'APPAREIL (Photo 1, 2, 3)

Nous avons adopté un four électrique tubulaire.

L'enroulement est en fil de nichrome, monté sur un support cylindrique en terre réfractaire de 20 cm de long, de 50 mm de diamètre intérieur et recouvert d'un ciment silico-alumineux. Une épaisseur de 7 cm de laine de verre assure l'isolement thermique de l'ensemble (Fig.1).

Le circuit d'alimentation, maintenu sous une tension stabilisée de 220 volts, comprend, disposés en série avec le four, deux rhéostats de 23Ω , un ampèremètre, deux fusibles et un interrupteur (Fig.2).

Pour obtenir le gradient de température, le four peut se déplacer horizontalement à une vitesse très faible, nécessairement inférieure à la vitesse de cristallisation et assez réduite pour que la chaleur de solidification soit dissipée par conductibilité : 5 mm/heure. L'entraînement est commandé par une vis mère, reliée à un moteur par l'intermédiaire d'un système variateur de vitesse à engrenages. Le four roule sur deux rails rigides, solidaires d'un bâti, de façon à éviter toute vibration parasite (Fig. 1).

Un couple thermo-électrique chromel-alumel repère la température θ ; il fournit $40 \mu V$ par degré et est relié à un millivoltmètre qui enregistre la courbe $\theta = f(\text{temps})$ (Fig.3). Le point de fusion de l'antimoine étant de $630,5^\circ C$, le four sera maintenu durant l'opération à la température de $650^\circ C$, atteinte pour un courant d'intensité $I = 3,4 A$.

Un creuset en graphite silié contient le métal. Il se trouve à l'intérieur d'un tube de silice fixe, coaxial au four mobile, fermé d'un côté par un bouchon rodé, comportant l'enveloppe du thermocouple ; à l'autre extrémité, un robinet à trois voies permet de faire le vide, puis le remplissage d'Argon, pour éviter l'oxydation (Fig. 1).

C. DECOURAGE ET POLISSAGE

L'antimoine présente deux faces de clivage dont les indices dans le réseau rhomboédrique sont (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

L'échantillon obtenu comporte plusieurs cristaux. Pour le découper, on le refroidit à la température de l'azote liquide, de façon à le rendre plus dur et éviter ainsi sa déformation, et on le clive avec un ciseau.

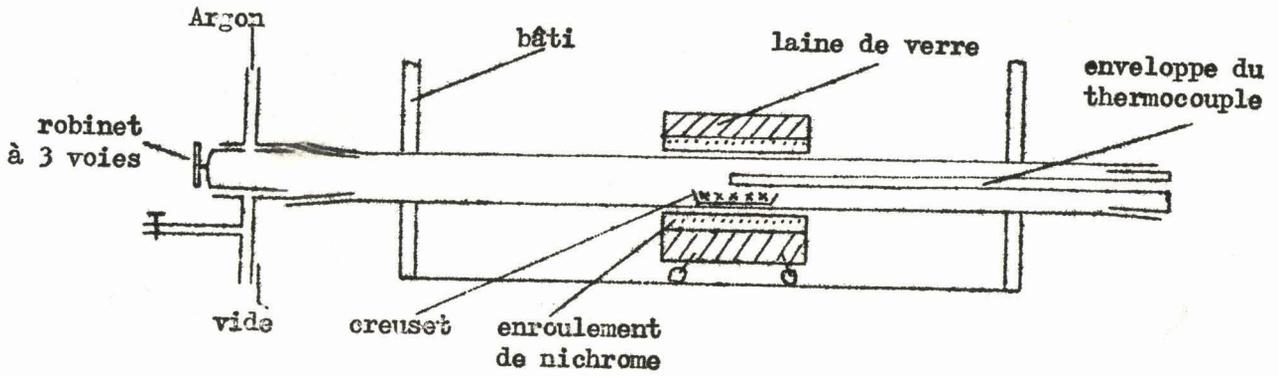


Fig. 1

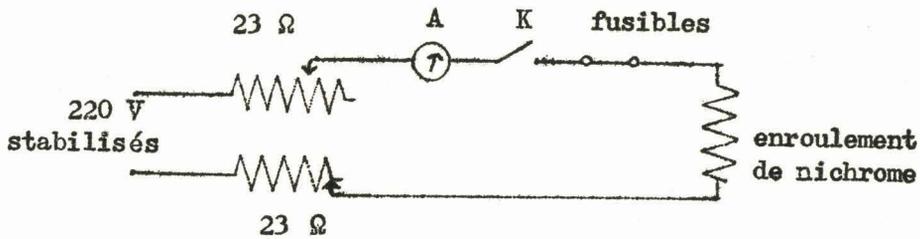


Fig. 2

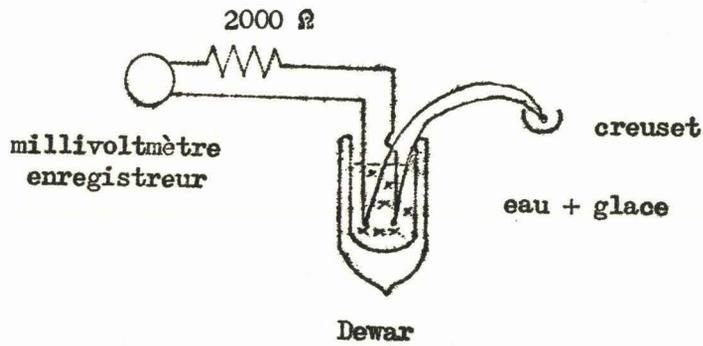


Fig. 3



Pour quelques cristaux, on a essayé de les polir chimiquement à l'aide de l'un des mélanges suivants proposés par Wernick-Hobstetter-Lovell (6) :

HF	NO ₃ H	CH ₃ COOH	Durée
1	3	12	5-10'
1	3	6	5-10'
1	5	12	5-10'
2	5	6	1' (émanation gazeuse)

Mais on a préféré utiliser, pour les expériences, des cristaux fraîchement clivés seulement, donnant des raies de diffraction convenables.

II. APPAREILLAGE ET REGLAGES

A. DESCRIPTION DE L'APPAREIL (Fig.4)(Photo. 4)

Le spectromètre qui nous a permis d'étudier la diffusion des rayons X par l'antimoine, est un appareil Beaudouin, qui se compose d'un

- .tube à rayons X démontable
- .monochromateur
- .système de fentes réglables
- .porte-cristal tournant autour d'un axe c
- .récepteur (photomultiplicateur ou chambre d'ionisation).

a. Le tube

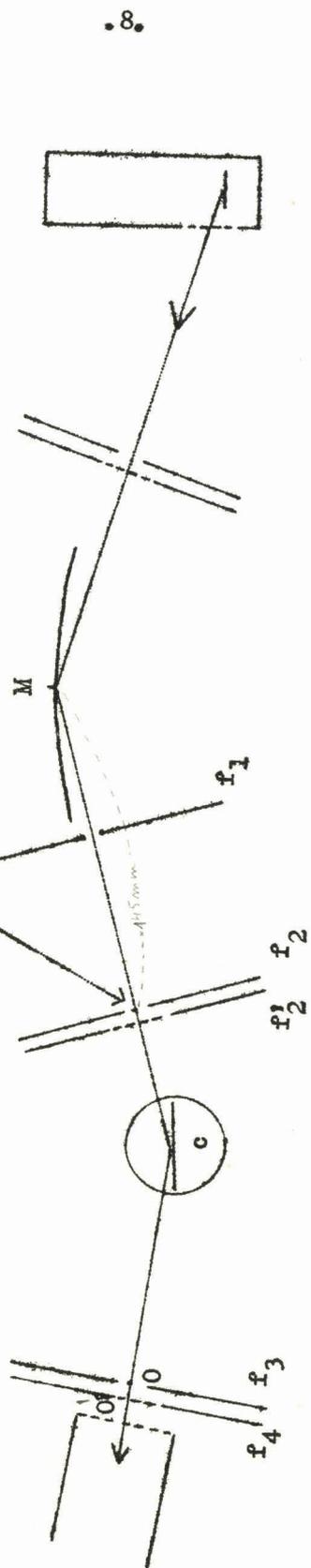
Le tube à anticathode de Molybdène, excité par une tension de 30 kV, émet un faisceau divergent, non monochromatique, qui comprend :

- .le doublet $\text{Mo K}\alpha_1 = 0,7076 \text{ \AA}$ - $\text{Mo K}\alpha_2 = 0,7119 \text{ \AA}$
de longueur d'onde moyenne $\lambda = 0,710 \text{ \AA}$
- .les radiations $\text{K}\beta = 0,63 \text{ \AA}$
- .un fond continu, limité du côté des courtes longueurs d'onde.

b. Le monochromateur

Constitué par une lame de quartz courbée, le monochromateur réfléchit sélectivement le doublet $\text{Mo K}\alpha_1$ $\text{Mo K}\alpha_2$, mais aussi les radiations de fond continu correspondant aux harmoniques ($\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda}{3}$, etc...) de la longueur d'onde moyenne du doublet $\text{MoK}\alpha$.

focalisation : F



Chambre d'ionisation Porte-cristal Monochromateur Tube à RX

Fig. 4



Cependant, la tension d'excitation utilisée (30 kV) est insuffisante pour donner naissance à ces harmoniques, de sorte que nous pouvons affirmer que nos mesures ont été effectuées avec un rayonnement monochromatique.

c. Les fentes

A la sortie du monochromateur, une fente f_1 en plomb antimonié, de 1,05 mm d'ouverture, limite le faisceau en largeur ; elle se trouve à 115,1 mm de l'axe c du spectromètre.

Une deuxième fente f_2 , réglable, placée là où s'effectue la focalisation, évite la diffusion parasite par l'air et arrête les rayons diffusés par les lèvres de f_1 ; elle se trouve à 46 mm de c et a 0,3 mm de largeur. (et $f_2 = 415 \text{ mm}$)

Tout contre f_2 , une fente f'_2 , de 2,4 mm de hauteur, détermine la divergence verticale du faisceau.

d. Le porte-cristal

Amovible, il est centré sur l'axe c du plateau circulaire orientable du spectromètre.

e. Chambre d'ionisation

Mobile autour du même axe vertical c , elle reçoit le faisceau diffusé. Elle est remplie d'Argon et le courant d'ionisation produit (10^{-9} à 10^{-15} A) est amplifié et mesuré à l'aide d'une lampe électromètre, reliée à un galvanomètre enregistreur.

Deux verniers, solidaires l'un du plateau sur lequel est centré le porte-cristal, l'autre de la chambre d'ionisation, permettent de repérer respectivement leurs positions à la minute près ; la lecture se fait grâce à une lunette.

A l'entrée de la chambre, une double fente réglable (f_3-f_4) définit le faisceau diffusé : f_3 en largeur, à 119 mm de c ; f_4 en hauteur, à 120 mm de cet axe c .

B. REGLAGES PRELIMINAIRES

A partir d'une source rectiligne et verticale, uniformément éclairée, il s'agit d'obtenir, à la sortie du monochromateur, un faisceau horizontal, se focalisant suivant une raie verticale homogène et dont le rayon moyen passe par l'axe c du spectromètre.

D'autre part, il faut que la face plane du monocristal assujetti sur le porte-cristal soit dans un plan vertical passant aussi par cet axe c .

Ces réglages se contrôlent à l'aide de petits écrans fluorescents, placés sur le trajet du faisceau.

a. Horizontalité du rayon moyen du faisceau convergent incident :

Un trusquin nous permet d'amener, dans un même plan horizontal, les centres des différentes parties réglables en hauteur de l'appareil.

b. Source :

En vissant plus ou moins le canon du tube, c'est-à-dire en réglant la distance anticathode-filament, ainsi que la verticalité de ce dernier, et, d'autre part, en choisissant une valeur convenable de polarisation de cathode, il est possible d'obtenir une source de luminescence uniforme.

Cependant, celle-ci présente, à l'écran fluorescent, en projection conique à travers un petit trou, une section non filiforme, sensiblement carrée. Or, l'optique géométrique du monochromateur exige une source rectiligne verticale, c'est-à-dire parallèle aux génératrices de la lame courbe. Ainsi, apparaît un défaut notable, lié aux caractéristiques mêmes du tube à rayons X Beaudouin ; il nous laisse déjà prévoir, pour la raie focale, une structure manquant d'homogénéité.

c. Raie focale :

Le monochromateur étant centré et calé sur son support mobile, on le fait tourner lentement à l'aide d'une vis micrométrique, jusqu'à l'apparition de la raie focale. Celle-ci présente une structure striée, imperfection liée à la non linéarité de la tache-source, mais aussi à la courbure non uniforme de la lame du monochromateur et à la qualité du cristal de quartz la constituant.

En conséquence, un système de fentes réglables, placées en avant du monochromateur, permet d'une part d'arrêter les rayons qui ne rencontrent pas la lame, d'autre part de sectionner la raie focale primitive de façon à ne conserver que la partie la plus homogène possible. On procède par tâtonnements et, pour une fente d'entrée f_3 très fine (0,04 mm), on enregistre le courant d'ionisation correspondant à l'énergie du faisceau incident en fonction de la position angulaire du photomultiplicateur : Courbes (A) et (B).

d. Mise en place du cristal :

La face plane du cristal étudié doit être placée le plus exactement possible dans le plan du porte-cristal.

En saillie par rapport à ce plan, on cale l'échantillon cristallin avec de la cire molle dans le trou prévu à cet effet ; puis, on applique, contre la face choisie du cristal, une lame de verre parfaitement dressée et l'on appuie délicatement de façon à la mettre en coïncidence avec le plan du porte-cristal.

Dans le cas de la calcite, l'obtention de franges permet de contrôler la précision atteinte : l'interfrange i étant sensiblement égal à 1 mm, l'angle $A = \frac{\lambda}{2i}$ entre les deux plans est d'environ 1'.

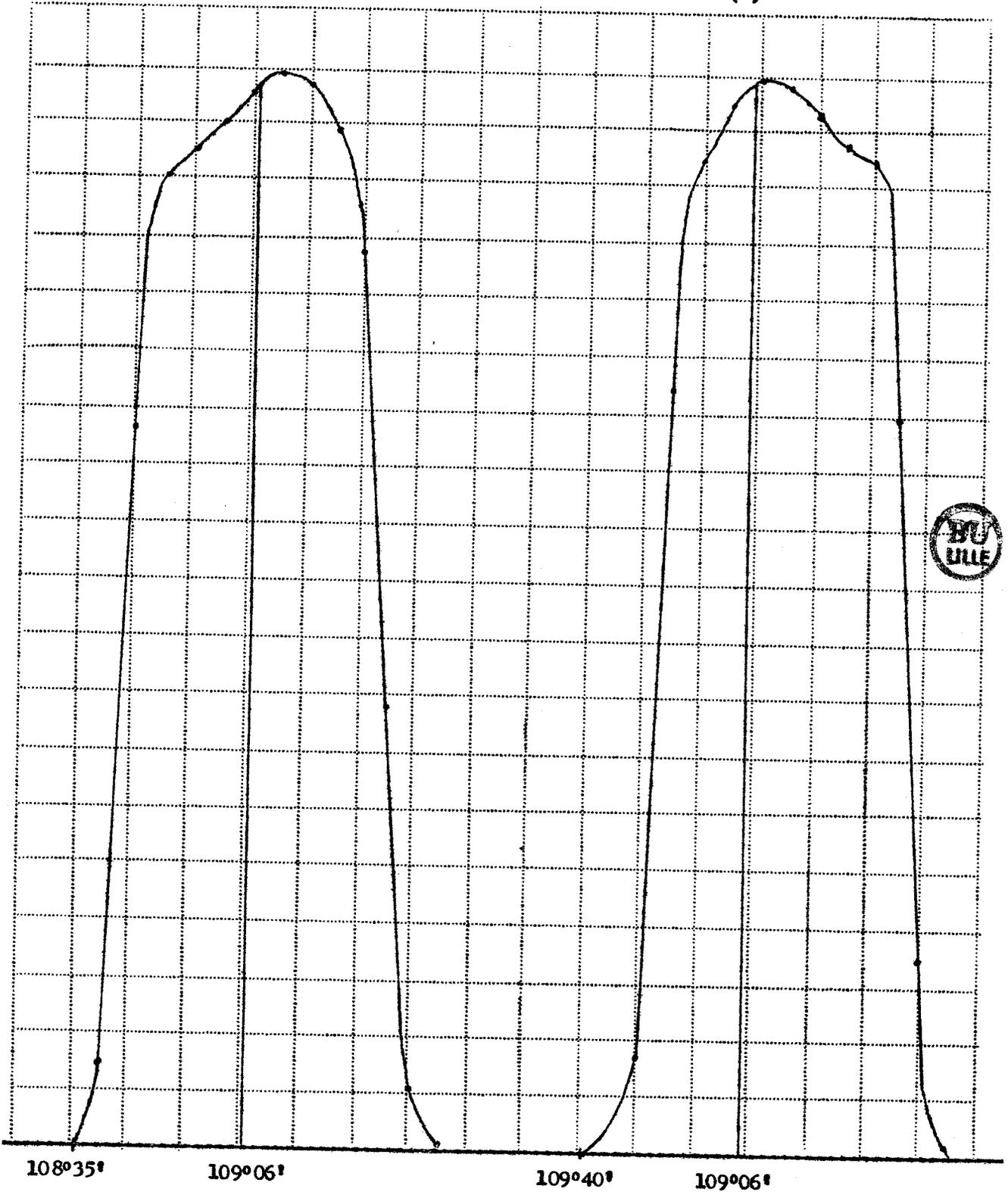
e. Centrage du porte-cristal :

Il est assuré par trois vis à 120° l'une de l'autre, qui font saillie dans une rainure circulaire, d'axe c , et où vient s'emboîter le porte-cristal. Sur la face plane de celui-ci et sensiblement en coïncidence avec c , on grave un petit trait dont on vise la section avec une

Faisceau incident ($f_3 = 0,04$ mm)

(A)

(B)



lunette d'axe vertical ; puis on règle les trois vis jusqu'à ce que l'image tourne sur elle-même quand on fait tourner le porte-cristal.

f. Centrage du rayon moyen du faisceau incident :

1. Un premier réglage approché utilise un écran fluorescent placé sur le porte-cristal et marqué d'un petit trait vertical qui matérialise l'axe c : la médiane de la section du faisceau incident par cet écran doit rester confondue avec le trait tracé, quelle que soit la position angulaire du porte-cristal autour de c .
Sinon, pour le réaliser, on tourne l'ensemble tube-monochromateur.

2. Le réglage précis s'effectue en repérant les réflexions sélectives du faisceau incident sur un cristal de structure connue, dont on a calculé en particulier les angles de Bragg $\theta_1, \theta_2, \dots$ pour la raie K_α du Molybdène.

Nous avons choisi la Calcite.

Ce cristal étant mis en place, nous déterminons successivement, pour chaque ordre :

- le zéro du cristal, c'est-à-dire la position angulaire du porte-cristal pour laquelle le rayon moyen est dans son plan ;
- le zéro du récepteur (photomultiplicateur ou chambre d'ionisation), c'est-à-dire la position angulaire pour laquelle le rayon moyen passe par le centre O de la fente d'entrée f_3 .

3. Résultats pour la Calcite : Nous avons utilisé une fente f_3 très fine (0,04 mm) et comme récepteur le photomultiplicateur.

Faisceau direct : la courbe (B), tracée précédemment, est planimétrée : elle nous donne la position angulaire du photomultiplicateur qui reçoit le rayon moyen du faisceau incident, soit :

$$\alpha = 109^\circ 06'.$$

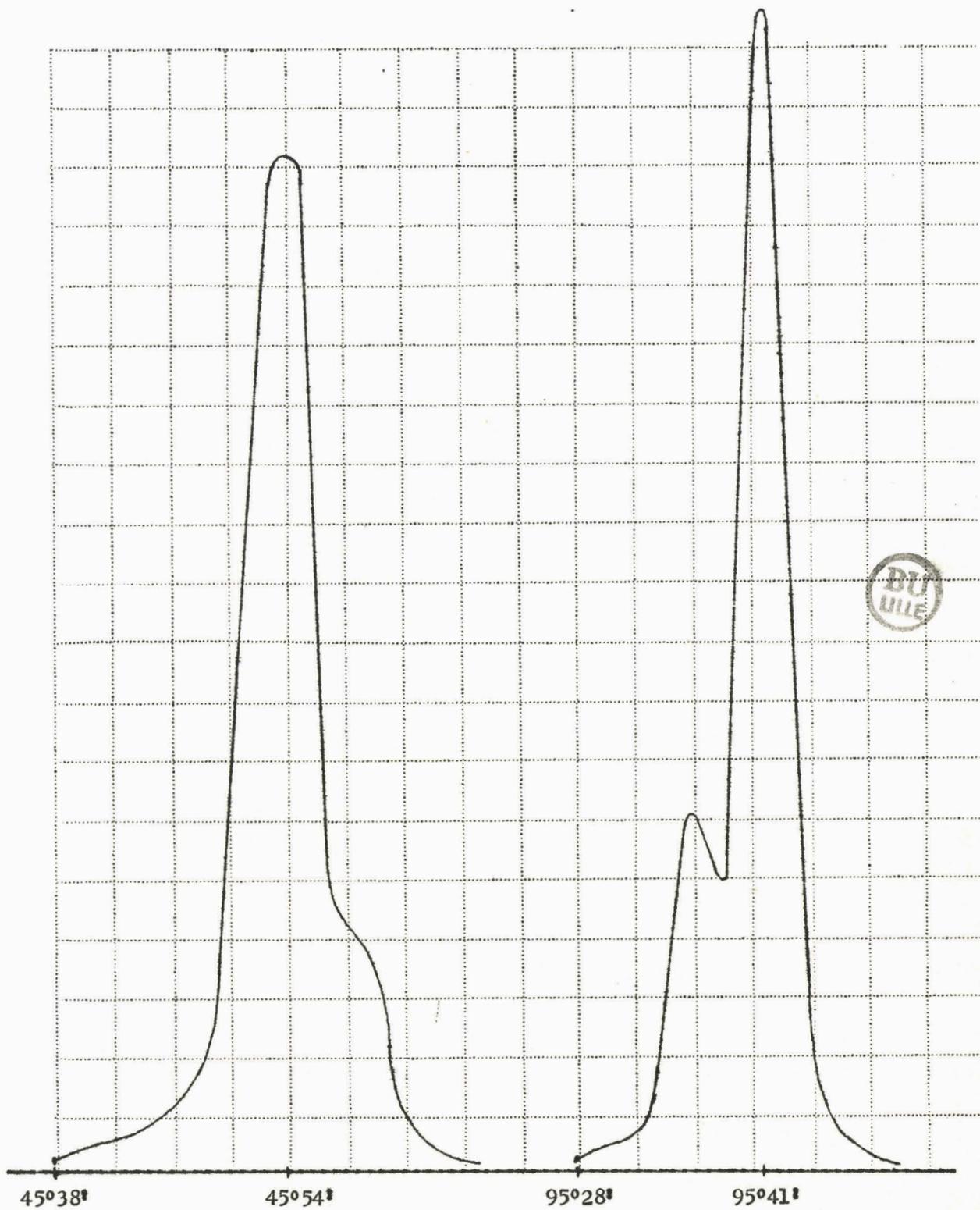
Faisceau diffusé : le photomultiplicateur étant placé à la position $\beta_1 = \alpha - 2\theta_1$, nous enregistrons le courant obtenu en fonction de l'angle de rotation du porte-cristal : nous observons la réflexion sélective d'ordre 1 (maximum d'intensité) pour une certaine valeur angulaire δ_1 .

Calcite : 1er ordre.

(I)

Rot. Calcite

Rot. PM

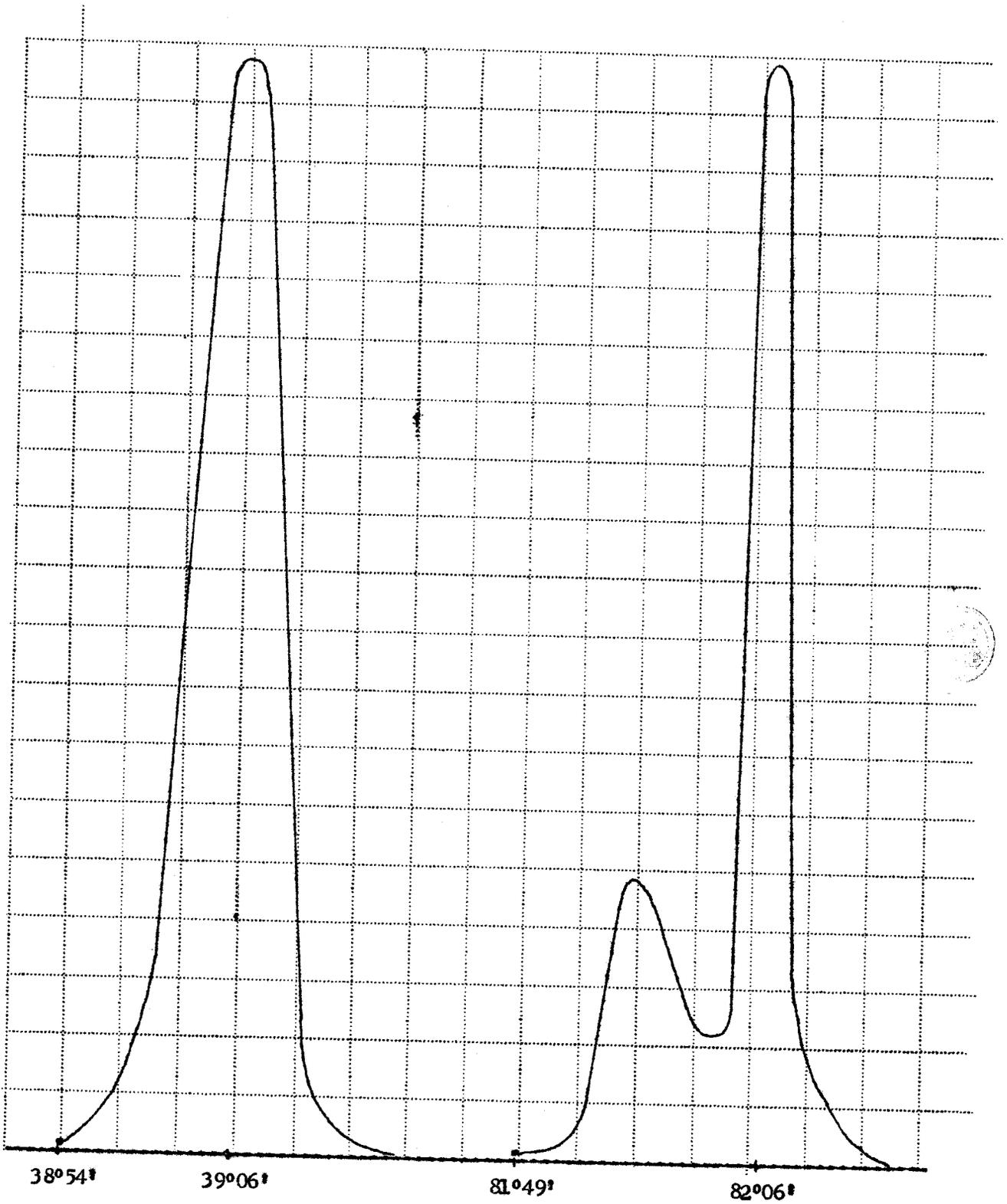


Calcite : 2e ordre

(II)

Rot. Calcite

Rot. PM



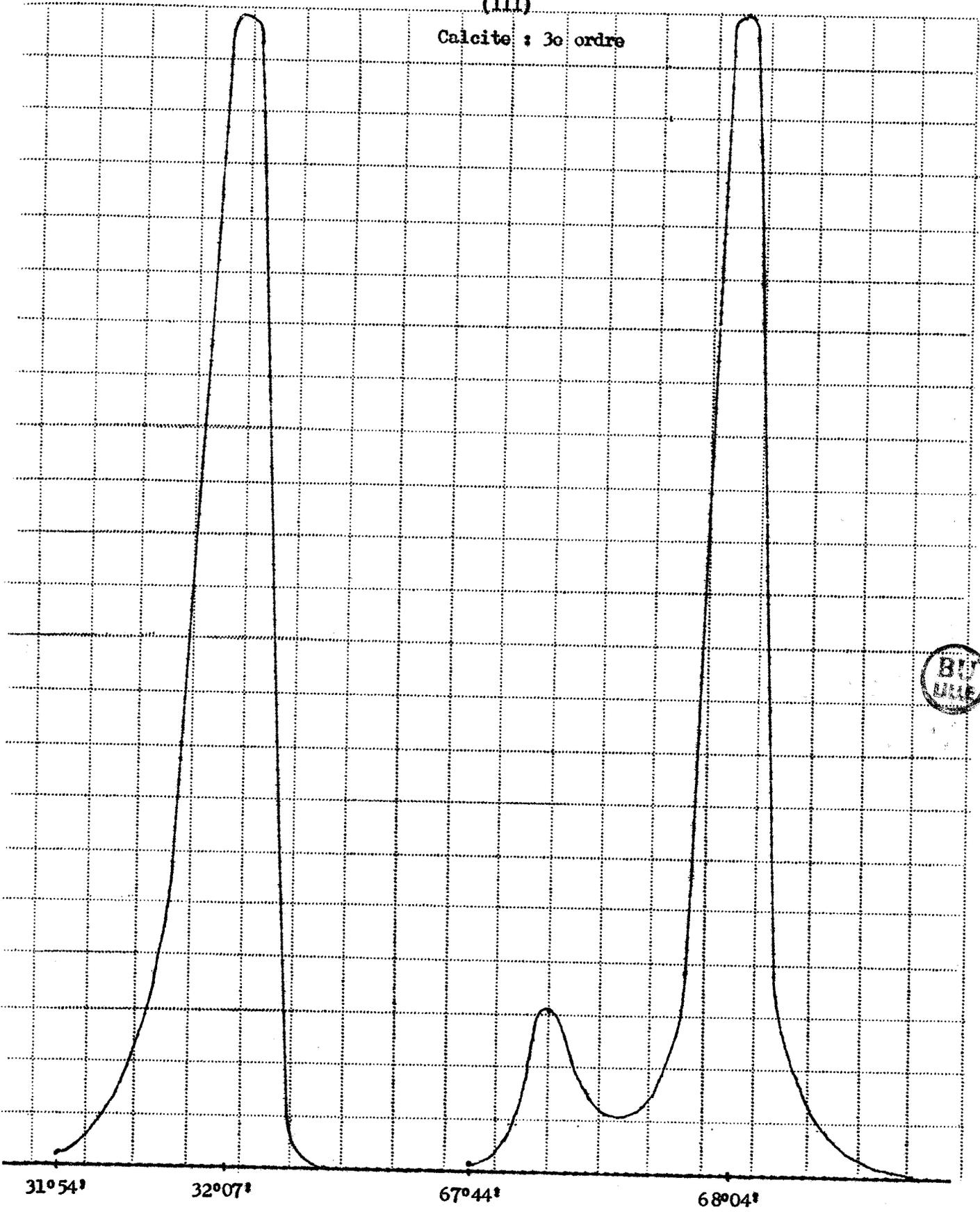
Rot. Calcite

.16.

Rot. PM

(III)

Calcite : 3e ordre

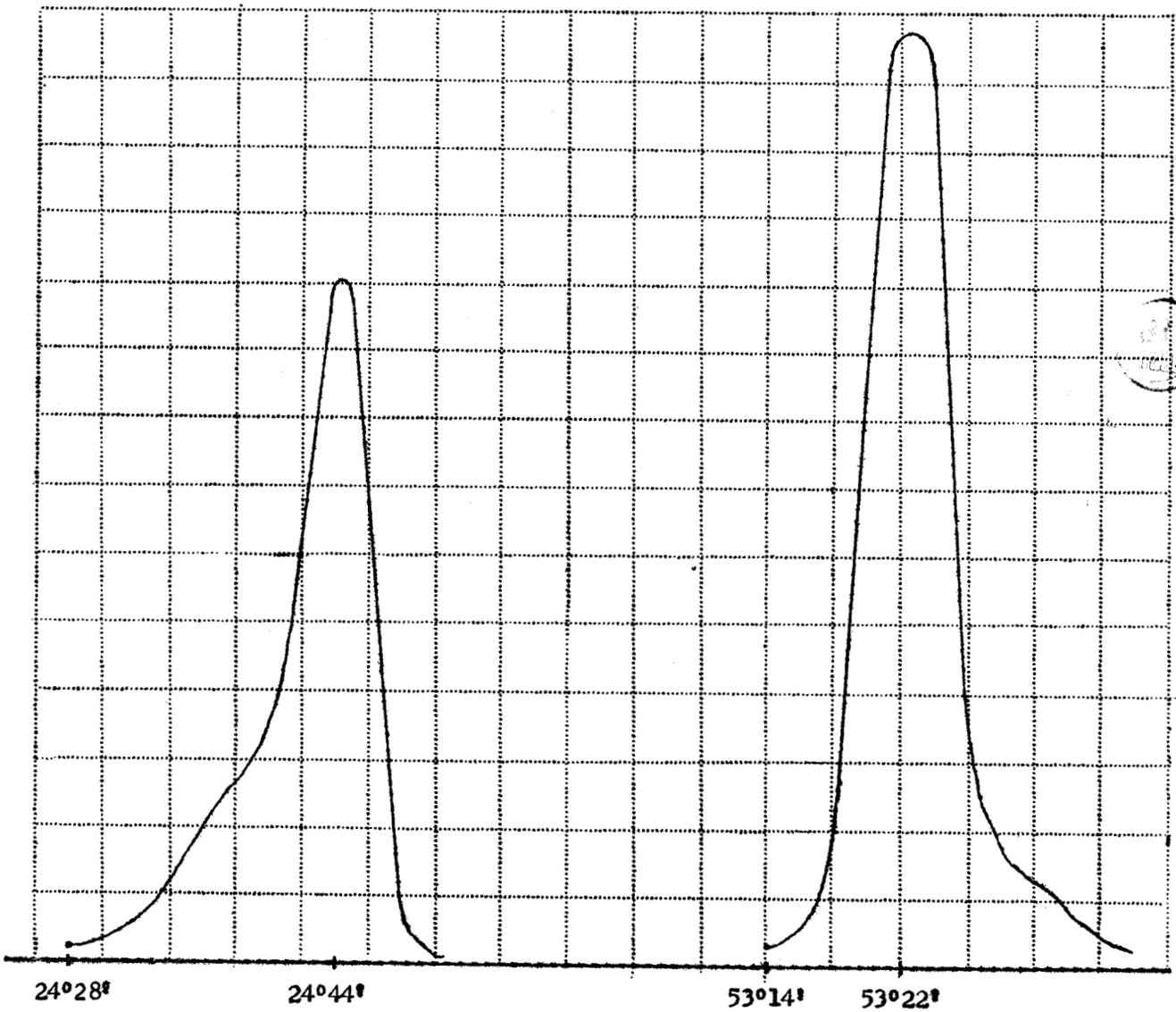


Calcite : 4e ordre

(IV)

Rot. Calcite

Rot. PM



Le porte-cristal étant maintenant fixé en α_1 , la rotation du photomultiplicateur conduit à un maximum d'intensité pour l'angle β'_1 . De ces mesures expérimentales, il est alors possible de déduire la valeur θ'_1 de l'angle que fait le rayon incident avec le plan du cristal pour la réflexion sélective du premier ordre : si le centrage est correct, cet angle θ'_1 mesuré doit être égal à l'angle θ_1 théorique. Ainsi, la différence $|\beta_1 - \beta'_1|$ ou $|\theta_1 - \theta'_1|$ nous montre le décentrage du rayon moyen du faisceau par rapport à l'axe c du spectromètre.

Nous opérons de façon analogue pour chaque ordre, et, s'il y a lieu, c'est-à-dire si les différences angulaires dépassent 2 minutes, on parfait le centrage en modifiant la position du tube.

Pour chaque ordre, les zéros respectifs du photomultiplicateur et du cristal s'écrivent donc :

$$\begin{array}{l} \beta'_1 + 2 \theta_1 \quad ; \quad \beta'_2 + 2 \theta_2, \dots\dots\dots, \text{ (pour le photomultipli-} \\ \hspace{15em} \text{cateur)} \\ \alpha_1 + \theta_1 \quad ; \quad \alpha_2 + \theta_2 \quad , \dots\dots\dots, \text{ (pour le cristal).} \end{array}$$

Les courbes (I), (II), (III) et (IV) rassemblent les résultats pour le cristal de Calcite. Elles nous montrent, d'une part que le rayon moyen du faisceau passe par l'axe c , d'autre part que la face plane du cristal étudié se trouve bien dans un plan vertical passant aussi par cet axe ; la précision obtenue atteint environ la minute: Tableau I.

4. Résultats pour l'antimoine : pour vérifier si la mise en place et les raies de diffraction de ce cristal s'avèrent convenables, on repère les réflexions sélectives et on détermine ses zéros, en opérant comme pour la Calcite : nous avons obtenu les courbes (V), (VI), (VII), (VIII) et (IX), qui montrent que les résultats sont concordants : Tableau II.

Calcite

n	1	2	3	4
Valeurs théoriques β_1	95°41'	82°05'	68°04'	53°22'
Valeurs expérimentales β'_1	95°41'	82°06'	68°04'	53°22'

TABLEAU I



n	1	2	3	4	5
Valeurs théoriques β_1	98°15'	87°18'	76°09'	64°39'	52°40'
Valeurs expérimentales β'_1	98°15'	87°16'	76°10'	64°37'	52°40'

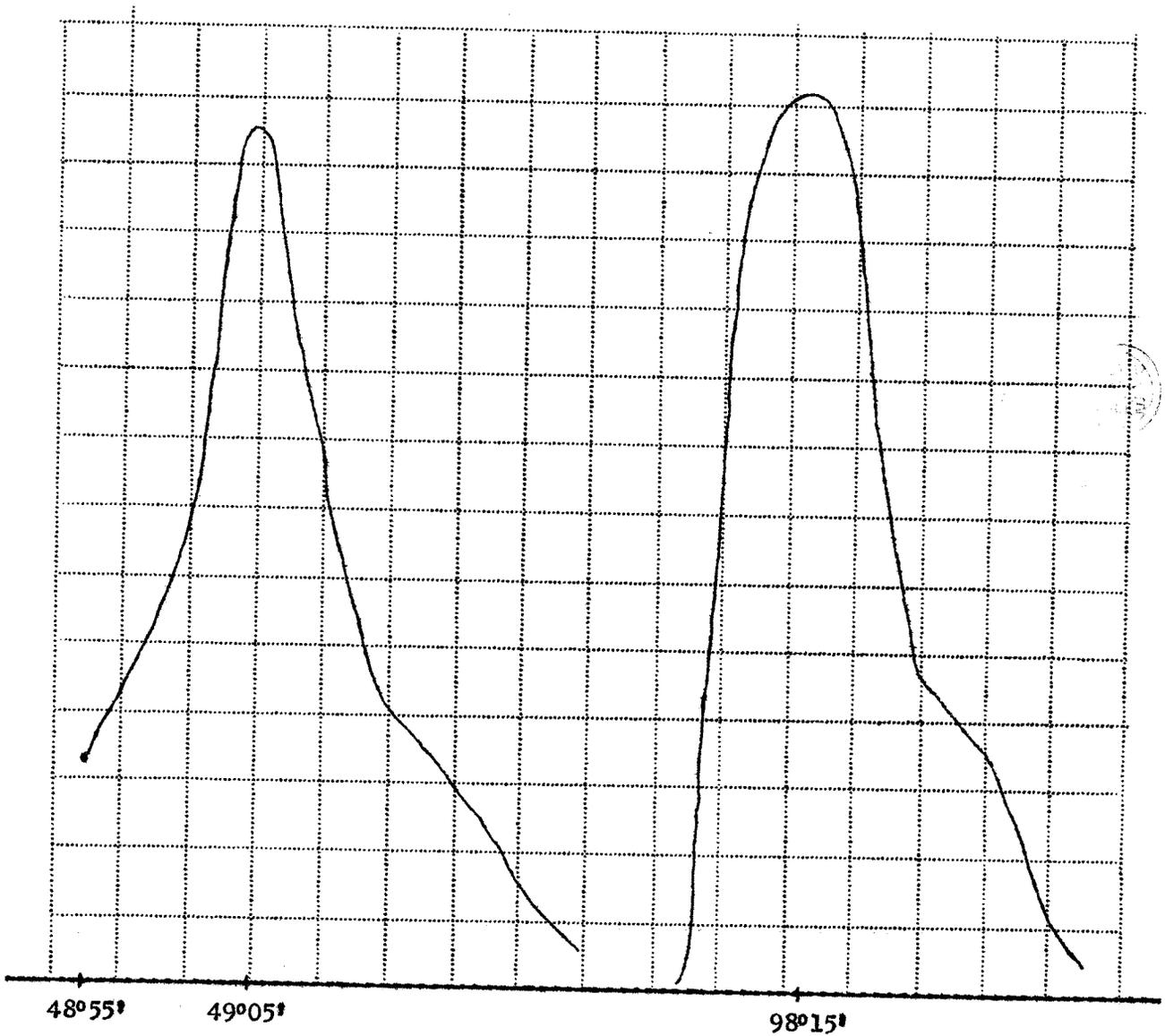
TABLEAU II

Antimoine : 1er ordre

(v)

Rot. Sb

Rot. PM



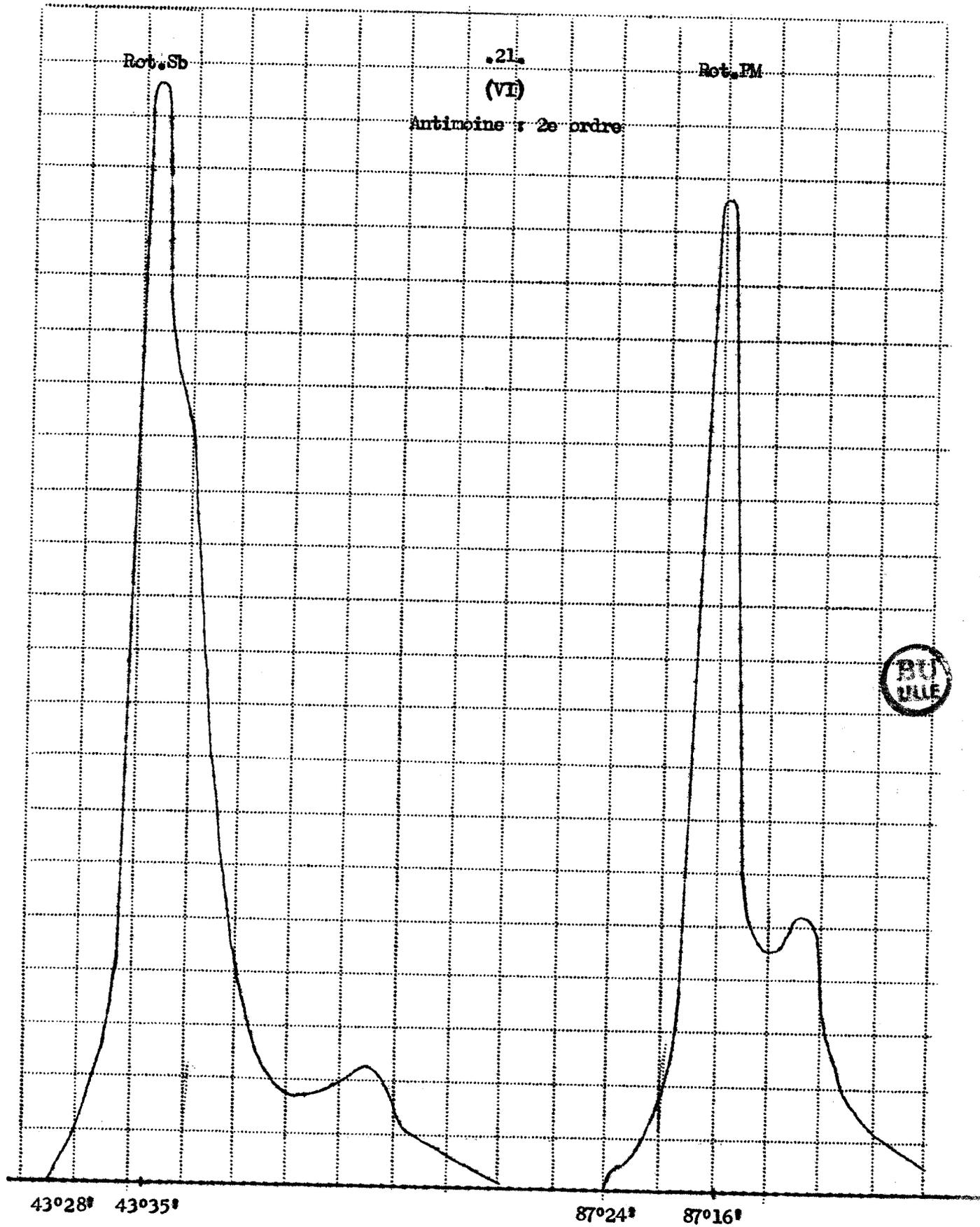
Rot. Sb

.21

Rot. PM

(VI)

Antimoine : 2e ordre



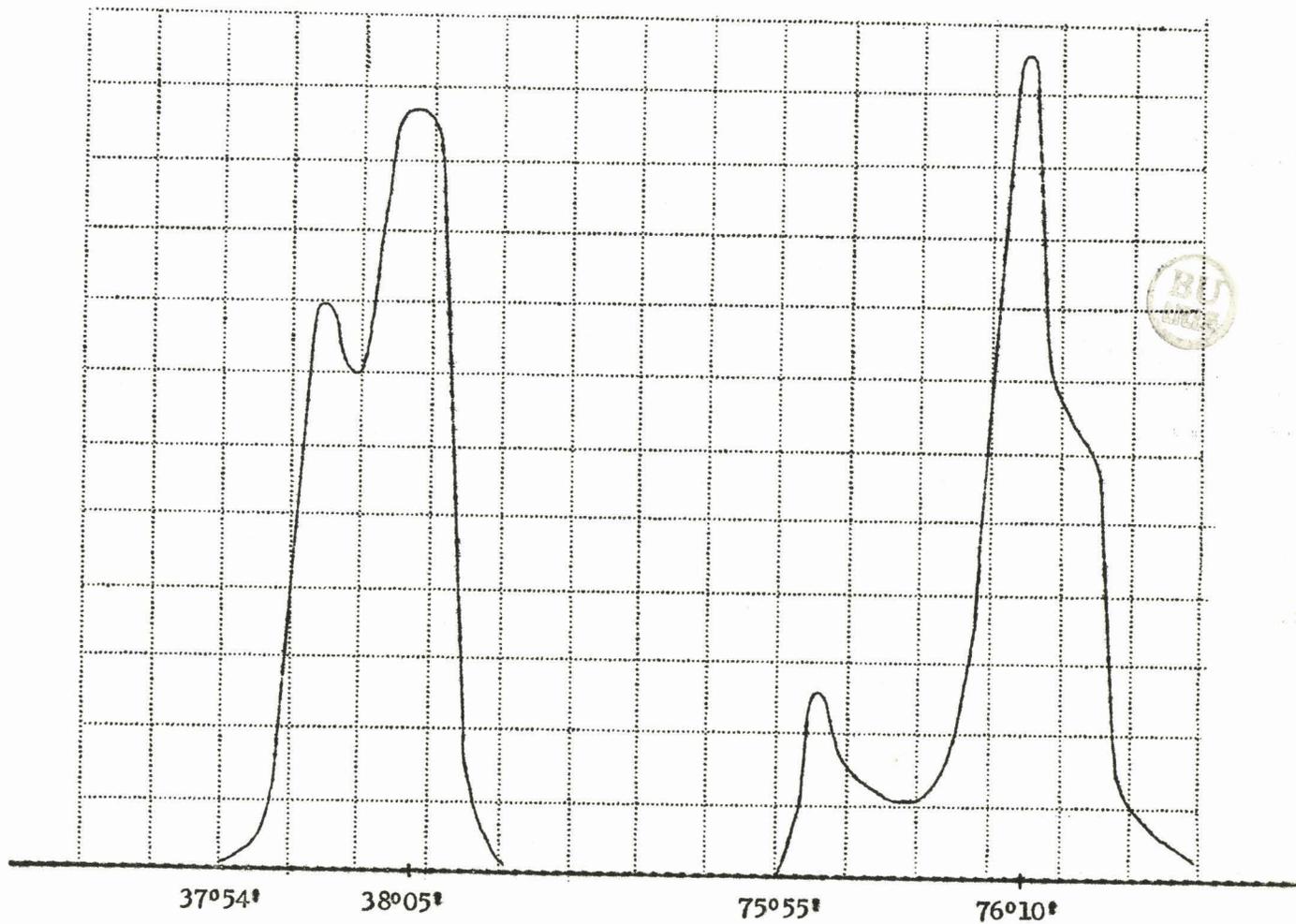
BU
FILE

Antimoine : 3e ordre

(VII)

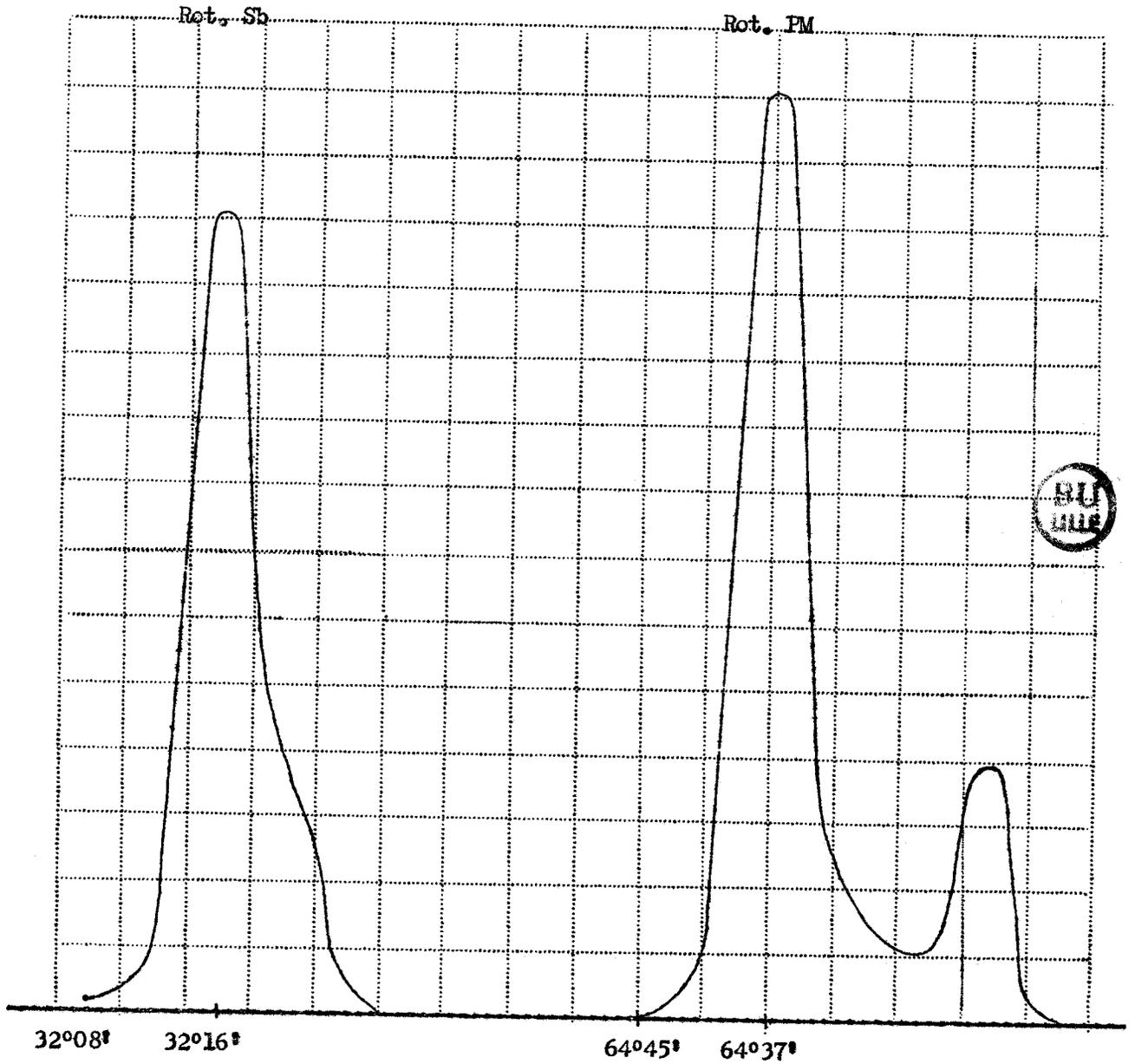
Rot. Sb

Rot. Pb



Antimoine : 4e ordre

(VIII)

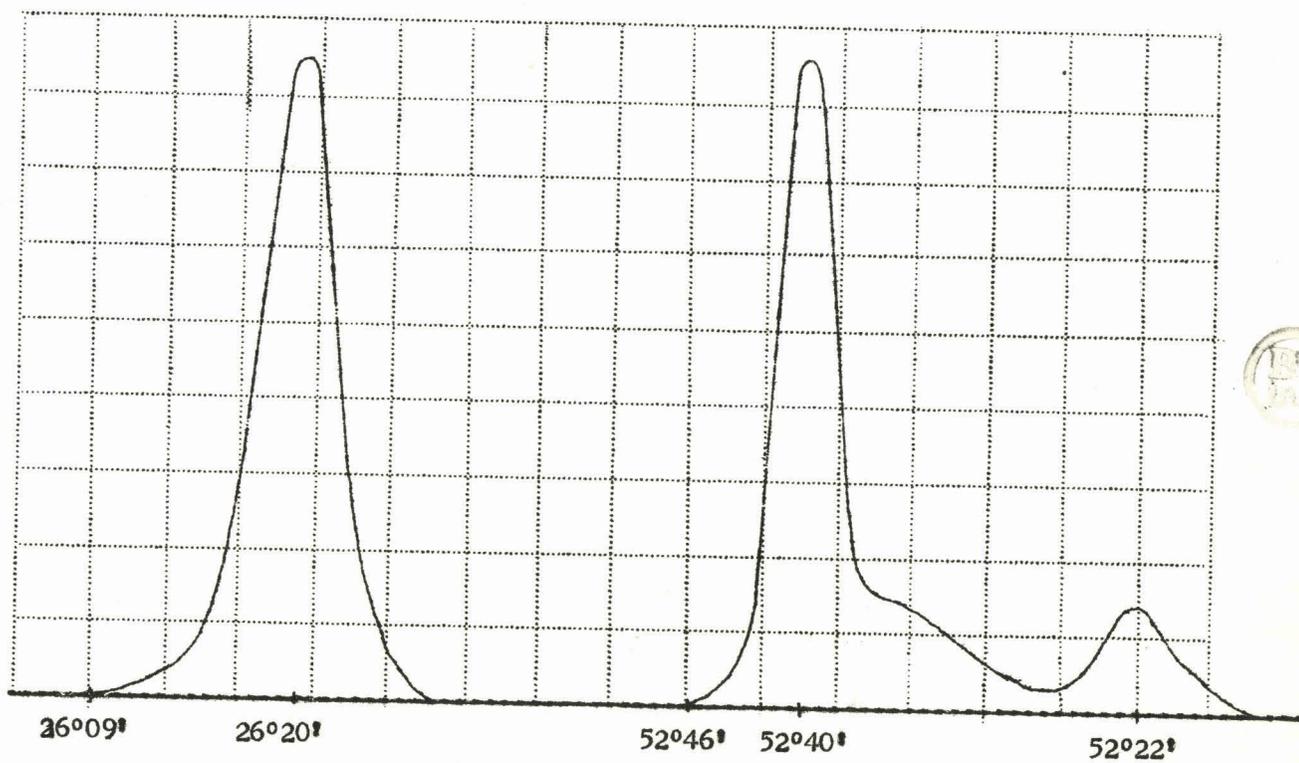


Antimoine : 5e ordre

(IX)

Rot. Sb

Rot. PM



III. LE SYSTEME CRISTALLIN RHOMBOEDRIQUE

L'antimoine appartient au système rhomboédrique caractérisé par un axe de rotation d'ordre 3.

A. RESEAU DIRECT

La maille primitive la plus simple est construite sur trois vecteurs égaux $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, faisant entre eux des angles égaux (Fig. 5) :

$$(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = (\vec{a}_2, \vec{a}_3) = (\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \alpha = 57^\circ 6,5'$$

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a = 4,4976 \text{ \AA} \quad (17)$$

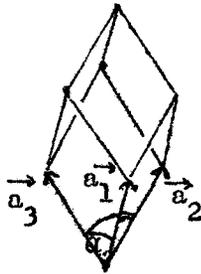
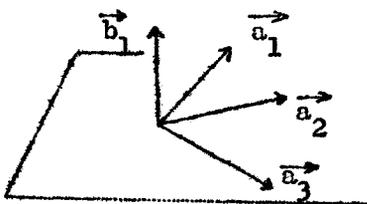


Fig. 5

B. RESEAU RECIPROQUE

C'est le réseau de points bâti sur les vecteurs $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ tels que :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \begin{cases} = 0 & \text{si } i \neq j \\ = 1 & \text{si } i = j \end{cases}$$



Le vecteur \vec{b}_1 est perpendiculaire au plan formé par \vec{a}_2 et \vec{a}_3 (Fig. 6) et a pour intensité :

$$|\vec{b}_1| = \frac{1}{a \cdot \cos(\vec{a}_1, \vec{b}_1)}$$

Fig. 6

De même, les vecteurs \vec{b}_2 et \vec{b}_3 sont respectivement perpendiculaires aux plans $(\vec{a}_1 \vec{a}_3)$ et $(\vec{a}_1 \vec{a}_2)$ et ont pour longueur :

$$|\vec{b}_2| = \frac{1}{a \cdot \cos(\vec{a}_2, \vec{b}_2)}$$

$$|\vec{b}_3| = \frac{1}{a \cdot \cos(\vec{a}_3, \vec{b}_3)}$$

C. DISTANCE INTER-RETICULAIRE

Un vecteur $\vec{M} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$ du réseau réciproque définit un ensemble de plans réticulaires, parallèles, d'équidistance d_{hkl} telle que :

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{|\vec{M}|^2}$$

Il suffit donc de déterminer les vecteurs $\vec{b}_1 \vec{b}_2 \vec{b}_3$. Considérons un trièdre trirectangle Oxyz, Oz étant selon l'axe d'ordre 3 et zOx contenant \vec{a}_2 ; soit θ l'angle (\vec{a}_2, Oz) . Il vient (Fig. 7 et 8) :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} \sin \theta \\ \frac{a\sqrt{3}}{2} \sin \theta \\ a \cos \theta \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a \sin \theta \\ 0 \\ a \cos \theta \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} \sin \theta \\ -\frac{a\sqrt{3}}{2} \sin \theta \\ a \cos \theta \end{pmatrix}$$

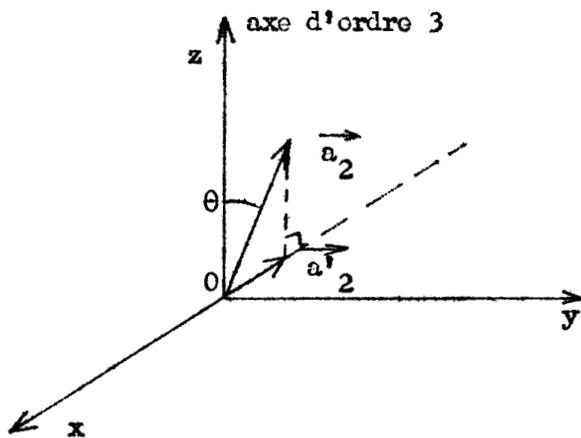


Fig. 7

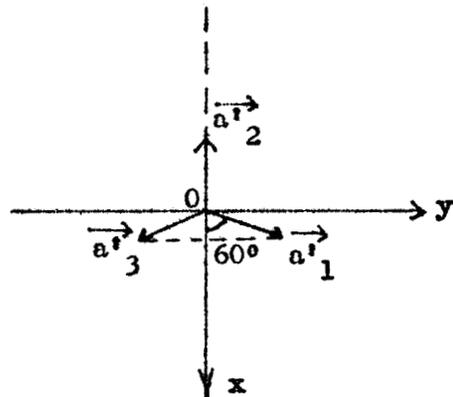


Fig. 8

Par définition du réseau réciproque, nous avons :

$$\begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{pmatrix} = I \quad (1)$$

où : $(a)(b) = I$, I étant la matrice unité

et : $(b) = (a)^{-1}$.

Déterminons la matrice inverse de (a) ; nous obtenons :

$$(b) = \frac{1}{3 a \sin \theta} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & \operatorname{tg} \theta \\ -2 & 0 & \operatorname{tg} \theta \\ 1 & -\sqrt{3} & \operatorname{tg} \theta \end{pmatrix} \quad (2)$$

La relation entre les angles θ et α s'écrivant :

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2 \cos \alpha = -\frac{a^2}{2} \sin^2 \theta + a^2 \cos^2 \theta$$

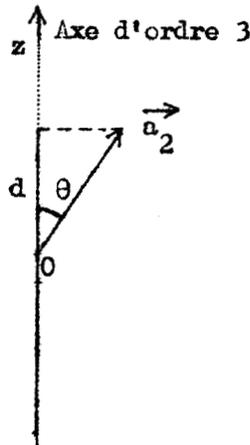
$$\text{soit : } \cos \alpha = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3)$$

nous déduisons des équations (1), (2) et (3) :

$$d_{hk}^2 = \frac{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}{(h^2 + k^2 + \ell^2) \sin^2 \alpha + 2 \cos \alpha (hk + h\ell + k\ell) (\cos \alpha - 1)}$$

Et pour les plans (111), on vérifie que l'on a bien, compte tenu de (3) :

$$d_{111}^2 = \frac{a^2 (1 + 2 \cos \alpha)}{3} = a^2 \cos^2 \theta.$$



D. VECTEUR DE DIFFUSION ET POLE DE DIFFUSION (Fig. 9)

Envisageons les ondes diffusées par deux atomes 0 et J, et soit 2φ l'angle de diffusion.

Les vecteurs unitaires \vec{u} et \vec{u}' représentant respectivement la direction du rayonnement incident et celle du rayonnement diffusé, on définit le vecteur \vec{X} , appelé vecteur de diffusion, de direction $(\vec{u}' - \vec{u})$, de module $|\vec{X}| = \frac{2 \sin \varphi}{\lambda}$; son origine est en I, point de la direction du rayon incident tel que $\vec{OI} = \frac{\vec{u}}{\lambda}$ (ou $OI = \frac{1}{\lambda}$); son extrémité X telle que $\vec{OX} = \frac{\vec{u}'}{\lambda}$ s'appelle pôle de diffusion.

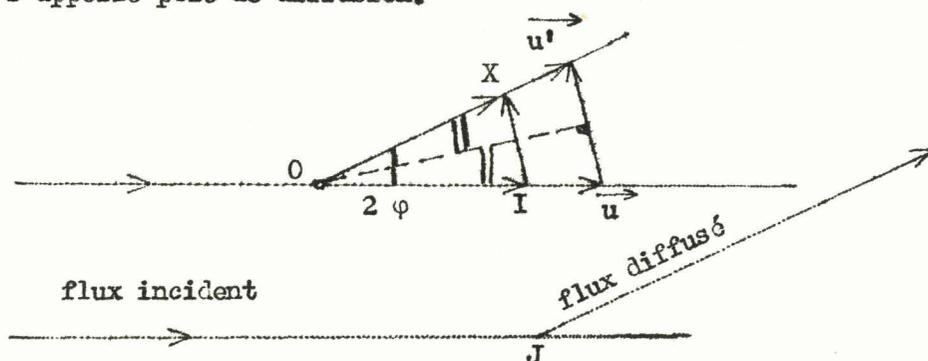


Fig. 9

Dans le réseau réciproque, ce vecteur \vec{X} s'exprime par :

$$\vec{X} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 ;$$

si h, k, l , sont entiers, son extrémité X coïncide alors avec un noeud de ce réseau.

E. FACTEUR DE STRUCTURE

Il est défini par la relation :

$$F = \sum_j f_j e^{2\pi i \vec{X} \cdot \vec{j}}$$

où f_j est le facteur de diffusion atomique, et \vec{j} un vecteur qui définit la position de l'atome j de la maille ; en prenant pour axes les côtés de celle-ci, nous avons donc :

$$\vec{j} = j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3 ;$$

j_1, j_2, j_3 , compris entre 0 et 1, étant les coordonnées numériques des 2 atomes de la maille élémentaire, soit ici :

$$\begin{aligned} &\text{pour } \Lambda (u \ u \ u) && \text{avec } (u = 0,2315) \\ &\Lambda^* (\overline{u} \ \overline{u} \ \overline{u}) \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\vec{X} \vec{j} = j_1 \vec{h} + j_2 \vec{k} + j_3 \vec{l}$$

et en supposant que les deux atomes de la maille aient le même facteur de diffusion f , il vient :

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \left[e^{2\pi i u (h+k+l)} + e^{-2\pi i u (h+k+l)} \right] \\ \text{ou : } F_{hkl} &= 2f \cdot \left[\cos 2\pi u (h+k+l) \right]. \end{aligned}$$

Suivant l'axe d'ordre 3, les indices correspondant au 1er plan réticulaire étant $h = 1, k = 1, l = 1$, si on envisage la réflexion d'ordre n sur ce plan $(1,1,1)$, c'est-à-dire la réflexion sur la famille de plans (n,n,n) , le facteur de structure s'écrira :

$$F_{nnn} = 2f \cdot \cos (6\pi n u)$$

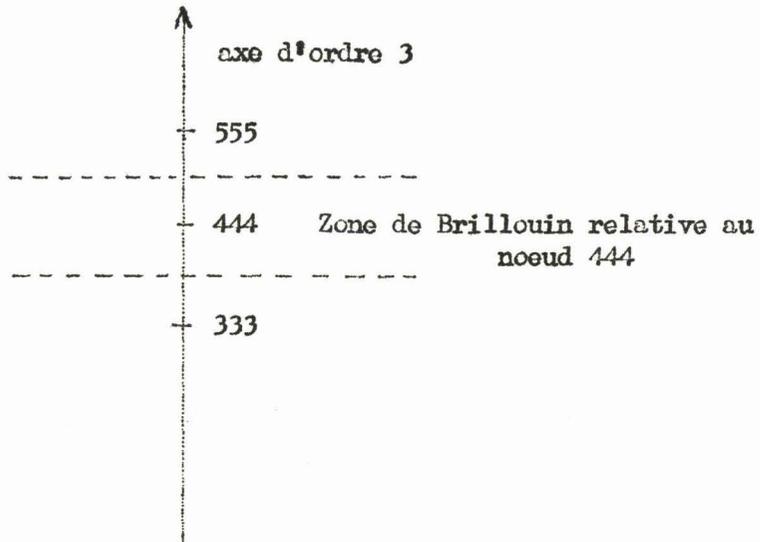
Pour le facteur de diffusion atomique f , nous avons pris les valeurs que donnent les tables (10).

Le Tableau III suivant rassemble les valeurs de $|F|^2$ et de θ pour chaque ordre de réflexion :

n	θ_n	$ F ^2$
1	5° 25' 30"	179
2	10° 54'	414,5
3	16° 28' 40"	242,7
4	22° 13' 20"	8,07
5	28° 12' 47"	143,8

TABLEAU III

L'onde diffusée étant modulée en intensité par le carré F^2 du facteur de structure, l'examen de ce tableau de valeurs nous laisse pressentir une diffusion très faible pour la zone de Brillouin relative au noeud 444 de l'axe de symétrie d'ordre 3 :



DEUXIEME PARTIE

LE POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN
LES DIFFERENTES CORRECTIONS

LAVAL (7) a défini le pouvoir diffusant global moyen P_{gm} comme la fraction p d'énergie diffusée par un électron du cristal, dans un petit angle solide $d\omega$, rapportée à l'énergie w diffusée par un électron libre de Thomson dans les mêmes conditions :

$$P_{gm} = \frac{p}{w}$$

Ce pouvoir diffusant comprend la diffusion Compton et la diffusion thermique, pour lesquelles il a été défini respectivement un pouvoir diffusant Compton P_c et un pouvoir diffusant d'agitation thermique P_a , celui-ci comprenant un pouvoir diffusant du premier ordre P_1 , un pouvoir diffusant du deuxième ordre P_2 et des ordres supérieurs P_3, P_4, \dots

D'autre part, les faisceaux incidents ou diffusés ne sont pas parallèles ; ils ont une ouverture finie autour d'un rayon incident ou diffusé moyen, de sorte qu'à une même photométrie correspondent non un pôle unique de diffusion, mais autant de pôles qu'il y a de couples incident-diffusé. Les valeurs mesurées du pouvoir diffusant global sont donc des valeurs moyennes auxquelles il convient d'apporter :

- a. une correction de divergence conduisant au pouvoir diffusant global vrai : P_{gv} .
- b. une correction d'effet Compton.

I. EVALUATION DU POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN

A. RAPPEL DE LA RELATION THEORIQUE

A partir de la définition de Leval (7) et sous certaines hypothèses valables de sommation, on trouve pour expression du pouvoir diffusant global moyen :

$$P_{gm} = \frac{i_d}{j_o} \cdot \frac{1}{w} \cdot \mu_e \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \frac{d_h d_\ell}{4 h \ell}$$

où :

$\frac{i_d}{j_o}$ est le rapport des intensités des courants d'ionisation proportionnels aux énergies incidentes et diffusées.

w la fraction d'énergie diffusée dans les mêmes conditions par un électron libre de Thomson.

μ_e le coefficient d'absorption par électron, qui vaut : $1,40 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$.

a et b les angles des rayons incidents et diffusés moyens avec la surface du cristal, tels que $a + b = 2 \varphi$: angle de diffusion, avec, ici, $a = b$.

$d\omega = \frac{4 h \ell}{d_h d_\ell}$ l'angle solide définissant l'ouverture du faisceau diffusé admis dans le récepteur :

$$d_h = c0^1 = 120 \text{ mm}$$

$$d_\ell = c0 = 119 \text{ mm}$$

$$2 h = 8,02 \text{ mm}$$

$$2 \ell = 4,00 \text{ mm}$$

(Fig. 4)

Or, par suite de la réflexion sur les plans de la lame de quartz du monochromateur, le faisceau incident issu de ce dernier est polarisé ; on a, d'après J.J.Thomson :

$$W = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\varphi}{1 + \cos^2 2\theta},$$

θ étant l'angle de Bragg pour cette réflexion sur le quartz et 2φ l'angle de diffusion.

Soit, finalement :

$$P_{gm} = \frac{3,102 \cdot 10^6}{1 + 0,95535 \cos^2 2\varphi} \cdot \frac{i_d}{J_0}$$

B. REPARTITION ENERGETIQUE DU FAISCEAU INCIDENT

a. En largeur

Pour une fente d'entrée f_3 très fine (0,04 mm), nous enregistrons le courant en fonction de l'angle de rotation de la chambre autour de l'axe c ; nous obtenons la courbe (H), tout à fait similaire aux courbes (A) et (B) précédentes. Elle représente la répartition énergétique en largeur du faisceau direct et nous permet, en outre, de contrôler qu'aucun déréglage ne s'est produit (maximum pour la position angulaire de $109^{\circ}06'$).

Nous donnons donc à la fente f_3 une ouverture $2\ell = 4$ mm, symétriquement par rapport à sa position précédente.

b. En hauteur

La chambre étant placée à la valeur angulaire correspondant à son zéro ($109^{\circ}06'$), nous enregistrons alors le courant pour différentes hauteurs h de la fente f_4 d'ouverture 0,04 mm. Nous balayons verticalement tout le faisceau incident et nous obtenons la courbe (V) : elle nous donne la répartition en hauteur de l'énergie du faisceau et nous montre que l'amplitude du déplacement donné à la fente f_4 est de 4,8 mm ;

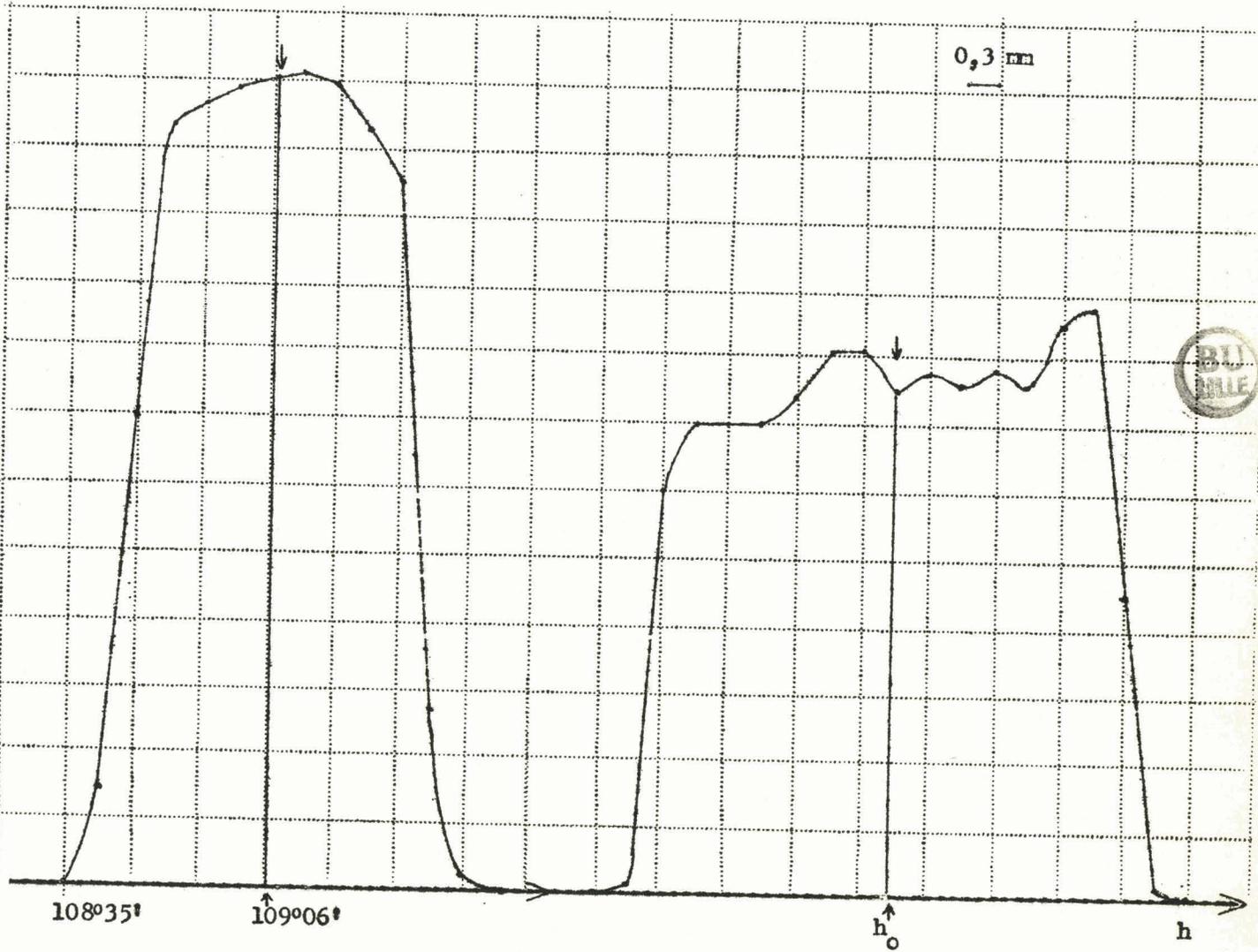
$$f_3 = 0,04 \text{ mm}$$

$$f_4 = 0,04 \text{ mm}$$

(H)

(V)

J



puis, en la planimétrant, nous déterminons la hauteur h_0 à donner à f_4 pour obtenir un maximum d'intensité. Nous ouvrirons donc f_4 de $2h=8,02$ mm symétriquement de $4,01$ mm par rapport à cette position h_0 .

C. RESULTATS

1. Avec la chambre d'ionisation à Argon comme récepteur, nous avons étudié expérimentalement la diffusion des rayons X par un cristal d'antimoine, le vecteur de diffusion étant orienté suivant l'axe d'ordre 3.

L'intensité du faisceau diffusé i_d a toujours été directement comparée à celle du faisceau incident J_0 en réduisant la sensibilité du photonètre, c'est-à-dire en diminuant la résistance de grille R_g de la lampe électromètre ; en effet :

$$i_d = k \frac{h_d}{R_{g_d}} \quad J_0 = k \frac{h_0}{R_{g_0}} \quad ; \text{ soit } : \frac{i_d}{J_0} = \frac{k_d}{k_0} \cdot \frac{R_{g_0}}{R_{g_d}}$$

avec $R_{g_d} = 10^{12} \Omega$ $R_{g_0} = 10^8 \Omega$

et où h_d et h_0 sont les déviations du galvanomètre, k une constante de proportionnalité.

L'évaluation du pouvoir diffusant est donc absolue. Sa précision dépend de celle de la mesure de ces résistances élevées.

Nous avons orienté la chambre et le cristal de façon que le pôle X de diffusion se déplace le long de l'axe d'ordre 3 depuis le noeud 222 jusqu'au noeud 666.

Les résultats figurent dans le Tableau récapitulatif V et la variation du pouvoir diffusant global moyen F_{gn} a été représenté graphiquement en fonction de la position du pôle : courbes (a), (b), (c) et (d).

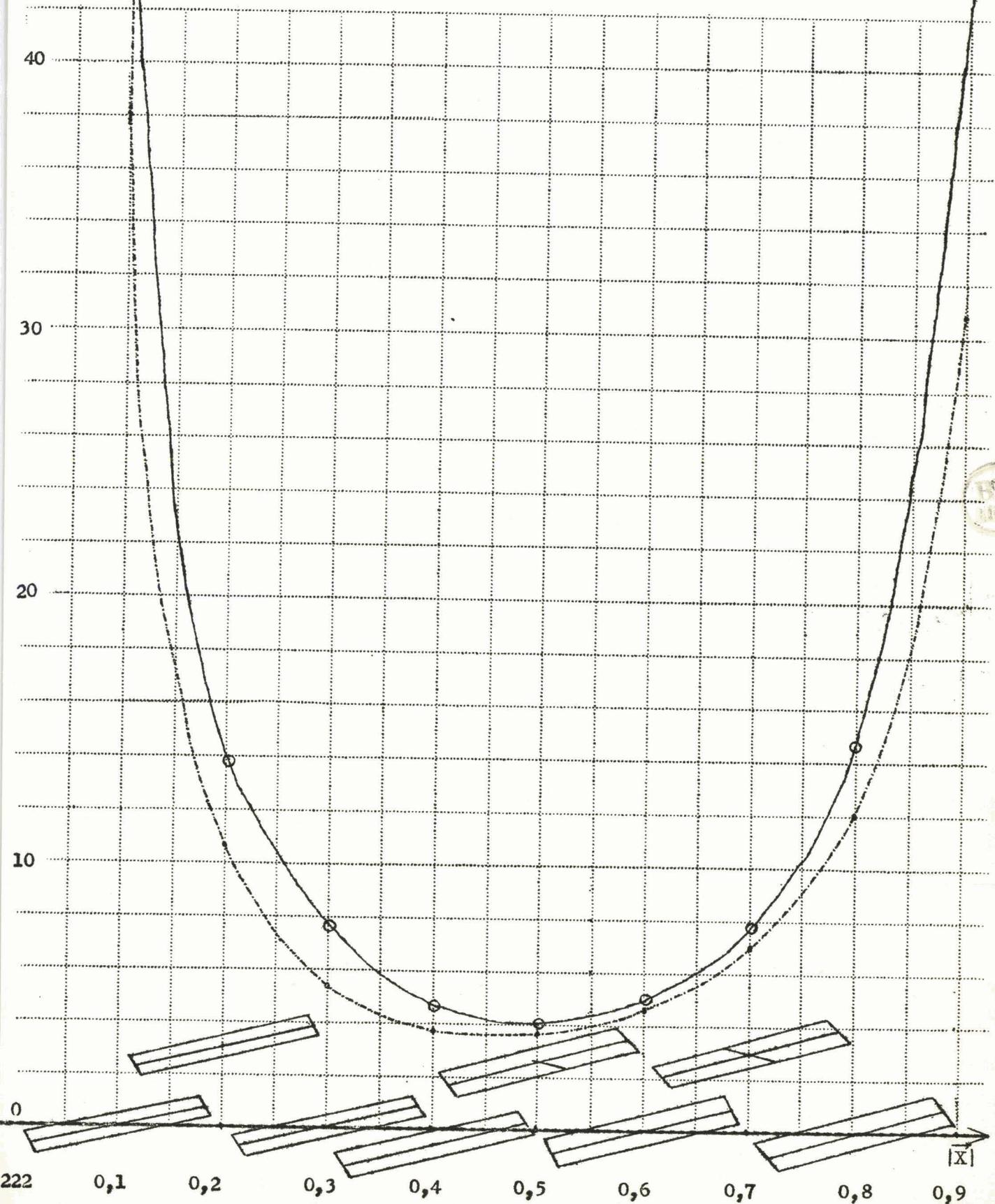
.37.

(a)

$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

P_{gv}

P_{gm}



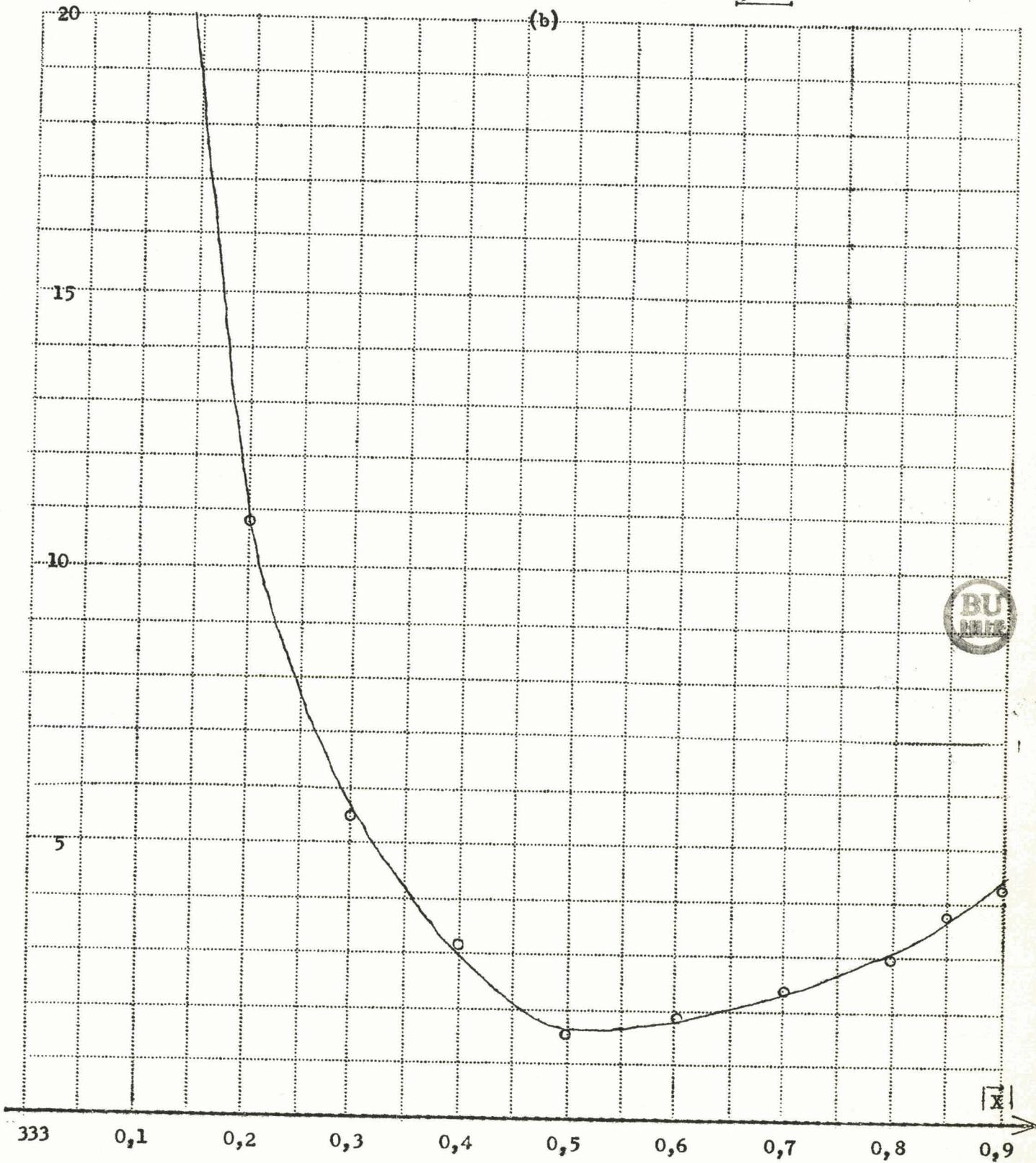
222 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 [X]

P_{gm}

38.

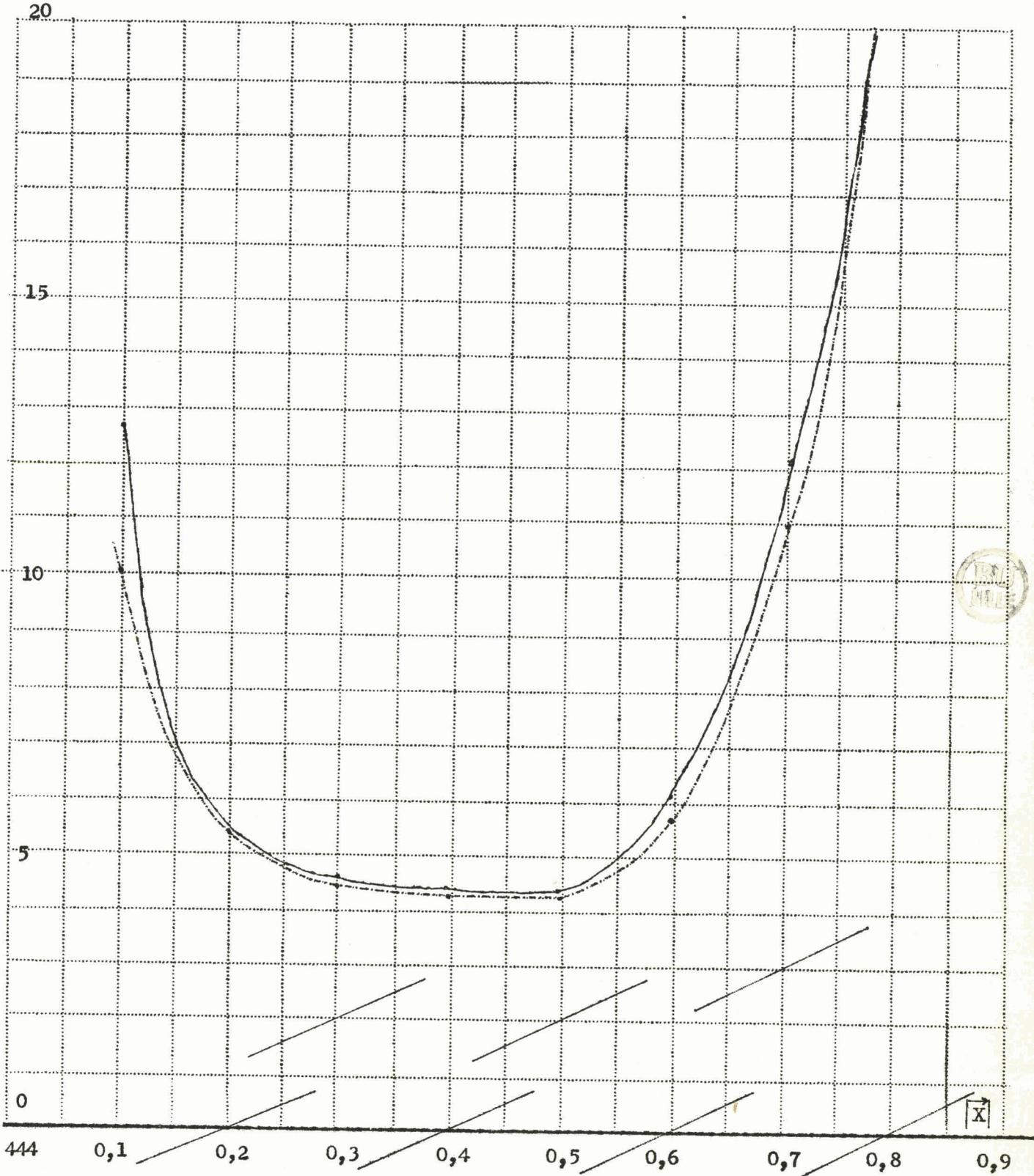
$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

(b)



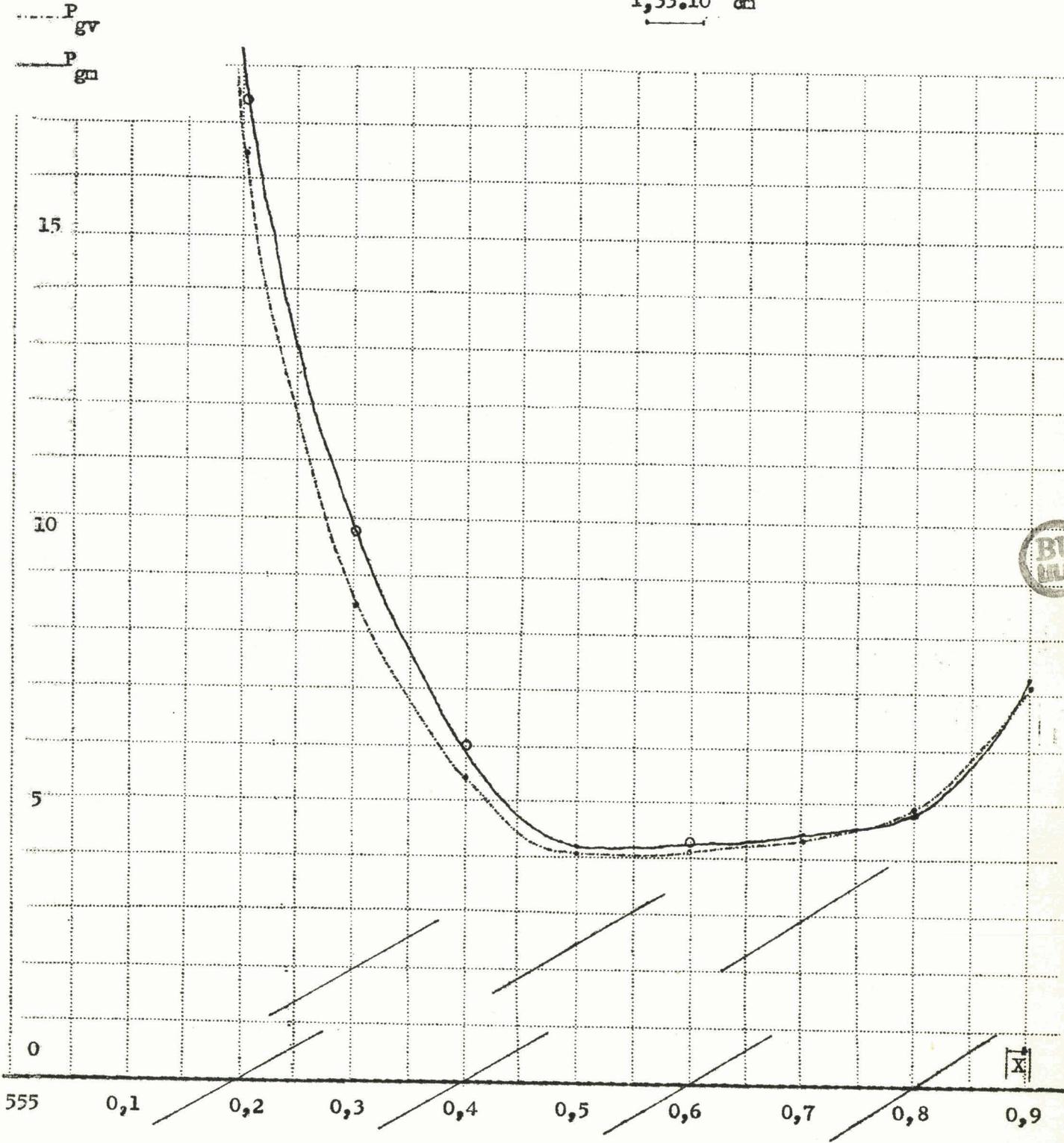
(c) $1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

--- P
gn
— P
gn



(d)

$$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$



Nous remarquons que ce pouvoir diffusant est maximum quand le pôle X coïncide avec un noeud du réseau réciproque : la condition de réflexion sélective sur les plans $(h k l)$ est alors satisfaite. Puis, très vite, il s'affaiblit, passant par un minimum à la limite de la zone de Brillouin correspondante.

2. Mesure du pouvoir diffusant avec le photomultiplicateur.

Dans le domaine de mesure correspondant au flux incident, la réponse du scintillateur n'est pas linéaire et, par conséquent, il est impossible de déterminer $\frac{i_d}{J_0}$.

La mesure de l'intensité J_0 du faisceau incident se fera par l'interposition d'une certaine épaisseur d'aluminium pur, de sorte que nous obtenons une valeur J'_0 correspondant à l'énergie transmise par l'écran d'aluminium, soit : $J'_0 = T J_0$, où T est le facteur de transmission.

Pour en déduire J_0 , valeur qui serait donnée sans écran (c'est-à-dire pour déterminer T), nous avons adopté la méthode suivante :

- a. Pour une certaine position du pôle X de diffusion, on mesure à la chambre d'ionisation, l'intensité du faisceau incident J''_0 et celle du faisceau diffusé i''_d .
- b. Avec le photomultiplicateur et pour la même position du pôle, on mesure l'intensité diffusée i_d en l'absence d'écran d'aluminium.
- c. Avec le photomultiplicateur et après interposition de l'écran, on détermine l'intensité incidente $J'_0 = T J_0$.

Sans écran, l'indication serait donc J_0 telle que :

$$\frac{i_d}{J_0} = \frac{i''_d}{J''_0}.$$

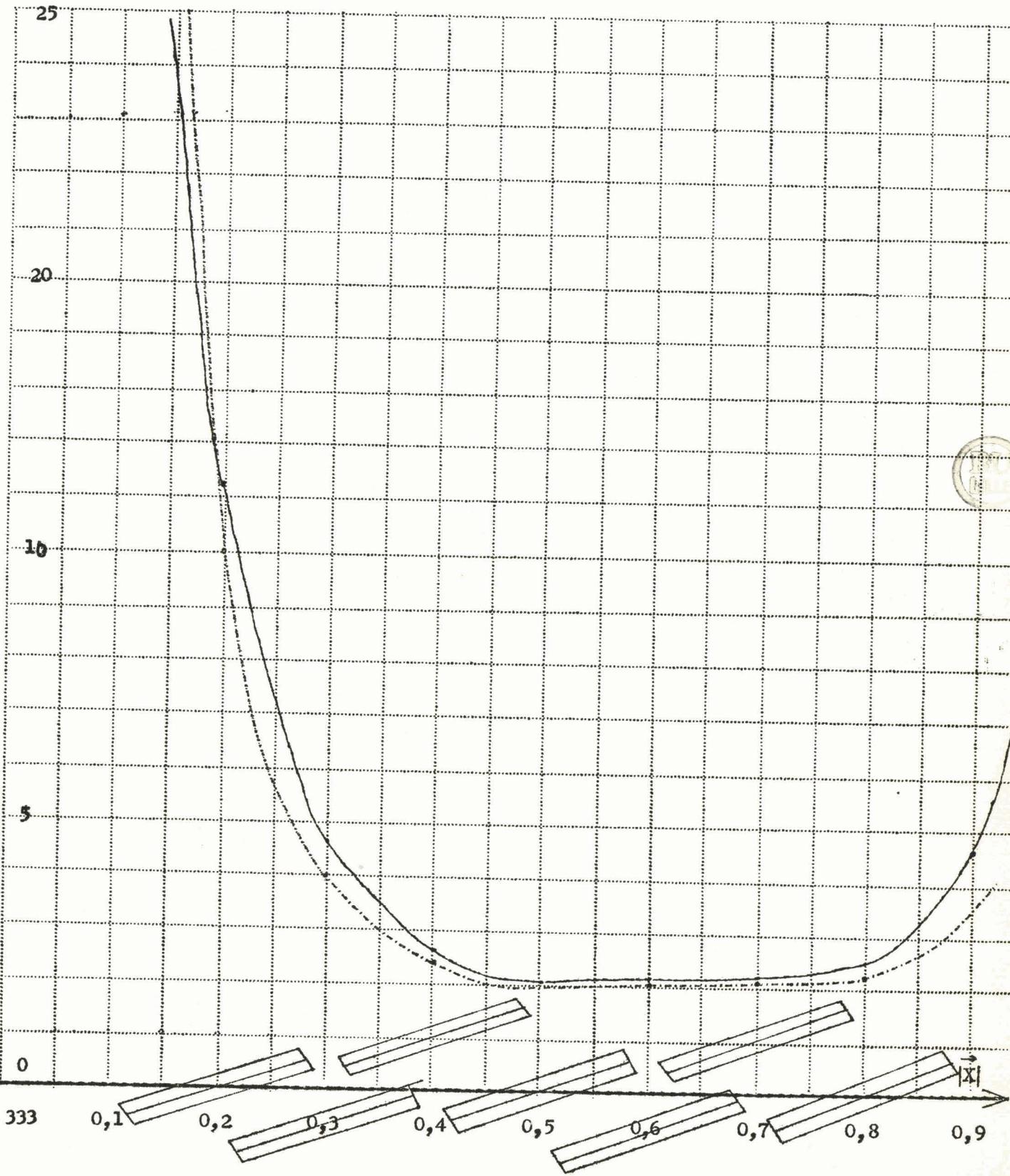
- d. On oriente alors le cristal et le photomultiplicateur pour que le pôle X explore l'axe d'ordre 3 et on mesure le pouvoir diffusant. Pour chaque expérience, on vérifie que l'intensité incidente est restée constante et on l'ajuste au besoin.

--- P_{gv}
— P_{gm}

•42.

(b¹)

$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$



Les mesures effectuées concernent la zone 333-444 : courbe(b'). Comparées à celles obtenues avec la chambre d'ionisation (courbe (b)), elles nous montrent que la sensibilité se trouve nettement améliorée, environ multipliée par treize : par exemple, pour $|\vec{X}| = 0,93257 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ($n = 3,5$), nous avons pour i_d avec la chambre d'ionisation, une déviation du spot de 4 mm ; elle est de 54 mm pour l'intensité i'_d mesurée avec le photomultiplicateur. Pour la zone (333-444), nous retiendrons donc ces valeurs de pouvoir diffusant global moyen (Tableau V).

II. CORRECTION DE DIVERGENCE

Les faisceaux incidents et diffusés n'étant pas parallèles et les fentes ayant une ouverture finie, à chaque couple incident-diffusé correspond un pôle X de diffusion. Les valeurs du pouvoir diffusant global précédemment déterminées ne sont donc que des valeurs moyennes relatives à un pôle de diffusion moyen X_0^0 .

A. FAISCEAU INCIDENT (Photo. 5)

Des photographies du faisceau direct, prises à diverses distances x du centre du M monochromateur (Fig.10), nous permettent d'étudier sa géométrie.

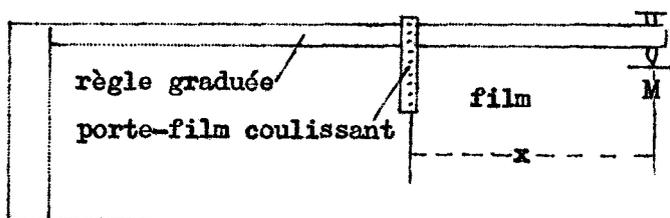


Fig. 10

Les dimensions des traces rectangulaires p q r s du faisceau direct, obtenues sur les différentes photographies, figurent dans le Tableau (IV) : elles nous montrent qu'il s'appuie sur deux droites focales (φ_1) et (φ_2) (Fig. 11) dont les distances à l'axe c du spectromètre sont :

$$\varphi_1 c = 269 \text{ mm} \qquad \varphi_2 c = 59 \text{ mm}$$

Et, du fait de leur accroissement bien linéaire en hauteur et en largeur,

nous avons déterminé avec une bonne précision, sa divergence horizontale $2\alpha_0$ et sa divergence verticale $2\eta_0$ (Fig. 11) :

$$2\alpha_0 = 0,97 \cdot 10^{-2} \text{ rad.}$$

$$2\eta_0 = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ rad.}$$

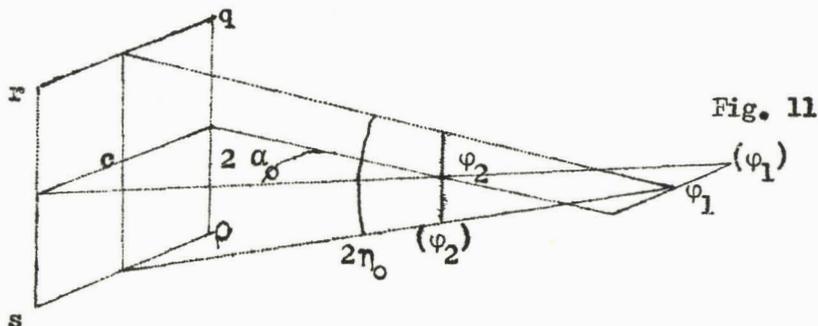


TABLEAU IV

x_{cm}	l_{mm}	h_{mm}
18	0,425	2,95
23	0,975	3,45
28	1,475	4,15
33	1,875	4,65
38	2,40	5,15
43	2,92	5,80
48	3,525	6,40
53	3,85	6,85

B. FAISCEAU DIFFUSE

Le faisceau diffusé est défini par l'ouverture des fentes f_3 et f_4 et par leur distance au point c .

Nous appellerons $a b c d$ la trace du faisceau incident sur la face cristalline ; au second ordre près, c 'est un rectangle.

a. Divergence horizontale

La fente f_3 , de centre O , de largeur $2l = 4$ mm, se trouve à la distance $d_l = 119$ mm de l'axe c .

Soit $2\beta_0$ l'angle sous lequel on voit du point c la largeur $2l$ et $2\sigma_0$ l'angle sous lequel on voit de O la largeur uu' passant par e de la surface cristalline irradiée.

$$\text{Nous avons : } 2\beta_0 = \frac{2l}{d_l} = 3,36 \cdot 10^{-2} \text{ rad.}$$

$$2\sigma_0 = 2\alpha_0 \frac{\varphi_2^c}{d_l} \cdot \frac{\sin b}{\sin a}, \text{ } a \text{ et } b \text{ étant respec-}$$

tivement les angles des rayons moyens incidents et diffusés avec le plan du cristal (ici $a = b$).

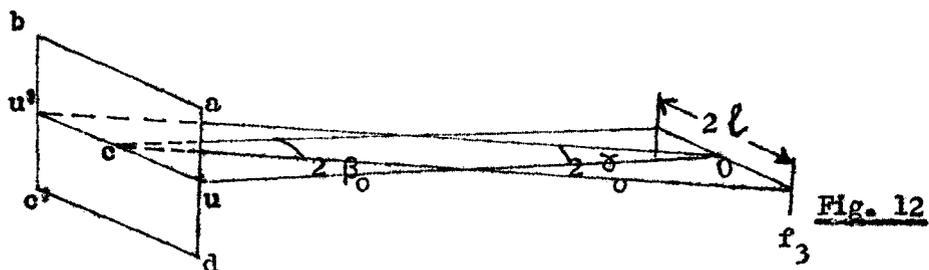


Fig. 12

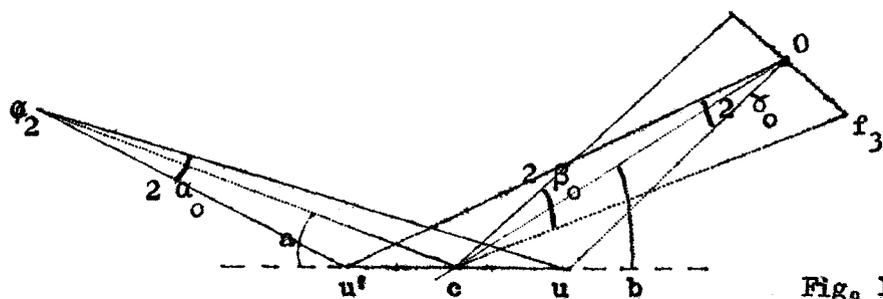


Fig. 13

b. Divergence verticale

Appelons $2\gamma_0$ l'angle sous lequel on voit, du centre O' de la fente f_4 , la hauteur vv' passant par c de la trace $a b c d$ du faisceau incident et $2\mu_0$ l'angle sous lequel on voit de c la hauteur $2h = 8,02$ mm et la fente f_4 (Fig. 14). La distance cO' étant $d_h = 120$ mm, il vient :

$$2\mu_0 = \frac{2h}{d_h} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ rad.}$$

$$2\nu_0 = 2\eta_0 \frac{\varphi_1 c}{d_h} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ rad.}$$

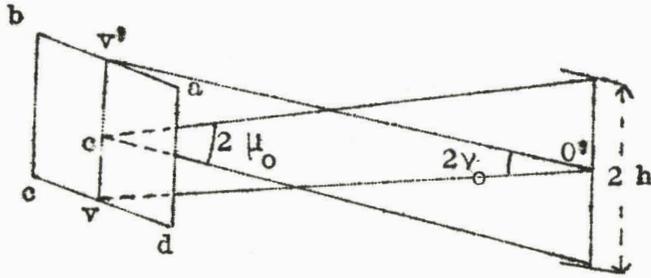


Fig. 14

C. DOMAINE DE DIVERGENCE (8) :

Rappelons la définition du vecteur de diffusion : si \vec{u} et \vec{u}' , vecteurs unitaires, représentent respectivement les directions du rayonnement incident (Sv) et diffusé (Sv'), le vecteur de diffusion est celui de direction $(u' - u)$ de module $IX = |\vec{X}| = \frac{2}{\lambda} \sin \varphi$ (Fig. 15).

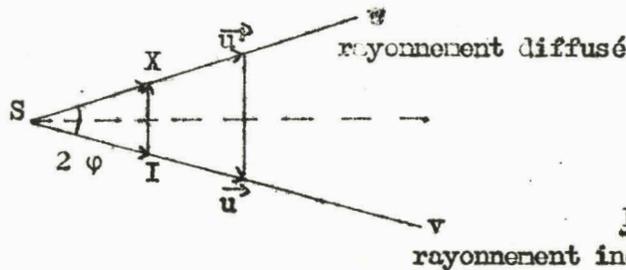


Fig. 15

Du fait de la divergence des faisceaux incidents et diffusés, il existe autant de pôles de diffusion X que de couples incident-diffusé. Ces pôles forment, dans le réseau réciproque, un volume, appelé domaine de divergence et dont le centre est le pôle de diffusion moyen X_0^0 .

a. Section du domaine de divergence par le plan horizontal de symétrie.

Dans le réseau réciproque d'origine I , les points S correspondant au faisceau incident forment un élément de surface sphérique qui,

si on confond la sphère avec son plan tangent en S_0 (IS_0 rayon moyen du faisceau), est assimilable à un rectangle de dimensions : $\frac{2\alpha_0}{\lambda}$ et $\frac{2\eta_0}{\lambda}$.

Le plan du rayon incident moyen et du rayon diffusé moyen (plan horizontal de symétrie) coupe cette surface source suivant le segment S_1S_2 , de centre S_0 , égal à $\frac{2\alpha_0}{\lambda}$. Ce plan ne contient que des incidents issus du point φ_2 .

Au rayon incident moyen IS_0 , il correspond, dans le réseau réciproque, d'une part le rayon diffusé moyen oI représenté par le vecteur $S_0X_0^o$ tel que $S_0X_0^o = \frac{1}{\lambda}$, d'autre part, les autres diffusés qui conduisent à des vecteurs placés dans le plan de symétrie de chaque côté de $S_0X_0^o$ dans un angle $2\beta_0 = (S_0X_0^1, S_0X_0^2)$, leurs extrémités se trouvent sur un arc de cercle assimilable au segment $X_0^1X_0^2 = \frac{2\beta_0}{\lambda} = 4,73 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

(Fig. 16).

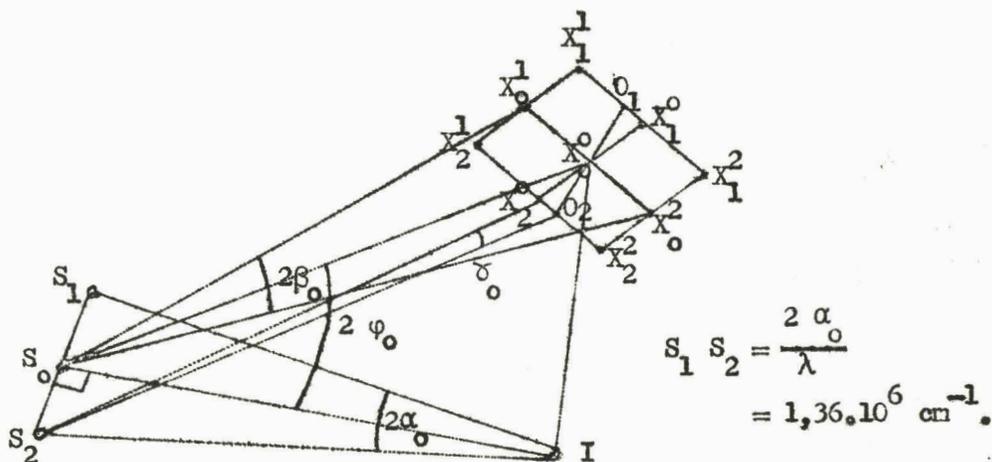


Fig. 16

De façon analogue, les pôles de diffusion correspondant aux points sources S_2 et S_1 se répartissent respectivement sur les segments $X_2^1X_2^2$ et $X_1^1X_1^2$, parallèles à $X_0^1X_0^2$, de même longueur, de centre X_2^o et X_1^o .

Remarquons que, si O_2 est un point de $X_2^1 X_2^2$ et O_1 un point de $X_1^1 X_1^2$ tels que $\vec{O_2 O_1} = \vec{S_2 S_1}$, nous avons $(S_0 X_2^0, S_0 O_2) = \varphi_0$; c'est-à-dire $O_2 X_2^0 = \frac{0}{\lambda}$. (Fig. 16).

Enfin, il ressort que l'angle $(X_0^0 O_2, X_0^0 X_0^2)$ admet pour bissectrice $I X_0^0$ et qu'il est égal à l'angle de diffusion :

$$(S_0 I, S_0 X_0^0) = 2 \varphi_0. \quad (Fig. 17)$$

Ainsi, la section du domaine de divergence par le plan d'incidence moyen est un parallélogramme de centre X_0^0 , de hauteur $\frac{2 \alpha_0}{\lambda} \sin 2\varphi_0$, tel que $\vec{O_1 O_2}$ soit équipollent à $\vec{S_1 S_2}$:

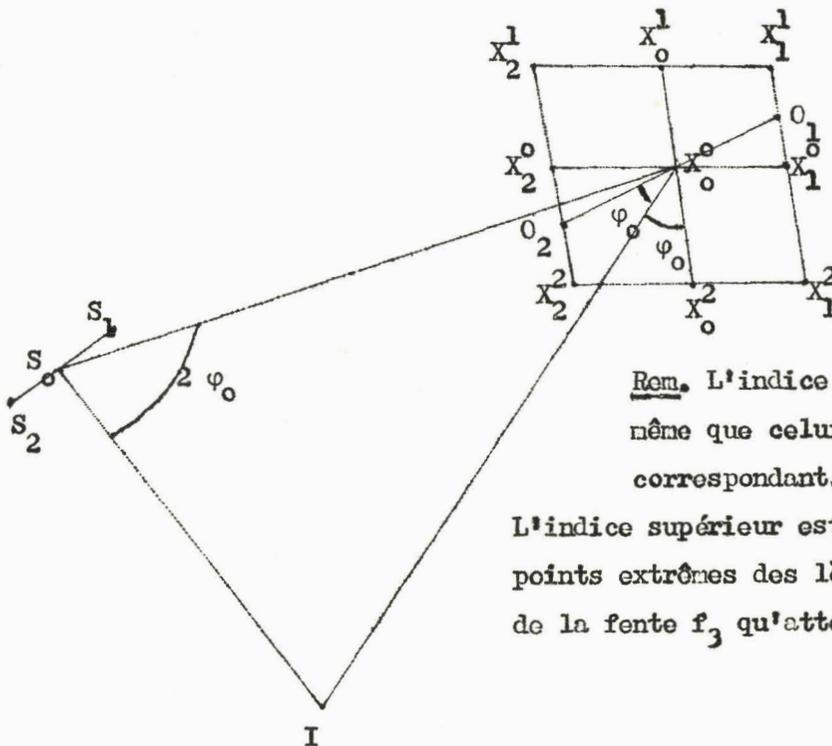


Fig. 17

Rem. L'indice inférieur est le même que celui du point source correspondant.

L'indice supérieur est relatif aux points extrêmes des lèvres (1) et (2) de la fente f_2 qu'atteignent les rayons.

b. Hauteur du domaine de divergence

En considérant les rayons incidents contenus dans le plan vertical passant par le rayon moyen, c'est-à-dire les rayons issus du point φ_1 , nous déduisons que le domaine de divergence est assimilable à un parallélépipède de section droite $X_1^2 X_1^1 X_2^1 X_2^2$, de demi hauteur

$$\frac{1}{\lambda} = (\eta_0 + \nu_0 + \mu_0) = 7,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}.$$

D. CALCUL DU POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL VRAI

Nous avons adopté la méthode utilisée par H. Curien (9).

Dans le réseau réciproque, les différents domaines de divergence étant aplatis sur la droite explorée (axe d'ordre 3) et leurs projections sur celle-ci étant sensiblement de même longueur, le problème se ramène à un calcul de moyenne à une variable ; désignons celle-ci par z , et soit $p_{gv}(z)$ le pouvoir diffusant global vrai correspondant au pôle de diffusion z de l'axe d'ordre 3.

$$\text{La fonction } p^*(z) = \frac{1}{a} \int_{z - \frac{a}{2}}^{z + \frac{a}{2}} p_{gv}(\xi) \cdot d\xi, \text{ que Van der}$$

Pol (12) appelle "moyenne mobile", représente le pouvoir diffusant global moyen relatif à ce pôle z explorant l'intervalle $(z - \frac{a}{2}, z + \frac{a}{2})$ de l'axe d'ordre 3.

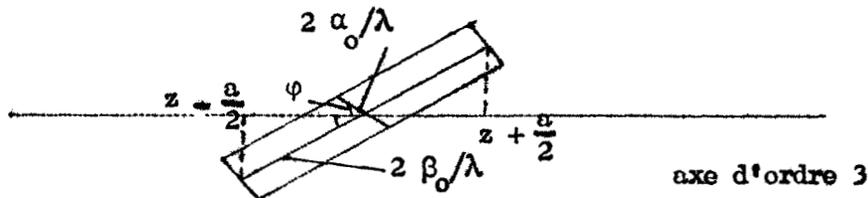
$p^*(z)$ équivaut donc au P_{gn} mesuré expérimentalement pour le pôle z .

Appelons $\Delta^2 p^*(z)$, $\Delta^4 p^*(z)$, ..., les différences deuxièmes, quatrièmes,; il vient :

$$p_{gv}(z) = p^*(z) - \frac{1}{24} \Delta^2 p^*(z) + \frac{3}{640} \Delta^4 p^*(z) + \dots$$

et, en ne retenant que les deux premiers termes :

$$p_{gv}(z) = p^*(z) - \frac{1}{24} p^*(z + a) - 2 p^*(z) + p^*(z - a)$$



Nous connaissons a par construction des parallélogrammes, sections droites des domaines de divergence, que nous avons fait figurer

sur les graphiques (a) (b¹) (c) et (d) ; ceux-ci nous donnent les valeurs expérimentales : $p^*(z)$, $p^*(z+a)$ et $p^*(z-a)$. De la relation précédente, nous déduisons donc le pouvoir global vrai relatif à chaque position du pôle X sur l'axe d'ordre 3.

Les résultats sont consignés dans le Tableau (V). . Nous les avons représentés par les courbes (e), (f), (g) et (h). D'autre part, en traçant celles-ci en pointillés sur les graphiques précédents (a), (b¹), (c) et (d), nous pouvons comparer directement les variations du pouvoir diffusant global moyen et du pouvoir diffusant global vrai.

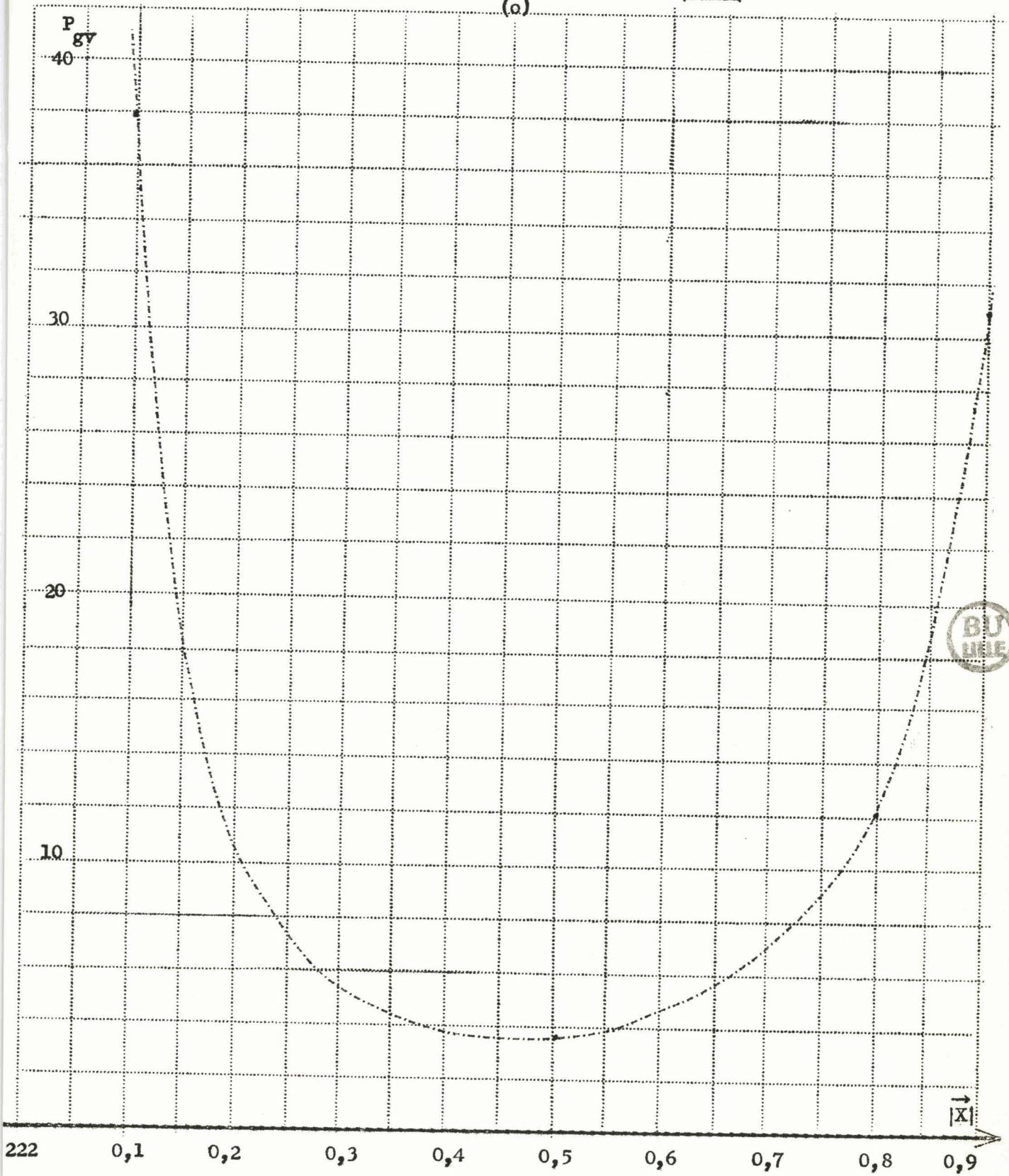
Dans l'ensemble, la correction apportée n'est pas négligeable: de quelques pour cent (0 à 6,5) aux limites des zones de Brillouin, elle augmente rapidement quand le pôle X s'en éloigne, devenant illusoire au voisinage des noeuds du réseau réciproque où elle atteint 10 à 30 %.

Donc, si on devait utiliser les mesures près de ces points, il faudrait réduire la largeur de la fente de façon à diminuer le domaine de divergence et à n'avoir ainsi qu'une correction de quelques pour cent.

..52.

$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

(a)

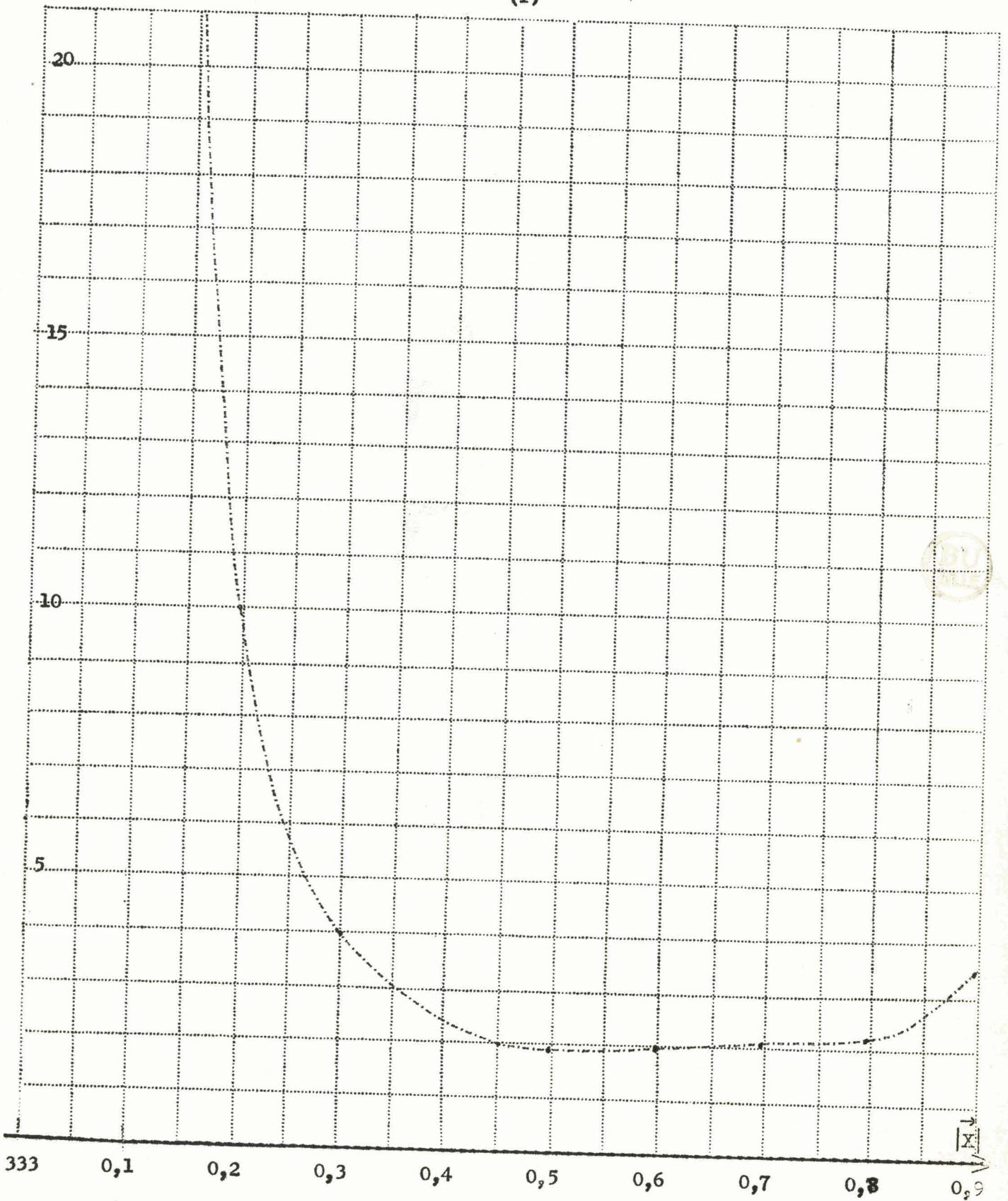


P_{vg}

.53.

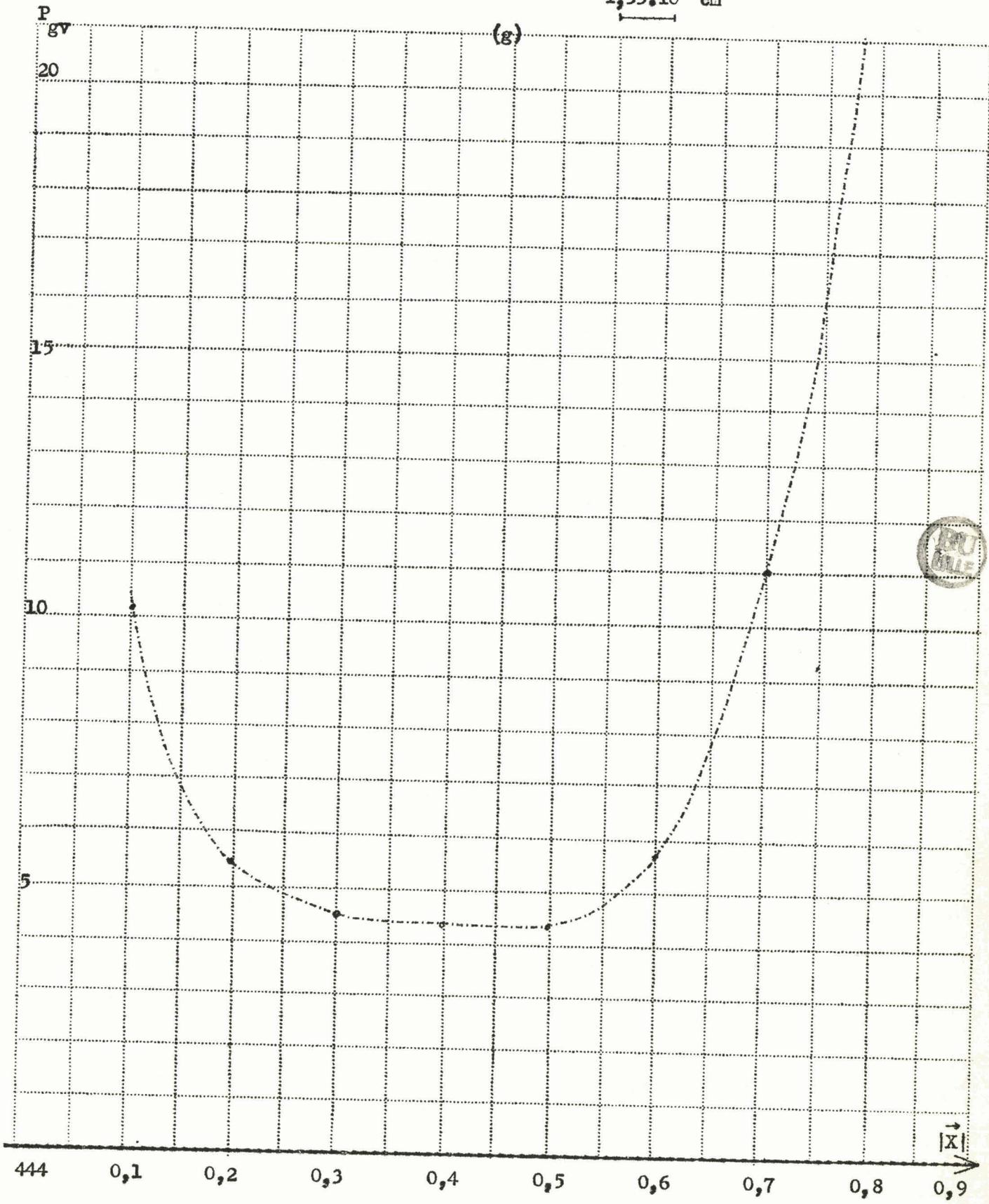
$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

(f)



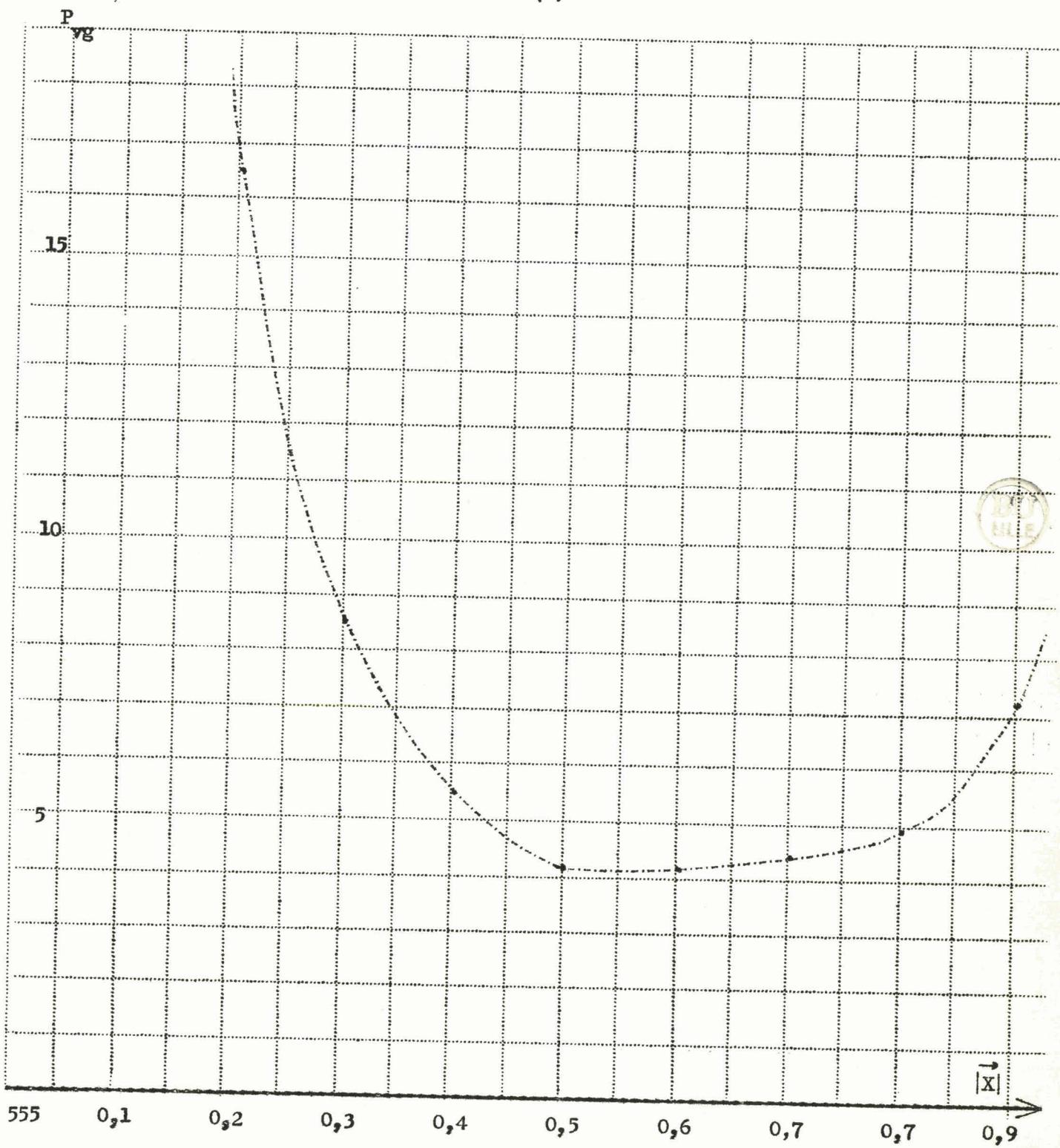
.54.

$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$



$$1,33 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

(h)



III. CORRECTION D'EFFET COMPTON

Le rayonnement diffusé par un cristal comporte, en plus du rayonnement dû à l'agitation thermique : le rayonnement de fluorescence et le rayonnement incohérent dû à l'effet Compton.

Le rayonnement de fluorescence est éliminé par interposition d'un écran d'aluminium. En l'absence d'une théorie sur la diffusion Compton des atomes engagés dans un cristal, on utilise la formule de Waller Hartree, qui définit un pouvoir diffusant Compton P_c relatif à un atome libre :

$$P_c = 1 - \frac{\sum_i |f_{ii}|^2}{Z} - \frac{\sum_{i \neq j} |f_{ij}|^2}{Z}$$

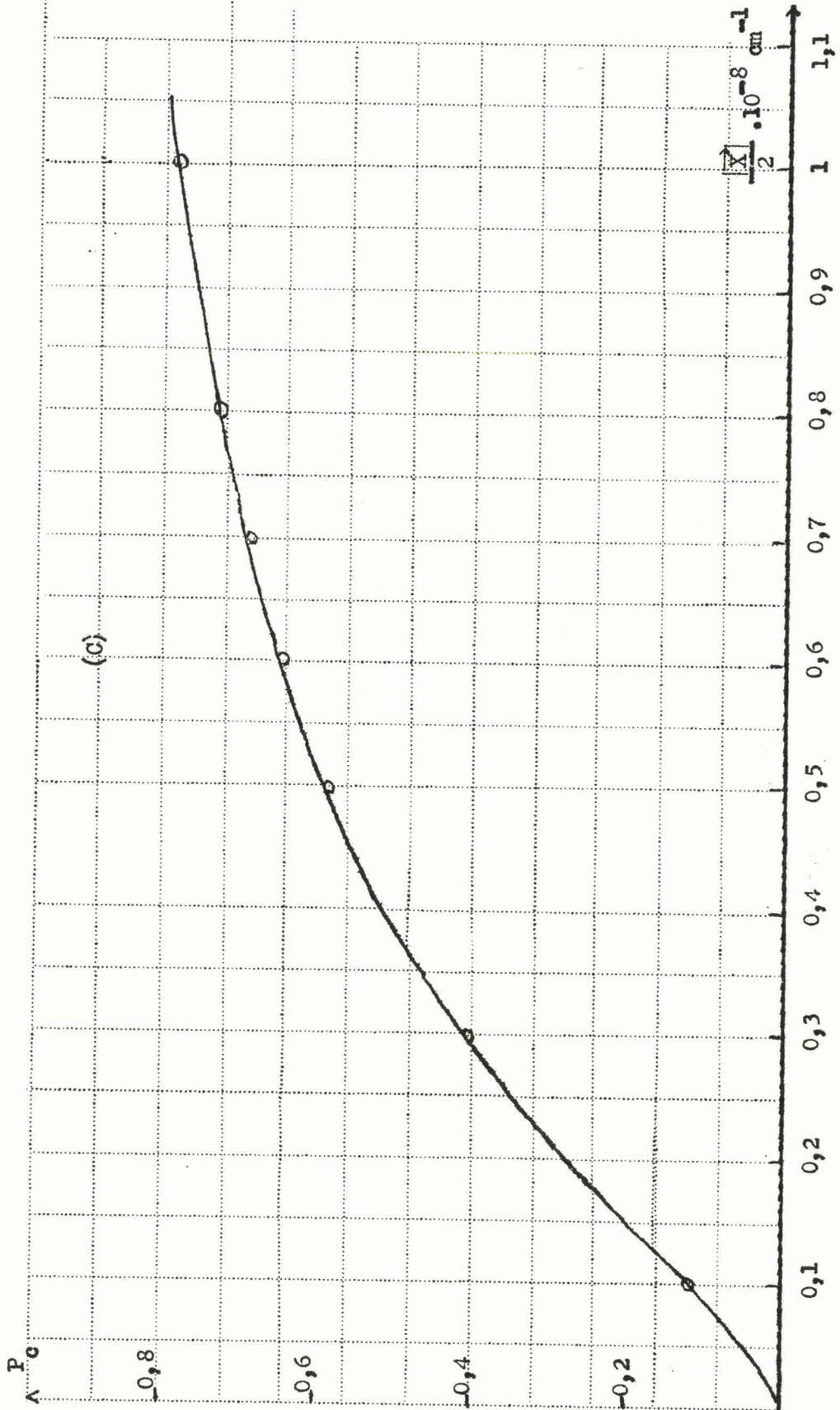
Les termes $\sum |f_{ii}|^2$ ont été d'abord calculés par plusieurs auteurs, dont James et Brindley, les termes $\sum_{i \neq j} \sum |f_{ij}|^2$ étant la plupart du temps négligés. Il en résultait des différences notables entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Le calcul a été repris par Freeman en utilisant des fonctions d'onde à un électron de Fock-Hartree : les termes $\sum_i |f_{ii}|^2$ obtenus diffèrent de ceux calculés par James et Brindley ; les termes $\sum_{i \neq j} \sum |f_{ij}|^2$ ne sont pas négligeables : leur ordre de grandeur augmente avec le numéro atomique Z de l'élément. La confrontation des calculs de Freeman avec l'expérience dans le cas de l'aluminium et de la fluorine montre qu'ils constituent une bonne approximation.

Dans le cas de l'antimoine, à notre connaissance, le calcul n'a pas été refait ; nous sommes donc obligés d'utiliser les $\sum_i |f_{ii}|^2$ calculés par James et Brindley (Compton et Allison (10) : p.782) ; nous avons tracé la courbe (C) $P_c = f \left[\frac{X}{\lambda} \right]$ et nous en avons déduit les valeurs du pouvoir diffusant Compton en dehors des réflexions sélectives ; elles figurent dans le Tableau (V).

Pour connaître l'ordre de grandeur de l'erreur commise, nous avons comparé les valeurs obtenues par James et Brindley et celles obtenues par Freeman pour quelques atomes de numéro atomique relativement élevé : Cu ($Z = 29$), Fe ($Z = 26$) ; le pouvoir diffusant Compton est au maximum de 0,2 unité plus faible par le calcul de Freeman que par celui de James et Brindley.

Comme le pouvoir diffusant global vrai mesuré est toujours supérieur à 2 unités, l'erreur est au maximum de 10 %, ce qui n'est pas négligeable, mais que nous pouvons admettre dans un premier calcul approché.



TROISIEME PARTIE

CONSTANTES ATOMIQUES DU CRISTAL D'ANTIMOINE

I. INTERPRETATION DU POUVOIR D'AGITATION THERMIQUE

Ayant retranché le pouvoir diffusant Compton P_0 du pouvoir global vrai P_{gr} , il reste le pouvoir diffusant dû à l'agitation thermique P_a , c'est-à-dire aux mouvements des atomes du cristal.

Ces mouvements sont décomposables en ondes planes progressives. Dans le cas de l'antimoine où il y a dans une maille élémentaire quelconque ($\vec{m} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$) deux atomes u et \bar{u} définis à l'intérieur de celle-ci par les vecteurs $\vec{j} = u (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$ et $\vec{j}_{\bar{u}} = -u (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, les ondes progressives, pilotées par un vecteur d'onde \vec{S} normal au plan d'onde, de module $\frac{1}{\Lambda_\alpha}$ (Λ_α : longueur d'onde de la vibration) ont pour expression :

$$\begin{aligned} \vec{\zeta}_{u\alpha} &= \vec{a}_{u\alpha} \cdot \cos 2\pi \left[\nu_\alpha t - \vec{S} (\vec{m} + \vec{j}_u) + \eta_{u\alpha} \right] \\ \vec{\zeta}_{\bar{u}\alpha} &= \vec{a}_{\bar{u}\alpha} \cdot \cos 2\pi \left[\nu_\alpha t - \vec{S} (\vec{m} + \vec{j}_{\bar{u}}) + \eta_{\bar{u}\alpha} \right] \end{aligned}$$

On démontre qu'au vecteur d'onde \vec{S} correspondent 6 fréquences de vibration ν_α ($\alpha = 1, 2, \dots, 6$) : 3 sont du type acoustique, 3 sont du type optique.

Laval décompose le pouvoir diffusant P_a en plusieurs termes : $P_a = P_1 + P_2 + \dots$ où P_1 est le pouvoir diffusant du 1er ordre, P_2 le pouvoir diffusant du 2e ordre, etc...

Soit $\vec{OX} = \vec{X}$ le vecteur de diffusion correspondant à une photométrie et M , défini par $\vec{OM} = \vec{M}$, le noeud le plus proche de l'extrémité X du vecteur de diffusion (X est à l'intérieur de la zone de Brillouin centrée sur M).

Le pouvoir diffusant du 1er ordre est dû à la réflexion sélective des rayons X sur les plans d'onde élastique caractérisée par le vecteur d'onde $\vec{S} = \vec{MX}$; Z étant le numéro atomique de l'antimoine, μ la masse d'un atome de ce métal, on a :

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2}{4 Z \mu} \sum_{\alpha=1}^6 |\phi_\alpha|^2 \frac{E_\alpha}{v_\alpha^2}$$

$$E_\alpha = h v_\alpha \left(\frac{1}{e^{h v_\alpha / kT} - 1} \right) + \frac{1}{2} \quad ; (4) \text{ est l'énergie de l'onde élastique de fréquence } v_\alpha.$$

Si $C_{u\alpha}$ et $C_{\bar{u}\alpha}$ sont les coefficients d'amplitude définis par

$$\left| \frac{\vec{a}_{u\alpha}}{\vec{a}_{\bar{u}\alpha}} \right| = \frac{C_{u\alpha}}{C_{\bar{u}\alpha}} \quad \text{et} \quad C_{u\alpha}^2 + C_{\bar{u}\alpha}^2 = 2, \quad f \text{ le facteur de diffusion atomique, } H \text{ le facteur de Debye-Waller :}$$

$$\phi_\alpha = f H \left[C_{u\alpha} \cos \left| \vec{X}_0 \cdot \vec{a}_{u\alpha} \right| \cdot e^{i2\pi \left[\vec{M} \cdot \vec{j}_u + \eta_{u\alpha} \right]} + C_{\bar{u}\alpha} \cos \left| \vec{X}_0 \cdot \vec{a}_{\bar{u}\alpha} \right| \cdot e^{i2\pi \left[\vec{M} \cdot \vec{j}_{\bar{u}} + \eta_{\bar{u}\alpha} \right]} \right]$$

Dans les mesures que nous avons faites, le vecteur de diffusion était orienté suivant l'axe d'ordre 3 ; il en est donc de même du vecteur de propagation. Dans ce cas, deux ondes, l'une optique, l'autre acoustique, sont longitudinales, les quatre autres sont transversales.

Pour celles-ci, les facteurs ϕ_α sont nuls car alors

$$\cos \left| \vec{X}_0 \cdot \vec{a}_{u\alpha} \right| = 0 \quad \cos \left| \vec{X}_0 \cdot \vec{a}_{\bar{u}\alpha} \right| = 0.$$

Pour les ondes longitudinales :

$$\cos \left| \vec{X}_0 \cdot \vec{a}_{u\alpha} \right| = 1 \quad \cos \left| \vec{X}_0 \cdot \vec{a}_{\bar{u}\alpha} \right| = 1 ; \text{ d'autre part, on démontre que (16) :}$$

- pour l'onde acoustique de fréquence v_{AL} :

$$v_{AL}^2 = \frac{3}{4 \pi^2 \mu} \left[\sigma_1 + \sigma_2 - \sqrt{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 - 4 \sigma_1 \sigma_2 \sin^2 \frac{\pi a \cos \theta}{\Lambda}} \right]$$

$$C_{u\alpha} = C_{\bar{u}\alpha} = 1$$

$$\eta_{u\alpha} = -\eta_{\bar{u}\alpha} = \eta$$

- pour l'onde optique de fréquence ν_{OL} :

$$\nu_{OL}^2 = \frac{3}{4 \pi^2 \mu} \left[\sigma_1 + \sigma_2 + \sqrt{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 - 4 \sigma_1 \sigma_2 \sin^2 \frac{2 \pi a \cos \theta}{\Lambda}} \right]$$

$$c_{u\alpha} = -c_{\alpha u} = 1$$

$$\eta_{u\alpha} = -\eta_{\alpha u} = \eta$$

$$\text{avec } 4 \pi \eta = (6 u - 1) \frac{2 \pi}{\Lambda} a \cos \theta - \varphi$$

$$\text{et } \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sigma_2 \sin \frac{2 \pi a \cos \theta}{\Lambda}}{\sigma_1 + \sigma_2 \cos \frac{2 \pi a \cos \theta}{\Lambda}}$$

$$\text{Et, puisque } \vec{M} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3) = 3 n :$$

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2}{Z \mu} f^2 H^2 \left[\frac{E \nu_{AL}}{\nu_{AL}^2} \cos^2 2 \pi (3 n u + \eta) + \frac{E \nu_{OL}}{\nu_{AL}^2} \sin^2 2 \pi (3 n u + \eta) \right]$$

n étant l'ordre de la réflexion de Bragg suivant l'axe d'ordre 3.

A la limite des zones de Brillouin, on a :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{2 a \cos \theta} = \frac{1}{2 a_{111}}$$

$$\eta = \frac{3 u}{2} - \frac{1}{4}$$

$$\nu_{AL}^2 = \frac{3 \sigma_2}{2 \pi^2 \mu}$$

$$\nu_{OL}^2 = \frac{3 \sigma_1}{2 \pi^2 \mu}$$

(5)

$$\text{et } P_1 = \frac{f^2 H^2 |\vec{X}|^2}{Z \mu} \left[\frac{E \nu_{AL}}{\nu_{AL}^2} \sin^2 6 \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) u + \frac{E \nu_{OL}}{\nu_{OL}^2} \cos^2 6 \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) u \right] \quad (6)$$

Le pouvoir diffusant du deuxième ordre P_2 fait intervenir les photons ayant échangé de l'énergie avec deux ondes élastiques ; son expression est plus compliquée ; P_2 est proportionnel à $\frac{|\vec{X}|^4}{8 z \mu^2}$; nous le négligerons dans notre calcul et nous confondrons P_1 avec $P_a = P_{gv} - P_c$.

II. CALCUL DES CONSTANTES ATOMIQUES δ_1 ET δ_2

Nous utiliserons la relation précédente (6) à la détermination de $\frac{E_V}{\nu^2}$, puis compte tenu de (4) et (5), nous calculerons ν^2 et en déduirons les valeurs des coefficients δ_1 et δ_2 .

Nous avons :

$$E_V = h\nu \left[\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

et $\frac{E_V}{\nu^2} \sim \frac{h}{\nu} \left[\frac{kT}{h\nu} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{h\nu}{kT}} + \frac{1}{2} \right] \sim \frac{kT}{\nu^2} \quad (7) \quad \text{si } \frac{h}{kT} \ll 1$

c'est-à-dire : $E_V \sim kT$

D'autre part :

$$\frac{P_1 \cdot Z \mu}{f^2 H^2 |\vec{X}|^2} = \frac{E_V}{\nu_{AL}^2} \sin^2 6\pi \left(n + \frac{1}{2}\right) u + \frac{E_V}{\nu_{OL}^2} \cos^2 6\pi \left(n + \frac{1}{2}\right) u$$

où : $u = 0,2315$

$$\mu = \frac{121,76}{6,023} \cdot 10^{-23} \text{ ; masse de l'atome d'antimoine}$$

Z = numéro atomique de l'antimoine

P_1 : mesuré expérimentalement (Tableau V)

$|\vec{X}|$: intensité du vecteur de diffusion (Tableau V)

f : facteur de diffusion atomique (10)

$$H : \text{facteur de Debye-Waller ; } H = e^{-B \left(\frac{\sin \varphi}{\lambda}\right)^2} = e^{-B \left(\frac{|\vec{X}|}{2}\right)^2}$$

avec $B = \frac{6 h^2}{m k \Theta} \left(\frac{\langle \Phi(x) \rangle}{x} + \frac{1}{4} \right)$

où $\Theta = 140^\circ\text{K}(t^{\text{re}} \text{ caractéristique de l'antimoine})$ et $x = \frac{\Theta}{T}$: les valeurs adoptées pour B sont celles des Tables Internationales.

Nous trouvons :

$\left \frac{\vec{X}}{X} \right $	$n + \frac{1}{2}$	$\frac{P_1 \cdot Z \mu}{\left \frac{\vec{X}}{X} \right ^2 f^2 H^2}$	$\sin^2 6 \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) u$	$\cos^2 6 \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) u$
$0,66556 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$	2,5	$0,741498 \cdot 10^{-38}$	0,992514	0,007475
$0,93257 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$	3,5	$0,246353 \cdot 10^{-38}$	0,177670	0,822322
$1,1979 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$	4,5	$0,572769 \cdot 10^{-38}$	0,501575	0,498421
$1,4648 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$	5,5	$0,526725 \cdot 10^{-38}$	0,819912	0,180081

Soit, en posant $x = \frac{E v_{AL}}{v_{AL}^2}$ $y = \frac{E v_{OL}}{v_{OL}^2}$

$$0,992514 x + 0,007475 y = 0,741498 \cdot 10^{-38}$$

$$0,177670 x + 0,822322 y = 0,246353 \cdot 10^{-38}$$

$$0,501575 x + 0,498421 y = 0,572769 \cdot 10^{-38}$$

$$0,819912 x + 0,180081 y = 0,526725 \cdot 10^{-38}$$

ou :

$$1,3385 \cdot 10^{38} x = 1 \quad \text{(I)}$$

$$0,7212 \cdot 10^{38} x + 3,3380 \cdot 10^{38} y = 1 \quad \text{(II)}$$

$$0,87569 \cdot 10^{38} x + 1,56855 \cdot 10^{38} y = 1 \quad \text{(III)}$$

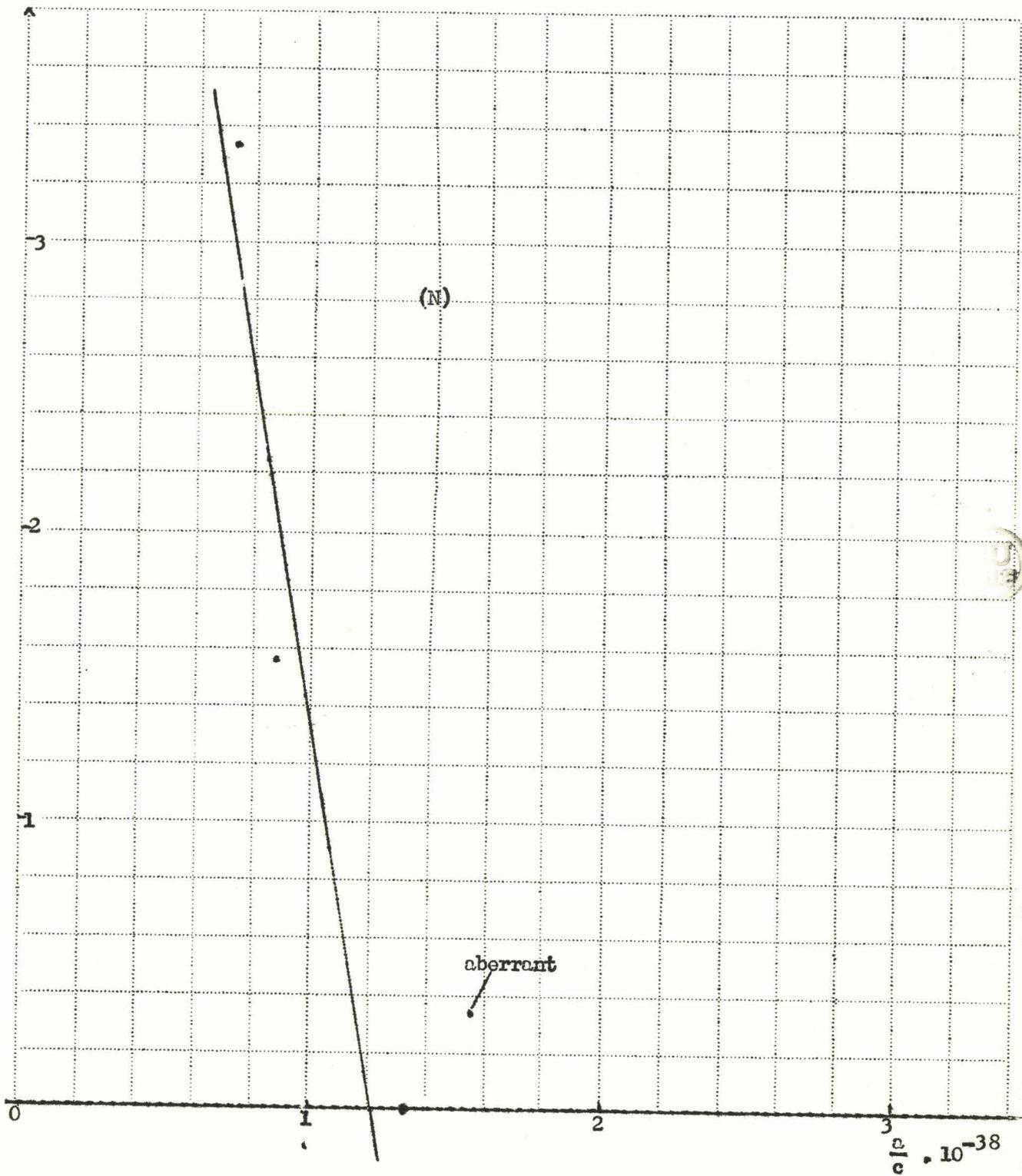
$$1,55663 \cdot 10^{38} x + 0,34173 \cdot 10^{38} y = 1 \quad \text{(IV)}$$

Ces équations sont de la forme $\frac{a}{c} x + \frac{b}{c} y = 1$. Pour vérifier leur compatibilité, nous avons tracé la courbe (N), $\frac{b}{c} = f\left(\frac{a}{c}\right)$, qui devrait être une droite : cette condition est assez bien satisfaite pour les premières relations, mais le quatrième point s'écarte sensiblement de la droite moyenne adoptée (N).

Nous prendrons donc comme valeurs de x et de y, les paramètres de (N), soit :



$\frac{b}{c} \cdot 10^{-38}$



$$x = \frac{E v_{AL}}{\sqrt{2} v_{AL}} = 0,820 \cdot 10^{-38}$$

$$y = \frac{E v_{OL}}{\sqrt{2} v_{OL}} = 0,136 \cdot 10^{-38}$$

et, d'après la relation (7) :

$$0,820 \cdot 10^{-38} = \frac{k T}{\sqrt{2} v_{AL}} \qquad 0,136 \cdot 10^{-38} = \frac{k T}{\sqrt{2} v_{OL}}$$

avec : $T = 298^\circ \text{ K}$; température de l'expérience

$k = 1,380 \cdot 10^{-16} \text{ erg.degré}^{-1}$; constante de Boltzmann

Il vient :

$$v_{AL}^2 = 5,02 \cdot 10^{24} \cdot \text{sec.}^{-2} \qquad v_{AL} = 2,240 \cdot 10^{12} \cdot \text{sec.}^{-1}$$

$$v_{OL}^2 = 302 \cdot 10^{24} \cdot \text{sec.}^{-2} \qquad v_{OL} = 17,37 \cdot 10^{12} \cdot \text{sec.}^{-1}$$

Et, compte tenu de (5) :

$$\sigma_2 = 6,67 \cdot 10^3 \qquad \sigma_1 = 4,02 \cdot 10^5$$

Pour estimer l'erreur commise, il est intéressant de remarquer que nous devrions avoir, d'après le calcul théorique :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} = \frac{2 \mu}{3 \rho a^2} \cdot \frac{c_{33}}{\cos^2 \theta} \quad \text{où}$$

où : ρ est la masse volumique de l'antimoine

$$\theta = 33^\circ 30'$$

$$a^2 = 20,232 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$c_{33} = 4,27 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1} \text{ ; constante d'élasticité}$$

soit :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} = 6,09$$

Or, nous trouvons, pour ce rapport avec les valeurs expérimentales : 6,56, ce qui correspond à une incertitude relative de 8 % environ.

Bien qu'assez notable, celle-ci est en rapport avec la précision obtenue pour les résultats précédents, entachés d'erreurs du fait des valeurs approximatives adoptées pour le pouvoir diffusant Compton P_0 et de l'hypothèse simplificatrice concernant le pouvoir d'agitation thermique : $P_0 \simeq P_1$.

TABLEAU V

Zone	$\left \bar{X} \right \times 10^{-8}$ en cm ⁻¹	P_{gm}	P_{gv}	P_c	$P_{gv} - P_o = P_a \approx P_l$
de 222 à 333	0,55919	0,1 44,1	38,0	0,38	3,26
	0,58567	0,2 13,8	10,60	0,39	
	0,61288	0,3 7,3	5,30	0,41	
	0,63925	0,4 4,4	3,85	0,43	
	0,66556	0,5 3,96	3,70	0,44	
	0,69259	0,6 5,17	4,70	0,45	
	0,71877	0,7 7,7	7,00	0,47	
	0,74568	0,8 14,5	12,00	0,48	
	0,77252	0,9 43,5	30,80	0,50	
de 333 à 444	0,82593	0,1 54,9	53,60	0,52	1,39
	0,85253	0,2 11,25	10,00	0,53	
	0,87903	0,3 4,65	4,00	0,54	
	0,90546	0,4 2,63	2,42	0,55	
	0,93257	0,5 2,01	1,95	0,56	
	0,95881	0,6 2,16	2,00	0,57	
	0,98573	0,7 2,18	2,10	0,58	
	1,0149	0,8 2,45	2,20	0,59	
	1,0393	0,9 4,6	3,50	0,60	
de 444 à 555	1,0916	0,1 12,7	10,10	0,61	3,66
	1,1180	0,2 5,47	5,40	0,62	
	1,1450	0,3 4,66	4,50	0,63	
	1,1715	0,4 4,55	4,30	0,635	
	1,1979	0,5 4,30	4,30	0,64	
	1,2247	0,6 6,10	5,70	0,65	
	1,2513	0,7 12,30	11,00	0,655	
	1,2779	0,8 22,00	26,00	0,66	
	1,3044	0,9 47,50	51,10	0,67	
de 555 à 666	1,3583	0,1 53,4	43,20	0,68	3,45
	1,3850	0,2 17,45	16,50	0,685	
	1,4114	0,3 9,87	8,50	0,69	
	1,4381	0,4 6,02	5,45	0,695	
	1,4648	0,5 4,22	4,15	0,70	
	1,4913	0,6 4,3	4,15	0,71	
	1,5178	0,7 4,54	4,40	0,715	
	1,5446	0,8 4,82	4,90	0,72	
	1,5711	0,9 7,24	7,21	0,725	

CONCLUSION

Nous avons étudié expérimentalement la diffusion des rayons X par un cristal d'antimoine suivant l'axe de symétrie d'ordre 3 et nous en avons déduit les valeurs des constantes atomiques σ_1 et σ_2 qui déterminent les fréquences des ondes élastiques d'agitation thermique dans le cristal.

L'incertitude relative commise s'accorde avec le calcul approché que nous avons effectué.

Cependant, une étude plus précise nécessiterait une détermination satisfaisante du pouvoir diffusant Compton et surtout une évaluation du pouvoir diffusant du deuxième ordre P_2 .

*
**

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Andrade and Roscoe : Proc. of Phys. Soc., Vol.65, part 8 (1.8.1952).
- (2) Bolognesi : Metallurgia ital., vol.XLVII, n°6, 1955.
- (3) L. Guillet : Chimie et Industrie, vol.43, n° 4, 20 Février 1940.
- (4) Mamchen W., Hahn G. : Phys. Chem. 1958, Band 62, Nr 6/7 (S.619-830).
- (5) Shigeta J., Hiranatsu M., : J. Phys. Soc. Jap., 1958, 13, n°11, p.1404.
- (6) Wernick-Hobstetter, Lovell, Dorsi, : J. Appl. Phys. USA, 1958, 29, n°7, 1013-1018.
- (7) Leval : Extrait Bull. Soc. Fse Minéralogie, n° 4-5-6, Tome LXII, 1939.
- (8) Omer : Thèses, 1948.
- (9) Curien : Thèses, 1948.
- (10) Compton et Allison, 1935, X-rays in theory and experiments.
- (11) Barrett C.S., 1957, Structure des métaux.
- (12) Van der Pol, 1950, Operational Calculus, Cambridge.
- (13) Heisenberg, Phys. Zeits., 32, 737 (1931).
- (14) Bowillogua L., Phys. Zeits., 32, 740 (1931).
- (15) Guinier, Théorie et Technique de la radiocristallographie (1956).
- (16) Fouret, Etude de la dynamique d'un réseau rhomboédrique d'antimoine (à publier).
- (17) Clark : Les rayons X et leurs applications, Dunod, p.555.

*
*
*

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE - MONOCRISTAUX d'ANTIMOINE ET SPECTROMETRE</u>	2
1. Obtention de monocristaux d'antimoine	3
2. Appareillage et réglages	7
3. Le système cristallin rhomboédrique	25
<u>DEUXIEME PARTIE - POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN ET LES ET LES DIFFERENTES CORRECTIONS</u>	31
1. Le pouvoir diffusant global moyen	33
2. Correction de divergence	44
3. Correction d'effet Compton	56
<u>TROISIEME PARTIE - DEDUCTION DES CONSTANTES ATOMIQUES DU CRISTAL</u>	59
1. Interprétation du pouvoir d'agitation thermique	60
2. Calcul des constantes atomiques	63
<u>CONCLUSION</u>	69
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	70

