

THÈSES

SIN 76 3

TL

Nº d'ordre :

117

50 376

1963

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René FOURET

lre THÈSE

Étude de la diffusion des Rayons X par un cristal d'Antimoine

2º THÈSE : Propositions données par la Faculté

SCIENCES

Soutenues le 19 Avril 1963 devant la Commission d'examen : MM. ROIG PEREZ WERTHEIMER

> LAVAL CURIEN

Examinateurs

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS 120, boulevard Saint-Germain PARIS — 1963

LILLE





$\begin{array}{c} \overset{\text{N}^{\circ}\text{ d'ordre :}}{117} \\ 50.376 \\ 1963 \\ 11 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{THESES}\\ \text{présentées à la}\\ 11 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{FACULTÉ DES SCIENCES}\\ \end{array}$

50376

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René FOURET

lre THÈSE

Étude de la diffusion des Rayons X par un cristal d'Antimoine



MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS 120, boulevard Saint-Germain PARIS — 1963

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires : MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST.

Professeurs honoraires : MM. ARNOULD, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAU-DRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANANOFF, LAMOTTE, LELONG, M^{me} LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NOR-MANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen : M. PARREAU, Professeur de Mathématiques.

Assesseur : M. DURCHON, Professeur de Zoologie.

Professeurs : MM, BERKER, Mécanique des Fluides. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-chimie industrielles. BONTE, Géologie appliquée. Mue CHAMFY, Mathématiques. MM. CORSIN, Paléobotanique. DECUYPER, Mathématiques. DEFRETIN, Biologie maritime. N..., Analyse supérieure et calcul des probabilités. DEHORS, Physique industrielle. DELATTRE, Géologie. DELEAU, Géologie. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral. GABILLARD, Radioélectricité et électronique. GERMAIN, Chimie générale et chimie organique. GLACET, Chimie. HEIM DE BALSAC, Zoologie. HEUBEL, Chimie. HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée. KAMPE DE FERIET, Mécanique des fluides. LEBEGUE, Botanique. LEBRUN, Radioélectricité et électronique. LEFEBVRE, Chimie appliquée. LUCQUIN, Chimie minérale. MARION, Chimie. M^{lle} MARQUET, Mathématiques. MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides. MONTREUIL, Chimie biologique. PEREZ, Physique. PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale. POITOU, Algèbre supérieure. ROUELLE, Professeur de Physique et Électricité industrielles. SAVARD, Chimie générale. TILLIEU, Physique. TRIDOT, Chimie appliquée. VIVIER, Zoologie. WATERLOT, Géologie et minéralogie. WERTHEIMER, Physique.

Maîtres de Conférences :

MM. AVARGUES, Détaché à l'énergie atomique. BACCHUS, Astronomie. BECART, Physique. BOUISSET, Physiologie animale. BOURIQUET, Botanique. CELET, Géologie. DELHAYE, Chimie. GONTIER, Mécanique des fluides. HENNEQUIN, Physique. HERZ, Mathématiques. HUARD DE LA MARRE, Calcul numérique. LACOMBE, Mathématiques. M^{lle} LENOBLE, Physique. MM. LINDER, Botanique. MAUREL, Chimie. MENNESSIER, Géologie. MONTARIOL, Chimie. M^{lie} NAZE, Mathématiques. MM. POLVÈCHE, Géologie. POUZET, Mathématiques.

PROUVOST, Géologie. SCHALLER, Zoologie. SCHILTZ, Physique.

Chargés d'enseignement :

M^{11e} GOUSSELAND, Physique.M. LIEBART, Radioélectricité.

Secrétaire :

M^{me} BOUCHEZ.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Lille. J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Roig, alors Directeur de l'Institut de Physique, qui m'a accueilli dans ce laboratoire, qui n'a cessé de s'intéresser à mes recherches et m'a aidé par ses 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 M. Curien, Professeur à la Sorbonne, qui m'a donné l'idée d'étudier l'antimoine, qui n'a cessé de m'encourager dans mon travail et qui a bien voulu examiner, au fur et à mesure, les résultats que j'obtenais.

Je remercie MM. Perez et Wertheimer d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Ma reconnaissance va également à mes collègues et aux techniciens dont l'aide m'a toujours été précieuse, aux étudiants qui, par leurs diplômes, ont participé à ce travail de recherche et à tout le personnel du laboratoire.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE GÉNÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE (Professeur J. ROIG) 50, Rue Gauthier-de-Châtillon, Lille (Nord)

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL D'ANTIMOINE

Par

René FOURET

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude de la diffusion des rayons X par un cristal d'antimoine.

Cette diffusion est observée en dehors des réflexions sélectives de Bragg et a été analysée pour la première fois dans un cristal par J. Laval (21). Elle est provoquée par l'agitation thermique et l'effet Compton. Son étude permet d'obtenir des renseignements sur les oscillations atomiques dans un cristal [Waller (32), Laval (19), Born (3)] et d'atteindre également la diffusion Compton.

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées : elles portent toutes sur des cristaux cubiques ou hexagonaux. Citons M. M. Olmer (26), Curien (8), Meriel (23), Jacobsen, Walker, Cribier (7), qui ont étudié l'agitation thermique des cristaux d'aluminium, de fer, de laiton β , de chlorure d'argent, de zinc, de sel gemme, de sylvine, de cuivre et de fluorine.

Parallèlement, la dynamique des cristaux a été étudiée par l'observation de la diffusion inélastique des neutrons par un cristal. Les études faites dans ce sens portent sur des cristaux cubiques ou hexagonaux : aluminium, sodium, germanium, silicium, plomb, iodure de sodium, béryllium (29). Des expériences préliminaires ont été réalisées sur le bismuth, par diffusion neutronique, mais, à ma connaissance, aucun renseignement précis n'a été publié à ce sujet (18).

L'intérêt de l'étude de la diffusion des rayons X par l'antimoine réside dans le fait que ce cristal est rhomboédrique et comporte deux atomes par maille. La diffusion des rayons X permet d'atteindre les fréquences de vibrations acoustiques et optiques et d'en déduire par extrapolation les fréquences de vibrations principales.

Dans une première partie, nous rappellerons l'essentiel de la théorie de la dynamique cristalline et nous en ferons l'application à l'antimoine. Nous étudierons plus particulièrement les vibrations atomiques dans le cas où l'on adopte un champ de force simplifié.

La deuxième partie décrit les appareils utilisés, la préparation des cristaux et les méthodes d'analyse des données expérimentales.

La troisième partie concerne l'interprétation des mesures et les résultats expérimentaux.

1

Thèse R. FOURET, 1963 (p.)

2

PREMIÈRE PARTIE

APPLICATION DE LA THÉORIE DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE A UN CRISTAL RHOMBOÉDRIQUE DU TYPE DE L'ANTIMOINE

I. – RAPPEL DE LA THÉORIE DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE

De nombreuses études [Born (3), Laval (19)] ont été consacrées à cette question. Si l'on connaît le champ de force qui règne dans le cristal, elles permettent d'en déduire les grandeurs caractéristiques : fréquences, amplitudes, phases des oscillations atomiques.

La position d'un atome m, j situé dans un motif cristallin m en position j, est définie par la somme de 3 vecteurs :

$$\vec{x}_j^m = \vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_j^m$$

dont la signification est donnée ci-dessous :

$$\vec{m} = \sum_{i} \vec{m_{i}a_{i}} \qquad (i = 1, 2, 3)$$

$$m_{i} = \dots; -2; -1; 0; +1; +2; \dots$$

les vecteurs \vec{a}_i sont les périodes du réseau :

$$\vec{j} = \sum_{i} j_{i} \vec{a}_{i} \qquad j_{i} \leqslant 1$$

définit la position moyenne de l'atome j à l'intérieur de la maille m.

 $\vec{u_j}^m$ est le vecteur élongation qui va de la position moyenne de l'atome (m, j) à sa position instantanée.

Nous emploierons également les axes de coordonnées cartésiennes rectangulaires Ox_{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) : un vecteur $\vec{\nu}$ aura, dans ce système d'axes, les composantes ν_{α} . L'énergie potentielle du cristal W peut toujours se décomposer en une série dont les termes successifs sont les sommes des énergies potentielles mutuelles de 2 atomes, de 3 atomes, ... de *n* atomes. En ne tenant compte que des termes des énergies potentielles mutuelles des atomes pris 2 à 2 et en développant cette énergie en série de Taylor par rapport aux composantes $u_j^m - u_k^p$ des déplacements relatifs des

composantes $u_j - u_k^{\alpha}$ des déplacements relatifs des atomes (m, j) et (p, k), on a :

$$W = E_0 - \frac{I}{2} \sum_{m,j,\alpha,p,k,\beta} C_{jk}^{m-p} u_j u_k^{p} + \dots \qquad (I,I)$$

Les indices j et k attachés aux atomes aux extrémités des vecteurs \vec{j} et \vec{k} vont de I à g : g étant le nombre d'atomes dans une maille élémentaire; les termes du I^{er} ordre par rapport à u_j^m n'interviennent pas, si on admet que les atomes sont en équilibre dans leur position moyenne.

Les coefficients C_{jj}^{0} sont singuliers et tels que : $\alpha\beta$

$$\sum_{pk} C_{\beta k}^{m-p} = 0.$$

Les autres coefficients C jk sont les composantes d'un $\alpha\beta$ tenseur d'ordre 2, deux foix covariant et symétrique en α et β . De plus :

$$\mathbf{C}_{jk}^{m-p} = \mathbf{C}_{kj}^{p-m}.$$
 (I,2)

Le symbole C_{jk}^{m-p} rappelle que les coefficients, du fait de la structure réticulaire, ne dépendent que de $\vec{m} - \vec{p}$.

Les ondes d'agitation thermique. — Nous supposerons la loi d'Hooke valable. Dans ces conditions, la force de rappel \vec{F}_j^m appliquée à l'atome (m, j) a pour composantes :

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{m} = \sum_{pk\beta} \mathbf{C}_{\alpha\beta}^{m-p} \mathbf{u}_{\beta}^{p}.$$

L'oscillation globale d'agitation thermique accomplie par l'atome (m, j) est décomposable en oscillations harmoniques :

$$a_{j}^{m}_{\alpha}(\vec{S}) = \frac{\zeta_{\alpha}^{j}}{\sqrt{\mu_{j}}} e^{i2\pi[vt - \vec{S}(\vec{m} + \vec{j})]}$$
(I,3)

avec:

$$\zeta^{j}_{\alpha} = \rho^{j}_{\alpha} e^{i2\pi\eta^{j}_{\alpha}}$$

 \vec{S} est le vecteur d'onde de module $\frac{I}{\Lambda}$, perpendiculaire au plan d'onde, Λ longueur d'onde des ondes thermiques.

 μ_j est la masse de l'atome j; ζ^j , son vecteur amplitude réduite. Les phases η^j_{α} tiennent compte du fait de la propagation non uniforme de l'onde à travers le motif cristallin, ρ^j_{α} est la composante réelle de l'amplitude ζ^j_{α} . Les composantes harmoniques sont pilotées par des vecteurs d'onde égaux aux translations du réseau de Gibbs (20) : les plus petits d'entre eux, appelés vecteurs de propagation fondamentaux [Laval (20)] ont leur extrémité inscrite à l'intérieur de la 1^{re} zone de Brillouin, si leur origine est prise au centre de la zone.

En appliquant la relation fondamentale de la dynamique, on trouve :

$$\omega^{2}\zeta_{\alpha}^{j} + \sum_{k,\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{jk} \zeta_{\beta}^{k} = 0 \qquad (I,4)$$

$$\alpha = I, 2, 3 \qquad j = I, 2, \dots, g$$

soit 3 g équations linéaires ; les ζ^j_{α} étant les inconnues et étant données par :

$$\sqrt{\mu_{j}\mu_{k}}\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = e^{i2\pi \vec{s}(\vec{j}-\vec{k})} \sum_{k} C^{b}_{jk}e^{i2\pi \vec{S}\cdot\vec{b}} \qquad (I,5)$$
$$\vec{b} = \vec{m} - \vec{p}.$$

En coordonnées cartésiennes, les termes $\gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ peuvent être envisagés comme les éléments d'une matrice hermitique γ (matrice de Fourier) d'ordre 3 $g \times 3 g$; les ζ_{α}^{j} forment une matrice ζ à une colonne d'ordre 3 $g \times 1$. L'équation (4) s'écrit alors :

$$(\omega^{2}E + \gamma)\zeta = 0. \qquad (I,6)$$

E : matrice unité.

(I,6) détermine les grandeurs ζ^j_{α} à la condition que :

dét.
$$(\omega^2 E + \gamma) = 0.$$
 (I,7)

L'équation (I,7) est l'équation caractéristique de la matrice de Fourier : elle est de degré 3 g. Elle admet, pour un cristal stable, 3 g racines positives réelles.

A chaque fréquence, correspondra g vecteurs amplitude $\vec{\zeta}^j$ pour lesquels seront seuls déterminés les rapports $\frac{\rho_{\alpha}^j}{\rho_{\alpha}^k}$ et les différences $\eta_{\alpha}^j - \eta_{\beta}^k$.

Sur les 3 g oscillations pilotées par un vecteur d'onde \vec{S} , 3 sont dites « acoustiques »; leurs fréquences tendent vers zéro avec $\frac{I}{\Lambda}$ et se confondent alors avec les oscillations sonores que l'on peut imprimer mécaniquement à un cristal; les 3 (g - I) autres oscillations dont les fréquences tendent vers une valeur déterminée quand $\frac{I}{\Lambda}$ tend vers zéro, sont dites optiques ou rapides.

II. – APPLICATION A UN CRISTAL RHOMBOÉDRIQUE DU TYPE ANTIMOINE

1. Réseau rhomboédrique du type cristal d'antimoine

Pour décrire le cristal, nous choisirons un réseau rhomboédrique simple. Les périodes du réseau sont 3 vecteurs $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$, $\vec{a_3}$ de module a, également inclinés d'un angle θ sur un axe qui constitue l'axe d'ordre 3 et tels que $(\vec{a_1}, \vec{a_2}) = (\vec{a_2}, \vec{a_3}) = (\vec{a_3}, \vec{a_1}) = \alpha$ (cf. fig. 1):

Dans le cas de l'antimoine, a = 4,4976 Å, $\alpha = 57^{\circ}6'05$. Il se rapproche du réseau cubique à faces centrées, pour lequel $\alpha = 60^{\circ}$:

$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{1+2\cos\alpha}{3}} = 33^{\circ}29'03.$$

La maille élémentaire comprend deux atomes définis en position par les vecteurs \vec{j} et $\vec{j'}$:

$$\vec{j} = -\vec{j'} = (\vec{a_1} + \vec{a_2} + \vec{a_3})u.$$

Ils sont portés par l'axe d'ordre 3. Pour l'antimoine, on trouve peu de déterminations du paramètre u; la première valeur donnée est celle de R. W. James et N. Tunstall (17) : 2u = 0.463. R. W. G. Wickoll (35) et M. C. Neuburger (25) donnent 2u = 0.466, mais signale Gmelin (13), il s'agit de leur part d'une erreur de calcul, leur valeur ayant été prise dans l'article de James et Tunstall. A. Ogg donne 2u = 0.411, valeur à rejeter, trop éloignée de la précédente. Plus récemment, Belov et Mokeeva (1) donnent 2u = 0.466, sans préciser la 3^e décimale. Nous verrons que l'étude de la diffusion des rayons X permet de trancher entre ces différentes valeurs.

Le réseau réciproque ou réseau polaire est également rhomboédrique : il est bâti sur les 3 vecteurs réciproques $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ des vecteurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

Ils sont tels que :

$$|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = |\vec{b}_3| = b,$$

3

 $(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = (\vec{b}_2, \vec{b}_3) = (\vec{b}_3, \vec{b}_1) = \beta$ et sont également inclinés d'un angle λ sur l'axe d'ordre 3. Des calculs simples donnent :

$$\cos \beta = -\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}; \qquad \cos \lambda = \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{3(1 + \cos \alpha)}};$$
$$b = \overline{a \cos (\theta - \lambda)}$$

soit :

$$\beta = 110^{0}37'; \ \lambda = 71^{0}41'; \ b = 0.28288 \text{ Å}^{-1}.$$

L'espace réciproque est divisible en premières zones de Brillouin, toutes identiques, centrées sur chaque nœud du réseau polaire. Ce sont des polyèdres ayant pour faces les plans médiateurs des segments joignant le nœud pris pour centre de la zone aux nœuds les plus proches. Leur forme est voisine de celle d'un cubooctaèdre et ils présentent trois types de faces (voir fig. 2).



FIG. I. — La maille rhomboédrique.



FIG. 2. — Première zone de Brillouin.

Face A.

Ce sont des hexagones réguliers normaux à l'axe d'ordre 3, situés dans les plans médiateurs des segments joignant le nœud (h, k, l) aux nœuds (h + I; k + I; l + I) et (h - I; k - I; l - I) (2 faces A).

Face B.

Ce sont des hexagones non réguliers normaux aux plans de symétrie situés dans les plans médiateurs des segments joignant le nœud (h, k, l) aux nœuds (h + I;k; l), (h; k + I; l), (h; k; l + I), (h - I; k; l),(h; k - I; l), (h; k; l - I) (6 faces B).

Face C.

Ce sont des rectangles situés dans les plans médiateurs des segments joignant le nœud (h, k, l) aux nœuds (h + 1; k + 1; l), (h; k + 1; l + 1), (h + 1; k; l + 1),(h - 1; k - 1; l), (h; k - 1; l - 1), (h - 1; k; l - 1)(6 faces C).

Le volume d'une zone est :

$$v = \frac{3\sqrt{3}}{2} b^3 \cos \lambda \sin^2 \lambda = 1,689.10^{-2} \text{ Å}^{-3}.$$

2. Réduction des constantes atomiques de l'antimoine

Numérotons les atomes entourant ceux qui sont situés dans la maille origine. A chaque atome d'une maille (m), nous attribuerons un numéro n s'il y a dans la maille les coordonnées numériques (u, u, u)et \overline{n} s'il y a dans la même maille les coordonnées numériques $(\overline{u}, \overline{u}, \overline{u})$.

Les atomes $(0, \overline{0})$ appartiennent à la maille origine; (I, \overline{I}) à la maille (100); $(2, \overline{2})$; $(3, \overline{3})$ se déduisent de (I, \overline{I}) par les rotations C_3^1 et C_3^{-1} autour de l'axe d'ordre 3; $(I', \overline{I'})$; $(2', \overline{2'})$; $(3', \overline{3'})$ se déduisent de (I, \overline{I}) ; $(2, \overline{2})$; $(3, \overline{3})$ par l'inversion J autour de l'origine (par l'inversion $I \rightarrow \overline{I'}$; $\overline{I} \rightarrow I'$); $(4, \overline{4})$ appartiennent à la



FIG. 3. — Projection du voisinage de 0 et 0sur le plan perpendiculaire à $\overline{3}$.



FIG. 4. — Les plans d'atomes successifs perpendiculaires à l'axe d'ordre 3.

maille (011); (5, 5), (6, 6) s'en déduisent par les rotations C_3^1 et C_3^{-1} ; (4', 4'), (5', 5'), (6', 6') se déduisent des précédents par l'inversion J; (7, 7) appartiennent à la maille (110); les autres s'en déduisent par symétrie (fig. 3 et 4).

L'énergie potentielle de 0 et 0 dans le réseau dépend principalement des plus proches voisins de 0 et 0. Pour 0, on a :

premiers voisins $\overline{1}$, $\overline{2}$, $\overline{3}$ à la distance :

$$r_{01} = a\sqrt{1 - 4u(1 - 3u)(1 + 2\cos \alpha)} = 2,896 \text{ Å};$$

seconds voisins $\overline{4}$, $\overline{5}$, $\overline{6}$ à la distance :

$$r_{04} = a \sqrt{2(1 + \cos \alpha) - 4u(2 - 3u)(1 + 2\cos \alpha)} = 3,355 \text{ Å};$$

troisièmes voisins 7, 8, 9, 7', 8', 9' à la distance :

$$r_{07} = a \sqrt{2(1 - \cos \alpha)} = 4,300 \text{ Å};$$

quatrièmes voisins I, 2, 3, I', 2', 3' à la distance :

$$a = 4,498$$
 Å.

Les voisins o se déduisent de ceux de 0 en effectuant sur l'ensemble d'atomes précédents l'inversion J autour de l'origine.

Les opérateurs de symétrie qui mettent en coïncidence le réseau rhomboédrique de l'antimoine avec lui-même sont ceux du groupe spatial R $\overline{3}m$; les atomes de la maille élémentaire se trouvent sur l'élément de symétrie 3m. Pour effectuer la réduction des tenseurs C_{jk}^{m-p} , il suffit de considérer ici les générateurs du groupe ponctuel $\overline{3m}$.

On peut prendre pour générateurs :

1° C₃¹ la rotation de
$$\frac{2\pi}{3}$$
 autour de l'axe $\vec{c} = \vec{a_1} + \vec{a_2} + \vec{a_3}$;

 $2^{0} \sigma_{v_{1}}$ la réflexion sur le plan $x_{1} = 0$;

3º l'inversion J = I autour de l'origine du réseau direct.

Si un opérateur de symétrie transporte les atomes (m, j) et (p, k) respectivement en (m', j') et (p', k') tels que :

$$m'_{eta}+j'_{eta}=\sum_{lpha} \mathrm{T}_{eta lpha}(m_{lpha}+j_{lpha})$$

où $\vec{m}' + \vec{j}' = T(\vec{m} + \vec{j})$ en notation matricielle.

Les éléments des tenseurs correspondants à (m, j)(p, k) (m', j') (p', k') sont liés par la relation :

$$C_{j'k'}^{m'-p'} = \sum_{\alpha\beta} T_{\gamma\alpha} T_{\delta\beta} C_{jk}^{m-p}$$

soit, sous la forme matricielle :

$$\mathbf{C}_{j'k'}^{m'-p'} = \mathbf{T}\mathbf{C}_{jk}^{m-p}\mathbf{\widetilde{T}}$$

(T matrice transposée de T).

Comme le voisinage de \overline{O} se déduit du voisinage de O par l'inversion J sur l'ensemble du voisinage de Oet que, par l'inversion, les tenseurs C_{jk}^{m-p} restent invariants, il suffit d'effectuer la réduction des tenseurs relatifs à O et ses voisins, a) Constantes atomiques relatives aux premiers voisins et seconds voisins. — Par la réflexion σ_{ν_1} , les atomes 0 et \overline{I} restent invariants :

avec :

$$\begin{split} C_{0\tilde{1}} &= T_{\sigma_{\phi_1}} C_{0\tilde{1}} \tilde{T}_{\sigma_{\phi_1}} \\ T_{\sigma_{\phi_1}} &= \begin{pmatrix} - & I & O & O \\ O & I & O \\ O & O & I \end{pmatrix} \end{split}$$

ce qui donne :

$$\mathbf{C}_{\mathbf{0}\overline{\mathbf{1}}} = \begin{pmatrix} 2(\alpha_1 + \beta_1) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 2(\alpha_1 - \beta_1) & 2\delta_1 \\ \mathbf{0} & 2\delta_1 & \gamma_1 \end{pmatrix}$$

 $C_{0\bar{1}}$ a été mis sous cette forme de façon que les autres tenseurs déduits par symétrie, aient des coefficients simples.

La rotation C_3^1 transforme (0, $\overline{1}$) en (0, $\overline{2}$) et (0, $\overline{2}$) en 0, $\overline{3}$):

$$\begin{split} \mathbf{C}_{\mathbf{0}\bar{\mathbf{2}}} &= \mathbf{T}_{\mathbf{C}_{\mathbf{3}}^{\mathbf{1}}} \quad \mathbf{C}_{\mathbf{0}\bar{\mathbf{1}}} \quad \mathbf{T}_{\mathbf{C}_{\mathbf{3}}^{\mathbf{1}}} \\ \mathbf{C}_{\mathbf{0}\bar{\mathbf{3}}} &= \mathbf{T}_{\mathbf{C}_{\mathbf{3}}^{\mathbf{1}}} \quad \mathbf{C}_{\mathbf{0}\bar{\mathbf{2}}} \quad \mathbf{\widetilde{T}}_{\mathbf{C}_{\mathbf{3}}^{\mathbf{1}}} \end{split}$$

$$\mathbf{T}_{C_{3}^{1}} = \begin{pmatrix} -\frac{\mathbf{I}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \mathbf{0} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\mathbf{I}}{2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

 $\alpha_1,\,\beta_1,\,\gamma_1,\,\delta_1$ sont des constantes atomiques relatives aux premiers voisins.

La réduction pour les seconds voisins s'effectue de la

TABLEAU I

avec :

Constantes atomiques.

1 ^{er} voisin	2° voisin					
$C_{0\overline{1}} = C_{\overline{0}1'} = \begin{pmatrix} 2(\alpha_1 + \beta_1) & o & o \\ o & 2(\alpha_1 - \beta_1) & 2\delta_1 \\ o & 2\delta_1 & \gamma_1 \end{pmatrix}$	$C_{0\overline{4}} = C_{\overline{0}4'} = \begin{pmatrix} 2(\alpha_2 + \beta_2) & 0 & 0 \\ 0 & 2(\alpha_2 - \beta_2) & 2\delta_2 \\ 0 & 2\delta_2 & \gamma_2 \end{pmatrix}$					
$C_{0\overline{2}} = C_{\overline{0}2'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_1 - \beta_1 & -\beta_1\sqrt{3} & -\delta_1\sqrt{3} \\ -\beta_1\sqrt{3} & 2\alpha_1 + \beta_1 & -\delta_1 \\ -\delta_1\sqrt{3} & -\delta_1 & \gamma_1 \end{pmatrix}$	$C_{05} = C_{05'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_2 - \beta_2 & -\beta_2\sqrt{3} & -\delta_2\sqrt{3} \\ -\beta_2\sqrt{3} & 2\alpha_2 + \beta_2 & -\delta_2 \\ -\delta_2\sqrt{3} & -\delta_2 & \gamma_2 \end{pmatrix}$					
$C_{0\overline{3}} = C_{\overline{0}\overline{3}'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_1 - \beta_1 & \beta_1\sqrt{3} & \delta_1\sqrt{3} \\ \beta_1\sqrt{3} & 2\alpha_1 + \beta_2 & -\delta_1 \\ \delta_1\sqrt{3} & -\delta_1 & \gamma_1 \end{pmatrix}$	$C_{0\bar{6}} = C_{0\bar{6}'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_2 - \beta_2 & \beta_2\sqrt{3} & \delta_2\sqrt{3} \\ \beta_2\sqrt{3} & 2\alpha_2 + \beta_2 & -\delta_2 \\ \delta_2\sqrt{3} & -\delta_2 & \gamma_2 \end{pmatrix}$					
3e voisin	4 ^e voisin					
$C_{08} = C_{08'} = \begin{pmatrix} 2(\alpha_3 + \beta_3) & \circ & \circ \\ \circ & 2(\alpha_3 - \beta_3) & 2\delta_3 \\ \circ & 2\delta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix}$	$C_{01} = C_{01'} = \begin{pmatrix} 2(\alpha_4 + \beta_4) & o & o \\ o & 2(\alpha_4 - \beta_4) & 2\delta_4 \\ o & 2\delta_4 & \gamma_4 \end{pmatrix}$					
$C_{09} = C_{09'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_3 - \beta_3 & -\beta_3\sqrt{3} & -\delta_3\sqrt{3} \\ -\beta_3\sqrt{3} & 2\alpha_3 + \beta_3 & -\delta_3 \\ -\delta_3\sqrt{3} & -\delta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix}$	$C_{02} = C_{02'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_4 - \beta_4 & -\beta_4\sqrt{3} & -\delta_4\sqrt{3} \\ -\beta_4\sqrt{3} & 2\alpha_4 + \beta_4 & -\delta_4 \\ -\delta_4\sqrt{3} & -\delta_4 & \gamma_4 \end{pmatrix}$					
$ \left \begin{array}{ccc} C_{07} = C_{07'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_3 - \beta_3 & \beta_3\sqrt{3} & \delta_3\sqrt{3} \\ \beta_3\sqrt{3} & 2\alpha_3 + \beta_3 & -\delta_3 \\ \delta_3\sqrt{3} & -\delta_3 & \gamma_3 \end{array} \right) $	$C_{03} = C_{03'} = \begin{pmatrix} 2\alpha_4 - \beta_4 & \beta_4\sqrt{3} & \delta_4\sqrt{3} \\ \beta_4\sqrt{3} & 2\alpha_4 + \beta_4 & -\delta_4 \\ \delta_4\sqrt{3} & -\delta_4 & \gamma_4 \end{pmatrix}$					
$ C_{00} = C_{\overline{00}} = -\begin{pmatrix} 6(\alpha_1 + \alpha_2) + 12(\alpha_3 + \alpha_4) \\ 0 & 6(\alpha_1 + \alpha_2) \end{pmatrix} $	$ \begin{pmatrix} \circ & \circ & \circ \\ 1 + \alpha_2) + 12(\alpha_3 + \alpha_4) & \circ \\ \circ & 3(\gamma_1 + \gamma_2) + 6(\gamma_3 + \gamma_4) \end{pmatrix} $					

même façon. En effet, les atomes 0 et 4 restent invariants par l'opération $T_{\sigma_{\nu_1}}$; à (0, 4) correspond (0, 5) et à (0, 5) correspond (0, 6) par la rotation C_3^1 . Les tenseurs correspondants prennent la même forme, il suffit de remplacer α_1 , β_1 , γ_1 , δ_1 par α_2 , β_2 , γ_2 , δ_2 .

b) Constantes atomiques relatives aux 3^e et 4^e voisins. — Par la symétrie par rapport à σ_{v_1} on a :

$$C_{\mathbf{08}'} = T_{\sigma_{\varphi_1}} C_{\mathbf{08}} \widetilde{T}_{\sigma_{\varphi_1}}.$$

La relation $C_{jk}^{m-p} = C_{kj}^{p-m}$ appliquée à $C_{08'}$ donne :

 $\mathbf{C}_{\mathbf{08}'}=\mathbf{C}_{\mathbf{08}},$

soit :

$$C_{08} = T_{\sigma_{02}} C_{08} \widetilde{T}_{\sigma_{02}}.$$

 C_{08} a donc la même structure que C_{01} et C_{04} . Par la rotation C_3^1 à (0,8) correspond (0,9) et à (0,9) correspond (0,7). Les constantes atomiques sont α_3 , β_3 , γ_3 , δ_3 .

Pour les quatrièmes voisins, la réduction s'effectue de la même façon que pour les premiers voisins.

Comme on a :

$$\overrightarrow{r}_{01} = -\overrightarrow{r}_{01'}; \quad \overrightarrow{r}_{02} = -\overrightarrow{r}_{02'}; \quad \overrightarrow{r}_{03} = -\overrightarrow{r}_{03}$$

il en résulte :

$$C_{01} = C_{01'}; \quad C_{02} = C_{02'}; \quad C_{03} = C_{03'}.$$

Ils introduisent les constantes atomiques α_4 , β_4 , γ_4 , δ_4 . Le terme singulier relatif à l'atome 0 ou 0 est :

$$C_{jj}^{0} = -\sum_{\substack{pk \\ (mj \text{ exclus})}} C_{jk}^{m-p}.$$

Les expressions des tenseurs correspondant aux 1^{er}, 2^e, 3^e et 4^e voisins sont indiqués tableau I.

3. Calcul des éléments de la matrice de Fourier

Les atomes dont on étudie le mouvement appartiennent à la maille (000). D'après (I,5):

$$\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \frac{1}{\mu} e^{i\vec{\sigma q} \cdot \vec{j} \cdot \vec{k}} \sum_{p} C \frac{m^{-p}}{jk} e^{-i\vec{\sigma q} \cdot \vec{p}}$$

 μ est la masse d'un atome ; \vec{q} un vecteur unitaire perpendiculaire au plan d'onde tel que :

$$\vec{\sigma q} = 2\pi \vec{S},$$
$$\sigma = 2\pi |\vec{S}| = \frac{2\pi}{\Lambda}.$$

Comme :

$$C_{jk}^{-p} = C_{kj}^{-(-p)}$$

$$\tilde{u}_{\alpha}^{u}(\sigma) = \mathbf{y}_{\alpha\alpha}^{uu}(-\sigma): \qquad (I.8)$$

$$\gamma_{\alpha\beta}^{\overline{u}u}(\sigma) = \gamma_{\alpha\beta}^{u\overline{u}}(-\sigma). \tag{I,9}$$

Il suffit donc de calculer :

$$\gamma^{uu}_{\alpha\beta}(\sigma)$$
 et $\gamma^{uu}_{\alpha\beta}(\sigma)$.

a) Calcul de $\gamma_{\alpha\beta}^{uu}$ — Si on tient compte des groupes d'atomes premiers, seconds, troisièmes, quatrièmes voisins, $\gamma_{\alpha\beta}^{uu}$ fait intervenir les atomes 0, 7, 8, 9, 7', 8', 9', I, 2, 3, I', 2', 3'; les indices p_1, p_2, p_3 , indices des vecteurs $\vec{p} = p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3$ des atomes précédents sont donnés par le tableau II.

TABLEAU II

n	0	7	7′	8	8′	9	9′	I	ı'	2	2'	3	3′
p_1	0	I	— I	0	ο	I	I	I	I	0	0	0	0
p_2	0	— I	I	I	— I	0	0	0	0	I	I	0	0
рз	0	0	0	— I	I	I	I	0	0	0	0	I	—1

 $\gamma^{\textit{uu}}_{\alpha\beta}$ est réel et a pour expression :

$$\begin{split} \gamma^{uu}_{\alpha\beta} &= \frac{2}{\mu} \left[C_{07} \cos \left(\nu_1 - \nu_2 \right) + C_{08} \cos \left(\nu_2 - \nu_3 \right) \right. \\ &+ C_{09} \cos \left(\nu_3 - \nu_1 \right) + C_{01} \cos \nu_1 + C_{02} \cos \nu_2 \\ &+ C_{03} \cos \nu_3 \right] \end{split}$$
(I,IO)

avec :

$$\vec{\sigma q a_1} = v_1; \qquad \vec{\sigma q a_2} = v_2; \qquad \vec{\sigma q a_3} = v_3$$

b) Calcul de $\gamma_{\alpha\beta}^{\overline{uu}}$ — Avec la même hypothèse simplificatrice : $\gamma_{\alpha\beta}^{\overline{uu}}$ fait intervenir les atomes $\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{5}, \overline{6}$: les valeurs de p_1, p_2, p_3 correspondant à *n* sont données par le tableau III.

TABLEAU III

n	ī	-2	3	- 4	5	ē
<i>P</i> 1	I	0	0	o	I	I
<i>p</i> ₂	0	I	0	I	o	I
Рз	0	0	I	I	I	o

8

 $\gamma^{u\bar{u}}_{\alpha\beta}$ n'est pas réel ; il a pour expression :

$$\begin{split} \gamma^{u\bar{u}}_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\mu} \, e^{i2u(v_1 + v_2 + v_3)} [C_{0\bar{1}} e^{-iv_1} + C_{0\bar{2}} e^{-iv_2} + C_{0\bar{3}} e^{-iv_3} \\ &+ C_{0\bar{4}} e^{-i(v_2 + v_3)} + C_{0\bar{5}} e^{-i(v_3 + v_1)} + C_{0\bar{6}} e^{-i(v_1 + v_2)}]. \quad (I, II) \end{split}$$

4. Expression des fréquences et des vibrations atomiques

D'après (I,8) (I,9) (I,10) (I,11), on peut écrire :

$$\begin{split} & \gamma^{\overline{uu}}_{\alpha\beta}(\sigma) = \gamma^{uu}_{\alpha\beta}(\sigma) \\ & \gamma^{\overline{uu}}_{\alpha\beta}(\sigma) = \left(\gamma^{uu}_{\alpha\beta}\right)^{\star} \end{split}$$

le signe * indiquant la conjugaison de l'expression. En posant :

$$\gamma^{uu}_{\alpha\beta} = \gamma'^{uu}_{\alpha\beta} + i\gamma''^{uu}_{\alpha\beta},$$

on peut écrire l'équation matricielle du mouvement sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \gamma^{uu} & \gamma'^{u\overline{u}} + i\gamma''^{u\overline{u}} \\ \gamma'^{u\overline{u}} - i\gamma''^{u\overline{u}} & \gamma^{uu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta^{u} \\ \zeta^{\overline{u}} \end{pmatrix} = -\omega^{2} \begin{pmatrix} \zeta^{u} \\ \zeta^{\overline{u}} \end{pmatrix} \quad (I, I2)$$

 γ^{uu} , $\gamma'^{u\bar{u}}$, $\gamma''^{u\bar{u}}$ étant les matrices symétriques (3×3) des éléments $\gamma^{uu}_{\alpha\beta}$, $\gamma'^{u\bar{u}}_{\alpha\beta}$, $\gamma''^{u\bar{u}}_{\alpha\beta}$; ζ^{u} , $\zeta^{\bar{u}}$ les matrices colonnes (1×3) des composantes ζ^{u}_{α} , $\zeta^{\bar{u}}_{\alpha}$. Par le changement de base défini par R :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{E} \\ i\mathbf{E} & -i\mathbf{E} \end{pmatrix}$$

E étant la matrice unité, la matrice précédente s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \gamma^{uu} + \gamma'^{u\overline{u}} & -\gamma''^{u\overline{u}} \\ -\gamma''^{u\overline{u}} & \gamma^{uu} - \gamma'^{u\overline{u}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i(\zeta^{u} - \zeta^{\overline{u}}) \\ \zeta^{u} + \zeta^{\overline{u}} \end{pmatrix} = -\omega^{2} \begin{pmatrix} \zeta^{u} + \zeta^{\overline{u}} \\ i(\zeta^{u} - \zeta^{\overline{u}}) \end{pmatrix}.$$
(I,13)

C'est l'équation aux valeurs propres d'une matrice symétrique; les vecteurs propres $\zeta^u + \zeta^{\overline{u}}$, $i(\zeta^u - \zeta^{\overline{u}})$ sont réels.

Comme ces vecteurs propres ne sont définis qu'à un facteur de proportionnalité près, on peut prendre également comme vecteurs propres réels $i(\zeta^u + \zeta^{\bar{u}})$ et $-(\zeta^u - \zeta^{\bar{u}})$.

Aux vecteurs propres réels $\zeta^u + \zeta^{\overline{u}}$ et $i(\zeta^u - \zeta^{\overline{u}})$, correspondront les ondes acoustiques ; elles sont telles que les composantes des amplitudes ρ^u_{α} , $\rho^{\overline{u}}_{\alpha}$ sont égales et les déphasages η^u_{α} et $\eta^{\overline{u}}_{\alpha}$ opposés :

$$\rho^{u}_{\alpha} = \rho^{\overline{u}}_{\alpha}; \qquad \qquad \eta^{\overline{u}}_{\alpha} = -\eta^{\overline{u}}_{\alpha}.$$

Aux vecteurs propres réels $i(\zeta^u + \zeta^{\overline{u}})$ et $-i(\zeta^u + \zeta^{\overline{u}})$ correspondront les ondes optiques ; elles sont telles que

les composantes des amplitudes ρ_{α}^{u} et ρ_{α}^{u} sont opposées et les déphasages η_{α}^{u} et $\eta_{\alpha}^{\overline{u}}$ opposés :

$$ho^{ar{u}}_{lpha}=-
ho^{u}_{lpha}\,;\qquad\qquad \eta^{ar{u}}_{lpha}=-\eta^{u}_{lpha}\,$$

L'équation du mouvement (I,I2) ou (I,I3) se simplifie lorsque le vecteur d'onde \vec{S} est dirigé suivant un axe de symétrie du réseau.

a) Le vecteur d'onde \vec{S} est porté par l'axe d'ordre 3.

$$v_1 = v_2 = v_3 = 2\pi Sa \cos \theta = v.$$

Les seuls éléments non nuls de la matrice de Fourier sont :

$$\begin{split} \gamma_{11}^{uu} &= -\frac{6}{\mu} \left(\alpha_1 + \alpha_2 + 4\alpha_4 \sin^2 \frac{\phi}{2} \right) = \gamma_{22}^{uu}, \\ \gamma_{33}^{uu} &= -\frac{3}{\mu} \left(\gamma_1 + \gamma_2 + 4\gamma_4 \sin^2 \frac{\phi}{2} \right) \\ \gamma_{11}^{u\bar{u}} &= \frac{6}{\mu} e^{i6uv} [\alpha_1 e^{-iv} + \alpha_2 e^{-2iv}] = \gamma_{22}^{u\bar{u}}, \\ \gamma_{33}^{uu} &= \frac{3}{\mu} e^{i6uv} [\gamma_1 e^{-iv} + \gamma_2 e^{-2iv}]. \end{split}$$

L'équation (I,12) se décompose immédiatement :

1º Vibrations longitudinales :

$$\zeta_1^u = \zeta_2^u = \zeta_1^{\overline{u}} = \zeta_2^{\overline{u}} = 0.$$

La fréquence circulaire acoustique ω_{AL} longitudinale est donnée par :

$$\omega_{AL}^{2} = \frac{3}{\mu} \Big[\gamma_{1} + \gamma_{2} + 4\gamma_{4} \sin^{2} \frac{\nu}{2} - \sqrt{\gamma_{1}^{2} + \gamma_{2}^{2} + 2\gamma_{1}\gamma_{2} \cos \nu} \Big].$$
(I,14)

Les vecteurs amplitudes correspondant aux atomes u et \overline{u} sont :

 $\zeta_3^u = \rho_3 e^{i2\pi\eta_L} \qquad \zeta_3^u = \rho_3 e^{-i2\pi\eta_L}$

avec :

$$4\pi\eta_{\rm L} = (6u - 1)\nu - \omega \qquad (I, I5)$$

$$\mathrm{tg} \ \omega = \frac{\gamma_2 \sin \nu}{\gamma_1 + \gamma_2 \cos \nu}.$$

La vibration optique longitudinale a la fréquence circulaire ω_{OL} telle que :

$$\omega_{\text{oL}}^{2} = \frac{3}{\mu} \Big[\gamma_{1} + \gamma_{2} + 4\gamma_{4} \sin^{2} \frac{\rho}{2} + \sqrt{\gamma_{1}^{2} + \gamma_{2}^{2} + 2\gamma_{1}\gamma_{2} \cos \rho} \Big]. \tag{I,16}$$

Les vecteurs amplitudes des atomes u et u peuvent être mis sous la forme :

$$\zeta_3^u =
ho_3 \mathrm{e}^{i 2 \pi \eta_{\mathrm{L}}} \qquad \zeta_3^{\widetilde{u}} = - \,
ho_3 \mathrm{e}^{-i 2 \pi \eta_{\mathrm{L}}}.$$

On voit que les vibrations longitudinales, pour un vecteur d'onde dirigé suivant l'axe d'ordre 3, ne dépendent que des constantes γ_1 , γ_2 , γ_4 ; les déphasages dépendent seulement de γ_1 et $\dot{\gamma}_2$.

2° Vibrations transversales. — Elles sont dégénérées. Les deux vibrations acoustiques correspondent à la même fréquence ω_{AT} :

$$\omega_{AT}^{2} = \frac{6}{\mu} \Big[\alpha_{1} + \alpha_{2} + 4\alpha_{2} \sin^{2} \frac{\nu}{2} - \sqrt{\alpha_{1}^{2} + \alpha_{2}^{2} + 2\alpha_{1}\alpha_{2} \cos \nu} \Big].$$
(I,17)

Les vecteurs amplitudes ζ_{T}^{u} , $\zeta_{T}^{\overline{u}}$ peuvent être mis sous la forme :

$$\zeta_{\rm T}^{u} = \rho_{\rm T} {\rm e}^{i 2 \pi \eta_{\rm T}} \qquad \zeta_{\rm T}^{\overline{u}} = \rho_{\rm T} {\rm e}^{-i 2 \pi \eta_{\rm T}}$$

avec :

 $4\pi\eta_{\mathrm{T}} = (6u - 1)v - w$ tg $w = \frac{\alpha_{2} \sin v}{\alpha_{1} + \alpha_{2} \cos v}$. (I,18)

Les deux vibrations optiques ont les caractéristiques suivantes :

Fréquences :

$$\omega_{0T}^{2} = \frac{6}{\mu} \Big[\alpha_{1} + \alpha_{2} + 4\alpha_{4} \sin^{2} \frac{\rho}{2} + \sqrt{\alpha_{1}^{2} + \alpha_{2}^{2} + 2\alpha_{1}\alpha_{2} \cos \rho} \Big].$$
(I,19)

Vecteurs amplitudes ζ_{T}^{u} ; $\overline{\zeta_{T}^{u}}$:

$$\zeta^{u}_{\scriptscriptstyle \rm T} = \rho_{\scriptscriptstyle \rm T} {\rm e}^{i 2 \pi \eta_{\scriptscriptstyle \rm T}}; \qquad \zeta^{u}_{\scriptscriptstyle \rm T} = - \rho_{\scriptscriptstyle \rm T} {\rm e}^{-i 2 \pi \eta_{\scriptscriptstyle \rm T}}.$$

$$\begin{split} \gamma_{11}^{uu} &= -\frac{i}{\mu} \left[6(\alpha_1 + \alpha_2) + 16\alpha_3 \left(1 + 2\cos^2\frac{\nu}{2} \right) \sin^2\frac{\nu}{2} \\ &+ 8\beta_3(1 + 2\cos\nu) \sin^2\frac{\nu}{2} + 8(2\alpha_4 - \beta_4) \sin^2\frac{\nu}{2} \right] \\ \gamma_{22}^{uu} &= -\frac{i}{\mu} \left[6(\alpha_1 + \alpha_2) + 16\alpha_3 \left(1 + 2\cos^2\frac{\nu}{2} \right) \sin^2\frac{\nu}{2} \\ &- 8\beta_3(1 + 2\cos\nu) \sin^2\frac{\nu}{2} + 8(2\alpha_4 + \beta_4) \sin^2\frac{\nu}{2} \right] \\ \gamma_{23}^{uu} &= -\frac{8}{\mu} \left[\delta_3(1 + 2\cos\nu) - \delta_4 \right] \sin^2\frac{\nu}{2} \\ \gamma_{33}^{uu} &= -\frac{1}{\mu} \left[3(\gamma_1 + \gamma_2) + 8\gamma_3 \left(1 + 2\cos^2\frac{\nu}{2} \right) \sin^2\frac{\nu}{2} \\ &+ 8\gamma_4 \sin^2\frac{\nu}{2} \right] \\ \gamma_{11}^{uu} &= \frac{2}{\mu} (\alpha_1 + \alpha_2)(1 + 2\cos\nu) + \frac{2}{\mu} (\beta_1 + \beta_2)(1 - \cos\nu) \\ \gamma_{22}^{uu} &= \frac{2}{\mu} (\alpha_1 + \alpha_2)(1 + 2\cos\nu) - \frac{2}{\mu} (\beta_1 + \beta_2)(1 - \cos\nu) \\ \gamma_{11}^{uu} &= \frac{2i\sqrt{3}}{\mu} (\beta_1 - \beta_2) \sin\nu = i\gamma_{12}^{uu}; \\ \gamma_{23}^{uu} &= \frac{2i\sqrt{3}}{\mu} (\delta_1 - \delta_2) \sin\nu = i\gamma_{13}^{uu}; \\ \gamma_{23}^{uu} &= \frac{2}{\mu} (\alpha_1 + \delta_2)(1 - \cos\nu); \end{split}$$

Les éléments non nuls de la matrice de Fourier sont :

$$\gamma_{33}^{u\bar{u}} = \frac{I}{\mu} (\gamma_1 + \gamma_2)(I + 2 \cos \nu).$$

L'équation (I,12) devient alors :

$$\begin{pmatrix} \omega^{2} + \gamma_{11}^{uu} & 0 & 0 & \gamma_{11}^{uu} & \gamma_{12}^{uu} & \gamma_{13}^{uu} \\ 0 & \omega^{3} + \gamma_{11}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} & \gamma_{112}^{uu} & \gamma_{22}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} \\ 0 & \gamma_{23}^{uu} & \omega^{2} + \gamma_{33}^{uu} & \gamma_{13}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} & \gamma_{33}^{uu} \\ \gamma_{11}^{uu} & -\gamma_{12}^{uu} & -\gamma_{13}^{uu} & \omega^{2} + \gamma_{11}^{uu} & 0 & 0 \\ -\gamma_{12}^{uu} & \gamma_{22}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} & 0 & \omega^{2} + \gamma_{11}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} \\ -\gamma_{13}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} & \gamma_{33}^{uu} & 0 & \gamma_{23}^{uu} & \gamma_{33}^{uu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_{1}^{u} \\ \zeta_{2}^{u} \\ \zeta_{3}^{u} \\ \zeta_{1}^{u} \\ \zeta_{2}^{u} \\ \zeta_{3}^{u} \end{pmatrix} = 0.$$

Comme dans le cas des vibrations longitudinales, les fréquences des vibrations transversales ne dépendent que de α_1 , α_2 , α_4 ; les déphasages ne dépendent que de α_1 et α_2 .

b) Le vecteur d'onde \vec{S} est dirigé suivant l'axe d'ordre 2.

$$v_1 = 0, \quad v_2 = -v_3 = v = \pi \mathrm{S}a\sqrt{3}\sin\theta.$$

Effectuons le changement de base défini par $y = R'\zeta$. y et ζ matrice colonne $I \times 6$; R' matrice de changement de base telle que :

$$\mathbf{R}' = \begin{pmatrix} -i & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 & -\mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 & -\mathbf{I} \\ -i & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

9

R' est égale au produit de R par une matrice P de permutation.

L'équation caractéristique se décompose alors en deux blocs :

$$\begin{split} \gamma_{33}^{uu} = & -\frac{I}{\mu} \left[\Im(\gamma_1 + \gamma_2) + 4\gamma_3(I - \cos \, 3\nu) \right. \\ & \left. + 2\gamma_4(I - \cos \, 2\nu) + 4\gamma_4(I - \cos \, \nu) \right] \end{split}$$

avec :

 $\begin{pmatrix} \omega^{2} + \gamma_{11}^{uu} + \gamma_{11}^{u\bar{u}} & -\gamma_{12}^{u\bar{u}} & -\gamma_{13}^{u\bar{u}} \\ -\gamma_{12}^{\prime u\bar{u}} & \omega^{2} + \gamma_{11}^{uu} - \gamma_{22}^{u\bar{u}} & \gamma_{23}^{u\bar{u}} - \gamma_{33}^{u\bar{u}} \\ -\gamma_{13}^{\prime u\bar{u}} & \gamma_{23}^{u\bar{u}} - \gamma_{23}^{u\bar{u}} & \omega^{2} + \gamma_{33}^{u\bar{u}} - \gamma_{33}^{u\bar{u}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1} \\ y_{2} \\ y_{3} \end{pmatrix} = 0$ (I,20) $y_{4} = y_{5} = y_{6} = 0 \quad \text{ou} \quad \zeta_{1}^{u} = \zeta_{1}^{\bar{u}}; \quad \zeta_{2}^{\bar{u}} = -\zeta_{2}^{u}; \quad \zeta_{3}^{\bar{u}} = -\zeta_{3}^{u}.$ $\begin{pmatrix} \omega^{2} + \gamma_{11}^{u\bar{u}} - \gamma_{11}^{u\bar{u}} & \gamma_{12}^{\prime u\bar{u}} & \gamma_{13}^{\prime u\bar{u}} \\ \gamma_{12}^{\prime u\bar{u}} & \omega^{2} + \gamma_{22}^{u\bar{u}} + \gamma_{23}^{u\bar{u}} & \gamma_{23}^{u\bar{u}} + \gamma_{33}^{u\bar{u}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{4} \\ y_{5} \\ y_{6} \end{pmatrix} = 0$ (I,21)

 $\zeta^{\overline{u}}_1=-\zeta^u_1\,;\qquad \zeta^{\overline{u}}_2=\zeta^u_2\,;$

2)

avec :

Dans les deux blocs, les carrés des fréquences sont déterminés par une équation du 3^e degré. La matrice étant symétrique, les vecteurs propres sont réels et orthogonaux. On peut alors écrire pour les deux équations (I,20) (I,21), d'après la forme de R':

 $y_1 = y_2 = y_3 = 0$

ou

$$\zeta_1^u = \rho_1^u e^{i\pi/2}; \qquad \zeta_2^u = \rho_2^u; \qquad \zeta_3^u = \rho_3^u$$

ce qui donne pour le premier système (I,20) :

$$y_1 = \rho_1^u; \qquad y_2 = \rho_3^u; \qquad y_3 = \rho_3^u$$

et pour le système (I,21) :

$$y_4 = \rho_1^u; \qquad y_5 = \rho_2^u; \qquad y_6 = \rho_3^u.$$

c) Le vecteur d'onde \vec{S} est dans le plan de symétrie suivant Ox_2 . — On peut poser :

$$\nu_1 = 2\nu = -2\pi \operatorname{Sa} \sin \theta;$$

$$\nu_2 = \nu = \pi \operatorname{Sa} \sin \theta = \nu_3.$$

Les éléments non nuls de la matrice de Fourier sont, dans ce cas :

$$\gamma_{11}^{uu} = -\frac{I}{\mu} [6(\alpha_1 + \alpha_2) + 4(2\alpha_3 - \beta_3)(I - \cos 3\nu) + 4\alpha_4(I - \cos^2 2\nu) + 4 \ 2\alpha_4 + \beta_4(I + 2\cos \nu) \ (X - \cos \nu)]$$

$$\gamma_{22}^{uu} = -\frac{I}{\mu} [6(\alpha_1 + \alpha_2) + 4(2\alpha_3 + \beta_3)(I - \cos 3\nu) + 4\alpha_4(I - \cos 2\nu) + 4 \ 2\alpha_4 - \beta_4(I + 2\cos \nu) \ (I - \cos \nu)]$$

$$\begin{split} \gamma_{11}^{u\overline{u}} &= \frac{2}{\mu} \left[(\alpha_1 + \beta_1) e^{i2v} + (\alpha_2 + \beta_2) e^{-i2v} \\ &+ (2\alpha_1 - \beta_1) e^{-iv} + (2\alpha_2 - \beta_2) e^{iv} \right] \\ \gamma_{22}^{u\overline{u}} &= \frac{2}{\mu} \left[(\alpha_1 - \beta_1) e^{i2v} + (\alpha_2 - \beta_2) e^{i2v} \\ &+ (2\alpha_1 + \beta_1) e^{-iv} + (2\alpha_2 + \beta_2) e^{-iv} \right] \\ \gamma_{23}^{u\overline{u}} &= \frac{2}{\mu} \left[\delta_1 (e^{i2v} - e^{-iv}) + \delta_2 (e^{-i2v} - e^{iv}) \right] \\ \gamma_{33}^{u\overline{u}} &= \frac{1}{\mu} \left[\gamma_1 (e^{i2v} + 2e^{-iv}) + \gamma_2 (e^{-i2v} + 2e^{iv}) \right]. \end{split}$$

 $\zeta^{\overline{u}}_{2} = \zeta^{u}_{2}$

L'équation caractéristique de la matrice de Fourier se décompose alors en :

1º un ensemble de vibrations transversales perpendiculaires au plan de symétrie correspondant à :

 $\zeta_2^u = \zeta_2^{\overline{u}} = \zeta_3^u = \zeta_3^{\overline{u}} = 0$

et :

$$\begin{pmatrix} \omega^2 + \gamma_{11}^{uu} & \gamma_{11}^{uu} \\ \begin{pmatrix} \gamma_{11}^{uu} \end{pmatrix}^{\star} & \omega^2 + \gamma_{11}^{uu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_1^u \\ \zeta_1^u \end{pmatrix} = 0; \qquad (I,22)$$

2° un ensemble de 4 vibrations pour lesquelles on démontre que l'équation caractéristique est irréductible, avec :

$$\begin{aligned} \zeta_{1}^{u} &= \zeta_{1}^{\overline{u}} = o \\ \begin{pmatrix} \omega^{2} + \gamma_{22}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} & \gamma_{22}^{u\overline{u}} & \gamma_{23}^{u\overline{u}} \\ \gamma_{23}^{uu} & \omega^{2} + \gamma_{33}^{uu} & \gamma_{23}^{u\overline{u}} & \gamma_{33}^{u\overline{u}} \\ (\gamma_{22}^{u\overline{u}})^{\star} & (\gamma_{23}^{u\overline{u}})^{\star} & \omega^{2} + \gamma_{22}^{uu} & \gamma_{23}^{uu} \\ (\gamma_{23}^{u\overline{u}})^{\star} & (\gamma_{33}^{u\overline{u}})^{\star} & \gamma_{23}^{uu} & \omega^{2} + \gamma_{33}^{u\overline{u}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_{2}^{u} \\ \zeta_{2}^{\overline{u}} \\ \zeta_{3}^{\overline{u}} \\ \zeta_{3}^{\overline{u}} \end{pmatrix} = o \\ (I,2) \end{aligned}$$

III. – LIAISON ENTRE LA THÉORIE ATOMIQUE ET LA THÉORIE CLASSIQUE DE L'ÉLASTICITÉ

Pour déterminer les oscillations et les fréquences de vibration, il faut nécessairement connaître les coefficients C jk. Ces coefficients sont reliés aux coefficients d'élasticité dynamique. Dans ce paragraphe, nous rappelons l'essentiel de la théorie développée par Laval (19).

Les vibrations acoustiques sont telles que ω tend vers zéro quand $|\vec{S}|$ tend vers zéro. Suivant la méthode introduite par Born et reprise par Laval (19), on développe les composantes des oscillations et les éléments de la matrice de Fourier suivant les puissances de $\sigma = 2\pi S$. L'équation (I,3) peut encore s'écrire :

$$a_{j}^{m} = \xi_{\alpha}^{j} e^{i 2 \pi v t} e^{-i \sigma \vec{q} (\vec{m} + \vec{j})}$$

et posons :

$$\Gamma^{jk}_{\alpha\beta} = \sqrt{\mu_j \mu_k} \gamma^{jk}_{\alpha\beta} = \sum_{p} \stackrel{m-p}{\underset{\alpha\beta}{C}} \stackrel{jk}{jk} \stackrel{e^{i\sigma\vec{q}}(\vec{m}-\vec{p}+\vec{j}-\vec{k})}{}_{\alpha\beta}$$

 μ_j et μ_k sont les masses des atomes j et k. On développe $\Gamma^{jk}_{\alpha\beta}$ et ξ^j_{α} suivant les puissances croissantes de σ :

$$\begin{split} \Gamma_{\alpha\beta}^{jk} &= \Gamma_0 {}_{\alpha\beta}^{jk} + \sigma \Gamma_1 {}_{\alpha\beta}^{jk} + \sigma^2 \Gamma_2 {}_{\alpha\beta}^{jk} \\ \xi_{\alpha}^i &= u_{\alpha}^j + \sigma v_{\alpha}^j + \sigma^2 w_{\alpha}^j. \end{split}$$

En reportant dans (I,4), on obtient :

$$\mathbf{I}^{\mathbf{0}} \qquad \qquad u_{\alpha}^{j} = u_{\alpha}^{k} = \ldots = u_{\alpha}. \qquad (\mathbf{I}, \mathbf{24})$$

Les atomes du motif cristallin sont soumis à la même amplitude \vec{u} quand $\sigma \rightarrow 0$.

2° v^j_{α} est déterminé à partir des quantités $y^k_{\varepsilon,\beta}$ données par les équations :

$$\sum_{\varepsilon} \sum_{k} \Gamma_{0 \alpha \varepsilon}^{jk} y^{k}_{\varepsilon,\beta} + \sum_{k} \Gamma_{1 \alpha \beta}^{jk} = 0.$$
 (I,25)

Des valeurs de $y_{\varepsilon,\beta}^k$, on en déduit :

Soit γ_{ε}^{k} la phase de la composante ξ_{ε}^{k} de l'oscillation accomplie par l'atome k d'une maille élémentaire. On peut représenter γ_{ε}^{k} par un développement en fonction de σ . Comme on montre que γ_{ε}^{k} est une fonction impaire de σ , on a :

$$\eta^{k} = \eta_{(1)} {}_{\varepsilon}^{k} \sigma + \eta_{(3)} {}_{\varepsilon}^{k} \sigma^{3} + \ldots$$

Il en résulte que v_{α}^{j} déterminent les phases des oscillations accomplies par les atomes d'une maille élémentaire, car on a :

Comme seules sont déterminées les différences de phase entre les oscillations accomplies par les atomes d'une maille élémentaire, les $y_{\varepsilon,\beta}^k$ ne sont déterminés que par leurs différences. Pour faciliter le calcul, nous imposerons aux $y_{\varepsilon,\beta}^k$ la condition supplémentaire :

$$\sum_{k} y_{\epsilon,\beta}^{k} = 0. \tag{I,27}$$

Dans ces conditions, on peut écrire, d'après (12) et (13) :

$$y_{\varepsilon,\beta}^{k} = -\sum_{j\zeta} a_{\varepsilon\zeta}^{kj} \left(\sum_{k} \Gamma_{1\,\zeta\beta}^{jk} \right). \tag{I.28}$$

3° La vitesse W de propagation de l'onde acoustique et son amplitude \vec{u} sont déterminées par :

$$W^{2}u_{\alpha} + \sum_{\beta} \frac{A_{\alpha\beta}}{m} u_{\beta} = 0 \qquad (I, 29)$$

m est la masse du motif cristallin et :

$$A_{\alpha\beta} = \sum_{jk} \Gamma_{\mathfrak{z}\,\alpha\beta}^{\ jk} + \sum_{\mathfrak{z}} \sum_{jk} \Gamma_{\mathfrak{z}\,\alpha\mathfrak{z}}^{\ jk} y_{\mathfrak{z},\beta}^{k} \qquad (I,30)$$

soit, sous forme matricielle :

$$W^2 u + \frac{A}{m} u = 0$$

dans laquelle u est le vecteur colonne (I \times 3) des composantes u_{α} ; A la matrice carée (3 \times 3) des éléments $A_{\alpha\beta}$, donnés par (I,30). Pour calculer les éléments $A_{\alpha\beta}$, exprimons $\Gamma_{2\alpha\beta}^{jk}$, $\Gamma_{1\alpha\beta}^{jk}$ et $y_{\epsilon,\beta}^k$ en fonction des C_{jk}^{m-p} ; on a :

$$\sum_{j,k} \Gamma_{2\alpha\beta}^{jk} = -\frac{1}{2!} \sum_{b,j,k,\gamma,\delta} C^{b}_{jk} (b_{\gamma} + j_{\gamma} - k_{\gamma}) (b_{\delta} + j_{\delta} - k_{\delta}) q_{\gamma} q_{\delta}.$$

On peut alors écrire :

$$\sum_{j,k} \Gamma_{2\alpha\beta}^{jk} = - \circ \sum_{\gamma,\delta} M_{\alpha\gamma,\beta\delta} q_{\gamma} q_{\delta} \qquad (I,31)$$

relation qui définit $M_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, γ et δ prenant les valeurs 1,

2, 3 ; « étant le volume de la maille élémentaire. De même :

$$\sum_{k} \Gamma_{1}{}^{jk}_{\alpha\beta} = i \sum_{b,k,\delta} C^{b}_{jk} (b_{\delta} + j_{\delta} - k_{\delta}) q_{\delta}$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$\sum_{k} \Gamma_{1 \alpha \beta}^{jk} = i \nu \sum_{\delta} \mathcal{L}^{j}_{\alpha \beta, \delta} \mathcal{I}_{\delta}. \tag{I,32}$$

Compte tenu de (I,28) et (I,32) :

$$\sum_{\epsilon,j,k} \Gamma_{1} {}^{jk}_{\alpha\epsilon} y^k_{\epsilon,\beta} = - v^2 \sum_{\gamma,\delta} \Bigl(\sum_{j,k,\epsilon} \mathcal{L}^k_{\alpha\epsilon,\gamma} a^{kj}_{\zeta\beta,\delta} \mathcal{L}^j_{\zeta\beta,\delta} \Bigr) q_{\delta} q_{\gamma}.$$

On peut donc poser :

$$\sum_{\mathbf{e},jk} \Gamma_{\mathbf{1}}{}^{jk}_{\alpha\mathbf{e}} y^k_{\mathbf{e},\mathbf{\beta}} = - \sum_{\mathbf{y},\mathbf{\delta}} \mathbf{M}'_{\mathbf{\alpha}\mathbf{Y}\mathbf{\beta}\mathbf{\delta}} q_{\mathbf{Y}} q_{\mathbf{\delta}}$$

relation qui définit $M'_{\alpha\gamma,\beta\delta}$.

Les éléments de la matrice $A_{\alpha\beta}$ s'écrivent alors :

$$A_{\alpha\beta} = - \nu \sum_{\gamma\delta} (M_{\alpha\gamma\beta\delta} + M'_{\alpha\gamma\beta\delta})q_{\gamma}q_{\delta} = - \nu \sum_{\gamma\delta} N_{\alpha\gamma\beta\delta}q_{\gamma}q_{\delta}.$$

Les coefficients $N_{\alpha\gamma\beta\delta}$ sont les coefficients d'élasticité dynamique définis par Laval : ils déterminent les vitesses de propagation acoustique. D'après les relations précédentes, ils sont directement calculables à partir des C $\frac{m-p}{jq}$.

IV. – ÉTUDE D'UN CAS SIMPLIFIÉ

Application à l'antimoine dans le cas où l'on considère l'action des premiers et seconds voisins

Pour établir les relations entre les C $_{jq}^{m-p}$ et les coefficients d'élasticité, nous tiendrons compte des premiers voisins et des seconds voisins des atomes 0 et $\overline{0}$.

Dans ce cas :

$$\Gamma_{0\ \alpha\beta}{}^{uu}_{\ \beta}=-\ \Gamma_{0\ \alpha\beta}{}^{uu}_{\ \beta}=\lambda_{\alpha}\delta_{\alpha\beta}$$

 $\delta_{\alpha\beta}$ étant le symbole de Kronecker, avec $\lambda_1 = \lambda_2 = 6(\alpha_1 + \alpha_2)$; $\lambda_3 = 3(\gamma_1 + \gamma_2)$:

$$y^{u}_{\alpha\beta} - y^{\overline{u}}_{\alpha\beta} = \frac{\Gamma_{1\ \alpha\beta}}{\lambda_{\alpha}}.$$

 $- \sum_{\substack{\gamma, \delta \\ \gamma, \delta}} M_{\alpha\gamma, \beta\delta q\gamma q\delta} = 2 \Gamma_{2\alpha\beta}^{uu} \text{ car } \Gamma_{2\alpha\beta}^{uu} = 0, \text{ lorsqu'on considere l'action seulement des premiers et seconds voisins :}$

$$\mathbf{M}_{\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\delta}}^{\prime} = - \nu \sum_{\boldsymbol{\varepsilon}} \frac{\mathbf{I}}{\lambda_{\boldsymbol{\varepsilon}}} \mathbf{L}_{\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\varepsilon},\boldsymbol{\gamma}}^{\boldsymbol{u}} \mathbf{L}_{\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\beta},\boldsymbol{\delta}}^{\boldsymbol{u}}$$

On trouve 9 coefficients dynamiques distincts. Pour les noter, on remplace la notation à 4 indices précédente $\alpha\gamma$, $\beta\delta$ par une notation à deux indices h et ksuivant la table de correspondance suivante :

αγ, βδ	11	22	33	23	31	12	32	13	21
h, k	I	2	3	4	5	6	7	8	9

On obtient ainsi :

$$\begin{split} \mathrm{N}_{11} &= \frac{\mathrm{I}}{a\sqrt{3}\cos\theta} \bigg[2(\alpha_{1} + \alpha_{2}) - (\beta_{1} + \beta_{2}) \\ &\quad - \frac{(\beta_{1} - \beta_{2})^{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} - 2\frac{(\delta_{1} - \delta_{2})^{2}}{\gamma_{1} + \gamma_{2}} \bigg] \\ \mathrm{N}_{12} &= \frac{\mathrm{I}}{a\sqrt{3}\cos\theta} \bigg[- (\beta_{1} + \beta_{2}) + \frac{(\beta_{1} - \beta_{2})^{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} - 2\frac{(\delta_{1} - \delta_{2})^{2}}{\gamma_{1} + \gamma_{2}} \bigg] \\ \mathrm{N}_{13} &= \frac{2}{a\sqrt{3}\cos\theta} \bigg[\delta_{2} + (\delta_{1} - \delta_{2})\frac{\gamma_{2}}{\gamma_{1} + \gamma_{2}} \bigg] \\ \mathrm{N}_{33} &= \frac{2}{a\sqrt{3}\sin\theta \cdot \mathrm{tg}\,\theta} \frac{\gamma_{1} \times \gamma_{2}}{\gamma_{1} + \gamma_{2}} \\ \mathrm{N}_{14} &= \frac{2}{a\sqrt{3}\sin\theta} \bigg[\beta_{2} + (\beta_{1} - \beta_{2})\frac{\alpha_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} \bigg] \\ \mathrm{N}_{44} &= \frac{4}{3a\sqrt{3}\sin\theta} \bigg[\beta_{2} + (\beta_{1} - \beta_{2})\frac{\alpha_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} \bigg] \\ \mathrm{N}_{17} &= \frac{2}{a\sqrt{3}\cos\theta} \bigg[(\delta_{1} + \delta_{2}) + \frac{\beta_{1} - \beta_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} (\delta_{1} - \delta_{2}) \bigg] \\ \mathrm{N}_{47} &= \frac{2}{a\sqrt{3}\sin\theta} \bigg[\delta_{2} + (\delta_{1} - \delta_{2})\frac{\alpha_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} \bigg] \\ \mathrm{N}_{55} &= \frac{\mathrm{I}}{a\sqrt{3}\cos\theta} \bigg[\gamma_{1} + \gamma_{2} - \frac{(\delta_{1} - \delta_{2})^{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2}} \bigg] \end{split}$$

Les coefficients dynamiques d'élasticité sont déterminés expérimentalement à partir des mesures des vitesses de propagation des ondes acoustiques. Les vitesses de propagation déterminent, en réalité, les éléments de la matrice $(A_{\alpha\beta})$. Or, dans celle-ci, N_{13} et N_{47} interviennent toujours par leur somme et par conséquent, les mesures des vitesses de propagation ne font intervenir que 8 coefficients dynamiques d'élasticité qui sont : N_{11} , N_{12} , N_{33} , N_{44} , N_{14} , N_{17} , N_{55} , $N_{13} + N_{47}$.

Si on connaissait les 8 constantes dynamiques précédentes, on pourrait résoudre le système d'équations qui les lient aux constantes atomiques. Seulement, à ma connaissance, les constantes élastiques qui ont été déterminées pour l'antimoine sont des constantes statiques (5).

Avec la notation de Voigt et en 10¹¹ dynes/cm², ils ont pour valeur :

Dans le cas où l'on suppose que le tenseur des efforts appliqué au cristal est symétrique, on a (19) :

$$C_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{1}{4} \left[N_{\alpha\gamma\beta\delta} + N_{\alpha\gamma,\delta\beta} + N_{\gamma\alpha,\beta\delta} + N_{\gamma\alpha,\delta\beta} \right].$$

Les indices $\alpha\beta$ et $\beta\delta$ des coefficients de Voigt peuvent être remplacés par deux indices k et l, suivant le tableau de correspondance :

αγ, βδ	11	22	33	23,32	31,13	12,21
k, l	I	2	3	4	5	6

La relation précédente donne alors :

$$\begin{split} C_{11} &= N_{11} \quad C_{33} = N_{33} \quad C_{12} = N_{12} \quad C_{13} = N_{13} \\ C_{14} &= \frac{I}{2} \left(N_{14} + N_{47} \right) \qquad C_{44} = \frac{I}{2} N_{47} + \frac{I}{4} \left(N_{44} + N_{55} \right). \end{split}$$

On obtient 6 relations entre les 8 constantes atomiques. Pour pouvoir déterminer numériquement ces 8 constantes, nous supposerons en plus que pour les seconds voisins les forces sont centrales, ce qui donne :

$$\begin{split} \delta_2 &= -4\beta_2(1-3u)\cot\theta,\\ \gamma_2 &= 2(\alpha_2+\beta_2) - 16\beta_2(1-3u)^2\cot^2\theta. \end{split}$$

2. Résolution numérique du système précédent

Il s'agit de résoudre le système de 8 équations à 8 inconnues, qui résulte des relations précédentes et qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \alpha_{1} + \alpha_{2} - (\beta_{1} + \beta_{2}) - 2 \frac{(\delta_{1} - \delta_{2})^{2}}{\gamma_{1} + \gamma^{2}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos \theta (C_{11} + C_{12}) \\ = 3.38 \times 10^{4} \end{aligned}$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{(\beta_1 - \beta_2)^2}{\alpha_1 + \alpha_2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}\cos\theta (C_{11} - C_{12}) = 1,77 \times 10^4$$

$$\delta_2 + (\delta_1 - \delta_2) \frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \sin \theta . C_{13} = 5.61 \times 10^3$$

$$\frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}\sin\theta \,\mathrm{tg}\,\theta \,\mathrm{C}_{33} \qquad \qquad = 6{,}08{\times}\,\mathrm{I0}^3 \tag{I,36}$$

$$\begin{split} \mathbf{F} &= 2\,\cos\theta\left[\beta_2 + (\beta_1 - \beta_2)\frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\right] \\ &- \sin\theta\left[(\delta_1 + \delta_2) + (\delta_1 - \delta_2)\frac{\beta_1 - \beta_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\right] \\ &- 2\alpha\sqrt{3}\,\sin\theta\cos\theta\,\mathbf{C}_{14} = \mathbf{0}. \end{split} \tag{I,37}$$

$$G = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \cos^2 \theta + \left[\delta_2 + (\delta_1 - \delta_2) \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right] \sin \theta \cos \theta + \frac{1}{4} \left[\gamma_1 + \gamma_2 - \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right] \sin^2 \theta - \alpha \sqrt{3} \sin^2 \theta \cos \theta C_{44} = 0. \quad (I,38) \delta_2 = -4\beta_2 (I - 3u) \cot \theta \qquad (I,39) \gamma_2 = 2(\alpha_2 + \beta_2) - 16\beta_2 (I - 3u)^2 \cot^2 \theta, \quad (I,40)$$

$$2a\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta C_{14} = 7,53.10^3$$
,

$$a\sqrt{3}\sin^2\theta\cos\theta C_{44} = 5,64.10^3.$$

Toutes les valeurs numériques sont données dans le système d'unité C. G. S.

C'est un système d'équations non linéaires que nous avons pu résoudre grâce à sa particularité. On constate, en effet, que si on se donne γ_1 et δ_1 , on peut calculer, par la relation (I,36), γ_2 ; δ_2 par (I,35); β_2 par (I,39); α_2 par (I,40) et α_1 et β_1 par (I,33) et (I,34). On aurait pu, ensuite, reporter les expressions dans l'équation (I,37) qui deviendrait une équation du second degré en δ_1 , calculer δ_1 en fonction de γ_1 et reporter sa valeur dans l'équation (I,38). On est conduit ainsi à une équation de degré 32 en γ_1 .

Pour éviter le calcul des coefficients du polynôme de degré 32, nous avons préféré utiliser la méthode suivante, mise au point et réalisée au Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille. En donnant à γ_1 et δ_1 des valeurs numériques particulières, on peut calculer les valeurs prises par les premiers membres des équations (I,37) et (I,38), soit $F(\gamma_1, \delta_1)$ et $G(\gamma_1, \delta_1)$.

On peut ainsi déterminer les valeurs de γ_1 et δ_1 telles que :

$$\begin{aligned} F(\gamma_1, \delta_1) &= 0 \\ G(\gamma_1, \delta_1) &= 0, \end{aligned}$$

tracer les courbes $F(\gamma_1, \delta_1) = 0$, $G(\gamma_1, \delta_1) = 0$, en prenant γ_1 et δ_1 comme coordonnées et prendre leurs intersections. Les coordonnées des intersections vérifieront alors le système d'équations.

Il est évident, *a priori*, qu'il peut y avoir plusieurs solutions au système précédent. Celle qui correspondra au problème posé doit être telle que les constantes atomiques calculées correspondent à un édifice cristallin stable, donc, comme nous l'avons vu (cf. I^{re} Partie, Chap. I), que toutes les fréquences de vibration soient réelles. Cette condition impose, si on considère les fréquences de vibrations principales, que :

$$\gamma_1 + \gamma_2 > 0.$$

D'autre part, si on veut que l'action des seconds voisins soit moins importante que celle des premiers voisins sur l'atome considéré, on est obligé d'admettre que :

$$\gamma_1 > \gamma_2.$$

Nous avons, en conséquence, fait varier γ_1 par valeurs discrètes depuis 0 jusqu'à 10⁵ et δ_1 depuis — 10⁵ jusqu'à 10⁵.

Avec les constantes élastiques de Bridgmann, on trouve plusieurs solutions; celle qui correspond à la valeur de γ_1 la plus élevée est :

$$\gamma_1 = 8,758 \times 10^3 \text{ C. G. S.}$$

 $\delta_1 = 1,523 \times 10^3 \text{ C. G. S.}$

Aucune solution ne vérifie la seule condition plausible :

 $\gamma_1>\gamma_2.$

Deux hypothèses peuvent être faites dans ces conditions :

1º Les hypothèses de départ du calcul sont insuffisantes, soit que l'hypothèse des forces centrales soit dans ce cas trop approximative pour être appliquée aux seconds voisins, soit qu'il faille tenir compte en fait des 3^e et 4^e voisins : il manquerait alors des données numériques pour résoudre le système d'équations.

2º Les mesures de Bridgmann, qui datent de 1924, sont entachées d'erreurs, telles que la solution devient inacceptable. N'ayant pas trouvé de mesures récentes sur les constantes élastiques que l'antimoine, nous avons comparé les mesures de P. W. Bridgmann sur le hismuth, qui a la même structure cristalline, à celles qui ont été effectuées récemment par Eckstein, Lawson et Reneker (12), par la méthode des échos ultra-soniques.

Le tableau suivant donne les valeurs obtenues par Bridgmann (1^{re} ligne), Eckstein, Lawson et Reneker (2^e ligne).

С	C11	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C44	C14
B en 10 ¹¹ C. G. S.	6,28	3,50	2,11	4,40	1,08	- 0,42
E en 10 ¹¹ C. G. S.	6,35	2,47	2,45	3,81	1,13	+ 0,723
Ecart p. 100	0,6	30	13,9	13,4	4,2	?

Les écarts entre les deux séries de mesures sont importants, sauf pour C_{11} et C_{44} ; mais, ce qui est plus grave, le signe de C_{14} est différent. Eckstein, Lawson et Reneker expliquent le signe différent obtenu pour C_{14} en supposant que P. W. Bridgmann a pris des axes différents des axes conventionnels, pour exprimer ces résultats. En effet, en prenant Ox_1 perpendiculaire à l'axe d'ordre 2, et Ox_2 suivant cet axe, Ox_3 restant le même, on change C_{14} en $-C_{14}$ sans modifier ni la grandeur ni le signe des autres constantes. Il reste cependant impossible d'en avoir confirmation car, dans son mémoire, Bridgmann n'indique pas les axes qu'il utilise.

Comme les mesures de Bridgmann correspondent à la même publication, nous avons pensé qu'il en était de même pour l'antimoine que pour le bismuth.

Nous avons donc changé le signe de C_{14} et pris $C_{14} = -1.05 \times 10^{11}$ C. G. S. et avec cette nouvelle valeur on trouve :

α	=	2,438	\times	10 ⁴ C.	G. S.	$\alpha_2 = 0$	0,611	×	104	С.	G.	s.
β_1	= -	1,922	\times	104 C.	G. S.	$\beta_2 = 0$	0,045	\times	104	С.	G.	$\mathbf{S}.$
δ_1		1,2849	\times	10 ⁴ C.	G. S.	$\delta_2 = - \delta_2$	0,0826	х	104	C.	G.	s.
Υı	_	1,2919	\times	10 ⁴ C.	G. S.	$\gamma_2 =$	1,1622	х	104	C.	G.	s.

Les valeurs trouvées vérifient bien les conditions que nous pouvons imposer, a priori, à ces constantes : γ_1 supérieur à γ_2 et le fait que les constantes atomiques relatives aux seconds voisins sont plus faibles que celles relatives aux premiers voisins.

Cependant, nous verrons que ces valeurs restent différentes de celles que nous avons pu déterminer pour l'étude de la diffusion des rayons X.

Nous avons, à titre de vérification, repris le même calcul pour le bismuth en utilisant les constantes élastiques de Eckstein, Lawson et Reneker, ayant pris a = 4,7364 Å; $\alpha = 57^{0}16'$:

$$\mu = 0,237$$
 $\mu = \frac{209,00}{6,023} \, 10^{-23}.$

On obtient les valeurs suivantes en unités C. G. S. :

Ces constantes atomiques obtenues vérifient bien les conditions que nous avons imposées précédemment.

3. Courbes de fréquences

Les constantes atomiques étant déterminées, nous pouvons tracer les courbes de fréquence v = f(S) et obtenir les renseignements concernant les déphasages et les amplitudes des vibrations.

a) Les calculs des valeurs propres et des vecteurs propres des matrices dynamiques de rang élevé ont été faits au Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille : les vecteurs propres ont été normés à l'unité.

Les figures 5, 6, 7 sont relatives aux vibrations longitudinales et transversales, le vecteur d'onde étant

















fig. 9.

Vibration optique — o — ----. Vibration acoustique — o — ----.



FIG. 10.

orienté suivant l'axe d'ordre 3 ; les courbes représentent numériquement, dans ces figures, les fonctions (I,14)(I,15) (I,16) (I,17), (I,18) (I,19).



Vibration optique — — o — — — — — — — Vibration acoustique — o — .





Les figures 8, 9, 10, 11, 12, 13 représentent les fréquences et les composantes des vecteurs amplitudes lorsque \vec{S} est porté par l'axe d'ordre 2. A une courbe donnant la fréquence d'une vibration acoustique, nous avons associé sur la même figure la courbe qui donne la fréquence de la vibration optique qui a même direction que la vibration acoustique quand $|\vec{S}| \rightarrow 0$.

Les variations des composantes des vibrations sont, comme on le constate sur les figures, assez complexes. On constate, cependant, que les vibrations correspondant aux figures 10 et 11 sont situées approximativement dans le plan x_1Ox_2 , donc perpendiculaires à l'axe d'ordre 3; la vibration acoustique des figures 12 et 13 est sensiblement orientée suivant l'axe d'ordre 3. Pour les autres, on constate que la direction de la vibration varie très fortement avec la direction, quand $|\vec{S}|$ varie.

DEUXIÈME PARTIE

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. PRINCIPE DE L'ANALYSE DES RÉSULTATS

A. — MONTAGE

I. - Appareillage

Un faisceau monochromatique de rayons X tombant sur un cristal, il s'agit de mesurer le rapport entre le flux diffusé par le cristal dans un angle solide donné et le flux incident qu'il reçoit. Le cristal est monté sur un spectromètre (fig. 14) construit par la Maison Beaudouin, analogue à ceux qui ont été utilisés par mes prédécesseurs (21) (8) (26). Le tube employé est un tube à anticathode de molybdène dont on utilise les radiations caractéristiques :

 $\lambda M_0 K_{\alpha_1} \!=\! 0,\!70926 \text{ \AA} \qquad \lambda M_0 K_{\alpha_2} \!=\! 0,\!71354 \text{ \AA}$



FIG. 14.

ce qui correspond à une longueur donnée moyenne :

$$\lambda = 0.7107 \text{ Å}.$$

Un monochromateur à lame de quartz courbée permet de séparer ces radiations du fond continu et des autres radiations caractéristiques telles que les raies K_{β} . La haute tension alimentant le tube a un taux d'ondulation de quelques pour-cent : nous n'avons jamais dépassé 32 kV de façon à être sûr de ne pas exciter la radiation du fond continu de longueur d'onde $\lambda/2$.

Le faisceau incident est limité en largeur et en hauteur par deux fentes en plomb antimonié f_1 et f_2 ; le rayon moyen du faisceau est réglé de façon à être horizontal et à passer par l'axe du spectromètre en utilisant les réflexions sélectives de la raie K_{α_1} , du molybdène sur une calcite. Le flux diffusé mesuré est celui, envoyé par le cristal dans l'angle solide qui est défini par les fentes f_3 et f_4 , délimitant le faisceau en hauteur et en largeur.

Derrière ces fentes est placé le récepteur, qui peut tourner autour de l'axe du spectromètre et qui peut être, grâce à un montage revolver, soit une chambre d'ionisation, soit un photoscintillateur; la chambre d'ionisation est remplie d'argon sous deux atmosphères, le courant d'ionisation traverse la résistance de grille d'une tétrode électromètre Victoreen 5 800/VX 41 A. La lampe électromètre est montée suivant le montage Du Bridge et Brown modifié (11) (10).

Dans la mesure du flux diffusé, on applique à la chambre d'ionisation une tension de 85 V, la résistance de grille de l'électromètre est alors $R = 10^{12} \Omega$.

Dans la mesure du flux incident, la tension appliquée à la chambre d'ionisation est de 595 V et la résistance de grille est $R_0 = 10^8 \Omega$.

Les tensions de 85 V et 595 V permettent d'obtenir les courants de saturation correspondant respectivement au flux diffusé et au flux incident.

Les déviations du galvanomètre enregistreur, placé entre la plaque et la grille écran de l'électromètre sont proportionnelles aux tensions appliquées à la grille. Si l et l_0 désignent les déviations correspondant au flux diffusé Φ et au flux incident Φ_0 :

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{\mathrm{R}_0}{\mathrm{R}} \frac{l}{l_0}.$$

La mesure absolue de ce rapport se ramène, en dernier ressort, à la mesure du rapport de deux résistances de valeur élevée. La résistance de 10⁸ Ω peut être déterminée avec précision : celle de 10¹² Ω est donnée à 2 p. 100 près par le constructeur. Nous avons vérifié, grâce à l'iso-R-mètre Lemouzy, sa constance au cours du temps.

Le photoscintillateur et l'électronique qui lui est associée (amplificateur linéaire, sélecteur d'amplitude, intégrateur) ont été construits au laboratoire. La déviation du galvanomètre enregistreur de sortie fournit un nombre proportionnel au nombre de photons reçus par seconde par le scintillateur (NaI activé au thallium). Comme la réponse de ce système n'est plus linéaire lorsque le nombre de photons reçus est très élevé, pour mesurer le flux incident, nous avons interposé entre le scintillateur et le faisceau, une épaisseur de 5,60 mm d'aluminium, de façon à rester dans un domaine où la réponse de l'appareil est linéaire. La mesure du coefficient de transmission de l'aluminium a été faite à la chambre d'ionisation.

Les différentes sensibilités de l'intégrateur ont été étalonnées à l'aide d'un fréquencemètre-périodemètre Rochard, en injectant à l'entrée du sélecteur d'amplitude des impulsions brèves de période de récurrence constante et en comparant les déviations du galvanomètre enregistreur utilisé.

Le photoscintillateur est environ dix fois plus sensible que la chambre d'ionisation et toutes nos mesures ont donc été faites avec lui. Nous avons recoupé ces mesures avec celles que donne la chambre d'ionisation en mesurant le pouvoir diffusant du cristal en des points de diffusion forte, à l'aide des deux récepteurs.

La précision des mesures reste limitée par la mesure du flux diffusé. Pour une diffusion forte, la chambre d'ionisation nous permet d'atteindre le rapport entre le flux diffusé et le flux incident à 5 p. 100 près. La précision est du même ordre de grandeur au photoscintillateur pour les diffusions faibles, si bien qu'on atteint le rapport des flux diffusé et incident dans les cas les plus défavorables à 10 p. 100 près.

2

II. — Préparation des cristaux

Nous avons utilisé deux types de monocristaux :

- des monocristaux que nous avons préparés à partir d'antimoine spectrographiquement pur de chez Johnson Matthey et Co., par fusion du métal sous argon et refroidissement par déplacement lent de l'échantillon dans un gradient de température (15);

- des monocristaux préparés par la méthode de la zone fondue par la Société Générale Métallurgique d'Hoboken.

Nous avons pu cliver les cristaux obtenus suivant les plans (111). L'antimoine étant un métal très mou et donc facilement déformable, nous avons plongé préalablement l'échantillon dans l'azote liquide : il devient plus dur et plus cassant et se prête mieux à un clivage sans déformation.

On signale d'autres faces de clivage : elles sont beaucoup plus difficiles à obtenir et lorsqu'on les obtient, les faces clivées ne sont pas très planes. C'est pourquoi nous avons procédé au découpage des autres cristaux à l'aide d'une scie d'horloger, dans une direction cristallographique déterminée, puis nous avons usé ces faces avec de la poudre de grenat. Nous avons également, grâce à l'obligeance de la C. S. F., fait exécuter des découpages par la méthode de l'étincelage : les faces obtenues ne sont malheureusement pas planes et doivent être usées ensuite au grenat.

Pour éliminer la couche déformée et écrouie, nous avons soumis les cristaux soit à un polissage chimique, soit à un polissage électrolytique.

Pour le polissage chimique, nous avons employé un mélange proposé par Wernick, Hobsteller et Lowell (33) : une partie d'acide fluorhydrique, 3 parties d'acide nitrique fumant et 6 parties d'acide acétique. On obtient un très beau poli, mais il reste sur la surface un film d'oxyde qui s'est révélé impossible à éliminer.

Nous avons alors mis au point une méthode de polissage électrolytique. Les renseignements à ce sujet sont peu nombreux dans la littérature : nous avons utilisé essentiellement l'article de Toshio Furukawa (30) (31). Nous avons essayé les deux solutions qu'il propose pour le polissage de l'antimoine :

— une solution à 50 p. 100 de sel de Seignette; nous avons vérifié que la caractéristique donnant l'intensité I du courant dans la cuve à électrolyse en fonction de la tension V qu'on lui applique, présente bien un palier correspondant à une intensité constante; mais, en aucun point du palier, nous n'avons obtenu de polissage. Nous avons vérifié cependant, en accord avec Toshio Furukawa, que la valence de dissolution du métal était 3;

— une solution d'oxalate d'ammonium à 5 p. 100. La caractéristique présente encore un palier d'intensité sur lequel se produit un début de polissage du métal. Nous avons dû, pour utiliser convenablement cette solution, ajouter une partie de glycérine à 10 parties de solution, de façon à rendre le milieu plus visqueux et nous avons constaté qu'un meilleur polissage était obtenu pour une tension et une intensité supérieures à celle du palier I = constante. Nos conditions électriques sont finalement différentes de celles de Toshio Furukawa (9) (cf. fig. 15).



L'échantillon est ensuite nettoyé pour enlever le film d'hydroxyde qui reste sur la surface; on le plonge dans un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'acétone, puis dans l'acétone pur.

La perfection des cristaux obtenus est ensuite examinée :

— par diagramme de Laue : pour les cristaux déformés, les taches sont allongées et striées et cette méthode nous permet une première sélection des cristaux à utiliser ;

— par la mesure de son domaine de réflexion : pour mesurer celui-ci, on fait tourner le cristal devant le photoscintillateur posté sur une réflexion sélective. Tout cristal ayant plus ou moins une structure mosaïque, on mesure alors, non pas l'intervalle dans lequel la réflexion se fait sur un bloc cristallin, mais l'écart angulaire entre les plans les plus désorientés. Théoriquement, si on avait un cristal parfait, on devrait avoir comme rotation du cristal : $\alpha = \beta + (\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1})$, β étant l'ouverture du faisceau incident, $\theta_{\alpha_1}, \theta_{\alpha_2}$ les angles de réflexion sélective pour Mo K_{α_1} et Mo K_{α_2} . Les cristaux que nous avons utilisés présentaient seulement quelques minutes d'écart avec la valeur théorique.

A titre de vérification, on prend ensuite une photo de la réflexion sélective, de façon à vérifier la structure de la raie obtenue et la séparation de K_{α_1} et K_{α_2} .

B. – POUVOIR DIFFUSANT

I. - Pouvoir diffusant du cristal

La mesure de $\frac{\Phi}{\Phi_0}$ nous permet d'obtenir le pouvoir diffusant global moyen : rapport entre l'énergie diffusée par un électron du cristal dans un petit angle solide $d\Omega_1$ et celle qui serait diffusée par un électron libre de Thomson dans les mêmes conditions. Ce pouvoir diffusant a pour expression :

$$P_{gm} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{\mu_e}{\varpi} \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \frac{1}{d\Omega}$$

- μ_e : coefficient d'absorption du cristal rapporté à un électron : $\mu_e = 1,312 \times 10^{-22}$ C. G. S. (22).
- σ : intensité diffusée par un électron libre (J. J. Thomson) dans les conditions de la mesure.
- a et b : les angles des rayons moyens incidents et diffusés avec la surface du cristal.
- $d\Omega$: angle solide définissant l'ouverture du faisceau diffusé admis dans le récepteur. Dans nos mesures, la largeur de la fente f_3 est : 2l = 4 mm; la hauteur de $f_4 : 2h = 8$ mm; $d\Omega = 2,24 \times 10^{-8}$.

Le pouvoir diffusant ainsi mesuré est un pouvoir diffusant moyen dû au fait que les faisceaux incidents et diffusés ont une certaine ouverture. Soit λ la longueur d'onde de la radiation utilisée. Menons, dans le réseau réciproque d'origine O, un vecteur \overrightarrow{IO} de module $1/\lambda$ parallèle au rayon incident et \overrightarrow{IX} parallèle au rayon

X₃ Diffusé I 2 q T₂ Sent Vecteur de diffusion X₂

FIG. 16.

diffusé (fig. 16). X est le pôle de diffusion correspondant au couple de rayons incident et diffusé considéré. \overrightarrow{OX} est le vecteur de diffusion des rayons X.

Chaque mesure, à cause de la divergence du faisceau incident et diffusé, est relative à une valeur moyenne des pouvoirs diffusants correspondant à tous les pôles de diffusion compris dans un petit volume (domaine de divergence) entourant le pôle moyen X_0 .

Dans chaque photométrie, nous avons représenté la section du domaine de divergence par le plan moyen de diffusion OI_0X_0 . Cette section est assimilable à un parallélogramme allongé dans la direction OX_0 . Différentes corrections ont été proposées pour déduire du pouvoir global diffusant moyen le pouvoir diffusant vrai P_{go} correspondant au pôle moyen X_0 . Nous avons appliqué dans l'étude des ondes longitudinales la méthode proposée par H. Curien (8) qui ramène le problème à celui des moyennes mobiles; pour l'étude des ondes transversales, les parallélogrammes ayant leur plus grande dimension perpendiculaire à la direction de plus forte variation du pouvoir diffusant, nous n'avons pas fait de correction de divergence.

II. - Evaluation du pouvoir diffusant

La diffusion étant provoquée en partie par l'agitation thermique, son étude permet d'obtenir des renseignements sur les oscillations atomiques.

Soit X le pôle de diffusion correspondant à une



FIG. 17.

photométrie (fig. 17). On montre (20) que si X se trouve à l'intérieur de la première zone de Brillouin, centrée sur le nœud M du réseau réciproque, il y a réflexion sélective des rayons X sur les plans d'ondes élastiques de vecteurs d'onde \overrightarrow{MX} . Cette réflexion donne lieu à un pouvoir diffusant, dit pouvoir diffusant du premier ordre. De même, les photons incidents peuvent échanger deux quanta d'énergie élastique avec les ondes pilotées par les vecteurs d'onde \overrightarrow{MQ} et \overrightarrow{QX} (Q est un point quelconque du volume commun aux zones centrées sur M et sur X, voir plus loin). A ce processus correspond un pouvoir diffusant dit pouvoir diffusant du second ordre, etc.

Le pouvoir diffusant mesurable est la somme de ces pouvoirs diffusants partiels auquel vient s'ajouter le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton.

Seul le pouvoir diffusant du premier ordre qui ne fait intervenir qu'un nombre limité d'ondes participant à la diffusion permet d'obtenir des renseignements sur les oscillations atomiques. C'est lui que l'on tire des mesures effectuées.

1º Le pouvoir diffusant du premier ordre. a) Cas des vibrations rectilignes. — Son expression [Laval (20)] pour les vibrations rectilignes est :

$$P_{1} = \frac{|\vec{X}|^{2}}{4Z\mu} \sum_{i=1}^{6} \frac{E_{i}}{v_{i}^{2}} |\Phi_{i}|^{2}$$

 $\overline{\mathbf{X}}$: vecteur de diffusion.

Z : numéro atomique de l'antimoine.

 μ : masse d'un atome d'antimoine.

 E_i : énergie de l'onde de fréquence v_i pilotée par le vecteur \overrightarrow{MX} :

$$\Phi_i = \sum_j f_j H_j e^{i2\pi (\vec{M}\vec{j} + \eta_j i)} c_{ji} \cos{(\vec{X}, \vec{\rho}_j i)}.$$

 f_j : facteur de diffusion atomique de l'atome j. H_i : facteur de Debye Waller.

 c_{ji} sont les facteurs d'amplitudes. Pour l'antimoine, qui comporte deux atomes dans une maille élémentaire : j = u, $j' = \overline{u}$, ces facteurs sont c_{ui} et $c_{\overline{ui}}$ tels que :

 $\vec{\rho}_{ui}$ et $\vec{\rho}_{ui}$ étant les vecteurs amplitudes des vibrations rectilignes des atomes u et \overline{u} .

Les vibrations étant rectilignes, d'après les propriétés des vibrations que nous avons démontrées précédemment :

$$\eta_{ui} = -\eta_{\overline{u}i} = \eta$$

Pour les vibrations du type acoustique, on peut écrire :

$$\dot{\rho}_{ui} = \dot{\rho}_{\overline{u}i} = \dot{\rho}_{A}; \qquad \eta_{ui} = \eta_{A}$$

et pour les vibrations du type optique :

$$\vec{\rho}_{ui} = \vec{\rho}_{\overline{u}i} = \vec{\rho}_0; \qquad \eta_{ui} = \eta_0.$$

Le facteur de structure Φ_i a alors expression, pour une vibration du type acoustique :

$$\Phi_{\mathbf{A}} = 2f \mathrm{H} \cos{(\vec{\mathbf{X}}, \vec{\boldsymbol{\rho}}_{\mathbf{A}})} \cos 2\pi [(\mathrm{M}_{1} + \mathrm{M}_{2} + \mathrm{M}_{3})u + \eta_{\mathbf{A}}]$$

pour une vibration du type optique :

$$\Phi_{\mathrm{o}} = 2if\mathrm{H}\,\cos\,(\vec{\mathrm{X}},\vec{\rho}_{\mathrm{o}})\,\sin\,2\pi[(\mathrm{M}_{1}+\mathrm{M}_{2}+\mathrm{M}_{3})u+\eta_{\mathrm{o}}].$$

b) Cas général. — Lorsque la vibration n'est pas rectiligne, ce qui est le cas, en général, on montre que (22):

$$\Phi_i = \sum_j f_j H_j K_{ji} e^{i 2 \pi (\vec{M} \, \vec{j} \, + \, \eta_{ji})}$$

où K_{ii} et η_{ii} sont définis par la relation :

$$\mathbf{K}_{ji}\mathbf{e}^{i2\pi\eta_{ji}} = \left(\frac{m}{\mu_j}\right)^{1/2} \frac{\sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}^{ji} \mathbf{e}^{i2\pi\eta_{\alpha}^{ji}}}{|\vec{\mathbf{X}}|}$$

m étant la masse d'une maille élémentaire ; μ_j masse de l'atome *j* ; X_{α} les composantes du vecteur de diffusion \overrightarrow{X} .

Dans le cas envisagé :

ŀ

— pour les vibrations acoustiques :

$$K_{uA} = K_{\bar{u}A}$$
 $\eta_{\bar{u}A} = -\eta_{uA} = \eta_A$

— pour les vibrations optiques :

$$\mathbf{K}_{uo} = \mathbf{K}_{uo} \qquad \eta_{uo} = -\eta_{uo} = -\eta_o.$$

Les expressions de Φ_i sont alors :

- pour une vibration acoustique :

$$\Phi_{\rm A} = 2/HK_{u{\rm A}} \cos 2\pi [(M_1 + M_2 + M_3)u + \eta_{\rm A}]$$

- pour une vibration optique :

$$\Phi_{0} = 2i/HK_{u0} \sin 2\pi [(M_{1} + M_{2} + M_{3})u + \eta_{0}].$$

D'après les expressions précédentes :

lorsque cos $2\pi[(M_1 + M_2 + M_3)u + \eta_A]$ sera nul, la diffusion sera due essentiellement aux ondes optiques;

lorsque sin $2\pi[(M_1 + M_2 + M_3)u + \eta_0]$ sera nul, la diffusion sera due aux ondes acoustiques.

2º Pouvoir diffusant du second ordre. — Le pouvoir diffusant du second ordre correspond au gain ou à la perte de deux quanta élastiques avec un photon X incident. Les deux quanta élastiques correspondant à deux vecteurs de propagation fondamentaux \vec{S}_{B} et \vec{S}_{c} , la diffusion du second ordre correspond aux différents couples d'ondes élastiques tels que $\vec{S}_{B} + \vec{S}_{C} = \vec{MX}$; M étant un nœud du réseau réciproque, X le pôle de diffusion. Les nœuds M_n qui interviennent dans la diffusion du second ordre sont ceux qui sont situés à l'intérieur de la deuxième zone de Brillouin, centrée sur X; ils sont au nombre de huit pour une position quelconque de X (n = 1, 2, ..., 8) (fig. 18).



FIG. 18. — Intersection d'une zone de Brillouin centrée sur X et des zones M_n .

Posons $\overrightarrow{MQ} = \overrightarrow{S}_{B}, \ \overrightarrow{QX} = \overrightarrow{S}_{c}; \ Q$ est alors un point situé à l'intérieur du volume, $U(M_nX)$, commun à la première zone de Brillouin $[M_n]$ centrée sur M_n et à celle [X] centrée sur X. Le pouvoir diffusant du second ordre a pour expression :

$$P_2 = \frac{|\vec{X}|^4}{16Z\mu^2} \sum_{n=1}^8 Y(M_n, X)$$

Z : numéro atomique de l'antimoine,

 μ : la masse d'un atome.

 $Y(M_n, X)$ est une fonction de M_n et de X définie à l'intérieur du volume $U(M_n, X)$; dU(Q) étant un élément de volume entourant le point Q :

$$\mathbf{Y}(\mathbf{M}_n, \mathbf{X}) = \nu \int \int \int_{\mathbf{U}(\mathbf{M}_n \mathbf{X})} y(\mathbf{Q}, \mathbf{M}_n, \mathbf{X}) d\mathbf{U}(\mathbf{Q})$$

v étant le volume de la maille élémentaire. $y(Q, M_n, X)$ est une fonction de Q, de M_n et de X.

Tout point Q définit deux vecteurs d'onde $\dot{S}_{B} = \overline{M_{n}}\dot{Q}$ et $\vec{S}_{c}=\overrightarrow{QX}$; chacun pilote six oscillations ; soit ν_{B} et ν_{c} les fréquences de l'une des six ondes pilotées par \vec{S}_{B} et \overline{S}_{c} :

$$y(\mathbf{Q}, \mathbf{M}_n, \mathbf{X}) = \sum_{\mathbf{B}=1}^{6} \sum_{\mathbf{C}=1}^{6} \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{v}_{\mathbf{B}}}}{\mathbf{v}_{\mathbf{B}}^2} \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{v}_{\mathbf{C}}}}{\mathbf{v}_{\mathbf{B}}^2} |\Phi_{\mathbf{B}\mathbf{C}}|^2$$

avec le facteur de structure Φ_{BC} qui a pour expression, si on admet que les vibrations sont rectilignes :

$$\Phi_{BC} = \sum_{j} f_{j} H_{j} e^{i2\pi [\vec{M}.\vec{j} + \eta_{j}B + \eta_{j}C]} C_{jB} C_{jC} \cos{(\vec{X}, \rho_{j}B)} \cos{(\vec{X}, \rho_{j}C)}.$$

Cette expression comprend :

9 termes obtenus en combinant 2 oscillations acoustiques B et C, auxquels correspond un pouvoir diffusant $P_2(AA)$;

9 termes obtenus en combinant 2 oscillations optiques B et C, dont le pouvoir diffusant correspondant est $P_2(OO)$;

18 termes obtenus en combinant une oscillation optique et une acoustique ; le pouvoir diffusant correspondant est P₂(AO).

Pour calculer P2, il est nécessaire de connaître, pour tous les vecteurs d'onde \vec{S}_{B} , les fréquences ν_{B} , les amplitudes des vibrations $\overrightarrow{\rho}_{B}^{u}$, $\overrightarrow{\rho}_{B}^{u}$ des atomes u et \overline{u} , les différences de phases $\eta_{uB} - \eta_{\bar{u}B}$ entre les oscillations des atomes u et u dus à la propagation non uniforme de l'oscillation à travers la maille élémentaire. Un calcul a priori n'est possible que si l'on fait des hypothèses simplificatrices.

Hypothèses simplificatrices. - 1º Nous admettrons que :

$$\begin{split} C_{uB} &= C_{\overline{uB}} = \text{I} \text{ pour les ondes acoustiques.} \\ C_{uB} &= -C_{\overline{uB}} = \text{I} \text{ pour les ondes optiques.} \end{split}$$

Cette propriété est vraie à condition d'admettre que les vibrations sont rectilignes; si on voulait tenir compte du fait que certaines vibrations sont elliptiques, il faudrait employer une expression plus compliquée pour le terme $\Phi_{\rm BC}$ (cf. 21, p. 660, formule 69). On pose de même pour les déphasages :

$$\eta_{u\mathrm{B}} = - \bar{\eta_{u\mathrm{B}}} = \eta_{\mathrm{B}}$$

et nous admettrons que ces déphasages prennent les mêmes valeurs pour les « ondes optiques » et « acoustiques » : propriété qui est vérifiée quand $|\vec{S}| \rightarrow 0$, quand S est porté par l'axe d'ordre 3 ou que son extrémité est en un point de symétrie élevée du réseau réciproque.

2º La détermination de η_B en fonction de \vec{S}_B exige la détermination de la fréquence ν_B dont le carré est

racine d'une équation du 6e degré; d'où on déduit ensuite $\eta_{\rm B}$ par le calcul des vecteurs amplitudes ζ_{α}^{J} . La complexité de cette détermination nous oblige à employer une solution approchée du problème, moyennant des hypothèses simplificatrices. Dans le cas des ondes acoustiques pour lesquelles $|\vec{S}| = 0$, nous avons obtenu, en appliquant la méthode de Born-Laval (cf. chapitre III, Première Partie, formules I,26 et suivantes) :

$$\eta_{\mathbf{B}\ \alpha}^{(1)\ u} = \frac{1}{2\pi i} \sum_{\beta} \frac{u_{\beta}}{u_{\alpha}} y_{\alpha\beta}^{u} = \frac{1}{4\pi i} \sum_{\beta} \frac{u_{\beta}}{u_{\alpha}} \frac{\Gamma_{1\ \alpha\beta}}{\lambda_{\alpha}}$$

 $\frac{u_{\beta}}{u_{\alpha}}$ étant déterminé par l'équation (I,27). Lorsqu'on considère une direction de vibration donnée, $\frac{u_{\beta}}{u_{\alpha}}$ est une constante. $\Gamma^{u\overline{u}}_{1\alpha\beta}$ est une fonction linéaire et homogène des composantes de \vec{S}_{B} sur les trois axes de coordonnées.

On peut donc poser :

$$\eta_{\mathbf{B}\alpha} = \sum_{\mathbf{B}} a_{\alpha\beta} \mathbf{S} \, . \, q_{\beta}$$

et admettre que cette relation reste vraie lorsque la direction de \vec{S}_{B} varie. Il est alors facile de montrer que si l'on admet la relation précédente pour $\eta_{\scriptscriptstyle B\alpha}$ et $\eta_{c\alpha}$, la somme $\eta_{B\alpha} + \eta_{c\alpha}$ ne dépend que de $(M_n X)$. Posons :

$$\eta_{\mathbf{B}\alpha} + \eta_{\mathbf{C}\alpha} = \eta_{\alpha} = \eta_{\alpha}(\mathbf{M}_n\mathbf{X}).$$

Nous avons vérifié que les différences entre η_1 , η_2 , η_3 étaient faibles et par conséquent nous poserons :

$$\eta_1=\eta_2=\eta_3=\eta_3$$

ce qui revient à admettre que la vibration est rectiligne. Dans ces conditions, les facteurs Φ_{BC} ont pour expression :

pour deux ondes optiques B = 0, C = 0':

$$\Phi_{\mathbf{00}'} = 2f \mathrm{H} \cos{(\vec{\mathbf{X}}, \vec{\rho}_{u0})} \cos{(\vec{\mathbf{X}}, \vec{\rho}_{u0}')} \cos{2\pi (\vec{\mathbf{M}} \vec{j} + \eta)}$$

pour une onde acoustique et une onde optique B = A, C = 0:

$$\Phi_{A0} = 2ifH \cos{(\vec{X}, \vec{\rho}_{uA})} \cos{(\vec{X}, \vec{\rho}_{u0})} \sin{2\pi(\vec{M}\,\vec{j}+\eta)}$$

pour deux ondes acoustiques B = A, C = A':

$$\Phi_{\mathbf{A}\mathbf{A}'} = 2f \mathrm{H} \, \cos \, (\vec{X}, \vec{\rho}_{u\mathbf{A}}) \, \cos \, (\vec{X}, \vec{\rho}_{u\mathbf{A}'}) \, \cos \, 2\pi (\vec{M}\vec{j} + \eta).$$

3º Les autres hypothèses sont les mêmes que celles de nos prédécesseurs (8) (23) :

— les premières zones de Brillouin sont assimilées à des sphères de rayon R, de volume égal au volume réel de la première zone de Brillouin;

- l'énergie des ondes acoustiques est E = kT

approximation valable à 2 p. 100 près pour des fréquences inférieures à $3 \times 10^{12} \, \mathrm{s}^{-1}$;

- la fréquence des ondes optiques est constante et égale à vo; l'énergie des ondes optiques est constante et égale à Eo. Comme il existe deux fréquences différentes de vibrations principales, nous prenons comme valeur moyenne de $\frac{E_0}{v^2}$

$$\frac{\mathrm{E}_{0}}{\mathrm{v}_{0}^{2}} = \frac{\mathrm{I}}{3} \left[\left(\frac{\mathrm{E}_{0}}{\mathrm{v}_{0}^{2}} \right)_{\mathrm{L}} + 2 \left(\frac{\mathrm{E}_{0}}{\mathrm{v}_{0}^{2}} \right)_{\mathrm{T}} \right]$$

 v_{0L} étant la fréquence de vibration principale parallèle à l'axe d'ordre 3; ν_{0T} la fréquence de la vibration principale perpendiculaire à l'axe d'ordre 3.

- Trois ondes de même type « optique » ou « acoustique » sont trirectangulaires, ce qui entraîne :

$$\sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \cos^{2}(\vec{X}, \vec{\rho}_{uB}) \cos^{2}(\vec{X}, \vec{\rho}_{uc}) = I.$$

On trouve alors, en adoptant des notations analogues à celles de P. Meriel (23) :

a) pour le pouvoir diffusant dû à la combinaison de deux ondes optiques :

$$P_{2}(OO) = \frac{|\vec{X}|^{4} f^{2} \dot{H}^{2}}{4Z \mu^{2}} \left(\frac{E_{0}}{\nu_{0}^{2}}\right)^{2} \sum_{n=1}^{8} A(M_{n}X) \cos^{2} 2\pi (\vec{M} \cdot \vec{j} + \eta)$$

avec :

$$A(M_nX) = \frac{(1-u)^2(2+u)}{2}; \qquad u = \frac{M_nX}{2R};$$

b) pour le pouvoir diffusant dû à la combinaison d'une onde acoustique et d'une onde optique :

$$\mathbf{P}_{2}(\mathbf{AO}) = \frac{|\vec{\mathbf{X}}|^{4/2}\mathbf{H}^{2}}{4Z\mu^{2}} 8\pi \mathbf{R}\rho \left(\frac{\mathbf{E}_{0}}{\mathbf{v}_{0}^{2}}\right) \left(\frac{h\mathbf{T}}{\mathbf{V}^{2}}\right) \sum_{n=1}^{8} \mathbf{B}(\mathbf{M}_{n}\mathbf{X}) \sin^{2} 2\pi (\vec{\mathbf{M}} \cdot \vec{j} + \eta)$$

avec :

$$B(M_nX) = \frac{3}{8} (1 - u') + \frac{u'(u' + 2)}{4(1 + u')} Log | u' |;$$
$$u' = \frac{M_nX}{R} - 1.$$

V est la vitesse moyenne de propagation [cf. (23), p. 39] des ondes acoustiques obtenue : en prenant, tout d'abord, la valeur moyenne V_B correspondant à une onde longitudinale et deux transversales :

$$\left(\frac{I}{V_B^2}\right) = \frac{I}{3} \frac{I}{V_{BL}^2} + \frac{I}{V_{BT_1}^2} + \frac{I}{V_{BT_3}^2}$$

l'indice B se rapportant au vecteur d'onde S_{B} : puis, en supposant que pour une direction de propagation donnée, la loi de dispersion des fréquences est sinusoïdale (23), ce qui donne :

$$\left(\overline{\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{V}_{\mathrm{B}}^{2}}}\right) = \frac{\mathrm{I},386}{3} \left(\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{V}_{\mathrm{OBL}}^{2}} + \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{V}_{\mathrm{OBT_{1}}}^{2}} + \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{V}_{\mathrm{OBT_{2}}}^{2}}\right)$$

 V_{0BL} , V_{0BT_1} , V_{0BT_2} étant les vitesses de propagation des ondes sonores ($|\vec{S}| \rightarrow 0$) pour la direction de propagation considérée; enfin, on confondra V_{0BL} , V_{0BT_1} , V_{0BT_2} avec les vitesses de propagation suivant $M_n X$ que nous appellerons V_L , V_{T_1} , V_{T_2} , ce qui donne :

$$\frac{I}{V^2} = \frac{I_{,3}86}{3} \left(\frac{I}{V_L^2} + \frac{I}{V_{\tau_1}^2} + \frac{I}{V_{\tau_2}^2} \right);$$

c) pour le pouvoir diffusant dû à la combinaison de deux ondes acoustiques :

$$P_{2}(AA) = \frac{X^{4}j^{2}H^{2}}{4Z\mu^{2}} \cdot \frac{2\pi\nu}{R} \cdot \left(\frac{kT}{V^{2}}\right)^{2} \sum_{n=1}^{8} C(M_{n}, X) \cos^{2} 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j} + \eta$$

 $C(M_n, X)$ ayant pour valeur :

- si
$$M_n X = y > R$$
:

$$C(M_n, X) = \frac{R}{y} \left[Log \frac{R}{y} \cdot Log \frac{\frac{R}{y}}{1 - \frac{R}{y}} - \int_{0}^{R/y} Log (1 - v) \frac{dv}{v} + \int_{0}^{1 - R/y} Log (1 - v) \frac{dv}{v} \right]$$
- si $y < R < 2y$:

$$\begin{split} \mathbf{C}(\mathbf{M}_n, \mathbf{X}) &= \frac{\mathbf{R}}{y} \left[\frac{\pi^2}{3} - \operatorname{Log} \frac{y}{\mathbf{R}} \operatorname{Log} \frac{\frac{y}{\mathbf{R}}}{\mathbf{I} - \frac{y}{\mathbf{R}}} \\ &+ \int_{\mathbf{0}}^{\mathbf{R}/y - 1} \operatorname{Log} \left(\mathbf{I} + v \right) \frac{dv}{v} + \int_{\mathbf{0}}^{y/\mathbf{R}} \operatorname{Log} \left(\mathbf{I} - v \right) \frac{dv}{v} \right] \\ &- \operatorname{si} 2y < \mathbf{R} : \end{split}$$

$$C(M_n, \mathbf{X}) = \frac{y}{\mathbf{R}} \left[\frac{\pi^2}{2} + \frac{1}{2} \left(\text{Log} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{R}}{y} \right) \right)^2 + \int_{\mathbf{0}}^{y/\mathbf{R}} \text{Log} \left(\mathbf{I} - \nu \right) \frac{d\nu}{\nu} - \int_{\mathbf{0}}^{\frac{y/\mathbf{R}}{1 - y/\mathbf{R}}} \text{Log} \left(\mathbf{I} + \nu \right) \frac{d\nu}{\nu} \right]$$

Finalement, le pouvoir diffusant du second ordre est :

$$\mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_2(\mathbf{OO}) + \mathbf{P}_2(\mathbf{AO}) + \mathbf{P}_2(\mathbf{AA})$$

Pour déterminer la valeur de η à adopter dans le calcul numérique, nous avons considéré les vecteurs \vec{S}_{B} et \vec{S}_{c} portés par $\overline{M_{n}}\vec{X}$, tels que $\vec{S}^{B} + \vec{S}_{c} = \overline{M_{n}}\vec{X}$; la valeur de η correspondante varie entre deux limites extrêmes et le pouvoir diffusant du second ordre entre une valeur minimum P_{2m} et une valeur maximum P_{2m} ; nous avons pris comme valeur de P_2 la valeur moyenne :

$$\frac{1}{2}(\mathbf{P}_{2m}+\mathbf{P}_{2M}).$$

Nous avons renoncé à calculer le pouvoir diffusant du 3° ordre, celui-ci nécessitant un nombre d'approximations encore plus élevé que le pouvoir diffusant du second ordre. Nous limiterons nos interprétations aux cas où P_2 est petit ou tout au moins inférieur à P_1 .

111. - Le pouvoir diffusant Compton

Le pouvoir diffusant par effet Compton a pour expression (6), dans notre cas :

$$P_{c} = I - \frac{\sum_{i} |f_{ii}|^{2}}{Z} - \frac{\sum_{i} \sum_{j \neq j} |f_{ij}|^{2}}{Z}$$

avec :

$$f_{ij} = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \mathbf{e}^{i_2 \pi \vec{\mathbf{X}}} \cdot \vec{r} \Psi_j(\vec{r}) dv$$

 Ψ_i fonction d'onde à un électron, \vec{r} vecteur de position, de élément de volume.

Les f_{ij} , $i \neq j$, apparaissent par le principe d'exclusion de Pauli qui interdit les transitions électroniques vers un état occupé et ainsi la sommation correspondante est étendue aux fonctions d'onde à un électron de même spin seulement.

En absence de données précises sur les fonctions d'onde des électrons des atomes engagés dans un cristal on utilise les $|f_{ii}|^2$ et $|f_{ij}|^2$ correspondant aux atomes libres.

Les termes $\sum_{i} |f_{ii}|^2$ ont été calculés par plusieurs

auteurs dont James et Brindley (6), les termes :

$$\sum_{i}^{i} \stackrel{\neq}{=} \sum_{j}^{j} |f_{ij}|^2$$

étant la plupart du temps négligés. Il en résulte des différences notables entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Le calcul a été repris par Freeman (16) qui utilisa des fonctions d'onde à un électron de Fock Hartree : les termes $\sum_{i} |f_{ii}|^2$ obtenus diffèrent de ceux qui ont été calculés par James et Brindley, les termes $\sum_{i}^{i \neq j} \sum_{j} |f_{ij}|^2$ 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



ley (23). La courbe qui donne P_c en fonction de X est donnée figure 19. Pour connaître l'ordre de grandeur de l'erreur commise, nous avons comparé les valeurs obtenues par James et Brindley à celles qui ont été obtenues par Freeman pour deux 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 est toujours supérieur à 2 unités, l'erreur commise est au maximum de 10 p. 100 ce qui n'est pas négligeable. Nous n'avons pas pu atteindre, par l'expérience, le pouvoir diffusant Compton ce qui aurait été possible si nous avions pu faire confiance, *a priori*, aux constantes élastiques de Bridgmann, à la température de Debye du cristal et de façon plus générale aux constantes sur lesquelles sont basés le calcul de la première partie et l'interprétation des mesures.

Nous comptons d'ailleurs, dans l'avenir, reprendre les mesures de diffusion et les faire à 4° K, température d'ébullition normale de l'hélium. A cette température, l'agitation thermique est pratiquement éteinte et la diffusion est due essentiellement à l'effet Compton.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS

Dans toutes les photométries, le rayon moyen du faisceau passe par l'axe du spectromètre; le réglage est obtenu en observant les réflexions sélectives d'un cristal de calcite. La face du cristal est assujettie de telle sorte qu'elle passe par l'axe de rotation du spectromètre; l'orientation du cristal est déterminée par l'observation des réflexions sélectives (28).

Par une rotation du cristal et du récepteur, on place le pôle de diffusion en un point donné du réseau réciproque.

I. — Étude des vibrations longitudinales de l'axe d'ordre 3

Dans ces photométries, le vecteur de diffusion $\overrightarrow{OX} = \overrightarrow{X}$ porté par l'axe d'ordre 3 peut s'écrire :

$$\vec{\mathbf{X}} = (n+k)(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$$

n est un nombre entier qui repère le nœud M d'indices (n, n, n) le plus voisin de X,

k est un nombre fractionnaire variable d'une photométrie à l'autre, tel que :

$$-0.5 \leqslant k \leqslant +0.5.$$

Le pouvoir global moyen P_{gm} est donné par le tableau V et les figures 20. A ce pouvoir global moyen, nous avons retranché le pouvoir diffusant Compton P_c et le pouvoir diffusant du second ordre P_2 , pour obtenir le pouvoir diffusant du premier ordre. Ceux-ci sont également donnés tableau V.

Le pouvoir diffusant du premier ordre est dû aux ondes caractéristiques par le vecteur d'onde :

$$\overrightarrow{\mathrm{MX}} = k(\overrightarrow{b}_1 + \overrightarrow{b}_2 + \overrightarrow{b}_3);$$

d'après ce que nous avons vu, il existe, dans ce cas, pour un vecteur d'onde, 6 ondes, 3 optiques, 3 acoustiques; 2 sont longitudinales, 4 transversales.



Pour les vibrations transversales cos $(\vec{X}, \vec{\rho}_{ui}) = 0$ elles ne contribuent pas à la diffusion.

Le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 a pour expression :

$$\mathbf{P}_{1} = \frac{\mathbf{X}^{2f_{2}}\mathbf{H}^{2}}{Z\mu} \left[\left(\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{v}_{AL}}}{\mathbf{v}_{AL}^{2}} - \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{v}_{OL}}}{\mathbf{v}_{OL}^{2}} \right) \cos^{2} 2\pi (3nu + \eta_{L}) + \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{v}_{OL}}}{\mathbf{v}_{OL}^{2}} \right]$$
(III,1)

 v_{AL} , v_{OL} étant les fréquences, de vibration optique et acoustique,

- $E_{\nu_{AL}}, E_{\nu_{OL}} \text{ les énergies des ondes de fréquence } \nu_{AL} \text{ et } \nu_{OL}$ pilotées par \overrightarrow{MX} ,
- $2\pi\eta_l$ étant la phase attribuée aux ondes acoustiques longitudinales donnée par les formules (I,15).

Pour interpréter les résultats expérimentaux, nous porterons particulièrement notre attention sur deux points :

1º à la limite des zones de Brillouin :

$$S = {I \over 2a \cos \theta}$$
 et $\eta_L = {3u \over 2} - {I \over 4}$

est indépendant de γ_1 et γ_2 .

TABLEAU V

n+k	P _{gm}	Pgv	P _c	P ₂	$P_2 + P_c$	P ₁	y_{Le}
2,1 2,2 2,3 2,4 2,5 2,6 2,7 2,8 2,9	51,6 11,1 5,48 4,19 3,87 4,16 6,07 10,7 32,8	8,56 4,74 4,01 3,71 3,98 5,38 9,44 31,90	0,39 0,40 0,42 0,43 0,45 0,46 0,48	0,39 0,28 0,24 0,23 0,31 0,50 0,84	0,78 0,68 0,66 0,66 0,76 0,95 1,32	7,80 4,06 3,35 3,05 3,22 4,42 8,12	21,5 10,8 8,66 7,59 7,83 10,5 19,5
3,1 3,2 3,3 3,4 3,5 3,6 3,7 3,8 3,9	35,3 8,26 4,15 2,76 2,13 1,99 1,90 2,49 5,48	6,60 3,36 2,55 2,08 1,89 1,81 2,20 4,83	0,53 0,54 0,55 0,56 0,57 0,58 0,59	0,66 0,70 0,28 0,23 0,20 0,22 0,25	1,19 1,24 0,83 0,79 0,77 0,80 0,84	5,41 2,12 1,72 1,29 1,12 1,01 1,36	11,9 4,78 3,42 2,65 2,34 2,10 2,84
4,I 4,2 4,3 4,4 4,5 4,6 4,7 4,8 4,9	8,89 5,43 4,19 3,75 4,11 5,26 7,48 14,1 38,9	8,40 5,04 4,08 3,67 4,03 5,13 6,87 12,7 3 ⁸ ,5	0,62 0,62 0,63 0,64 0,64 0,65 0,66	0,88 0,76 0,64 0,66 0,97 1,57 2,86	1,50 1,38 1,27 1,30 1,61 2,22 3,52	3,54 2,70 2,40 2,73 3,52 4,65 9,18	7,34 5,59 5,02 5,76 7,45 9,92 19,8
5,1 5,2 5,3 5,4 5,5 5,6 5,7 5,8 5,9	37,1 13,2 7,53 5,27 4,12 3,62 3,85 4,50 6,41	36,7 12,0 7,29 5,14 4,05 3,55 3,78 4,39 6,20	0,68 0,69 0,70 0,70 0,71 0,72 0,72	3,26 1,90 1,26 0,92 0,96 1,19 1,57	3,94 2,59 1,96 1,62 1,67 1,91 2,29	8,05 4,70 3,18 2,43 1,88 1,87 2,10	18,3 10,8 7,45 5,80 4,56 4,64 5,30

Les fréquences de vibrations acoustiques et optiques ν_{AL} et ν_{OL} permettent d'atteindre séparément γ_1 et γ_2 :

$$\nu_{AL}^2 = \frac{3\gamma_2}{2\pi^2\mu}; \qquad \nu_{OL}^2 = \frac{3\gamma_1}{2\pi^2\mu}$$

le pouvoir diffusant du premier ordre s'écrit dans ce cas particulier :

$$P_{1} = \frac{X_{2f^{2}H^{2}}^{2}}{Z\mu} \left[\left(\frac{E_{\nu_{AL}}}{\nu_{AL}^{2}} - \frac{E_{\nu_{OL}}}{\nu_{OL}^{2}} \right) \sin^{2} 6\pi u \left(n + \frac{I}{2} \right) + \frac{E_{\nu_{OL}}}{\nu_{OL}^{2}} \right]$$

2º la variation du pouvoir diffusant du premier ordre d'une zone à l'autre est avant tout attribuable au terme :

$$y_{L} = \left(\frac{\mathrm{E}_{\mathsf{v}_{AL}}}{\mathsf{v}_{AL}^{2}} - \frac{\mathrm{E}_{\mathsf{v}_{OL}}}{\mathsf{v}_{OL}^{2}}\right)\cos^{2} 2\pi(3nu + \eta_{L}) + \frac{\mathrm{E}_{\mathsf{v}_{OL}}}{\mathsf{v}_{OL}^{2}}$$

la variation de X²/²H² étant beaucoup plus lente à l'intérieur d'une zone. Ayant déterminé γ_1 et γ_2 grâce aux photométries à la limite des zones de Brillouin,

on pourra calculer y et $y_{\rm L} = \cos^2 2\pi (3nu + \eta_{\rm L})$ et voir dans quelle mesure les pouvoirs diffusants mesurés et calculés coïncident.

I. Le pouvoir diffusant à la limite des zones de Brillouin. — Le premier problème posé est le choix de la température de Debye qui détermine le facteur de Debye Waller. H qui vaut :

$$\mathbf{H} = \mathbf{e}^{-\mathbf{B}\mathbf{X}^2/4}$$

B est lié à la température de Debye ; en admettant que le cristal est cubique et formé d'une seule sorte d'atomes, on a :

$$\mathbf{B} = \frac{6h^2}{\mu k \theta_{\rm D}} \left[\frac{\Phi\left(\frac{\theta_{\rm D}}{\mathrm{T}}\right)}{\theta_{\rm D}/\mathrm{T}} + \frac{\mathrm{I}}{4} \right]$$

 μ masse d'un atome, *h* constante de Planck, *k* constante de Boltzman, $\theta_{\rm D}$ la température caractéristique de Debye, T la température absolue de l'expérience.

 $\Phi\left(\frac{\sigma_D}{T}\right)$ fonction calculée, donnée dans les tables (16, Vol. II). En effet, dans la littérature (cf. (13), p. 82), les températures caractéristiques de Debye s'échelonnent entre 140° K et 241° K. Les tables internationales de cristallographie (16) retiennent seulement 140° K et 200° K.

Pour essayer la température de Debye qui permet de rendre le mieux compte des résultats expérimentaux, nous avons considéré le pouvoir diffusant à la limite des zones de Brillouin. Le pouvoir diffusant dû à l'agitation thermique peut toujours se mettre sous la forme :

$$\mathbf{P}_a = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 + \dots$$

(nous avons donc négligé le pouvoir diffusant d'ordre supérieur à 2). Comme on peut écrire :

$$P_2 = \frac{|X|^4 f^2 H^2}{Z \mu^2} A_2$$

 A_2 étant calculable à partir des hypothèses simplificatrices faites précédemment, on a :

$$\mathbf{P}_{a} = \frac{|\mathbf{X}|^{2} f^{2} \mathbf{H}^{2}}{\mathbf{Z} \boldsymbol{\mu}} \left[y_{\mathrm{L}} + \frac{|\mathbf{X}|^{2}}{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{A}_{2} \right].$$

Nous avons fait un premier essai d'interprétation en prenant 2u = 0.463 (17) et $\theta_{\rm p} = 140^{\rm o}$ K (15) (24), en

posant $x_{\rm L} = \sin^2 6\pi u \left(n + \frac{1}{2} \right)$:

$$y_{\rm L} = \frac{Z\mu P_a}{\mid X\mid^2 / {}^2 {\rm H}^2} - \frac{\mid X\mid^2}{\mu} \, {\rm A}_2 = \left(\frac{E_{{\rm v}_{\rm AL}}}{{\rm v}_{\rm AL}^2} - \frac{E_{{\rm v}_{\rm OL}}}{{\rm v}_{\rm oL}^2}\right) x_{\rm L} + \frac{E_{{\rm v}_{\rm OL}}}{{\rm v}_{\rm oL}^2}$$

Les différents points expérimentaux reportés sur un graphique avec $x_{\rm L}$ en abscisses, $y_{\rm L}$ en erdonnées, doivent être alignés.

Les valeurs de $\frac{|X|^2}{\mu} A_2$, x_L , y_L ($\theta_D = 140^{\circ}$) sont donnés dans le tableau VI.

. TABLEAU VI

n + k	`` en Å-1	P _a	<i>x</i>	$\frac{ X ^2}{\mu} A_2$ en 10 ⁻⁷⁸ C. G. S.	y _{140°}
2,5	0,665	3,275	0,993	0,056	0,907
3,5	0,9332	1,52	0,178	0,049	0,265
4,5	1,1998	3,39	0,502	0,139	1,084
5,5	1,4655	3,345	0,829	0,218	1,558

Il est absolument impossible de faire passer une droite entre ces points. Le seul renseignement que l'on peut tirer de ce calcul est que H est certainement trop faible.

Nous avons repris ensuite le même calcul en adoptant une valeur de $\theta_{\rm p}$ plus élevée, $\theta_{\rm p} = 204^{\rm o}$ K, trouvée récemment par N. M. Wolcott (34), voisine de celle de K. G. Ramanathan and T. M. Srinirasan (27) qui ont trouvé $\theta_{\rm p} = 207^{\rm o}$ K voisine également de la valeur trouvée par D. D. Bells, A. B. Bhatia et G. K. Horton, par un calcul à partir des constantes élastiques de Bridgmann (5), qui trouvent $\theta_{\rm E} = 193^{\rm o}$ K. L'alignement des points expérimentaux est déjà meilleur (fig. 21), mais il subsiste des écarts que ne peuvent pas expliquer les erreurs expérimentales. C'est qu'un autre facteur important intervient dans l'alignement des points, c'est la valeur adoptée pour u.



FIG. 21.

2. Étude de la variation du pouvoir diffusant du r^{er} ordre. — On observe expérimentalement des minima du pouvoir diffusant global moyen et par suite du pouvoir diffusant du 1^{er} ordre pour n + k = 2,53; 3,67; 4,40; 5,65; ces minima étant pointés à + 0,05 unités. La variation de $\frac{|X|^{2} f^{2} H^{2}}{Z \mu}$ étant lente à l'intérieur d'une zone, cette variation est due principalement à :

$$y_{\mathrm{L}} = \left(\frac{\mathrm{E}_{\mathbf{y}_{\mathrm{AL}}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{AL}}^2} - \frac{\mathrm{E}_{\mathbf{v}_{\mathrm{OL}}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{OL}}^2}\right) \cos 2\pi (3nu + \eta_{\mathrm{L}}) + \frac{\mathrm{E}_{\mathbf{v}_{\mathrm{OL}}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{OL}}^2}.$$

Nous nous sommes proposé de comparer la courbe donnant $y_{\rm L}$ en fonction de (n + k) déduite des expériences en prenant $\theta_{\rm D} = 204^{\rm o}$ K soit $y_{\rm Le}(n + k)$, de celles $y_{\rm Lc}(n + k)$ que l'on peut calculer en tenant compte uniquement de l'action des groupes d'atomes premiers et seconds voisins d'un atome : la détermination des fréquences de vibrations acoustique et optique à partir des mesures de diffusion à la limite des zones de Brillouin fournit les valeurs de γ_1 et γ_2 à partir desquelles on peut, pour chaque valeur de k, calculer $\frac{\rm E_{v_{AL}}}{v_{AL}^2}$, $\frac{\rm E_{v_{OL}}}{v_{OL}^2}$ et par suite adoptant une valeur déterminée de u, on calcule $y_{\rm Lc}(n + k)$.

Avec 2u = 0.463 et les valeurs de γ_1 et γ_2 obtenues précédemment, on constate des différences notables entre y_{Le} et y_{Lc} . Les minima de y_{Lc} sont obtenus pour des valeurs de k différentes de celles correspondant à y_e : k = 2.47 au lieu de 2.53; k = 3.80 au lieu de 3.67; k = 4.30 au lieu de 4.40; k = 5.40 au lieu de 5.7 (cf. fig. 22, 23). Comme autre différence remarquable, on constate que :

$$y_{Le}(2,4) > y_{Le}(2,6)$$

alors que :
$$y_{Lc}(2,4) < y_{Lc}(2,6)$$
.

Le minimum de y_{Le} pour 3,67 est dû au fait que, dans cette région, cos $2\pi(3nu + \eta_L)$ est infiniment petit. En admettant que cos $2\pi(3nu + \eta_L) = 0$ pour 3,67, on obtient pour u = 0,233...

Adoptons cette nouvelle valeur pour u et reprenons complètement le calcul. Dans l'interprétation des résultats expérimentaux, à la limite des zones de Brillouin, on constate que l'alignement des points expérimentaux est alors très satisfaisant (fig. 21). Ceci nous permet une nouvelle détermination de γ_1 et γ_2 et nous permet de calculer $y_{Lc}(n + k)$. Dans l'ensemble, l'accord est meilleur entre les valeurs de y(n + k)calculées et celles que l'on déduit de l'expérience. Les minimas de $y_{Lc}(k)$ obtenus pour (n + k) = 2.5; 3.7; 4.3; 5.65; sont alors très proches de ceux de $y_{Le}(n + k)$ (cf. fig. 22, 23).

Nous avons fait ensuite un essai supplémentaire en prenant u = 0,234. La courbe $y_{Le}(n + k)$ coïncide encore mieux en certains points avec la courbe déduite de l'expérience. Les minima obtenus pour n + k = 2,53; 3,65; 4,4; 5,7; coïncident avec ceux de $y_{Le}(n + k)$ (fig. 22, 23).

Nous avons également essayé u = 0,235 en calculant quelques points; la coïncidence devient beaucoup moins bonne et, par conséquent, nous pouvons conclure que :

Dans les calculs, nous prendrons pour u la valeur moyenne, soit $2u = 0.467.(^1)$ Ainsi, l'étude de la variation



1963). Ils obtiennent en effet à 298° K, u = 0,23349 avec la radiation Ag K α et u = 0,23379 avec la radiation Mo K α .







du pouvoir diffusant nous permet une détermination du paramètre u. Lorsqu'on examine cette variation dans un domaine restreint du réseau réciproque, l'incertitude sur l'évaluation de f²H² et sur le pouvoir diffusant Compton ne peuvent pas intervenir, ces facteurs variant très lentement : seules interviennent l'erreur expérimentale et l'estimation du pouvoir diffusant du second ordre. Dans la mesure où $|\vec{X}|$ n'est pas trop élevé, le pouvoir diffusant du second ordre est un terme correctif dont l'évaluation approximative reste suffisante ; quant aux erreurs expérimentales, étant donné qu'il s'agit d'apprécier essentiellement la variation du Pgm, la précision est plus élevée que dans la détermination absolue du pouvoir diffusant ; certaines mesures ont été refaites plusieurs fois, à des moments différents ; les écarts entre les valeurs obtenues étaient de l'ordre de 3 p. 100.

3. Détermination des courbes de fréquence. — L'interprétation des mesures faites aux limites des zones de Brillouin nous donne, pour k = 0.5:

$$\frac{E_{v_{AL}}}{v_{AL}^2} = 0.76.10^{-38} \text{ C.G.S.} \qquad \frac{E_{v_{OL}}}{v_{OL}^2} = 0.225.10^{-38}$$

on en déduit :

$$\begin{split} \nu_{AL} &= 2,3 \mathrm{I} . \, \mathrm{IO^{12} \ s^{-1}} & \nu_{OL} &= 4,3 \mathrm{I} . \, \mathrm{IO^{12} \ s^{-1}} \\ \gamma_2 &= 7, \mathrm{IO} . \, \mathrm{IO^3} \ \mathrm{C.G.S.} & \gamma_1 &= 2,47 . \, \mathrm{IO^4} \ \mathrm{C.G.S.} \end{split}$$

La fréquence des vibrations acoustiques longitudinales à la limite de la zone de Brillouin est très proche de celle qui est avancée par Lindemann (13), qui trouve :

$$v_{A} = 2,3.10^{12} \text{ s}^{-1}$$
; 2,10.10¹² s⁻¹; 2,9.10¹² s⁻¹.

Il est intéressant de comparer ces valeurs obtenues à celles que nous donne l'étude théorique de notre cas simplifié :

— si on les compare au résultat du calcul numérique, ces valeurs sont très différentes, le calcul donne $\gamma_2 = I, I6. I0^4$; $\gamma_1 = I, 29. I0^4$, alors que l'expérience fournit les valeurs précédentes et le problème reste posé de savoir si le modèle approché que nous avons utilisé est insuffisant ou si les différences sont dues à des erreurs importantes dans la valeur des constantes élastiques fournies par Bridgmann.

L'approximation des ondes acoustiques appliquée à notre calcul nous a fourni, d'autre part :

$$\frac{\gamma_1 \times \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}\sin\theta \text{ tg } \theta = 6,08.10^3.$$

L'expérience nous donne ici :

$$\frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} = 5,52.10^3 \text{ C.G.S.}$$

L'écart entre les deux valeurs est de 10 p. 100 environ, ce qui reste encore admissible.

Pour déterminer les fréquences de vibration pour les autres valeurs de k, nous portons sur un graphique y_{Le} en ordonnées et $x_L = \cos^2 2\pi (3nu + \eta_L)$ en abscisses.

Les droites correspondantes pour k = 0,2; 0,3; 0,4; sont indiquées figures 24, 25, 26. Les valeurs moyennes



de $\frac{E_{\nu_{AL}}}{\nu_{AL}^2}$; $\frac{E_{\nu_{OL}}}{\nu_{OL}^2}$ en 10⁻³⁸ erg/s⁻² et les valeurs des fré-

quences acoustiques v_{AL} et optiques v_{OL} que l'on tire de ces valeurs en 10^{12} s⁻¹ sont indiquées tableau VII.

	1	3777
1	ABLEAU	- V 11

k	$\underbrace{\frac{E_{v_{AL}}}{v_{AL}^2}}_{v_{AL}}$ en 10 ⁻³⁸ C.G.S.	$\frac{E_{v_{OL}}}{v_{OL}^2}$ en 10 ⁻³⁸ C.G.S.	ν _{AL} en 10 ¹² s ⁻¹	ν _{ol} en 10 ¹² s ⁻¹
0,2	2,35	0,20	1,31	4,59
0,3	1,20	0,20	1,84	4,59
0,4	0,85	0,22	2,19	4,37
0,5	0,76	0,225	2,31	4,31

On obtient ainsi la courbe de dispersion des fréquences (fig. 27).



FIG. 27.

o points expérimentaux.

 \times points calculés.

Nous pouvons alors comparer les valeurs des fréquences déterminées expérimentalement aux valeurs de v_{AL} et v_{OL} que l'on obtient lorsqu'on utilise les formules (I,14; I,16) en tenant compte uniquement de l'action des groupes d'atomes premiers et seconds voisins :

$$\nu_{AL}^{2} = \frac{3}{4\pi^{2}\mu} \Big[\gamma_{1} + \gamma_{2} - \sqrt{\gamma_{1}^{2} + \gamma_{2}^{2} - 4\gamma_{1}\gamma_{2}\sin^{2}\pi k} \Big]$$
$$\nu_{OL}^{2} = \frac{3}{4\pi^{2}\mu} \Big[\gamma_{1} + \gamma_{2} + \sqrt{\gamma_{1}^{2} + \gamma_{2}^{2} - 4\gamma_{1}\gamma_{2}\sin^{2}\pi k} \Big]$$

et en prenant comme valeur de γ_1 et γ_2 celles que l'on obtient dans l'interprétation des mesures aux limites de zone de Brillouin. L'accord entre la courbe théorique et les valeurs expérimentales est satisfaisant.

II. – Étude des ondes transversales de l'axe d'ordre 3

Pour étudier les ondes transversales de l'axe d'ordre 3, nous avons mesuré le pouvoir diffusant global moyen pour différentes positions du vecteur de diffusion \overrightarrow{OX} tel que le pôle de diffusion X se déplace d'une photométrie à l'autre sur des rangées du réseau réciproque parallèles à l'axe d'ordre 3 et situées dans le plan contenant cet axe et l'axe d'ordre 2 (fig. 28).

Donc :

$$\vec{\mathrm{OX}} = m(\vec{b}_2 - \vec{b}_3) + (n+k)(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$$

m et n sont des nombres entiers qui fixent le position du nœud M le plus proche de X,

k est, comme précédemment, un nombre fractionnaire tel que :

$$-0.5 \leq k \leq +0.5.$$

Le nombre de mesures effectuées a été limité :

a) par la nécessité que le cristal soit totalement illuminé par le faisceau indicent, ce qui nous oblige à

29



FIG. 28.

prendre a, l'angle de la face du cristal avec le rayon moyen incident supérieur à 9°. D'ailleurs, pour des angles a inférieurs à 9°, la diffusion due aux irrégularités de la surface devient importante, ainsi que la diffusion par l'air;

b) par le fait que pour $|\tilde{X}| = 1,5.10^{-8}$ cm⁻¹, le pouvoir diffusant du second ordre devient trop important pour permettre une estimation correcte du pouvoir diffusant du 1^{er} ordre.

Nous avons ainsi mesuré le pouvoir diffusant global moyen pour :

m = 2 de n + k = 0,1 à n + k = 0,6, m = 3 de n + k = 0,1 à n + k = 1,9.

Les résultats sont donnés tableau VIII et les courbes figure 28.

Ayant retranché le pouvoir diffusant Compton P_c et le pouvoir diffusant du second ordre, nous atteignons le pouvoir diffusant du premier ordre, dû à la réflexion

m; n+k	Pgm	Pc	$\frac{\mathrm{Z}\mu(\mathrm{P}_{gm}-\mathrm{P}_{c})}{\mathrm{X}^{2}/^{2}\mathrm{H}^{2}\cos^{2}\left(\varphi-a\right)}$	$\frac{\mathbf{X}^2}{\mu} \frac{\mathbf{\Lambda}_2}{\cos^2\left(\boldsymbol{\varphi} - \boldsymbol{a}\right)}$	$y_{\mathbf{L}} t \mathbf{g}^2 (\boldsymbol{\varphi} - \boldsymbol{a})$	С	y _T				
022 2;0,1 2;0,2 2;0,3 2;0,4 2;0,5 2;0,6	43,2 17,1 9,8 6,95 5,41 5,18	056 0,56 0,56 0,56 0,56 0,56	3,78 2,12 1,47 1,13 1,04	0,34 0,19 0,12 0,09 0,10	0,01 0,01 0,01 0,01 0,01	0,35 0,20 0,13 0,10 0,11	3.44 1,92 1,38 1,02 0,99				
033 3;0,1 3;0,2 3;0,3 3;0,4 3;0,5 3;0,6 3;0,7 3;0,8 3;0,9	28,7 14,69 9,44 6,59 5,37 5,15 5,17 5,50 6,87	0,68 0,69 0,69 0,69 0,69 0,69 0,69 0,69 0,69	3,76 2,36 1,60 1,30 1,22 1,23 1,34	0,75 0,43 0,27 0,19 0,21 0,24 0,30	0,00 0,00 0,00 0,00 0,01 0,01 0,01	0,75 0,43 0,27 0,19 0,22 0,25 0,31	3,19 1,93 1,41 1,10 1,05 0,99 1,02				
I42 3; I,I 3; I,2 3; I,3 3; I,4 3; I,5 3; I,6 3; I,7 3; I,8 3; I,9	5,00 2,86 2,46 2,53 2,84 3,52 4,86 8,15 20,0	0,69 0,69 0,70 0,70 0,70 0,70 0,70 0,71 0,71	0,63 0,52 0,55 0,65 0,86 1,31 2,37	0,12 0,10 0,13 0,15 0,24 0,40	0,01 0,01 0,02 0,04 0,06 0,14	0,13 0,11 0,15 0,19 0,30 0,55	0,49 0,40 0,43 0,50 0,67 1,01 1,83				
Nota : sont exprin	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $										

TABLEAU VIII



FIG. 29.

sélective des rayons \vec{X} sur les plans d'onde élastique caractérisés par les vecteurs de propagation \overrightarrow{MX} et \overrightarrow{XM} . A un vecteur de propagation \overrightarrow{MX} dirigé suivant l'axe d'ordre 3, correspond 6 ondes :

2 longitudinales : l'une optique, de fréquence $\nu_{0L}\,;$ l'autre acoustique, de fréquence $\nu_{AL},$

4 transversales : 2 sont optiques, de même fréquence v_{ot} ; 2 sont acoustiques, de même fréquence v_{At} . Nous pouvons supposer que 2 vibrations, l'une optique, l'autre acoustique, sont dirigées suivant l'axe d'ordre 2, les deux autres étant situées dans le plan de symétrie.

Le pouvoir diffusant du 1^{er} ordre a alors pour expression :

$$P_{1} = \frac{|X|^{2} f^{2} H^{2}}{Z \mu} [\sin^{2} (\varphi - a) | (A_{L} - O_{L}) \cos^{2} 2\pi (3nu + \eta_{L}) + O_{L} | + \cos^{2} (\varphi - a) | (A_{T} - O_{T}) \cos^{2} 2\pi (3nu + \eta_{T}) + O_{T} |]$$
(III,2)

avec :

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{A}}}{\mathbf{v}_{\mathbf{A}}^2}; \qquad \mathbf{O} = \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{O}}}{\mathbf{v}_{\mathbf{O}}^2};$$

 v_{A} et v_{0} étant les fréquences de vibrations des ondes optiques et acoustiques longitudinales (L) ou transversales (T); E_{A} , E_{0} , les énergies des ondes correspondantes;

 $2\pi\eta_L$ et $2\pi\eta_T$ étant les déphasages des ondes longitudinales et transversales :

 $2\pi\eta_L$ est le déphasage des ondes longitudinales. Formule (I,15).

 $2\pi\eta_T$ est le déphasage des ondes transversales :

$$2\pi\eta_{\mathrm{T}} = \left(3u - \frac{\mathrm{I}}{2}\right) 2\pi k - \frac{\varphi}{2} \quad \text{avec} \quad \mathrm{tg} \; \varphi = \frac{\alpha_{2} \sin 2\pi k}{\alpha_{1} + \alpha_{2} \cos 2\pi k}.$$

1° Evaluation du facteur de Debye Waller. — Dans l'interprétation des résultats, nous nous sommes d'abord intéressé aux pouvoirs diffusants correspondant à (2; k), (3; k), (2; I - k), (3; I - k), la valeur de k étant la même. Lorsque le pôle de diffusion X est en (2; k) ou (3; k), le vecteur de propagation des ondes élastiques est $k(\vec{b_1} + \vec{b_2} + \vec{b_3})$, donc le pouvoir diffusant du 1^{er} ordre correspond aux mêmes vibrations et au même terme y_T tel que :

$$y_{T} = (A_{T} - O_{T}) \cos^{2} 2\pi \eta_{T} + O_{T}$$
 (*n* = 0). (III,3)

Lorsque le pôle de diffusion X est en (2; I - k) ou (3; I - k), le vecteur de propagation des ondes élastiques est alors $-k(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$; donc le pouvoir diffusant correspond aux mêmes fréquences de vibration que précédemment, mais à des déphasages de signe opposé. Pour ces dernières vibrations, y_T a la même valeur, qui s'écrit :

$$y_{T} = (A_{T} - O_{T}) \cos^{2} 2\pi (3u - \eta_{T}) + O_{T}$$
 (n = 1). (III,4)

Nous avons d'abord adopté comme valeur de $\theta_{\rm p} = 204^{\rm o}$ $\theta_{\rm p} = 204^{\rm o}$ K, soit B = 0,68, valeur trouvée par Wolcott en mesurant la chaleur spécifique de l'antimoine à très basse température et valeur que nous avons adoptée pour l'étude des longitudinales de l'axe d'ordre 3.

Nous avons obtenu pour y_{τ} les valeurs suivantes :

m; n+k	2 ; 0,5	3 ; 0,5	2 ; 0,4	3 ; 0,4	2 ; 0,6
y _T en 10 ⁻³⁸	0,948	0,889	1,281	1,176	0,914
m; n+k	3 ; 0,6	2;0,3	3;0,3	2;0,2	3 ; 0,2
у _т еп 10 ⁻³⁸	0,872	1,778	1,317	3,01	2,382

On constate que les valeurs de $y_{\rm T}$ correspondant à m = 3 sont toujours inférieures à celles correspondant à m = 2 pour la même valeur de k et de I - k. Ces différences ne peuvent s'expliquer par une mauvaise estimation ni du pouvoir diffusant Compton, ni du pouvoir diffusant du 2^e ordre. Il ne peut être attribué qu'à la valeur du facteur de Debye Waller :

$$\mathbf{H} = \mathbf{e}^{-\mathbf{B}\mathbf{X}^*/4}$$

3I

Nous avons donc cherché la valeur de B à adopter pour que l'ensemble des mesures soit cohérent. A cet effet, on peut mettre y_{T} sous la forme :

$$y_{\mathbf{r}} = \frac{Z\mu(P_{gm} - P_{c})}{|X|^{2}f^{2}H^{2}\cos^{2}(\varphi - a)} - \frac{|X|^{3}A_{2}}{\cos^{2}(\varphi - a)} - \mathrm{tg}^{2}(\varphi - a)y_{L}$$
$$= \frac{Z\mu(P_{gm} - P_{c})}{|X|^{2}f^{2}H^{2}\cos^{2}(\varphi - a)} - \mathrm{C}. \quad (\mathrm{III}, 5)$$

C est la correction que nous calculons, qui fait intervenir, d'une part, le pouvoir diffusant du second ordre, que nous avons mis sous la forme :

$$P_2 = \frac{X^4 f^2 H^2}{Z \mu^2} A_2$$

et, d'autre part, la contribution des ondes longitudinales à la diffusion du premier ordre par le terme $y_L tg^2 (\varphi - a)$; les valeurs de y_L adoptées étant celles obtenues expérimentalement.

Nous avons fait deux essais, l'un avec B = 0.76; l'autre avec B = 0.84; qui correspondent aux températures de Debye. $\theta_D = 193^{\circ}$ K; $\theta_D = 183^{\circ}$ K. Les résultats sont donnés dans le tableau IX :

m; n+k	2 ; 0,2	3 ; 0,2	2 ; 0,3	3 ; 0,3	2;0,4
$y_{\rm T} {\rm en} {\rm 10}^{-38}$ ${\rm B} = {\rm 0,76}$	3,31	2,89	1,848	1,750	1,330
$y_{\mathbf{T}} $ en 10 ⁻³⁸ B = 0,84	3,44	3,19	1,92	1,93	1,38
m; n+k	3;0,4	2;0,5	3 ; 0,5	2 ; 0,6	3 ; 0,6
$y_{T} en 10^{-38}$ B = 0,76	1,287	0,986	0,917	0,950	0,957
$y_{\rm T} {\rm en} {\rm 10}^{-38}$ B = 0,84	1,41	1,025	1,07	0,99	1,05

TABLEAU IX

On constate que pour B = 0.76, l'ensemble des y_T relatifs à m = 3 restent inférieurs à ceux correspondant à m = 2; pour b = 0.84, les valeurs de y_T par (3; 0.6)(3; 0.5) (3; 0.4) sont légèrement supérieures à celles correspondant à (2; 0.6) (2; 0.5) (2; 0.4). Les écarts sont d'ailleurs au maximum de quelques pour-cent.

Cependant, la valeur de y_{T} pour (3; 0,2) reste infé-

rieure à celle correspondant à (2; 0,2). Cet écart peut être dû à deux causes :

— la correction de divergence qui est importante dans les régions où le P_{gm} varie rapidement (cas de 2; 0,2 en particulier);

— une légère déformation du cristal qui aurait pour effet d'élargir des raies de diffraction et, par suite, d'augmenter le pouvoir diffusant au voisinage de celles-ci.

Finalement, nous obtenons une valeur différente de la température de Debye, lorsque le vecteur de diffusion est voisin de l'axe d'ordre 2 de celle obtenue lorsque le vecteur de diffusion est porté par l'axe d'ordre 3. Ceci n'a rien d'étonnant si on se réfère à l'expression générale du facteur B tel que :

$$\mathbf{H} = \mathbf{e}^{-\mathbf{B}\mathbf{X}^{3}/4}; \qquad \mathbf{B} = \frac{2}{\mathbf{M}} \sum_{\mathbf{s}} \sum_{i=1}^{\mathbf{b}} \frac{\mathbf{E}_{i}}{\nu_{i}^{2}} \mathbf{C}_{ij}^{2} \cos^{2}{(\vec{\mathbf{X}}, \vec{\rho}_{ji})}.$$

L'indice *i* se réfère aux 6 ondes pilotées par un vecteur d'onde \vec{S} . La somme sur \vec{S} est édendue à tous les vecteurs d'onde fondamentaux inscrits à l'intérieur d'une première zone de Brillouin, M est la masse du cristal; les autres grandeurs ont les mêmes significations que précédemment.

Lorsque \hat{X} est porté par l'axe d'ordre 3, les vibrations qui interviennent principalement sont celles dont le vecteur amplitude est parallèle à l'axe d'ordre 3; si, au contraire, \vec{X} est porté par l'axe d'ordre 2, ce sont les vibrations dont le vecteur amplitude est parallèle à l'axe d'ordre 2 qui ont une influence prépondérante sur B.

D. D. Betts, A. B. Bhatia et G. K. Norton ont, au cours de la détermination des températures caractéristiques de Debye des cristaux non cubiques, calculé, dans le cas de l'antimoine, les températures de Debye que l'on aurait en supposant que la vitesse des ondes acoustiques ne dépend que de l'angle que fait le vecteur de propagation avec l'axe d'ordre 3 et en utilisant les vitesses de propagation correspondant à deux plans passant par l'axe d'ordre 3 et faisant entre eux un angle de π lle obtienment deux températures de Debye

de $\frac{\pi}{3}$. Ils obtiennent deux températures de Debye différentes :

 $\theta^{c} = 183^{\circ} \text{ K}$ et $\theta^{c} = 205^{\circ} \text{ K} (2)$.

Ceci montre bien l'influence de l'anisotropie du cristal dans le calcul de la température de Debye et nous confirme que B doit être différent suivant la direction du vecteur \vec{X} envisagé.

1. Courbe de fréquence pour les transversales de l'axe d'ordre 3. — Ayant adopté comme valeur de B, B = 0.84, nous pouvons alors déterminer les courbes

de fréquence « optique » et « acoustique ». Nous emploierons pour cela la même méthode que pour l'étude des vibrations longitudinales de l'axe d'ordre 3.

Nous déterminons tout d'abord α_1 et α_2 grâce aux mesures faites aux limites des zones de Brillouin :

$$\alpha_1 = 6,71.10^3$$
 $\alpha_2 = 1,95.10^3$

puis, grâce à ces valeurs, nous calculons $x_{\rm T} = \cos^2 2\pi (3nu + \eta_{\rm T})$ et indépendamment $y_{\rm T}$ (formule III,5).

L'ensemble des calculs est indiqué sur le tableau VIII. Pour chaque valeur de k, nous avons, sur un graphique, porté en ordonnées $y_{\rm T}$ déduit des expériences et $x_{\rm T}$ calculé. Les points expérimentaux correspondants doivent être alignés (fig. 30, 31, 32).



FIG. 32. Thèse r. fouret, 1963 (p.)

Etant donné les erreurs expérimentales, nous avons à chaque fois tracé une droite moyenne qui nous a permis de déduire, pour chaque valeur de k, $\frac{E_{v_{AT}}}{v_{AT}^2}$, $\frac{E_{v_{OT}}}{v_{OT}^2}$, et par suite les fréquences de vibrations « optiques » et « acoustiques » v_{OT} et v_{AT} .

Nous avons ensuite comparé les fréquences déduites de l'expérience à celles que l'on obtiendrait en admettant pour α_1 et α_2 les valeurs obtenues grâce aux photométries aux limites de zone de Brillouin et en employant les formules (I,17) et (I,19). Les courbes correspondantes sont données figure 33.

k	$\underbrace{\frac{E_{\nu_{AL}}}{\nu_{AL}^2}}_{\text{en IO}^{-38}\text{C.G.S.}}$	$\frac{\frac{E_{y_{OL}}}{v_{OL}^2}}{en \ 10^{-38} \text{ C.G.S.}}$	ν _{AL} en 10 ¹² s ⁻¹	ν _{0L} en 10 ¹² s ⁻¹
0,2	3,44	0,385	1,086	3,27
0,3	2,02	0,393	1,42	3,23
0,4	1,57	0,418	1,61	3,13
0,5	1,39	0,407	1,71	3,18



FIG. 33. — Courbe de fréquence des vibrations transversales de l'axe d'ordre 3.

On constate aussi bien pour les fréquences acoustiques que pour les fréquences optiques, un écart systématique entre la courbe de dispersion calculée et celle déduite de l'expérience.

Cet écart atteint 10 p. 100 pour k = 0,2. D'autre part, les valeurs de α_1 et α_2 sont très éloignées de celles que donne l'étude numérique de notre cas simplifié. Si on admet comme valeurs de α_1 et α_2 celles que nous avons déterminées, on obtient :

$$N_{44} = \frac{4}{3a\sqrt{3}\sin\theta \, tg \, \theta} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} = 7.1.10^{10} \, \text{C.G.S.}$$

3

CONCLUSION

L'étude théorique de la dynamique d'un cristal rhomboédrique de type antimoine nous a permis de préciser l'influence de la symétrie du milieu cristallin sur les vibrations atomiques et de les déterminer en fonction des constantes atomiques relatives aux groupes d'atomes premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins d'un atome donné.

L'approximation des ondes acoustiques de grandes longueurs d'onde nous a permis de relier ces constantes atomiques aux constantes élastiques et d'étudier ensuite, numériquement, la dynamique du cristal d'antimoine en admettant que le champ de force est dû à l'action des atomes premiers et seconds voisins d'un atome donné.

Grâce à l'emploi d'un photoscintillateur, nous avons pu mesurer des pouvoirs diffusants faibles ; la mesure en a toujours été absolue puisque nous les avons comparés à ceux qui sont obtenus à l'aide d'une chambre d'ionisation. Nous avons, pour cela, monté une lampe électromètre qui a permis, par la comparaison de deux résistances, de mesurer le rapport du flux diffusé au flux incident.

Le découpage des cristaux, soit à la scie d'horloger, soit par étincelage, nous a obligé à mettre au point une méthode de polissage électrolytique de l'antimoine, de façon à éliminer la couche déformée. L'agitation thermique d'un cristal d'antimoine est très complexe. Les vibrations sont, en général, elliptiques et nous avons dû renoncer, pour le moment, à l'interprétation de certaines séries de mesures, faute d'une précision suffisante et faute de relations suffisamment simples pour le pouvoir diffusant du premier ordre.

Nous nous sommes attaché plus particulièrement à l'étude des ondes longitudinales et transversales pilotées par un vecteur d'onde porté par l'axe d'ordre 3.

Pour interpréter correctement le pouvoir diffusant du premier ordre dû aux ondes longitudinales, nous avons dû d'abord déterminer le facteur de Debye Waller à adopter et, par suite, la température de Debye correspondante. Parmi les températures de Debye données par la littérature qui s'étendent de 140° K à 241° K, nous avons montré que la température $\theta_{\rm D} = 204^{\circ}$ K donnée récemment par Wolcott permettait une interprétation correcte de nos résultats expérimentaux, ce que ne permettait pas la température de Debye : $\theta_{\rm D} = 140^{\circ}$ K, admise plus couramment.

Nous avons ensuite étudié la variation du pouvoir diffusant du premier ordre d'une zone à l'autre ; elle dépend très étroitement du paramètre u qui définit la distance des deux atomes d'une paille élémentaire. Ceci nous a permis de montrer que u devait être compris entre 0,233 et 0,234.

L'interprétation complète des mesures relatives aux

ondes longitudinales de l'axe d'ordre nous a permis de fixer les constantes atomiques γ_1 et γ_2 :

$$\gamma_1 = 2,47.10^4 C.G.S.$$
 $\gamma_2 = 7,10.10^3 C.G.S.$

et de tracer les courbes de dispersion des fréquences optiques et acoustiques. Celles-ci coïncident de façon assez satisfaisante avec les courbes théoriques que l'on obtient en admettant que seuls agissent les premiers et seconds voisins d'un atome donné et en prenant comme valeur de γ_1 et γ_2 les valeurs trouvées expérimentalement.

Nous avons pu estimer également à partir des valeurs admises de γ_1 et γ_2 , la fréquence de vibration principale, de direction parallèle à l'axe d'ordre 3 :

$$\nu_{\rm L}$$
 ; $\nu_{\rm L} = 4.9.10^{12} \, s^{-1}$.

Dans l'étude des ondes transversales, certaines photométries faites pour des vecteurs de diffusion très différents correspondent aux mêmes vibrations et à la même valeur de $y_{\rm T}$; nous avons profité de cette circonstance pour évaluer directement le facteur de Debye Waller à adopter pour qu'effectivement les pouvoirs diffusants du premier ordre conduisent à la même valeur de $y_{\rm T}$ (aux erreurs d'expérience près). Nous avons estimé la température de Debye correspondant à $\theta_{\rm D} = 183^{\circ}$ K. Nous avons pu ensuite, grâce aux photométries faites à la limite des zones de Brillouin, fixer la valeur des constantes atomiques α_1 et α_2 :

$$\alpha_1 = 6.71.10^3 C.G.S.$$
 $\alpha_2 = 1.95.10^3 C.G.S.$

et nous avons tracé les courbes de dispersion de fréquence optique et acoustique. L'accord est moins satisfaisant avec la courbe que l'on peut calculer en admettant les valeurs précédentes de α_1 et α_2 et en supposant que les fréquences de vibrations sont déterminées uniquement par l'action des premiers et seconds voisins d'un atome donné. L'estimation de la fréquence de vibration principale pour les vibrations perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 conduit à partir des valeurs de α_1 et α_2 admises précédemment à :

$$v_{\rm T} = 3.6.10^{12} \, s^{-1}.$$

Lorsqu'on compare les résultats expérimentaux au calcul que nous avons entrepris à partir des constantes élastiques de Bridgmann, en admettant que seuls agissent sur un atome donné les groupes d'atomes premiers et seconds voisins, on constate un désaccord important. C'est pourquoi nous avons dû conduire toute notre interprétation sans pouvoir nous aider de l'étude de notre cas simplifié. Nous ne pouvons pas préciser quelle est l'origine de ce désaccord pour le moment : peut-être que les mesures des constantes élastiques de Bridgmann sont entachées d'erreurs importantes. Nous avons dû, d'ailleurs, dans l'étude de la dynamique de l'antimoine dans un cas simplifié, changer le signe de C_{14} pour que les constantes atomiques calculées correspondent à un cas physiquement acceptable. Ceci est d'ailleurs en accord avec les mesures

des constantes élastiques du bismuth faites par Eckstem, Lawson et Reneker, pour lesquelles ils trouvent un signe de C₁₄ opposé à celui obtenu par Bridgmann.

Nous nous proposons, pour l'avenir, de reprendre le problème que nous sommes loin d'avoir épuisé.

BIBLIOGRAPHIE

- BELOV et MOKEEVA. Trudy Inst. Krist. Akad. Naouk, SSSR, 1949, 13, nº 5, 68.
- (2) BETTS, BHATIA et G. K. NORTON. Phys. Rev., octobre 1956, 104, nº 1, 43-46.
- (3) BORN. Dynamik der Kristallgitter, Leipzig, Teubner, 1915.
- (4) BORN. Report Prog. Phys., G. B., 1942, 9, 1924.
- (5) P. W. BRIDGMANN. Proc. Natl Acad. Sc., U. S. A., 1924, 10, 411.
- (6) COMPTON and ALLISON. X ray in theory and experiments, 1935, p. 782. McGraw-Hill, New York.
- (7) D. CRIBIER. Ann. Phys., 1959, 4, nº 3-4, 333.
- (8) H. CURIEN. Bull. Soc. Fr. Min., 1952, 75, 197-343.
- (9) R. DECLERCQ. D. E. S. Fac. Sc. Lille, 1963.
- (10) J. C. DOUKHAN. D. E. S. Fac. Sc. Lille, 1960.
- (11) L. A. DU BRIDGE and H. BROWN. Rev. Sc. Inst., octobre 1933, 4.
- (12) ECKSTEIN, LAWSON et RENEKER. Jl of Appl. Phys., septembre 1960, **31**, nº 9.
- (13) GMELIN'S. Handbuch Antimon, Teil B, 1949, 40.
- (14) P. GUNTHER. Ann. Phys., 1920, 4, 63, 479.
- (15) A. HONNART. D. E. S. Fac. Sc. Lille, 1961.
- (16) International Tables for X ray crystallography. Vol. I, II, III, Kynoch Press.
- (17) R. W. JAMES and TUNSTALL. Phil. Mag., 1920, 6, 40, 233.
- (18) S. H. Kœnig and J. YARNELL. Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 198.

- (19) J. LAVAL. L'état solide (IX^e Congrès Solvay), Stoops, Bruxelles, 1952, p. 273.
- (20) J. LAVAL. Bull. Soc. Fr. Min., 1941, 64.
- (21) J. LAVAL. Bull. Soc. Fr. Min., 1939, 62, 137.
- (22) J. LAVAL. Jl Phys. Rad., 15 juillet 1954; 15 octobre 1954.
- (23) P. MÉRIEL. Thèse Fac. Sc. Paris, 1955.
- (24) MOTT and JONES. The proprieties of metals and alloys, Oxford Univ. Press, 1936.
- (25) M. C. NEUBERGER. Zeit. Krys., 1933, 86, 412.
- (26) Ph. Olmer. Bull. Soc. Fr. Min., 1948, 71, 144.
- (27) K. G. RAMANATHAN and T. M. SRINISAM. Proc. Indian Acad. Sc., 1959.
- (28) G. ROBILLARD. D. E. S. Fac. Sc. Lille, janvier 1963.
- (29) SCHMUNK, BRUGGER, RANDOLPH et STRONG. Phys. Rev., octobre 1962, 128, nº 1.
- (30) TOSHIO FURUKAWA. J. Electrochem. Soc. Japan, 1950, 19, 372-373.
- (31) Тояню FURUKAWA. J. Electrochem. Soc. Japan, 1952, 20, 326-329.
- (32) I. WALLER. Disserta Uppsala, 1925.
- (33) WERNICK, HOBSTELLER, LOVELL et DORSI. J. Appl. Phys. U. S. A., 1958, 29, nº 7, 1013-1018.
- (34) WOLCOTT. Bull. Am. Phys. Soc., Série II, 1956, 1, 289.
- (35) R. W. G. WYCKOFF. The structure of metals, New York, 1931.

PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS

i

 a_1, a_2, a_3 vecteurs de base du réseau direct.

 $\dot{b}_1, \dot{b}_2, \dot{b}_3$ vecteurs de base du réseau réciproque.

- a angle entre deux vecteurs de base du réseau direct.
- θ angle entre un vecteur de base du réseau direct et l'axe d'ordre 3.
- a module d'un vecteur de base du réseau direct.
- β angle entre deux vecteurs de base du réseau réciproque.
- λ angle entre un vecteur de base du réseau réciproque et l'axe d'ordre 3.
- *b* module d'un vecteur de base du réseau réciproque.

- $\vec{m} = \sum_{i=1}^{3} m_i \vec{a}_i \text{ translation du réseau direct.}$ $\vec{m} = \sum_{i=1}^{3} m_i \vec{a}_i \text{ translation du réseau direct.}$
- $ec{\mathbf{M}} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{M}_i ec{b}_i$ translation du réseau réciproque.
- M nœud du réseau réciproque à l'extrémité du vecteur \vec{M} .
- m maille élémentaire à l'extrémité du vecteur m.
 - vecteur définissant la position de l'atome j à l'intérieur de la maille m.

- nombre d'atomes dans une maille élémentaire. g
- paramètre définissant la position d'un atome u d'antimoine dans une maille élémentaire.
- masse d'un atome j. μ_i
- masse d'un atome d'antimoine. μ
- Ż numéro atomique de l'atome d'antimoine.
- composante d'un vecteur v dans un système d'axes φα de coordonnées cartésiennes rectangulaires.
- \vec{u}_i^n vecteur élongation de l'atome i dans la maille m.
- ξj vecteur amplitude d'une oscillation harmonique de l'atome i.
- Żj vecteur amplitude réduite d'une oscillation harmonique de l'atome i.
- partie réelle de la composante ζ_{α}^{j} de l'amplitude ρ_{α}^{j} réduite.

 $2\pi\eta^j_{\alpha}$ phase de la composante ζ^j_{α} de l'amplitude réduite.

- ŝ vecteur d'onde d'une oscillation harmonique.
- Λ longueur d'onde d'une onde d'agitation thermique.

 $\frac{2\pi}{\Lambda}$ nombre d'onde réduit. $\sigma =$

- fréquence de l'onde harmonique. ν
- vecteur unitaire de composantes q_{α} q
- Ŵ énergie totale du cristal.
- C_{ik}^{m-p} tenseur du second ordre covariant relatif aux atomes (m, j) et (p, k).
- $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k, \delta_k$ constantes atomiques relatives aux groupes d'atomes ke voisins d'un atome donné.
- Т opérateur de symétrie et matrice associée à l'opérateur.
- Ĩ matrice transposée de T.
- rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe d'ordre 3. C₃

- C_{2}^{-1} opération inverse de C₃¹.
- réflexion sur le plan $x_1 = 0$.
- inversion autour de l'origine.
- signe de conjugaison d'une relation.
- $\gamma^{jk}_{\alpha\beta}$ élément de la matrice de Fourier.

 $\Gamma^{jk}_{\alpha\beta} = \sqrt{\mu_j \mu_k} \gamma^{jk}_{\alpha\beta}.$

 $A_{\alpha\beta}$ élément de la matrice A de propagation des ondes acoustiques.

 $N_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, N_{hk} coefficients d'élasticité dynamique de Laval. $C_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, C_{hk} coefficients d'élasticité de Voigt.

Φ flux diffusé.

 Φ_0 flux incident.

- P_{gm} pouvoir diffusant global moyen.
- $\mathbf{P}_{gv}^{\mathsf{T}}$ $\mathbf{P}_{c}^{\mathsf{T}}$ pouvoir diffusant vrai.
- pouvoir diffusant dû à l'effet Compton.
- P_a pouvoir diffusant d'agitation thermique.
- pouvoir diffusant du premier ordre. P_1
- P_2 pouvoir diffusant du second ordre.
- $\vec{\mathbf{x}}$ vecteur de diffusion.
- Х pôle de diffusion.
- $2\pi\eta_{\rm L}$ phase correspondant aux vibrations rectilignes longitudinales.
- $2\pi\eta_{T}$ phase correspondant aux vibrations rectilignes transversales.
- fréquence d'une onde acoustique longitudinale. $\nu_{\rm AL}$
- fréquence d'une onde optique longitudinale. $\nu_{\rm OL}$
- fréquence d'une onde acoustique transversale. ν_{AT}
- fréquence d'une onde optique transversale. ν_{oт}
- \mathbf{E}_i énergie associée à l'onde de fréquence v_i .
- facteur de diffusion atomique de l'atome j. ŧ.
- facteur de Debye Waller associé aux atomes j. H_{i}
- coefficient d'amplitude associé au mouvement c_{ji} harmonique de l'atome i de fréquence v_i .



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Mossbauer

VU ET APPROUVÉ : Lille, le 25 mars 1963. Le Doyen de la Faculté des Sciences, M. PARREAU.



VU ET PERMIS D'IMPRIMER : Lille, le 26 mars 1963. Le Recteur de l'Académie de Lille, G. DEBEYRE,



R. FOURET

Imprimé avec les Annales de Physique. Dépôt légal : 1963, 3^e trimestre, N° d'ordre 4081, Masson et c^{ie}, éditeurs, paris

Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N⁰ 4711. — 9-1963.

. -

.



