

50376
1963
72

50376
1963
72

UNIVERSITÉ DE LILLE
FACULTÉ DES SCIENCES

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES
de Sciences Physiques



Diffusion thermique
des rayons X
par un cristal d'antimoine

JURY

Président : Monsieur ROIG
Monsieur WERTHEIMER
Monsieur SCHILTZ

Soutenu à Lille, le 19 Janvier 1963, par Guy ROBILLART

SCD LILLE 1



D 030 255487 7

50376

1963

72

50376

1963

72

L'objet de ce travail est l'étude expérimentale de la diffusion des Rayons X par un monocristal d'antimoine en dehors des réflexions sélectives de Bragg.

Cette diffusion est faible et complexe, une partie provient de l'effet Compton, une autre des imperfections du réseau cristallin, une troisième de l'agitation thermique. C'est cette dernière partie qui fait réellement l'objet de cette étude.

Nous décrirons tout d'abord sommairement la structure cristalline de l'antimoine et nous rappellerons ensuite rapidement quels sont les appareils utilisés et les réglages préalables.

Dans une seconde partie nous exprimerons les résultats de la diffusion sous la forme d'un pouvoir global moyen, lequel après quelques corrections : correction de divergence, correction d'effet Compton, nous donnera le pouvoir diffusant d'agitation thermique.

A partir de ce pouvoir d'agitation thermique, on obtient un pouvoir diffusant du premier ordre ; celui-ci nous donnera des renseignements sur la propagation des ondes élastiques dans le cristal d'Antimoine.

STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ANTIMOINE

L'antimoine appartient au système rhomboédrique
Réseau direct.

La maille élémentaire est construite sur 3 vecteurs \vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3 de longueur $a = 4,498 \text{ \AA}$ également inclinés par rapport à un axe qui est donc un axe d'ordre 3 ; en effet une rotation de $\frac{2}{3}\pi$ amène la maille en coïncidence avec elle-même. Fig. n°1

L'angle $\alpha = \angle \vec{a}_1 \vec{a}_2 = \angle \vec{a}_2 \vec{a}_3 = \angle \vec{a}_3 \vec{a}_1$ vaut $57^\circ 6' 6$. Le système cristallin de l'antimoine est donc à peu près analogue au système à faces centrées où $\alpha = 60^\circ$.

Si M est un noeud quelconque du réseau on a $\vec{OM} = \vec{m} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$

m_1, m_2, m_3 , entiers relatifs.

Sur la figure n°2 qui représente la projection de la maille élémentaire origine sur le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 Oz, nous avons mis en évidence les autres éléments de symétrie du système.

- 3 plans de symétrie, Oy, représente la trace de l'un d'entre eux.

- 3 axes d'ordre 2, Ox étant l'un de ces 3 axes

Par rapport au trièdre Ox Oy Oz la matrice des composantes des vecteurs de la maille élémentaire s'écrira donc :

$$\begin{array}{l} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{array} \quad \begin{array}{ccc} 0 & -a \sin \theta & a \cos \theta \\ \frac{\sqrt{3}}{2} a \sin \theta & \frac{a}{2} \sin \theta & a \cos \theta \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} a \sin \theta & \frac{a}{2} \sin \theta & a \cos \theta \end{array}$$

θ étant l'angle des vecteurs \vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3 avec Oz

Cette matrice nous donne immédiatement θ en fonction de α , il suffit de considérer le produit scalaire $\vec{a}_1 \vec{a}_2 = a^2 \cos \alpha = a^2 \left(-\frac{1}{2} \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \right)$ d'où $\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}$ $\theta = 33^\circ 29' 3$

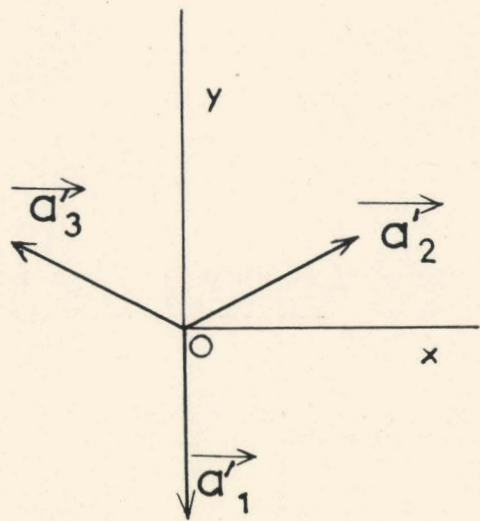


FIG. 2

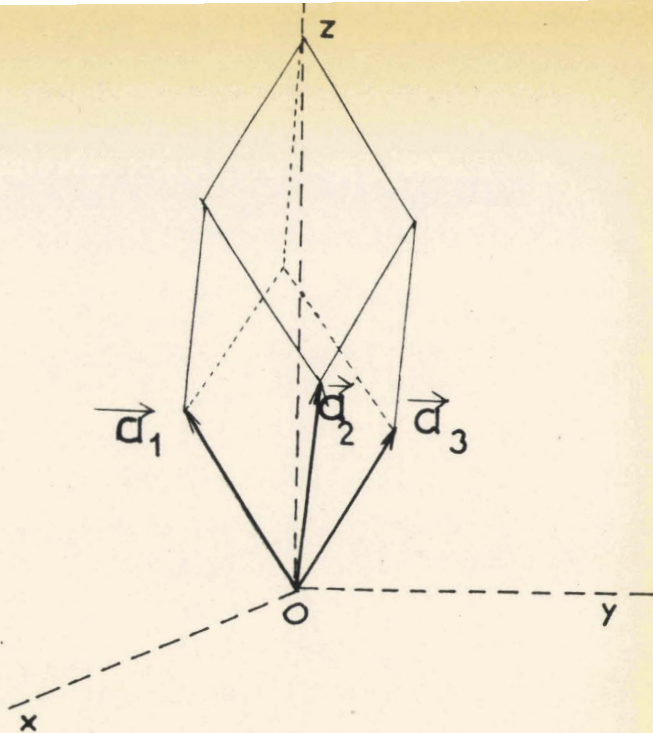


FIG. 1

○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	456
●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	789
x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	123
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	456
●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	0 789 7'8'9'
x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	123
000												

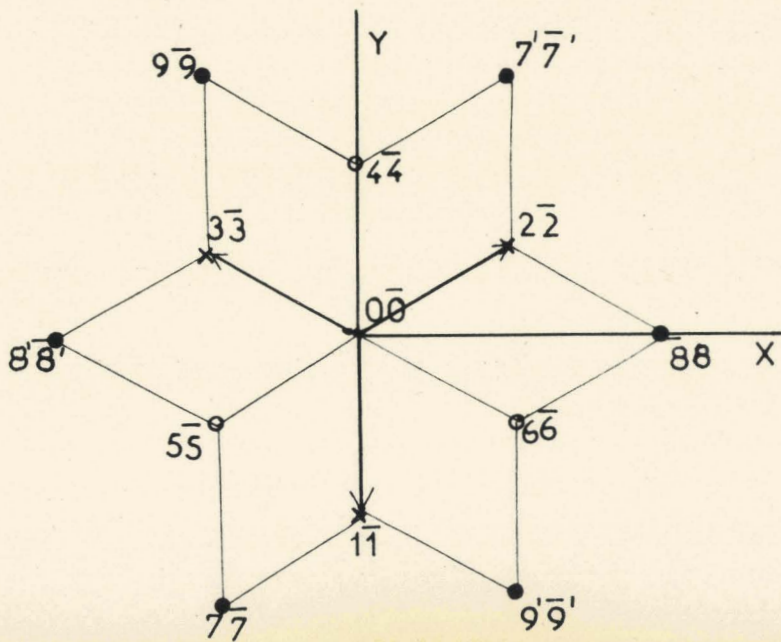


FIG. 3

A chaque noeud M de ce réseau, sont attachés 2 atomes que nous appellerons u et \bar{u} et dont les coordonnées numériques dans la maille considérée sont (u, u, u) et (\bar{u} , \bar{u} , \bar{u}) avec $u = 0,233$ $\bar{u} = -0,233$
 L'origine de la maille a donc été choisie au milieu des 2 atomes correspondants. La position d'un atome sera alors définie par le vecteur $\vec{OJ} = \vec{OM} + \vec{MJ}$

$$\vec{OJ} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + u (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$$

La dynamique du réseau rhomboédrique dont nous voulons déterminer certaines caractéristiques dépend essentiellement de l'action des atomes sur un atome donné. On suppose que l'action des atomes est d'autant plus importante qu'ils sont plus proches de l'atome considéré.

Numérotons les atomes qui entourent ceux qui sont situés dans la maille origine ; un atome d'une maille (m_1, m_2, m_3) sera noté :

n si ses coordonnées dans la maille sont u u u

\bar{n} si ses coordonnées dans la maille sont $\bar{u} \bar{u} \bar{u}$ (fig. n°3)

les atomes 0 $\bar{0}$ appartiennent à la maille origine

les atomes 1 $\bar{1}$ à la maille (1,0,0) ; $\bar{2}$ et $\bar{3}$ s'en déduisent par symétrie.

les atomes 4 $\bar{4}$ à la maille (0,1,1) ; $\bar{5}$ et $\bar{6}$ s'en déduisent par symétrie.

les atomes 7 $\bar{7}$ à la maille (110) ; $\bar{8}$ et $\bar{9}$ s'en déduisent par symétrie

Les plus proches voisins de l'atome 0 sont :

- premiers voisins $\bar{1} \bar{2} \bar{3}$ auxquels on fait correspondre les constantes atomiques $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1$

- seconds voisins 4 5 6 auxquels correspondent les constantes atomiques $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2$

- troisièmes voisins 7, 8, 9, 7', 8', 9' auxquels correspondent les constantes atomiques $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \delta_3$

- quatrièmes voisins 1, 2, 3, 1', 2', 3' auxquels correspondent les constantes atomiques $\alpha_4, \beta_4, \gamma_4, \delta_4$

Le voisinage de $\bar{0}$ s'en déduit par l'inversion par rapport à l'origine du réseau et ses voisins font intervenir les mêmes constantes.

Ces constantes atomiques qui déterminent la dynamique du cristal sont définies à partir de l'énergie potentielle W due aux déplacements des atomes à partir de leur position d'équilibre

$$W = W_0 - E \quad (W_0 \text{ étant une constante})$$

$$E = v^t C v$$

où v est un vecteur colonne formé par les 3 N composantes des déplacements des N atomes du cristal. C est une matrice à $9 N^2$ termes dont les coefficients sont alors les constantes atomiques.

RESEAU RECIPROQUE

Le réseau réciproque défini par les vecteurs $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, tels que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$ ($\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ pour $i = j$)

sera aussi rhomboédrique. Si on appelle b le module de ces trois vecteurs élémentaires et φ l'angle qu'ils font avec l'axe d'ordre 3 la matrice de leurs composantes par rapport au trièdre $Ox Oy Oz$

s'écrira donc

$$\begin{array}{ccc} \vec{b}_1 & \vec{b}_2 & \vec{b}_3 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} b \sin \varphi & - \frac{\sqrt{3}}{2} b \sin \varphi \\ - b \sin \varphi & \frac{b}{2} \sin \varphi & \frac{b}{2} \sin \varphi \\ b \cos \varphi & b \cos \varphi & b \cos \varphi \end{array}$$

Les 2 matrices étant inverses, on tire les relations (B.E.S. Honnart Lille 1962)

$$\operatorname{tg} \varphi = 2 \cotg \theta \quad \operatorname{tg} \varphi = 3,021670 \quad \varphi = 71^\circ 41'$$

$$b = \frac{1}{a \cos (\theta - \varphi)}$$

$$b = 0,282 \quad 884 \quad \text{Å}^{-1}$$

Le réseau réciproque possèdera les mêmes éléments de symétrie que le réseau direct. Ces éléments de symétrie apparaissent immédiatement sur le diagramme de ~~base~~ ci-contre :

axe de rotation de $\frac{2}{3}\pi$ perpendiculaire au diagramme et 3 plans de symétrie.

Le rayon incident était parallèle à l'axe d'ordre 3 et perpendiculaire à la principale face de clivage de l'antimoine face 111' avec les indices de Miller habituels.

Nous avons construit le réseau réciproque des plans Ox Oz, OyOz
(fig.5 et 6)

Plan Ox Oz, ce plan est constitué par l'ensemble des vecteurs de la forme

$$\frac{k+l}{2} \vec{b}_1 + K \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$$

angles entre les principaux vecteurs et Oz

- 120	60°11'	- 231	41°06'	- 342	30°11'
- 131	74°05'	- 351	49°19'	- 142	79°11'
- 453	23°34'				

Plan Oy Oz , constitué par les vecteurs de la forme $h \vec{b}_1 + k (\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$

- 011	56°30'	- 122	31°09'	- 233	22° 12'
- 111	80°36'	- 133	48°48'	- 100	71° 41'
- 211	37°4'	- 322	25°34'	- 211	54° 24'

RESEAU RECIPROQUE

1 cm = 0,100 Å⁻¹

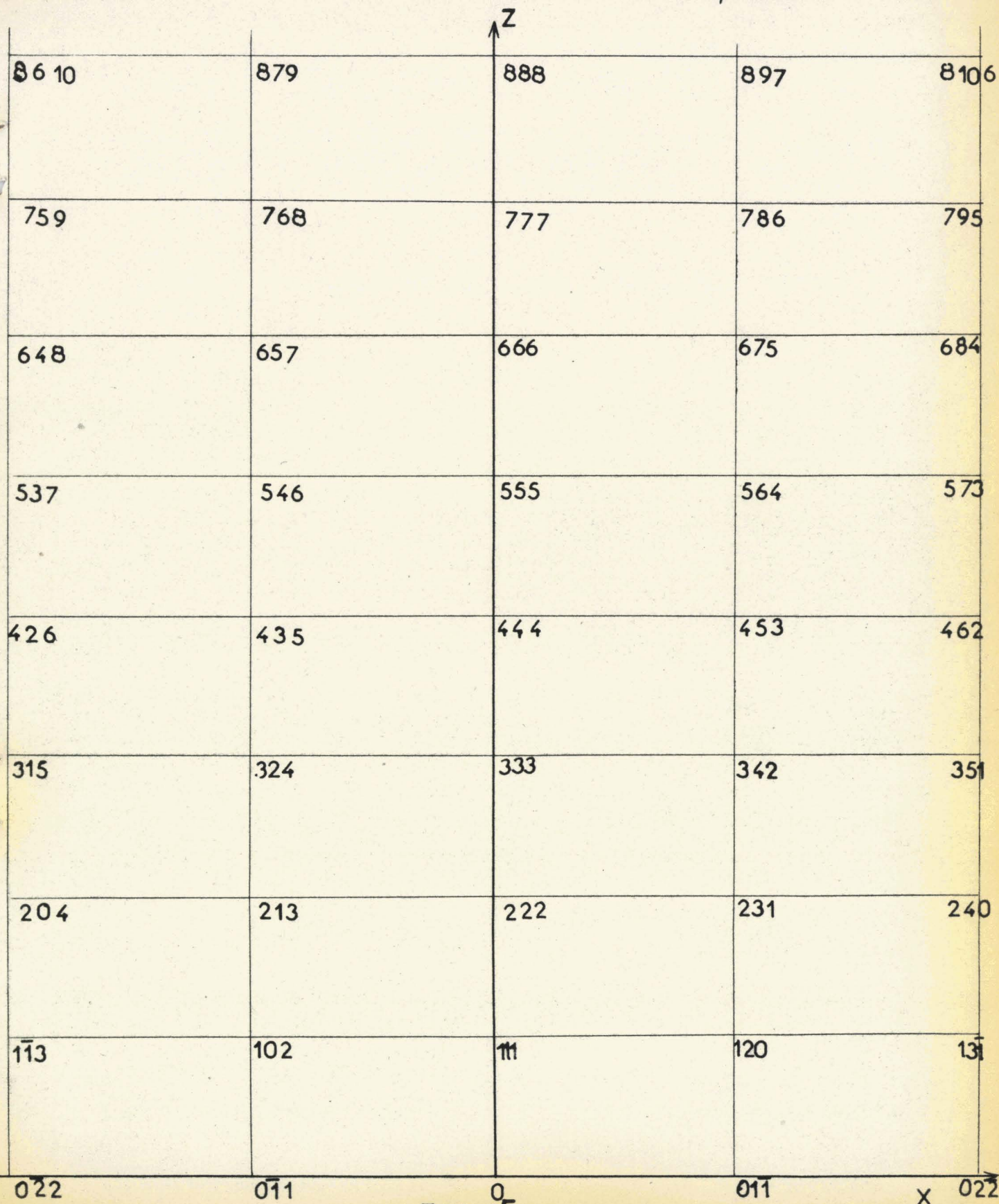


FIG: 5

RESEAU RECIPROQUE

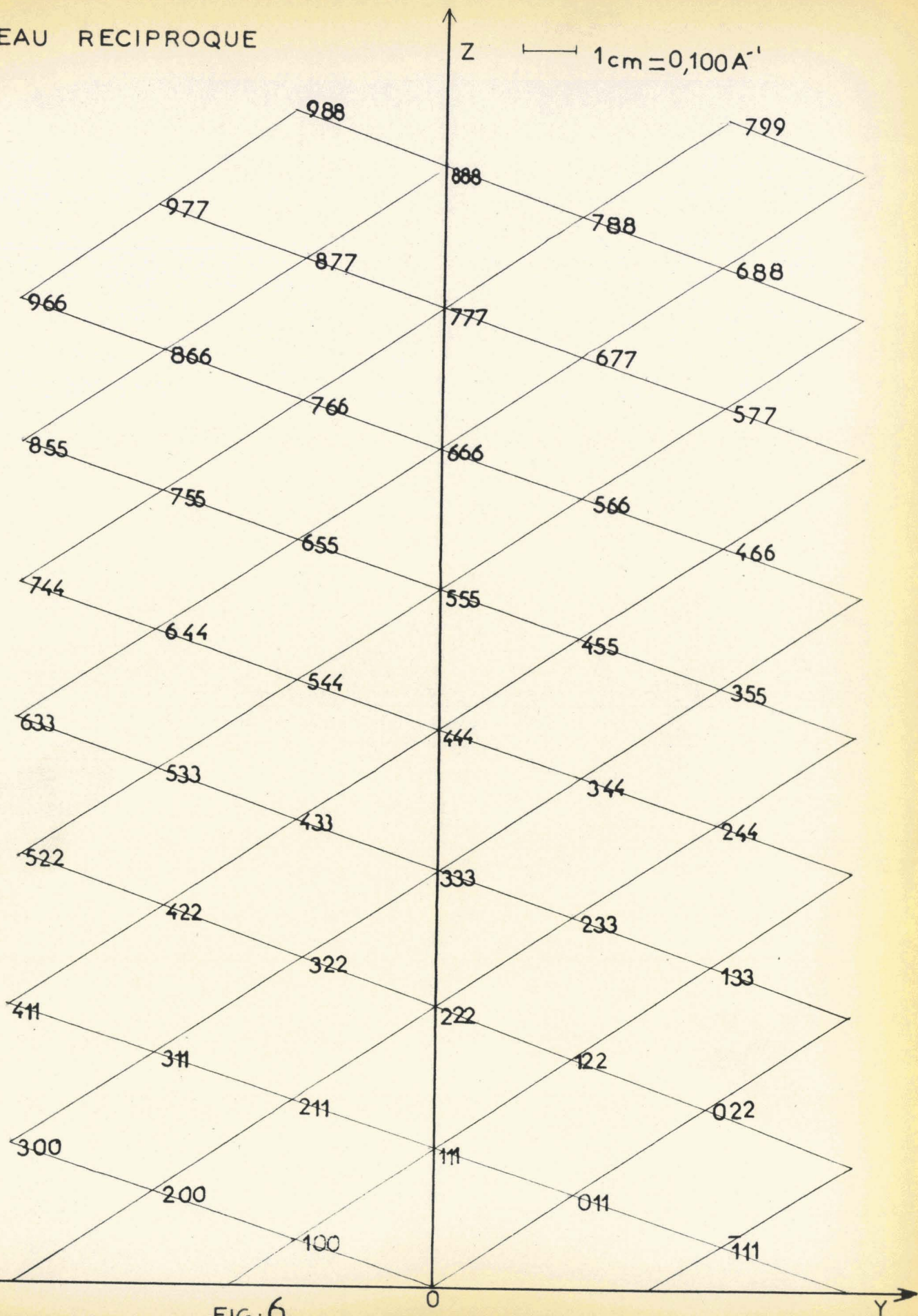


FIG: 6

APPAREILLAGE ET REGLAGES

Toutes nos mesures ont été effectuées avec le rayonnement quasi monochromatique

$M_o K_{\alpha_1}$	=	0,709 261	Å
$M_o K_{\alpha_2}$	=	0,713543	Å
de longueur d'onde moyenne		0,710 685	Å

SPECTROMETRE

L'ensemble du spectromètre a été décrit dans le diplôme de HONNART (Lille 1962)

Rappelons-en l'essentiel : Tube à Rayons X - monochromateur - systèmes de fentes réglables - porte cristal et photomultiplicateur
Le tube à rayons X Beaudouin démontable a été remplacé par un tube scellé Philips . Ce changement nous a donné une amélioration dans la stabilité du flux incident en éliminant les variations de pression à l'intérieur du tube démontable. Le tube Beaudouin était un tube à foyer ponctuel, le tube Philipps est lui, à foyer rectiligne ; ce foyer a été placé horizontalement .

REGLAGES PRELIMINAIRES

Ces réglages comportent trois étapes

- amener un point du porte -cristal en coïncidence avec l'axe de rotation de la platine du spectromètre . Cette première partie assez délicate à réaliser, a été améliorée par l'emploi d'un microscope muni d'une chambre claire ; l'axe de ce microscope est vertical donc parallèle à l'axe de rotation du porte-cristal . Lorsque nous faisons tourner la platine, l'image du point visé décrit en effet un cercle que nous pouvons tracer grâce à la chambre claire, le centre de ce cercle matérialise l'axe de rotation, il suffira donc d'amener l'image du point du porte-cristal au centre du cercle.

- faire passer le rayon moyen du faisceau par cet axe de rotation
On repèrera pour cela une réflexion sélective du faisceau incident sur un cristal ^{de} calcite . Ce réglage assez précis peut se faire à 2 minutes près.

- mettre enfin en place le cristal d'antimoine. Un système de 3 vis à 120° l'une de l'autre permet d'assurer ce réglage, elles nous permettent de translater horizontalement le cristal ou de le faire tourner autour d'un axe. Le repérage d'une réflexion sélective de l'antimoine nous indiquera tout d'abord si le cristal passe par l'axe de rotation du spectromètre.

Le cristal passant par l'axe, il s'agira ensuite de l'amener dans un plan vertical ou encore d'amener le centre de la raie obtenue par la réflexion sélective dans le même plan horizontal que le centre de la raie incidente. Ce réglage s'effectuera par la photo.

MONOCRISTAUX D'ANTIMOINE UTILISATION

Les monocristaux ont été obtenus en refroidissant lentement de l'Antimoine liquide spectrographiquement pur.

On dispose de plusieurs moyens pour vérifier si ces monocristaux sont convenables pour des études de diffusion.

- le diagramme de Laue ; l'examen des taches nous donne une idée du degré de perfection du cristal. Plus le cristal est déformé plus les taches seront larges ; on dit qu'il y a astérisme

- le domaine de réflexion . Pour mesurer celui-ci on fait tourner le cristal devant le photo-multiplicateur posté sur une réflexion sélective. Tout cristal ayant plus ou moins une structure mosaïque (agrégation de petits blocs de dimensions de l'ordre du micron) on mesure alors, non pas l'intervalle dans lequel la réflexion se fait sur un bloc mais l'écart angulaire entre les plans les plus désorientés des blocs . Théoriquement si le cristal était parfait on devrait avoir $\alpha = \beta + (\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1})$ rotation du cristal, β ouverture du faisceau incident θ_{α_2} θ_{α_1} angles de réflexion sélective pour $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Nous avons rencontré des cristaux présentant une largeur de réflexion supérieure de 1° à cette largeur théorique ; ils ont été éliminés . Le monocristal utilisé dans les mesures qui ont été faites présentait dans le deuxième ordre une largeur de réflexion dépassant de 4 à 5 minutes la largeur théorique.

- On peut aussi examiner à la loupe la photo donnée par réflexion sélective . L'aspect peut aller de la tache étalée à la tache plus ou moins rectiligne . Les figures N°8 et 9 nous donnent un exemple de raie obtenue dans le même ordre par deux cristaux différents.

Lorsqu'il suffit pour les mesures de diffusion de s'en tenir à la face de clivage (111) , ces difficultés sont assez facilement levées ; on coupe plusieurs cristaux et on choisit le meilleur . Si on veut par exemple avoir une face perpendiculaire à l'axe d'ordre 2 , la technique n'est pas aussi simple ; il est alors nécessaire de recourir au polissage mécanique, , lequel introduit souvent un dédoublement du réseau cristallin (figure N°12).

PRINCIPE DES MESURES - RESULTATS

Nos mesures comparent directement l'intensité du faisceau diffusé dans une certaine direction à l'intensité du faisceau incident. Le récepteur est un ensemble scintillateur - photomultiplicateur. La mesure de l'intensité I du faisceau incident se fera après interposition d'un écran d'aluminium, car la réponse du photo-multiplicateur n'est pas linéaire dans ce domaine de mesure. Le coefficient de transmission de cet écran a été mesuré à l'aide d'une chambre d'ionisation.

Dans la mesure de l'intensité diffusée interviennent des causes parasites :

- diffusion par l'air qu'on diminue en interposant des diaphragmes
- rayonnement cosmique ; on mesure alors le flux diffusé par différence.

L'erreur expérimentale principale provient de cette mesure du flux diffusé. On peut considérer que le rapport $\frac{I_d}{I_0}$ peut-être déterminé avec une précision allant de quelques % pour des diffusions assez fortes, à 10% pour les cas les plus défavorables.

Pouvoir diffusant global moyen.

Laval a défini le pouvoir diffusant global moyen P_{gm} (DES Honnart)

$$P_{gm} = \frac{I_d}{I_0} \frac{1}{\omega} \mu_e \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \frac{d^2}{4hl}$$

- ω fraction d'énergie diffusée dans les mêmes conditions par un électron libre de Compton :

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

θ angle de Bragg pour la réflexion K_{α} du Molybdène sur le plan 1011 de la lame du quartz du monochromateur ; φ angle de diffusion (figure 13)

- μ_e coefficient d'absorption par électron $1,39902 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$

- a et b angles des rayons incident et diffusé moyens avec la surface du cristal.

- $d \Omega = \frac{4hl}{d^2}$ angle solide définissant l'ouverture du faisceau diffusé ($2h, 2l$ hauteur et largeur de la fente, d sa distance au cristal)

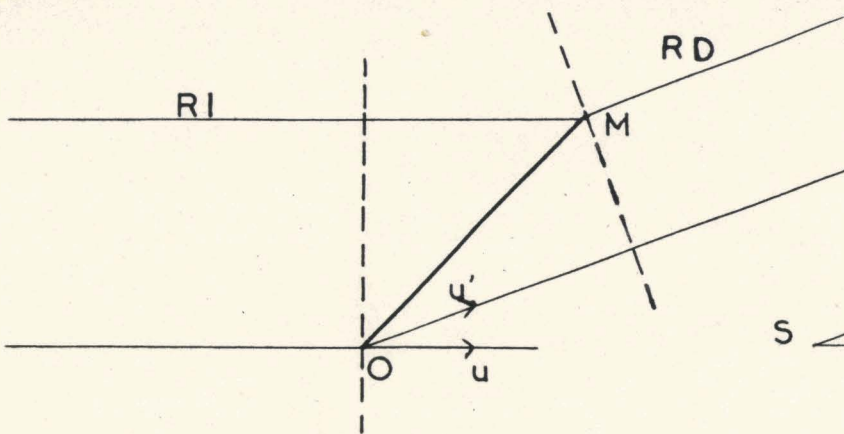


FIG. 10

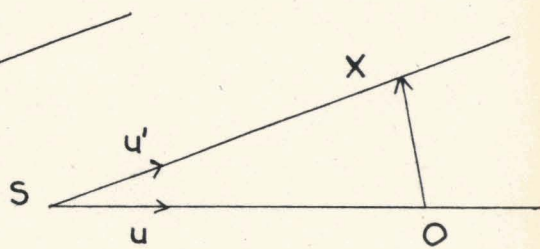
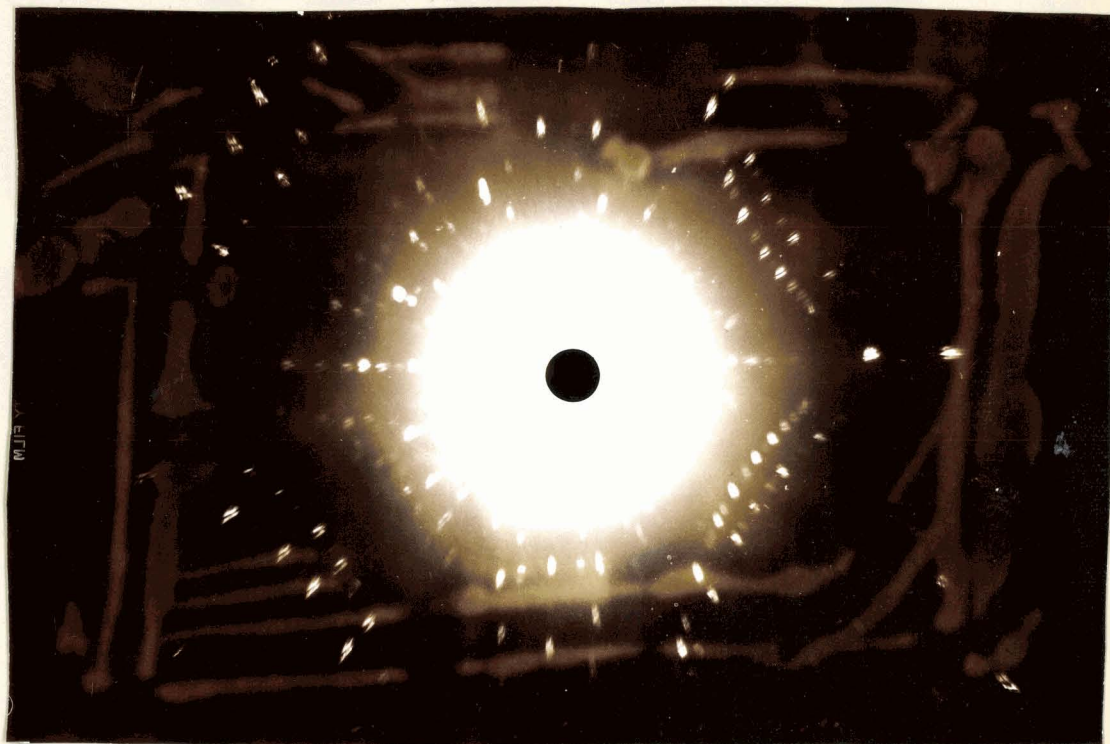


FIG. 11



On représente facilement les résultats de la diffusion à l'aide du **réseau réciproque**. Supposons le faisceau incident parallèle et ayant comme direction celle du rayon moyen. Faisons les mêmes suppositions sur le réseau diffusé. Portons dans l'espace réciproque un vecteur \vec{SO} parallèle aux rayons incidents de longueur $\frac{1}{\lambda}$ (λ longueur d'onde de la radiation utilisée) tel que son extrémité coïncide avec l'origine du réseau réciproque, un vecteur \vec{SX} parallèle aux rayons diffusés de longueur égale aussi à $\frac{1}{\lambda}$ (figure N°11)

X est appelé pôle de diffusion
 \vec{OX} est le vecteur de diffusion $|\vec{OX}| = \frac{2}{\lambda} \sin \varphi$

Mesures effectuées et résultats

Nous avons fait deux séries de mesures avec le même cristal, le rayon incident moyen et l'axe d'ordre 3 sont constamment dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation du spectromètre.

Dans la première série, le pôle de diffusion X s'est déplacé le long de l'axe d'ordre 3 depuis le noeud 222 jusqu'au noeud 888 (figure 13); la variation du pgm a été représentée graphiquement en fonction de la position du pôle : courbes n°1 et 2, les résultats sont indiqués dans le tableau N°1 dans lequel $n + h$ est défini par la relation suivante
 $\vec{OX} = (n+h) (\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$

Dans la seconde série, le pôle de diffusion s'est déplacé le long d'une rangée réciproque parallèle à l'axe d'ordre 2. Cet axe d'ordre 2 a donc été repéré et amené horizontal. La région du plan Oy Oz du réseau réciproque utilisable a été indiquée sur la figure n°13, cette région est limitée par trois cercles; un cercle de centre O de rayon $\frac{2}{\lambda}$ longueur maximum du vecteur de diffusion; deux cercles de rayon $\frac{1}{\lambda}$ dont les centres sont situés sur l'axe Oy à une distance $\frac{1}{\lambda}$ de l'origine O, ceux-ci correspondent aux positions du pôle de diffusion pour l'incidence et l'émergence rasante.

A deux positions symétriques du pôle de diffusion, par rapport à Oz, donc à 2 pgm identiques, correspondent 2 positions du cristal; l'une pour laquelle $a < b$ et la seconde $a > b$. Il est évident que si nous voulons $\frac{Id}{I_0}$ le plus grand possible il est nécessaire d'avoir $a < b$ (expression $\frac{Id}{I_0}$ du pgm page 9)

RESEAU RECIPROQUE

1 cm = 0,100 Å⁻¹

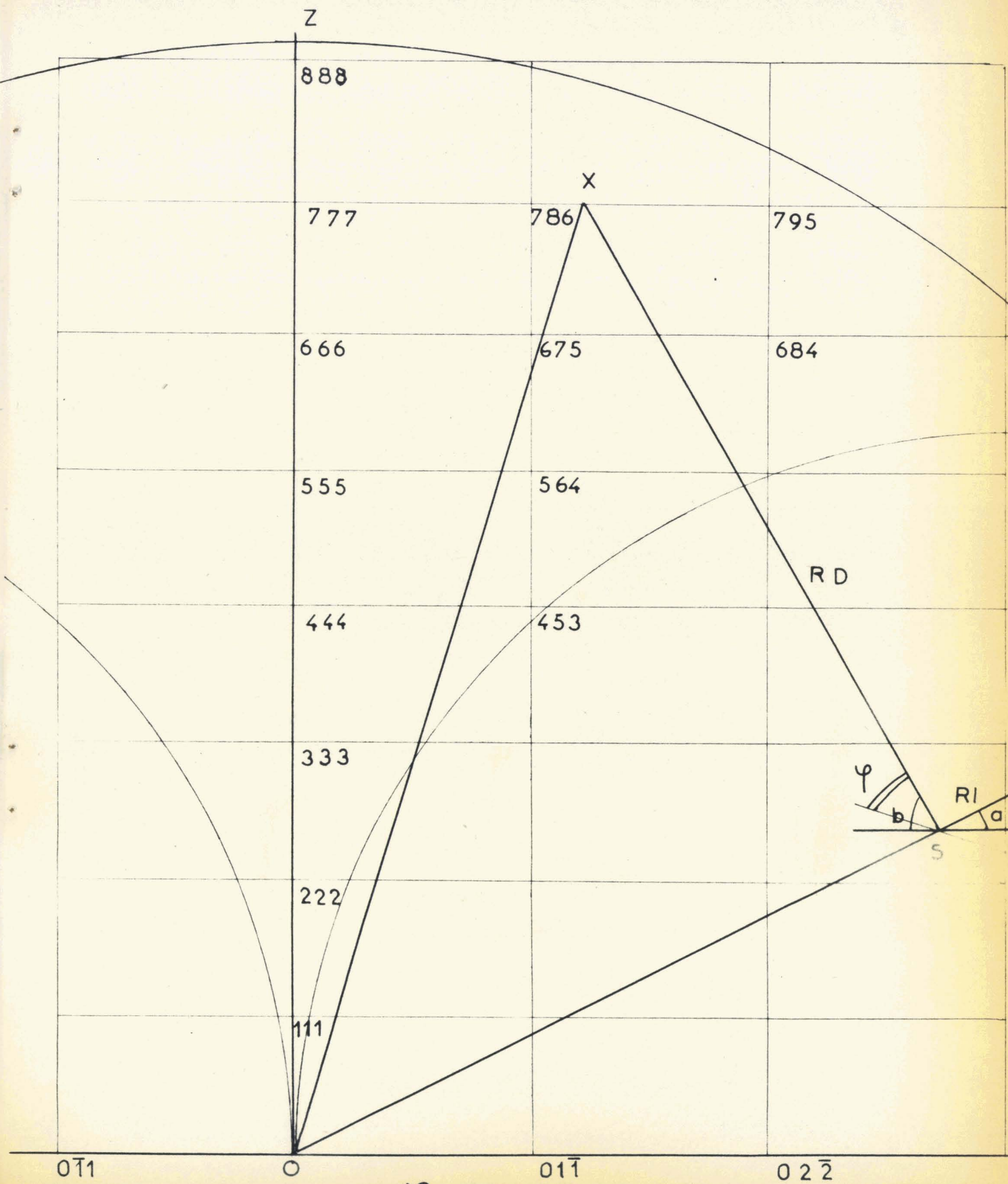
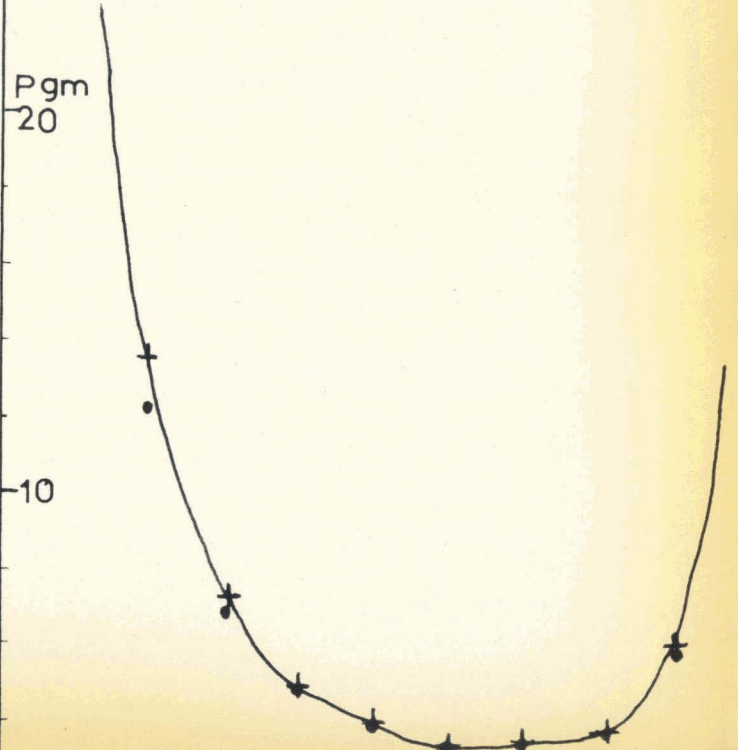
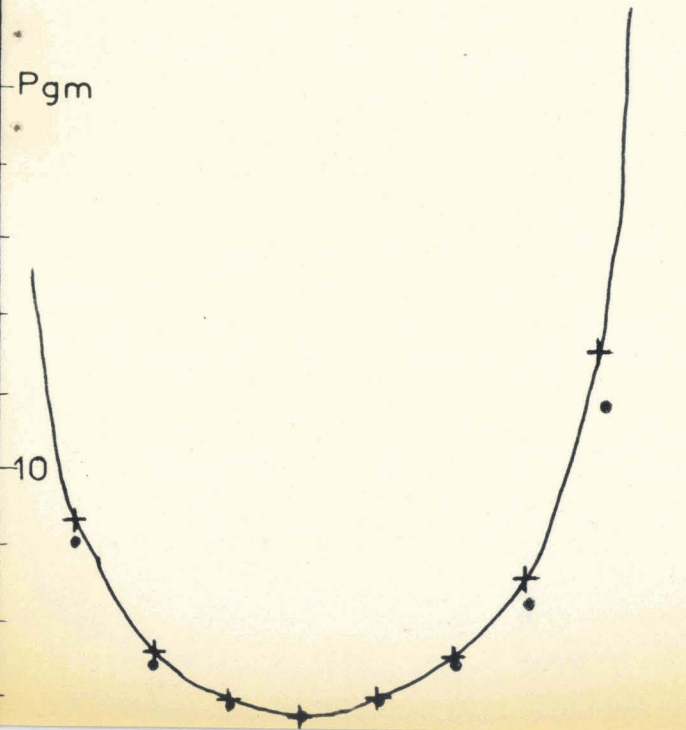
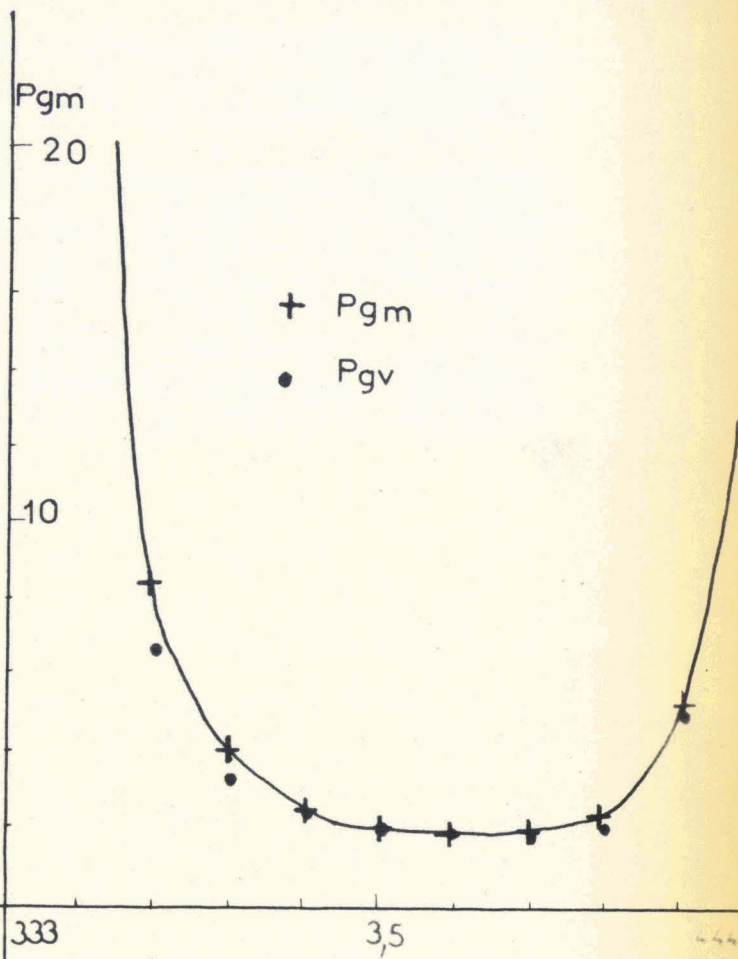
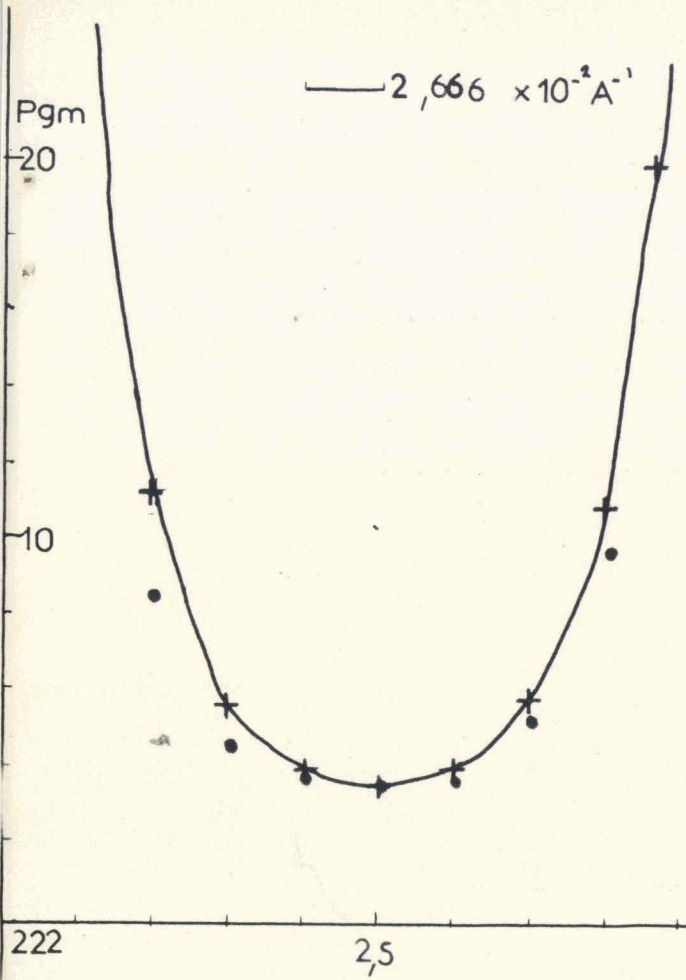
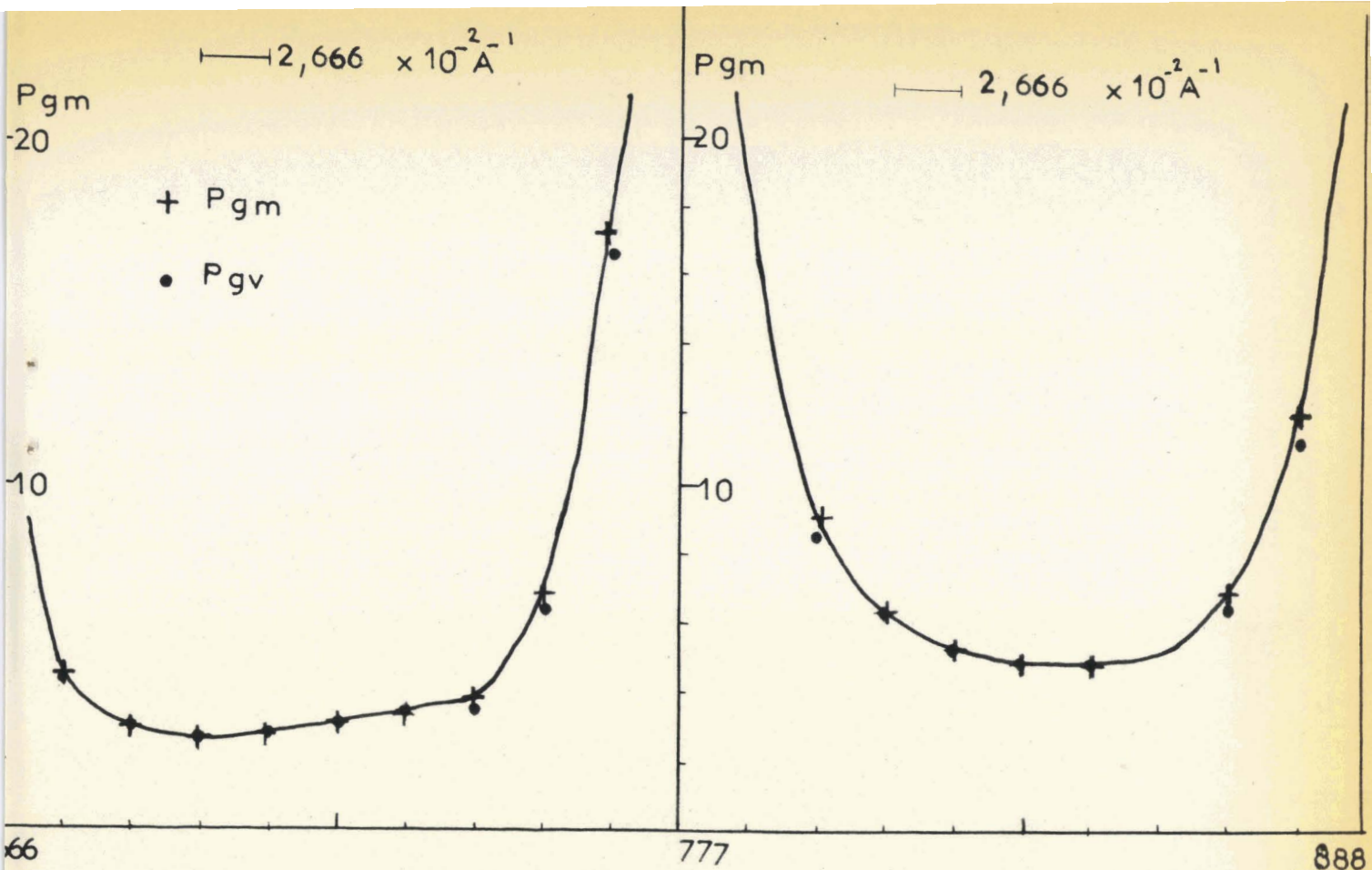
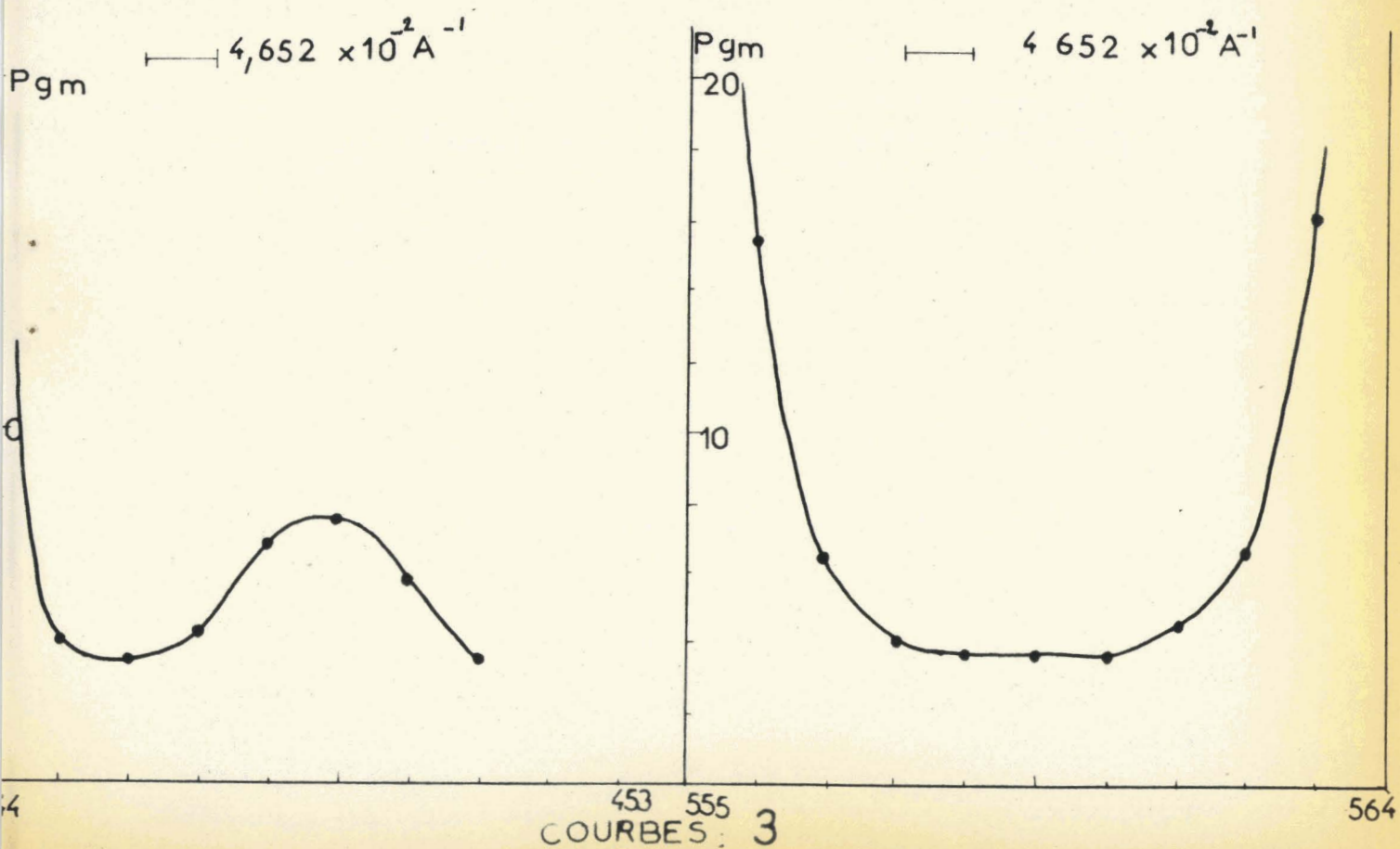


FIG: 13

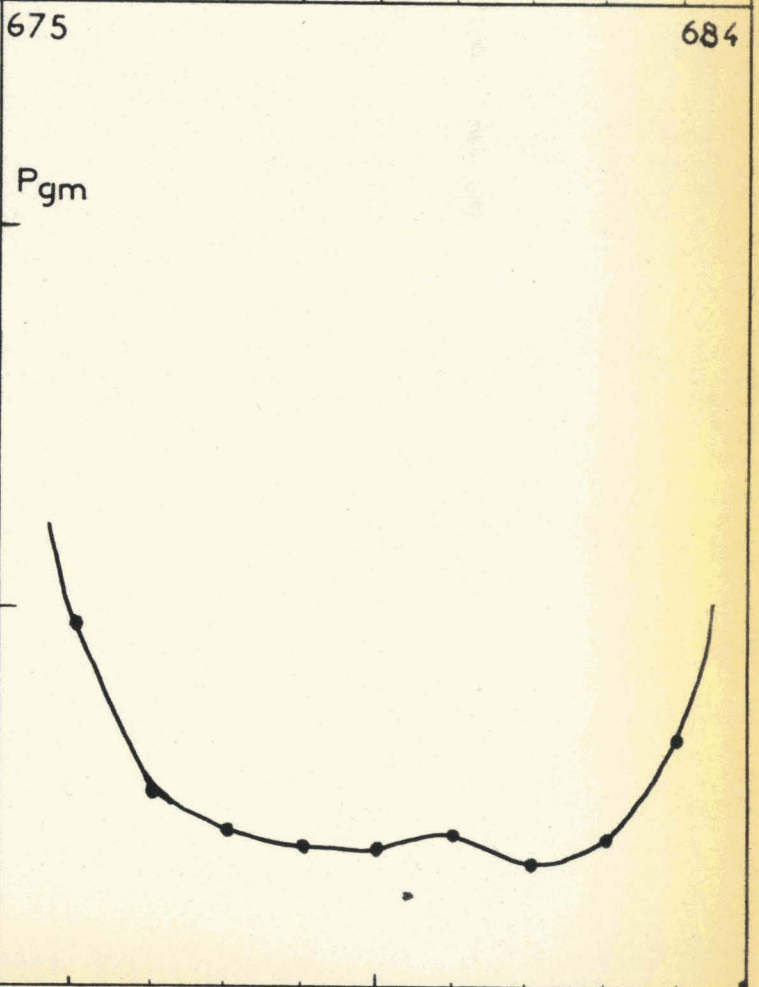
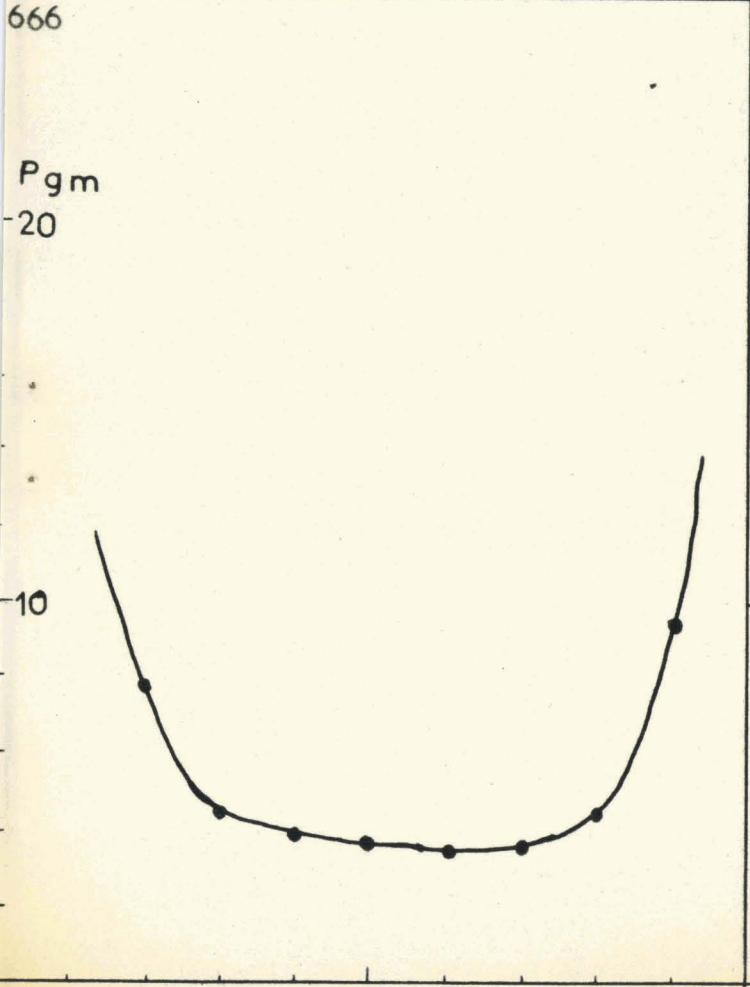
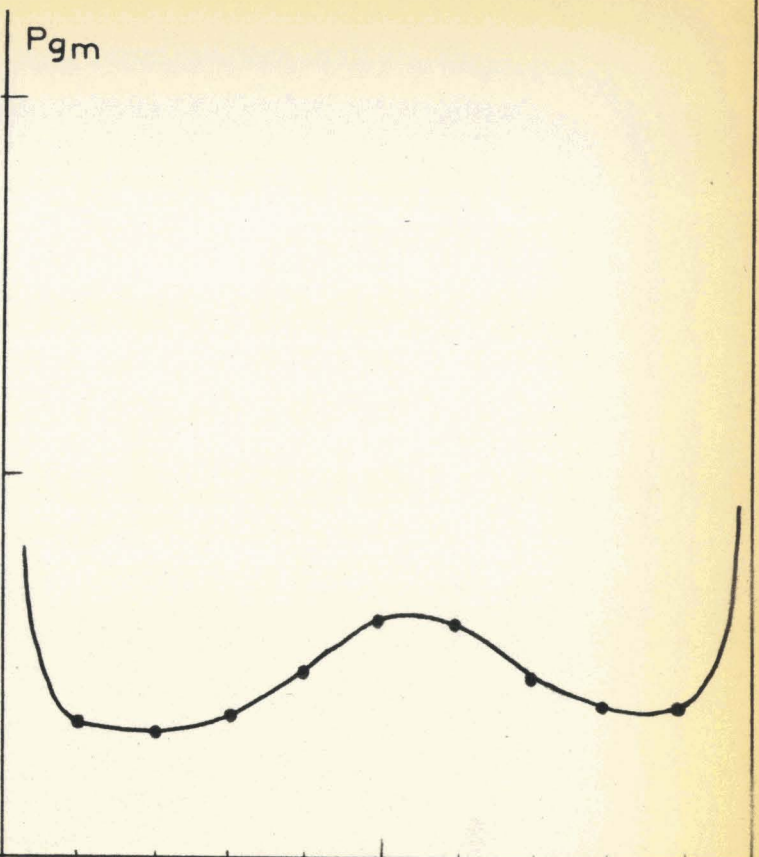
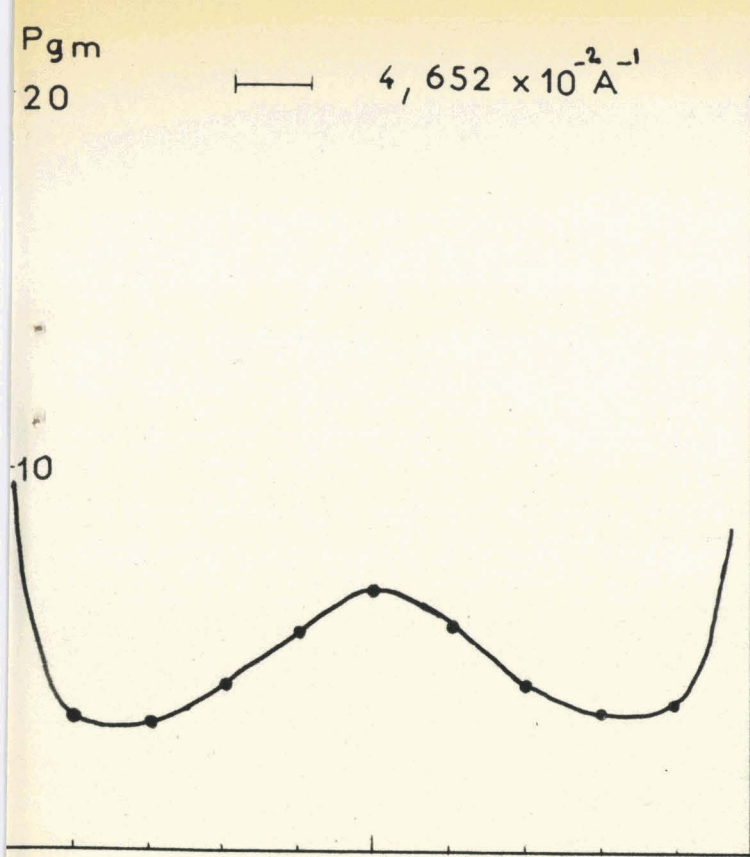




COURBES: 2



COURBES: 3



COURBES : 4

Toutes ces restrictions limitent donc les mesures aux noeuds
-555 à 564 - 666 à 684 - 777 à 795

Nous remarquerons qu'en réalité la longueur maximum réelle du vecteur de diffusion est inférieure à $\frac{2}{\lambda}$

d'une part la rotation du photomultiplicateur est limitée à 70°
d'autre part les vecteurs de diffusion trop grands limitent l'interprétation des résultats.

Les courbes n°3 et 4 correspondent à cette seconde série ; les valeurs du pgm sont indiquées dans le tableau II.

Pour toutes les courbes obtenues, le pgm est maximum quand le pôle X coïncide avec un noeud du réseau réciproque : la condition de réflexion sélective sur les plan (hkl) est alors satisfaite.

Nous n'avons interprété les résultats que pour la première série de mesures. Tout ce qui suit, y compris les différentes corrections sur le pgm ne concerne donc que celle-là.

Correction de divergence. Pouvoir diffusant global vrai.

Les faisceaux incidents et diffusés n'étant pas parallèles et les fentes ayant une ouverture finie, à chaque couple incident diffusé correspond un pôle X de diffusion. Les valeurs du pouvoir diffusant précédemment déterminées ne sont donc que des valeurs moyennes relatives à un pôle de diffusion moyen X_0 ; il faut donc les corriger (DES Honnart) . Ayant déterminé la forme des domaines de divergence, nous employons la méthode de H. CURIEN (Référence : Thèse H.CURIEN 1952)

Divergence du faisceau incident : horizontale $2 \alpha_0 = 0,62 \times 10^{-2}$ rad.

verticale $2 \eta_0 = 1,22 \times 10^{-2}$ rad.

Divergence du faisceau diffusé : horizontale $2 \beta_0 = 3,34 \times 10^{-2}$ rad.

verticale $2 \nu_0 = 2,64 \times 10^{-2}$ rad.

Les valeurs des pgv sont indiquées dans le tableau n°1 , cette correction est de l'ordre de 1 à 2% aux limites des zones de Brillouin.

Correction d'effet Compton

Le rayonnement diffusé par un cristal comporte en plus du rayonnement dû à l'agitation thermique un rayonnement incohérent du à l'effet Compton. D'après la courbe $P_c = f(\bar{X})$ (DES Honnart p.58) déterminée à partir des valeurs calculées par James et Brindley

(Compton et Allison 1935 - X rays in theory and experiments) , nous avons déduit les valeurs du pouvoir diffusant Compton P_c pour chaque vecteur de diffusion (tableau N°I)

Ayant retranché P_c du P_g , il nous reste le pouvoir diffusant dû à l'agitation thermique P_a

$$P_a = P_g - P_c$$

Agitation thermique

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles ; ils oscillent constamment autour de leur position d'équilibre . A cause des forces de liaison interatomiques le déplacement d'un atome entraîne le déplacement de ses voisins : le phénomène élémentaire est donc , non pas la vibration d'un atome isolé , mais l'existence d'ondes parcourant tout le cristal et déplaçant l'ensemble des atomes.

Ce mouvement complexe des atomes du cristal peut toujours être décomposé en ondes planes harmoniques tel que le déplacement d'un atome $(\vec{m} \vec{j})$ (C F page 3) sous l'action de l'onde harmonique soit

$$\vec{dm}_j = a_{j\alpha} \cos 2\pi \left[\nu_\alpha t - \vec{S}_\alpha (\vec{m} + \vec{j}) + \eta_{j\alpha} \right] \quad (1)$$

où ν_α est la fréquence de vibration de l'onde de vecteur de propagation \vec{S}_α normal au plan d'onde et de module $\frac{1}{\lambda_\alpha}$ (λ_α étant la longueur d'onde de la vibration)

$a_{j\alpha}$ le vecteur d'amplitude de l'atome j pour la fréquence ν_α

$\eta_{j\alpha}$ un facteur de phase nécessaire pour tenir compte de la propagation non uniforme de l'onde à l'intérieur du motif cristallin.

La périodicité du réseau permet de limiter les vecteurs de propagation \vec{S}_α . En effet, à 2 vecteurs de propagation \vec{S}_α et $\vec{S}_\alpha + \vec{M}$ différant entre eux par 1 translation \vec{M} du réseau réciproque correspondent les mêmes fréquences ν_α et la même vibration (1) . On peut donc se borner à ne considérer que les vecteurs \vec{S}_α les plus petits possibles , appelés vecteurs de propagation fondamentaux . Si à partir d'un noeud M du réseau réciproque, on mène tous les vecteurs de propagation fondamentaux , leurs extrémités s'étendent à l'intérieur d'un polyèdre fermé centré sur M obtenu en menant les plans médiateurs des segments joignant le noeud M aux noeuds les plus voisins . Ce polyèdre fermé constitue la 1ère zone de Brillouin centrée sur M .

Pour un édifice cristallin comportant N mailles et g atomes par maille, on peut résoudre le mouvement des atomes en $3gN$ ondes harmoniques (1). Ces ondes correspondent à N vecteurs de propagation fondamentaux \vec{S}_α à chaque vecteur de propagation \vec{S}_α correspondent donc $3g$ fréquences et $3g$ directions de vibrations. Sur ces $3g$ fréquences, 3 sont du genre acoustique : leur fréquence tend vers zéro avec \vec{S}_α , elles se confondent pour les grandes longueurs d'onde avec les oscillations sonores qu'on peut imprimer au cristal en le faisant vibrer mécaniquement. Les $(3g-3)$ autres dont la fréquence ne tend pas vers zéro avec \vec{S}_α mais vers une ou plusieurs valeurs finies non nulles (fréquences principales) sont dites du genre optique.

Pour toutes les ondes élastiques parcourant le cristal, l'élongation $\vec{\delta}_{mj}$ de l'atome m, j sera la somme des $3gN$ déplacements analogues à (1)

$$\vec{\delta}_{mj} = \sum_{\alpha=1}^{3gN} a_{j\alpha} \cos 2\pi [\nu_\alpha t - \vec{S}_\alpha(\vec{m} + \vec{j})] + \eta_{j\alpha} \quad (2)$$

Dans le cas de l'antimoine dont la maille comprend 2 atomes notés u et \bar{u} . A un vecteur de propagation fondamental S correspond 3 fréquences du type "acoustique" et 3 du type "optique"

Lorsque le vecteur de propagation S coïncide avec 1 axe de symétrie élevé (axe d'ordre 3 par exemple) les directions de vibration sont soit longitudinales portées par l'axe, soit transversales perpendiculaires à l'axe.

Pouvoir diffusant d'agitation thermique

Pour un cristal irradié par un faisceau de RX parallèles monochromatique de fréquence ν , on peut calculer l'amplitude du rayonnement diffusé dans une certaine direction par l'ensemble des atomes. On a

$$A = \sum_m \sum_j \epsilon f_j e^{i2\pi(\nu t + \vec{OM} \cdot \vec{X})} \text{ avec } \vec{OM} = \vec{m} + \vec{j} + \vec{\delta}_{mj}$$

ϵ amplitude de l'onde qui serait diffusée par un électron libre (diffusion J.J. Thomson)

$$A = e^{i2\pi\nu t} \sum_m \sum_j \epsilon f_j e^{i2\pi\vec{X}(\vec{m} + \vec{j})} \prod_{\alpha=1}^{3gN} e^{i2\pi\vec{X}_\alpha \cos 2\pi[\nu_\alpha t - \vec{S}_\alpha(\vec{m} + \vec{j})] + \eta_{j\alpha}}$$

Laval développant cette expression sous formes de fonctions de Bessel
 Etenve. alors : (Re'F. Bull. Soc. de Min. 1941, tome 61.)

Une radiation fondamentale de même fréquence ν que les RX incidents. Cette radiation ne prend une intensité mesurable que lorsque le pôle de diffusion X coïncide avec un noeud du réseau réciproque ; ce qui revient à écrire la formule de Bragg.

Cette radiation correspond au réseau non perturbé, l'influence de l'agitation thermique ne se faisant sentir que sur son intensité qui est modulée par un facteur H , facteur de Debye - Waller.

Des radiations de fréquence $\nu \mp \nu_0$, radiations du premier ordre correspondant au gain ou à la perte d'un quantum élastique par le photon incident. A ces radiations correspond un certain pouvoir diffusant P_1 , dit pouvoir diffusant du premier ordre

Des radiations d'ordre supérieur, de fréquence $\nu \pm p\nu_0 \pm q\nu_0$. Ces radiations seront dites du deuxième ordre lorsque la somme $p + q = 2$. Elles font intervenir l'échange de 2 quanta soit par la même onde élastique soit par deux ondes différentes. A ces radiations correspondra un pouvoir diffusant du 2ème ordre P_2

Elles seront du 3ème ordre si $p + q + r = 3$

Les effets de l'agitation thermique sont donc doubles. D'une part l'intensité des réflexions sélectives est diminuée, d'autre part il se produit une diffusion généralisée en dehors de ces réflexions sélectives. Dans cette diffusion il y a changement de fréquence des RX, la variation relative de fréquence étant de l'ordre de 10^{-7} et par conséquent impossible à mesurer directement, on atteindra les fréquences de vibration des atomes par l'intermédiaire de la mesure du flux diffusé.

Expression du pouvoir diffusant du premier ordre

Laval a montré aussi que l'on pouvait considérer ces diffusions comme des réflexions suivant la loi de Bragg sur les plans d'onde élastique de vecteur de propagation \vec{OX} ; pour une position déterminée du pôle de diffusion X, ne contribueront à la diffusion du premier ordre que les ondes correspondant à ce vecteur (fig N°14) équivalentes aux ondes de vecteur de propagation fondamental \vec{MX} , M étant le noeud le plus proche.

On trouve alors comme intensité diffusée par les ondes

(d'après Laval)

$$I_1 = \frac{E^2 N^2 |\vec{X}|^2}{4Z\mu} \sum_{\alpha=1}^6 \left| \frac{\vec{O} \cdot \vec{X}}{|\vec{X}|} \right|^2 \frac{E_{\nu_0}}{\nu_0^2}$$

à partir de laquelle on définit un pouvoir diffusant du premier ordre P_1

$$P_1 = \frac{I_1}{\epsilon^2 N^2}$$

avec
$$\Phi_\alpha = \sum_{j=1}^8 f_j H_j e^{i2\pi [\vec{M}_j + \eta_{j\alpha}] \cdot \vec{X}} \cos |\vec{X} \cdot \vec{a}_{j\alpha}| \times C_{j\alpha}$$

H_j facteur de Debye, f_j facteur de diffusion atomique,

Z numéro atomique de l'antimoine, μ masse d'un atome de ce métal

- $E_{\nu\alpha}$ énergie associée à l'onde de fréquence $\nu\alpha$

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

Pour un vecteur de diffusion porté par l'axe d'ordre 3, le vecteur de propagation fondamental des ondes élastiques est lui-même orienté suivant cet axe. Seules interviennent alors dans la diffusion du 1er ordre les ondes longitudinales optiques et acoustiques correspondant à la propagation suivant cet axe.

L'expression de P_1 devient alors (DES Honnart page :

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 \rho^2 H^2}{Z \mu} \left[\frac{E_{\nu AL}}{\nu^2 AL} \cos^2 2\eta (3nu + \eta) + \frac{E_{\nu OL}}{\nu^2 OL} \sin^2 2\eta (3nu + \eta) \right]$$

Aux limites de zones de Brillouin on peut encore simplifier cette expression (DES Honnart)

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 \rho^2 H^2}{Z \mu} \left[\left(\frac{E_{\nu BL}}{\nu^2 AL} - \frac{E_{\nu OL}}{\nu^2 OL} \right) \Delta \sin^2 6\eta \left(n + \frac{1}{2} \right) u + \frac{E_{\nu OL}}{\nu^2 OL} \right]$$

Expression du pouvoir diffusant du 2ème ordre

Les radiations du 2° ordre correspondent à l'échange de 2 quant^é par le photon incident. Pour une position donnée du pôle de diffusion, seuls contribueront à la diffusion du second ordre, les différents couples d'ondes, dont la somme géométrique des vecteurs de propagation fondamentaux $\vec{MQ} + \vec{QX} = \vec{MX}$. D'après la définition des vecteurs d'onde fondamentaux tous les couples d'ondes pouvant intervenir dans la diffusion au point X auront leur point Q situé dans le volume commun $U(MX)$ à une première

et
zone centrée sur M à une zone centrée sur X (fig. 14 et 15) L'intensité correspondante à tous les points Q du volume u (MX) sera

$$I(M, X) = \iiint_{u(MX)} dI(Q) dU(Q)$$

L'intensité totale du 2^o ordre correspondant au pôle X sera obtenue en faisant la somme des contributions apportées par les points M qui seront tels que leur zone aura un volume commun avec la zone centrée sur X. Les points M sont situés à l'intérieur de la 2^{ème} zone de Brillouin centrée sur X et sont en conséquence au nombre de 8

On en déduit alors un pouvoir diffusant du deuxième ordre P₂ celui-ci a pour expression (R. Fourret Etude du pouvoir diffusant de second ordre pour un réseau rhomboédrique

$$P_2 = \frac{|\vec{X}|^4}{16 Z \mu^2} \sum_{n=1}^8 Y(M_n X) \quad \text{avec } Y(M_n X) = v \iiint_{u(M_n X)} y(Q, M_n X) dU(Q)$$

v = volume de la maille élémentaire

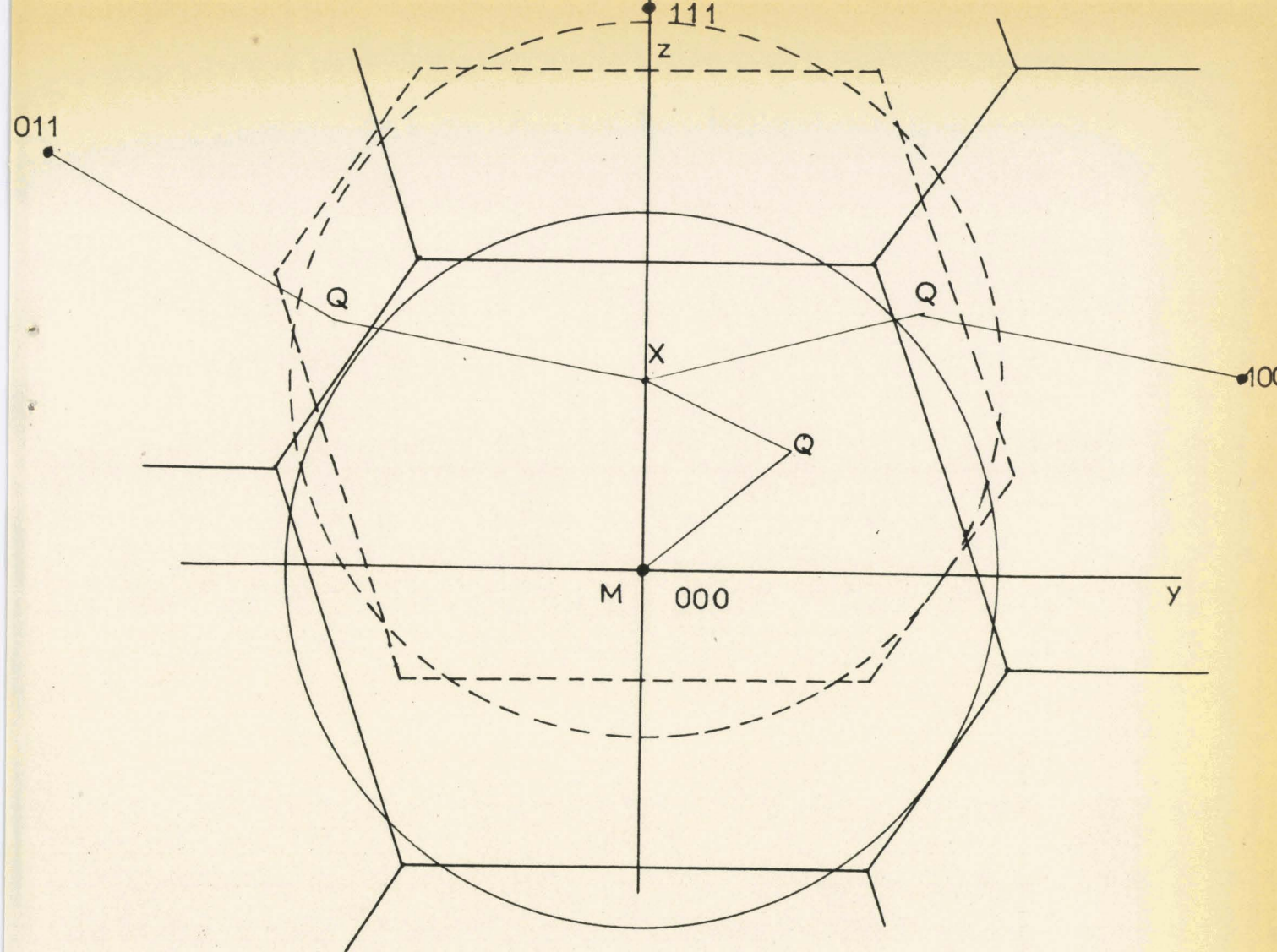
y fonction de Q, (M_nX)

$$Y(Q, M_n X) = \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 \frac{E_{\alpha}}{v_{\alpha}} \frac{E_{\beta}}{v_{\beta}} \left[\sum_j f_j H_j e^{i 2\pi [\vec{M}_j + \eta_{j\alpha} + \eta_{j\beta}]} \right] \left[\cos |\vec{X} \cdot \vec{a}_{j\alpha}| \cos |\vec{X} \cdot \vec{a}_{j\beta}| \right]^2$$

Vouloir calculer le pouvoir diffusant du 2^{ème} ordre revient à supposer le problème résolu, il faut en effet connaître pour chaque vecteur d'ordre S les fréquences ν_{α} , les amplitudes \vec{a}_{α} et les déphasages η_{α} . Le calcul est inextricable si on ne fait pas certaines hypothèses simplificatrices qui sont plus ou moins justifiées.

- assimilation des zones de Brillouin à des sphères de même volume et de rayon R.
- équipartition de l'énergie pour les ondes acoustiques $E = k T$
- fréquences optiques constantes ν_0
- rapport des amplitudes des oscillations atomiques constant et égal à la valeur correspondant à $\vec{S} = 0$
- reste le facteur de déphasage $\eta_{j\alpha} + \eta_{j\beta}$. Tout d'abord on peut poser $\eta_{\alpha} + \eta_{\beta} = -(\eta_{\bar{\alpha}} + \eta_{\bar{\beta}})$

Nous supposons $\eta_{\alpha} + \eta_{\beta} = \eta$ = constante quelle que soit la direction et la grandeur du vecteur de propagation \vec{S}_{α} et du vecteur \vec{S}_{β} qui lui est associé. Cette propriété est vraie en toute rigueur si on suppose que les ondes élastiques ont des déphasages qui suivent les



Intersection d'une zone de Brillouin centrée sur X et des zones M_n

FIG: 15

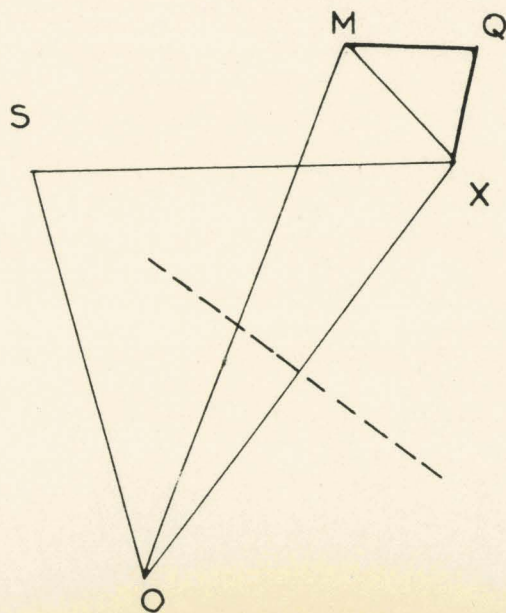


FIG 14



les mêmes lois que celles correspondant à $|\vec{S}|$ tendant vers zéro.

On peut alors calculer le pouvoir diffusant P_2 (OO) (combinaison de termes optiques) P_2 (AO) et P_2 (AA)

$$P_2(OO) = \frac{|\vec{X}|^4}{4Z\mu^2} F^2 H^2 \left(\frac{E_0}{V_0^2} \right)^2 \sum_{n=1}^8 \cos^2 2n(m\mu + \eta) A(MnX)$$

$$P_2(AO) = \frac{2|\vec{X}|^4 F^2 H^2}{Z\mu^2} \pi R \nu \frac{E_0}{V_0^2} \frac{kT}{V^2} \sum_{n=1}^8 \sin^2 2n(m\mu + \eta) B(MnX)$$

$$P_2(AA) = \frac{|\vec{X}|^4 F^2 H^2}{Z\mu^2} \frac{\pi \nu}{R} \left(\frac{kT}{V^2} \right)^2 \sum_{n=1}^8 \cos^2 2n(m\mu + \eta) C(MnX)$$

$A(MnX)$ $B(MnX)$ $C(MnX)$ étant des intégrales qui ne dépendent que du volume commun aux deux sphères. Les deux dernières ont dû être calculées par la méthode des trapèzes.

Pour déterminer la valeur de η à adopter, nous avons considéré que \vec{S}_λ était dirigé suivant \vec{MX} et nous avons calculé pour chaque valeur de S_λ la valeur de η . On constate qu'elle varie entre une valeur maximum et une valeur minimum. En considérant la variation de P_2 en fonction de η , on en déduit que P_2 était compris entre une valeur maximum et une valeur minimum.

Ce pouvoir diffusant du 2ème ordre, n'est évalué qu'à titre de terme correctif; on le retranche du pouvoir d'agitation thermique P_a pour obtenir P_1 sur lequel se baseront les calculs de fréquences.

On remarquera que P_2 varie avec $|\vec{X}|^4$ tandis que P_1 varie $|\vec{X}|^2$ on peut donc prévoir que pour les vecteurs de diffusion de plus en plus grands, P_2 prendra de plus en plus d'importance; tout en restant inférieur à P_1 .

INTERPRETATION DU POUVOIR D'AGITATION THERMIQUE

Pouvoir diffusant du 1er ordre aux limites de zone - Température de Debye.

Dans les expressions des pouvoirs diffusants du premier ordre et du second ordre intervient le terme $H = e^{-\frac{3x^2}{4}}$ facteur de Debye Waller .

$$B = \frac{1,7486 \times 10^{-12}}{M \times \theta_D} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \quad x = \frac{\theta_D}{\theta}$$

θ_D température de Debye , θ température de l'expérience en degrés Kelvin

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi^2}{e^\xi - 1} d\xi$$

Si nous consultons les dernières publications concernant cette température caractéristique de Debye, nous ^{trouvons} mesurons plusieurs valeurs assez différentes les unes des autres dans le cas de l'antimoine.

- $\theta_D = 140^\circ \text{ K}$ donnée par Mott et Jones
- $\theta_D = 204^\circ \text{ K}$ trouvée récemment par N.M.Walcott (1)
- $\theta_D = 207^\circ \text{ K}$ par Ramanathan and T.M. Srinirasan

Nous allons faire plusieurs essais d'interprétation du pouvoir d'agitation thermique, en essayant plusieurs valeurs de θ_D ; cette interprétation se fera à partir des mesure des Pgm faites à la limite des zones de Brillouin pour lesquelles les expressions des P_1 et P_2 sont beaucoup plus simples

Nous avons vu que nous pouvons écrire $P_a = P_1 + P_2$

$$P_a = \frac{|\vec{X}|^2 F^2 H^2}{Z_V} A_1 + \frac{|\vec{X}|^4 F^2 H^2}{Z_H^2} A_2$$

avec $A_1 = \left[\frac{E_{VAL}}{v_{AL}^2} - \frac{E_{VOL}}{v_{OL}^2} \right] \sin^2 \theta \pi u \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{E_{VOL}}{v_{OL}^2}$

A_2 est un terme calculable pour chaque limite de zone

P_a est obtenu en retranchant des Pgv , le pouvoir diffusant Compton

(1) N.M. WOLCOTT Bull. Ann. Phys. Soc. II - 1 - 289 - (1956)
 (2) KG RAMANATHAN and T.M. SRINIRASAN (Math. Phys. lab. New Dehli)
 Proc? Indian Acad. Sciences (1959)

On peut donc écrire $\frac{P_A - |X|^2 F^2}{H^2} A_1 + \frac{|X|^2 F^2}{Z \mu^2} A_2$

$$\frac{P_A Z \mu}{H^2 |X|^2 F^2} - \frac{|X|^2 A_2}{\mu} = A_1$$

si nous posons $x = \sin^2 \delta n u \left(n + \frac{\mu}{2} \right)$

$$y = \frac{P_A Z \mu}{H^2 |X|^2 F^2} - \frac{|X|^2 A_2}{\mu}$$

l'expression deviendra

$$y = \left[\frac{E_{\nu_{AL}}}{\nu^2_{AL}} - \frac{E_{\nu_{OL}}}{\nu^2_{OL}} \right] x + \frac{E_{\nu_{OL}}}{\nu^2_{OL}}$$

y seul dépend de θ_D , le second terme de y qui est dû à P_2 est lui indépendant de θ_D

A chaque limite de zone correspond donc une valeur de x et une valeur de y expérimentale, les 6 points obtenus à partir des 6 mesures faites doivent donc théoriquement se placer sur une droite puisque les termes $\frac{E_{\nu_{AL}}}{\nu^2_{AL}}$ et $\frac{E_{\nu_{OL}}}{\nu^2_{OL}}$ sont identiques pour ces 6 mesures.

Nous avons fait 4 essais

$\theta_D = 140^\circ \text{ K}$	$B = 1,4213 \times 10^{-16}$
$\theta_D = 204^\circ \text{ K}$	$B = 0,6752 \times 10^{-16}$
$\theta_D = 210^\circ \text{ K}$	$B = 0,6361 \times 10^{-16}$
$\theta_D = 220^\circ \text{ K}$	$B = 0,5822 \times 10^{-16}$

Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau ci-dessous, les ordonnées sont à multiplier par 10^{-38} pour avoir leur valeur dans le système C.G.S. ; par ailleurs la valeur du terme correctif dû à P_2 , indiquée dans le tableau, correspond à la moyenne des valeurs obtenues en faisant η minimum et maximum ; cette imprécision de l'ordre de 0,5% pour 2,5 - 4,5 - 5,5 et 2% pour 3,5 s'ajoute à l'erreur expérimentale.

n	$ \vec{X} $ en Å^{-1}	P_a	x	$\frac{ \vec{X} ^2}{P_a}$	$y_{\theta=140}$	$y_{\theta=204}$	$y_{\theta=210}$	$y_{\theta=220}$
2,5	0,6665	3,205	0,9997	0,056	0,886	0,742	0,735	0,725
3,5	0,9332	1,48	0,1089	0,049	0,385	0,265	0,259	0,252
4,5	1,1998	3,36	0,6274	0,139	1,073	0,569	0,550	0,523
5,5	1,4665	3,27	0,6870	0,218	1,518	0,560	0,528	0,486

Pour $\theta_D = 140^\circ\text{K}$ il est manifestement impossible de faire passer une droite par 3 de ces points, θ_D apparaît beaucoup trop faible. Fig.16 -

Pour $\theta_D = 204^\circ\text{K}$ on peut faire passer une droite par les 4 points en tenant compte d'une imprécision sur les ordonnées de l'ordre de 4 à 5% .

Pour $\theta_D = 210^\circ\text{K}$ 5,5 passe en dessous de la droite moyenne ; ceci est nettement accentué pour $\theta_D = 220^\circ\text{K}$

En ne considérant que 2,5 - 3,5 - 4,5 - 5,5 - il paraît donc possible de trouver une valeur de θ_D compatible avec les mesures.

aux erreurs d'expérience près l'alignement est réalisé pour $\theta_D = 204^\circ\text{K}$

Nous n'avons pas tenu compte des mesures faites pour 6,5 et 7,5 dans cette détermination ; ceci peut se justifier :

Le tableau indique dans la 5ème colonne la correction sur les ordonnées , due au pouvoir diffusant du 2ème ordre ; avec $\theta_D = 204^\circ\text{K}$ ou 210°K elle est de l'ordre de 25% de la valeur brute pour 5,5 ; pour 6,5 et 7,5 le calcul nous a conduit à des termes de l'ordre de 30% et plus. Cette constatation appelle quelques remarques ;

- d'une part cette correction a été faite avec beaucoup d'approximations .
- d'autre part son importance montre que pour des vecteurs de diffusion aussi grands, le pouvoir diffusant du troisième ordre n'est pas négligeable ; or le calcul de celui-ci n'est pas chose simple.

Remarquons que dans les études expérimentales analogues qui ont été faites.

Etude des ondes élastiques dans le fer par H.Curien (thèse 1952)
 Diffusion des R.X. dans l'Aluminium par P.Omer (thèse 1948)

le vecteur de diffusion n'a jamais dépassé $1,55 \text{ Å}^{-1}$; alors que dans notre série de mesures, pour 6,5 $|\vec{X}| = 1,7331 \text{ Å}^{-1}$ pour 7,5 $|\vec{X}| = 1,9997 \text{ Å}^{-1}$

En conclusion, il paraît donc normal de ne pas tenir compte des mesures faites pour 6,5 et 7,5 , l'influence du P_2 étant trop importante. Pour les autres mesures, nous avons déterminé une valeur de θ_D compatible avec les expériences, et en bon accord avec les mesures indiquées par la littérature ; cette étude va nous permettre de calculer les termes acoustiques

FIG: 16

$k = 0,5$

↑
1,52

00

75

50

25



3,5

4,5

5,5

2,7

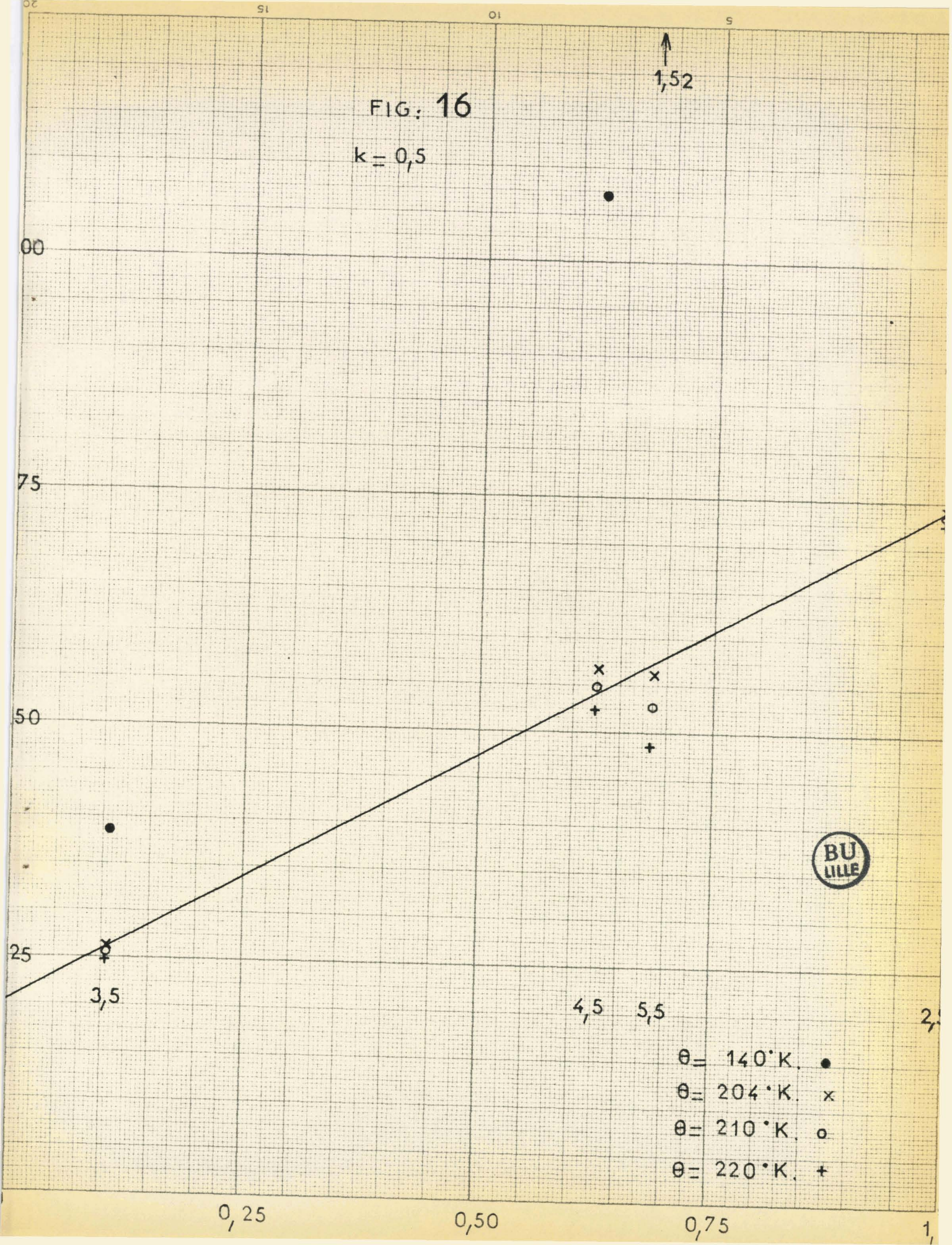
- $\theta = 140^{\circ}\text{K.}$ ●
- $\theta = 204^{\circ}\text{K.}$ x
- $\theta = 210^{\circ}\text{K.}$ o
- $\theta = 220^{\circ}\text{K.}$ +

0,25

0,50

0,75

1,



et optique aux limites de zone et en déduire certaines constantes atomiques.

Calcul des constantes atomiques δ_1 et δ_2

On considère donc la droite $y = (A \cdot \theta) x + o$ obtenue avec $\theta_0 = 204^\circ\text{K}$; elle passe par les points 2,5 et 3,5 . Un calcul rapide nous donne :

A terme acoustique $A = 0,742 \times 10^{-38}$ C.G.S.

O terme optique $O = 0,207 : 10^{-38}$ C.G.S.

Pour une onde de fréquence ν , l'énergie moyenne associée à cette onde peut s'écrire :

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

h constante de Planck $6,62 \times 10^{-27}$ erg. sec

k constante de Boltzmann $1,380 \times 10^{-16}$ erg degré⁻¹

T température de l'expérience en degré Kelvin $T = 294^\circ\text{K}$

- Pour une onde acoustique ; en première approximation $E = k T$

et $A = \frac{E}{\nu^2 AL} = \frac{kT}{\nu^2 AL} = 0,742 \times 10^{-38}$
 $\nu^2 AL = 5,4679 \times 10^{24} \text{ sec}^{-2}$

$$\nu_{AL} = 2,34 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

- Pour une onde optique on peut essayer d'obtenir $\frac{E}{\nu^2 OL}$ par approximations successives

Si $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ on peut écrire en posant $\frac{h\nu}{kT} = x$

$$\frac{E}{\nu^2} = \frac{h}{\nu} \left[\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right] = \frac{h^2}{kT} \times \frac{1}{x} \left(\frac{1}{x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\frac{E}{\nu^2} = \frac{h^2}{kT} \times \frac{1}{x^2} \left[\frac{1}{1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3}} + \frac{x}{2} \right] = \frac{h^2}{kT} \times \frac{1}{x^2} \left[1 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} + \frac{x}{2} \right]$$

d'où l'on tire

$$0 = \frac{E}{\nu^2 OL} = \frac{h^2}{kT} x \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{x^2} \right) \quad \frac{1}{x^2} = 0 \times \frac{kT}{h^2} - \frac{1}{12}$$

ce qui conduit à $x = 0,739$. Il est inutile de poursuivre l'approximation, en effet en calculant la valeur de $O = \frac{E}{\nu^2 OL}$ donnée par

$x = 0,739$, on trouve $O = 0,2066 \times 10^{-38}$

alors que la courbe expérimentale nous donnait $0,207 \times 10^{-38}$;

étant donné la précision expérimentale, l'approximation faite sur x était donc suffisante.

En résumé

$$\begin{aligned} \nu_{AL} &= 2,34 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} & \nu_{AL}^2 &= 5,4679 \times 10^{24} \text{ sec}^{-2} \\ \nu_{OL} &= 4,53 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} & \nu_{OL}^2 &= 20,521 \times 10^{24} \text{ sec}^{-2} \end{aligned}$$

ces fréquences étant, répétons-le, les fréquences acoustique et optique aux limites de zone.

On peut alors tirer les valeurs des constantes atomiques δ_1 et δ_2 (CF p.4) à partir de ν_{AL} et ν_{OL}

en effet
$$\delta_1 = \frac{2 \pi^2 \mu \nu_0^2}{3}$$

$$\delta_2 = \frac{2 \pi^2 \mu \nu_A^2}{3} \quad (1)$$

ce qui donne

$$\delta_1 = 2,73 \times 10^4$$

$$\delta_2 = 0,73 \times 10^4$$

Il est intéressant de comparer ces valeurs expérimentales aux valeurs données par le calcul à partir des constantes de Bridgmann (2)

Le calcul théorique nous donne

$$\frac{\delta_1 \delta_2}{\delta_1 + \delta_2} = 6,11 \times 10^3$$

alors que les valeurs expérimentales trouvées plus haut conduisent à une valeur égale à $5,76 \times 10^3$; ce qui représente un écart relatif de l'ordre de 6%

Ces valeurs de δ_1 et δ_2 vont nous permettre de calculer la contribution due au pouvoir diffusant du 2ème ordre pour chaque photométrie

Calcul du pouvoir diffusant

Rappel de la formule

(1) R.FOURET - Etude de la dynamique d'un réseau

(2) P.W.BRIDGMANN - Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A. 10-411 - 1924.

$$P_2 = \frac{|\vec{X}|^4 F^2 H^2}{4Z\mu^2} \left[\left(\frac{E_0}{v_0^2} \right)^2 \sum A(M_n X) \cos^2 2n(mu + \eta) + 8\pi Rv \frac{E_0}{v_0} \frac{kT}{v^2} \sum B(M_n X) \right. \\ \left. \sin^2 2n(mu + \eta) + \frac{2\pi v}{R} \left(\frac{kT}{v^2} \right)^2 \sum C(M_n X) \cos^2 2n(mu + \eta) \right]$$

- fréquence des ondes optiques pour $\vec{S} = 0$ (1) (p 26)

$$v_{OL} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{6(\delta_1 + \delta_2)}{\mu}} \quad v_{OL} = 5,10 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

- énergie associée à cette onde

$$E_0 = 4,22 \times 10^{-14} \text{ erg}$$

$$\frac{E_0}{v_0^2} = 1,621 \times 10^{-39} \text{ C.G.S.}$$

- Vitesse moyenne de propagation des ondes acoustiques (1)

$$\frac{1}{v^2} = \frac{1,386}{3} \left(\frac{2}{C_{44}} \rho + \frac{\rho}{C_{33}} \right) = 2,891 \times 10^{-11} \text{ C.G.S.}$$

(C_{44} et C_{33} constante atomiques dont nous avons adopté les valeurs données par Bridgmann ,

$$\frac{kT}{v^2} = 1,1709 \times 10^{-24} \text{ C.G.S.}$$

- Vol me de la maille $v = 6,0045 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ $R = 1,5842 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$

$$\text{d'où } P_2 = \frac{|\vec{X}|^4 F^2 H^2}{4Z\mu^2} \left[0,152097 \sum A(M_n X) \cos^2 2n(mu + \eta) + 4,25776 \right.$$

$$\left. \sum B(M_n X) \sin^2 2n(mu + \eta) + 3,26491 \times \sum C(M_n X) \cos^2 2n(mu + \eta) \right] \times 10^{-77}$$

Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau n°1 ;

nous en déduisons P_1 , ou plutôt une valeur maximum et une valeur minimum de P_1 qui sont déduites, rappelons-le des variations de η

Comme nous l'avons fait remarquer dans l'interprétation des pouvoirs diffusants du 1er ordre aux limites de zone, cette correction sur P_1 augmente très rapidement avec $|\vec{X}|$; dans la première zone elle est de l'ordre de 5 à 6% ; dans la zone 444 à 555 : 20 à 25% et toujours supérieure à 30% au-dessus de 5,5

Spectre des Fréquences des ondes Longitudinales

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2 F^2 H^2}{Z\mu} \left[(A-0) \cos^2 2n(3nu + \eta) + 0 \right] \quad A = \frac{E_{VAL}}{v_{AL}^2} \quad 0 = \frac{E_{VOL}}{v_{OL}^2}$$

Les calculs des P_2 et P_c nous ont donné les valeurs expérimentales des pouvoirs diffusants du premier ordre ; ces valeurs vont nous

permettre de tirer quelques renseignements concernant les fréquences des ondes optiques et acoustiques dont le vecteur de propagation est dirigé suivant l'axe d'ordre 3.

Nous pouvons en effet calculer pour chaque position du pôle de diffusion

$$(A - 0) \cos^2 2\eta (3nu + \eta) + 0 = \frac{P_1 Z \nu}{X^2 f^2 H^2}$$

et en déduire les termes A et 0. Ceux-ci ne dépendent que du vecteur de propagation fondamental \vec{MX} , M noeud le plus proche du pôle de diffusion X ; or dans chaque zone, sauf aux limites, nous avons 2 positions pour lesquelles le module du vecteur de propagation fondamental est identique (ex : $k = 0,2$ et $k = 0,8$) ce qui nous fait en considérant les 4 premières zones, huit valeurs qui se rapportent à des termes A et 0 identiques. Ce sont par exemple, les termes qui correspondent aux points expérimentaux : 2,2 - 2,8 - 3,2 - 3,8 - 4,2 - 4,8 - 5,2 - 5,8 - Pour chacun de ces points nous pouvons aussi calculer

$$x = \cos^2 2\eta (3nu + \eta) \text{ avec } \eta = \left(3u - \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{k} - \frac{\psi}{4\eta}$$

ψ étant toujours compris entre $-\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$ et étant défini par la relation

$$\text{tg } \psi = \frac{x \sin 2\eta k}{1 + x \cos 2\eta k} \quad x = \frac{\delta_2}{\delta_1}$$

Le tracé de la droite $y = \frac{P_1 Z \nu}{X^2 f^2 H^2} = x (A_0) + 0$ nous donnera A et 0

A chaque mesure correspond d'ailleurs en ordonnées un domaine défini par les valeurs maximum et minimum de P_1 ; ce domaine ne sera pas confondu avec le domaine d'erreur (imprécision expérimentale, approximations sur P_2) qui est beaucoup plus difficile à chiffrer. Nous avons donc tracé les trois droites moyennes qu'il est possible de déterminer (courbes n°17 - 18 - 19)

Celle que nous pourrions déduire des mesures faites aux limites de zones a été étudiée dans l'interprétation du facteur Eebye - Waller.

Il apparaît une certaine similitude entre les trois droites dans la disposition des domaines, nous remarquerons par exemple que 2,2 - 2,3 d'une part et 2,3 - 2,7 d'autre part se placent au dessus de la droite moyenne ; par contre 5,8 - 5,7 - 5,5 se placent en dessous de la droite.

FIG 17

$k = 0,2$

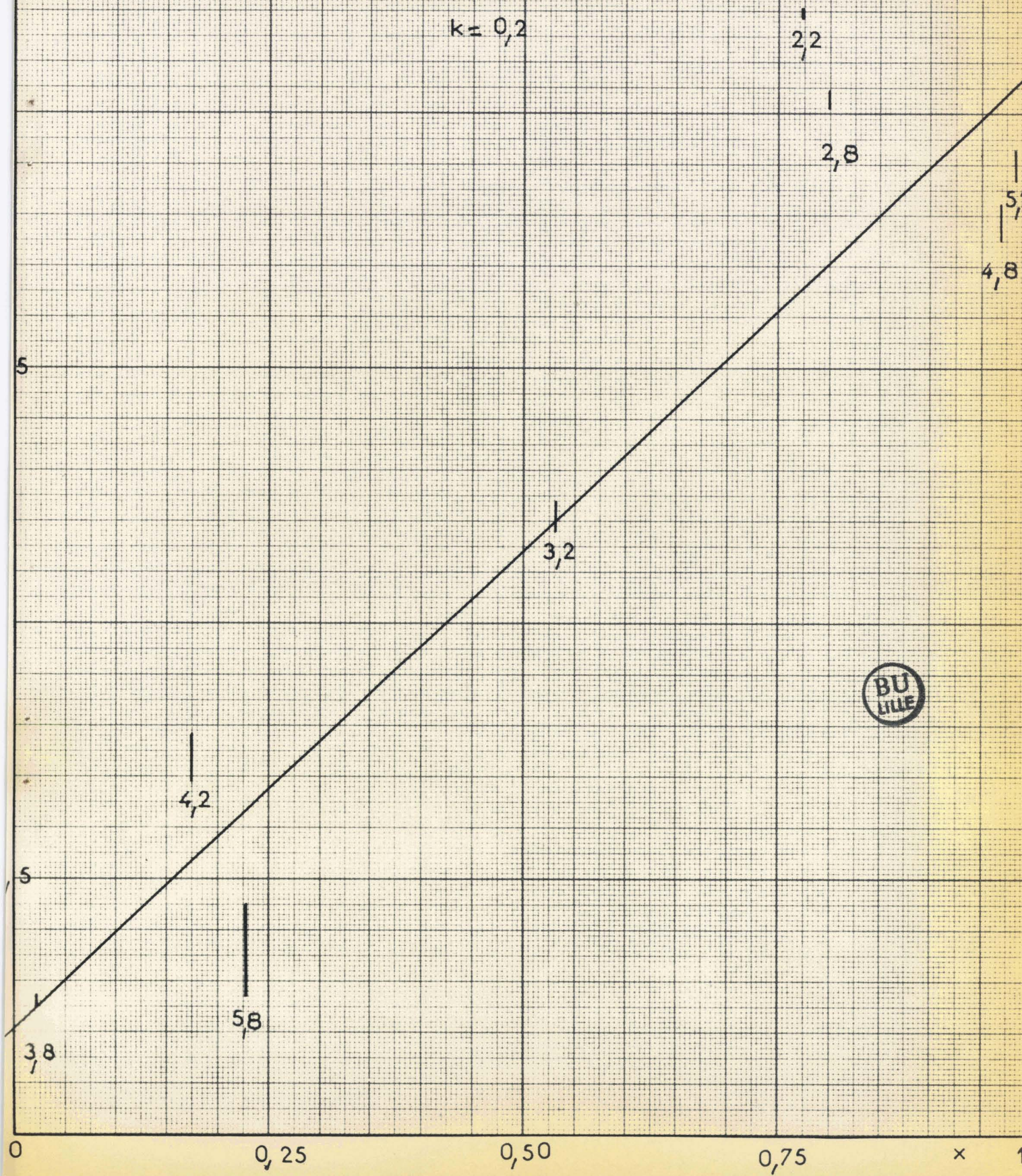
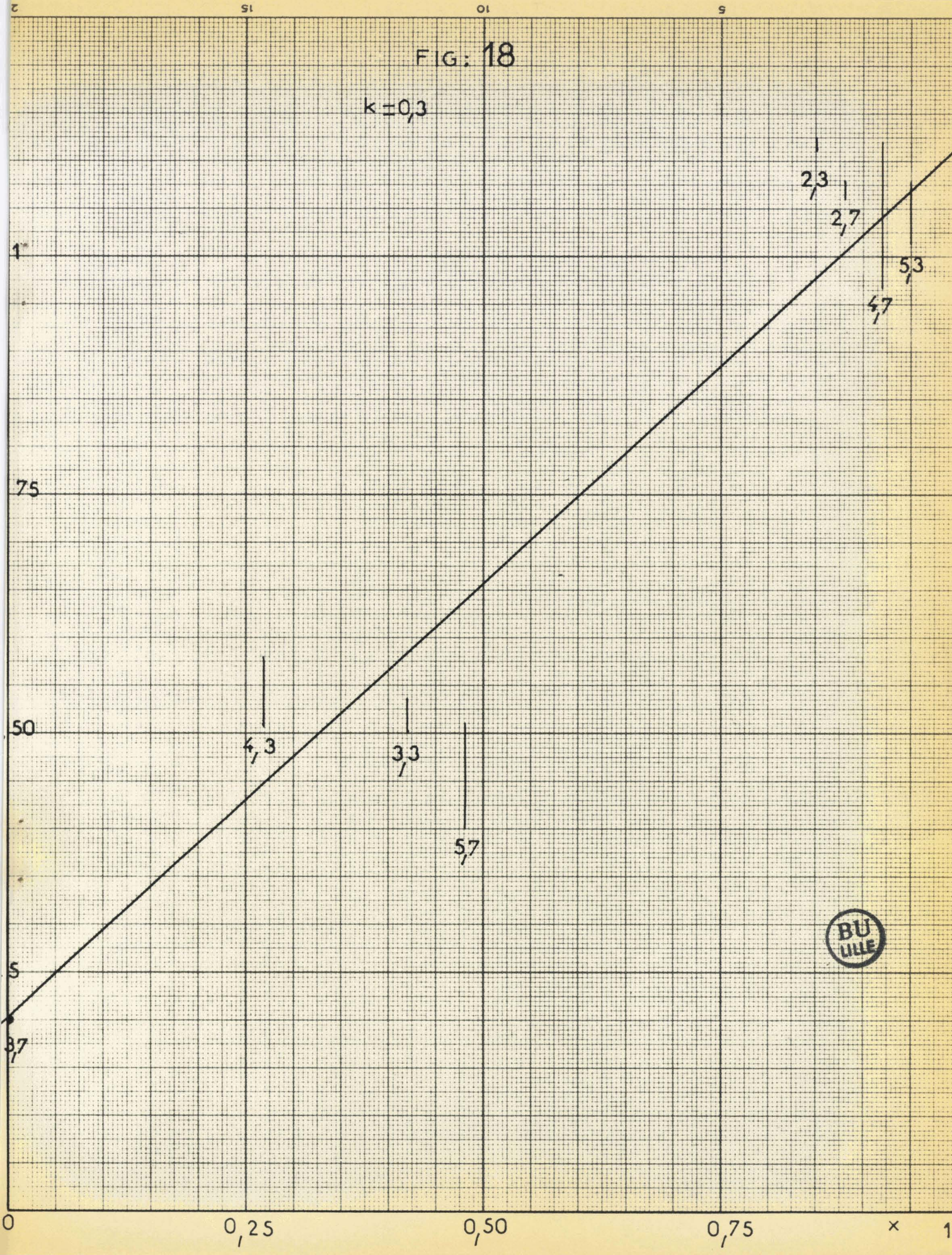


FIG: 18

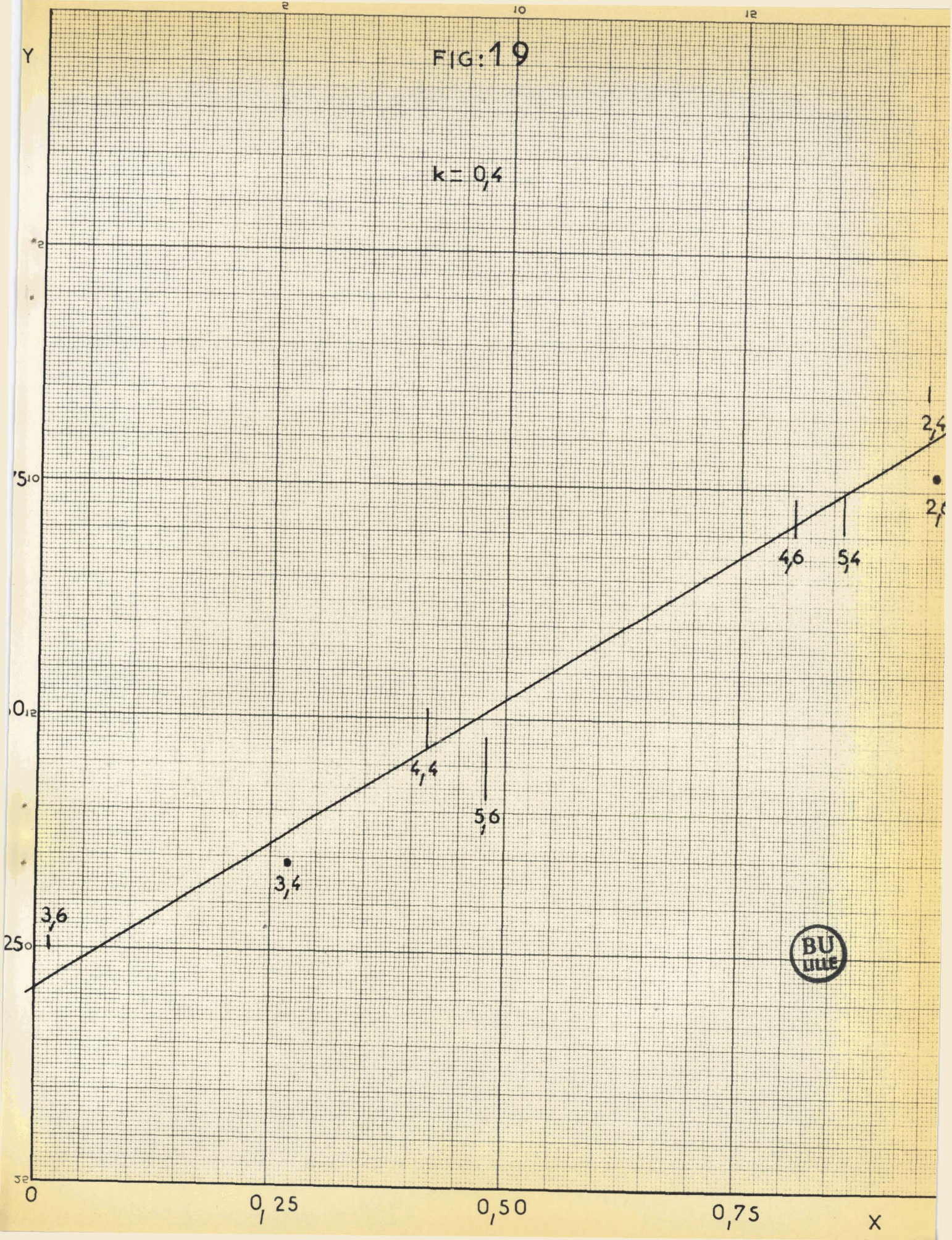
$k=0,3$



BU LILE

FIG:19

$k = 0,4$



On peut supposer qu'une diffusion parasite est venue surestimer les mesures pour la zone 222 à 333 ; ces mesures se font en effet avec un angle de diffusion assez petit . Pour 5,6 - 5,7 - 5,8 il y a tout lieu de croire que P_2 a été surévalué ; pour ces points ce facteur correctif est déjà trop important pour pouvoir être calculé avec les approximations faites.

A partir des quatre droites moyennes nous pourrons donc en déduire les termes A et O et les fréquences ν_0 et ν_H

k	A x 10 ³⁸	O x 10 ³⁸	ν_{AL} sec ⁻¹ mesuré	ν_{OL} sec ⁻¹ mesuré
0,1				
0,2	2,1	0,20	1,39x10 ¹²	4,61 x 10 ¹²
0,3	1,12	0,20	1,90x10 ¹²	4,61 x 10 ¹²
0,4	0,83	0,205	2,21x10 ¹²	4,55 x 10 ¹²
0,5	0,74	0,21	2,34x10 ¹²	4,53 x 10 ¹²

Nous pouvons alors comparer les valeurs des fréquences déterminées expérimentalement aux valeurs données par la théorie à partir des constantes atomiques.

On montre en effet (R.FOURET Etude de la dynamique d'un réseau rhomboédrique d'antimoine) que

$$\nu_{AL}^2 = \frac{3}{4n^2\mu} \left[\delta_1 + \delta_2 - \sqrt{(\delta_1 + \delta_2)^2 - 4\delta_1\delta_2 \sin^2 \frac{\pi a \cos \theta}{\lambda}} \right]$$

$$\nu_{OL}^2 = \frac{3}{4n^2\mu} \left[\delta_1 + \delta_2 + \sqrt{(\delta_1 + \delta_2)^2 - 4\delta_1\delta_2 \sin^2 \frac{\pi a \cos \theta}{\lambda}} \right]$$

k	ν_{AL} sec ⁻¹ mesuré	ν_{OL} sec ⁻¹ mesuré	ν_{AL} sec ⁻¹ calculé	ν_{OL} sec ⁻¹ calculé
0,1			0,648x10 ¹²	5,00 x 10 ¹²
0,2	1,39 x 10 ¹²	4,61x10 ¹²	1,268x10 ¹²	4,89 x 10 ¹²
0,3	1,90 x 10 ¹²	4,61x10 ¹²	1,80 x 10 ¹²	4,74 x 10 ¹²
0,4	2,21 x 10 ¹²	4,55x10 ¹²	2,185x10 ¹²	4,59 x 10 ¹²
0,5	2,34 x 10 ¹²	4,53x10 ¹²	2,33 x 10 ¹²	4,53 x 10 ¹²

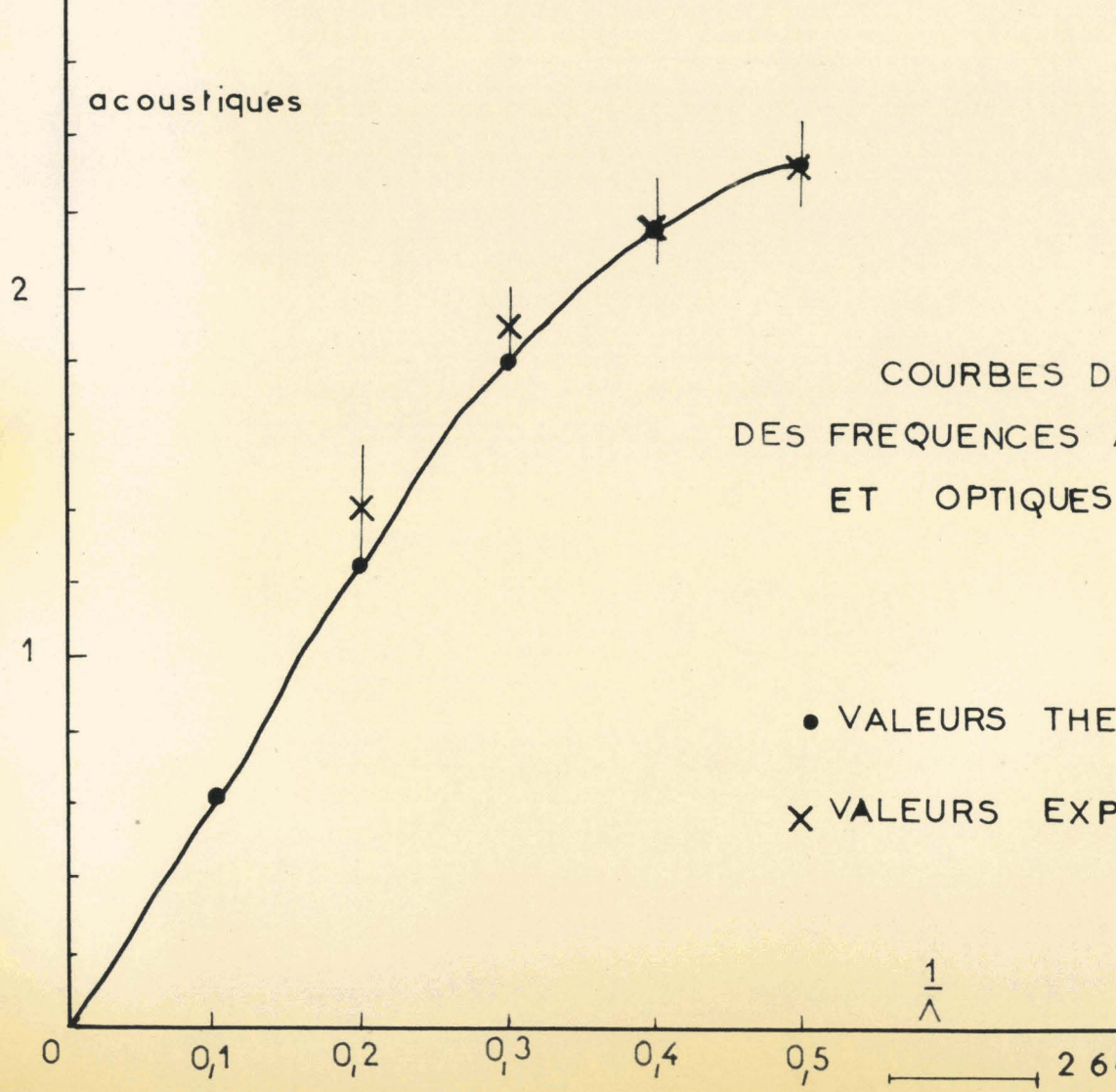
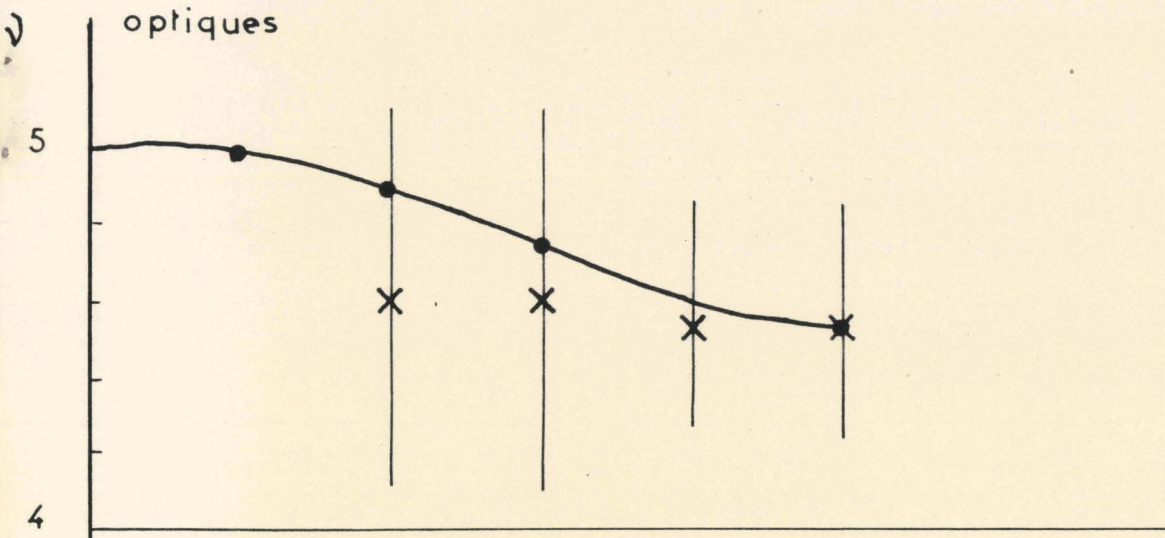
Les valeurs expérimentales ont été placées sur la courbe de dispersion obtenue à partir de la théorie ; chaque point a été affecté d'un domaine d'incertitude qui a été déterminé empiriquement à partir des droites moyennes $y = (A - O) x + o$

Si la précision est satisfaisante pour les fréquences acoustiques elle l'est beaucoup moins pour les fréquences optiques. Ceci peut s'expliquer les termes O sont nettement inférieurs aux termes A (pour $k = 0,2$

$\frac{A}{O} \approx 10$, $k = 0,4$ $k = 0,5$ $\frac{A}{O} \approx 4$) c'est à dire que la contribution des ondes optiques dans la diffusion est nettement moins importante que celle apportée par les ondes acoustiques.

FIG. 20

en 10^{12} sec^{-1}



COURBES DE DISPERSION
DES FREQUENCES ACOUSTIQUES
ET OPTIQUES

• VALEURS THEORIQUES
X VALEURS EXPERIMENTALES

$\frac{1}{\lambda}$

$2\ 666 \times 10 \text{ A}^{-1}$

CONCLUSION

Toute cette étude nous montre comment la diffusion des Rayons X constitue un moyen d'étude de la dynamique des cristaux. On a pu dire que les rayons X effectuent une sorte d'analyse harmonique de l'agitation thermique d'un cristal ; en effet sur les 6 N ondes élastiques qui parcourent notre cristal d'antimoine, nous avons pu déterminer les fréquences de celles qui se propagent suivant l'axe d'ordre 3

GMELINS (HANDBUCH) nous donne un certain nombre de valeurs de fréquences critiques trouvées à partir de méthodes diverses .

F.A. LINDEMANN (Phys.Z. 11-1910 - p.612)

$$2,3 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} - 2,10 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} - 2,9 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

Les valeurs indiquées ne sont que des valeurs moyennes correspondant à toutes les directions de propagation. On peut constater que les résultats déduits de toute cette étude s'y raccordent de façon satisfaisante . La comparaison ne pourra d'ailleurs se faire complètement que lorsque nous connaîtrons les fréquences des ondes transversales de l'axe d'ordre 3 et de celles se rattachant à l'axe d'ordre 2.

Je tiens à remercier ici :

Monsieur le Professeur ROIG qui m'a permis de faire ce travail, qu'il a toujours suivi avec intérêt ,

Monsieur FOURET à qui je dois cette initiation au travail de laboratoire.

Je remercie également Monsieur le Professeur PEREZ et Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui ont bien voulu faire partie du jury.

TABLEAU N° I

n+h	$\left \vec{x} \right $ en A^{-1}	Pgm	Pgv	Pc	mini.	P_2 max	Max. P_1	Min.
2,1	0,559 93	53,54	53,11	0,37				
2,2	0,586 59	11,45	8,76	0,39	0,35	0,42	8,02	7,95
2,3	0,613 25	5,63	4,92	0,40	0,26	0,30	4,26	4,22
2,4	0,633 92	4,15	4,00	0,415	0,23	0,25	3,355	3,335
2,5	0,666 58	3,75	3,64	0,435	0,21	0,24	2,99	2,96
2,6	0,693 24	4,095	3,925	0,45	0,30	0,32	3,175	3,155
2,7	0,719 91	5,96	5,46	0,46	0,47	0,52	4,53	4,48
2,8	0,746 57	11,05	9,83	0,48	0,78	0,91	8,57	8,44
2,9	0,773 23	34,35	31,92	0,495				
3,1	0,826 56	36,59	36,04	0,52				
3,2	0,853 22	8,50	6,67	0,535	0,51	0,80	5,625	5,335
3,3	0,879 89	4,08	3,33	0,54	0,31	0,48	2,48	2,31
3,4	0,906 55	2,62	2,51	0,55	0,22	0,33	1,74	1,63
3,5	0,933 21	2,09	2,04	0,56	0,20	0,26	1,28	1,22
3,6	0,959 87	2,01	1,995	0,57	0,18	0,23	1,245	1,195
3,7	0,986 54	1,87	1,77	0,58	0,21	0,24	0,98	0,95
3,8	1,013 20	2,45	2,11	0,585	0,23	0,27	1,295	1,255
3,9	1,039 86	5,38	5,24	0,59				
4,1	1,093 19	8,85	8,27	0,61				
4,2	1,119 85	5,34	5,04	0,62	0,66	1,10	3,76	3,32
4,3	1,146 52	4,12	4,01	0,625	0,58	0,93	2,805	2,455
4,4	1,173 18	3,685	3,62	0,63	0,54	0,74	2,45	2,25
4,5	1,199 84	4,03	4,00	0,64	0,65	0,67	2,71	2,69
4,6	1,226 51	5,17	5,03	0,64	0,88	1,06	3,51	3,33
4,7	1,253 17	7,24	6,62	0,65	1,44	1,71	4,53	5,26
4,8	1,279 83	13,21	11,82	0,66	2,69	3,04	8,47	8,12
4,9	1,306 50	40,26	39,85	0,665				
5,1	1,359 82	38,40	38,07	0,68				
5,2	1,386 48	13,56	12,35	0,685	3,13	3,38	8,53	8,28
5,3	1,413 15	7,40	7,14	0,69	1,78	2,05	4,67	4,40
5,4	1,439 81	5,18	5,05	0,695	1,16	1,36	3,19	2,99
5,5	1,466 48	4,045	3,97	0,705	0,89	0,94	2,375	2,325
5,6	1,493 14	3,55	3,50	0,71	0,82	1,10	1,97	1,69
5,7	1,519 80	3,78	3,74	0,715	0,95	1,43	2,07	1,59
5,8	1,546 47	3,87	3,71	0,72	1,20	1,94	1,79	1,05
5,9	1,573 13	6,29	6,14	0,725				



TABLEAU N° 1 bis

n+k	\overline{X} en A^{-1}	Pgm	Pgv	Pc	Pa
6,1	1,62645	4,54	4,27	0,735	3,535
6,2	1,65312	2,97	2,82	0,74	2,08
6,3	1,67978	2,78	2,76	0,745	2,015
6,4	1,70644	2,85	2,84	0,75	2,09
6,5	1,73311	3,14	3,14	0,75	2,39
6,6	1,75977	3,49	3,48	0,755	2,725
6,7	1,78643	3,65	3,43	0,76	2,67
6,8	1,81310	6,70	6,28	0,76	5,52
6,9	1,83976	17,22	16,97	0,77	16,20
7,1	1,89309	18,72	18,24	0,775	17,465
7,2	1,91975	8,87	8,37	0,78	7,59
7,3	1,94641	6,31	6,19	0,78	5,41
7,4	1,97308	5,24	5,19	0,78	4,41
7,5	1,99974	4,80	4,78	0,785	3,995
7,6	2,02640	4,64	4,60	0,79	3,81
7,7	2,05306	5,12	5,05	0,79	4,26
7,8	2,07973	6,59	6,37	0,795	5,575
7,9	2,10639	11,63	11,13	0,795	10,335

TABLEAU N° II

Zone	\bar{X} en A ⁻¹	pgm	zone	\bar{X} en A ⁻¹	pgm
444			675		
0,1	1,0681	4,02	0,1	1,6801	3,54
0,2	1,0711	3,40	0,2	1,6959	3,30
0,3	1,0765	4,28	0,3	1,7115	3,84
0,4	1,0833	6,69	0,4	1,7284	4,91
0,5	1,0923	7,55	0,5	1,7464	6,32
0,6	1,1021	5,54	0,6	1,7657	6,05
0,7	1,1157	3,48	0,7	1,7860	4,65
0,8	----	---	0,8	1,8069	3,84
0,9	----	---	0,9		3,94
453			684		
555			777		
0,1	1,3347	15,57	0,1	1,8666	-----
0,2	1,3369	6,55	0,2	1,8684	7,89
0,3	1,3412	4,23	0,3	1,8708	4,51
0,4	1,3470	3,76	0,4	1,8751	3,81
0,5	1,3542	3,74	0,5	1,8803	3,82
0,6	1,3628	3,78	0,6	1,8867	3,30
0,7	1,3736	4,52	0,7	1,8940	3,61
0,8	1,3850	6,64	0,8	1,9024	4,40
0,9	1,3985	16,16	0,9	1,9124	9,52
564			786		
666			786		
0,1	1,6016	3,70	0,1	1,9348	9,60
0,2	1,6036	3,48	0,2	1,9477	5,16
0,3	1,6070	4,46	0,3	1,9615	4,23
0,4	1,6117	5,91	0,4	1,9764	3,86
0,5	1,6177	6,96	0,5	1,9922	3,66
0,6	1,6251	5,68	0,6	2,0090	4,06
0,7	1,6338	4,42	0,7	2,0267	3,20
0,8	1,6438	3,63	0,8	2,0453	3,81
0,9	1,6550	3,88	0,9	2,0648	6,64
675			795		

BIBLIOGRAPHIE

LAVAL : Extrait Bull. Soc. Frse Minéralogie n°4 - 5 - 6 Tome LXII 1939

OLMER ; Thèse 1948

CURIEN : Thèse 1952

GUINIER : Théorie et technique de la radiocristallographie (1956)

CLARCK : Les Rayons X et leurs applications

FOURET : Etude de la dynamique d'un réseau thondoédrique d'antimoine
(à publier)