

UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

THÈSE DE 3^e CYCLE
MENTION PHYSIQUE DU SOLIDE

Influence de la température
sur la diffusion des rayons X
par l'hexaméthylènetétramine



Membres du Jury : M. ESCAIG Président
 M. FOURET Rapporteur
 M. BILLARD Examineur
 M. DÉPREZ Examineur

Présentée à Lille, le 12 Mars 1971

par

Liévin DEVOS

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOLLLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
M ^{le} MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M ^{me} EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales

M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de PHYSIQUE DU SOLIDE (Dynamique des Réseaux) de l'Université des Sciences et des Techniques de Lille dirigé par Monsieur le Professeur FOURET. Qu'il trouve ici ma plus grande gratitude pour ses nombreux encouragements et l'intérêt constant qu'il a porté au déroulement de mon travail.

Ma plus profonde reconnaissance va également à Monsieur DEPREZ auprès de qui j'ai toujours trouvé une aide sans limite pour résoudre mes difficultés tant expérimentales que théoriques:

Je remercie vivement Monsieur le Professeur ESCAIG qui a bien voulu accepter la présidence du jury ainsi que Monsieur le Professeur BILLARD qui a bien voulu en être membre.

Je remercie J. DI PERSIO qui a bien voulu se charger de l'étude par méthode de Lang du degré de perfection des cristaux de HMT.

Mes vifs remerciements vont également à tous les membres du laboratoire qui m'ont toujours apporté l'aide que je leur demandais, et en particulier J.C. DAMIEN qui a aimablement mis à ma disposition son programme de calcul de P_2 .

Je remercie Madame REMY et J.M. COLSON qui m'ont considérablement aidé pour l'exploitation de ce programme.

Je tiens à exprimer mes remerciements au personnel de l'U.E.R. dont l'aide n'a jamais fait défaut et en particulier à Monsieur RAFFAUD qui s'est chargé de faire les croquis et à Madame NAVREZ qui s'est acquittée de façon parfaite du travail de dactylographie.

.....

ERRATA

5e ligne

⑥ $v_{\frac{f}{\alpha}}^m = \frac{-\xi f}{\sqrt{\mu \frac{f}{\alpha}}} e^{i2\pi [vt - \vec{s} \cdot \vec{m}]}$ au lieu de $\frac{v_{\frac{f}{\alpha}}^m}{\sqrt{\mu \frac{f}{\alpha}}} = \dots$

⑦ $A_{c\alpha\beta}^{\uparrow} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} c_{\gamma}$

⑮ $P_1 = \frac{\langle I_1 \rangle}{2N' \varepsilon^2}$ au lieu de $P_1 = \frac{\langle I_1 \rangle}{2N'}$

⑰ égal à Γ du cas $p=1, q=2$

⑧ bas de page. $\sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{c}} \xi_c \xi'_c \xi''_c = \xi_1 \xi'_1 \xi''_1 F + [\xi_1 \xi'_6 \xi''_6 + \xi_6 \xi'_1 \xi''_6 + \xi_6 \xi'_6 \xi''_1]$
 $\sum_c f'_c \frac{c_2^2}{\rho^2} e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{c}} + [\xi_1 \xi'_5 \xi''_5 + \xi_5 \xi'_1 \xi''_5 + \xi_5 \xi'_5 \xi''_1] \sum_c f'_c \frac{c_3^2}{\rho^2} e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{c}} \dots$
 $[\xi_5 \xi'_5 \xi''_6 + \xi_5 \xi'_6 \xi''_6 + \xi_6 \xi'_5 \xi''_5] \sum_c f'_c \frac{c_2 c_3^2}{\rho^3} e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{c}} - \xi_6 \xi'_6 \xi''_6 \sum_c f'_c \frac{c_2^3}{\rho^3} e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{c}}$

⑤ $P_3 \neq \frac{X^6 |F|^2}{62(N')^2 \mu^3} [\Phi_{11111} + \dots + \Phi_{1155555}] + 4A^2 \phi_{555566}]$

avec $A = \left| \sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{c}} \frac{c_2 c_3^2}{\rho^3} \right|$

$P_3 \neq \dots + \frac{4}{N'} D_{555566} A^2]$

(35) $P_3 \neq \dots + 4A^2 (4\pi^2 \rho^2 \Omega^2)^3]$

① dem. ligne

$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial T} = -2\pi^2 X^2 [z^2 + \omega^2 \rho^2 \frac{1}{F} \text{trace}[G_R]]$

②

Une topographie correspondant à la réflexion (110)

①

$\frac{1}{I} \frac{dI}{d\ell} = -\frac{c}{|\vec{v}_g|} \mu_0 \left[1 + \frac{W_1}{W_0} \frac{2\xi}{1+\xi^2} \right]$

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I; Agitation thermique dans le cristal d'HMT et diffusion des rayons X	2
I - Réseaux direct et réciproque	2
II - Dynamique du cristal d'HMT	3
1) Coefficients de couplage	3
2) Ondes d'agitation thermique	5
III - Diffusion des rayons X	5
1) Intensité diffusée	5
2) Expression de P_1 pour l'HMT	8
3) Pouvoir diffusant d'ordre 2	9
4) Calcul approché de P_3	13
IV - Variation du pouvoir diffusant avec la température	19
1) Etude de P_1 , quand $\vec{\chi}$ est suivant un axe de symétrie	20
2) Cas du pouvoir diffusant d'ordre 2.	22
CHAPITRE II: Conditions expérimentales	23
I - Présentation du montage	23
1) L'ensemble de cryogénie	23
2) Rayons X	26
II - Réglage du cristal	29
III - Expression du pouvoir diffusant global moyen P_{gm} - Estimation de l'erreur expérimentale	31
1) Expression de P_{gm}	31
2) Erreurs aléatoires	31
3) Erreurs systématiques	32
CHAPITRE III: Résultats expérimentaux	36
I - Rappel des résultats obtenus à 295°K	36
II - Mesures à la température de l'azote liquide	40
1) Recherche des meilleures conditions de mesure	40
2) Résultat des mesures $\vec{\chi}$ suivant 4	41
3) Résultat des mesures pour $\vec{\chi}$ suivant l'axe d'ordre 3	44
III - Mesures à des températures intermédiaires	46
CHAPITRE IV: Influence d'un gradient thermique sur l'intensité de la raie 200	48
I - Introduction	48
II - Théorie de Perring et Polder	49
1) Rappel de la théorie dynamique	49
2) Cristaux légèrement déformés	52
III - Application au cristal d'HMT	56
CONCLUSION	59

INTRODUCTION

A partir de données expérimentales telles que les constantes élastiques, l'énergie du réseau etc Déprez [1] a établi un modèle du champ de forces intermoléculaires du cristal d'hexa méthylènetétramine.

L'étude de la diffusion des rayons X par ce cristal s'interprète bien par ce modèle tant que le module du vecteur de diffusion n'est pas trop grand ($|\vec{X}| < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ environ).

Le calcul du pouvoir diffusant du second ordre P_2 , fait par une méthode d'approximation, se trouvait parmi les causes possibles de ce désaccord.

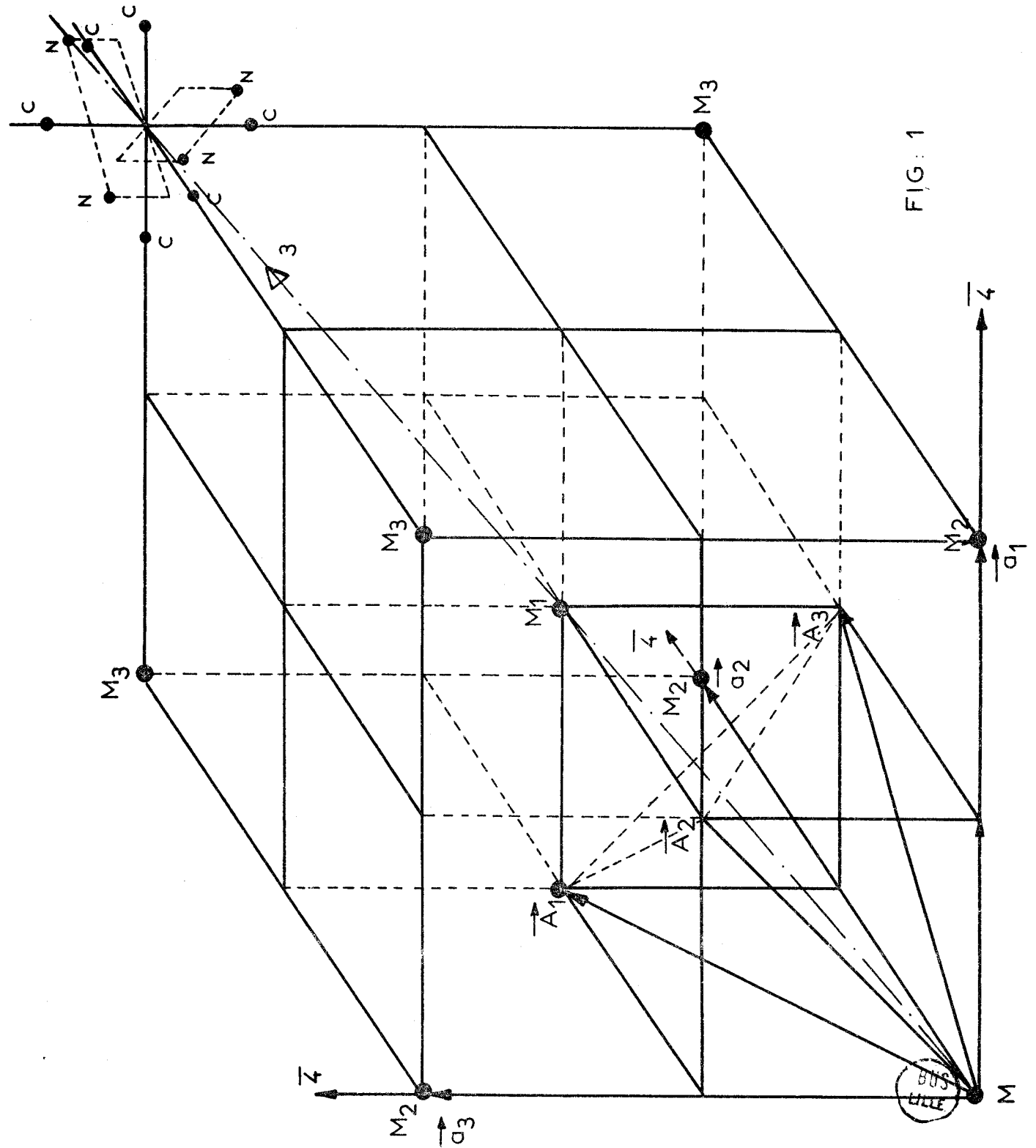
Après avoir affiné le modèle proposé par Déprez, Damien [2] a procédé à un calcul de P_2 plus rigoureux, nécessitant l'emploi d'un ordinateur. Bien que ses résultats mettent en évidence une différence avec le calcul approché de P_2 , il reste un écart non interprété.

D'autres causes sont alors à examiner comme, par exemple, une mauvaise évaluation du pouvoir diffusant Compton, une valeur non négligeable des pouvoirs diffusants d'ordre supérieur à 2, une insuffisance de l'hypothèse harmonique.

Nous avons alors entrepris des mesures de diffusion en basse température (azote liquide) de manière à connaître l'évolution de l'écart qui en résulte. Le pouvoir diffusant Compton est indépendant de la température. Suivant que l'écart reste identique ou diminue, on peut espérer faire la part de chacune des causes envisagées.

Une autre partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'intensité de la réflexion 200 en fonction du gradient thermique appliqué au cristal. Les variations observées s'interprètent bien par la théorie dynamique appliquée au cas des cristaux légèrement déformés de Penning et Polder [3].

FIG: 1



CHAPITRE - 1 -

AGITATION THERMIQUE DANS LE CRISTAL D'HEXAMETHYLENETETRAMINE
ET DIFFUSION DES RAYONS X

1 - RESEAUX DIRECT ET RECIPROQUE

Le réseau cristallin de l'hexaméthylènetétramine (HMT dans la suite) possède le groupe spatial $I\bar{4}3m$. Il peut donc être décrit par une maille élémentaire cubique à deux molécules par maille (figure 1) ou par une maille primitive rhomboédrique de vecteurs de base : $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$. Nous avons utilisé les valeurs suivantes du paramètre de la maille cubique (Becka et Cruickshank [4])

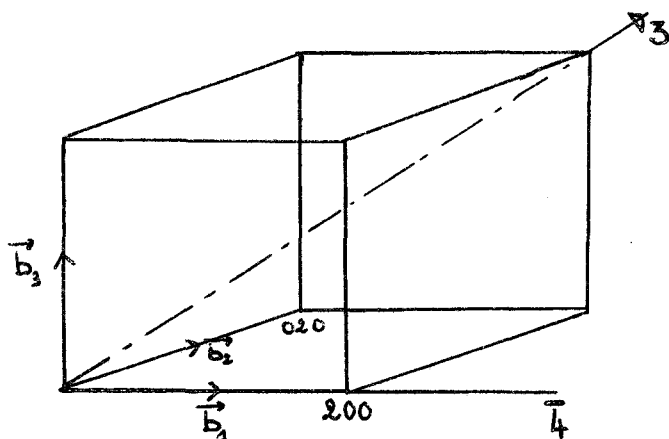
$$\begin{aligned} a &= 7,02 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad T = 293^\circ \text{ K} \\ &= 6,93 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad T = 100^\circ \text{ K} \\ &= 6,91 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad T = 34^\circ \text{ K} \end{aligned}$$

et nous avons fait une interpolation graphique pour déterminer a aux autres températures d'étude.

La molécule est formée de 6 atomes de carbone, 4 atomes d'azote et 12 d'hydrogène. Hormis les hydrogènes, ils sont représentés sur la figure 1 pour l'une des molécules seulement. Deux atomes d'hydrogène complètent les liaisons tétraédriques de chaque atome de carbone.

Le réseau réciproque a pour vecteurs de base : \vec{b}_1, \vec{b}_2 et \vec{b}_3 , liés à ceux du réseau direct par :

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{V}$$



où V est le volume de la maille directe. \vec{b}_2 et \vec{b}_3 s'obtiennent par permutations circulaires sur les indices. Pour l'HMT, ce réseau est descriptible par une maille cubique à faces centrées d'arête $\frac{2}{a}$ (figure 2).

Figure 2

II - DYNAMIQUE DU CRISTAL D'HMT

Le formalisme de la dynamique des cristaux formés de molécules rigides a été développé par Ancelme et Profireva [5] puis par Hahn et Biem [6]. Les rappels de son application à l'HMT qui suivent sont tirés de Déprez [1].

1 - COEFFICIENTS DE COUPLAGE

Soit Ox_α ($\alpha = 1, 2$ ou 3) un système d'axes dont les vecteurs de base sont orthonormés. Nous supposons que le cristal est formé de molécules dont les axes principaux d'inertie sont parallèles à Ox_α , dans leur position moyenne. Ces molécules effectuent des déplacements :

- de translation : composantes $u_{j\alpha}^m$
- de rotation : composantes $\theta_{j\alpha}^m$

On généralise la notation en écrivant :

$$v_{f\alpha}^m = u_{j\alpha}^m \quad \text{si } f \leq g \quad (\text{Alors } j = f)$$

$$v_{f\alpha}^m = \theta_{j\alpha}^m \quad \text{si } g < f \leq 2g \quad (\text{Alors } j = f - g)$$

g = nombre de molécules dans la maille.

L'indice m correspond au vecteur \vec{m} qui repère l'origine d'une maille par rapport à l'origine O , j au vecteur \vec{j} qui repère le centre de gravité G d'une molécule dans la maille. On aura à repérer un atome dans la molécule, par rapport à G , par un vecteur \vec{c} . Les indices p, h, β, d seront équivalents à m, f, α et c .

La dynamique d'un cristal est connue dès qu'on connaît l'expression de l'énergie potentielle Φ des molécules en fonction de leurs déplacements ($v_{f\alpha}^m$). Le développement de Φ en série, limité au second ordre (hypothèse harmonique) s'écrit :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{mf\alpha} \sum_{ph\beta} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v_{f\alpha}^m \partial v_{h\beta}^p} \right]_0 v_{f\alpha}^m v_{h\beta}^p$$

L'indice zéro signifiant que la valeur des fonctions est prise pour $v_{f\alpha}^m \equiv 0$.

Le terme d'ordre 1 est nul (stabilité de l'équilibre).

Les coefficients de couplage se définissent par :

$$\Phi_{\alpha}^m \Phi_{\beta}^p \approx \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v_{\alpha}^m \partial v_{\beta}^p} \right]_0$$

et peuvent s'exprimer en fonction d'un nombre réduit d'entre eux. Pour l'HMT, où $g = 1$, les coefficients de couplage entre une molécule et ses premières et secondes voisines se déduisent de ceux contenus dans les tableaux suivants :

- Molécule origine :

$$\Phi_{00} = \begin{array}{c|c} \begin{array}{ccc} \text{f et h} \leq g & & \\ \hline A_0 & 0 & 0 \\ 0 & A_0 & 0 \\ 0 & 0 & A_0 \end{array} & \begin{array}{ccc} \text{f} \leq g \quad \text{h} > g & & \\ \hline & & 0 \end{array} \\ \hline \begin{array}{ccc} & & \\ & 0 & \\ & & \end{array} & \begin{array}{ccc} \alpha_0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_0 \end{array} \\ \hline \text{f} > g \quad \text{h} \leq g & \text{f et h} > g \end{array}$$

- Molécule première voisine :

$$\Psi_{0 \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)} = \begin{bmatrix} A_1 & B_1 & B_1 & 0 & b_1 & -b_1 \\ B_1 & A_1 & B_1 & -b_1 & 0 & b_1 \\ B_1 & B_1 & A_1 & b_1 & -b_1 & 0 \\ 0 & b'_1 & -b'_1 & \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 \\ -b'_1 & 0 & b'_1 & \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 \\ b'_1 & -b'_1 & 0 & \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 \end{bmatrix}$$

- Molécule seconde voisine :

$$\Psi_{0(100)} = \begin{bmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & 0 & a_2 & b_2 \\ 0 & 0 & B_2 & 0 & -b_2 & -a_2 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & b_2 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & -b_2 & -a_2 & 0 & 0 & \beta_2 \end{bmatrix}$$

Les relations d'invariance entraînent les relations :

$$A_0 + 8 A_1 + 2 A_2 + 4 B_2 = 0$$

$$\alpha_0 + 8 \alpha_1 + 2 \alpha_2 + 4 \beta_2 = 4 (b_1 + b'_1 + b_2) a$$

2 - ONDES D'AGITATION THERMIQUE

Si on écrit :

$$\frac{\frac{m}{v} \xi_{\alpha}^f}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f}} = \frac{\xi_{\alpha}^f}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f}} e^{i2\pi [\nu t - \vec{S} \cdot \vec{m}]}$$

où $\mu_{\alpha}^f = \mu^j$, masse de la molécule j si $f \leq g$

$\mu_{\alpha}^f = I_{\alpha}^j$, moment d'inertie principal de la molécule j si $f > g$

on montre que, pour une valeur de \vec{S} , il existe en général 6g valeurs ν_r de ν pour un cristal moléculaire. Elles s'obtiennent par la résolution de :

$$(1) (\gamma' - \omega^2 E) \xi = 0$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

ξ = matrice colonne de 6g éléments ξ_{α}^f

E = matrice unité d'ordre 6g

γ' = matrice carrée d'ordre 6g, d'éléments $\gamma'_{\alpha\beta}^{fh}$ avec

$$\gamma'_{\alpha\beta}^{fh} = \sum_{\vec{p}} \frac{\Phi_{\alpha\beta}^{m p f h}}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{m} - \vec{p})}$$

Les ξ_{α}^f vérifient la condition d'orthonormalisation :

$$\sum_{f\alpha} \xi_{\alpha}^f(\vec{S}_r) \xi_{\alpha}^{f*}(\vec{S}_{r'}) = \delta_{rr'}$$

III - DIFFUSION DES RAYONS X

1 - INTENSITE DIFFUSEE

f_c^j étant le facteur de diffusion de l'atome c dans la molécule j, l'amplitude de l'onde diffusée à l'instant t par cet atome est par définition :

$$e f_c^j e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_{jc}^m)}$$

\vec{u}_{jc}^m = déplacement de l'atome c par rapport à sa position de repos.

e = amplitude de l'onde diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions.

L'intensité mesurable correspondante est une intensité moyenne :

$$\langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{mjc} \sum_{pkd} f_c^j e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c})} f_d^k e^{-i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{k} + \vec{d})} e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p})} \langle e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{u}_{jc}^m - \vec{u}_{kd}^p)} \rangle$$

$\langle e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{u}_{jc}^m - \vec{u}_{kd}^p)} \rangle$ représente la moyenne sur un ensemble canonique décrit par l'hamiltonien du cristal.

L'intensité moyenne s'écrit :

$$(2) \quad \langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{mjc} \sum_{pkd} f_c^j e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c})} f_d^k e^{-i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{k} + \vec{d})} e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p})} \times \dots$$

$$\dots e^{-\frac{2\pi^2 X^2}{N' \mu} \sum_{\vec{S}, r} \left[\xi_{c(\vec{S}, r)}^j \xi_{d(\vec{S}, r)}^{k*} e^{-i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{m} - \vec{p})} + \xi_{c(\vec{S}, r)}^{j*} \xi_{d(\vec{S}, r)}^k e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{m} - \vec{p})} \right] \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}}$$

N' = nombre de mailles éclairées

$$E(\vec{S}, r) = \hbar \omega_{(\vec{S}, r)} \left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

Il apparaît deux quantités $\xi_{c(\vec{S}, r)}^j$ et f_c^j que nous explicitons :

$$(3) \quad \xi_c^j = \frac{\sqrt{\mu}}{|\vec{X}|} \sum_{\alpha} X_{\alpha} \left[\frac{\xi_{\alpha(\vec{S}, r)}^j}{\sqrt{\mu^j}} + \sum_{\beta \gamma} \frac{\epsilon_{\alpha \beta \gamma}}{\sqrt{\mu_{\beta}^j + g}} \xi_{\beta(\vec{S}, r)}^{j+g} c_{\gamma} \right]$$

μ = masse de la maille

μ^j = masse de la molécule j

$$\mu_{\beta}^{j+g} = \mu_{\beta}^j$$

$\epsilon_{\alpha \beta \gamma}$ = tenseur totalement antisymétrique valant 1 si (α, β, γ) est une permutation paire de (1, 2, 3).

f_c^j est le facteur de diffusion atomique corrigé du facteur de Debye - Waller :

$$f_c^j = f_c^j e^{-B_c^j(\vec{X})}$$

avec :

$$(4) \quad B_c^j = \frac{2\pi^2 X^2}{N' \mu} \sum_{\vec{S}, r} \left| \xi_{c(\vec{S}, r)}^j \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

B_c^j s'exprime en fonction des valeurs quadratiques moyennes des déplacements moléculaires :

$$T^j = (\overline{u_\alpha^j u_\beta^j})$$

$$T_R^j = (2 \overline{u_\alpha^j \theta_\beta^j})$$

$$R^j = (\overline{\theta_\alpha^j \theta_\beta^j})$$

par :

$$(5) \quad B_c^j(\vec{X}) = 2\pi^2 X^2 \left[\vec{\ell} T^j \vec{\ell} + \vec{\ell} T_R^j A_c^j \vec{\ell} + \vec{\ell} A_c^j R^j A_c^j \vec{\ell} \right]$$

$\vec{\ell}$ est une matrice colonne représentant le vecteur unitaire porté par \vec{X} .

En remplaçant la dernière exponentielle de (2) par son développement en série, $\langle I \rangle$ devient :

$$\langle I \rangle = \langle I_0 \rangle + \langle I_1 \rangle + \langle I_2 \rangle + \langle I_3 \rangle + \dots$$

$\langle I_0 \rangle$ donne l'intensité des raies de diffraction compte tenu de l'agitation thermique. $\langle I_1 \rangle$, $\langle I_2 \rangle$, etc ... représentent la diffusion du premier, second ordre, etc....

On définit les pouvoirs diffusants d'ordre 1, 2, 3 etc: ... comme le rapport de $\langle I_1 \rangle$, $\langle I_2 \rangle$, $\langle I_3 \rangle$, etc ... à l'intensité diffusée par le même nombre d'électrons libres que celui contenu dans le volume éclairé du cristal. On obtient ainsi :

$$(6) \quad P_1 = \frac{\langle I_1 \rangle}{Z N'} = \frac{X^2}{Z \mu} \sum_r \left| \sum_c f_c^j e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{r} + \vec{c})} \xi_{c(\vec{S},r)}^j \right|^2 \frac{E(\vec{S},r)}{\nu^2(\vec{S},r)}$$

avec $\vec{X} - \vec{S} = \vec{N}$.

$$(7) \quad P_2 = \frac{X^4}{2 N' Z \mu^2} \sum_{\vec{S},r} \sum_{\vec{S}',r'} \left| \sum_c f_c^j e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{r} + \vec{c})} \xi_{c(\vec{S},r)}^j \xi_{c(\vec{S}',r')}^j \right|^2 \frac{E(\vec{S},r) E(\vec{S}',r')}{\nu^2(\vec{S},r) \nu^2(\vec{S}',r')}$$

avec :

$$(8) \quad \vec{X} - \vec{S} - \vec{S}' = \vec{N}$$

$$(9) \quad P_3 = \frac{X^6}{6 Z N'^2 \mu^3} \sum_{\vec{S},r} \sum_{\vec{S}',r'} \sum_{\vec{S}'',r''} \left| \sum_c f_c^j e^{i2\pi \vec{X} \cdot (\vec{r} + \vec{c})} \xi_{c(\vec{S},r)}^j \xi_{c(\vec{S}',r')}^j \xi_{c(\vec{S}'',r'')}^j \right|^2 \times \dots$$

$$\dots \frac{E(\vec{S},r) E(\vec{S}',r') E(\vec{S}'',r'')}{\nu^2(\vec{S},r) \nu^2(\vec{S}',r') \nu^2(\vec{S}'',r'')}$$

avec :

$$(10) \quad \vec{X} - \vec{S} - \vec{S}' - \vec{S}'' = \vec{N}$$

2 - EXPRESSION DE P₁ POUR L'HMT

Dans le cas de l'HMT où l'on n'a qu'une molécule par maille, on peut choisir $\vec{j} = 0$.

D'autre part $\mu^j = \mu$ et $\rho_{\alpha}^j = 1 = \mu \rho^{\alpha}$, d'où

$$(11) \quad P_1 = \frac{X^2}{Z \mu} \sum_r \left| \sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \xi_c \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v^2(\vec{S}, r)}$$

L'expression (3) devient :

$$(12) \quad \xi_c = \tilde{\rho} \xi^j + \frac{1}{\rho} \tilde{\rho} A_c \xi^j + g$$

où l'on a défini A_c :

$$(A_c)_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} c_{\gamma}$$

Lorsque \vec{X} est suivant $\bar{4}$ ou $\bar{3}$, les quantités :

$$\frac{1}{\rho} \sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \tilde{\rho} A_c \xi^j + g$$

que l'on voit apparaître en portant (12) dans (11) sont nulles (cf § III - 4). Dans chacune de ces deux positions de \vec{X} , n'interviennent que les ondes longitudinales pour lesquelles $\tilde{\rho} \xi^j = \xi^j_1(\vec{S}, r)$. De plus, elles sont découplées, donc $\xi^j_1 = 1$ et :

$$(13) \quad P_{1\bar{4}} = \frac{X^2 |F|^2}{Z \mu} \frac{E(v'A)}{(v'A)^2}$$

avec

$$F = \sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}}$$

$$(14) \quad v'A^2 = - \frac{1}{4\pi^2 \mu} \left[8 A_1 (1 - \cos x) + 2 A_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

et $x = \pi S a$.

De même pour \vec{X} suivant $\bar{3}$:

$$(15) \quad P_{1\bar{3}} = \frac{X^2 |F|^2}{Z \mu} \frac{E(v''A)}{(v''A)^2}$$

avec

$$(16) \quad v'' A^2 = \frac{1}{4\pi^2 \mu} \left[8A_1 (1 - \cos^3 x) + 16 B_1 \sin^2 x \cos x + 2 (A_2 + 2 B_2) (1 - \cos 2x) \right]$$

3) POUVOIR DIFFUSANT D'ORDRE 2

Pour calculer P_2 , nous avons utilisé le programme de calcul sur ordinateur mis au point par DAMIEN [2]. D'autre part, nous étendrons au cas de P_3 , la méthode de calcul approché de P_2 exposée dans [2]. C'est pourquoi nous en présentons brièvement les principaux résultats.

On part de l'expression (7) de P_2 , où $\vec{j} = 0$:

$$P_2 = \frac{X^2}{2N' Z \mu^2} \sum_{\substack{\vec{S}, \vec{S}' \\ r, r'}} \left| \sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \xi_c \xi'_c \right|^2 \frac{E \cdot E'}{\rho^2 \nu'^2}$$

où ξ'_c est mis pour $\xi_c(\vec{S}, r')$
 E' pour $E(\vec{S}, r')$
 ν' pour $\nu(\vec{S}, r')$

On montre qu'en posant :

$$(17) \quad F = \sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}}$$

$$(18) \quad F_R = \frac{1}{\rho} \sum_c \tilde{\ell} A_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \quad \text{avec } \rho = \text{rayon de giration de la molécule.}$$

$$(19) \quad G_R = \frac{1}{\rho^2} \sum_c (\tilde{A}_c \ell) (\tilde{\ell} A_c) f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}}$$

on met P_2 sous la forme :

$$P_2 = \frac{X^2 |F|^2}{2N' Z \mu^2} \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} a_{\alpha \beta} a_{\gamma \delta}^* \left(\sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \varphi_{\alpha \gamma} \varphi'_{\beta \delta} \right)$$

où $a_{\alpha \beta}$ est un élément de la matrice a définie par :

$$(20) \quad a = \begin{pmatrix} (\ell \tilde{\ell}) & \frac{1}{F} (\ell \tilde{F}_R) \\ \frac{1}{F} (F_R \tilde{\ell}) & \frac{1}{F} G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{L} & \mathcal{L} R \\ \tilde{\mathcal{L}} R & R \end{pmatrix}$$

$$\text{et où } \varphi_{\alpha\gamma} = \sum_r \xi_{\alpha} \xi_{\gamma}^* \frac{E}{\rho^2}$$

On peut encore écrire P_2 de façon plus condensée :

$$(21) \quad P_2 = \frac{X^2 |F|^2}{2 N' Z \mu^2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

Les indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ varient de 1 à 6. ξ_1, ξ_2, ξ_3 sont des composantes de translation, ξ_4, ξ_5, ξ_6 des composantes de rotation.

On remarque que les quantités $\varphi_{\alpha\beta}$ apparaissent dans l'expression du facteur de Debye - Waller et qu'il est intéressant d'essayer d'exprimer P_2 en fonction de ce facteur qu'on détermine expérimentalement dans l'étude de la structure. On a :

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{\mathfrak{S}} \varphi_{\alpha\beta} = 4 \pi^2 N' \mu (\overline{u_{\alpha} u_{\beta}}) = 4 \pi^2 N' \mu t^2 \delta_{\alpha\beta} & \text{si } \alpha \text{ et } \beta \leq 3 \\ \sum_{\mathfrak{S}} \varphi_{\alpha\beta} = 4 \pi^2 N' \mu \rho (2 \overline{u_{\alpha} \theta_{\beta}}) = 0 & \text{si } \alpha \leq 3 \text{ et } \beta > 3 \text{ ou} \\ & \alpha > 3 \text{ et } \beta \leq 3 \\ \sum_{\mathfrak{S}} \varphi_{\alpha\beta} = 4 \pi^2 N' \mu \rho^2 (\overline{\theta_{\alpha} \theta_{\beta}}) = 4 \pi^2 N' \mu \rho^2 \Omega^2 \delta_{\alpha\beta} & \text{si } \alpha \text{ et } \beta > 3 \end{array} \right.$$

$\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker. Les derniers membres ne sont valables que pour l'HMT.

On va exprimer les quantités :

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left[\sum_{\mathfrak{S}} \varphi_{\alpha\beta} \right] \left[\sum_{\mathfrak{S}'} \varphi'_{\gamma\delta} \right] \quad (\mathfrak{S} \text{ et } \mathfrak{S}' \text{ indépendants})$$

en fonction des

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\mathfrak{S}\mathfrak{S}'} \varphi_{\alpha\beta}(\mathfrak{S}) \varphi'_{\gamma\delta}(\mathfrak{S}') \quad (\mathfrak{S} + \mathfrak{S}' = \Delta\mathfrak{S} = \vec{X} - \vec{N})$$

On regroupe dans $D_{\alpha\beta\gamma\delta}$ qui contient N'^2 termes $\varphi_{\alpha\gamma}$, ceux pour lesquels la condition (8) est remplie :

$$(23) \quad D_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\Delta\mathfrak{S}} \left[\sum_{\mathfrak{S}} \varphi_{\alpha\beta}(\mathfrak{S}) \varphi'_{\gamma\delta}(\Delta\mathfrak{S} - \mathfrak{S}) \right]$$

On reconnaît dans le crochet une forme de la quantité $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\Delta\mathfrak{S})$ qui contient N' termes.

D'où :

$$(24) \quad D_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\Delta\mathfrak{S}} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\Delta\mathfrak{S})$$

On introduit une valeur moyenne de $\Psi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\Delta\vec{S})$:

$$\overline{\Psi}_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{N'} \sum_{\Delta\vec{S}} \Psi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\Delta\vec{S})$$

d'où :

$$\overline{\Psi}_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{N'} D_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

Le problème est maintenant de relier $\Psi(\Delta\vec{S})$ à $\overline{\Psi}$ et là commence l'approximation.

On suppose que $\Psi(\Delta\vec{S})$ varie surtout à cause de ν . Un cas où la fréquence varie peu est le cas des ondes optiques de libration. Alors les indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont tous supérieurs à 3. On écrit que :

$$(25) \quad \Psi^R(\Delta\vec{S}) = \overline{\Phi^R} \quad \text{et}$$

$$P_2^R \neq \frac{X^4 |F|^2}{2 N'^2 Z \mu^2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} D^R_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

Les quantités $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$ et $D^R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont connues quand est connue la structure: D'où P_2^R .

L'autre cas à considérer est celui des acoustiques de translation des molécules, dont on donne une expression analytique approchée de la courbe de dispersion de fréquences :

$$\nu_r = \frac{2 V_r S_M}{\pi} \sin \frac{\pi}{2} \frac{S}{S_M}$$

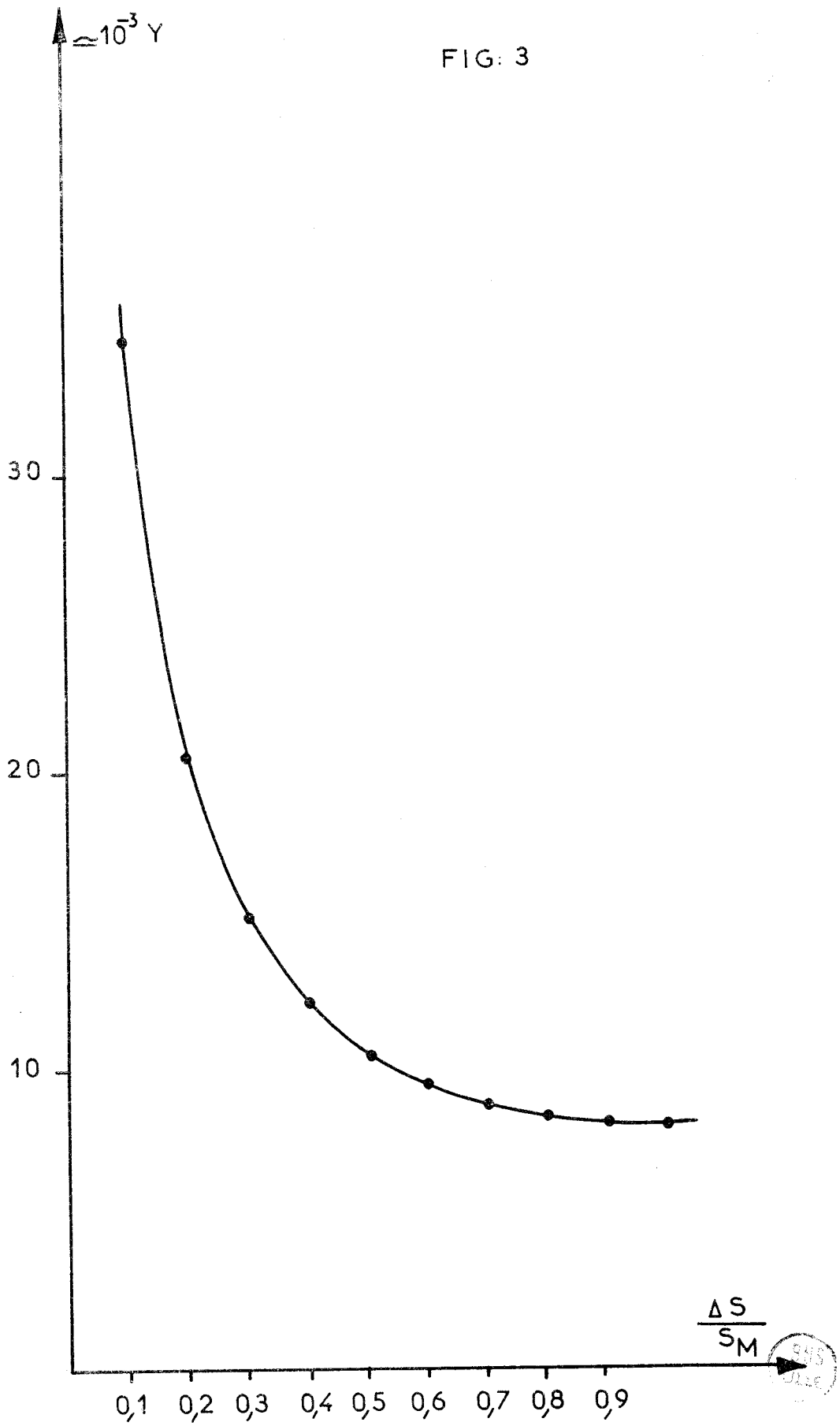
où la pente à l'origine est égale à la vitesse V_r des ondes longues du mode r . S est le module du vecteur d'onde fondamental \vec{S} ; \vec{S}_M le vecteur d'onde en limite de zone de Brillouin.

Le calcul de $\overline{\Psi}$ fait intervenir des termes :

$$(26) \quad Y = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \frac{\pi^4}{16 S_M^2 S_M'^2 \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{S}{S_M} \right) \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{S'}{S_M'} \right)}$$

en supposant que la courbe de dispersion de fréquences ne dépend pas de la direction de \vec{S} . Le calcul numérique de Y montre que cette quantité varie avec ΔS comme l'indique la courbe de la figure (3).

FIG. 3



On évalue ensuite :

$$\bar{Y} = \frac{1}{N'} \sum_{\Delta \vec{S}} Y(\Delta \vec{S})$$

Les $\Delta \vec{S}$ à considérer sont les vecteurs d'onde fondamentaux de la première zone de Brillouin dont les affixes ont une densité uniforme et très grande. En passant alors de la sommation à l'intégrale on obtient :

$$\bar{Y} = \frac{1}{v} \int_V 4 \pi r^2 Y(r) dr$$

où v est le volume de la première zone et $r = \Delta S = |\Delta \vec{S}|$.

Mais (cf Ch I, § III - 4) $Y(r)$ se comporte comme $\frac{\pi^2}{8r}$ quand $r \rightarrow 0$. On peut donc penser que

$$Y \# Y(\vec{S}_M) = \text{valeur de } Y \text{ pour } \Delta \vec{S} = \vec{S}_M$$

De même :

$$\bar{\Psi}_{\alpha\beta\gamma\delta}^T \# \Psi^T(\vec{S}_M) \text{ et}$$

$$P_2^T(\vec{S}_M) \# \frac{X^4 |F|^2}{2 N'^2 Z \mu^2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} D_{\alpha\gamma\beta\delta}^T$$

On obtiendra $P_2^T(\vec{X})$ par :

$$(27) \quad P_2^T(\vec{X}) = \frac{Y(\vec{X})}{Y(\vec{S}_M)} P_2^T(\vec{S}_M)$$

Compte tenu des relations (20) et (22) on arrive à :

$$(28) \quad P_{2\bar{4}} \# \frac{X^4 |F|^2}{2 Z} \left[(4 \pi^2 t^2)^2 \frac{Y(\vec{X})}{Y(\vec{S}_M)} + 2 (R^2 + I^2) (4 \pi^2 \rho^2 \Omega^2)^2 \right]$$

et pour \vec{X} suivant l'axe d'ordre 3 :

$$(29) \quad P_{2_3} \# \frac{X^4 |F|^2}{2 Z} \left[(4 \pi^2 t^2) \frac{Y(\vec{X})}{Y(\vec{S}_M)} + 2 (g^2 + b^2) (4 \pi^2 \rho^2 \Omega^2)^2 \right]$$

avec :

$$\text{pour } \vec{X} \text{ suivant } \bar{4} : R = \frac{G_{R22}}{F} = \frac{G_{R33}}{F} = \text{réel et } iI = \frac{G_{R23}}{F} = \frac{G_{R32}}{F}$$

$$\text{pour } \vec{X} \text{ suivant } 3 : g + ib = \frac{G_{R22}}{F} = \frac{G_{R33}}{F}$$

Comme nous l'avons dit, nous allons étendre cette méthode qui relie P_2 au facteur de Debye - Waller au cas de P_3 dans le paragraphe suivant.

4 - CALCUL APPROCHE DE P_3

Soit à calculer :

$$P_3 = \frac{X^6}{6Z N^{1/2} \rho^3} \sum_{\substack{\vec{e}, \vec{e}', \vec{e}'' \\ r, r', r''}} \left| \sum_c f_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \xi_c \xi'_c \xi''_c \right|^2 \frac{E \cdot E' \cdot E''}{v^2 v'^2 v''^2}$$

Etudions tout d'abord l'influence de la structure de la molécule sur la quantité :

$$(30) \quad \sum_c f_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \xi_c \xi'_c \xi''_c$$

Les termes seront exprimés dans le système d'axes habituel pour \vec{X} suivant $\bar{4}$. Pour \vec{X} suivant l'axe d'ordre 3 nous ferons le changement d'axes défini par :

$$\vec{e}'_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{e}'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{3}} (-\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + 2\vec{e}_3)$$

$$\vec{e}'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1 - \vec{e}_2)$$

$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$: base habituelle ($\bar{4}$)

$\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3$: base pour axe 3 (cf figure 4).

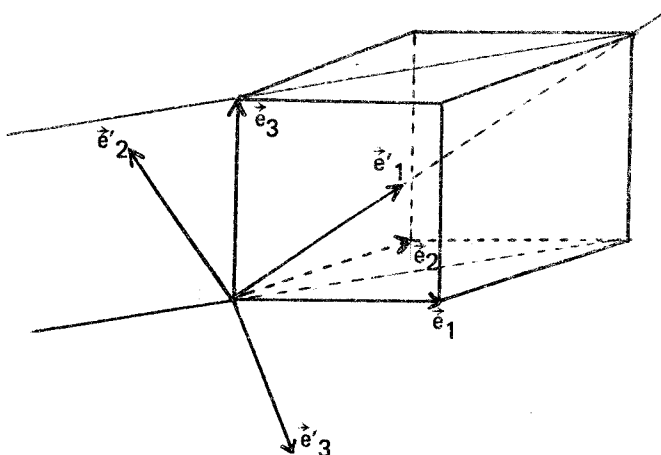


Figure 4

Nous utiliserons les mêmes symboles (par exemple : ℓ) pour les deux cas, étant sous-entendu que les bases ne seront pas les mêmes.

On a alors :

$$\vec{\ell} = (1, 0, 0) \text{ et}$$

$$\xi_c = \left[\xi_1 + \frac{c_3}{\rho} \xi_5 - \frac{c_2}{\rho} \xi_6 \right]$$

Par le produit : $\xi_c \xi'_c \xi''_c$ vont apparaître des quantités :

$$\Gamma = \sum_c f_c e^{i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{c}} c_2^p c_3^q$$

où c_2 et c_3 sont les composantes 2 et 3 du vecteur \vec{c} , p et q des entiers. Certains Γ seront nuls, avant de chercher dans quelles circonstances cela se produit, il nous faut établir une propriété du facteur de Debye - Waller, à savoir que, dans le cas de l'H.M.T, il est le même pour les atomes se déduisant par une opération de symétrie laissant \vec{X} invariant.

On a (expression (5)) :

$$B_c = 2 \pi^2 X^2 [\vec{\ell} \cdot T \vec{\ell} + \vec{\ell} \cdot A_c R A_c \vec{\ell}]$$

De plus (relations (22)) $T = t^2 E$ et $R = \Omega^2 E$ où t^2 et Ω^2 sont des scalaires et E la matrice unité.

$$B_c = 2 \pi^2 X^2 [t^2 + \Omega^2 \vec{\ell} \cdot A_c A_c \vec{\ell}]$$

$\vec{\ell} \cdot A_c$ est une matrice ligne représentant le produit vectoriel $\vec{c} \wedge \vec{\ell}$. D'où :

$$\vec{\ell} \cdot A_c A_c \vec{\ell} = (\vec{c} \wedge \vec{\ell}) \cdot (\vec{c} \wedge \vec{\ell}) = |\vec{c} \wedge \vec{\ell}|^2$$

Les opérations de symétrie de la molécule conservent les longueurs et les angles (ceux-ci au signe près). Par conséquent $\vec{\ell} \cdot A_c A_c \vec{\ell}$ est invariant et B_c est invariant.

Revenons à l'étude de Γ et, d'abord, pour :

$$\vec{X} \text{ suivant } \vec{a}$$

Cet axe est aussi un axe d'ordre 2. Soit \vec{d}_n le vecteur repérant un atome d_n parmi ceux qui sont équivalents dans l'opération de symétrie. On a :

$$\Gamma = \sum_d \left[\sum_n f_{d_n} e^{i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{d}_n} (d_n)_2^p (d_n)_3^q \right]$$

Supposons l'axe 2 suivant Ox_1 (comme \vec{X}). Si un atome d_n est sur Ox_1 :

$$(d_n)_2 = (d_n)_3 = 0.$$

S'il est en position générale on a :

$$(d_1)_2 = -(d_2)_2 \text{ et } (d_1)_3 = -(d_2)_3.$$

puisqu'ici n ne prend que deux valeurs.

Comme $X_n^d = X(d_n)$ est invariant ainsi que f_n^d , on voit que Γ s'annule si p et q sont de parité différente

X suivant l'axe d'ordre 3

Ce cas se traite en considérant l'effet de l'axe d'ordre 3 porté par e_1 (comme X) ou par le plan de symétrie contenant e_1 et e_2 , ou les deux. Les résultats sont portés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

p	q	F	
0	0	non nul	$\Rightarrow F$
0	1	nul	action de l'axe d'ordre 3 ou du plan de symétrie (m)
1	0	nul	action de 3
1	1	nul	action de m
0	2	non nul	
2	0	non nul	égal au précédent
1	2	non nul	
2	1	nul	axe 3 et plan m
0	3	nul	axe 3 et plan m
3	0	non nul	égal au Γ du cas $p = 1, q = 2$

On voit que la quantité (30) n'aura pas la même expression pour les deux axes et nous séparerons donc les deux cas :

X suivant 4

On obtient :

$$(31) \sum_{c=0}^p f_c e^{i2\pi X_c} = \sum_{c=0}^q f_c e^{i2\pi X_c} = \sum_{c=0}^q f_c e^{i2\pi X_c} + [\sum_{c=1}^q f_c e^{i2\pi X_c}] + \dots$$

$$\sum_{c=0}^p f_c e^{i2\pi X_c} = \sum_{c=0}^q f_c e^{i2\pi X_c} + [\sum_{c=1}^q f_c e^{i2\pi X_c}] + \dots$$

$$\dots [\sum_{c=1}^q f_c e^{i2\pi X_c}] + \dots$$

Il s'agit maintenant de sommer sur $(\vec{S}, \vec{S}', \vec{S}'')$ † et r, r' et r'' le carré du module de (31). On constitue ainsi des termes semblables à ceux de l'expression (21) :

$$(32) \quad \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} = \sum_{\vec{S}, \vec{S}', \vec{S}''} \left(\sum_r \xi_\alpha \xi_\beta^* \frac{E}{\nu^2} \right) \left(\sum_{r'} \xi'_\gamma \xi'_\delta^* \frac{E'}{\nu'^2} \right) \left(\sum_{r''} \xi''_\epsilon \xi''_\varphi^* \frac{E''}{\nu''^2} \right)$$

où $\vec{S} + \vec{S}' + \vec{S}'' = \Delta\vec{S} = \vec{X} - \vec{N}$.

$$(32') \quad \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}(\Delta\vec{S}) = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \left(\sum_r \xi_\alpha \xi_\beta^* \frac{E}{\nu^2} \right) \left(\sum_{r'} \xi'_\gamma \xi'_\delta^* \frac{E'}{\nu'^2} \right) \left(\sum_{r''} \xi''_\epsilon (-\vec{S} - \vec{S}' + \Delta\vec{S}) \xi''_\varphi^* (-\vec{S} - \vec{S}' + \Delta\vec{S}) \right)$$

Le second membre contient autant de termes qu'il existe de triplets $(\vec{S}, \vec{S}', \vec{S}'')$ distincts compte tenu de la relation (10), soit N'^2 termes.

Formons, comme pour P_2 :

$$(33) \quad D_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} = \left(\sum_{\vec{S}} \varphi_{\alpha\beta} \right) \left(\sum_{\vec{S}'} \varphi'_{\gamma\delta} \right) \left(\sum_{\vec{S}''} \varphi''_{\epsilon\varphi} \right)$$

qui contient N'^3 termes.

En regroupant dans $D_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}$ les termes pour lesquels la condition (10) est remplie :

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} = \left[\sum_{\Delta\vec{S}} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}(\Delta\vec{S}) \right]$$

Pour les libérations, on a la relation analogue à (25) :

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}^R(\Delta\vec{S}) \# \overline{\Phi}_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}^R = \frac{1}{N'} D_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}^R$$

Considérons maintenant le cas des ondes acoustiques. L'expression qui correspond à (26) est :

$$Z = \sum_{\vec{S}, \vec{S}', \vec{S}''} \frac{\pi^f}{64 S_M^2 S_M^2 S_M^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{S}{S_M} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{S'}{S_M} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{S''}{S_M}}$$

† Il n'est pas nécessaire que les vecteurs d'onde \vec{S}, \vec{S}' et \vec{S}'' soient fondamentaux dans les relations qui sont écrites ici. Il suffit, le choix de \vec{S} étant fait, de choisir des \vec{S}' non équivalents (il y en a N'), les \vec{S}'' étant alors fixés. On choisit ensuite un \vec{S} non équivalent au premier. Les valeurs de ξ, E, ν etc ... sont les mêmes pour un \vec{S} fondamental que pour $\vec{S} + \vec{M}, \vec{M}$ étant une translation du réseau réciproque.

Etudions le comportement de Z lorsque ΔS et $\rho = |\Delta \vec{S} - \vec{S}|$ (figure 5) tendent vers zéro, afin de montrer que Z croît moins vite que $Y(\Delta S)$ quand ΔS tend vers zéro.

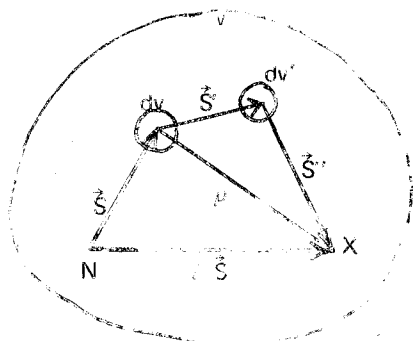


Figure 5

Nous nous plaçons dans les conditions suivantes :

- La sommation sur \vec{S} , \vec{S}' et \vec{S}'' est remplacée par une intégrale étant donnée la densité élevée des affixes des vecteurs d'onde.
- \vec{S} , \vec{S}' et \vec{S}'' ont un module qui reste inférieur à une valeur donnée beaucoup plus petite que S_M , S'_M et S''_M . De ce fait, le domaine d'intégration relatif à dv et dv' se réduit à un petit volume v . Sa forme exacte n'a pas d'importance puisqu'on cherche uniquement le comportement à la limite ρ et $\Delta S \rightarrow 0$.

Soit donc à étudier :

$$Z = \int_v \frac{dv \, dv'}{S^2 \, S'^2 \, S''^2}$$

$$= \int_v \frac{dv}{S^2} \left[\int_v \frac{dv'}{S'^2 \, S''^2} \right]$$

Or $\int_v \frac{dv'}{S'^2 \, S''^2}$ correspond à la quantité $Y(\Delta S)$ de la figure 3. Lorsque ΔS est petit, le

calcul montre que Y se comporte comme :

$$Y \simeq \frac{\pi^2}{8 \Delta S}$$

Dans le calcul de Z , ΔS qui valait pour P_2 devient ici égal à ρ . On peut donc écrire :

$$Z \simeq \frac{\pi^2}{8} \int_0^\epsilon \frac{dv}{\epsilon^2 \rho}$$

avec $\epsilon \rightarrow 0$.

On a posé $S = \epsilon$ beaucoup plus petit que S_M .

Le calcul donne comme résultat que Z se comporte comme $\text{Log} \frac{1}{\Delta S}$, donc augmente moins vite quand $\Delta S \rightarrow 0$ que $Y(\Delta S)$. Ce résultat nous permet de tirer deux conséquences :

— L'influence de l'augmentation de Z pour ΔS petit aura moins d'effet que son homologue Y sur la relation :

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} = \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} (S_M)$$

— La correction $\frac{Z(X)}{Z(S_M)}$ sera moins à considérer que dans le cas de P₂ et nous admettrons donc finalement la relation :

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}^T (\Delta S) \approx \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}^T = \frac{1}{N} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi}$$

Il vient alors :

$$P_3 = \frac{X^2}{6Z N^2 \mu^3} |F|^2 \left[\Phi_{111111} + 3\Phi_{115555} R^2 + 3\Phi_{116666} R^2 + 6\Phi_{115566} I^2 \right]$$

$$\text{avec } R = \frac{G_{R22}}{F} = \frac{G_{R33}}{F}$$

$$\text{et } I = \frac{G_{R23}}{F} = \frac{G_{R32}}{F}$$

Les autres termes tels que Φ_{111515} par exemple sont nuls à cause des relations (22)

$$(34) \quad P_3 \approx \frac{X^2 |F|^2}{6Z} \left[(4\pi^2 t^2)^3 + 6(4\pi^2 t^2) (4\pi^2 \rho^2 \Omega^2)^2 (R^2 + I^2) \right]$$

Examinons maintenant le cas où :

X suivant l'axe d'ordre 3

Il vient dans ce cas :

$$\sum_c f'_c e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \xi_c \xi'_c \xi''_c = \xi_1 \xi'_1 \xi''_1 F + [\xi_1 \xi'_6 \xi''_6 + \xi_6 \xi'_1 \xi''_6 + \xi_6 \xi'_6 \xi''_1] \sum_c f'_c \frac{c_2^2}{\rho^2} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} +$$

$$[\xi_1 \xi'_5 \xi''_5 + \xi_5 \xi'_1 \xi''_5 + \xi_5 \xi'_5 \xi''_1] \sum_c f'_c \frac{c_3^2}{\rho^2} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}}$$

On a (tableau 1) :

$$\sum_c f_c \frac{c^2}{\rho^2} e^{i 2 \pi \vec{X} \vec{c}} = \sum_c f_c \frac{c^2}{\rho^2} e^{i 2 \pi \vec{X} \vec{c}}$$

soit :

$$\frac{1}{F} G_{R33} = \frac{1}{F} G_{R22} = g + i b.$$

D'où

$$P_3 \# \frac{X^5 |F|^2}{6 Z (N')^2 \mu^2} \left[\Phi_{111111} + 3(g^2 + b^2) (\Phi_{116666} + \Phi_{115555}) \right]$$

$$P_3 \# \frac{X^5 |F|^2}{6 Z (N')^2 \mu^2} \frac{1}{N'} \left[D_{111111} + \frac{6}{N'} D_{115555} (g^2 + b^2) \right]$$

$$(35) \quad P_3 \# \frac{X^5 |F|^2}{6 Z} \left[(4 \pi^2 t^2)^5 + 6 (4 \pi^2 t^2) (4 \pi^2 \rho^2 \Omega^2)^2 (g^2 + b^2) \right]$$

IV - VARIATION DU POUVOIR DIFFUSANT AVEC LA TEMPERATURE

Comme il est dit dans l'introduction, nous avons été amenés à analyser la diffusion du cristal à basse température désirant ainsi amoindrir P₂, P₃, etc Mais le gain est de beaucoup diminué si P₁ s'amoindrit lui aussi. Il nous a paru intéressant de tenter de prévoir l'évolution du pouvoir diffusant avec la température.

On peut penser a priori à une variation monotone croissante du pouvoir diffusant thermique avec T. Mais, comme l'indique Laval [7], il n'en est rien. Le pouvoir diffusant thermique total doit au contraire montrer des oscillations avec des maximums et des minimums successifs, suivant une courbe compliquée. Si, en effet, on considère l'expression (2) de l'intensité moyenne diffusée, on voit que les quantités dépendant de la température sont : \vec{c} , \vec{d} , \vec{X} , ξ_c^j , ξ_d^k , $\omega(\vec{S}_r)$, $B_c^j(\vec{X})$, $E(\vec{S}_r)$. Seules les deux dernières varient beaucoup et nous négligerons la variation des autres. E augmente quand T augmente tandis que $\bar{e} B_c^j(X)$ diminue. L'effet combiné des deux, modifie les modules des termes complexes intervenant dans les sommes \sum_{mjc} , \sum_{pkd} , $\sum_{\vec{S}_r}$, et on conçoit que la variation totale puisse présenter des oscillations.

Plus simple, est l'étude de la variation de P₄ quand \vec{X} est suivant un axe de symétrie.

1 - ETUDE DE P_1 QUAND \vec{X} EST SUIVANT UN AXE DE SYMETRIE

On a alors d'après les expressions (13) et (15) :

$$P_1 = \frac{X^3 |F|^2 E(\nu_A)}{Z \mu \nu_A^2}$$

où, rappelons-le :

$$E(\nu_A) = h \nu_A \left[\frac{1}{\frac{h \nu_A}{e k T} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad \text{et}$$

$$F = \sum_c f_c e^{-2 \pi^2 X^2 \tilde{\ell} T_c \ell} e^{i 2 \pi \vec{X} \vec{c}}$$

$$T_c = t^2 E + \Omega^2 A_c \tilde{A}_c$$

t^2 et Ω^2 sont des scalaires, E la matrice unité.

On peut admettre que t^2 et Ω^2 varient linéairement en fonction de T avec une bonne approximation si $T > 80^\circ \text{K}$ [8]. On écrira :

$$t^2 = \tau^2 T + t_0^2 \quad \text{et} \quad \Omega^2 = \omega^2 T + \Omega_0^2$$

avec $\tau^2 = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{\AA}^2 (\text{degré})^{-1}$ $t_0^2 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^2$

$$\omega^2 = 3,98 \cdot 10^{-5} (\text{rad})^2 (\text{degré})^{-1} \quad \Omega_0^2 = 0,2 \cdot 10^{-2} (\text{rad})^2$$

Il vient :

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial T} = -2 \pi^2 X^2 \tau^2 - \frac{2 \pi^2 X^2 \omega^2}{F} \sum_c \tilde{\ell} A_c \tilde{A}_c \ell f_c e^{-2 \pi^2 X^2 \tilde{\ell} T_c \ell} e^{i 2 \pi \vec{X} \vec{c}}$$

On reconnaît dans $\sum_c \tilde{\ell} A_c \tilde{A}_c \ell f_c e^{-2 \pi^2 X^2 \tilde{\ell} T_c \ell} e^{i 2 \pi \vec{X} \vec{c}}$ la trace de G_R (19) au facteur $\frac{1}{\rho^2}$ près. D'où :

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial T} = -2 \pi^2 X^2 [\tau^2 + \omega^2 \rho^2] \cdot \frac{1}{F} \text{trace}[G_R]$$

Comme $|F| = F F^*$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{|F|} \frac{\partial |F|}{\partial T} &= \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{1}{F^*} \frac{\partial F^*}{\partial T} \\ &= 2 \operatorname{réel} \left\{ \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial T} \right\} \\ &= -4 \pi^2 X^2 \left[\tau^2 + \omega^2 \rho^2 \operatorname{réel} \left\{ \operatorname{trace} [\mathcal{R}] \right\} \right] \end{aligned}$$

où $\mathcal{R} = \frac{1}{F} G_R$.

D'autre part :

$$\frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\operatorname{sh} \frac{h\nu}{kT}}$$

La température d'inversion T_i s'obtient en résolvant :

$$(36) \quad \frac{1}{T_i} \frac{\frac{h\nu}{kT_i}}{\operatorname{sh} \frac{h\nu}{kT_i}} = 4 \pi^2 X^2 \left[\tau^2 + \omega^2 \rho^2 \operatorname{réel} \left\{ \operatorname{trace} [\mathcal{R}] \right\} \right]$$

\bar{X} porté par $\bar{4}$

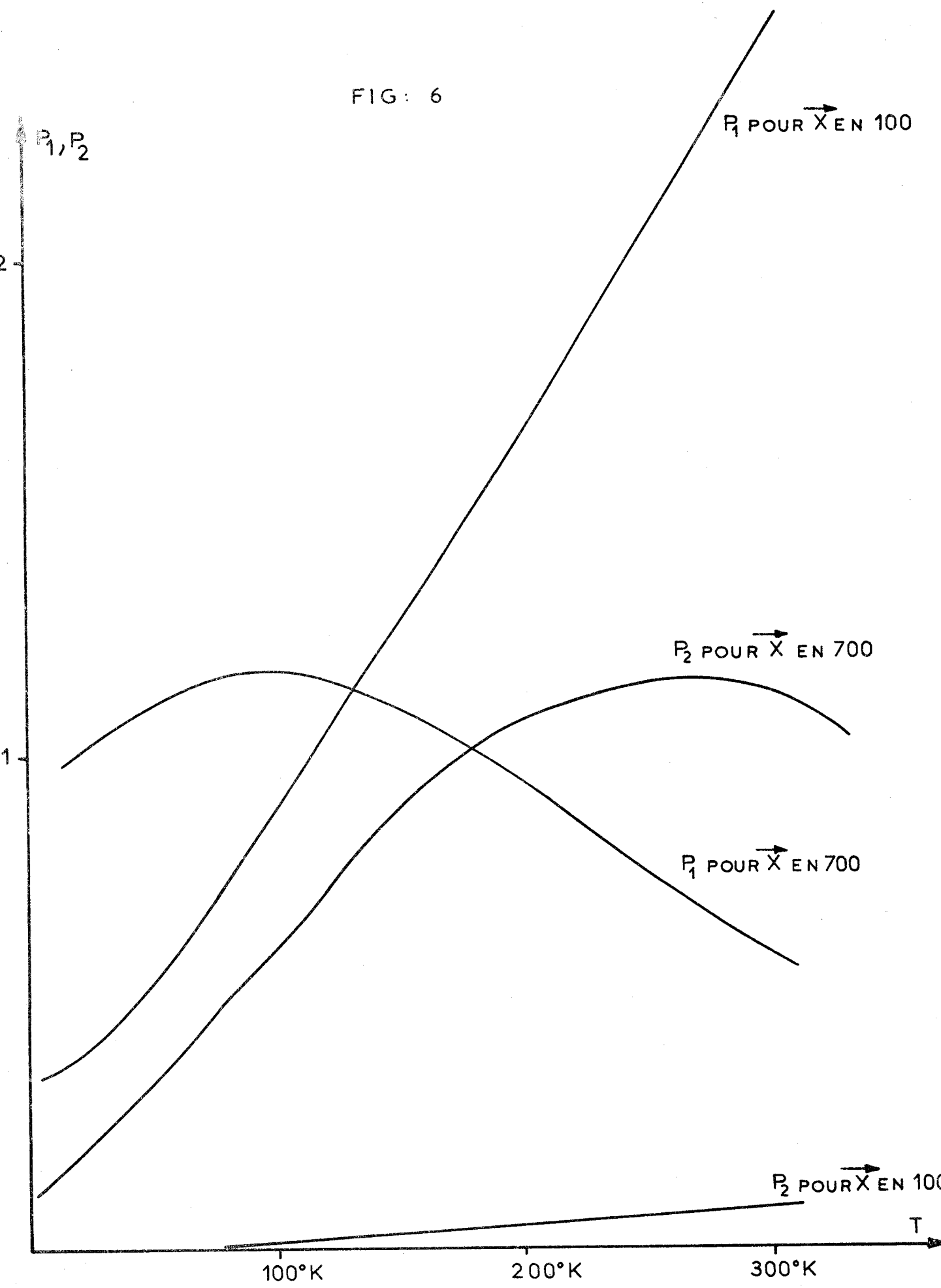
On a $\mathcal{R}_{11} = 0$ et $\mathcal{R}_{22} = \mathcal{R}_{33} = R$, nombre réel.

(36) devient :

$$\frac{1}{T_i} \frac{\frac{h\nu}{kT_i}}{\operatorname{sh} \frac{h\nu}{kT_i}} = 4 \pi^2 X^2 \left[\tau^2 + 2 \rho^2 \omega^2 R \right]$$

En admettant que R varie peu avec X , ce qui se vérifie assez bien lorsque $|F|$ est relativement grand (cas de $\bar{4}$), et en négligeant les variations de $\frac{h\nu}{kT_i} / \operatorname{sh} \frac{h\nu}{kT_i}$ avec ν (donc avec X), on voit que T_i est inversement proportionnel à X^2 . La courbe de variations (figure 6) de $P_1(T)$ pour \bar{X} en (1, 0, 0) et en (7, 0, 0) correspond bien à ce résultat. Pour (1, 0, 0) T_{i1} est très grand ($\sim 5000^\circ \text{K}$). On relève, pour (7, 0, 0) : $T_{i7} \approx 100^\circ \text{K}$, on calcule 121°K . L'écart entre ces deux valeurs est dû à l'influence des termes dont on a négligé les variations.

FIG: 6



D'autre part on calcule (en prenant $E = k T$) :

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial T^2} = - \frac{k X^2 |F|^2}{Z \mu p^2 T_i} \left[2 - \frac{T}{T_i} \right]$$

qui montre que, au voisinage de $T = T_i$, la courbure de $P_1(T)$ est proportionnelle à $\frac{1}{X^4}$.

On a toujours intérêt à rechercher des P_1 grands †. Les résultats précédents montrent que, de ce point de vue, une étude en basse température sera intéressante dans le cas X grand. On a, en effet, dans ce cas :

- Une température d'inversion de P_1 se situant dans ce domaine de températures
- Une courbure relativement élevée de $P_1(T)$, donc une augmentation relativement grande de P_1 .

De ce point de vue le cas \vec{X} porté par l'axe 3 est, ici, inintéressant étant donné que pour X grand, le pouvoir diffusant est quasiment nul.

2 - CAS DU POUVOIR DIFFUSANT D'ORDRE 2

On a affaire à un problème plus compliqué. On ne s'intéressera qu'aux termes variant beaucoup avec T , c'est-à-dire $|F|$ et E et on posera $E = k T$. (21) donne :

$$P_2 \propto T^2 |F|^2$$

où le signe \propto indique la proportionnalité. Il vient immédiatement :

$$T_{ii} = 2 T_i$$

T_{ii} étant la température d'inversion de P_2 .

Pour \vec{X} suivant $\bar{4}$ et $X = \frac{7}{a}$ ($a =$ arête de la maille cubique du réseau direct) on obtient :

$$T_{ii} = 2 T_i = 242^\circ \text{ K}.$$

Le calcul de P_2 effectué pour différentes températures, sur ordinateur [2] nous a permis de tracer (figure 6) $P_2(T)$ pour $X = \frac{1}{a}$ et $X = \frac{7}{a}$, suivant $\bar{4}$. On relève :

$$T_{ii7} = 260^\circ \text{ K}$$

L'approximation est donc suffisante pour obtenir un ordre de grandeur de T_{ii} .

Ces résultats nous serviront au chapitre III, quand il s'agira de discuter des meilleures conditions expérimentales.

† Il n'est pas suffisant que P_1 soit grand pour avoir un $\frac{\Delta P_1}{P_1}$ petit. Une discussion plus détaillée des meilleures conditions de mesure sera faite au chapitre III, paragraphe II - 1.

CHAPITRE - II -

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - PRESENTATION DU MONTAGE

Nous voulons étudier la diffusion X d'une lame cristalline par transmission en basse température. Il est donc nécessaire de placer le cristal dans une chambre basse température caractérisée par :

- Un coefficient de transmission des rayons X le plus voisin de 1 possible (les faisceaux étudiés sont peu intenses)
- Un réglage précis de la lame, ce qui entraîne au minimum l'existence d'une translation \vec{T} suivant la normale \vec{n} à la lame (figure 7) et de deux rotations. L'axe de l'une, \vec{R}_1 , étant suivant \vec{n} , l'axe de l'autre suivant \vec{R}_2 perpendiculaire à \vec{R}_1 dans le plan horizontal.

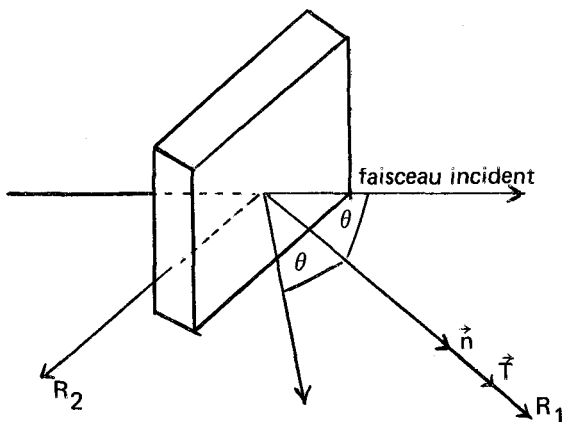


Figure 7

En fonctionnement normal, A est solidaire de B mais peut en être libéré pour tourner autour d'un axe vertical.

(A + B) peut tourner autour d'un axe horizontal \vec{R} en couissant sur C.

(A + B + C) peut se translater suivant \vec{T} par rapport à D solidaire du goniomètre.

Les deux déplacements sont mesurés par des micromètres.

On voit immédiatement que le système ainsi constitué ne répond pas au cas de la figure 7. Etant donné que \vec{T} doit être suivant \vec{n} , le cristal sera dans une position d'étude par réflexion à cause de la disposition de la fenêtre F. C'est que la chambre est initialement prévue pour des études de poudres en réflexion où les deux paramètres \vec{R} et \vec{T} , comme on peut s'en rendre compte, suffisent pour effectuer le réglage.

1 - L'ENSEMBLE DE CRYOGENIE

Nous disposons d'une chambre basse température fabriquée par la firme M R C. Nous y distinguerons une partie «réglages» (figure 8) et une partie «cryostat» (figure 9).

a) Paramètres de réglage

Le schéma de la figure 8 qui est relatif à l'embase du cryostat se décompose en quatre parties A, B, C, D. La partie A constitue la partie transparente aux rayons X et se trouve au même niveau que le cristal. Elle possède une fenêtre en beryllium F, couvrant un secteur d'environ 190°

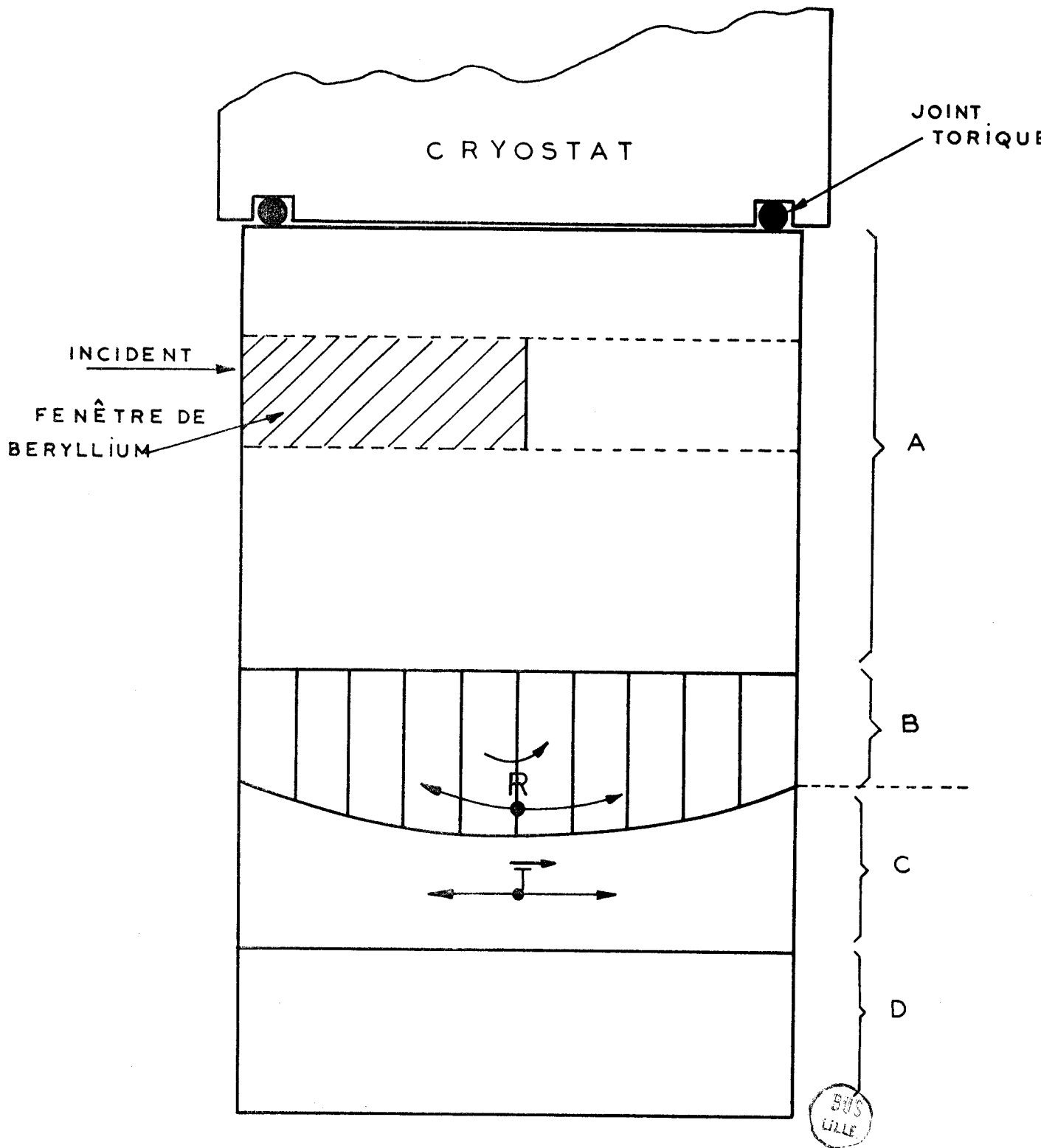
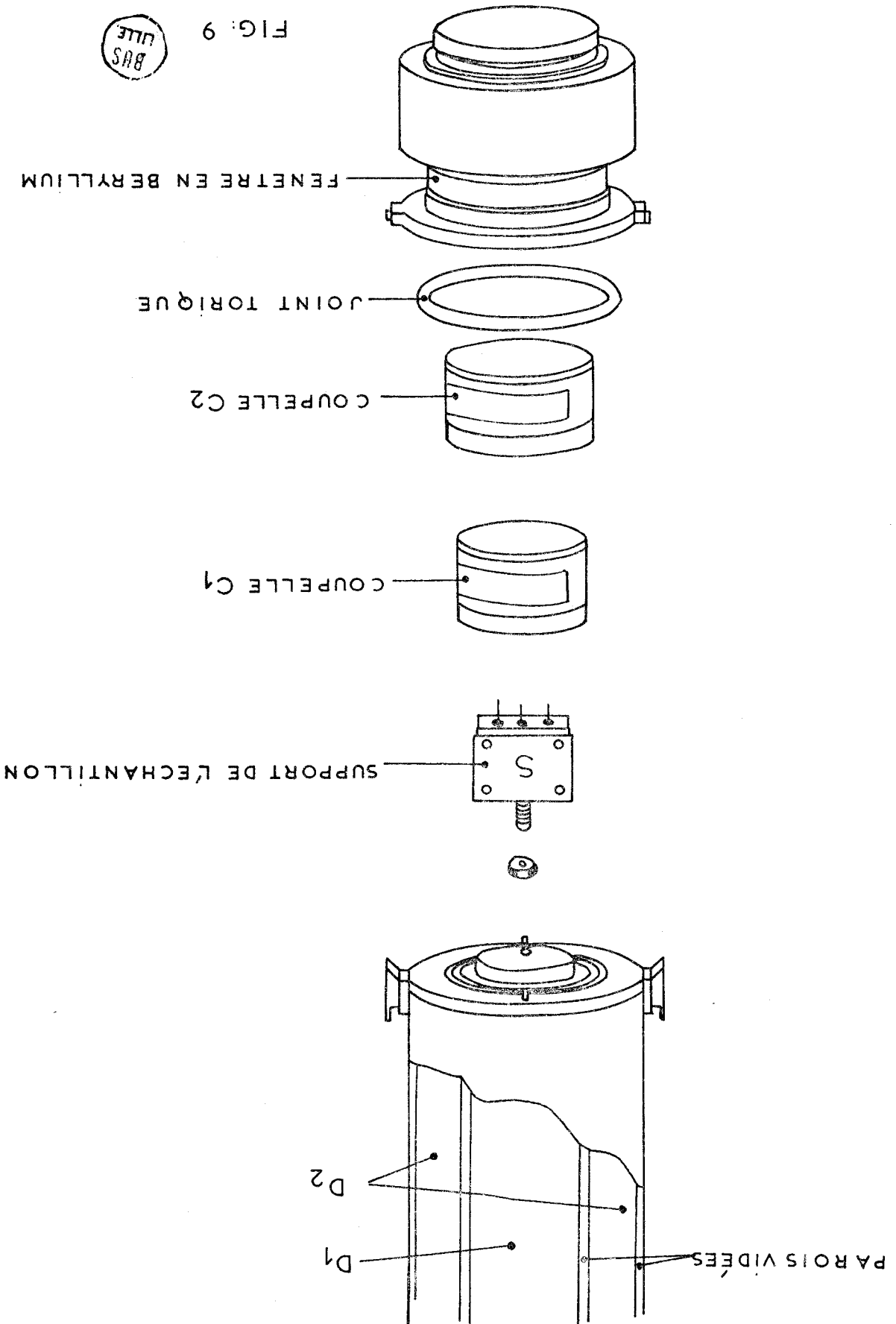


FIG: 8



FIG. 9



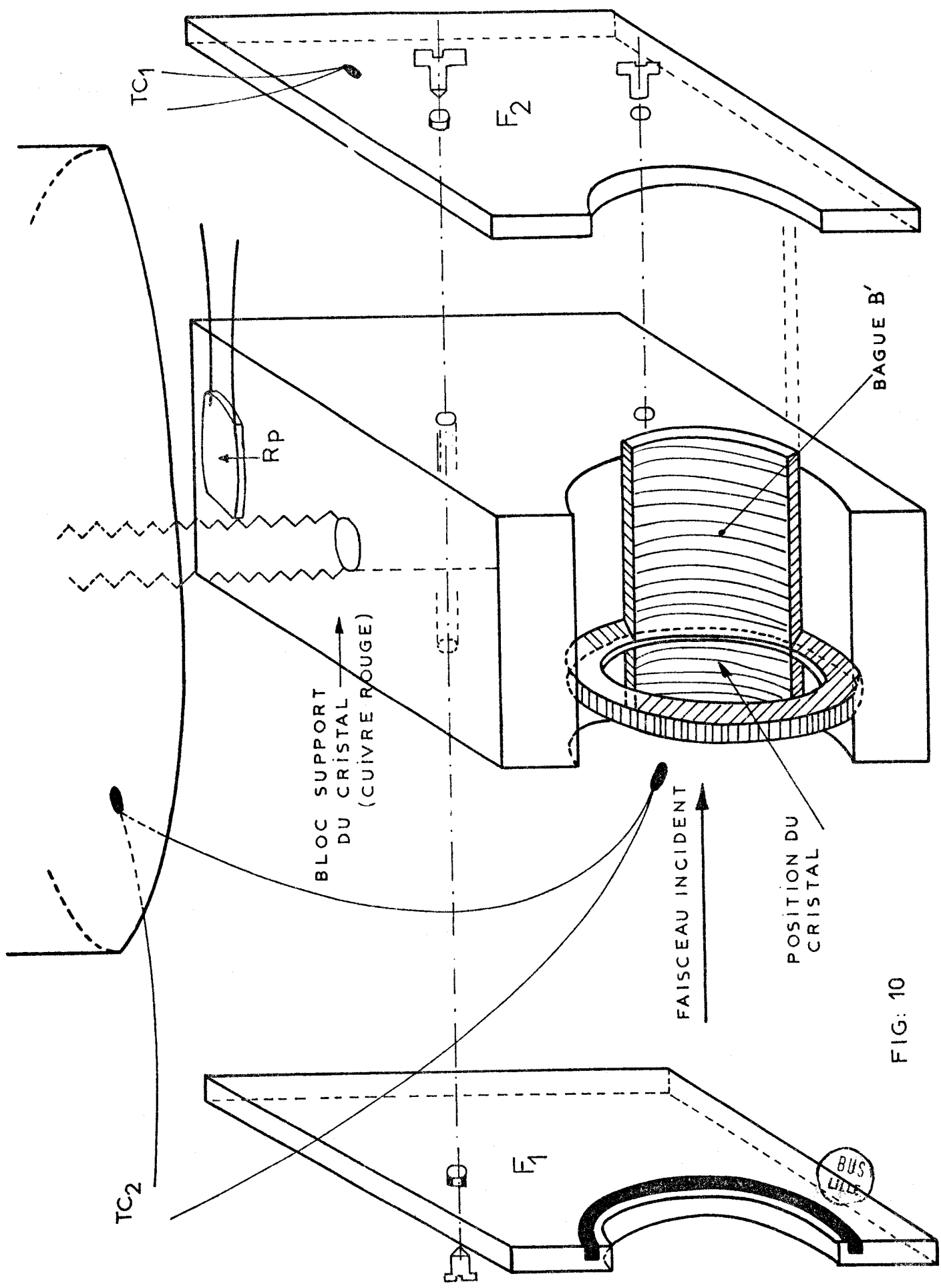


FIG: 10

Pour se rapprocher du cas exigé ici, nous avons fait tourner A de 90° par rapport à B. Nous pouvons ainsi étudier le cristal par transmission. On voit que la rotation \vec{R}_2 (figure 7) est assurée par \vec{R} et que la translation est assurée elle aussi.

Pour obtenir le degré de liberté R_1 manquant nous avons modifié le support de l'échantillon S (figure 9) comme l'indique la figure 10 où la bague B' tourne dans son support et se fixe par les flasques F₁ et F₂.

b) Cryostat

Comme le montre la figure 9 il se compose :

- de deux vases de Dewar D₁ et D₂
- du support de l'échantillon S.
- de deux coupelles en cuivre doré constituant des écrans thermiques. L'une, C₁, est en contact thermique avec D₁, l'autre (C₂) avec D₂. Elles sont évidées sur un secteur de 190° environ et recouvertes de mylar aluminé atténuant le faisceau d'un facteur 0,95.
- d'une enceinte décrite en a).

Le cryostat nécessite un groupe de pompage capable d'assurer un bon vide ($\leq 10^{-4}$ mm de mercure). Il est décrit succinctement sur la figure 11 :

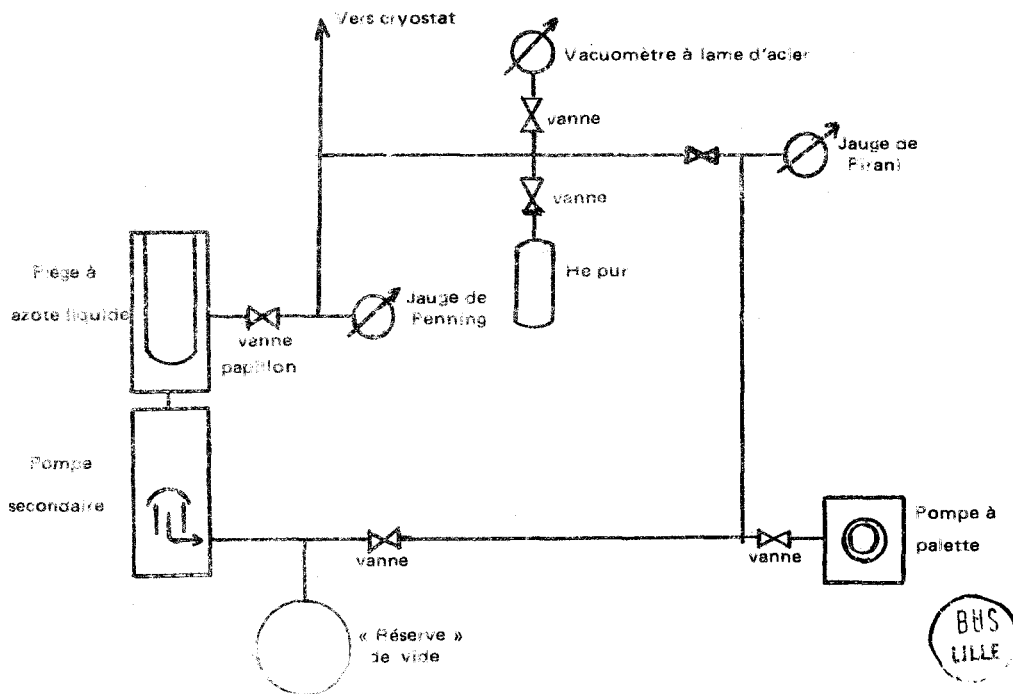


Figure 11

Pour des questions d'encombrement, la jauge de Penning n'a pu être placée plus près du cryostat et se trouve juste à la sortie de la pompe secondaire. On atteint à ce niveau une pression de $2 \cdot 10^{-6}$ mm de mercure. Une seconde jauge de Pirani, placée juste à la sortie du cryostat est, elle, complètement bloquée vers les basses pressions. On peut alors penser que la condition $p \leq 10^{-4}$ mm de mercure est bien réalisée (la dernière graduation de l'échelle de la Pirani correspondant à 10^{-3} mm de mercure).

c) Mesure de la température

Le cryostat est muni de liaisons électriques avec l'extérieur que nous avons utilisées pour placer (figure 10) :

– Un thermocouple TC_1 (cuivre - constantan) donnant la température T du support du cristal par rapport à une référence extérieure.

– Une résistance (platine) R_p , étalonnée donnant la même indication. On a : $R_p = 500,265 + \alpha \theta$ où θ est la température en $^{\circ}C$ et α un coefficient à très peu près constant valant $2 \Omega/\text{degré}$ en moyenne.

– Un thermocouple TC_2 (cuivre - constantan) donnant l'écart de température ΔT entre le cristal même et la queue du cryostat.

L'incertitude de mesure dépend du type d'expérience réalisée : mesures à l'aide d'un point fixe (azote liquide) ou mesures à des températures intermédiaires.

Cas des mesures à la température de l'azote liquide.

La soudure externe de TC_1 est mise dans l'azote liquide. Ce thermocouple mesure alors une différence de température petite de l'ordre du degré, et l'erreur de mesure sur cette différence (quelques %) n'entraîne qu'une erreur minime sur la température T du support du cristal. On obtient :

$$T = 77,4^{\circ} K + 0,6^{\circ} K = 78^{\circ} K \pm 0,1^{\circ}$$

ceci en supposant égale à $77,4^{\circ} K$ la température de l'azote liquide utilisée.

Pour la résistance étalonnée, il faut, bien sûr, tenir compte de la résistance des fils de connexion (fils très fins pour diminuer les échanges thermiques). Elle vaut :

$$7,5 \Omega \text{ pour } T = 295^{\circ} K$$

$5,5 \Omega$ lorsque les dewars sont remplis d'azote liquide. Compte tenu de ceci on mesure :

$$T = 78,5^{\circ} K \pm 0,1^{\circ}$$

Ces deux valeurs diffèrent plus que par leur domaine d'erreur et laissent supposer une erreur de mesure supplémentaire. Peut-être cela provient-il encore du fait que les deux sondes ne sont pas au même endroit (cf figure 10). Nous admettrons que $T \# 78,2^{\circ} K$.

Par ailleurs, TC_2 indique un ΔT de 1° . D'où : $T_{\text{cristal}} \# 79,2^{\circ} K$.

Cas des mesures aux températures intermédiaires.

Ces températures sont obtenues de la façon suivante : Une résistance chauffante vaporise une quantité d'azote liquide dans un récipient annexe, quantité dépendant de la puissance électrique fournie à la résistance. Le gaz froid est acheminé dans le dewar D_3 par une canne de transfert. L'équilibre s'établit entre cet apport de frigories et les pertes (de frigories). La température du cristal dépend donc du débit du gaz. Ce système a été utilisé pour :

- d'une part, abaisser lentement la température,
- d'autre part, réaliser des températures intermédiaires.

Dans ce cas, il est difficile d'empêcher la température de dériver au cours de la mesure (40 mn). Cette dérive est corrigée manuellement mais les fluctuations subsistent à cause de la constante de temps élevée de la réponse. On enregistre les fluctuations et on évalue une température moyenne. L'incertitude sur T est alors inférieure à 2° .

2 - RAYONS X

Le trajet des rayons est représenté schématiquement sur la figure (12), où l'extension latérale du faisceau est un peu exagérée.

La source de rayons X est un tube scellé du commerce, à anticathode de cuivre. La finesse de son foyer (linéaire : 10 mm x 1 mm) lui confère une brillance élevée.

La fente f_1 limite une première fois le faisceau de façon que le monochromateur M soit totalement éclairé et qu'un faisceau trop ouvert ne vienne pas créer de diffusion parasite.

Le monochromateur est constitué d'une lame de quartz courbée (Johannson dissymétrique) sélectionnant le doublet $K_{\alpha_1} K_{\alpha_2}$ ($\frac{\lambda K_{\alpha_1}}{2}$ n'est pas excité dans le fond continu car la haute tension est égale à 16 kV).

La fente f_2 détermine la divergence horizontale. f_3 ne pénètre pas dans le faisceau et sert à éliminer les rayons diffusés par les bords de f_2 et à limiter le faisceau verticalement. La fente f_4 définit l'angle solide dans lequel diffuse un point du cristal.

Le faisceau rencontre la fenêtre en beryllium et les feuilles de mylar aluminé des coupelles. Si on fait un cliché en plaçant un film cylindrique autour de la chambre basse température, on voit apparaître des raies de diffraction par la fenêtre en beryllium (figure 13). Afin de se protéger de ces rayons nous avons placé une seconde fente f_5 derrière f_4 , laissant passer les rayons provenant du cristal et ayant traversé f_4 , mais arrêtant les rayons parasites.

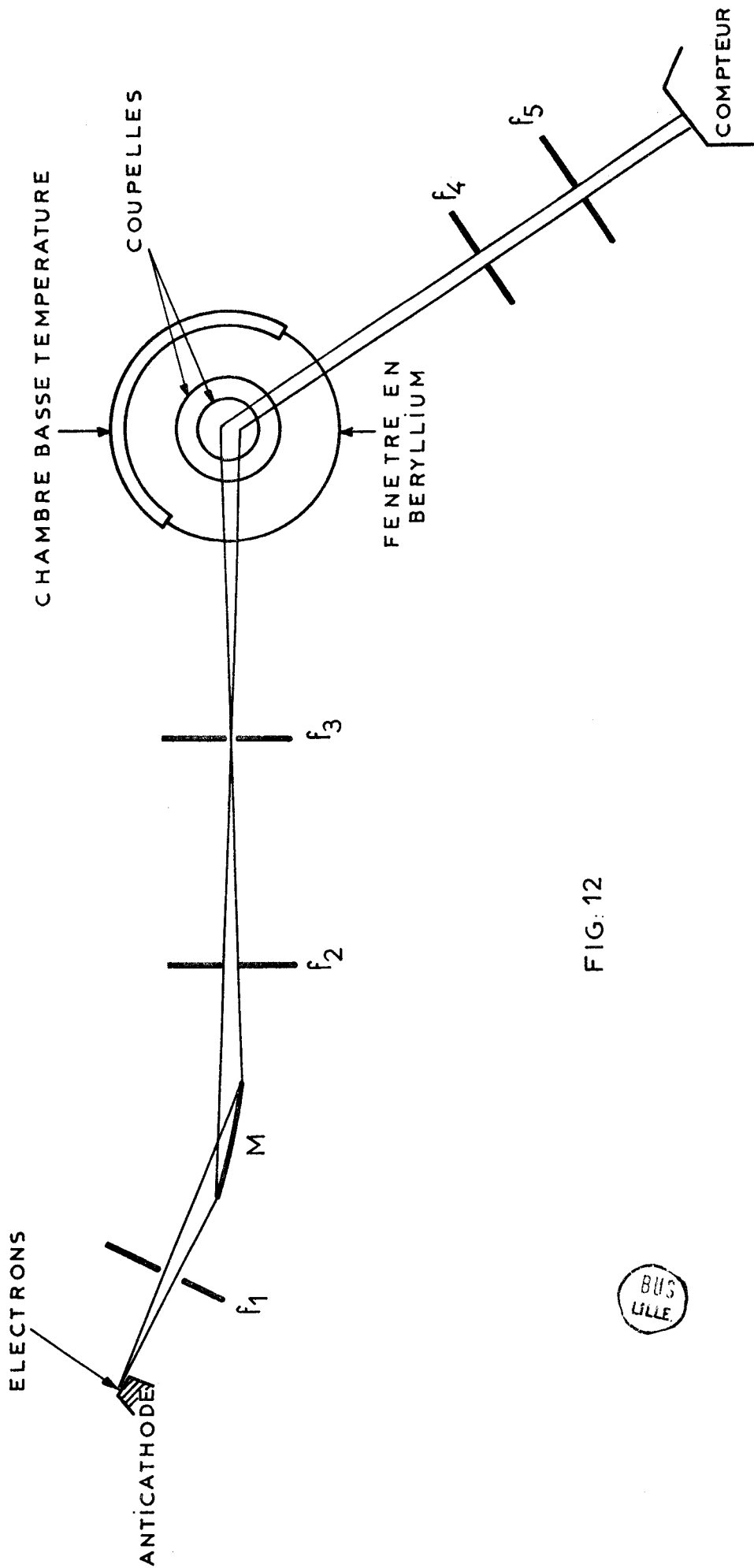


FIG. 12

BUS
LILLE



600
LILLE

Figure 13

La chaîne de comptage est représentée sur la figure 14.

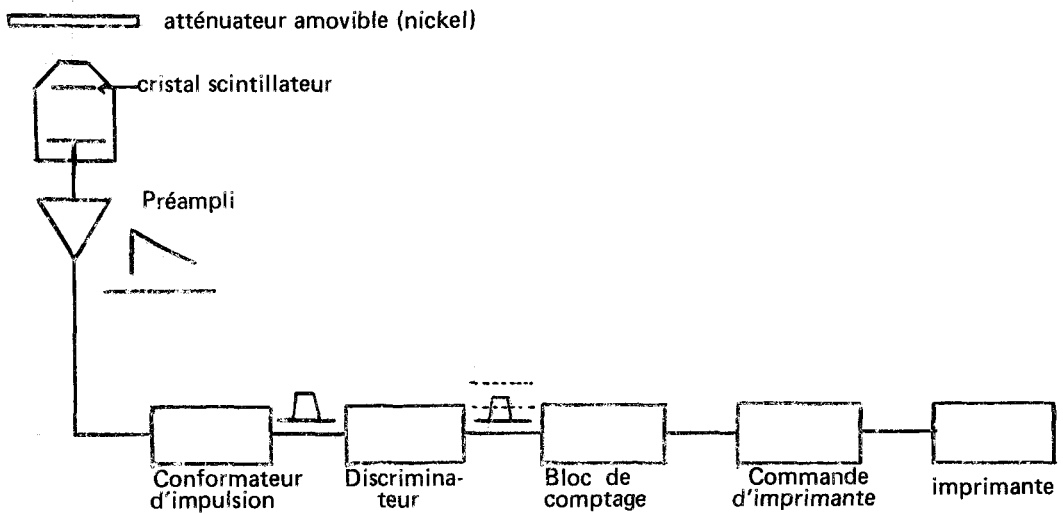


Figure 14

Nous avons utilisé un compteur à cristal scintillateur (Na I activé) qui, comme on le sait, délivre des impulsions électriques d'amplitude proportionnelle à l'énergie d'un photon incident. En réalité la distribution en amplitude des impulsions est beaucoup plus étalée que si l'énergie des photons était seule à intervenir. Ce sont les processus de conversion d'énergie (photon X \rightarrow photon visible \rightarrow électron) qui déterminent cette distribution et on obtient une courbe expérimentale représentée sur la figure 17.

Le compteur est suivi d'un préamplificateur et d'un conformateur d'impulsions (figure 15) .

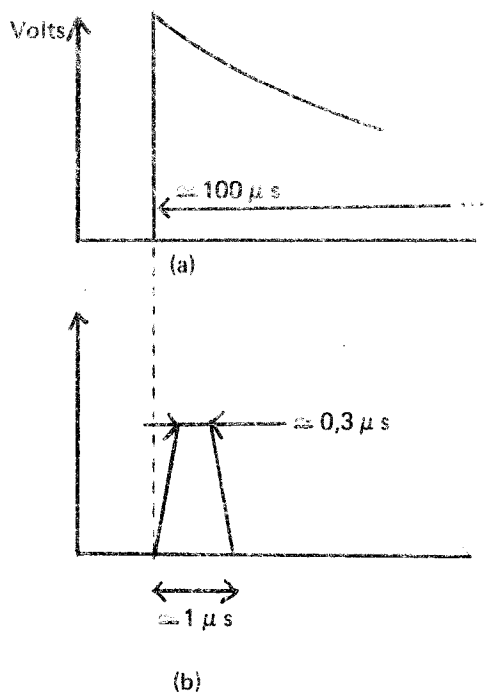


Figure 15

a : impulsion avant le conformateur
b : impulsion après le conformateur

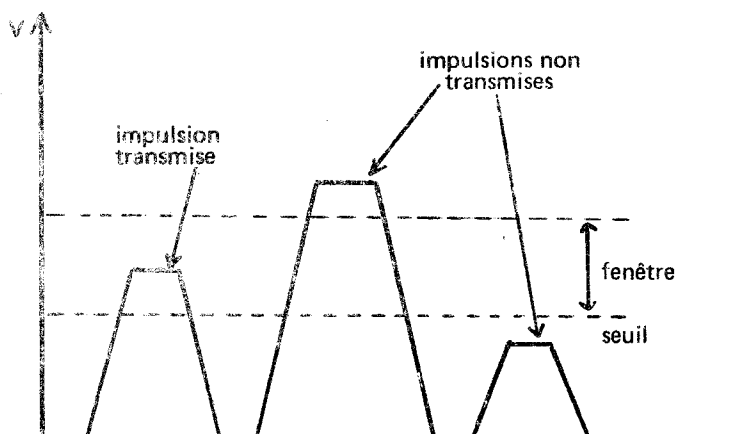
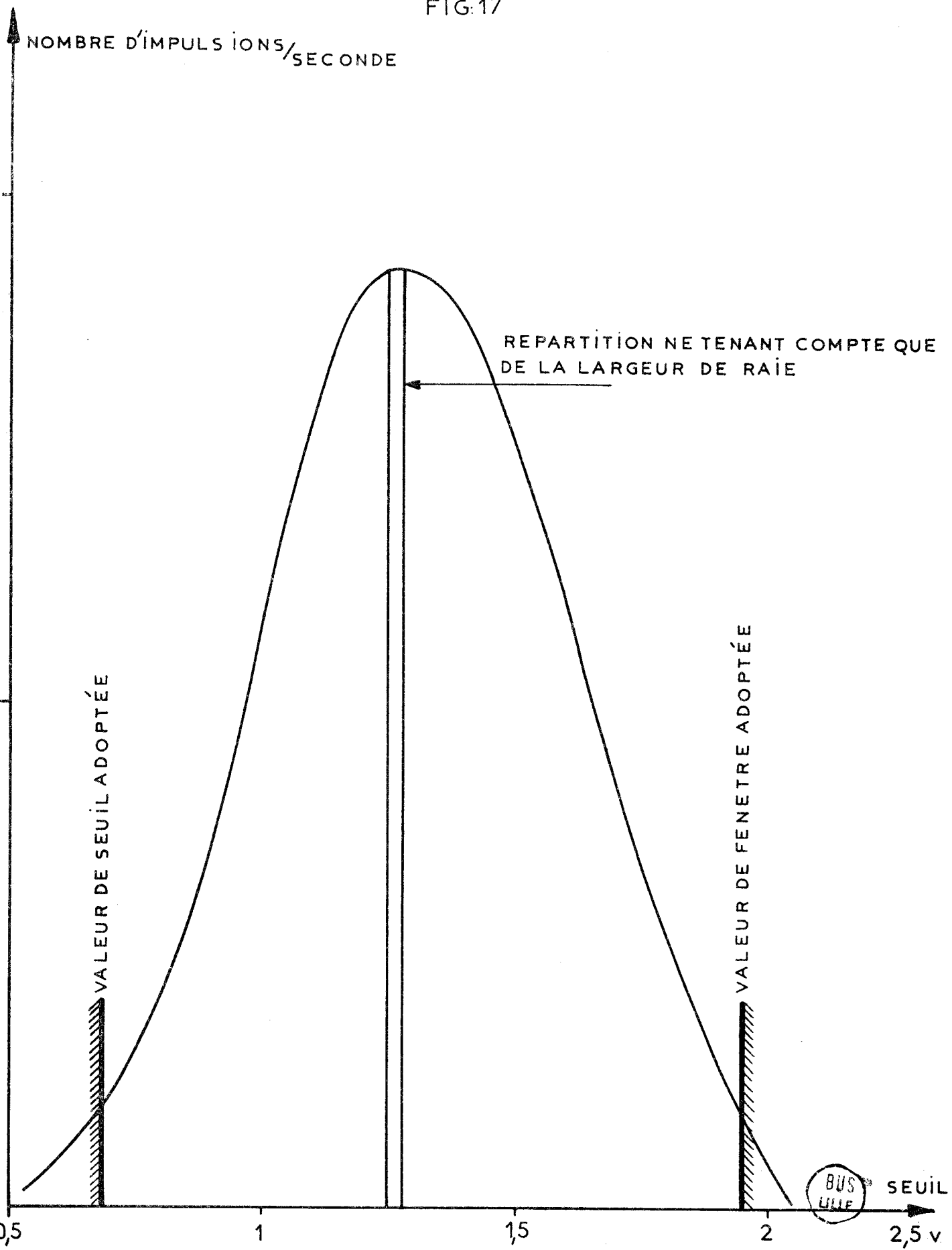


Figure 16

Cette mise en forme est indispensable pour le fonctionnement du discriminateur. Celui-ci ne transmet que les impulsions dont l'amplitude se trouve dans une «fenêtre» qui se superpose à une tension de seuil, tous deux ajustables (figure 16). C'est avec une fenêtre de 0,05 volt et en déplaçant le seuil que la courbe de la figure 17 a été tracée. Pour nos mesures de diffusion, nous avons choisi seuil et fenêtre comme indiqué sur cette courbe de manière à obtenir un comptage le plus élevé possible, une sensibilité faible aux dérives ainsi qu'un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ assez grand (25).

Les impulsions sortant du discriminateur sont comptées et leur nombre inscrit par une imprimante.

FIG:17



II - REGLAGE DU CRISTAL

Les lames que nous avons étudiées sont représentées, quant à leur orientation cristallographique, sur les figures 18 a et 18 b.

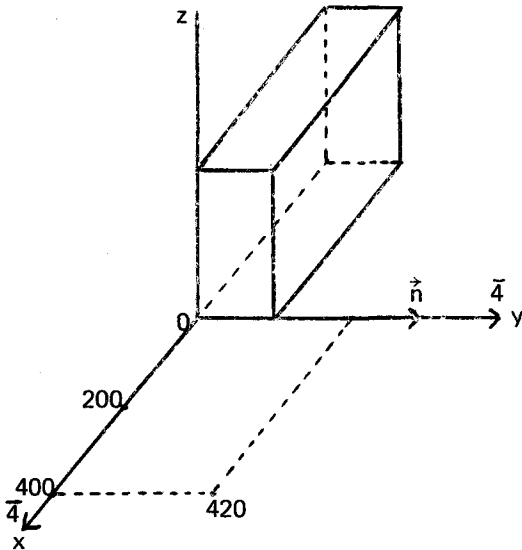


Figure 18 a

Orientation de la lame pour l'étude avec \vec{X} suivant $\bar{4}$ (ox)

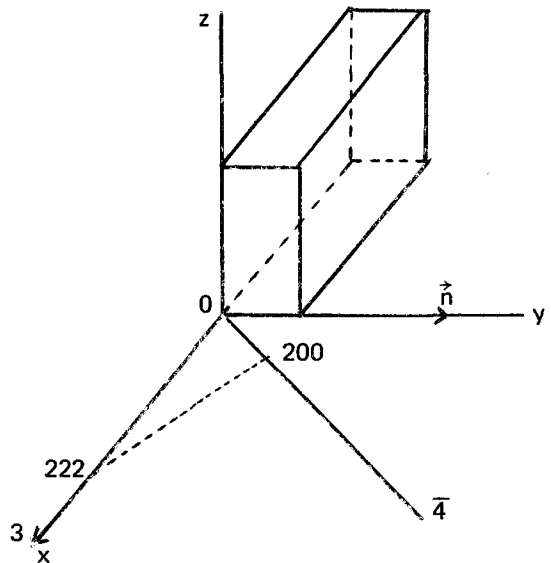


Figure 18 b

Orientation de la lame pour l'étude avec \vec{X} suivant 3 (ox)

Les rotations \vec{R}_1 et \vec{R}_2 (§ 1-1-a) amènent le plan xoy dans le plan équatorial. La translation \vec{T} amène le plan médian de la lame sur l'axe de rotation du goniomètre.

Pour régler une direction OD (figure 19) du réseau réciproque dans le plan équatorial on amène un nœud N situé sur OD sur la sphère d'Ewald. On prend un cliché de la réflexion correspondante et de l'écart Δh en position entre le faisceau direct et le réfléchi on déduit l'écart $\Delta \alpha$ de OD par :

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta h}{2 R \sin \theta}$$

R = distance du film à l'axe du goniomètre.

On a intérêt à choisir des réflexions de hauts indices (grands θ) afin d'avoir une meilleure sensibilité de réglage.

Il est difficile d'effectuer un réglage à mieux que 15' de la direction ox perpendiculaire à \vec{n} car la bague B' (figure 10) n'a pas de graduations fines.

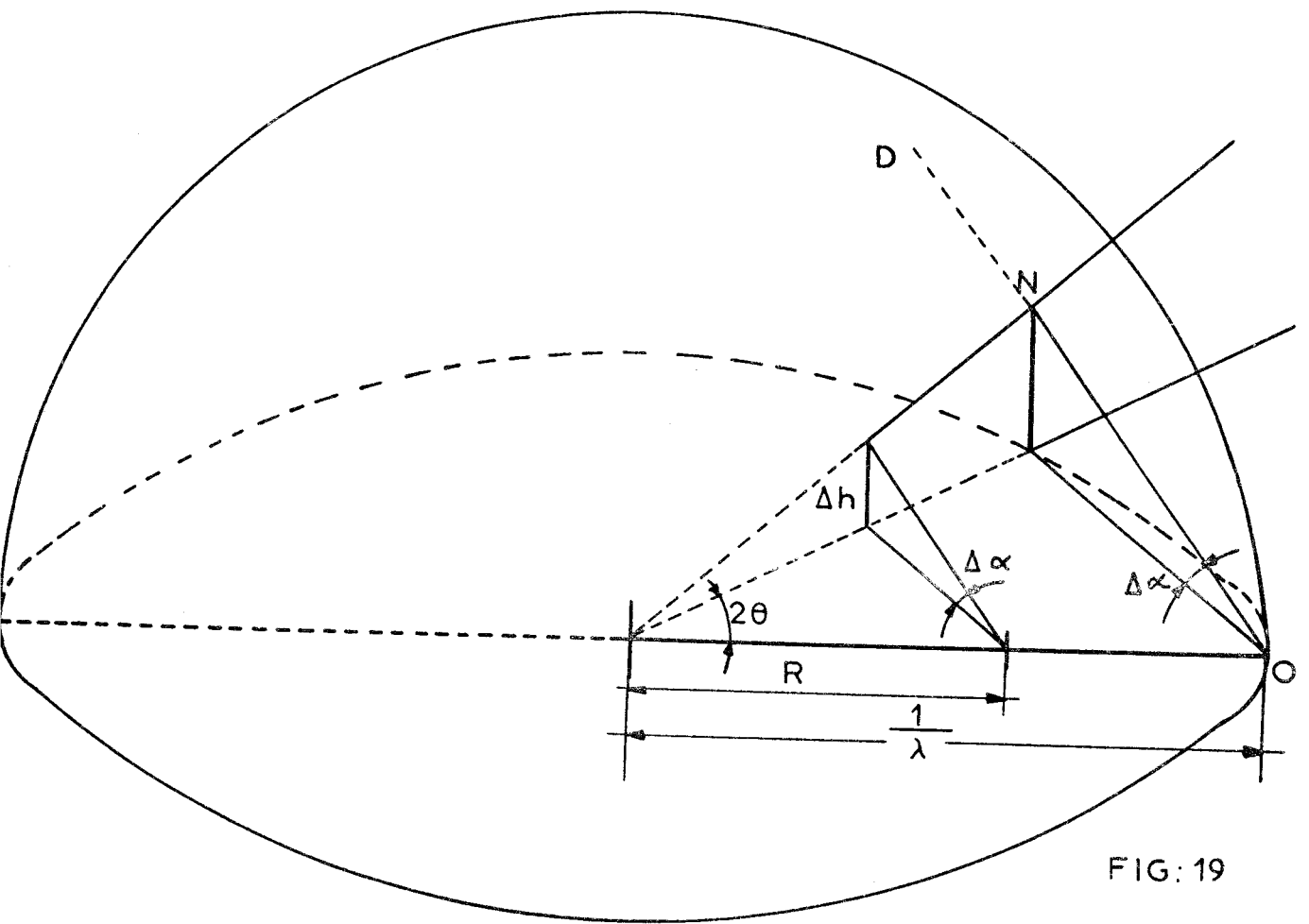


FIG: 19

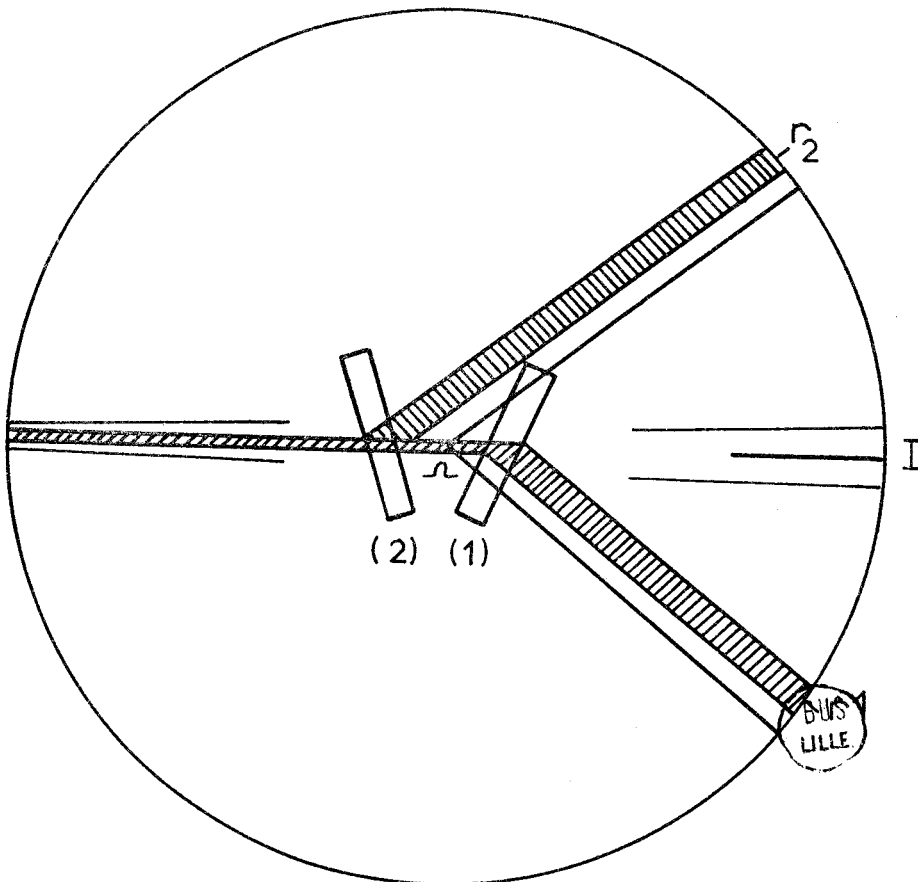


FIG: 20

Le réglage de \vec{n} ne peut se faire par un nœud situé sur \vec{n} car l'absorption du faisceau serait trop importante. Dans ce cas on utilise un nœud tel que 420 ou 240 (figure 18 a) et on arrive à des incertitudes de l'ordre de 5 à 10', suivant le cas, sur le réglage de \vec{n} .

Réglage de la lame sur l'axe de rotation du goniomètre.

Considérons le cristal excentré en position de réflexion (1) (figure 20). Parmi les rayons du faisceau incident seul un certain nombre est en position de réflexion et donne lieu à un réfléchi (parties hachurées).

On donne au cristal la position correspondant au barycentre de la courbe de réflexion et on recherche la position du faisceau réfléchi à l'aide d'une fente fine. Les bords du faisceau réfléchi ont leur intensité renforcée à cause du pouvoir réflecteur plus important des faces perturbées de la lame. Ces bords sont donc aisément repérables. Si on suppose alors que la lame dans cette position réfléchit un pinceau du faisceau incident admettant Ω comme rayon moyen, on est capable d'exprimer l'angle $\varphi_1 = \widehat{\Omega r_1}$ qui vaut 2θ si l'excentrement du cristal est nul. Dans le cas contraire on a :

$$\varphi_1 = 2\theta - \frac{\Delta e \sin 2\theta}{R}$$

Δe = excentrement du cristal

R = distance de la fente fine à l'axe de goniomètre

Le signe $-$ correspond au cas de la position (1) .

En faisant la même mesure pour le cristal en position (2) (rotation de $\pi - 2\theta$ du cristal), ce sont les mêmes plans réticulaires qui agissent (il n'est donc pas à craindre de désorientations de plans réticulaires) et on obtient :

$$\varphi_2 = 2\theta + \frac{\Delta e \sin 2\theta}{R}$$

D'où.

$$\Delta e = \frac{R}{\sin 2\theta} (\varphi_2 - \varphi_1)$$

Le réglage est achevé lorsque $\varphi_1 = \varphi_2$. Cette méthode a l'avantage de ne pas faire intervenir la valeur des paramètres de la maille, ce qui se serait produit si nous avions cherché à avoir $\varphi_1 = 2\theta$ théorique sans prendre de réflexion symétrique.

Nous avons effectué ce réglage pour chacune des deux lames avec deux réflexions différentes avec une incertitude de 0,1 mm sur le centrage du cristal.

III - EXPRESSION DU POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN P_{gm} - ESTIMATION DE L'ERREUR EXPERIMENTALE

1 - EXPRESSION DE P_{gm}

Comme pour le pouvoir diffusant thermique (cf § III - 2 , ch. I) on ramène le flux d'énergie, Ψ , diffusé par les électrons éclairés du cristal, à celui qui serait diffusé par le même nombre d'électrons libres de J.J. Thomson. On obtient ainsi le pouvoir diffusant global moyen :

$$P_{gm} = \frac{\Psi}{\Psi_{\text{Thomson}}}$$

Dans le cas où un rayon incident et le diffusé font le même angle avec la lame, on montre que :

$$P_{gm} = \frac{\Psi_c}{\Psi_i \cdot e^{-\frac{\mu \epsilon}{\cos \theta}}} \cdot \frac{\cos \theta}{k \bar{\omega} \epsilon \eta d \Omega}$$

Ψ_c = flux diffusé par le cristal

Ψ_i = flux incident pendant le même temps

μ = coefficient linéaire d'absorption

θ = angle de Bragg

ϵ = épaisseur du cristal

k = coefficient lié au fait que le faisceau diffusé éclaire une surface plus grande du cristal scintillateur que le faisceau incident. La réponse du compteur peut dépendre de la partie éclairée.

$\bar{\omega}$ = intensité qui serait diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions expérimentales.

η = densité électronique.

Toutes ces grandeurs sont prises pour la température de l'expérience.

La plupart de ces termes sont, plus ou moins, entâchés d'erreur, que nous allons maintenant tenter d'estimer.

2 - ERREURS ALEATOIRES

L'erreur aléatoire la plus importante est celle liée à la nature statistique de l'émission des photons et du processus de détection. Si ϵ_p signifie que la probabilité pour que l'erreur relative soit inférieure à ϵ_p est p , on montre que :

$$\epsilon_{0,50} = \frac{0,67}{\sqrt{N}}$$

$$\epsilon_{0,90} = \frac{1,64}{\sqrt{N}}$$

$$\epsilon_{0,99} = \frac{2,58}{\sqrt{N}}$$

N = nombre d'impulsions comptées. On compte en moyenne 6 000 à 7 000 impulsions pour un diffusé et \sqrt{N} vaut alors 80 environ. Nous admettrons une erreur relative de 2%.

L'erreur due aux variations du flux incident au cours du temps semble être moins importante. Dans notre montage, nous ne pouvons pas contrôler le flux incident. Nous ne pouvons mesurer que le flux transmis à travers le cristal quand celui-ci est normal au faisceau incident. Si on regarde un nombre important de transmis mesurés après chaque mesure de diffusé, on constate une dispersion de 1 pour 1 000 sur l'ensemble des valeurs. Il est donc probable que le flux incident est bien stable sur le temps d'une mesure (20 minutes entre chaque mesure du transmis).

Nous admettrons donc une erreur accidentelle de 2% environ (cela dépend du nombre d'impulsions enregistrées).

Remarquons que lorsque le flux diffusé par l'air devient important (angles petits) cette erreur accidentelle s'augmente de celle due à la mesure de ce flux parasite.

3 - ERREURS SYSTEMATIQUES.

Avant de faire nos mesures à la température de l'azote liquide, nous avons fait une série de mesures à 295° K afin de les comparer à celles effectuées par [1]. Nos Pgm sont systématiquement inférieurs de 9% (en moyenne et à l'erreur expérimentale près) à ceux de [1]. Nous avons alors :

— d'une part remesuré les Pgm de notre cristal avec un montage en tout point semblable au montage de [1]. Le résultat de ces mesures nous donne un accord avec [1] à 3% près, ce qui se trouve dans les limites des erreurs expérimentales.

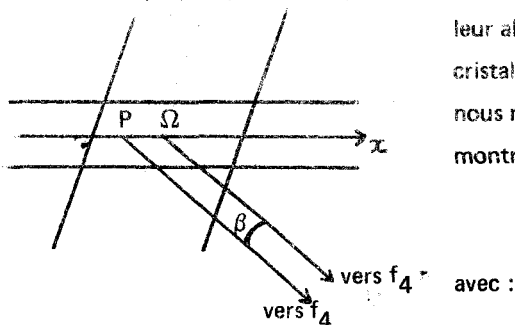
— d'autre part examiné les causes d'erreurs systématiques les plus probables susceptibles d'expliquer cet écart. On peut classer ces erreurs en deux catégories :

- erreurs sur Pgm
- erreurs sur la position du pôle de diffusion dues aux erreurs de réglage.

• a) Erreurs sur Pgm

— Excentrement du cristal

Lorsqu'on considère un point P du cristal situé à une distance x du centre Ω , il diffuse dans un angle solide dont le rayon moyen ne fait plus θ avec la normale à la lame mais $\theta + \beta$ avec $\beta \approx \frac{x \sin 2\theta}{R}$ (x en valeur algébrique). Comme la largeur du faisceau au niveau du cristal (0,4 mm) est inférieure à l'épaisseur du cristal (1,5 mm), nous ne considérerons que les points P situés sur Ωx . On montre facilement que l'expression de Pgm devient :



$$Pgm = (Pgm)_{\Omega} [1 + a x]$$

$$a = \frac{2 \mu \epsilon \sin \theta \operatorname{tg} \theta}{R}$$

En prenant la moyenne sur tous les points P et dans le cas d'un excentrement Δe :

$$\langle Pgm \rangle = (Pgm)_{\Omega} [1 + a \Delta e]$$

$$\text{d'où un } \frac{\Delta P_{gm}}{P_{gm}} = a \Delta e$$

Pour $\theta = 60^\circ$ (valeur maximum atteinte) on a :

$$\frac{\Delta P_{gm}}{P_{gm}} = \frac{3}{1000} \quad \text{avec } \Delta e = 0,1 \text{ mm.}$$

Pour $\theta = 45^\circ$:

$$\frac{\Delta P_{gm}}{P_{gm}} = \frac{1,4}{1000}$$

Ces valeurs sont négligeables.

-> Lame prismatique

Il peut se faire que les lames n'aient pas leurs faces parallèles et fassent un angle α . Dans ce cas P_{gm} se modifie et l'erreur relative est :

$$\frac{\Delta P_{gm}}{P_{gm}} = -\frac{x^2}{6} \quad \text{avec } x = \frac{\mu \epsilon \alpha \operatorname{tg} \theta}{\cos \theta (1 + \alpha \operatorname{tg} \theta)}$$

ce qui conduit pour $\alpha = 1^\circ$, $\theta = 60^\circ$, à une valeur de 0,02 % ce qui est totalement négligeable.

-> Coefficient de transmission de l'atténuateur de nickel

Nous avons utilisé celui ayant servi en [1] dont le coefficient de transmission a été déterminé à l'aide d'une chambre d'ionisation. Nous nous sommes attachés à obtenir un faisceau de mêmes divergences qu'en [1] et la légère différence pouvant subsister ne saurait entraîner une variation relative supérieure à quelques 10^{-4} . Il n'en reste pas moins qu'il faille compter une erreur de 0,5 % sur cette quantité.

-> Erreur sur l'angle solide

Etudions d'abord la variation de l'angle solide sous lequel on voit la fente f_4 quand on se déplace dans le volume éclairé du cristal. Posons :

$$(d\Omega)_{\text{axe}} = \frac{dS}{d_{\text{axe}}^2}$$

dS = surface de la fente.

d_{axe} = distance de l'axe du goniomètre à la fente.

Pour un point décalé de δ en hauteur on trouve :

$$\frac{d(d\Omega)}{d\Omega} = -\frac{3}{2} \frac{\delta^2}{d_{\text{axe}}^2}$$

pour $\delta = 2 \text{ mm}$, $d_{\text{axe}} = 100 \text{ mm}$, $\left| \frac{d(d\Omega)}{d\Omega} \right| = 6 \cdot 10^{-4}$, ce qui est négligeable.

Pour un point se déplaçant dans le plan équatorial l'effet moyen est nul et $\langle d\Omega \rangle = (d\Omega)_{\text{axe}}$.

Il reste à évaluer l'erreur sur $d\Omega$ due à l'erreur sur dS et d_{axe} . On a :

$$\frac{\Delta(d\Omega)}{d\Omega} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{2\Delta(d_{\text{axe}})}{d_{\text{axe}}}$$

ℓ et L sont les côtés de la fente rectangulaire.

Numériquement :
$$\frac{\Delta(d\Omega)}{d\Omega} \approx \frac{1}{100}$$

- Erreur sur l'épaisseur de la lame.

Nous avons utilisé un microscope à déplacement micrométrique repéré par un comparateur au centième de millimètre. En mettant au point sur les deux faces de la lame on détermine ϵ avec une erreur de 1%. Examinons l'erreur que cela entraîne pour P_{gm} .

ϵ intervient au dénominateur de P_{gm} par $e^{\mu\epsilon(1-\cos\theta)}$. ϵ . On mesure ϵ à $\Delta\epsilon$ près et on connaît μ à $\Delta\mu$ près. On trouve :

$$\frac{dP_{\text{gm}}}{P_{\text{gm}}} \approx \left[\mu\epsilon \left(1 - \frac{1}{\cos\theta}\right) + 1 \right] \frac{d\epsilon}{\epsilon} + \mu\epsilon \left(1 - \frac{1}{\cos\theta}\right) \frac{d\mu}{\mu}$$

On peut admettre que $\mu\epsilon \neq 1$. D'où :

$$\frac{\Delta P_{\text{gm}}}{P_{\text{gm}}} \approx \left| 2 - \frac{1}{\cos\theta} \right| \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} + \left| 1 - \frac{1}{\cos\theta} \right| \frac{\Delta\mu}{\mu}$$

avec $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{1}{100}$ on a :

$$\frac{\Delta P_{\text{gm}}}{P_{\text{gm}}} = \frac{1}{100}$$

En se plaçant dans le cas le plus défavorable où toutes ces erreurs s'ajoutent et en ne retenant que les plus importantes d'entre elles, on arrive à une erreur relative de 3%.

• b) Erreur sur la position de \vec{X}

Elle est due :

- A l'erreur commise sur la détermination de la position du cristal perpendiculaire au faisceau.

Cette erreur déplace le pôle de diffusion de P en P_1 (figure 21).

Pour une erreur de $2'$ et pour $X = |\vec{X}| = \frac{Z}{a}$ nous obtenons :

$$P P_1 \approx \frac{4 \cdot 10^{-3}}{a}$$

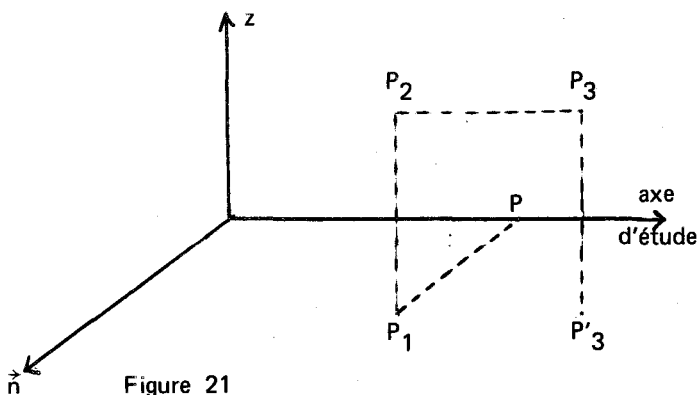


Figure 21

– A l'erreur sur le réglage de l'axe d'étude qui déplace P_1 en P_2 . Pour un écart de $15'$ on obtient :

$$P_1 P_2 \simeq 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot X$$

$$\text{pour } X = \frac{7}{a}, P_1 P_2 \simeq \boxed{\frac{3 \cdot 10^{-2}}{a}}$$

– A l'excentrement du cristal et du faisceau, qui déplace P_2 en P_3 suivant l'axe d'étude. Il vient, pour un excentrement du cristal de $0,1 \text{ mm}$:

$$P_2 P_3 \simeq \frac{0,1 \sin 2\theta}{100} \cdot \frac{1}{\lambda} = X \cdot \cos \theta \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pour } X = \frac{7}{a}, P_2 P_3 \simeq \boxed{\frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{a}}$$

Pour se rendre compte de l'importance de l'erreur ainsi commise, il faut comparer ces valeurs aux dimensions du domaine de divergence. Rappelons que le domaine de divergence est dû à la structure des faisceaux utilisés qui ne sont pas parallèles, si bien qu'il existe un certain nombre de pôles de diffusion qui interviennent au cours d'une photométrie, contenus dans le domaine de divergence.

La figure 22 montre la section de ce domaine par le plan équatorial pour λ_{moyen} en 700 . Le point P_3 correspond à celui de la figure 21. On voit que le domaine de divergence réel (correspondant à l'aire hachurée) diffère très peu de celui correspondant à une erreur de réglage nulle.

$P_1 P_2$ est plus grand que $P P_1$ et $P_2 P_3$ mais le domaine de divergence a, lui-aussi, une extension 10 fois plus grande dans cette direction.

Finalement, on peut admettre que l'erreur de réglage est sans importance :

En conclusion, nous ne parvenons pas à expliquer notre écart de 9 % par les différentes erreurs envisagées. Nous n'avons pas continué une recherche dans ce sens car le but de nos expériences consistait surtout à comparer les mesures à la température ambiante à celles en basse température. Cette comparaison n'est pas affectée par l'erreur systématique. Afin de permettre l'interprétation des résultats dans le même cadre que [1], nous avons majoré nos P_{gm} de 9 %.

DOMAINE DE DIVERGENCE DANS LE PLAN EQUATORIAL POUR
 \vec{X} EN 700

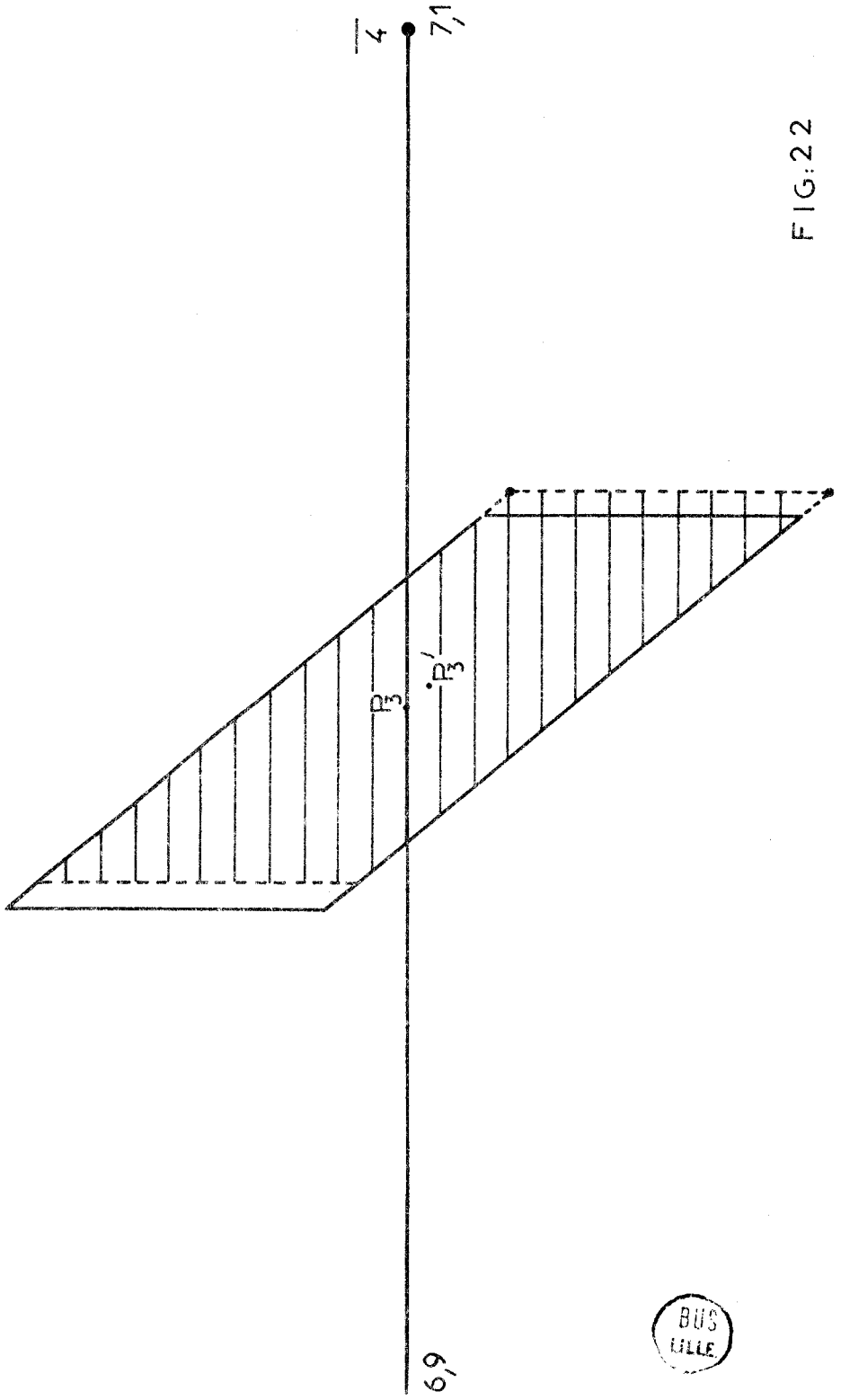


FIG:22

CHAPITRE - III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS A 295° K.

Nous allons rappeler les résultats † obtenus par [1]. Nous emploierons la valeur de P_2 calculée par [2] pour exprimer :

$$(37) \quad P_{1 \text{ exp}} = P_g - P_c - P_2$$

P_c = pouvoir diffusant par effet Compton (calculé).

D'autre part on calcule un P_1 théorique par les formules (13) et (15). A_1, B_1, A_2, B_2 sont ajustés pour rendre compte des constantes élastiques et du $P_{1 \text{ exp}}$ quand $X < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$.

Nous avons porté $P_{1 \text{ exp}}$ et $P_{1 \text{ théor}}$ pour \vec{X} suivant $\bar{4}$ sur la figure 23 et pour \vec{X} suivant l'axe d'ordre 3 sur la figure 24.

On peut alors constater avec [1] que si la théorie rend bien compte de l'expérience pour les valeurs de X relativement petites, il n'en va plus de même quand X prend des grandes valeurs. Ceci est surtout marqué pour le cas $\bar{4}$ dans la région où $h \in]6 - 8[\ddagger$. On a par exemple en $h=7$ un écart :

$$\Delta P = P_{1 \text{ exp}} - P_{1 \text{ théor}}$$

$$\text{de } 0,22 \text{ pour un } P_{1 \text{ théor}} = 0,061.$$

En tenant compte d'une erreur expérimentale de 2 %, ceci entraîne une erreur de 0,025 sur $P_{1 \text{ exp}}$ ce qui n'explique pas le ΔP .

On observe aussi un écart pour $k > 2$ sur l'axe d'ordre 3 où, par exemple en $k=2,5$, ΔP vaut 0,11 pour un $P_{1 \text{ théor}}$ valant 0,30. Le désaccord est ici moins flagrant que pour $\bar{4}$ mais quand même hors des limites de l'erreur expérimentale.

Par ailleurs, pour $k > 3,5$, $P_{1 \text{ théor}}$ est pratiquement nul ainsi que P_2 . On observe un ΔP de 0,05 correspondant à 6 % du pouvoir diffusant global P_g qui se réduit alors à P_c .

† Pour \vec{X} suivant les axes $\bar{4}$ et d'ordre 3 seulement.

‡ Nous poserons $h = Xa$ pour \vec{X} suivant $\bar{4}$ et $k = \frac{Xa}{\sqrt{3}}$ pour \vec{X} suivant 3, avec a = paramètre du réseau direct.

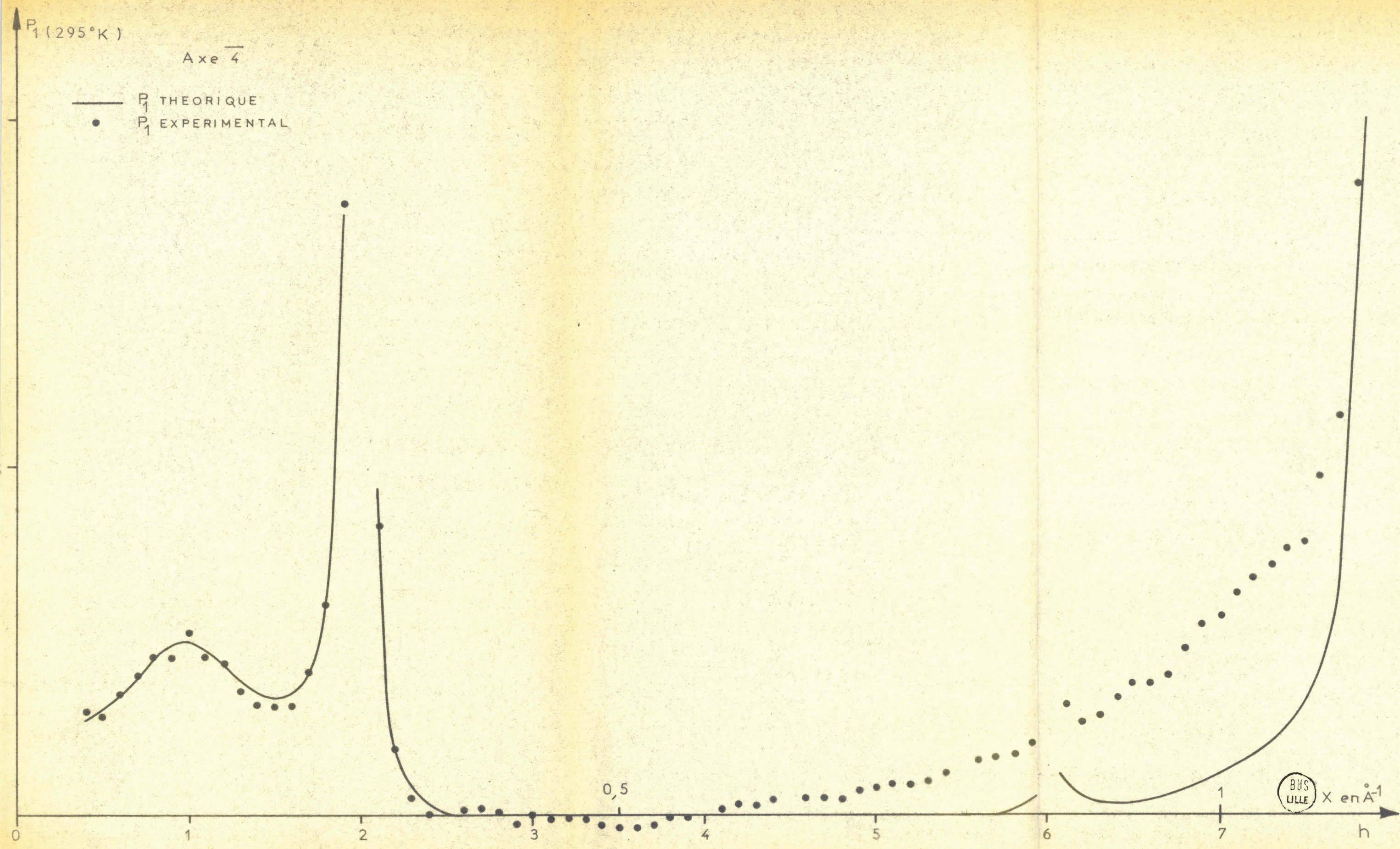


FIGURE 23

Les tableaux II et III donnent les divers pouvoirs diffusants dans les régions où le désaccord existe. Ils montrent que :

$$P_2 \approx P_1 \quad \text{ou} \quad P_2 > P_1$$

TABLEAU II : Pouvoirs diffusants suivant $\bar{4}$ à 295° K

h	P ₁ théor	P _c	P ₂	P ₃	ΔP
5		0,675	0,012		+ 0,038
5,1		0,677	0,014		+ 0,041
5,2		0,682	0,016	0,009	0,043
5,3		0,686	0,019	0,012	0,047
5,4	< 10 ⁻³	0,690	0,022	0,014	+ 0,058
5,5		0,693	0,026	0,016	
5,6		0,696	0,030	0,019	0,077
5,7		0,699	0,034	0,022	0,081
5,8	0,002	0,702	0,039	0,025	0,087
5,9	0,016	0,705	0,044	0,029	0,095
6,1	0,049	0,712	0,055	0,037	0,107
6,2	0,021	0,715	0,060	0,041	0,113
6,3	0,016	0,718	0,063	0,046	0,128
6,4	0,016	0,721	0,067	0,051	0,146
6,5	0,017	0,725	0,071	0,056	0,171
6,6	0,021	0,728	0,076	0,062	0,166
6,7	0,028	0,731	0,082	0,069	0,201
6,8	0,037	0,732	0,092	0,076	0,199
6,9	0,048	0,734	0,101	0,084	0,223
7	0,061	0,735	0,114	0,094	0,223
7,1	0,074	0,736	0,127	0,104	0,244
7,2	0,086	0,737	0,142	0,115	0,250
7,3	0,100	0,738	0,159	0,127	0,258
7,4	0,120	0,739	0,180	0,140	0,261
7,5	0,152	0,739	0,205	0,153	0,242
7,6	0,214	0,740	0,243	0,166	0,274
7,7	0,352	0,740	0,295	0,180	0,221
7,8	0,750	0,741	0,412	0,192	0,163

$P_1 (295^\circ)$

Axe d'ordre 3

— P_1 THEORIQUE
● P_1 EXPERIMENTAL

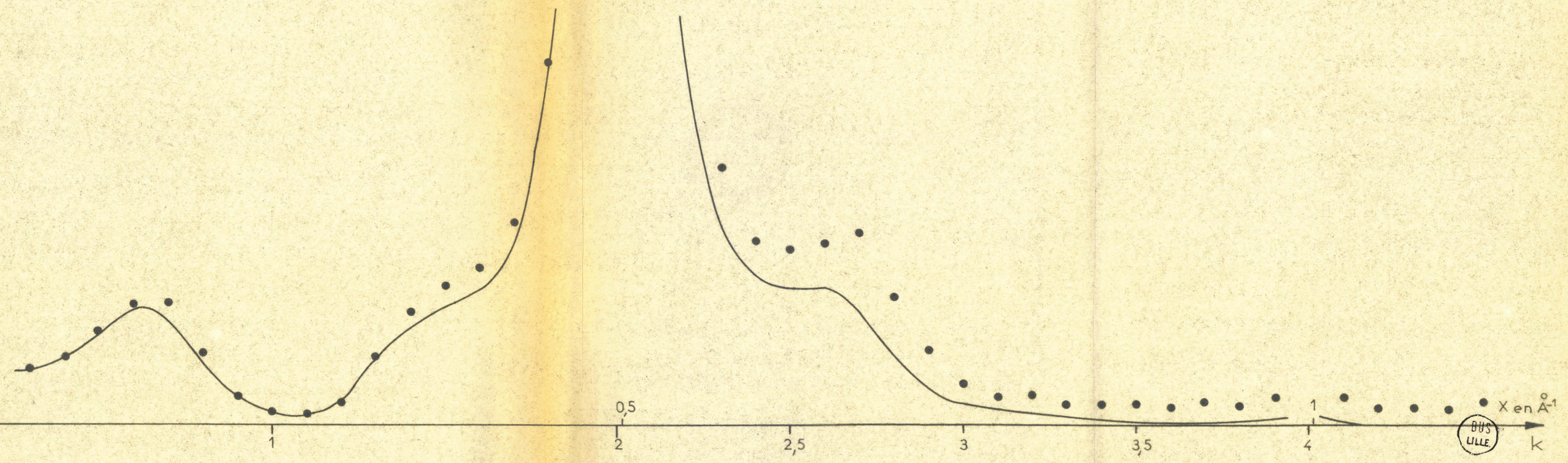


FIGURE 24

BUS LILLE

$X \text{ en } \text{\AA}^{-1}$

k

TABLEAU III : POUVOIRS DIFFUSANTS SUIVANT L'AXE D'ORDRE 3 (295° K)

k	P ₁ théor	P _c	P ₂	P ₃	ΔP
1,7	0,539	0,488	0,111	0,013	0,048
1,8	1,008	0,513	0,172	0,019	0,033
1,9	3,603	0,537	0,297	0,026	
2,1	3,626	0,578	0,371	0,041	
2,2	1,018	0,597	0,270	0,047	0,379
2,3	0,554	0,611	0,226	0,051	0,179
2,4	0,418	0,625	0,211	0,053	0,107
2,5	0,387	0,638	0,198	0,053	0,113
2,6	0,391	0,648	0,188	0,050	0,124
2,7	0,325	0,657	0,155	0,045	0,218
2,8	0,191	0,666	0,117	0,039	0,155
2,9	0,098	0,675	0,080	0,032	0,113
3,0	0,055	0,683	0,055	0,025	0,063
3,1	0,035	0,690	0,037	0,018	0,042
3,2	0,024	0,695	0,025	0,012	0,064
3,3	0,015	0,7	0,015		0,040
3,4	0,007	0,705	0,008		0,049
3,5	0,004	0,713	0,004		0,059
3,6	0,002	0,718	0,002		0,043
3,7	0,002	0,723	0,002		0,059
3,8	0,002	0,728	0,003		0,051
3,9	0,005	0,733	0,005	0,003	0,085
4,1	0,007	0,738	0,008	0,006	0,075
4,2	0,003	0,740	0,008	0,007	0,045
4,3	0,003	0,743	0,008	0,008	0,045
4,4	0,003	0,745	0,009	0,008	0,041
4,5	0,004	0,747	0,009	0,008	0,063
4,6	0,005		0,009	0,008	
4,7	0,005		0,008	0,007	

Dans ces conditions il est utile de calculer P₃. Les expressions (34) et (35) de P₃ approché fournissent les valeurs portées dans les tableaux II et III. On constate que :

$$P_3 \simeq P_2$$

Dans ces conditions P₄, P₅, etc apportent certainement une contribution non négligeable au pouvoir diffusant.

Ceci tend à attribuer aux pouvoirs diffusants P_s , d'ordre supérieur à 2, l'écart ΔP mis en évidence par l'expérience. Il est alors impossible d'utiliser des mesures faites dans de telles circonstances pour déterminer un P_1 correct.

Nous allons maintenant montrer que cette situation est liée au fait que X est grand.

Considérons les expressions (34) et (35). Faisons les approximations :

$$R^2 + l^2 \simeq g^2 + b^2 \simeq 0,5$$

$$t^2 \simeq \rho^2 \Omega^2$$

qui n'enlèvent rien à la validité du calcul que nous faisons qui porte sur des ordres de grandeurs. On obtient :

$$P_3 \simeq \frac{2|F|^2}{3Z} (4\pi^2 t^2 X^2)^3$$

De même (28) devient :

$$P_2 \simeq \frac{|F|^2}{Z} (4\pi^2 t^2 X^2)^2$$

On cherche à savoir si $P_3 \ll P_2$. Formons le rapport P_3/P_2 :

$$\frac{P_3}{P_2} \simeq 0,66 \cdot 4\pi^2 t^2 X^2$$

On sera dans de bonnes conditions si

$$4\pi^2 t^2 X^2 \ll 1$$

Pour l'H M T, $4\pi^2 t^2 = 1,03$ à 295° K . L'inégalité précédente se traduit par :

$$X^2 \ll 1$$

On pourra admettre $X^2 \simeq 0,1$ soit $X \simeq 0,3$ qui correspond au point $h = 1$.

Par contre en $h = 7$, $X^2 \sim 1$ et la condition n'est pas remplie.

Les quantités t^2 et Ω^2 liées aux déplacements quadratiques moyens des molécules apparaissent comme des grandeurs caractéristiques dans la recherche des \vec{X} donnant des mesures acceptables de P_1 .

L'hypothèse attribuant ΔP à P_s ($s > 2$), bien que de loin la plus probable, n'est pas la seule à pouvoir être envisagée. On peut penser [1] :

- Qu'il reste une erreur non négligeable dans l'évaluation de P_c , encore qu'il n'ait jamais été signalé de gros écarts pour X grand.
- Que l'approximation harmonique est insuffisante
- Que les vibrations intramoléculaires ont une influence non négligeable;

Une étude à la température de l'azote liquide doit permettre de faire un choix parmi ces hypothèses, puisque, par exemple, P_c est indépendant de la température.

II - MESURES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

1 - RECHERCHE DES MEILLEURES CONDITIONS DE MESURE

Le but des mesures de diffusion est de déterminer P_1 qui est la grandeur la plus simplement liée aux coefficients de couplage. On obtient le $P_1 \text{ exp}$ par (37). L'erreur sur P_1 provient alors de l'erreur sur P_g , P_c , P_2 et aussi du fait que les termes P_s ($s > 2$) sont négligés. Il vient :

$$\frac{\Delta P_1}{P_1} = \frac{\Delta P_g}{P_g} + \frac{\Delta P_c}{P_c} + \frac{\Delta P_2}{P_2} + \frac{P_s}{P_1}$$

Pour un nombre de coups enregistrés prédéterminé, on sait que (erreur statistique) : $\frac{\Delta P_g}{P_g} = \text{cste.}$

Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que $\Delta P_2 / P_2$ ainsi que $\Delta P_c / P_c$ sont constants. En faisant apparaître ces quantités dans la relation précédente on obtient :

$$(38) \quad \frac{\Delta P_1}{P_1} = \frac{\Delta P_g}{P_g} \frac{P_g}{P_1} + \frac{\Delta P_c}{P_c} \frac{P_c}{P_1} + \frac{\Delta P_2}{P_2} \frac{P_2}{P_1} + \frac{P_s}{P_1}$$

Pour que $\Delta P_1 / P_1$ soit le plus petit possible il faut que : P_g / P_1 , P_c / P_1 , P_2 / P_1 et P_s / P_1 soient les plus petits possible. Dans un cas idéal :

$$\frac{\Delta P_1}{P_1} = \frac{\Delta P_g}{P_g} = 3\%$$

En fait, un lissage de la courbe P_g en fonction de X ramène cette erreur à moins de 1%.

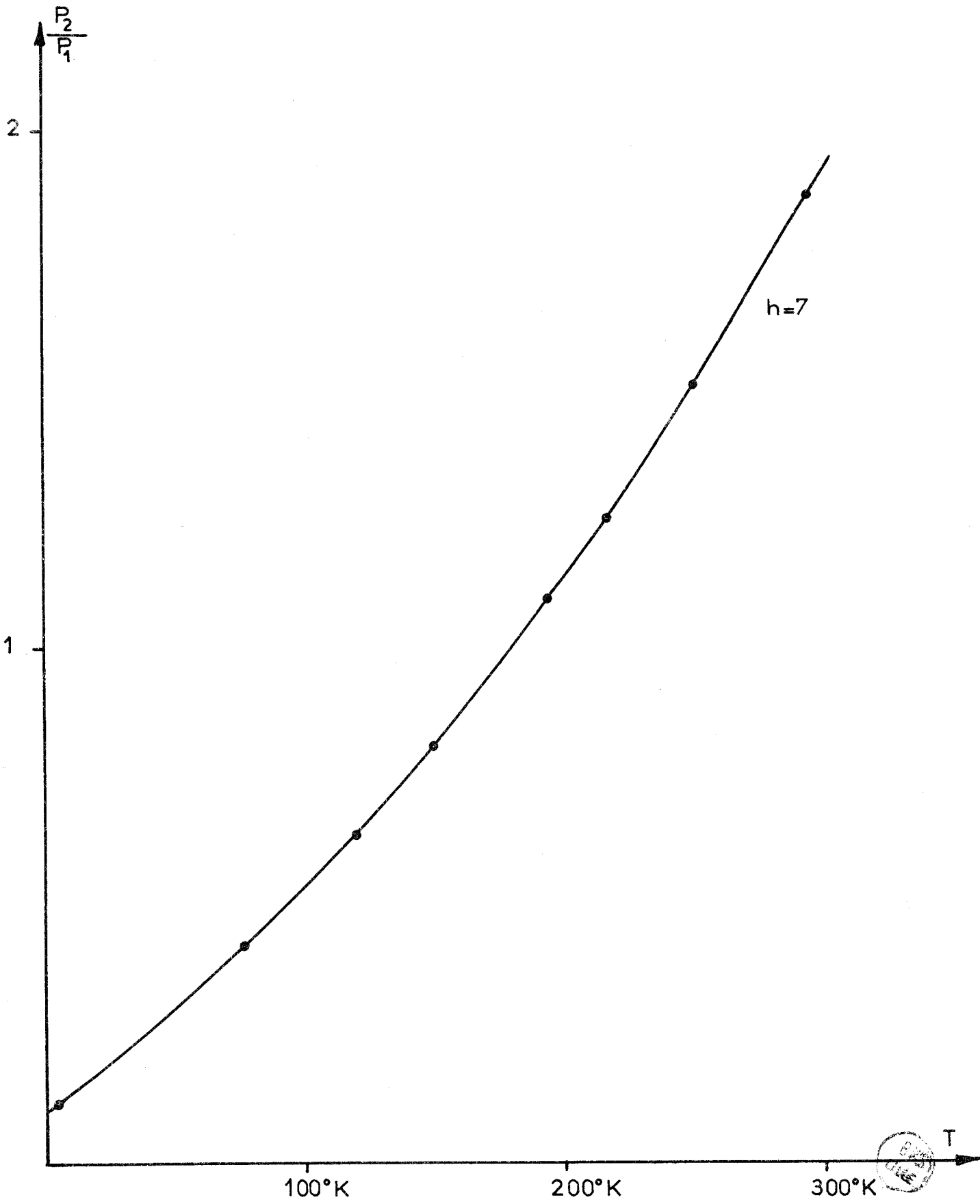
La condition P_2 / P_1 petit est moins critique qu'au cours de la première étude de [1] puisque [2], à partir des résultats obtenus, a effectué un calcul de P_2 avec une incertitude notablement réduite. Des mesures à basse température apportent néanmoins une amélioration comme le montre la figure 25 où l'on a représenté P_2 / P_1 en fonction de T pour $h=7$.

Les conditions P_g / P_1 et P_c / P_1 minimum sont équivalentes si on suppose que

$$P_g \approx P_1 + P_c$$

Pour une valeur de X donnée, P_c est fixé et P_c / P_1 sera minimum pour la température d'inversion de P_1 . On voit (figure 6) qu'à 79° K on se trouve au voisinage de $T_i = 100^\circ \text{ K}$. On passe de $\frac{P_c}{P_1} \approx 12$ à 295° K à $\frac{P_c}{P_1} \approx 6$ à 79° K ce qui constitue un gain non négligeable. Ce n'est pas le cas, évidemment, pour des X plus

FIG: 25A



petits où la température d'inversion est supérieure à 295° K. On obtient là, au contraire, une détérioration des conditions de mesure. Ceci n'est pas gênant pour le but que nous nous sommes fixés qui est l'étude de la diffusion pour X grand.

Nous admettrons une valeur maximum pour P_3 / P_1 de 2 à 3 %. On obtient ($h=7, 79^{\circ}$ K) :

$$P_1 = 0,116, P_2 = 0,045, P_3 = 0,009$$

et, tenant compte de la valeur de P_3 calculé par la méthode approchée, on peut compter sur un P_3 / P_1 ($s > 3$) acceptable.

Nous obtenons donc des conditions meilleures à 79° K qu'à 295° K pour vérifier l'égalité

$$P_{1 \text{ exp}} = P_{1 \text{ théor}} \quad (\text{pour } X \text{ grand})$$

Nous allons maintenant examiner les résultats expérimentaux.

2 - RESULTAT DES MESURES POUR \bar{X} SUIVANT $\bar{4}$ (79° K)

P_g est obtenu à partir de P_{gm} par les corrections de divergence utilisées par Curien [9].

Dans le tableau IV on a fait figurer P_g, P_c, P_2 (calculé comme [2], dans l'hypothèse pseudo-harmonique), $P_{1 \text{ exp}} = P_g - P_c - P_2, P_{1 \text{ théor}}, \Delta P = P_{1 \text{ exp}} - P_{1 \text{ théor}}$ et enfin P_3 approché.

On a tracé la courbe P_g en fonction de X sur la figure 25 ainsi que P_c . La figure 26 représente $P_{1 \text{ théor}}$ et $P_{1 \text{ exp}}$ en fonction de X (on a rappelé en pointillés les mêmes grandeurs pour 295° K).

Pg

Axe 4

- Pg à l'ambiante
- Pg à l'azote liquide

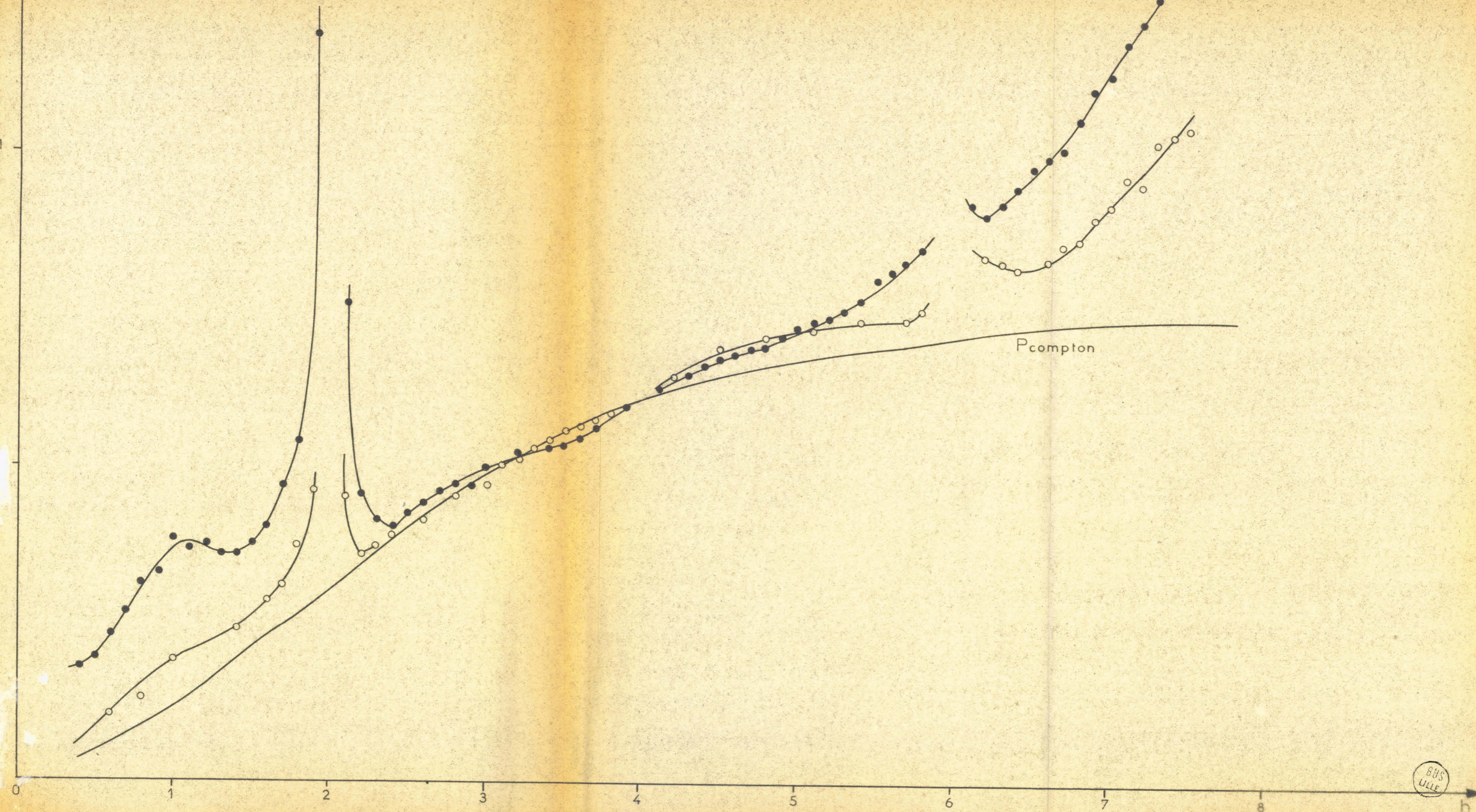


FIGURE 25

BUS
LILLE

TABLEAU IV : POUVOIRS DIFFUSANTS SUIVANT $\bar{4}$ (79° K)

h	P _g	P _c	P ₂ calc.	P ₁ exp	P ₁ théor	Δ P
0,4		0,035			0,039	
0,5		0,047	0,0001		0,045	
0,6	0,106	0,058	0,0001	0,048	0,051	- 0,003
0,7		0,070	0,0002		0,059	
0,8	0,131	0,085	0,0004	0,045	0,066	- 0,021
0,9		0,100	0,0005		0,072	
1,0	0,194	0,115	0,0006	0,078	0,073	0,005
1,1		0,132	0,0008		0,070	
1,2		0,150	0,001		0,064	
1,3		0,172	0,0011		0,058	
1,4	0,244	0,190	0,0013	0,052	0,052	0
1,5		0,207	0,0015		0,049	
1,6	0,289	0,230	0,0016	0,058	0,051	0,007
1,7	0,314	0,245	0,0018	0,067	0,059	0,008
1,8	0,375	0,266	0,0021	0,107	0,090	0,017
1,9	0,461	0,285	0,0036	0,172	0,248	- 0,076
2,1	0,453	0,325	0,003	0,125	0,130	- 0,005
2,2	0,361	0,345	0,002	0,014	0,025	- 0,011
2,3	0,373	0,372	0,0017	- 0,0003	0,009	- 0,009
2,4	0,393	0,387	0,0016	0,0043	0,004	0,0003
2,5		0,405	0,0015		0,003	
2,6	0,416	0,425	0,0013	- 0,010	0,002	- 0,012
2,7		0,440	0,0011		0,001	
2,8	0,455	0,460	0,001	- 0,007	0,0008	- 0,007
2,9		0,475	0,0008		0,0006	
3,0	0,471	0,490	0,0007	- 0,020	0,0005	- 0,020
3,1		0,505	0,0006		0,0004	
3,2	0,517	0,522	0	- 0,005	0,000	- 0,005
3,3	0,530	0,535		- 0,005	0,000	- 0,005
3,4	0,545	0,550		- 0,005	0,000	- 0,005
3,5	0,560	0,560		0,0003	0,000	0,0003
3,6	0,565	0,575		- 0,010		- 0,010
3,7	0,577	0,585		- 0,008		- 0,008
3,8	0,589	0,595		- 0,006		- 0,006
4,1						
4,2	0,648	0,625		0,023		0,023
4,3		0,635				
4,4		0,641				
4,5	0,691	0,648		0,043		0,043
4,6		0,654	0,001			

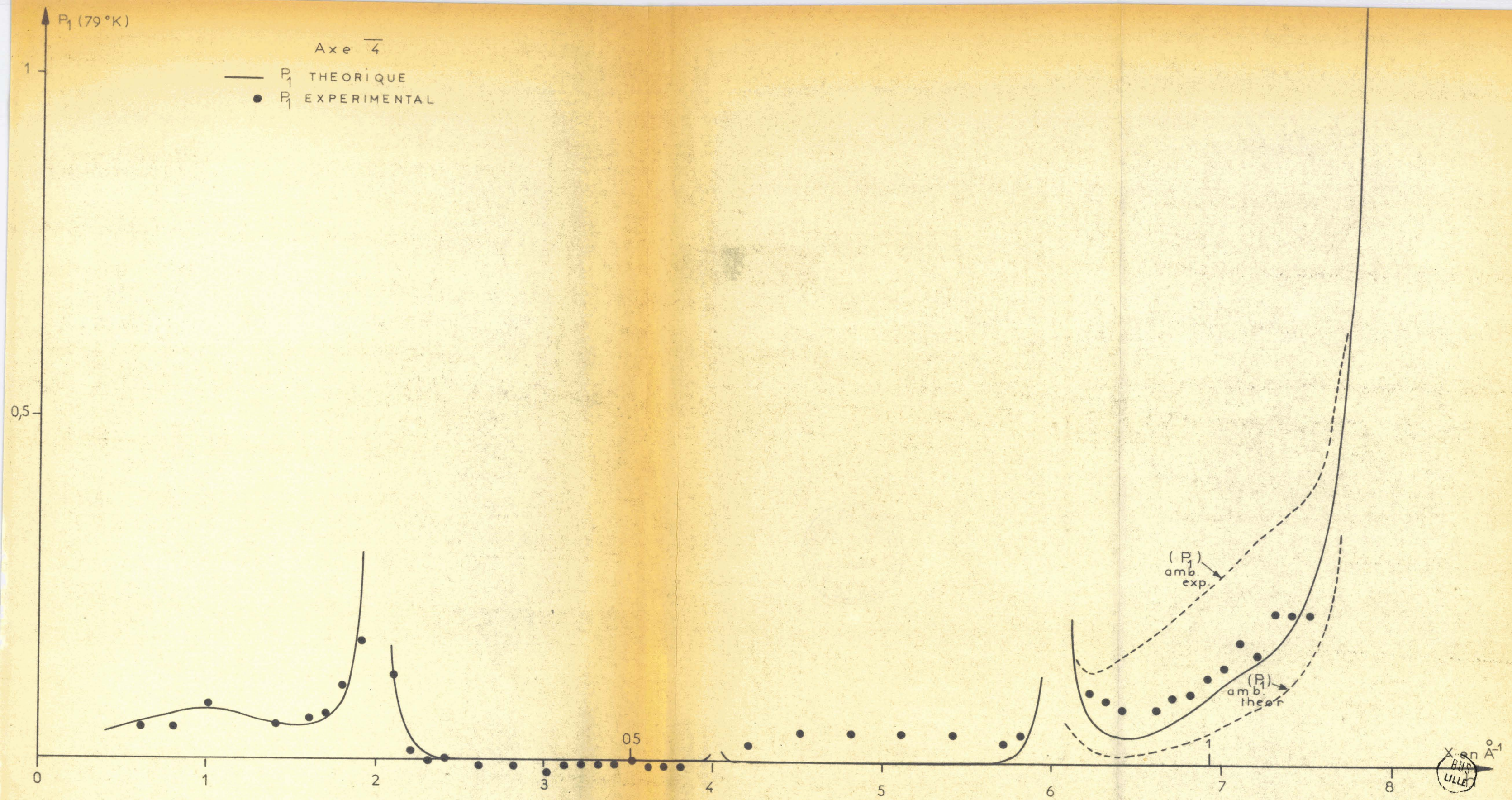


FIGURE : 26

TABLEAU IV (suite)

h	P _g	P _c	P ₂ calc.	P ₁ exp	P ₁ théor	Δ P	P ₃
4,7		0,660	0,0012				< 10 ⁻³
4,8	0,709	0,665	0,0014	0,042		0,042	
4,9		0,670	0,0017				
5,0		0,675	0,0020				
5,1	0,721	0,677	0,0025	0,041		0,041	
5,2		0,682	0,0030				
5,3		0,686	0,0036				
5,4	0,735	0,690	0,0043	0,040	0,001	0,004	
5,5		0,693	0,0051		0,001		
5,6		0,696	0,0061		0,003		0,001
5,7	0,737	0,699	0,0074	0,030	0,006	0,0245	0,001
5,8	0,752	0,702	0,009	0,041	0,018	0,023	0,002
5,9		0,705	0,011		0,094		0,002
6,1		0,712	0,017		0,186		0,003
6,2	0,840	0,715	0,018	0,107	0,069	0,038	0,003
6,3	0,832	0,718	0,019	0,095	0,048	0,047	0,004
6,4	0,823	0,721	0,021	0,081	0,043	0,038	0,004
6,5	0,858	0,725	0,023	0,110	0,044	0,066	0,005
6,6	0,835	0,728	0,026	0,081	0,051	0,030	0,006
6,7	0,859	0,731	0,030	0,098	0,062	0,036	0,007
6,8	0,868	0,732	0,034	0,102	0,076	0,026	0,008
6,9	0,902	0,734	0,039	0,129	0,095	0,034	0,009
7	0,924	0,735	0,045	0,144	0,116	0,028	0,009
7,1	0,967	0,736	0,052	0,179	0,135	0,044	0,012
7,2	0,958	0,737	0,059	0,160	0,153	0,007	0,013
7,3	1,025	0,738	0,066	0,221	0,174	0,047	0,015
7,4	1,035	0,739	0,075	0,221	0,203	0,018	0,017
7,5	1,047	0,739	0,086	0,222	0,252	-0,031	0,019

DISCUSSION DES RESULTATS

$0,4 \leq h \leq 2,3$

Compte tenu de la faible intensité recueillie, on peut estimer l'accord comme satisfaisant.

$2,4 \leq h \leq 3,9$

Cette région correspond à une diffusion uniquement due à l'effet Compton. Ces résultats confirment ceux de l'ambiante où l'accord était déjà satisfaisant.

$4,2 \leq h \leq 5,9$

L'excès de $P_1 \text{ exp}$ sur $P_1 \text{ théor}$, existant déjà à 295° K , se maintient à 79° K . Nous ne pouvons expliquer cet écart. Peut-être est-ce simplement dû à une erreur systématique ou aux vibrations intramoléculaires.

$6,1 \leq h \leq 7,5$

En $h = 7$, on observe un $\Delta P = 0,028$. Si on tient compte de P_3 cela fait un écart de 0,019 entre le $P_1 \text{ exp}$ et le $P_1 \text{ théor}$. Cet écart représente 2 % du P_g et se trouve donc dans les limites de l'erreur expérimentale.

Ainsi la diffusion aux grands angles pour $T = 79^\circ \text{ K}$, s'interprète correctement par le modèle établi par [1] à partir des résultats à 295° K et pour $X < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci exclut donc une erreur importante sur la détermination de P_c .

D'autre part, si on considère les valeurs des pouvoirs diffusants d'ordre successif en $h = 7$:

$P_1 = 0,061$	$P_2 = 0,114$	$P_3 = 0,094$	pour 295° K
$P_1 = 0,116$	$P_2 = 0,045$	$P_3 = 0,009$	pour 79° K

on voit que, si l'interprétation est devenue possible à 79° K , c'est certainement à cause du fait que le développement $P_1 + P_2 + P_3 + \dots$ voit ses termes diminuer beaucoup plus rapidement avec leur ordre dans le deuxième cas que dans le premier. L'expérience vient confirmer cette hypothèse.

3. RESULTAT DES MESURES POUR \vec{X} SUIVANT L'AXE D'ORDRE 3

Nous avons reporté les résultats de la même façon que pour l'axe $\vec{4}$ dans le tableau V et sur les figures 27 et 28.

Considérons les résultats relatifs aux angles petits :

$0 < k \leq 1,9$

P_g

Axe d'ordre 3

- P_g à l'ambiante
- P_g à l'azote liquide

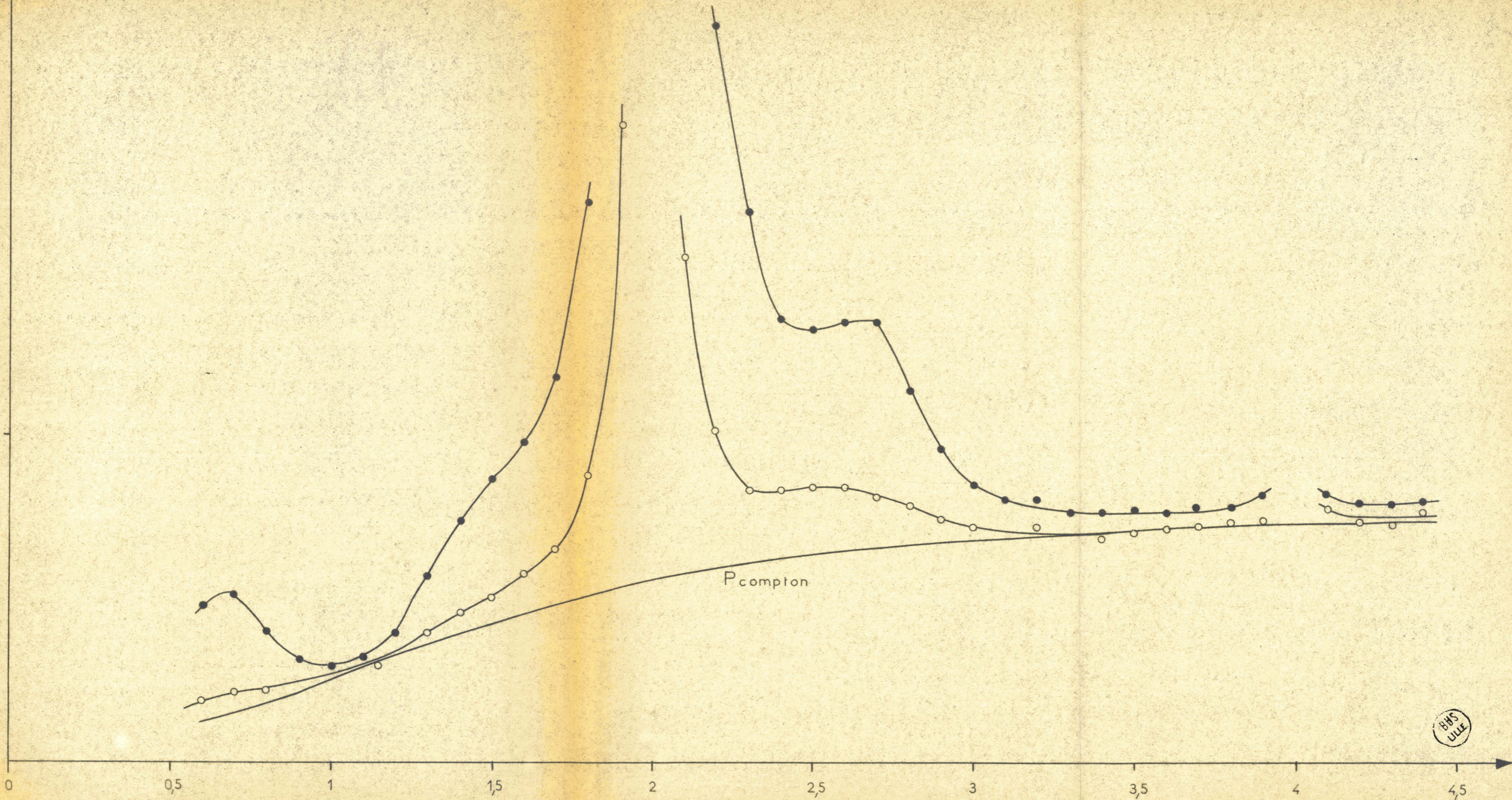
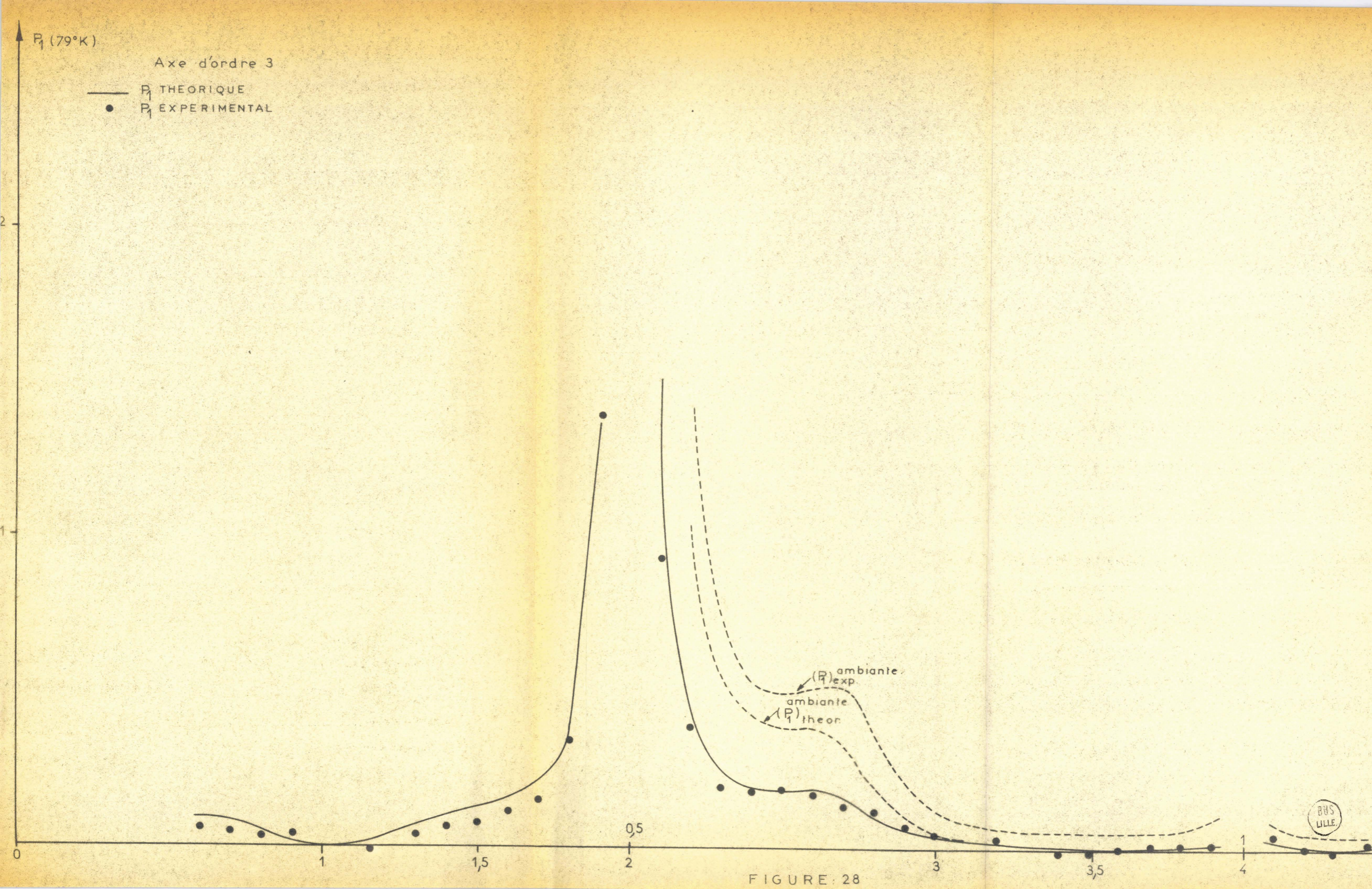


FIGURE: 27



TABLEAU V : POUVOIRS DIFFUSANTS SUIVANT L'AXE D'ORDRE 3 (79° K)

k	P _g	P _c	P ₂ calc.	P ₁ exp	P ₁ théor	ΔP
0,6	0,184	0,123	0,0006	0,061	0,092	- 0,032
0,7	0,211	0,152	0,0007	0,058	0,085	- 0,027
0,8	0,223	0,184	0,0006	0,039	0,050	- 0,012
0,9						
1,0	0,294	0,253	0,0003	0,041	0,008	0,033
1,1	0,294	0,306	0,005	- 0,017	0,015	- 0,032
1,2						
1,3	0,398	0,360	0,036	0,036	0,068	- 0,032
1,4	0,460	0,390	0,004	0,066	0,066	- 0,041
1,5	0,505	0,423	0,006	0,076	0,127	- 0,051
1,6	0,575	0,455	0,009	0,111	0,151	- 0,041
1,7	0,652	0,488	0,012	0,152	0,211	0,059
1,8	0,880	0,513	0,019	0,348	0,385	- 0,037
2,2	1,020	0,597	0,032	0,391	0,427	- 0,036
2,3	0,837	0,611	0,028	0,198	0,248	- 0,050
2,4	0,837	0,625	0,027	0,184	0,195	- 0,011
2,5	0,849	0,638	0,026	0,185	0,185	- 0,0004
2,6	0,845	0,648	0,025	0,172	0,188	- 0,016
2,7	0,812	0,657	0,022	0,133	0,161	- 0,028
2,8	0,795	0,666	0,129	0,112	0,100	0,012
2,9	0,750	0,675	0,012	0,063	0,079	0,008
3,0	0,728	0,683	0,008	0,037	0,052	0,005
3,1		0,690	0,006		0,021	
3,2	0,724	0,695	0,004	0,025	0,015	0,010
3,4	0,693	0,705	0,0009	- 0,013	0,003	0,016
3,5	0,709	0,713	0,0003	- 0,005	0,0011	- 0,006
3,6	0,719	0,718	0,0002	0,001	0,0005	0
3,7	0,735	0,723	0,0004	0,011	0,0008	0,010
3,8	0,740	0,728	0,0009	0,011	0,002	0,009
3,9	0,745	0,733	0,0019	0,010	0,012	- 0,002
4,1	0,786	0,738	0,0035	0,044	0,022	0,022
4,2	0,746	0,740	0,0034	0,0022	0,009	- 0,007
4,3	0,734	0,743	0,0032	- 0,012	0,006	- 0,018
4,4	0,776	0,745	0,0033	0,028	0,006	0,022



Comme à $T = 295^\circ \text{K}$, l'accord est bon bien qu'on observe un $P_1^{\text{exp}} < P_1^{\text{théor}}$ de manière systématique avec un $\frac{P_g}{\Delta P} = -8\%$. Il est difficile de conclure sur ce fait car l'intensité mesurée ici est devenue assez faible et la précision de mesure moins bonne. De plus $\frac{P_g}{P_1}$ qui valait 2,5 à 295°K vaut 5 à 79°K . Ceci constitue de mauvaises conditions pour déterminer P_1 .

$$2,1 \leq k \leq 3,1$$

On n'observe plus d'écart ΔP . Ici encore on peut expliquer ce fait par une diminution notable de P_s . Cette diminution est plus importante que pour $h \in [6,1 - 7,5]$ ce qui est normal étant données les valeurs de X inférieures à 0,7 (au lieu de $X \approx 1$ pour 4).

$$3,1 \leq k \leq 4,4$$

A l'erreur près, $\Delta P = 0$. L'écart $\Delta P_{295^\circ \text{K}}$ a donc disparu bien que le pouvoir diffusant thermique était nul à l'ambiante. On ne peut donc plus affirmer que $\Delta P_{295^\circ \text{K}}$ est dû à P_s . D'autre part, la précision des mesures ne nous permet pas de faire une étude expérimentale de l'évolution de ΔP en fonction de la température ($\Delta P_{295^\circ \text{K}}$ étant petit et égal à 6 % de P_g). Nous ne pouvons pas, de ce fait, interpréter cet écart à 295°K .

III - MESURES A DES TEMPERATURES INTERMEDIAIRES

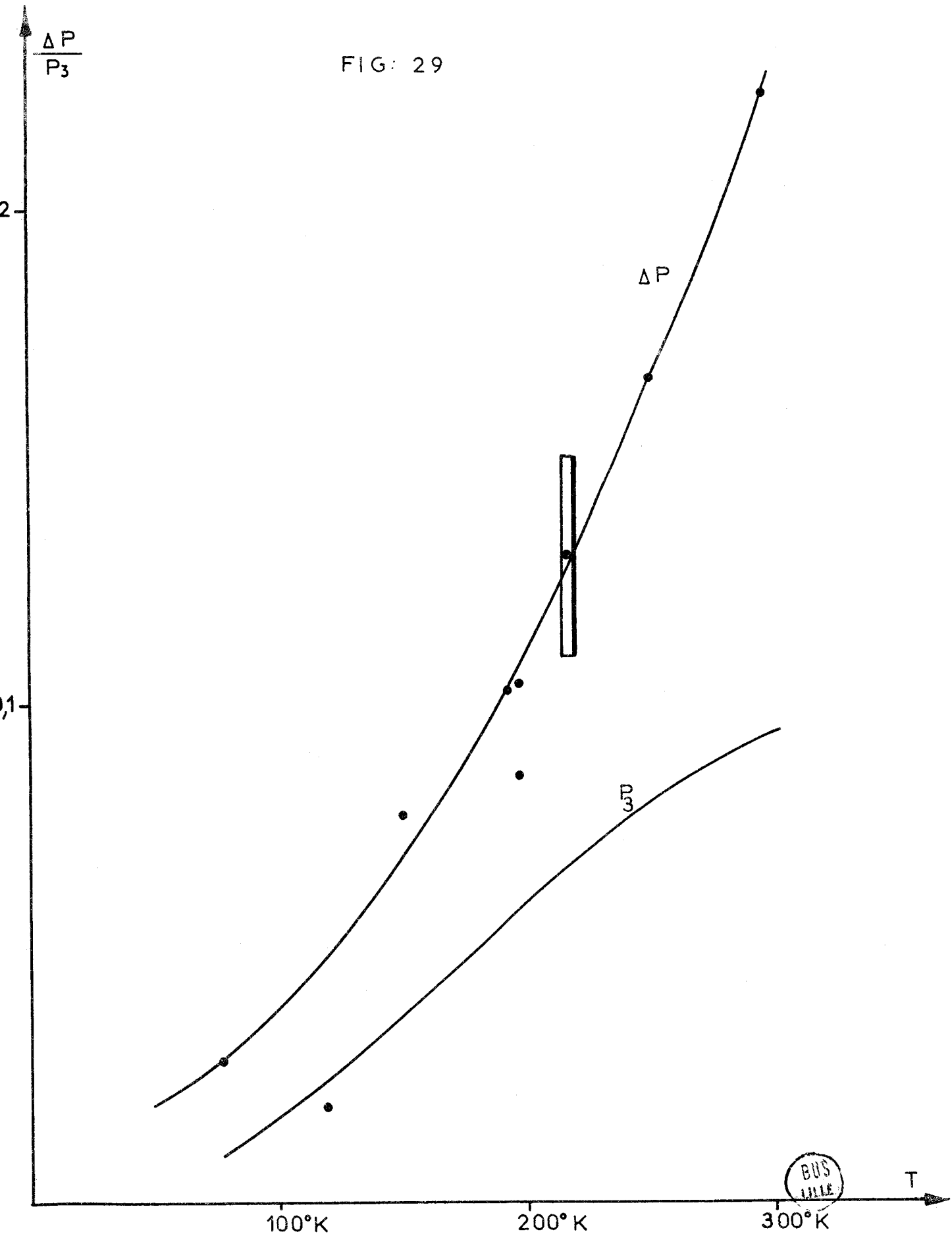
Il est intéressant, pour vérifier l'explication donnée du ΔP observé, de faire une étude de ce ΔP à des températures situées entre 79°K et 295°K , et de comparer les variations à celles de P_3 . Les résultats obtenus sont portés dans le tableau VI. Ils correspondent à X suivant 4 et à $h = 7$.

La figure 29 représente les variations de ΔP en fonction de T ainsi que celles de P_3 calculé par la formule (34). Nous avons fait figurer le rectangle d'erreur pour $T = 217^\circ \text{K}$. Ces courbes montrent que ΔP augmente avec la température plus rapidement que P_3 . Ceci traduit bien le fait que, plus la température augmente, plus les termes d'ordre supérieure prennent de l'importance. La dépendance entre ces termes (représentés ici par P_3) et le ΔP observé est d'autre part renforcée par l'allure des deux courbes.

TABLEAU VI

T °K	P_g	P_1 théor	P_2	ΔP	P_3 appr
79	0,924	0,116	0,045	0,028	0,010
120	0,942	0,115	0,073	0,019	0,025
151	1,012	0,110	0,089	0,078	0,038
194	1,041	0,097	0,106	0,103	0,059
196,5	1,043	"	"	0,105	"
197,5	1,018	0,096	0,101	0,086	"
198	1,049	"	"	0,105	"
217	1,063	0,088	0,110	0,130	0,068
252	1,091	0,076	0,114	0,165	0,081
296	1,133	0,061	0,114	0,223	0,094

FIG: 29



BUS
VILLE

CHAPITRE IV

INFLUENCE D'UN GRADIENT THERMIQUE SUR L'INTENSITE DE LA RAIE 200

I - INTRODUCTION

Au cours des expériences que nous venons de décrire nous avons observé que l'intensité réfléchie par le cristal subissait une forte augmentation (un facteur 4 environ) lorsque, refroidi par le cryostat, on introduisait dans celui-ci de l'hélium à la température de 295° K.

On pouvait penser a priori, étant donnée la grande différence de température entre le cristal et le gaz, que le cristal subissait ainsi d'importantes dégradations, augmentant sa mosaïcité, donc le pouvoir réflecteur. Mais cette hypothèse était à éliminer car l'intensité reprenait sa valeur initiale lorsqu'on faisait à nouveau le vide autour du cristal.

Il fallait donc chercher s'il n'existait pas d'effets thermiques moins violents capables d'expliquer une telle augmentation d'intensité.

De nombreux auteurs : Hildebrandt [11], Penning et Polder [3], Malgrange [12] etc ont étudié l'effet d'une déformation légère du réseau sous l'action d'un gradient de température dans le cristal ou d'une légère courbure de la lame. La théorie dynamique de la propagation des rayons X montre alors que les intensités transmises et réfléchies dépendent de la déformation élastique créée.

Pour pouvoir appliquer ces théories il est nécessaire que le cristal possède un degré de perfection élevé. Nous avons alors mesuré le pouvoir réflecteur du cristal par le procédé classique de rotation du cristal. Nous avons trouvé une valeur de $3 \cdot 10^{-6}$. Le calcul théorique dans l'hypothèse d'un cristal parfait donne une valeur de $1,3 \cdot 10^{-6}$. Ces valeurs sont toutes deux petites devant celle donnée par le calcul pour un cristal parfaitement mosaïque : $9 \cdot 10^{-5}$.

D'autre part, une topographie correspondant à la réflexion (200) faite par Monsieur Di Persio par la méthode de Lang (figure 30) a permis de montrer que le cristal utilisé présentait peu de dislocations (environ 10^2 au cm^2) et que les désorientations réticulaires étaient inférieures à 10" d'arc pour une translation de 8 mm.

Dans ces conditions, nous avons donc cherché à vérifier la théorie de Penning et Polder pour la réflexion (200), à l'aide d'un dispositif permettant de définir avec une bonne précision le gradient de température dans le cristal.



BUS
LILLE

BUS
LILLE

Figure - 30 -

Topographie X par transmission - Rayonnement Ag $K\alpha$ - Réflexion (110) - (x 20)

II - THEORIE DE PENNING ET POLDER

1 - RAPPEL DE LA THEORIE DYNAMIQUE

Lorsque l'on tient compte de la susceptibilité électrique dans le cristal, χ , possédant la périodicité du réseau :

$$(39) \quad \chi = \sum_h \chi_h e^{i 2\pi \vec{b}_h \vec{r}}$$

où \vec{b}_h est une translation du réseau réciproque, l'équation de propagation dans ce milieu inhomogène se met sous la forme :

$$(40) \quad \Delta \vec{D} + \text{rot} \vec{\text{rot}} \chi \vec{D} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

si on suppose $\chi^2 \ll |\chi| \ll 1$.

Dans le cas où seuls les nœuds $O(0,0,0)$ et $H(h,k,l)$ sont au voisinage de la sphère d'Ewald, on montre [10] que (40) admet les solutions particulières suivantes :

$$\vec{D}_j = e^{i 2\pi \nu t} \mathcal{D}_{oj} e^{-i 2\pi \vec{K}_{oj} \vec{r}} + \mathcal{D}_{hj} e^{-i 2\pi \vec{K}_{hj} \vec{r}}$$

$$\text{où } \vec{K}_{hj} = \vec{K}_{oj} + 0\vec{H} \text{ et } j = 1 \text{ ou } 2.$$

Ces solutions, \vec{D}_j , constituent les deux champs d'ondes, (39) reporté dans (40) conduit au système :

$$(41) \quad \begin{aligned} \frac{K_o^2 - k^2}{K_o^2} \mathcal{D}_o &= \chi_o \mathcal{D}_o + \chi_h c \mathcal{D}_h \\ \frac{K_h^2 - k^2}{K_h^2} \mathcal{D}_h &= \chi_o \mathcal{D}_h + \chi_h c \mathcal{D}_o \end{aligned}$$

L'indice j a été omis, les coefficients de \mathcal{D}_{oj} et \mathcal{D}_{hj} étant les mêmes pour $j = 1$ ou 2 .

$C = 1$ si \vec{D} est perpendiculaire au plan d'incidence

$C = \cos 2\theta$ si \vec{D} est dans le plan d'incidence

χ_h est le coefficient de Fourier relatif à $\vec{b}_h = -\vec{b}_h$ dans le développement (39)

\vec{k} est le vecteur d'onde dans le vide : $|\vec{k}| = \frac{\nu}{c}$.

L'équation caractéristique du système (41) est l'équation du lieu des origines P_j des vecteurs d'onde dans le cristal (surface de dispersion). L'intersection de ce lieu et du plan d'incidence sur les plans réticulaires, admet comme asymptotes en toute rigueur des cercles de centre O et H, de rayon $k \left(1 + \frac{X_o}{2} \right)$ qui se coupent au point de Lorentz L_o .

En pratique, au voisinage de L_o , seule région intéressante, on assimile la courbe de dispersion correspondant à une polarisation donnée, à une hyperbole et les cercles à leurs tangentes T_o et T_h en L_o (figure 31).

Dans notre expérience où la face d'entrée du cristal est perpendiculaire à \vec{OH} , la continuité de la composante tangentielle des vecteurs d'onde impose à P_j d'être sur la normale Mz ; M étant défini par $\vec{MO} = \vec{k}$ (figure 31). Pour chaque type de polarisation on obtient deux points P_j . Quand P_j est déterminé, le rapport $\xi_j = \frac{\mathcal{D}_{hj}}{\mathcal{D}_{oj}}$ s'en déduit par (41). L'une de ces données P_j ou ξ_j caractérise entièrement le champ d'ondes j.

Penning et Polder mettent le système (41) sous la forme équivalente suivante :

$$(42) \quad \begin{aligned} \frac{\omega^2}{c^2} &= K_o^2 - V_o - V_1 \xi \\ \frac{\omega^2}{c^2} &= K_h^2 - V_o - V_1 \frac{1}{\xi} \end{aligned}$$

$$\text{où } V_o = \frac{\omega^2}{c^2} X_o \quad \text{et} \quad V_1 = \frac{\omega^2}{c^2} X_h \quad C$$

ω est la pulsation de l'onde considérée.

On a supposé que $X_h = X_{\frac{h}{h}}$, ce qui est le cas pour la réflexion 200. En effet X_h est, comme on le sait, proportionnel au facteur de structure F_h , et celui-ci est réel pour 200, si on ne tient pas compte des parties imaginaires des coefficients de diffusion atomique. Si on en tient compte, il y a lieu d'ajouter à X_o et X_h des termes imaginaires $j X_{oi}$ et $j X_{hi}$ qui vont rendre compte de l'atténuation des ondes. Il correspond des termes $j W_o$ et $j W_1$ pour V_o et V_1 .

• INTENSITE DU CHAMP D'ONDES

L'énergie se propage, en grandeur et direction, à la vitesse de groupe \vec{v}_g . Celle-ci est donnée par :

$$(43) \quad \vec{v}_g = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega = \vec{K}_o - \frac{\xi^2}{1 + \xi^2} \vec{O} H$$

L'intensité du faisceau est égale au flux du vecteur de Poynting à travers une section S du faisceau.

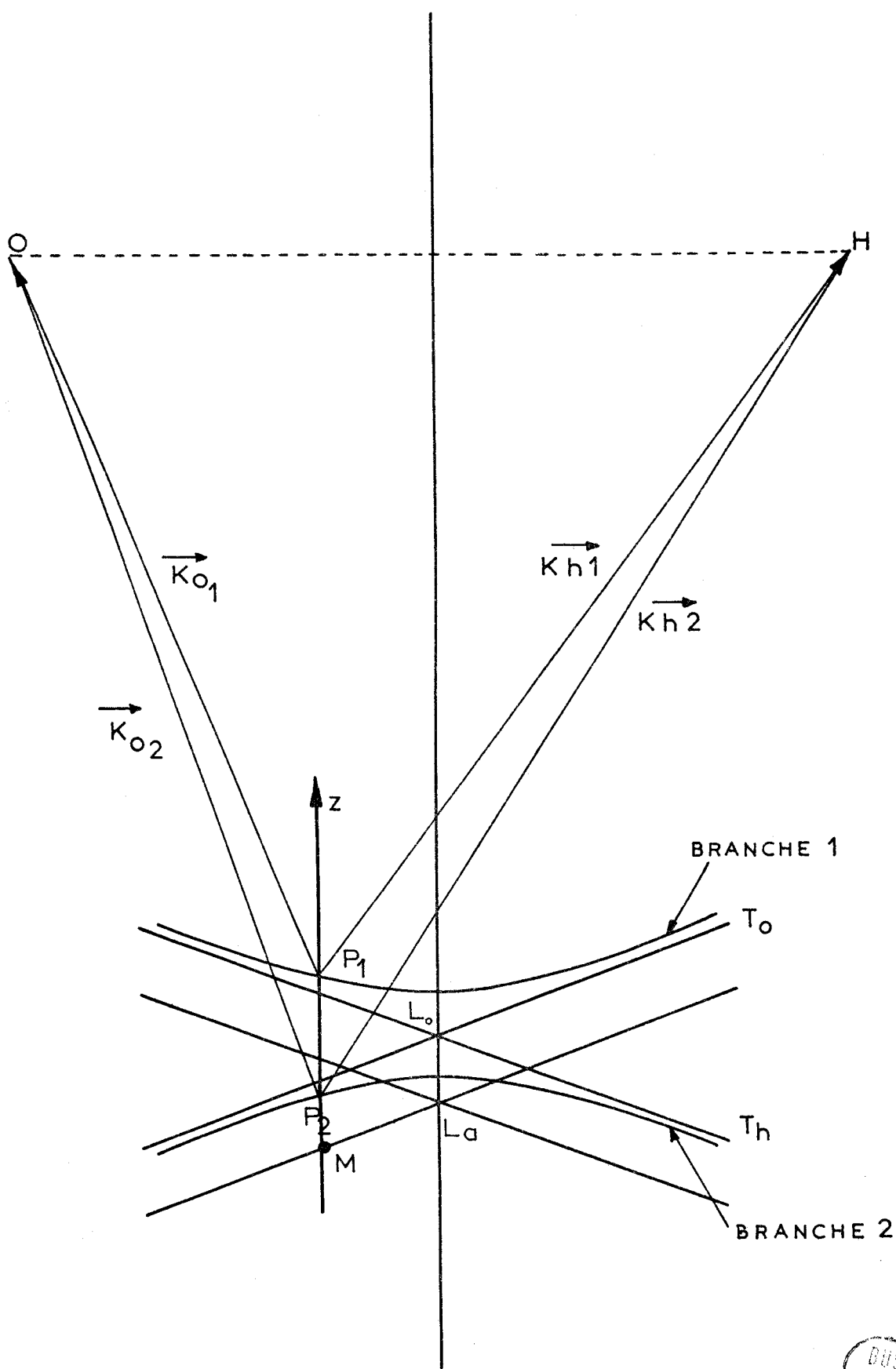


FIGURE: 31



Elle est aussi égale à l'énergie électromagnétique totale contenue dans le cylindre de la figure (32). En prenant la valeur moyenne dans le temps on obtient :

$$(44) \quad I = \frac{D_0^2}{2\epsilon} (1 + \xi^2) \mathbf{v}_g \cdot \vec{s} \cdot S$$

où I est l'intensité d'un champ d'ondes et ϵ la permittivité électrique moyenne dans le cristal.

\vec{s} est un vecteur unitaire perpendiculaire à S .

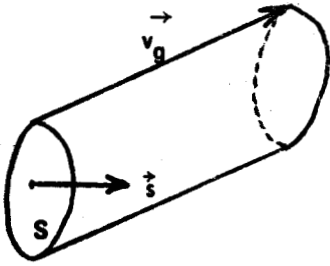


Figure 32

L'absorption dans le cristal s'interprète par l'introduction d'une partie imaginaire K_i^* à K_0^*

telle que :

$$K_i^* \vec{v}_k \omega + W_0 \frac{\partial \omega}{\partial V_0} + W_1 \frac{\partial \omega}{\partial V_1} = 0$$

En utilisant l'expression de ω donnée par (42), on trouve :

$$\frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{d\ell} = - \frac{c}{|\mathbf{v}_g|} \mu_0 \left(1 + \frac{W_1}{W_0} \frac{2\xi}{1 + \xi^2} \right)$$

où $d\ell$ représente un petit déplacement suivant \mathbf{v}_g .

$\mu_0 = - \frac{c}{\omega} W_0 = - \frac{\omega}{c} \chi_{oi} = - 2\pi k \chi_{oi}$ est le coefficient d'absorption linéaire habituel.

● CONDITIONS DE PASSAGE

En négligeant l'onde réfléchie sur le dioptré constitué par la face d'entrée du cristal, la continuité de \vec{D} entraîne :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{o1} + \mathcal{D}_{o2} &= \mathcal{D}^i \\ \xi_1 \mathcal{D}_{o1} + \xi_2 \mathcal{D}_{o2} &= 0 \end{aligned}$$

D'où

$$\mathcal{D}_{o1} = - \frac{\xi_2}{\xi_1 - \xi_2} \mathcal{D}^i \quad \text{et} \quad \mathcal{D}_{o2} = \frac{\xi_1}{\xi_1 - \xi_2} \mathcal{D}^i$$

\mathcal{D}^i étant l'amplitude de l'onde incidente.

Calculons alors l'intensité du champ j en fonction de l'intensité incidente, sans tenir compte de l'absorption. Il vient (44) :

$$I_j = (1 + \xi_j^2) \frac{D_{oj}^2}{2\epsilon} (\mathbf{v}_g \cdot \vec{s}) S.$$

Dans le cas de Laue symétrique :

$$\vec{v}_g \cdot \vec{s} = K_0 \cdot \vec{s}$$

D'où :

$$(46) \quad I_1 = (1 + \xi_1^2) \frac{\xi_2^2}{(\xi_1 - \xi_2)^2} \frac{Q^{(i)2}}{2\epsilon} K_0 \cdot \vec{s} \cdot S$$

$$I_1 = \frac{(1 + \xi_1^2)}{\left(\frac{\xi_1}{\xi_2} - 1\right)^2} I^i$$

où I^i est l'intensité incidente.

D'autre part, la continuité de la composante tangentielle du vecteur d'onde entraîne :

$$\xi_1 - \frac{1}{\xi_1} = \xi_2 - \frac{1}{\xi_2}$$

$$\text{et } \xi_1 \xi_2 = -1$$

Donc

$$(47) \quad I_1 = \frac{1}{1 + \xi_1^2} I^i \quad \text{et} \quad I_2 = \frac{1}{1 + \xi_2^2} I^i$$

Appliquons maintenant les conditions de passage sur la face de sortie. Un champ d'onde s'y sépare en une onde transmise I_T et une onde réfléchie I_R faisant entre elles un angle très proche de 2θ . Exprimons séparément I_{T_1} , I_{T_2} , I_{R_1} et I_{R_2} . On a d'après (44) :

$$(48) \quad I_{T_j} = \frac{1}{1 + \xi_j^2} I_1 \quad I_{R_j} = \frac{\xi_j^2}{1 + \xi_j^2} I_1$$

2 - CRISTAUX LEGEREMENT DEFORMES

Penning et Polder traitent le problème par analogie avec la propagation de la lumière visible dans un milieu d'indice lentement variable.

Si le cristal est déformé, la variation $d\vec{b}$ de $\vec{b} = \frac{O\vec{H}}{2}$ entre les points repérés par \vec{r} et $\vec{r} + d\vec{r}$ est :

$$d\vec{b} = [d\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_r] \vec{b}$$

Comme le champ d'onde se propage de $d\ell$ suivant \vec{v}_g :

$$d\vec{b} = \frac{d\ell}{v_g} [v_g \vec{\nabla}_r] \vec{b}$$

Comme ω reste constant, une variation de \vec{b} entraîne une variation de \vec{K}_0 donnée par :

$$d\vec{K}_0 = -\frac{d\ell}{v_g} \vec{\nabla}_r (\vec{b} \cdot \vec{\nabla}_b \omega).$$

Si on définit le vecteur \vec{u} représentant le déplacement d'un point du cristal au cours de la déformation par :

$$\vec{u} = \vec{r} - \vec{R}$$

\vec{R} = vecteur position avant déformation

\vec{r} = vecteur position après déformation

et, de la même manière :

$$d\vec{b} = \vec{b} - \vec{B}$$

\vec{B} = valeur dans le cristal non déformé

on obtient :

$$d\vec{K}_0 = \frac{d\ell}{v_g} \vec{\nabla}_r [\vec{\nabla}_b \omega \cdot \vec{\nabla}_r] [\vec{B} \cdot \vec{u}]$$

Cette variation de \vec{K}_0 est supposée assez petite pour que le point caractéristique P_j reste sur la même branche de l'hyperbole de dispersion et que son déplacement n'entraîne qu'une petite variation de ξ . Il correspond une variation $d\eta$ du paramètre :

$$\eta = \xi - \frac{1}{\xi} = \frac{\Delta\theta \sin 2\theta_B}{C X_h} \quad (\text{dans le cas de Laue symétrique})$$

On a :

$$(49) \quad d\eta = -\frac{2 \operatorname{tg} \theta}{C X_h} dz [\vec{m} \cdot \vec{\nabla}_r] [\vec{\ell} \cdot \vec{\nabla}_r (\vec{n} \cdot \vec{u})]$$

où z est la profondeur atteinte par le champ

\vec{m} et $\vec{\ell}$ sont des vecteurs unitaires portés par \vec{K}_0 et \vec{K}_h .

$$\vec{n} = \frac{c}{\omega} \frac{\vec{b}}{\sin \theta}$$

DEFORMATION DUE A UN GRADIENT DE TEMPERATURE

Si la température T est fonction du point du cristal, le déplacement \vec{u} s'écrit :

$$(50) \quad \vec{u} = \vec{r} \left[\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} (\alpha T) \right] - \frac{1}{2} (\vec{r} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{r}} (\alpha T)$$

où l'origine de \vec{r} est le point qui est resté fixe au cours de la déformation.

α est le coefficient de dilatation linéaire du cristal.

En reportant (50) dans (49) on obtient :

$$d\eta = \frac{2 \operatorname{tg} \theta}{C \chi_h} \vec{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} (\alpha T) dz$$

Si le gradient de température est uniforme et égal à \vec{g} on a :

$$(51) \quad d\eta = \beta dz \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{2 \operatorname{tg} \theta}{C \chi_h} \alpha \vec{n} \cdot \vec{g}$$

D'où :

$$\eta_s = \eta_e + \beta d$$

où η_e = valeur de η sur la face d'entrée

η_s = valeur de η sur la face de sortie.

De même que η , ξ varie continuellement au cours de la propagation et il faut en tenir compte dans l'expression (45) pour calculer l'absorption. Compte tenu également des expressions (47) et (48) on trouve :

$$(52) \quad \frac{I_{T1}}{I_0} = \frac{1}{4 \sqrt{\eta_e^2 + 1} \sqrt{\eta_s^2 + 1} (\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e) (\sqrt{\eta_s^2 + 1} + \eta_s)} e^{-\frac{\mu_0 d}{\cos \theta} \left[1 + C \frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}} \cdot \frac{1}{\beta d} \operatorname{Log} \frac{\sqrt{\eta_s^2 + 1} + \eta_s}{\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e} \right]}$$

$$(53) \quad \frac{I_{T2}}{I_0} = \frac{1}{4 \sqrt{\eta_e^2 + 1} \sqrt{\eta_s^2 + 1} (\sqrt{\eta_e^2 + 1} - \eta_e) (\sqrt{\eta_s^2 + 1} - \eta_s)} e^{-\frac{\mu_0 d}{\cos \theta} \left[1 - C \frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}} \cdot \frac{1}{\beta d} \operatorname{Log} \frac{\sqrt{\eta_s^2 + 1} + \eta_s}{\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e} \right]}$$

$$(54) \frac{I_{R_1}}{I_0} = \frac{\sqrt{\eta_s^2 + 1} + \eta_s}{4 \sqrt{\eta_e^2 + 1} \sqrt{\eta_s^2 + 1} (\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e)} e^{-\frac{\mu_0 d}{\cos \theta} \left[1 + C \frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}} \cdot \frac{1}{\beta d} \text{Log} \frac{\sqrt{\eta_s^2 + 1} + \eta_s}{\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e} \right]}$$

$$(55) \frac{I_{R_2}}{I_0} = \frac{\sqrt{\eta_s^2 + 1} - \eta_s}{4 \sqrt{\eta_e^2 + 1} \sqrt{\eta_s^2 + 1} (\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e)} e^{-\frac{\mu_0 d}{\cos \theta} \left[1 - C \frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}} \cdot \frac{1}{\beta d} \text{Log} \frac{\sqrt{\eta_s^2 + 1} + \eta_s}{\sqrt{\eta_e^2 + 1} + \eta_e} \right]}$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident polarisé, soit dans le plan d'incidence ($C = \cos 2\theta$) soit perpendiculairement ($C = 1$).

d est l'épaisseur de la lame cristalline.

La figure 33 représente I_{R_1} / I_0 et I_{R_2} / I_0 en fonction de η_e pour différentes valeurs du gradient, dans le cas où ces quantités ne sont pas négligeables. Ces courbes sont calculées avec les données numériques suivantes :

$$\alpha = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ (degré)}^{-1}$$

$$\mu_0 = 6,61 \text{ cm}^{-1}$$

$$d = 0,145 \text{ cm}$$

$$\chi_{200} = - \frac{e^2 \lambda^2}{4 \pi^2 \epsilon_0 m c^2 V} F_{200} = - 1,066 \cdot 10^{-6}$$

où V est le volume de la maille et F_{200} le facteur de structure.

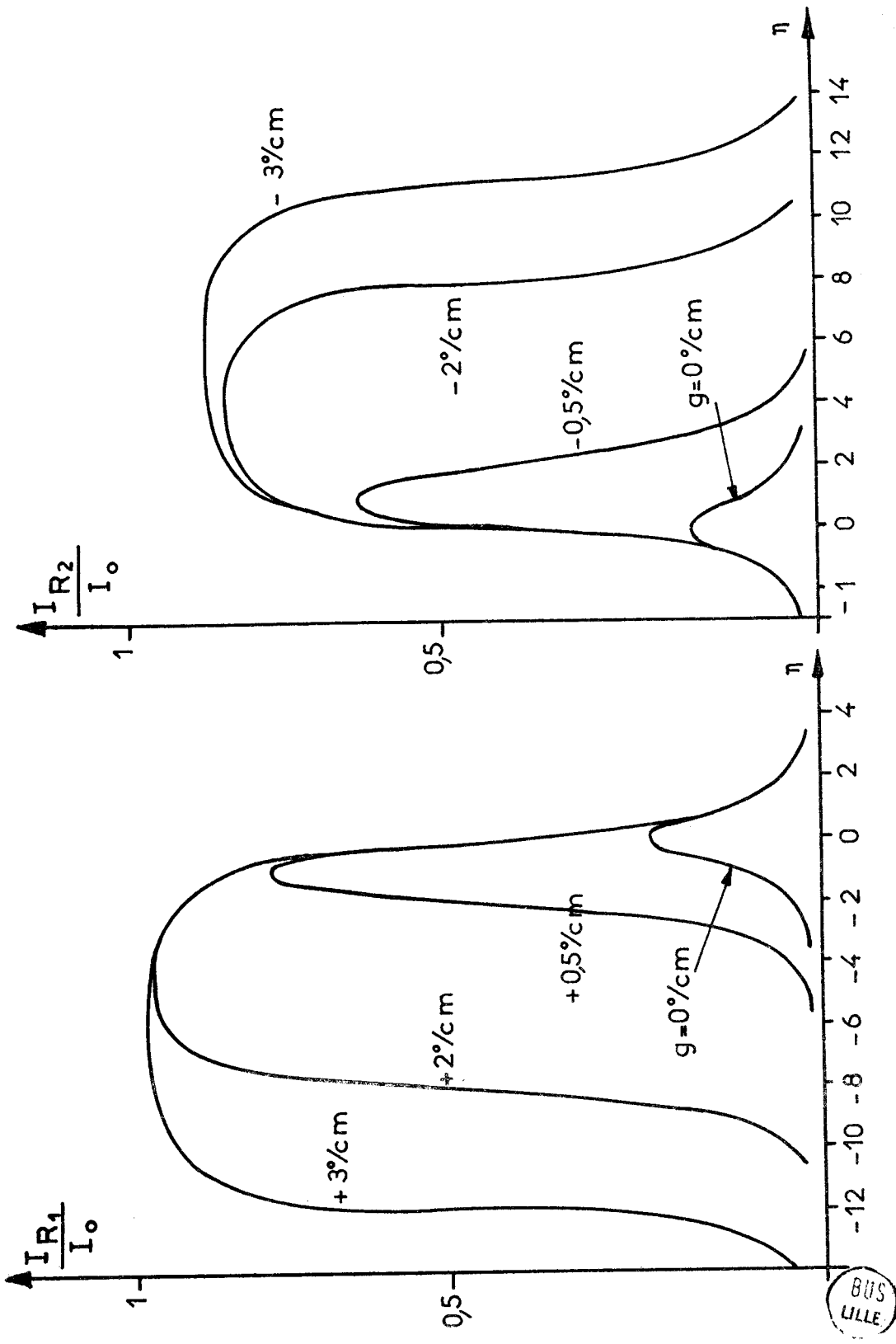
Le gradient a le signe de $\vec{X} \cdot \vec{g}$, \vec{X} étant le vecteur de diffraction.

La variation des quantités (52) à (55) dépend surtout de $\beta = \frac{2 \text{tg } \theta}{C |\chi_h|} \alpha g = \gamma g$.

Il faudra pour créer le même effet un gradient d'autant plus faible que le coefficient γ sera plus grand.

Si on compare les cas de l'H M T et du silicium étudié par [12] on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_{HMT}}{\gamma_{Si}} &= \frac{\alpha_{HMT}}{\alpha_{Si}} \cdot \frac{(\chi_{220})_{Si}}{(\chi_{200})_{HMT}} \\ &\approx \frac{6,6 \cdot 10^{-5}}{2,35 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{0,2 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}} \\ &\approx 56. \end{aligned}$$



b)

a)

FIGURE: 33

Ceci explique qu'il faille appliquer des gradients de l'ordre de 70°/cm dans le cas du silicium pour obtenir une variation importante de l'intensité.

III - APPLICATION AU CRISTAL D' H M T

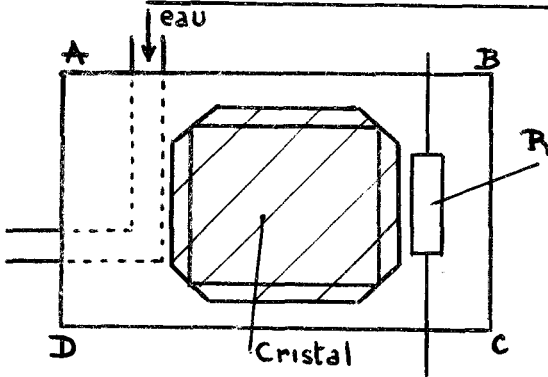


Figure 34

Le gradient de température est obtenu grâce au dispositif de la figure 34. Un cadre en laiton ABCD possède une résistance chauffante R dans son côté BC, alimentée par un générateur de courant continu stabilisé. On fait circuler dans le côté AD de l'eau thermostatée à une température un peu inférieure à la température ambiante. Un thermocouple est disposé suivant AB et ses soudures sont distantes de 8 mm.

Les côtés AB et DC du cadre sont, comme AD et BC, en contact thermique avec le cristal. Le gradient dans celui-ci est donc imposé par celui régnant dans AB et DC.

Une photographie du faisceau réfléchi montre que les bords de celui-ci sont plus intenses que son centre. Ceci est dû aux rayons provenant des faces perturbées du cristal. Nous avons éliminé ces rayons à l'aide d'une fente fine placée avant le compteur (figure 35).

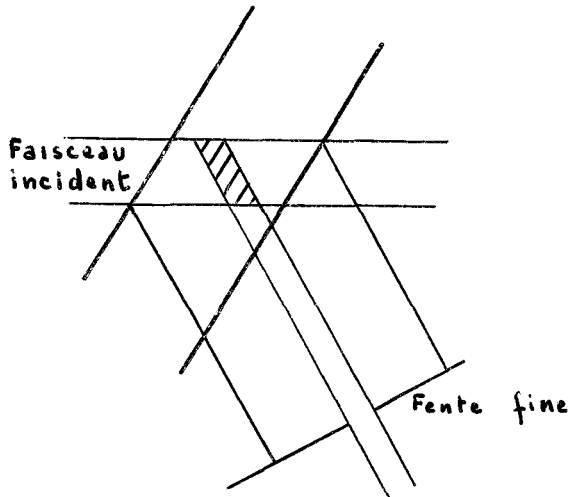


Figure 35

L'expérience consiste alors à mesurer l'intensité de la partie du faisceau ayant traversé la fente, le cristal étant dans une position de réflexion fixe. Le faisceau incident est très divergent vis-à-vis du domaine angulaire de réflexion du cristal ainsi positionné et nous ne pouvons mesurer qu'une intensité proportionnelle à l'intensité intégrée J correspondant à l'aire sous la courbe de réflexion. Tenant compte de la polarisation partielle de l'onde incidente, l'intensité intégrée s'écrit :

$$J = I_0 \left\{ \frac{|X_h|}{\sin 2\theta} \frac{1}{1 + \cos^2 2\varphi} \left[(S_1^\perp + S_2^\perp) + (S_1'' + S_2'') \right] \dots \right. \\ \left. \cos 2\theta \cos^2 2\varphi \right\}$$

avec :

φ = incidence de Bragg sur le monochromateur (13° 21')

$$S_j^\perp \text{ ou } '' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_{R_j}^\perp \text{ ou } '' (\eta_e)}{I_0^\perp \text{ ou } ''} d\eta_e$$

Le rapport $R = \frac{J}{I_0}$ est le pouvoir réflecteur. Les variations de $R_{théorique}$ en fonction du gradient g sont représentées sur la figure 36.

Par ailleurs nous mesurons une quantité R_{mes} qui est proportionnelle à R : Le problème se pose d'exprimer R en fonction de R_{mes} .

Nous avons vu que le cristal présentait des parties très perturbées (les faces essentiellement) et d'autres presque parfaites. Nous supposons que la fente fine que nous avons placée (figure 35) sélectionne une partie presque parfaite.

Soit R le pouvoir réflecteur relatif à cette dernière et R' celui qui correspond au cristal imparfait. R varie avec le gradient de température, R' est constant.

Par l'expérience correspondant à la figure 35 on connaît:

$$k(g) = \frac{R_{mes}(g)}{R_{mes}(0)} = \frac{R(g)}{R(0)}$$

Pour connaître $R(g)$ il reste à déterminer $R(0)$. A cet effet nous avons mesuré le pouvoir réflecteur du cristal entier par rotation de celui-ci pour différentes valeurs du gradient g . Ce pouvoir réflecteur s'écrit:

$$R_{total} = R' + k(g) R(0)$$

D'où

$$R(0) = \frac{R_{total}(g_1) - R_{total}(g_2)}{k(g_1) - k(g_2)}$$

Les résultats correspondant à des gradients de 0, - 2 et - 3 °/cm donnent une valeur moyenne de $1,8 \cdot 10^{-6}$ pour $R(0)$. Compte tenu de cette valeur nous avons reporté $R_{exp}(g)$ sur la figure 36.

On voit que $R_{exp}(0)$ est supérieur à $R_{théor}(0)$ et que la pente de la courbe expérimentale (en valeur absolue) semble inférieure à celle de la courbe théorique . Ceci peut s'expliquer par le fait que la densité de dislocations n'est peut-être pas négligeable, ce qui entraîne un léger écart à la théorie dynamique.

Par ailleurs, il serait souhaitable d'améliorer les conditions de mesure par rapport à celles de cette première étude par:

- une meilleure mesure du gradient (on peut estimer que l'erreur est ici de 5 % environ, en tenant compte du fait que la mesure est faite sur le cadre en laiton et non sur le cristal)
- un montage goniométrique mieux adapté à ce genre d'étude [10]
- un plus grand soin dans la manipulation des échantillons.

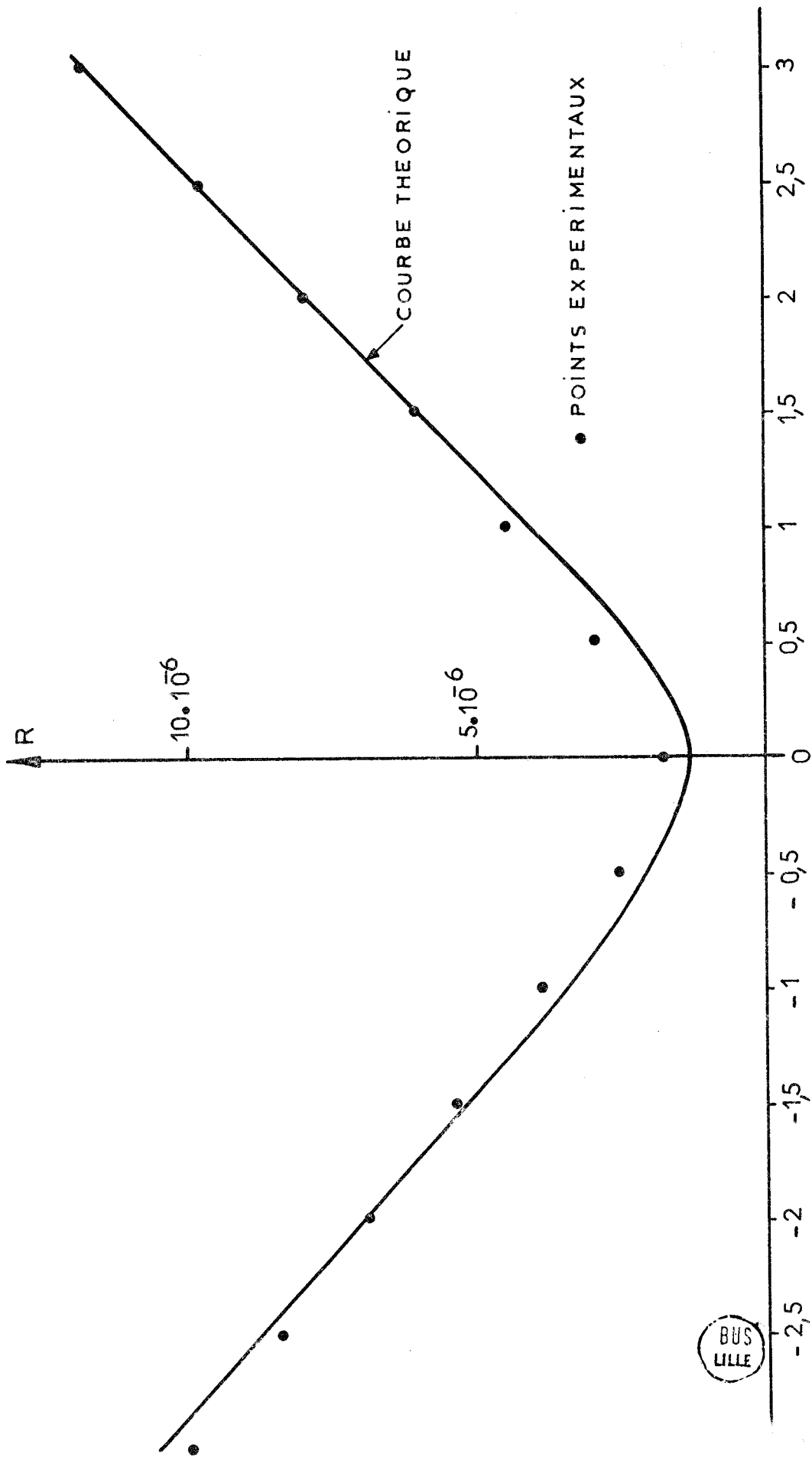


FIGURE: 36

Enfin, il n'est pas non plus exclu que les données utilisées pour le calcul théorique de R (coefficient de dilatation α , susceptibilité χ_h , rapport $\frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}}$) ne soient pas à préciser en étudiant par exemple un plus grand nombre de réflexions avec possibilité de tracer des profils de réflexions expérimentaux.

Quoi qu'il en soit, la présente étude, nous a permis de mettre en évidence que le cristal possédait un degré de perfection élevé et que son pouvoir réflecteur était très sensible à un gradient de température puisque une valeur de g de $1^\circ/\text{cm}$ suffit pour multiplier R par un facteur supérieur à 2.

CONCLUSION

Dans une première partie nous avons montré que la diffusion des rayons X par un cristal d'HMT pour $X < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ne peut pas être représentée par les seuls pouvoirs diffusants d'ordre 1 et 2 et qu'il est nécessaire de tenir compte de autres termes du développement.

Par l'extension à P_3 d'une méthode d'approximation proposée par DAMIEN [2] pour calculer P_2 nous avons vu qu'en effet, à 295°K , pour $X \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ suivant $\vec{4}$ par exemple, P_3 valait 0,094 pour $P_1 = 0,061$ et $P_2 = 0,114$. $P_1 + P_2 + P_3 = 0,269$ diffère d'ailleurs encore de $P_g - P_c = 0,398$ et les termes d'ordre supérieur à 3 ne sont sans doute pas négligeables:

Grâce aux expressions approchées de P_2 et P_3 nous avons vu que cette situation devait exister à chaque fois que $4 \pi^2 t^2 \chi^2 \gg 1$ où t^2 est une composante des déplacements quadratiques moyens des molécules:

A la température de l'azote liquide et pour le même X que précédemment, P_3 ne vaut plus que 0,009 pour $P_1 = 0,116$ et $P_2 = 0,045$. De plus, P_1 a presque doublé, dû au fait qu'on s'est rapproché de la température d'inversion.

Nous avons effectué des mesures de diffusion dans ces conditions pour les deux axes de symétrie et les résultats obtenus sont en accord avec la théorie dans les limites de l'erreur expérimentale.

On arrive ainsi à la conclusion que ce n'est pas le modèle dynamique de DEPRez [1] qui ne rend pas compte de la diffusion à la température ambiante pour X grand et ceci apporte un élément supplémentaire en faveur de ce modèle.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à la variation du pouvoir réflecteur du cristal quand on le soumet à divers gradients de température.

En procédant par différence, nous avons pu déduire des mesures d'intensités intégrées pour différents gradients le pouvoir réflecteur R correspondant aux parties de meilleure qualité de cristal. On trouve une valeur de $1,8 \cdot 10^{-6}$ alors que la valeur théorique est $1,27 \cdot 10^{-6}$. La méthode utilisée ne conduit pas à une grande précision de mesure mais il est certain que le pouvoir réflecteur mesuré correspond bien à un cristal présentant relativement peu de dislocations.

D'autre part, une étude en position cristal fixe et pour différents gradients nous a permis de tracer une courbe $R(g)$ qui est très voisine de la courbe calculée obtenue par la théorie de PENNING et POLDER:

Ces expériences qui nous ont permis d'attribuer à des effets dynamiques l'augmentation du pouvoir réflecteur avec le gradient de température, seront reprises avec plus de détails dans un travail ultérieur.

BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | |
|------|--|------|-----|---------|
| [1] | DEPREZ
Thèse - Université de LILLE | 1969 | | |
| [2] | DAMIEN
Thèse Université de LILLE | 1970 | | |
| [3] | PENNING et POLDER
Philips Res. Repts | 1961 | 16 | 419-440 |
| [4] | BECKA et CRUICKSHANK
Proc. Roy. Soc. LONDON A | 1963 | 273 | 436 |
| [5] | ANCELME et PROFIREVA
J. Eksp. Teor. Fysik | 1949 | 19 | 438 |
| [6] | HAHN et BIEM
Phys. Stat. Sol. | 1963 | 3 | 1915 |
| [7] | LAVAL
Bull. Soc. Fr. Min. | 1941 | 64 | 1 |
| [8] | DAMIEN - DEPREZ
C.R.A.S. | 1970 | 270 | 737-740 |
| [9] | CURIEN
Bull. Soc. Fr. Min. | 1952 | 75 | 197 |
| [10] | AUTHIER
Bull. Soc. Fr. Min. et Crist. | 1961 | 84 | 51- 89 |
| [11] | HILDEBRANDT
Z. Krist | 1959 | 112 | 312 |
| [12] | MALGRANGE
Acta Cryst. | 1969 | A25 | 356 |

