

Influence des vibrations thermiques sur la diffraction des rayons X et réseau de Fourier

Autor(en): **Weigle, Jean**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **15 (1942)**

Heft II

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111298>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Influence des vibrations thermiques sur la diffraction des rayons X et réseau de Fourier

par Jean Weigle.

(20. I. 42.)

1. Introduction.

La notion de réseau réciproque, introduite d'une façon générale par GIBBS, puis appliquée aux cristaux par EWALD et LAUE, est extrêmement utile en particulier quand on désire calculer la diffraction des rayons X par les cristaux. En 1938, deux travaux¹⁾ ont élargi cette notion en la basant sur la représentation en série de Fourier des propriétés périodiques des cristaux. C'est ainsi qu'EWALD proposait le nom de réseau de Fourier plutôt que celui de réseau réciproque, alors qu'à la suite du travail d'EXTERMANN²⁾ sur la diffraction de la lumière par les ultrasons, nous introduisions l'idée de réseau de couplage. Nous désirons montrer ici comment cette méthode peut être appliquée au problème de l'effet de la température sur la diffraction des rayons X par les cristaux. Ce problème ancien a été remis à l'ordre du jour par toute une série de travaux expérimentaux et théoriques récents³⁾. Jusqu'ici, on s'était préoccupé de calculer et de mesurer l'effet de la température sur les réflexions ordinaires des cristaux, alors que, dernièrement, on a pu expliquer par cet effet des observations expérimentales sur les réflexions diffuses nouvelles en dehors de l'angle de BRAGG. Cette explication se trouvait déjà dans les travaux de FAXEN⁴⁾ et de WALLER⁵⁾, mais elle était cachée dans des complications mathématiques dont il était difficile de la dégager. C'est pourquoi ZACHARIASEN⁶⁾ a repris la théorie sous une forme plus simple et il a ainsi obtenu, pour des réseaux simplement cubiques

¹⁾ EWALD, *Nachr. Göttingen* **3**, 55, 1938. — WEIGLE, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.* **20**, 164, 1938.

²⁾ EXTERMANN, *Helv. Phys. Acta* **10**, 185, 1938.

³⁾ On trouvera la littérature concernant ces travaux dans le numéro d'août 1941 des *Proc. Roy. Soc.* (n° 976, vol. 179), qui est entièrement consacré au sujet de la réflexion diffuse des rayons X par les cristaux.

⁴⁾ FAXEN, *Z. Phys.* **17**, 266, 1923.

⁵⁾ WALLER, Thèse Upsala.

⁶⁾ ZACHARIASEN, *Phys. Rev.* **57**, 597, 1940, et **59**, 860, 1941.

faits d'atomes ponctuels, des résultats qui peuvent servir à interpréter directement les observations expérimentales. BORN et SARGINSON¹⁾ ont, eux aussi, repris la théorie sous une forme générale, qui ne nous semble toutefois pas faire ressortir les points essentiels du phénomène. Nous avons déjà montré²⁾ comment, au moyen de l'emploi du réseau réciproque, on peut parvenir très facilement aux résultats de ZACHARIASEN par exemple, et comment on peut appliquer ceux-ci au calcul d'un cristal typique comme le Diamant. Les expérimentateurs du reste ont trouvé nécessaire d'exprimer leurs observations, pour les coordonner, dans le réseau réciproque et W. L. BRAGG³⁾ a donné une description qualitative de l'influence des mouvements thermiques sur le réseau réciproque.

La méthode que nous avons employée consistait à calculer explicitement la valeur des coefficients de Fourier de la distribution de matière dans le cristal perturbé par les ondes thermiques. Elle est trop encombrante pour qu'on puisse l'appliquer à des réseaux un peu compliqués et pour voir, par exemple, quels rôles jouent séparément les facteurs de structure et de forme d'atome. Mais, comme nous le montrons ci-dessous, tous ces calculs sont extrêmement simplifiés si l'on aborde le problème par le réseau de Fourier.

On sait que si l'on représente la densité électronique d'un cristal à l'endroit \mathbf{a} par $F(\mathbf{a})$, on a :

$$F(\mathbf{a}) = \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} F_{h_1 h_2 h_3} e^{2\pi i \mathbf{b}_{h_1 h_2 h_3} \cdot \mathbf{a}} \quad (1)$$

car cette densité est périodique avec la maille du cristal donnée par les trois vecteurs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. On a, pour les coefficients de cette série de Fourier :

$$F_{h_1 h_2 h_3} = \frac{1}{v_a} \int \int \int_{v_a} F(\mathbf{a}) e^{-2\pi i \mathbf{b}_{h_1 h_2 h_3} \cdot \mathbf{a}} d v_a$$

avec $v_a = (\mathbf{a}, [\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3])$ le volume de la maille. Les vecteurs

$$\mathbf{b}_{h_1 h_2 h_3} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

sont définis par

$$(\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j) = 0 \quad \text{et} \quad (\mathbf{b}_i \mathbf{a}_i) = 1 \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

pour qu'on ait bien

$$F(\mathbf{a} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = F(\mathbf{a})$$

¹⁾ BORN et SARGINSON, Proc. Roy. Soc. **179**, 69, 1941.

²⁾ WEIGLE et SMITH, Phys. Rev. (sous presse). — WEIGLE, Helv. Phys. Acta **14**, 595, 1941.

³⁾ W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. **179**, 61, 1941.

La série des vecteurs $\mathbf{b}_{h_1 h_2 h_3}$ définit donc un réseau, le réseau réciproque ou réseau de Fourier, dont la maille est construite sur $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

Si l'on calcule la diffraction que subit une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde \mathbf{s}_i ($s_i = \frac{1}{\lambda}$) tombant sur le cristal, on trouve, soit avec la théorie dynamique, soit avec la théorie cinématique, qu'il y a des ondes planes \mathbf{s}_d ($s_d = \frac{1}{\lambda}$) diffractées dans des directions définies par

$$\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_d = \mathbf{b}_{h_1 h_2 h_3} \quad (2)$$

On dit alors, suivant le langage de BRAGG, qu'il y a eu « réflexion » de l'onde incidente \mathbf{s}_i sur le plan réticulaire dont les indices de MILLER sont (h_1, h_2, h_3) . L'intensité intégrée des ondes diffractées est alors proportionnelle, soit à $F_{h_1 h_2 h_3}$ dans la théorie dynamique, soit à $F_{h_1 h_2 h_3}^2$ dans la théorie cinématique. On exprime quelquefois ces facteurs de structure en fonction des facteurs de forme d'atome

$$F_{h_1 h_2 h_3} = \sum_m f_m^{(h_1 h_2 h_3)} e^{-2\pi i (h_1 \alpha_{1m} + h_2 \alpha_{2m} + h_3 \alpha_{3m})} \quad (3)$$

où la somme est à prendre sur tous les atomes numérotés par m de la maille du cristal et dont les facteurs sont $f_m(h_1, h_2, h_3)$ et les positions \mathbf{e}_m sont

$$\mathbf{e}_m = \alpha_{1m} \mathbf{a}_1 + \alpha_{2m} \mathbf{a}_2 + \alpha_{3m} \mathbf{a}_3$$

On voit donc que, pour connaître la diffraction à laquelle le cristal donne lieu, il suffit de calculer la série de Fourier représentant la densité électronique du cristal, puisque, l'ayant calculée, on a d'une part les vecteurs $\mathbf{b}_{h_1 h_2 h_3}$ qui, par (2), déterminent la géométrie, c'est-à-dire la direction des ondes diffractées, et d'autre part les facteurs $F_{h_1 h_2 h_3}$, qui donnent l'intensité de ces ondes. C'est cette méthode que nous allons employer pour l'appliquer plus loin aux cristaux perturbés par les mouvements thermiques, c'est-à-dire aux réseaux d'atomes modulés par les ondes thermiques.

2. Cristal simple (sans base).

Un cristal simple est formé par des atomes semblables, dont les noyaux se trouvent placés aux points définis par les vecteurs \mathbf{a}_l

$$\mathbf{a}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ entiers})$$

Nous supposons que la densité électronique des atomes est connue, soit qu'elle ait été calculée par la méthode de THOMAS-

FERMI, soit par celle de HARTREE. Cette façon de procéder exclut évidemment la possibilité d'un changement de la densité électronique produit par les liaisons qui attachent les atomes les uns aux autres, mais nous verrons que, pour les mouvements thermiques, cet effet est négligeable. En un point du cristal défini par \mathbf{a} , l'atome en $l_1 l_2 l_3$ donne donc une densité connue

$$f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l)$$

Le vecteur \mathbf{a} est donc le vecteur de position dans le réseau cristallin, c'est-à-dire dans l'espace ordinaire. Nous avons admis, pour plus de généralité, que la densité dépendait non seulement de la distance $|\mathbf{a} - \mathbf{a}_l|$ mais aussi de la direction car, en effet, le raisonnement que nous faisons s'applique non seulement à la densité mais à toute propriété additive des atomes qui peut être représentée par une fonction $f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l)$ (voir EWALD, loc. cit.).

Au point \mathbf{a} , la densité due à tous les atomes du cristal est donc

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l)$$

la somme sur l étant une somme triple sur $l_1 l_2 l_3$. Or, cette fonction est périodique avec la maille du réseau et donc, en l'étendant en série de Fourier,

$$F(\mathbf{a}) = \sum_h F_h e^{2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})} \quad (h = h_1, h_2, h_3 \text{ entier})$$

Les vecteurs \mathbf{b}_h sont ceux que nous avons définis plus haut. Ils forment un réseau dans un espace où les distances sont mesurées en cm^{-1} ; nous appellerons ce réseau le réseau de Fourier. De même, nous donnerons à l'espace dans lequel il est construit le nom d'espace de Fourier et nous dénoterons par \mathbf{b} le vecteur de position dans cet espace.

Admettons maintenant qu'on puisse exprimer la fonction $f(\mathbf{a})$ en intégrale de Fourier; on a donc:

$$f(\mathbf{a}) = \int_{\infty} \varphi(\mathbf{b}) e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})} dv_a \quad \text{et} \quad \varphi(\mathbf{b}) = \int_{\infty} f(\mathbf{a}) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})} dv_b \quad (4)$$

les deux intégrales étant triples, dv_a et dv_b étant les éléments de volume de l'espace ordinaire et de l'espace de Fourier respectivement. Ces transformations nous permettent de connaître l'image $\varphi(\mathbf{b})$ de la fonction $f(\mathbf{a})$ dans l'espace de Fourier et, comme on le voit, la valeur de φ en un point \mathbf{b} dépend des valeurs de f dans tout l'espace ordinaire.

Nous pouvons alors calculer les coefficients de Fourier F_h en fonction de la densité $f(\mathbf{a})$. On a en effet

$$F_h = \frac{1}{v_a} \int_{v_a} \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l) e^{-2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})} d v_a$$

Au lieu d'intégrer sur une seule maille v_a et de faire la somme sur toutes les autres mailles l , on peut directement intégrer sur tout l'espace car les contributions des autres atomes à l'intérieur d'une maille sont exactement ce que donne l'atome considéré dans les autres mailles. On pourrait dire que la fonction $F(\mathbf{a})$ est faite d'un repliement de la fonction $f(\mathbf{a})$ à l'intérieur d'une maille. On a donc

$$F_h = \frac{1}{v_a} \int_{\infty} f(\mathbf{a}) e^{-2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})} d v_a$$

et, en comparant cette expression avec l'intégrale de Fourier (4), on voit que

$$F_h = \frac{1}{v_a} \varphi(\mathbf{b})_h$$

Autrement dit, les F_h sont les valeurs (au facteur $1/v_a$ près) que la fonction $\varphi(\mathbf{b})$ prend dans les points \mathbf{b}_h formant les sommets des mailles du réseau de Fourier. La superposition des densités atomiques $f(\mathbf{a})$ donne la densité du cristal $F(\mathbf{a})$, qui est périodique. F est donc une connaissance moins étendue que f , puisque, comme nous le disions ci-dessus, on a en quelque sorte replié f sur elle-même à l'intérieur d'une maille, puis additionné en chaque point de celle-ci les valeurs de f . C'est ce qu'on voit clairement dans l'espace de Fourier puisque, pour connaître $f(\mathbf{a})$, il faudrait connaître $\varphi(\mathbf{b})$ en chaque point de cet espace. Tandis que, pour connaître $F(\mathbf{a})$, il suffit d'avoir les valeurs de φ dans les points dénombrables \mathbf{b}_h . On pourrait dire, avec EWALD¹⁾, dont nous n'avons fait jusqu'ici que résumer les résultats, que F est la fonction f vue à travers les fenêtres que sont les points discrets du réseau de Fourier.

3. Cristal avec base.

La position des atomes dans le cristal est maintenant donnée par

$$\mathbf{a}_{l, m} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 + \varrho_m$$

Le vecteur ϱ_m définit à l'intérieur de la maille la position de l'atome numéro m , dont la densité (connue) au point a du cristal, est

$$f_m(\mathbf{a} - \mathbf{a}_{l, m})$$

¹⁾ EWALD, loc. cit.

et la densité du cristal devient

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l \sum_m f_m(\mathbf{a} - \mathbf{a}_{l,m}) = \sum_h F_h e^{2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})}$$

avec

$$F_h = \frac{1}{v_a} \sum_l \sum_m \int_{v_a} f_m(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l - \mathbf{e}_m) e^{-2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})} dv_a$$

ce qu'on peut écrire avec $\mathbf{a} - \mathbf{a}_{l,m} - \mathbf{e}_m = \mathbf{a}'$

$$\frac{1}{v_a} \sum_m e^{2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{e}_m)} \cdot \sum_l \int_{v_a} f_m(\mathbf{a}') e^{-2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a}')} dv_a$$

et donc, en remplaçant la somme sur l par l'intégrale sur tout l'espace

$$F_h = \frac{1}{v_a} \sum_m \varphi_m(\mathbf{b}_l) e^{2\pi i h \alpha_m}$$

On a écrit

$$(\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{e}_m) = h_1 \alpha_{1m} + h_2 \alpha_{2m} + h_3 \alpha_{3m} = h \alpha_m.$$

On voit qu'on retrouve bien ainsi l'expression (3) du facteur de structure. Lorsqu'on calcule, par la méthode de THOMAS-FERMI, la densité électronique d'un atome, on trouve, pour le nombre d'électrons par cm^3 ,

$$f(a) = \frac{Z}{4\pi a^3} \left[\frac{y\left(\frac{a}{\alpha}\right)}{\left(\frac{a}{\alpha}\right)} \right]^{3/2}$$

avec

$$\alpha = Z^{-1/3} \left(\frac{3}{32\pi^2} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m\varepsilon^2}$$

où Z est le nombre atomique de l'atome considéré, h la constante de Planck et m et ε la masse et la charge de l'électron respectivement. On voit que cette densité a une symétrie sphérique et l'on trouvera que l'image $\varphi(b)$ de cette fonction dans l'espace de Fourier \mathbf{a} , elle aussi, une symétrie sphérique. La fonction $y(x)$ a été donnée en valeurs numériques par FERMI. En calculant $\varphi(b)$, on trouve

$$\varphi(b) = \frac{Z}{2\pi b \alpha} \int_0^\infty \sqrt{\frac{y^3(x)}{x}} \sin 2\pi b \alpha x \, dx$$

Cette fonction $\varphi(b)/Z$ a été donnée en valeurs numériques par DEBYE¹⁾ en fonction de $2\pi b \alpha$ car, évidemment, elle joue un

¹⁾ DEBYE, Phys. Z. 31, 419, 1930.

rôle fondamental pour le calcul des facteurs F_h pour les atomes relativement lourds (à partir du Rb). Mais DEBYE n'avait pas mis en évidence que cette fonction était simplement la transformée de Fourier de la densité électronique.

Si, au lieu de considérer des atomes dont la densité est répartie suivant la loi de THOMAS-FERMI, on prend des atomes sphériques (ou ponctuels à la limite), on trouve

$$\varphi(b) = \frac{A}{2\pi^2 b^3} (\sin 2\pi bc - 2\pi bc \cos 2\pi bc)$$

si l'atome a une densité A constante dans une sphère de rayon c . Et si, maintenant, on fait tendre $\frac{4\pi}{3} c^3$ vers zéro et A vers l'infini de façon à laisser $A \frac{4\pi}{3} c^3 = Z$, on trouve

$$\varphi(b) = Z$$

La transformée de Fourier est donc constante dans tout l'espace de Fourier.

4. Modulation en amplitude.

Supposons que les atomes fixés dans leurs positions aient leur densité modulée en amplitude par une onde plane dont nous négligeons la propagation. Ce problème, appliqué à la densité électronique, ne correspond à aucune expérience; par contre, dans la théorie dynamique, on a besoin de calculer le champ résultant des moments électriques induits dans les atomes et ce calcul serait alors du type que nous considérons dans ce paragraphe. Supposons que le vecteur de l'onde modulatrice soit \mathbf{k} (il est tracé dans l'espace de Fourier), on a donc

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l) e^{2\pi i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l)} = e^{2\pi i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l) e^{-2\pi i (\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a} - \mathbf{a}_l))}$$

La fonction F n'est donc plus périodique, mais elle est faite du produit d'une fonction périodique modulée par $e^{2\pi i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})}$. On peut donc écrire

$$F(\mathbf{a}) = e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \sum_h \Phi_h e^{2\pi i (\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})}$$

avec

$$\Phi_b = \frac{1}{v_a} \int \sum_l f(\mathbf{a}) e^{-2\pi i ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a})} dv_a = \frac{1}{v_a} \varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{k})$$

et donc, finalement,

$$F(\mathbf{a}) = \frac{1}{v_a} \sum_h \varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) e^{2\pi i ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a})}$$

Ainsi, pour connaître $F(\mathbf{a})$, il faut donner les valeurs de $\varphi(\mathbf{b})$ non plus aux points \mathbf{b}_n du réseau de Fourier, mais aux points $(\mathbf{b}_n + \mathbf{k})$. La fonction $F(\mathbf{a})$ n'est plus périodique avec les périodes $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, mais elle possède une représentation dans l'espace de Fourier, qui donne un réseau de points comme une fonction périodique. On pourrait dire que la modulation en amplitude est équivalente à une translation \mathbf{k} du réseau de Fourier non modulé.

5. Modulation en phase.

Admettons maintenant que les atomes soient déplacés par une onde (thermique par exemple), dont, de nouveau, nous négligeons la propagation. La densité dans le cristal devient

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l - \xi_l)$$

avec

$$\xi_l = \xi e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l)}$$

ξ étant l'amplitude de l'onde modulante de vecteur \mathbf{k} .

Supposons, en plus, que ξ est très petit par rapport aux \mathbf{a}_l ¹⁾. On peut alors étendre en série de Taylor la fonction f et l'on a

$$f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l - \xi_l) = f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l) - (\xi_l \cdot \text{grad } f) + \dots (\xi_l)^2 + \dots$$

et donc

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l) - \sum_l (\xi \cdot \text{grad } f) e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l)} + \sum_l \dots e^{2\pi i(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l)} + \dots$$

La première somme est celle du réseau non perturbé, la seconde donne un résultat semblable à celui obtenu pour une modulation en amplitude (translation \mathbf{k}), la troisième une translation $2\mathbf{k}$, etc. On voit donc immédiatement que le réseau de Fourier sera constitué du réseau original et de points supplémentaires décalés de $\mathbf{k}, 2\mathbf{k}$, etc. par rapport à celui-ci.

En admettant que $\varphi(\mathbf{b})$ converge plus rapidement que $1/b$ on peut différencier (4) et l'on obtient

$$(\xi \cdot \text{grad } f(\mathbf{a})) = 2\pi i \int_{\infty} (\mathbf{b} \cdot \xi) \varphi(\mathbf{b}) e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})} dv_b$$

et, en retournant cette intégrale de Fourier,

$$2\pi i (\mathbf{b} \cdot \xi) \varphi(\mathbf{b}) = \int (\xi \cdot \text{grad } f(\mathbf{a})) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})} dv_a \quad (6)$$

¹⁾ Nous montrerons dans une prochaine publication que cette supposition n'est pas nécessaire et que l'on peut traiter rigoureusement le cas des ondes de grandes amplitudes.

On peut écrire, pour la deuxième somme de (5)

$$e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \sum_l (\xi \text{ grad } f) e^{-2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l)} = e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \sum_h g_h e^{2\pi i(\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})}$$

avec

$$\begin{aligned} g_h &= \frac{1}{v_a} \sum_l \int_{v_a} (\xi \cdot \text{grad } f) e^{-2\pi i((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a})} d v_a \\ &= \frac{1}{v_a} \int_{\infty} (\xi \cdot \text{grad } f) e^{-2\pi i((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a})} d v_a \end{aligned}$$

et donc, avec (6)

$$g_h = \frac{2\pi i}{v_a} ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \xi) \varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{k})$$

La fonction $F(\mathbf{a})$ prend alors la forme

$$\begin{aligned} F(\mathbf{a}) &= \sum_h \frac{1}{v_a} \varphi(\mathbf{b}_h) e^{2\pi i(\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})} \\ &\quad - \sum_h \frac{2\pi i}{v_a} ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \xi) \varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) e^{2\pi i((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a})} + \dots \end{aligned}$$

Les nouveaux points du réseau de Fourier ont donc les facteurs $\frac{2\pi i}{v_a} ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \xi) \varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{k})$ et si ξ est petit, comme nous l'avons supposé, ces facteurs seront beaucoup plus petits que $\varphi(\mathbf{b}_h)/v_a$, le facteur des points du réseau non perturbé. Nous discuterons plus loin l'effet de ces points supplémentaires du réseau sur la diffraction des rayons X, après avoir calculé le réseau de Fourier d'un cristal avec base et après avoir introduit non pas une seule onde thermique ξ mais toutes celles qui se propagent dans le cristal.

Cristal avec base.

On écrira que les différents atomes m de la maille ont des amplitudes différentes

$$\xi_{l,m} = \xi_m e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_{lm})}$$

et l'on cherchera à calculer la représentation dans l'espace de Fourier de la densité cristalline

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l \sum_m f_m(\mathbf{a} - \mathbf{a}_{l,m} - \xi_{l,m})$$

En prenant, comme précédemment, l'extension en série de Taylor de chaque fonction f_m , on trouve

$$\begin{aligned} F(\mathbf{a}) &= \frac{1}{v_a} \left\{ \sum_h \left(\sum_m \varphi_m(\mathbf{b}_h) e^{-2\pi i h \alpha_m} \right) e^{2\pi i(\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{a})} \right. \\ &\quad \left. - \sum_h \left(\sum_m 2\pi i ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \xi_m) \varphi_m(\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) e^{-2\pi i h \alpha_m} \right) \cdot e^{2\pi i((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a})} \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

On retrouve ainsi le réseau de Fourier non perturbé avec les mêmes facteurs de structure et, en plus de celui-ci, un réseau décalé de \mathbf{k} avec les nouveaux facteurs

$$\sum_m \frac{2\pi i}{v_a} ((\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\xi}_m) \varphi_m(\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) e^{-2\pi i h \alpha_m} \quad (8)$$

Remarquons que l'expression (7) est tout à fait générale puisqu'elle s'applique à tous les cristaux quel que soit le système cristallin auquel ils appartiennent et quels que soient le nombre et la disposition des atomes à l'intérieur de la maille. Si l'on avait eu des atomes ponctuels ($\varphi(\mathbf{b}) = \text{constante}$), on n'aurait pas eu à tenir compte de la translation \mathbf{k} dans la fonction φ . C'est cette translation qui exprime donc l'effet d'extension dans l'espace des atomes. Il est vrai que, pour des valeurs de \mathbf{k} allant jusqu'à 10% de \mathbf{b} , la variation de φ est au plus de 4%, comme on peut le voir grâce à la fonction de THOMAS-FERMI donnée par DEBYE.

La raison pour laquelle ces fonctions modulées peuvent être représentées par des points dans le réseau de Fourier, quoiqu'elles n'aient plus la périodicité du réseau, provient du fait qu'elles sont encore périodiques, mais avec une période beaucoup plus grande que la maille du réseau. On peut en effet supposer que, si l'on prend un nombre de longueurs d'ondes assez grand pour contenir un nombre entier d'atomes, le cristal devient alors un milieu périodique avec une période égale à cette nouvelle longueur. Le réseau de Fourier est alors formé d'un très grand nombre de points, très rapprochés les uns des autres si la période est grande, mais ayant pour la plupart un facteur nul. Seuls les points \mathbf{b}_h et $\mathbf{b}_h + \mathbf{k}$ ont des facteurs différents de zéro et ainsi on ne voit plus tout le réseau de Fourier construit sur des vecteurs beaucoup plus petits que les \mathbf{b}_i ou \mathbf{k} . C'est ce qu'on voit bien dans le travail¹⁾ que nous avons publié précédemment, dans lequel nous avons considéré un cristal fini dont les ondes modulantes étaient des ondes stationnaires choisies parmi les vibrations propres. Ainsi c'était le cristal fini qui devenait la période du milieu périodique par une sorte de condition aux limites de BORN KARMAN. Pour obtenir les coefficients de Fourier, nous avons alors intégré la densité électronique des atomes déplacés par l'onde sur tout le cristal. Ce procédé, qui donne le même résultat que (7) pour le cas des réseaux cristallins simples (atomes ponctuels) que nous avons seuls considérés, est évidemment beaucoup plus compliqué que la méthode

¹⁾ WEIGLE et SMITH, loc. cit.

suivie ici, qui donne le résultat général s'appliquant à tous les réseaux pour ainsi dire sans calculs.

D'une façon générale, on peut dire que les fonctions périodiques modulées, soit en amplitude soit en phase, donnent toujours dans l'espace de Fourier un réseau de points discrets. Comme nous l'avons dit, cela est vrai quelle que soit l'amplitude des ondes modulantes, alors que la démonstration ci-dessus n'est valable que pour de petites amplitudes.

On pourrait aussi se demander pourquoi une onde plane harmonique se propageant dans un cristal donne naissance à une infinité de points nouveaux dans le réseau de Fourier alors que, dans un milieu continu, elle ne donnerait qu'un seul point en plus de l'origine. Autrement dit, alors que, dans un milieu continu, l'onde donne des stratifications de longueur d'onde $\lambda = 1/k$, elle donne, dans un cristal, des stratifications de différentes longueurs d'ondes : en plus de $\lambda = 1/k$, elle donne encore des stratifications beaucoup plus fines de $\lambda_n = \frac{1}{(\mathbf{b}_n + \mathbf{k})}$. Cela provient de ce que l'on peut décrire la position des atomes déplacés par l'onde non seulement par une onde de vecteur \mathbf{k} mais aussi par des ondes de longueurs d'onde plus petites, comme cela est bien connu dans la théorie des chaleurs spécifiques. En fait, si l'on cherche à calculer les longueurs des ondes, de fréquence donnée, se propageant dans une chaîne linéaire d'atomes ponctuels liés par des ressorts, en représentant la distribution de matière comme continue par une série de Fourier, on trouve exactement les différentes ondes de vecteurs $\mathbf{k} + n \mathbf{b}$ (n entier).

6. Ondes thermiques.

Pour appliquer les résultats que nous avons obtenus aux ondes thermiques en propageant dans le cristal, il est nécessaire tout d'abord de connaître leurs vecteurs d'onde \mathbf{k} . Nous admettrons pour cela les conditions aux limites de BORN KARMAN, qui supposent que le système des ondes contenues dans un bloc du cristal de dimensions $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3$ se répète semblable à lui-même dans les autres blocs. Comme on le voit, cela revient à dire que le cristal perturbé a une distribution de matière périodique avec une maille $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3$. Si donc l'atome m dans la maille l du cristal est déplacé suivant l'onde

$$\xi_{m,l} = \xi_m e^{2\pi i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l, m - \nu t)}$$

il faudra, pour assurer la périodicité, qu'on ait

$$\xi_{m,l} = \xi_{m, l_1 + N_1, l_2, l_3} = \xi_{m, l_1, l_2 + N_2, l_3} = \xi_{m, l_1, l_2, l_3 + N_3}$$

ou, en écrivant l'une de ces relations explicitement,

$$\xi_m e^{2\pi i (\mathbf{k} (\mathbf{a}_l + N_1 \mathbf{a}_1) + \mathbf{k} \mathbf{a}_m - \nu t)} = \xi_m e^{2\pi i (\mathbf{k} \mathbf{a}_l + \mathbf{k} \mathbf{a}_m - \nu t)}$$

On voit donc qu'il faut choisir \mathbf{k} de façon à satisfaire les relations

$$\begin{aligned} N_1 (\mathbf{k} \mathbf{a}_1) &= p_1 \\ N_2 (\mathbf{k} \mathbf{a}_2) &= p_2 \\ N_3 (\mathbf{k} \mathbf{a}_3) &= p_3 \end{aligned} \quad (p_1, p_2, p_3 \text{ entiers})$$

Si, alors, on exprime \mathbf{k} en coordonnées du réseau de Fourier

$$\mathbf{k} = \beta_1 \mathbf{b}_1 + \beta_2 \mathbf{b}_2 + \beta_3 \mathbf{b}_3$$

on trouve

$$\beta_i = \frac{p_i}{N_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

On sait d'autre part que les ondes de vecteurs $\mathbf{k} + \mathbf{b}_h$ donnent des déplacements semblables aux ondes \mathbf{k} . Il suffira donc, pour avoir tous les vecteurs d'onde, de choisir les p_i entre $-N_i/2$ et $+N_i/2$.

Le réseau de Fourier devient ainsi, en vertu de (7), rempli de points nouveaux, dont la densité est constante. A chaque vecteurs d'onde \mathbf{k} , plusieurs ondes correspondent, dont les fréquences sont différentes. Il y a tout d'abord les trois ondes acoustiques, l'une «longitudinale», les deux autres «transversales». Puis, ayant des fréquences en général beaucoup plus élevées, il y a les ondes optiques. On sait qu'on trouve ainsi $3n N_1 N_2 N_3$ ondes différentes, lorsque n est le nombre d'atomes contenus dans une maille. Comme $n N_1 N_2 N_3 = N$, le nombre d'atomes du cristal, on retrouvera bien ainsi $3N$ modes de vibrations du cristal correspondant aux $3N$ degrés de liberté des atomes.

Pour obtenir les facteurs de structure (8) attachés à chaque nouveau point du réseau de Fourier, il faut calculer les amplitudes ξ des différentes ondes. Or chacune possède une énergie

$$2\pi^2 \rho v \nu^2 \xi^2 = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{h\nu}{2} \quad (9)$$

où ρ et V sont la densité et le volume du cristal

Par conséquent, il faut connaître la fréquence ν en fonction de k . Ce calcul, déjà compliqué¹⁾ pour des cristaux simples comme NaCl, devient très difficile pour des cristaux moins simples. Si, par contre, on demande les facteurs de structure aux alentours des points \mathbf{b}_h du réseau de Fourier seulement, on peut pousser

¹⁾ BLACKMAN, Proc. Roy. Soc. **159**, 416, 1937; KELLERMAN, Roy. Soc. Phil. Trans. A. **238**, 513, 1940.

le calcul plus loin. Les résultats expérimentaux ont montré que c'est dans cette région seulement que l'intensité des rayons X diffusés est considérable et cela est compréhensible puisque l'amplitude ξ des ondes diminue rapidement avec l'augmentation de fréquence (9). C'est donc pour de petites valeurs de k que les ondes auront des amplitudes relativement grandes et donc des facteurs de structure (proportionnels à ξ) relativement grands eux aussi. Cette restriction simplifie considérablement les calculs. En effet, lorsque k est petit (grandes longueurs d'ondes), il suffit de considérer les ondes acoustiques car les ondes optiques ont des fréquences en général beaucoup plus grandes et donc des amplitudes beaucoup plus petites. En plus, il n'y a pas de dispersion, la fréquence est directement proportionnelle à k ; puis, tous les atomes constituant la maille ont la même amplitude (les molécules se déplacent en bloc), et enfin l'énergie de chaque onde est κT (limite de (9) pour $h\nu \ll \kappa T$).

On trouve alors

$$\xi = \sqrt{\frac{\kappa T}{2\pi^2 \rho V}} \frac{1}{k v}$$

v étant la vitesse de l'onde de vecteur k , vitesse qu'on calculera en connaissant les constantes élastiques du cristal; car, en effet, pour ces ondes, les lois de propagation sont celles des milieux continus.

Nous avons montré¹⁾ comment ces calculs s'appliquaient au diamant et comment, en introduisant la densité de facteur de structure dans l'espace de Fourier, les dimensions V du cristal s'éliminaient.

Nous avons supposé, dans ce dernier paragraphe, que les différentes ondes thermiques se superposaient comme si chacune était seule, c'est-à-dire que la présence d'une onde ne modifiait pas le facteur de structure des autres. Dans un article suivant, nous donnerons la théorie des ondes de grandes amplitudes déjà esquissée précédemment²⁾ et nous justifierons alors cette supposition. En plus, nous pourrions calculer l'effet de la température sur le facteur de structure du point non perturbé, effet qui est dû principalement aux ondes de grandes fréquences parce que le nombre de celles-ci est très grand quoique leurs amplitudes soient très petites.

Institut de physique de l'Université de Genève.

¹⁾ WEIGLE, loc. cit.

²⁾ WEIGLE et SMITH, loc. cit.