

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 15 (1942)
Heft: VI

Artikel: Théorie de l'influence des vibrations thermiques sur la réflexion des rayons X par les cristaux
Autor: Bleuler, Konrad / Weigle, Jean
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111320>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Théorie de l'influence des vibrations thermiques sur la réflexion des rayons X par les cristaux

par **Konrad Bleuler** et **Jean Weigle**.

(6. VI. 1942.)

1. Introduction.

Dans un travail précédent¹⁾, nous avons donné une théorie, basée sur le réseau de FOURIER, de l'influence des mouvements thermiques sur la diffraction des rayons X par les cristaux. Nous nous étions attachés alors à l'explication des maxima diffus dont l'expérience avait montré l'existence en dehors de l'angle de BRAGG et nous avons négligé, dans cette première approximation, l'effet d'interaction des très nombreuses ondes thermiques. Dans un second travail²⁾, nous avons pu montrer que les perturbations apportées au réseau de FOURIER d'un cristal parcouru simultanément par deux ondes ne sont pas simplement données par la superposition des perturbations dues séparément aux deux ondes. L'introduction de cet effet dans la théorie des ondes thermiques constitue le sujet de cet article. Il donne la théorie complète de l'influence des mouvements thermiques sur la diffraction des rayons X. Cette théorie a déjà été donnée par différents auteurs et leurs résultats les plus importants peuvent se résumer ainsi:

DEBYE³⁾, le premier, donne une théorie basée sur les vibrations des atomes analogue à la théorie d'EINSTEIN sur les chaleurs spécifiques. Les atomes vibrent indépendamment les uns des autres; l'augmentation de température produit alors un fond continu dont l'intensité augmente régulièrement avec l'angle de diffraction, mais ne montre aucune discontinuité ou même aucun maximum dans les directions de réflexion sur les plans réticulaires. Nous donnerons à ces directions ou à ces réflexions le nom de LAUE, car l'intensité des rayons X diffractés se sépare nettement en deux parties: le fond continu et les réflexions de LAUE. Avec l'augmentation de température ces réflexions de LAUE voient,

¹⁾ WEIGLE, *Helv. Phys. Acta* **15**, 162, 1942.

²⁾ WEIGLE et BLEULER, *Helv. Phys. Acta* **15**, 445, 1942.

³⁾ DEBYE, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* **15**, 678, 1913.

elles, leurs intensités diminuer, mais leurs largeurs restent constantes; il n'y a aucun étalement des réflexions. DEBYE¹⁾ corrige ensuite cette première théorie en introduisant à la place des mouvements indépendants des atomes les ondes thermiques, au moyen desquelles il avait expliqué les chaleurs spécifiques des cristaux. Toutefois, DEBYE remarque lui-même que, dans ses nouveaux calculs, il introduit une moyenne qui revient à admettre que les atomes se meuvent d'une façon indépendante. Il n'est pas étonnant alors que sa seconde théorie donne les mêmes résultats que la théorie élémentaire. FAXEN²⁾, dans un travail fondamental, évite cette erreur et montre en première approximation, comment l'introduction du couplage des vibrations atomiques produit, dans le fond continu, des maxima étalés dans les directions de LAUE. Les réflexions de LAUE diminuent d'intensité avec l'augmentation de température comme dans la théorie de DEBYE; mais, si l'on tient compte des maxima du fond continu, on trouve qu'il est possible que la largeur des réflexions augmente avec l'augmentation de température et que, à hautes températures, les réflexions de LAUE se fondent dans le fond continu. FAXEN interprète cette théorie dans le réseau réciproque et indique qu'on doit pouvoir obtenir, en dehors de l'angle de BRAGG, des réflexions diffuses près des réflexions de LAUE, réflexions diffuses qui proviennent des maxima étalés du fond continu. C'est l'observation expérimentale, par LAVAL³⁾, RAMAN⁴⁾, PRESTON⁵⁾, ZACHARIASEN⁶⁾, LONSDALE⁷⁾, de ces maxima diffus qui a remis la question à l'ordre du jour. ZACHARIASEN⁸⁾, puis SMITH⁹⁾ et l'un de nous ont donné des calculs de première approximation qui, par des méthodes différentes, arrivent exactement aux résultats déjà anciens de FAXEN. C'est WALLER¹⁰⁾ le premier qui, se basant sur les travaux de FAXEN, a traité le problème entièrement. Il retrouve la première approximation de FAXEN, mais donne, en plus, les approximations supérieures. Il corrige en outre une autre erreur de DEBYE concernant le nombre des vibrations du cristal. Enfin, LAUE¹¹⁾, partant de

1) DEBYE, Ann. der Phys. **43**, 49, 1914.

2) FAXEN, Ann. der Phys. **54**, 614, 1918 et Z. f. Phys. **17**, 266, 1923.

3) LAVAL, Bull. Soc. Min. de France. **62**, 137, 1939.

4) RAMAN, Ind. Acad. Sc. **11**, 379, 1940.

5) PRESTON, Proc. Roy. Soc. **179**, 69, 1941.

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

7) LONSDALE, Proc. Roy. Soc. **179**, 8, 1941.

8) ZACHARIASEN, loc. cit.

9) WEIGLE et SMITH, Phys. Rev. **61**, 23, 1942.

10) WALLER, Diss. Uppsala, 1925.

11) LAUE, Ann. der Phys. **81**, 877, 1926.

l'idée que les rayons X subissent un effet DÖPPLER en se réfléchissant sur les ondes thermiques, reprend de ce point de vue toute la théorie pour aboutir exactement aux résultats de WALLER.

La théorie qu'on trouvera ici retrouve en principe les mêmes résultats. Les formules de WALLER étaient d'une complication extrême et il nous semble que les nôtres sont plus simples et, en tous cas, sont d'une interprétation facile dans le réseau réciproque (réseau de FOURIER), car, en effet, c'est celui-ci qui sert de base à toutes nos considérations.

2. Réseau de Fourier d'un cristal perturbé par plusieurs ondes.

Pour obtenir les facteurs de structure et la structure du réseau de FOURIER, il est nécessaire d'étendre la densité électronique $F(\mathbf{a})$ du cristal en intégrale de FOURIER. On a tout d'abord :

$$F(\mathbf{a}) = \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l - \boldsymbol{\eta}_l) \quad (1)$$

où $f(\mathbf{a})$ est la densité électronique d'un atome. Les points $\mathbf{a}_{l_1 l_2 l_3} = \mathbf{a}_l$ sont occupés par les atomes (tous semblables) en l'absence d'ondes. Les ondes déplacent l'atome l de sa position d'équilibre \mathbf{a}_l d'une distance $\boldsymbol{\eta}_l$. Supposons $f(\mathbf{a})$ donné; sa transformée de FOURIER est alors connue, car on a :

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

On trouve alors, pour l'intégrale de FOURIER de $F(\mathbf{a})$:

$$F(\mathbf{a}) = \int \Phi(\mathbf{b}) e^{2\pi i(\mathbf{b}\cdot\mathbf{a})} dv_b$$

$$\Phi(\mathbf{b}) = \int \sum_l f(\mathbf{a} - \mathbf{a}_l - \boldsymbol{\eta}_l) e^{-2\pi i(\mathbf{b}\cdot\mathbf{a})} dv_a = \sum_l \varphi(\mathbf{b}) e^{-2\pi i\mathbf{b}\cdot(\mathbf{a}_l + \boldsymbol{\eta}_l)} \quad (3)$$

Ecrivons maintenant que $\boldsymbol{\eta}_l$ est dû à un certain nombre M d'ondes de vecteurs \mathbf{k}_j et de fréquences ν_j :

$$\boldsymbol{\eta}_l = \sum_{j=1}^M \xi_j \sin 2\pi(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{a}_l - \nu_j t) \quad (4)$$

En tenant compte de la formule

$$e^{ix \sin y} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(x) e^{iny}$$

J_n étant la fonction de BESSEL de première espèce d'ordre n , on trouve, pour le facteur contenant η_i

$$\begin{aligned} e^{-2\pi i(\mathbf{b}\eta_i)} &= \prod_j \sum_{n_j=-\infty}^{+\infty} J_{n_j}(2\pi(\mathbf{b}\xi_j)) e^{-2\pi i n_j(\mathbf{k}_j \mathbf{a}_i - v_j t)} \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} e^{2\pi i \sum_j n_j(\mathbf{k}_j \mathbf{a}_i)} e^{2\pi i \sum_j n_j v_j t} \prod_j J_{n_j}(2\pi(\mathbf{b}\xi_j)) \end{aligned}$$

En introduisant cette expression dans (3), on trouve

$$F(\mathbf{a}) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} \int \sum_l e^{-2\pi i(\mathbf{b}' \mathbf{a}_l)} H(\mathbf{b}') d v_b$$

avec

$$H(\mathbf{b}') = \varphi(\mathbf{b}' - \sum_j n_j \mathbf{k}_j) e^{2\pi i \sum_j n_j v_j t} \prod_j J_{n_j}(2\pi(\mathbf{b}' - \sum_j n_j \mathbf{k}_j) \xi_j)$$

et

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b} + \sum_j n_j \mathbf{k}_j$$

Par un raisonnement semblable à celui que nous avons déjà employé¹⁾, on transforme l'intégration en une somme et l'on a

$$\begin{aligned} F(\mathbf{a}) &= \sum_h \sum_{n_1, \dots} v_b \varphi(\mathbf{b}_h - \sum_j n_j \mathbf{k}_j) e^{2\pi i \sum_j n_j v_j t} \\ &\quad \left(\prod_j J_{n_j}(2\pi(\mathbf{b}_h - \sum_j n_j \mathbf{k}_j) \xi_j) \right) e^{2\pi i(\mathbf{b}_h - \sum_j n_j \mathbf{k}_j) \mathbf{a}} \end{aligned} \quad (5)$$

avec

$$\mathbf{b}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (h = \text{entiers})$$

les \mathbf{b}_i étant les vecteurs réciproques des \mathbf{a}_i et $v_b = (\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3])$.

Cette expression a la forme d'une série de FOURIER et l'on voit donc que le réseau de FOURIER est formé de points définis par les vecteurs

$$\mathbf{b}_h - \sum_j n_j \mathbf{k}_j \quad (6)$$

Pour bien comprendre la structure de ce réseau, il est nécessaire de spécifier quels sont les vecteurs \mathbf{k}_j des ondes thermiques permises par la structure du cristal.

¹⁾ Helv. Phys. Acta **15**, 445, 1942, Appendice.

3. Ondes thermiques.

Nous admettrons 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. On sait alors que les seules ondes permises sont celles dont les vecteurs \mathbf{k}_j sont donnés par

$$\mathbf{k}_j = \frac{j_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{j_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{j_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (j_i = \text{entiers}) \quad (7)$$

En plus, on sait que les ondes de vecteurs $\mathbf{b}_h + \mathbf{k}_j$ donnent des déplacements des atomes exactement équivalents à ceux donnés par les ondes \mathbf{k}_j . Il suffit donc, pour avoir tous les vecteurs d'onde possibles, de choisir les j_i entre $-\frac{N_i}{2}$ et $+\frac{N_i}{2}$. Lorsqu'on trace, dans le réseau de FOURIER, les points auxquels aboutissent tous les \mathbf{k}_j permis, on obtient donc des points répartis d'une façon uniforme. Nous appellerons maille fondamentale l'espace rempli par ces points et nous conserverons l'indice j pour les vecteurs \mathbf{k}_j contenus dans celle-ci. Il faut remarquer qu'à chaque vecteur \mathbf{k}_j , plusieurs ondes correspondent, dont les fréquences sont différentes. Il y a tout d'abord les trois ondes acoustiques, l'une « longitudinale » et les deux autres « transversales ». Puis, si la maille élémentaire du cristal contient plusieurs atomes, il y a les ondes optiques, dont les fréquences sont en général beaucoup plus grandes que celles des ondes acoustiques. On retrouve ainsi $3 n N_1 N_2 N_3 = 3 N$ ondes différentes correspondant aux $3 N$ degrés de liberté des N atomes (n est le nombre des atomes contenus dans la maille du cristal). L'expression (6) définit la structure du réseau de FOURIER perturbé par les ondes. Elle fait intervenir autour de chaque point \mathbf{b}_h tout d'abord tous les points de la maille fondamentale centrée cette fois sur \mathbf{b}_h et non plus sur l'origine du réseau. En plus, il y a tous les points en dehors de cette maille fondamentale, qui sont atteints par une combinaison quelconque des \mathbf{k}_j ou des multiples de ceux-ci. Ainsi, à partir d'un point \mathbf{b}_h , il s'étend sur tout le réseau non perturbé un voile plus fin, dont la maille est faite de $\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}$, $\frac{\mathbf{b}_2}{N_2}$ et $\frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$ de la formule (7). Et cela est vrai pour chaque point \mathbf{b}_h ; mais, comme on le voit, ces réseaux fins se recouvrent exactement et le nouveau réseau de FOURIER est simplement recouvert d'une façon homogène de points nouveaux.

Il faut chercher maintenant quel est le facteur de structure d'un point quelconque de ce nouveau réseau de FOURIER. On voit qu'un nombre infini de combinaisons des h et des n_j laisse $\mathbf{b}_h - \sum_j n_j \mathbf{k}_j$ invariant. Ces combinaisons sont faites de tous les chemins qui mènent de l'origine du réseau de FOURIER au point considéré, en passant par les points du réseau. A chacun de ces chemins, c'est-à-dire à chacune de ces combinaisons des h et des n_j correspond un terme dans l'expression (6). Mais ces termes ont en général des fréquences $\sum_j n_j \nu_j$ différentes. Cela veut dire que lorsque les rayons X seront diffractés dans la direction du point considéré dans le réseau de FOURIER, ils seront modulés par ces fréquences (effet DÖPPLER). Ces différentes ondes de rayons X diffractés dans la même direction ne pourront pas interférer puisqu'elles auront ainsi des fréquences différentes et, par conséquent, pour obtenir le facteur de structure du point, il faudra non pas additionner simplement les contributions des différentes combinaisons mais additionner les carrés de ces contributions. Il sera donc plus simple de calculer directement le carré du facteur de structure.

Pour simplifier les calculs, nous supposerons qu'une seule onde thermique est attachée à chaque vecteur \mathbf{k}_j , mais nous donnerons plus loin les résultats complets faisant intervenir toutes les ondes. Ensuite, nous ordonnerons les différentes contributions apportées par les différents chemins de la façon suivante:

Nous prendrons tout d'abord celles qui sont associées à un \mathbf{b}_h donné; nous poserons alors

$$\sum_j n_j \mathbf{k}_j = \mathbf{K}_p$$

\mathbf{K}_p étant le vecteur dont on s'est déplacé à partir de \mathbf{b}_h . Il aboutit au point P pour lequel on désire calculer le facteur de structure. Parmi les contributions associées à un \mathbf{b}_h , nous choisirons ensuite celles qui satisfont à

$$|n_1| + |n_2| + \dots + |n_j| + \dots = 1$$

Il y en a deux seulement, qui sont celles apportées par $|n_p| = 1$ et qui donnent donc $\mathbf{K}_p = \mathbf{k}_p$ (les symboles \mathbf{k} étant, comme nous l'avons dit, réservés aux ondes thermiques permises, c'est-à-dire aux vecteurs ne sortant pas de la maille fondamentale alors que, d'une façon générale, \mathbf{K} peut en sortir).

Ensuite, nous prendrons les combinaisons

$$\sum |n_j| = 2$$

Ces combinaisons sont celles qui, par deux pas, dont les grandeurs ne dépassent pas les dimensions de la maille fondamentale, mènent de \mathbf{b}_h à P . On peut choisir ces pas de différentes façons, chacune apportant sa contribution au facteur de structure.

Il y aura ensuite les chemins de trois pas, de quatre pas, etc., pour lesquels la somme des $|n_j|$ vaudra 3, 4, etc. On trouve ainsi, à partir de (5), pour le carré du facteur de structure du point P provenant d'un point \mathbf{b}_h , que nous dénotons par

$$I_h^2(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p) = I_h^2\left(\frac{\mathbf{K}}{2\pi}\right)$$

en posant

$$2\pi(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p) = \mathbf{K}$$

$$\begin{aligned} I_h^2\left(\frac{\mathbf{K}}{2\pi}\right) v_b^{-2} \left| \varphi\left(\frac{\mathbf{K}}{2\pi}\right) \right|^{-2} &= J_1^2(\mathbf{K}\xi_{i'}) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i'}}^N J_0(\mathbf{K}\xi_j) + J_{-1}^2(\mathbf{K}\xi_i) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N J_0^2(\mathbf{K}\xi_j) \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{k_r+k_s=K_p} \left\{ J_1^2(\mathbf{K}\xi_{r'}) J_1^2(\mathbf{K}\xi_{s'}) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq r' \\ j \neq s'}}^N J_0^2(\mathbf{K}\xi_j) \right. \\ &\quad \left. + J_{-1}^2(\mathbf{K}\xi_r) J_1^2(\mathbf{K}\xi_s) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq r \\ j \neq s}}^N J_0^2(\mathbf{K}\xi_j) \right. \\ &+ \left. J_1^2 J_{-1}^2 \prod J_0^2 + J_{-1}^2 J_{-1}^2 \prod J_0^2 \right\} + J_2^2(\mathbf{K}\xi_{i'}) \prod_{j \neq i'} J_0^2(\mathbf{K}\xi_j) \\ &\quad + J_{-2}^2(\mathbf{K}\xi_i) \prod_{j \neq i} J_0^2(\mathbf{K}\xi_j) \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{k_r+k_s+k_t=K_p} \left\{ J_1^2(\mathbf{K}\xi_{r'}) J_1^2(\mathbf{K}\xi_{r'}) J_1^2(\mathbf{K}\xi_{t'}) \prod_{\substack{j \neq s' \\ j \neq t' \\ j \neq r'}} J_0^2(\mathbf{K}\xi_j) + \dots \right\} \\ &\quad + J_2^2 J_1^2 \prod J_0^2 + \dots \end{aligned} \tag{8}$$

ξ_i' signifie l'amplitude de l'onde attachée au vecteur $-\mathbf{k}_i$.

Pour $\mathbf{K}_p = 0$, le premier terme doit être remplacé par

$$\prod_{j=1}^N J_0^2(2\pi \mathbf{b}_h \xi_j) \tag{9}$$

Les arguments qui figurent dans les fonctions de BESSEL sont toujours extrêmement petits à cause de la présence des ξ qui sont de l'ordre de $1/\sqrt{N}$ comme nous le verrons. Ainsi, on peut développer ces fonctions en puissance de l'argument et l'on a

$$\begin{aligned} J_0(x) &= 1 - \frac{x^2}{2} + \\ J_1^2(x) &= J_{-1}^2(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^2 + \dots \\ &\dots \dots \dots \\ J_h^2(x) &= \left(\frac{x}{2}\right)^{2|h|} \left(\frac{1}{|n|!}\right)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Pour aller plus loin, il faut exprimer les amplitudes des ondes en fonction de la température et des constantes du cristal. Dans ce qui suit, nous supposons que les calculs sur la dynamique du cristal ont donné la loi de dispersion des ondes, c'est-à-dire leurs vitesses v_j en fonction de leurs longueurs d'onde

$$v_j(\mathbf{k}_j) = \frac{v_j}{k_j} \quad (11)$$

En plus, nous supposons que ces mêmes calculs ont fourni la direction de vibration $\xi_j^0 = \xi_j / |\xi_j|$. Dans ces conditions, la loi de répartition de l'énergie donne

$$\xi_j^2 = \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi^2 m v_j^2 k_j^2} \left(\frac{h v_j}{e^{\frac{h v_j}{\kappa T}} - 1} + \frac{h v_j}{2} \right) \quad (12)$$

κ étant la constante de BOLZMANN, T la température absolue, et m la masse des atomes. Si la température est suffisamment haute, cette expression dégénère en équipartition

$$\xi_j^2 = \frac{1}{N} \frac{\kappa T}{2\pi^2 m v_j^2 k_j^2} \quad (13)$$

Pour ne pas alourdir nos formules, c'est cette dernière expression que nous introduirons et nous indiquerons plus loin les formules exactes obtenues avec (12). Il intervient dans (10) des termes de la forme

$$\left(\frac{x}{2}\right)^2 = \pi^2 ((\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p) \xi_j^0)^2 = \frac{((\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p) \xi_j^0)^2 \kappa T}{2 N m v_j^2 k_j^2}$$

que nous écrirons sous forme d'une fonction

$$f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p, \mathbf{k}_j) = \frac{((\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p) \cdot \boldsymbol{\xi}_j^0)^2 \propto T_0}{2 m v_j^2 k_j^2} = f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p, \mathbf{k}_{j'}) \quad (14)$$

$$\mathbf{k}_{j'} = -\mathbf{k}_j$$

T_0 est une température constante caractéristique que nous choisirons égale à peu près à $m \bar{v}^2$. Nous introduirons alors une température relative $t = T/T_0$.

Si \mathbf{k}_m est un vecteur qui dépasse la maille fondamentale, il faut prendre

$$f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}_p, \mathbf{k}_m) \equiv 0$$

et, dans (8), les sommes et les produits peuvent maintenant être formellement étendus à tous les points du réseau de FOURIER. On trouve alors, en introduisant ces simplifications dans (8):

$$I_h^2 v_b^{-2} |\varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{K})|^{-2}$$

$$= \frac{t}{N} \left\{ \left[f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{k}_{i'}) + \frac{1}{N} \dots \right] \prod_{\substack{j \\ j \neq i'}} \left(1 - \frac{t}{N} f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{k}_j) + \frac{t^2}{N^2} \dots \right)^2 \right.$$

$$+ \left. \left[f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) + \frac{1}{N} \dots \right] \prod_{\substack{j \\ j \neq i}} \left(1 - \frac{1}{N} f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{k}_j) - \frac{t^2}{N^2} \dots \right)^2 \right\}$$

$$+ \frac{t^2}{2! N^2} \left\{ \sum_r \left(\left[f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{k}_r) \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{N} \dots \right] \left[f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K} - \mathbf{k}_r) + \frac{1}{N} \dots \right] \prod_{\substack{j \\ j \neq r}} (\dots)^2 + \dots \right\}$$

$$+ \dots \quad (15)$$

Pour pouvoir effectuer ces opérations, nous supposons que les points du réseau de FOURIER sont si rapprochés les uns des autres qu'ils forment une distribution continue. Cela revient à supposer le cristal infiniment grand et donc à passer à la limite $N \rightarrow \infty$. Nous séparerons alors le problème en deux parties distinctes: l'une, dans laquelle nous étudierons l'effet de la température sur le facteur de structure d'un point de Laue $\mathbf{b}_h(\mathbf{K}_p = 0)$, puis une seconde, dans laquelle nous considérerons le fond continu.

4. Effet de la température sur un point de Laue.

Si l'on pose $\mathbf{K}_p = 0$, on trouve, pour le premier terme de (15), selon (9)

$${}_1I_h^2 = v_b^2 |\varphi(\mathbf{b}_h)|^2 \prod_j \left(1 - \frac{t}{N} f(\mathbf{b}_h, \mathbf{k}_j) + \frac{t^2}{N^2} \dots\right)^2$$

d'où l'on tire

$$\log \frac{{}_1I_h}{v_b |\varphi(\mathbf{b}_h)|} = \sum_j \log \left(1 - \frac{t}{N} f(\mathbf{b}_h, \mathbf{k}_j) + \dots\right)$$

En développant le logarithme, on a

$$\log \frac{{}_1I_h}{v_b |\varphi(\mathbf{b}_h)|} = -\frac{t}{N} \sum_j f(\mathbf{b}_h, \mathbf{k}_j) + \frac{t^2}{N^2} \dots \quad (16)$$

Pour passer à la limite $N \rightarrow \infty$, nous introduirons la fonction continue

$$f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{\kappa T_0 ((\mathbf{b}_h + \mathbf{K}) \cdot \xi^0(\mathbf{K}'))^2}{2 m v^2(\mathbf{K}') K'^2} \delta(\mathbf{K}')$$

avec

$$\delta(\mathbf{K}') = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{K}' \text{ sort de la maille fondamentale} \\ 1 & \text{si } \mathbf{K}' \text{ est continu dans la maille fondamentale.} \end{cases}$$

Nous remplacerons alors la somme de (16) par une intégrale en posant

$$\frac{1}{N} \rightarrow \frac{d v_{K'}}{v_b}$$

où $d v_{K'}$ est l'élément de volume dans l'espace de Fourier et v_b le volume de la maille fondamentale. Il vient alors

$$\log \frac{{}_1I_h(\mathbf{b}_h)}{v_b |\varphi(\mathbf{b}_h)|} = -t \int f(\mathbf{b}_h, \mathbf{K}') \frac{d v_{K'}}{v_b} + \frac{t^2}{N^2} \int \dots$$

L'intégrale est formellement étendue à tout l'espace de FOURIER grâce à l'introduction de la fonction δ ci-dessus. Comme $N \rightarrow \infty$ tous les termes supérieurs disparaissent à la limite et l'on trouve alors

$$I_h^2(\mathbf{b}_h) = v_b^2 |\varphi(\mathbf{b}_h)|^2 e^{-2t \int f(\mathbf{b}_h, \mathbf{k}') \frac{d v_{K'}}{v_b}} \quad (17)$$

On peut démontrer que tous les autres termes de (15) disparaissent aussi à la limite $N \rightarrow \infty$ et par conséquent l'expression (17) donne la valeur complète du facteur de structure (nous avons donc écrit ${}_1I_h = I_h$). Pour $t \rightarrow 0$, on retrouve bien le facteur de structure du cristal non perturbé. On sait, d'autre part, que le facteur exponentiel a reçu le nom de facteur de DEBYE et qu'on le distingue par la lettre M .

$$M = t \int f(\mathbf{b}_h, \mathbf{K}') \frac{d v_{\mathbf{K}'}}{v_b} \quad (18)$$

Cette expression donne la valeur exacte de M . On peut calculer celui-ci en introduisant différentes suppositions pour comparer notre résultat avec celui de DEBYE ou de WALLER. Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, DEBYE obtient par erreur un facteur e^{-M} marquant l'effet de la température, tandis que WALLER donne e^{-2M} , qui est exact. L'erreur de DEBYE vient du fait qu'il a compté comme une seule onde l'onde stationnaire avec laquelle il représente le mouvement des atomes. Toutefois, dans son premier travail, dans lequel il décrit les mouvements thermiques par des oscillations indépendantes (de fréquence ν_0) des atomes, cette erreur n'apparaît pas. Nous allons montrer que notre expression (18) contient comme cas particuliers les vibrations indépendantes ou les ondes. On peut donner le résultat du premier travail de DEBYE sous la forme

$$e^{-\frac{4\pi^2 \kappa T}{f} b^2 h} \quad (19)$$

où f est la constante élastique des oscillateurs atomiques ($m \ddot{u} = -fu$) dont la fréquence est

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Pour exprimer cela dans notre théorie, il faut tout d'abord admettre qu'à chaque vecteur d'onde \mathbf{k}_j correspondent trois ondes dont les directions de vibration sont mutuellement perpendiculaires

$$({}^p \xi^0 \quad {}^q \xi^0) = \delta_{pq} \quad (p, q = 1, 2, 3) \quad (20)$$

En plus, la loi de dispersion (exprimant que la fréquence est constante) devient

$$\nu(\mathbf{k}) = \frac{\nu_0}{k}$$

Nous trouvons alors

$$2 t \int f(\mathbf{b}_h, \mathbf{K}') \frac{dv_{K'}}{v_b} = \int_{v_b} \frac{\kappa T}{m v_0^2} \sum_p (\mathbf{b}_h \cdot {}^p \boldsymbol{\xi}^0(\mathbf{k}))^2 \frac{dv_k}{v_b} \\ = \frac{\kappa T}{m v_0^2} \mathbf{b}_h^2 = \frac{\kappa T 4 \pi^2}{f} \mathbf{b}_h^2$$

car, en vertu de (20), on a

$$\sum_p (\mathbf{b}_h \cdot {}^p \boldsymbol{\xi}^0(\mathbf{k}))^2 = \mathbf{b}_h^2$$

Cela est bien le résultat cité ci-dessus.

Si l'on veut, par contre, introduire le résultat du second travail de DEBYE, on doit, comme lui, trouver

$$M = \frac{3 \mathbf{b}_h^2}{2 m v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \left(\frac{h v}{e^{h v / \kappa T} - 1} + \frac{h v}{2} \right) dv \quad (21)$$

où v_{\max} est définie par la condition que le cristal contienne en tout $3 N$ ondes thermiques.

Notre formule (18) devient, dans le cas quantique,

$$M = \int_{v_b} \sum_p \frac{(\mathbf{b}_h \cdot {}^p \boldsymbol{\xi}^0(\mathbf{k}))^2}{2 m v^2(\mathbf{k}) k^2} \left(\frac{h^p v}{e^{h^p v / \kappa T} - 1} + \frac{h^p v}{2} \right) \frac{dv_k}{v_b} \quad (22)$$

Nous supposons¹⁾ que la vitesse est constante et indépendante de ${}^p \boldsymbol{\xi}^0$.

La fréquence correspondant au vecteur d'onde \mathbf{k} devient alors

$${}^p \nu(k) = k v = \nu(k)$$

Si l'on suppose, en plus, un milieu isotrope, on a

$$({}^p \boldsymbol{\xi}^0 \cdot {}^p \boldsymbol{\xi}^0) = \delta_{pq}$$

Il faut maintenant, pour suivre DEBYE, intégrer non pas sur la maille fondamentale, mais sur une sphère de même volume, dont le rayon

$$k_{\max} = \frac{v_{\max}}{v}$$

¹⁾ DEBYE en réalité suppose des vitesses différentes pour les ondes transversales et longitudinales respectivement, mais pour ne pas allonger cette comparaison, nous prendrons une seule vitesse.

est déterminé par

$$\frac{4\pi}{3} (k_{\max})^3 = v_b$$

d'où l'on tire

$$v_{\max} = v \sqrt[3]{\frac{3 v_b}{4 \pi}}$$

Ainsi (22) devient

$$\begin{aligned} M &= \frac{2\pi b_h^2}{m v_b v^3} \int_0^{v_{\max}} \left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right) d\nu \\ &= \frac{3 b_h^2}{2 m v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right) d\nu \end{aligned}$$

C'est bien là l'expression (21) de DEBYE si notre v_{\max} correspond à celui qu'il a choisi. Il prend en effet (V étant le volume du cristal)

$$3 N = V \frac{v_{\max}^3}{v^3} 4\pi \quad v_{\max} = v \sqrt[3]{\frac{3 N}{4\pi V}} = v \sqrt[3]{\frac{3 v_b}{4\pi}}$$

car V/N est le volume de la maille fondamentale et l'on a $v_b = N/V$.

Remarquons, pour terminer, que notre facteur est toutefois e^{-2M} et non pas e^{-M} comme pour DEBYE.

5. Fond continu.

Pour calculer le facteur de structure des points du réseau de FOURIER en dehors des points de LAUE, il faut revenir à la formule (15). Si $N \rightarrow \infty$, le nombre des points contenus dans la maille fondamentale augmente indéfiniment, mais l'amplitude de chaque onde diminue de façon à laisser la densité d'énergie constante. Il sera commode d'introduire alors la densité du carré du facteur de structure

$$i^2 (\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) = \frac{N}{v_b} I_h^2 (\mathbf{b}_h + \mathbf{K})$$

Pour $N \rightarrow \infty$, la formule (17) nous donne des termes finis, car chacun d'entre eux possède un facteur $\frac{1}{N}$ ou $\frac{1}{N^2}$, etc. On voit aussi que les produits sont égaux, car ils ne diffèrent entre eux que d'un nombre fini de facteurs J_0^2 qui tendent vers l'unité lors-

que $N \rightarrow \infty$. On peut donc les calculer comme au paragraphe précédent et, en posant encore une fois $\frac{1}{N} = \frac{dv_K}{v_b}$, on trouve

$$\begin{aligned}
 i_h^2(\mathbf{b}_h + \mathbf{k}) = & v_b |\varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{K})|^2 e^{-2t \int f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') \frac{dv_{K'}}{v_b}} \left\{ 2t f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}) \right. \\
 & + \frac{t^2}{2!} 2^2 \int_{\mathbf{K}'} f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K} - \mathbf{K}') \frac{dv_{K'}}{v_b} \\
 & + \frac{t^3}{3!} 2^3 \int_{\mathbf{K}'} \int_{\mathbf{K}''} f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}'') \\
 & \left. f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K} - \mathbf{K}' - \mathbf{K}'') \frac{dv_{K'} dv_{K''}}{v_b^2} \right. \\
 & \left. + \dots \right\} \quad (23)
 \end{aligned}$$

On peut mettre ce résultat sous une forme plus condensée en définissant les fonctions itérées suivantes

$$f_1(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') = f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}')$$

$$f_n(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') = \int f_{n-1}(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}'') f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}' - \mathbf{K}'') \frac{dv_{K''}}{v_b} \quad (24)$$

et, par substitution, on voit que (23) prend alors la forme

$$\begin{aligned}
 i_h^2(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}) = & v_b |\varphi(\mathbf{b}_h + \mathbf{K})|^2 e^{-2t \int f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') \frac{dv_{K'}}{v_b}} \\
 & \sum_{h=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} 2^n f_n(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}) \quad (25)
 \end{aligned}$$

La somme infinie apparaissant dans cette expression est convergente. En effet, quoique la fonction f ait une singularité en $\frac{1}{|\mathbf{K}'|^2}$ au point $\mathbf{K}' = 0$, elle est intégrable, autrement dit la grandeur

$$C(\mathbf{K}) = \int_{v_b} f(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') \frac{dv_{K'}}{v_b}$$

est finie. Pour $n > 4$, on trouve alors les inégalités

$$f_n(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}') \leq c(\mathbf{K}) f_{n-1}(\mathbf{b}_h + \mathbf{K}, \mathbf{K}'_{\max})$$

où K'_{\max} est la valeur de K' , qui donne à la fonction f_{n-1} sa valeur la plus grande. On peut donc écrire

$$\sum_{n=5}^{\infty} \frac{t^n}{n!} 2^n f^n \leq \sum_{n=5}^{\infty} \frac{t^n}{n!} 2^n (c(K))^n < e^{2c(K)t}$$

ce qui montre bien la convergence de la somme infinie.

Remarquons encore qu'on peut montrer que f_2 et f_3 ont des singularités au point $K' = 0$ en $1/|K'|$ et $\log |K'|$ respectivement. Mais, comme f , ces fonctions sont intégrables. Nous trouvons donc finalement que le fond continu est constitué par différents termes, qui ont tous un maximum dans le point de LAUE. Mais ces maxima sont de plus en plus petits, les fonctions sont de plus en plus plates à mesure que l'ordre des termes s'élève. Enfin, pour avoir une représentation complète du phénomène, il faudrait connaître la valeur de chacun de ces termes relativement au terme d'ordre zéro, c'est-à-dire relativement à la valeur du facteur de structure au point de LAUE.

Pour cela on pourrait introduire le facteur de LORENTZ ou plus simplement encore supposer que le cristal est fini. Pour obtenir l'ordre de grandeur des différents termes, c'est ainsi que nous procéderons en supposant que le cristal est un cube de côté l contenant N atomes, la constante réticulaire valant $a = lN^{-1/3}$. Il faut alors introduire la fonction de LAUE qui, comme on le sait, a un fort maximum l^3 (largeur $\sim \frac{2}{l}$), entouré de chaque côté par des maxima beaucoup plus petits. Pour faciliter nos calculs approximatifs nous supposerons plutôt que chaque point du réseau de FOURIER est étalé sur une sphère de rayon $\frac{1}{l}$; à l'intérieur de la sphère il faut multiplier le facteur de structure carré par l^3 , à l'extérieur par 0. Calculons ainsi la valeur intégrée de tous les points du réseau de FOURIER, donnant une contribution en b_h pour le premier terme du fond continu. Nous écrirons approximativement

$$t \sum_p \frac{((b_h + k)^p \xi)^2 \kappa T_0}{m^p v^2 k^2} \simeq t \frac{b_h^2}{k_2} \quad (T_0 \simeq \overline{m^p v^2})$$

La valeur intégrée en $k = 0$ devient

$$t l^3 \int_0^{1/l} \frac{b_h^2}{k_2} 4 \pi k^2 dk = 4 \pi t b_h^2 l^2 = 4 \pi t (b_h a)^2 N^{2/3}$$

Pour le deuxième terme du fond continu (singularité en $\frac{1}{k}$ pour $k = 0$) on a par un calcul semblable approximativement

$$\sim 2 \pi t^2 (b_h a)^4 N^{1/3}$$

et l'on peut alors comparer les contributions à l'endroit du point de LAUE des différents termes:

$$\begin{aligned} \text{réflexion de LAUE} & \quad v_b \varphi^2 e^{-2M} N \\ \text{1er terme du fond continu} & \quad \sim 4 \pi t v_b \varphi^2 e^{-2M} (b_h a)^2 N^{2/3} \\ \text{2ème terme du fond continu} & \quad \sim 2 \pi t^2 v_b \varphi^2 e^{-2M} (b_h a)^4 N^{1/3} \quad (26) \end{aligned}$$

Remarquons tout d'abord que $(b_h a)^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ pour un réseau cubique; $(b_h \cdot a)$ est donc en quelque sorte l'ordre de la réflexion.

On voit que l'effet du fond continu est d'autant plus marqué que l'ordre est élevé. En plus le facteur e^{-2M} produit une diminution de l'intensité de réflexion lorsque la température augmente; mais les termes du fond continu étant multipliés par t, t^2 , etc., cette diminution due au facteur e^{-2M} est en partie compensée. On peut donc concevoir que, dans un certain intervalle de température, le fond varie très peu d'intensité. RAMAN¹⁾ a remarqué que les réflexions diffuses en dehors de l'angle de BRAGG qu'il observait ne changeaient que très peu avec la température. Il a cru pouvoir en déduire que ces réflexions ne pouvaient pas être dues aux ondes thermiques. Nos résultats montrent que cet argument n'a pas de valeur.

Si on compare entre eux les différents termes (26), on voit que leurs valeurs diminuent par un facteur $N^{1/3}$. Cela n'est vrai évidemment qu'au point de LAUE; il est possible que si l'on est assez loin de celui-ci, le deuxième terme devienne du même ordre de grandeur que le premier. Toutefois, dans le voisinage immédiat du point de LAUE et pour des températures et des ordres pas trop élevés seul le premier terme est important. Cela justifie les calculs de FAXEN, ZACHARIASEN et WEIGLE et SMITH dans les travaux que nous avons cité plus haut. Cela revient à admettre que dans le voisinage du point de LAUE seules les ondes thermiques de grandes longueurs d'onde et de petites fréquences déterminent les facteurs de structure et donc l'intensité de la diffraction des rayons X. On peut donc calculer celle-ci à partir des constantes élastiques macroscopiques du cristal.

¹⁾ RAMAN, loc. cit.

Remarquons enfin que pour le fond continu on n'obtient pas une intensité intégrée indépendante de la largeur du faisceau employé comme le donne le facteur de LORENTZ pour un point de LAUE.

Nous reviendrons sur ces questions dans un article suivant.

6. Généralisations et conclusions.

Jusqu'ici, nous avons admis, pour ne pas alourdir nos formules, qu'à chaque vecteur d'onde k_j une seule onde était associée et qu'en plus l'énergie était distribuée parmi ces ondes d'après la loi de l'équipartition. Il nous faut maintenant nous libérer de ces deux suppositions.

Il y a, dans le cristal simple que nous avons considéré, trois ondes attachées à chaque vecteur d'onde et leurs amplitudes sont données par (12). Ainsi il est nécessaire de définir une nouvelle fonction G qui remplacera (14)

$$G(\mathbf{b}_n + \mathbf{K}, \mathbf{K}', T) = \sum_{p=1,2,3} \frac{((\mathbf{b}_n + \mathbf{K}) \cdot \boldsymbol{\xi}^0(\mathbf{K}'))^2}{2 m v^2 (\mathbf{K}') \cdot |\mathbf{K}'|^2} \delta(\mathbf{K}') \left(\frac{h_p \nu}{e^{h_p \nu / kT} - 1} + \frac{h_p \nu}{2} \right)$$

Les calculs se poursuivent alors exactement comme précédemment et l'on obtient

a) Pour le facteur de DEBYE

$$e^{-2M} = e^{-2 \int G \frac{dv_{K'}}{v_b}}$$

c'est du reste ce que nous avons calculé au § 3.

b) Pour le fond continu

$$i_h^2(\mathbf{b}_n + \mathbf{K}) = v_b^2 |\varphi(\mathbf{b}_n + \mathbf{K})|^2 e^{-2M} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2}{n!} G_n(\mathbf{b}_n + \mathbf{K}, \mathbf{K}, T)$$

et, finalement, pour le fond continu total

$$i^2(\mathbf{b}) = \sum_h i_h^2(\mathbf{b}_n + \mathbf{K})$$

Il est intéressant de montrer que la moyenne du facteur de structure pour chaque maille fondamentale a la valeur trouvée par DEBYE. On a en effet

$$\overline{i^2(\mathbf{b}_n)} = \frac{1}{v_b} \sum_h \int_{\text{maille}} i_h^2(\mathbf{b}) dv_b \cong \frac{1}{v_b} \int_{\text{infini}} i_h^2(\mathbf{b}) dv_b$$

et l'on peut poser, en vertu de (25)

$$\overline{i^2(\mathbf{b}_h)} \cong |\varphi(\mathbf{b}_h)|^2 e^{-2M} \sum_1^\infty \frac{t^n}{n!} 2^n \int_{\text{infini}} f_h(\mathbf{b}_h, \mathbf{K}) \frac{dv_K}{v_b}$$

car il est permis de remplacer \mathbf{b} par sa valeur moyenne \mathbf{b}_h sauf dans le dernier facteur.

On obtient alors, pour l'intégrale, en utilisant (24)

$$\left\{ \int f(\mathbf{b}_h, \mathbf{K}) \frac{dv_K}{v_b} \right\}^n$$

et, donc finalement,

$$i^2(\mathbf{b}_h) \cong v_b e^{-2M} \{e^{2M} - 1\} = |\varphi(\mathbf{b}_h)|^2 \{1 - e^{-2M}\} v_b \quad (27)$$

ce qui est le résultat de DEBYE.

Les singularités de f_1, f_2, f_3 font qu'au voisinage d'un point de LAUE, la valeur de i_h^2 diffère grandement de sa valeur moyenne. Cet effet provient donc du couplage entre les atomes dont nous avons tenu compte en représentant les vibrations de ceux-ci comme des ondes. DEBYE, pour obtenir le résultat (27) non pas sous forme d'une moyenne, mais comme valeur du facteur de structure du fond continu, avait supposé les vibrations des atomes, soit indépendantes, soit données par des ondes de différentes phases dont il prenait la valeur moyenne. Ces singularités autour de \mathbf{b}_h sont surtout dues aux ondes de grandes longueurs d'ondes (petits \mathbf{k}) qui déplacent rigidement en quelque sorte de petites parties du cristal; ces déplacements sans déformation n'ont donc que peu d'influence sur la diffraction de LAUE.

La formule (27) nous permet en outre de montrer qu'il y a conservation de l'intensité totale diffractée car, en effet, en ajoutant (17) et (26), il vient

$$I^2(\mathbf{b}_h) + \int i_h^2(\mathbf{b}) dv_b = v_b^2 \{e^{-2M} + 1 - e^{-2M}\} |\varphi(\mathbf{b}_h)|^2 = v_b^2 |\varphi(\mathbf{b}_h)|^2$$

Dans un travail suivant, nous montrerons comment on peut calculer explicitement la diffusion des rayons X par la température pour les cristaux dont on connaît le spectre de vibration comme NaCl ou KCl.

Laboratoire de Physique de l'Université.

Genève, Mai 1942.