

## Quelques problèmes actuels de la Physique des cristaux

Par JEAN WEIGLE, Genève

La Physique des cristaux, qui se confond presque avec la physique de l'état solide, constitue un domaine d'investigation important aujourd'hui. Il est presque inutile de rappeler qu'une grande partie de la matière dont est fait le monde se trouve à l'état cristallin et que la rigidité des corps solides conditionne en grande partie nos idées les plus fondamentales. Quelle image nous ferions-nous du monde et quelle géométrie aurions-nous créée en effet si les corps solides, au lieu d'avoir un module d'YOUNG de  $10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup>, étaient caractérisés par des constantes élastiques un million de fois plus petites, ou si l'objet le plus solide que nous connaissions avait l'élasticité du caoutchouc par exemple? Et quelle technique aurions-nous inventée pour remplacer nos locomotives ou nos moteurs électriques?

Une explication des phénomènes macroscopiques des corps cristallins, avec lesquels nous sommes journellement en contact, par les phénomènes microscopiques des atomes, nous semble donc importante, soit pour la physique pure, soit pour la physique technique. Car, en effet, l'explication est toujours plus vaste que les faits expérimentaux dont elle essaie de rendre compte; il peut même arriver qu'elle prévoie des phénomènes nouveaux, qui permettraient à la technique une meilleure utilisation des matériaux mis à sa disposition par la nature.

On ne trouvera pas, dans ce court exposé, de description des propriétés optiques des cristaux pourtant si caractéristiques, ou de leurs propriétés électriques comme la piezoélectricité, dont les nombreuses applications sont bien connues. On s'est plutôt attaché à l'explication de leurs propriétés mécaniques et thermiques parce qu'elles semblaient plus pures, ne faisant apparaître au premier abord que la masse des atomes et les forces qui les lient. Les propriétés optiques et électriques faisant intervenir en plus le champ électromagnétique et ses réactions avec la matière semblent moins bien adaptées à un premier contact avec la physique cristalline.

Les propriétés mécaniques des cristaux qui conditionnent notre image du monde dépendent de la température. L'ingénieur qui l'oublierait et qui construirait un pont métallique sans joints de dilatation l'apprendrait bien vite à ses dépens.

Il est donc nécessaire, pour décrire complètement les propriétés mécaniques des cristaux, de décrire aussi ses propriétés thermiques. Il en va du reste de même pour les gaz, dont on connaît si bien la théorie cinétique, c'est-à-dire les propriétés macroscopiques calculées à partir des propriétés microscopiques des molécules qui les constituent. Car, en effet, si l'on veut connaître le volume occupé par une masse de gaz donnée, chacun sait qu'il est nécessaire de connaître, en plus de la pression, la température.

Il pourrait sembler difficile au premier abord de conduire le calcul des propriétés des cristaux comme on l'a fait pour les gaz; car, pour ceux-ci, l'état microscopique chaotique qui les caractérise permet de faire des moyennes statistiques sans avoir à suivre dans le détail le mouvement d'une molécule. Mais l'ordre extraordinaire qui règne dans la disposition des molécules du cristal facilite un autre genre de calcul. Ce calcul est celui que la mécanique des quanta a développé et qui est particulièrement bien adapté aux phénomènes qui apparaissent tantôt sous l'image particule tantôt sous l'image onde. Nous nous rendrons bien vite compte de la raison profonde de cette relation.

Mais commençons par décrire un cristal: il est fait d'un motif d'atomes, qui se répète, toujours semblable à lui-même, comme le motif décoratif d'une tapisserie. Ce motif s'appelle la maille élémentaire, ou plus exactement la base du cristal. Si l'on joint l'atome d'une maille à l'atome correspondant des mailles adjacentes et que l'on poursuive cette opération, on se trouve avoir construit une sorte d'échafaudage régulier, qu'on appelle le réseau. On peut imaginer qu'on a construit des réseaux sur chaque atome de la maille et l'on voit alors que le cristal est fait de réseaux semblables, décalés les uns par rapport aux autres, portant à la jonction de leurs membrures respectives tous les atomes du cristal. Ces différents réseaux sont pour certains phénomènes les éléments dynamiques les plus simples. On voit bien ainsi que l'apparente complexité qui résulte du grand nombre d'atomes formant un cristal est fortement réduite par la disposition régulière et répétée dans l'espace de ces atomes.

Ces atomes sont liés à leurs voisins par des forces qui maintiennent la stabilité et l'ordre de cet édifice.

Ces forces peuvent être des forces de valence, ou des forces électrostatiques, ou encore des forces de VAN DER WAALS.

Le problème fondamental de la dynamique des cristaux est alors celui-ci: Etant données les molécules, les forces qui lient les atomes entre eux et les molécules entre elles, trouver, pour une température et des forces extérieures données, quelle sera la maille, c'est-à-dire quelles seront ses dimensions et quelle sera la distribution des atomes en son intérieur. En d'autres mots, quel sera le motif de cette tapisserie à trois dimensions.

Toutefois, ainsi posé, ce problème est en général trop difficile à résoudre. On se contente donc d'accepter comme une donnée du problème le motif à très basses températures, lorsque les atomes sont immobiles, et de calculer alors ce qui se passe lorsque des forces extérieures agissent sur le cristal pour le déformer, ou ce qu'il advient de la maille lorsque la température s'élève.

Pour pouvoir établir le « dictionnaire » des phénomènes caractérisant un cristal, il est bon d'avoir un modèle à sa disposition. Nous prendrons pour celui-ci un cristal à une dimension, une chaîne linéaire de molécules faites de deux atomes *A* et *B*, liées les unes aux autres par des forces relativement faibles de VAN DER WAALS, alors que les atomes formant une molécule sont liés l'un à l'autre beaucoup plus fortement par des valences. Nous imaginerons, pour commencer, que toutes ces forces sont analogues à celles dues aux ressorts. Demandons-nous alors quels sont les mouvements possibles des atomes. Admettons qu'à part l'un d'entre eux, on les maintienne tous en place. L'atome libre, attaché par des ressorts, décrira donc une vibration harmonique, dont la fréquence dépendra de sa masse et des forces des ressorts. Mais il est bien évident que ce mouvement ne se produit que parce que tous les autres atomes sont immobiles. Si soudainement on les lâchait, l'atome vibrant entraînerait ses voisins, et ceux-ci les leurs et bientôt toute la chaîne se mettrait en mouvement. Lorsqu'on résout le problème, on trouve que le mouvement le plus général des atomes est formé par la superposition d'une série de vibrations, qu'on appelle les *vibrations propres* du système d'atomes. Une vibration propre a une fréquence bien déterminée et tous les atomes oscillent avec cette même fréquence quoiqu'ils aient chacun leur phase et leur direction de vibration propres. Par conséquent, chaque fois qu'un atome se retrouve dans une position donnée, tous les autres atomes se retrouvent eux aussi dans les mêmes positions. Ainsi, les forces que les voisins exercent sur l'atome considéré ne dépendent que de sa position. Mais ces forces ne sont plus les mêmes que celles qui avaient agi sur lui lorsque tous les autres atomes étaient immobiles. On voit donc bien que, si le mouvement est de nouveau une oscillation harmonique, elle n'a plus la même

fréquence que précédemment. Il va sans dire que ces considérations s'appliquent aux cristaux à trois dimensions aussi bien qu'à notre modèle et que, si l'on ne tient compte que de petits mouvements, les forces seront toujours harmoniques.

Si la chaîne d'atomes est infiniment longue, il y a une infinité de ces vibrations propres, sinon, il y en a autant que d'atomes. En se déplaçant le long de la

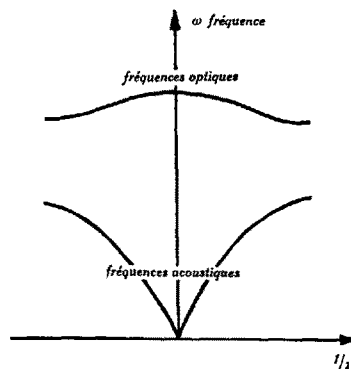


Fig. 1. Les courbes de dispersion s'arrêtent pour  $\lambda = 2d$ ,  $d$  étant la distance entre les molécules.

chaîne, on retrouve, après une distance  $\lambda$ , un atome équivalent vibrant avec la même phase que celui dont on était parti. Si l'on trace alors un diagramme des différentes fréquences propres, en fonction de leurs  $1/\lambda$  respectifs, on a la figure 1.

Il y a nettement deux sortes de fréquences propres: celles qui pour  $1/\lambda = 0$  tendent vers zéro — qu'on appelle les fréquences acoustiques — et celles qui tendent

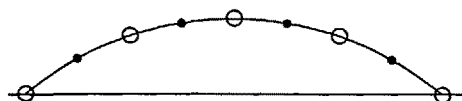


Fig. 2a. Ondes acoustiques. Vibrations intermoléculaires, les molécules étant constituées par un atome blanc et un atome noir.

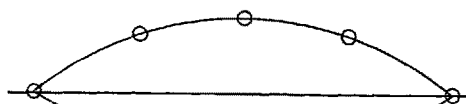


Fig. 2b. Ondes optiques. Vibrations intramoléculaires.

vers une valeur finie — qu'on appelle les fréquences optiques. En prenant une photographie instantanée des atomes de la chaîne pour une valeur de  $1/\lambda$ , on trouverait la figure 2a ou 2b, suivant la vibration acoustique ou optique dans laquelle on se trouve. Dans la première, les molécules se déplacent presque en bloc et, même dans une région finie du cristal, les molécules se déplacent très peu les unes par rapport aux

autres. Tandis que, dans la vibration optique, ce sont au contraire les vibrations à l'intérieur des molécules qui interviennent. La fréquence optique pour  $\frac{1}{\lambda} = 0$  est celle qui correspond à la vibration de tout le réseau rigide des atomes  $A$  par rapport au réseau des atomes  $B$ .

On voit, d'après les figures 2, que l'on pourrait imaginer les atomes dans leurs mouvements de vibration propres, déplacés par des ondes de longueur d'onde  $\lambda$ . En supposant alors les atomes très proches les uns des autres, c'est-à-dire en passant au continu, on voit que ces vibrations propres ne sont pas autres que les vibrations d'une corde, avec la fondamentale et les harmoniques, figure 3.

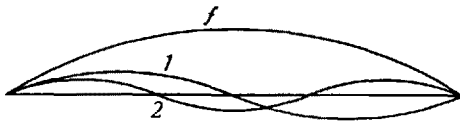


Fig. 3. Corde vibrante.

On voit la fondamentale  $f$  et deux harmoniques 1 et 2.

Cependant, il faut être prudent; cette image d'une onde, dont l'amplitude ne nous intéresse qu'aux endroits où sont placés les atomes n'a aucune réalité physique en dehors de ces endroits. Car on voit, sur la figure 4, que plusieurs « ondes » différentes peuvent

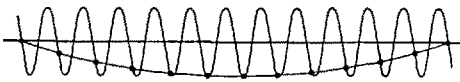


Fig. 4. Deux « ondes » de longueurs d'onde différentes déplacent les atomes semblablement.

déplacer les atomes de la même façon. C'est pour cette raison qu'on dit que des ondes d'une longueur d'onde  $\lambda$  plus petites que la distance qui sépare les atomes ne peuvent pas se propager dans le cristal. Et cette façon de s'exprimer indique bien l'ambiguïté de la notion d'onde à l'échelle des atomes.

Nous avons ainsi à notre disposition deux sortes de description des mouvements des atomes du cristal: a) l'image exacte des vibrations propres, b) l'image imparfaite des ondes. Il y en a une troisième lorsqu'on tient compte de la théorie des quanta, c'est l'image des grains d'énergie  $h\omega$  correspondant à ces ondes, comme les photons sont les grains d'énergie de la lumière. Nous appellerons ces grains des *phonons*.

Et alors la théorie dynamique et thermique des cristaux n'est pas autre chose que la *théorie cinétique des phonons*, dans le sens où l'on dit théorie cinétique des gaz.

Nous nous servons donc de ces trois images équivalentes pour décrire rapidement les propriétés des cristaux, en prenant celle qui semblera le mieux adaptée au phénomène envisagé.

Disons encore que, lorsqu'on passe de notre modèle à une dimension aux cristaux à trois dimensions, on

trouve que, dans chaque direction, plusieurs ondes peuvent se propager. Dans un milieu isotrope, il y aurait une onde longitudinale et deux ondes transversales pour chaque sorte d'onde inter- et intramoléculaire. Et ces ondes ont des vitesses de propagation différentes suivant leurs directions. Dans les cristaux (anisotropes), il y a toujours trois ondes, mais elles ne sont plus exactement longitudinale et transversales. Mais tout cela ne change rien à ce que nous avons dit ci-dessus.

### Chaleurs spécifiques

La chaleur, ou mieux l'énergie interne, est représentée par l'énergie contenue dans les vibrations des atomes. Chaque vibration propre constitue un degré de liberté et donc chaque onde thermique porte classiquement l'énergie  $kT$ . En faisant la somme de toutes les énergies, et en calculant comment elle varie avec la température, on obtient facilement la valeur de la chaleur spécifique. A basses températures, il faut tenir compte de la théorie des quanta, qui dit qu'une vibration propre de fréquence  $\omega$  ne peut avoir que les énergies  $(nh\omega)$ ,  $n$  étant un nombre entier. DEBYE a donné une théorie élémentaire de ce calcul, qui rendait bien compte de l'allure générale des variations des chaleurs spécifiques. Récemment, BLACKMAN (1937) et KELLERMANN (1940), sous l'impulsion de BORN, ont calculé précisément ces chaleurs spécifiques en introduisant les forces connues agissant entre les atomes et ils ont trouvé une remarquable correspondance avec les faits expérimentaux.

### Etablissement de l'équilibre thermique

Les vibrations propres sont indépendantes les unes des autres, l'énergie ne peut passer de l'une à l'autre lorsque les forces entre les atomes sont simplement harmoniques, c'est-à-dire lorsqu'elles peuvent être représentées par des ressorts. L'équilibre thermique (chaque onde doit porter l'énergie  $kT$ ) ne peut donc pas s'établir.

Il faut qu'il y ait un couplage entre les vibrations propres et cela ne peut se produire que si les forces sont anharmoniques. Elles ne dépendent plus alors linéairement de la distance, mais celle-ci intervient au carré, au cube, etc. Cette simple constatation ouvre des possibilités nouvelles. En effet, si nous prenons l'image onde, ces couplages indiquent que les ondes thermiques ne satisfont pas au principe de superposition. Deux ondes qui se croisent peuvent donner naissance à de nouvelles ondes. Ou bien, avec l'image particule, l'introduction de forces anharmoniques revient à dire qu'il faut tenir compte des collisions entre phonons (PAULI, 1925).

Si l'on ne demande pas avec quelle vitesse l'équilibre thermique s'établit, il suffit de savoir qu'il existe un couplage, sans spécifier le mécanisme de celui-ci,

ou simplement qu'il peut y avoir des collisions entre phonons (hypothèse ergodique).

C'est bien là ce qui arrive dans la théorie cinétique des gaz parfaits. Les molécules de ceux-ci n'ont pas de volume et ne s'attirent pas, et cependant on postule qu'il existe un mécanisme qui permet de distribuer l'énergie pour obtenir la loi de répartition de MAXWELL par exemple. Ceci du reste n'a que peu d'importance pour la théorie des chaleurs spécifiques. On sait en effet que, pour un gaz réel, de VAN DER WAALS par exemple, la chaleur spécifique est à peu de chose près la même que pour un gaz parfait.

#### *Dilatation thermique*

Dans la théorie cinétique, la première grandeur macroscopique que l'on calcule est la pression. On peut faire le même calcul avec le gaz des phonons et voir ainsi que leurs collisions contre les parois limitant ce cristal vont créer une pression. C'est aussi la pression de radiation des ondes thermiques. Et cette pression a pour effet de dilater le cristal. On voit que, là aussi, les forces anharmoniques sont nécessaires (collisions de phonons). Depuis DEBYE (1914) et BRILLOUIN (1920), peu de travaux ont été publiés sur ce sujet.

#### *Conductibilité thermique*

Supposons que nous mettions en contact deux morceaux semblables de cristaux à des températures différentes. Celui qui est à haute température a donc des ondes de plus grandes amplitudes que l'autre. Au moment du contact, ces ondes vont se propager dans le second cristal avec la vitesse du son. Tout se passera comme si la conductibilité thermique était infinie. Mais nous avons oublié, dans cette image, que les ondes ne se superposaient pas à cause des forces anharmoniques. L'onde incidente va se réfléchir à la manière de BRAGG sur les ondes thermiques existant dans le second cristal. Elle sera diffusée et un calcul précis montre que le phénomène sera dû surtout à la dispersion des ondes qui, suivant leurs longueurs d'onde, se propagent à des vitesses différentes. En effet, les effets DOPPLER d'ondes de vitesses presque semblables, lors de la réflexion de BRAGG, sont extrêmement importants. Si la dispersion n'existait pas, l'onde incidente ne pourrait être diffusée que dans sa direction de propagation et la conductibilité thermique resterait infinie (BAUER et WEIGLE, *a* [1944], PEIERLS [1929]).

Ce problème est donc semblable à celui que l'on traite dans la théorie cinétique des gaz, qui ne sont pas en équilibre. On sait que cette théorie de la conductibilité fait intervenir le libre parcours moyen des molécules. Ici, on trouve de même qu'il est avantageux d'introduire le libre parcours moyen des phonons.

#### *Frottement intérieur*

Si nous frappons l'extrémité d'une tige cristalline, une onde de choc va se propager dans celle-ci. Mais on

sait que cette onde s'amortit en progressant et qu'on retrouve l'énergie qu'elle perd sous forme de chaleur. C'est là exactement ce que nous laissait prévoir cette non-superposition des ondes. L'onde mécanique incidente de grande longueur d'onde est diffusée par les ondes thermiques (qui ont principalement des longueurs d'ondes très petites). Mais c'est grâce à la dispersion de nouveau que ce phénomène peut se produire (BAUER et WEIGLE, *b* [1944]), c'est-à-dire qu'une onde de grande longueur d'onde se réfléchit en BRAGG sur des ondes de petite longueur d'onde et donne après la réflexion des ondes de courtes longueurs d'onde elles aussi.

Il est bien évident que, comme pour les gaz, il est avantageux de traiter ce problème de transport de quantité de mouvement par le libre parcours moyen des phonons.

Il reste évidemment beaucoup à faire dans tous ces domaines pour donner une théorie complète permettant de prévoir le frottement intérieur ou la conductibilité thermique grâce à notre connaissance des forces interatomiques, semblable à celle de KELLERMANN pour les chaleurs spécifiques. Mais il est probable que des travaux seront publiés prochainement, qui viendront préciser nos connaissances de ces phénomènes.

Enfin, on pourrait se demander s'il n'est pas possible de « voir » la vibration des atomes, ou la propagation des ondes thermiques, ou encore le gaz de phonons. On sait que différents phénomènes optiques sont sensibles aux mouvements des atomes. La lumière est en effet diffusée par les cristaux dont les atomes sont agités thermiquement. Pour la diffusion RAYLEIGH, on pourrait dire que les ondes lumineuses se sont réfléchies suivant la loi de BRAGG sur le réseau des ondes thermiques acoustiques (puisque les atomes se déplacent, il y a stratification de la densité avec la période  $\lambda$ , et donc stratification de l'indice de réfraction). Cette diffusion RAYLEIGH se fait avec un très petit changement de fréquence, qui provient de l'effet DOPPLER lors de la réflexion. Les mêmes phénomènes se produisent aussi pour les ondes élastiques optiques et donnent lieu à l'effet RAMAN. Mais on sait aussi que, pour ces ondes optiques, l'image onde n'est pas particulièrement bien choisie. Il vaudrait mieux prendre l'image particule et dire que, lorsqu'un photon incident frappe un phonon, il l'absorbe et devient un nouveau photon de fréquence plus grande (conservation de l'énergie) et de direction différente (conservation de la quantité de mouvement). Il peut arriver symétriquement qu'un photon incident fasse explosion et donne un nouveau photon et un phonon.

Et puis les rayons X permettent aussi de « voir » les mouvements thermiques des atomes. Mais la théorie de cet effet nous entraînerait trop loin. Qu'il suffise au lecteur de savoir que, durant ces prochaines années, il est fort probable que les méthodes d'investigation des cristaux par les rayons X s'enrichiront de

techniques nouvelles, dues précisément à l'analyse des mouvements thermiques.

#### Littérature

BLACKMAN, Proc. Roy. Soc. A, 159, 416 (1937). — KELLERMANN, Proc. Roy. Soc. A, 178, 17 (1940). — DEBYE, Wolfskehlvorträge, Leipzig (1914). — PAULI, Verh. d. D. Phys. Ges., 6, 10 (1925). — PEIERLS, Ann. d. Phys., 3, 1055 (1929). — BRILLOUIN, Ann. Ec. Norm. Sup. 37, 358 (1920). — BAUER et WEIGLE, a, C. R. Soc. de Phys. Genève, 61, 175 (1944). — BAUER et WEIGLE, b, C. R. Soc. de Phys. Genève, 61, 178 (1944).

### Some actual problems of the dynamics of crystals

#### Summary

A short description is given of actual problems of the dynamics of crystals. It is shown that thermal motions

of atoms can be described by normal modes of vibrations, or by waves or then by the quanta, called phonons, carried by these waves. In terms of this gas of phonons, the dynamics of crystals becomes the kinetic theory of phonons. If the forces between the atoms are harmonic, the phonons behave like an ideal gas. If we introduce anharmonic forces, the gas of phonons is like a real gas, collisions between the particles playing an important part. The anharmonic forces produce waves which do not satisfy the principle of superposition; they can be Bragg-reflected one on another with a strong Doppler effect. It is possible to define a mean free path of the phonons and then such phenomena as heat conductivity and internal friction are easily interpreted either in terms of waves or phonons.

## Statistische Probleme aus der Kerngrößenforschung

Von E. HINTZSCHE, Bern

Neben anderen Merkmalen gehört die Angabe der Kerngröße zur morphologischen Charakterisierung eines Gewebes oder eines Organparenchyms. Im Gegensatz zu einem auch heute noch viel geübten Brauch genügt es indessen nicht, etwa den mittleren Durchmesser kugeligter Kerne auf Grund von 10–20 Einzelmessungen anzuführen. Selbst wenn ein solcher Mittelwert durch Angabe der Streuungsbreite, also der kleinsten und der größten gemessenen Zahl, ergänzt wird, gewinnt man noch keine ausreichende Kennzeichnung der Größe der betreffenden Kerne. Nur die Bestimmung des Kernvolumens, evtl. auch der Kernoberfläche, kann die biologisch bedeutsamen Faktoren klarstellen, die in der Kerngröße verborgen liegen.

Als Kennzeichen biologischen Geschehens hat das Kernvolumen früher z. B. Beachtung gefunden bei Studien über die künstliche Anregung der Entwicklung. So erwähnt O. HERTWIG schon 1913 als durch zahlreiche Untersuchungen an Pflanzen und wirbellosen Tieren erwiesen, daß ein die Kerngröße wesentlich mitbestimmender Faktor in der Zahl der Chromosomen gegeben sei; als neuen Beleg dafür teilte er mit, daß bei Tritonlarven, die infolge künstlicher Anregung ihrer Entwicklung in jedem Kern nur einen halben Chromosomensatz aufweisen, das Kernvolumen der Leberzellen und der roten Blutkörperchen gerade halb so groß gefunden wurde wie in denselben Zellarten gleich weit entwickelter Normaltiere. Es gelang ihm jedoch nicht, in allen untersuchten Organen diese Proportion so klar aufzuzeigen. Ursache dafür ist zweifellos die von O. HERTWIG angewandte Berechnungsart: er hat jeweils die Durchmesser von nur 10–20 Kernen festgestellt, daraus den Mittelwert berechnet und diesen dann der Volumenbestimmung zugrunde ge-

legt. Bei den wenigen Messungen können die nach Durchschnittswerten berechneten Volumina nur in Ausnahmefällen ein genaues Bild der wahren Kerngröße vermitteln, zumal die Spielbreite der Kerngröße recht beträchtlich ist und die Streuung nicht einfach den Regeln der Wahrscheinlichkeit folgt, sondern Ausdruck biologisch bedeutsamer Vorgänge ist, wie wir heute wissen.

Mit ähnlicher Methodik hat in einer etwa gleichzeitig durchgeführten Untersuchung über die Parthenogenese bei Wirbeltieren auch G. HERTWIG (1913) entsprechende Ergebnisse erzielt. Er fand bei haploiden Krötenlarven in der Leber und in Ganglienzellen des Rückenmarkes nur halb so große Kernvolumina wie bei gleich weit entwickelten Normaltieren. In anderen Organen gelang es ihm indessen nicht, diese Proportion ganz so genau festzustellen; G. HERTWIG kam deshalb zu dem Schluß: In einzelnen Organen verhalten sich die Kernoberflächen, in anderen die Kernvolumina der haploiden Larven zu denen der Normaltiere wie 1:2. Der Befund des halben Kernvolumens bei haploiden Tieren ist von BALTZER (1922) durch Messungen an Nervenzellen eines haploiden Tritons noch einmal bestätigt worden.

Gesetzmäßigkeiten, die über diese einfache Feststellung der Abhängigkeit der Kerngröße von der Chromosomenzahl hinausgehen, hat zuerst JACOB (1925) erkannt. Seine Untersuchungen erstreckten sich anfangs besonders auf die kugeligten Kerne der Leberzellen. Wesentlich ist, daß er nicht mehr von einem Mittelwert der Kerndurchmesser ausging, sondern das Volumen der verschiedenen Kerngrößen einzeln berechnete und die so gewonnenen Werte zu Variationsreihen ordnete. Auffälligerweise ergab sich dabei, daß