

- HAY, H. J., PATTENDEN, N. J. & EGELSTAFF, P. A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 228.
- HENDRIE, J. M. (1965). *Proc. 3rd Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, **7**, 372. New York: United Nations.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- JAMES, R. W. (1963). *Solid State Physics*, **15**, 53.
- LAFOURCADE, L., COUDERC, J.-J. & LARROQUE, P. (1965). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **260**, 5752.
- MOON, R. M. & SHULL, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 805.
- RENNINGER, M. (1937). *Z. Phys.* **106**, 141.
- RENNINGER, M. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 99.
- SPENCER, R. R. & SMITH, J. R. (1960). *Nuclear Sci. & Eng.* **8**, 393.
- SWARTOUT, J. A., BOCH, A. L., COLE, T. E., CHEVERTON, R. D., ADAMSON, G. M. & WINTERS, C. E. (1965). *Proc. 3rd Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, **7**, 360. New York: United Nations.
- TERMINASOV, YU. S. & TUZOV, L. V. (1964). *Usp. Phys. Nauk*, **83**, 223. For an English translation, see *Soviet Phys. Usp.* **7**, 434 (1964).

Acta Cryst. (1968). A **24**, 126

Étude Théorique de la Propagation des Rayons X dans un Cristal Parfait ou Légèrement Déformé

PAR A. AUTHIER,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris 5^e, France

C. MALGRANGE

Laboratoire de Physique Théorique, Collège de France, Paris 5^e, France

ET M. TOURNARIE

Centre d'Études Nucléaires de Saclay, France

(Reçu le 16 juin 1967)

Takagi's theory is used to calculate the propagation of X-rays in perfect and nearly perfect crystals. In the general case, the equations have to be solved on a computer. The principle of the calculation is given. It has been applied to the case where an incident plane wave is collimated by a slit. The separation of wave-fields is observed, each presenting a fine structure shown to be due to the diffraction by the slit. The same calculation is extended to a crystal submitted to a thermal gradient. The propagation and the intensities of wave-fields are in good agreement with the predictions of Penning and Polder.

Introduction

Nous nous sommes proposé d'étudier la propagation des rayons X dans un cristal déformé. Plusieurs théories ont été déjà développées dans ce but, en particulier celles de Penning & Polder (1961) et de Kato (1963*a,b*, 1964). Ces théories permettent de calculer le trajet des rayons dans un cristal légèrement déformé. Celle de Penning & Polder est plus commode pour calculer les trajets, celle de Kato repose sur des bases mathématiques plus précises et permet le calcul des phases. Elle se prête aisément à l'étude des franges de solution pendulaire dans les cristaux déformés (Kato & Ando, 1966; Hart, 1966). Ces théories, très agréables car elles n'exigent pas l'utilisation d'ordinateur puissant, ont certaines limitations. Par suite de leurs hypothèses de départ, elles ne sont plus valables lorsque la déformation est très grande, par exemple au voisinage d'une ligne de dislocation. D'autre part, si l'on veut suivre effectivement le trajet d'un rayon, il faut l'isoler par une fente. Par suite de la nature ondulatoire des rayonnements, on ne peut isoler un rayon mais un pinceau qui, par suite des phénomènes de diffraction, acquerra une structure fine. Les théories mentionnées plus haut ne sont pas armées pour cela.

Or, pour étudier expérimentalement le trajet de l'énergie et l'intensité de chaque champ d'ondes pour un écart à l'incidence de Bragg donné, il faut utiliser la double réfraction des rayons X: une onde plane incidente sur un cristal excite à l'intérieur deux champs d'ondes pour une direction de polarisation donnée. Cet effet a été prévu par Borrmann (1955) et mis en évidence par Authier (1960, 1961). Pour pouvoir observer la séparation des trajets des champs d'ondes, on place une fente dont la largeur optimale est de l'ordre de 50 μm sur le trajet d'une onde plane. Les pinceaux constitués par ces deux champs d'ondes ont une structure fine due à la diffraction par les bords de la fente. Elle a été observée et interprétée par Authier & Malgrange (1965). Nous l'avons analysée ici en détail.

Lorsque l'onde incidente sur un cristal est une onde quelconque, par exemple une onde sphérique, ou une onde plane limitée par une fente, la théorie fondamentale de Laue n'est plus directement applicable, pas plus que les théories citées plus haut. Une généralisation de la théorie dynamique au cas d'une onde sphérique a été donnée par Kato (1961*a,b*). Une autre théorie, applicable à toute forme d'onde incidente et au cas d'un cristal déformé a été donnée par Takagi (1962). C'est cette théorie que nous avons utilisée pour étudier

position \mathbf{r} occupe, après une déformation, une position repérée par le vecteur $\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$. On admet que la charge de cet élément de volume reste constante pendant la déformation. Si $\chi(\mathbf{r})$ est la susceptibilité du cristal déformé, on a :

$$\chi'[\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})] = \chi(\mathbf{r}). \quad (2-7)$$

Si les composantes du tenseur $\partial\mathbf{u}/\partial\mathbf{r}$ sont très petites, cette expression peut s'écrire :

$$\chi'(\mathbf{r}) = \chi[\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]. \quad (2-8)$$

Cette approximation est justifiée dans les applications que nous en avons faites. A l'aide du développement (2-3), la susceptibilité χ' peut s'écrire sous la forme :

$$\chi' = \sum_h \chi'_h \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-9)$$

avec

$$\chi'_h = \chi_h \exp[2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})].$$

χ_h sont les coefficients du développement en série de Fourier de la susceptibilité du cristal parfait.

Portons maintenant les développements (2-9) et (2-4) dans l'équation de propagation (2-2), \mathbf{D}_h étant une fonction lentement variable de \mathbf{r} . On montre (Takagi, 1962) que, si l'on peut négliger les termes du second ordre ($\Delta\mathbf{D}_h, \chi_h \nabla \cdot \mathbf{D}_h, \nabla \chi_h$ etc...), l'équation de propagation est équivalente à deux systèmes d'équations aux dérivées partielles qui se réduisent dans le cas à deux faisceaux à :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial D_0}{\partial s_0} &= -i\pi k \chi'_h C D_h \\ \frac{\partial D_h}{\partial s_h} &= -i\pi k \chi'_h C D_0 + 2i\pi k \beta_h D_h \end{aligned} \right\} \quad (2-10)$$

où $C = 1, \cos 2\theta$ selon que la direction de polarisation est perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence, respectivement. β_h est un paramètre qui dépend du choix du couple de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_0, \mathbf{K}_0$. Il vient, d'après la Fig. 1 :

$$\beta_h = \frac{K_h - K_0}{k} = \frac{\overline{OQ}_h}{k} = - \left[\Delta\theta \sin 2\theta - \frac{1}{2} \chi_0 \left(\frac{\gamma_h}{\gamma_0} - 1 \right) \right]$$

où $\Delta\theta = \overline{LaM}$ serait l'écart à l'incidence de Bragg d'une onde plane de vecteur d'onde

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{OM}.$$

Le système (2-10) peut s'écrire également sous une forme plus commode pour les calculs en posant :

$$\left. \begin{aligned} D'_0 &= D_0 \\ D'_h &= D_h \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \end{aligned} \right\} \quad (2-11)$$

Il vient :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial D'_0}{\partial s_0} &= -i\pi k \chi_h C D'_h \\ \frac{\partial D'_h}{\partial s_h} &= -i\pi k \chi_h C D'_0 + 2i\pi k \beta'_h D'_h \end{aligned} \right\} \quad (2-12)$$

avec

$$\beta'_h = \beta_h - \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial s_h} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}).$$

Le deuxième terme est proportionnel à la variation locale de l'écart à l'incidence de Bragg due à la déformation (Authier, 1966).

Le système (2-12) peut être transformé en un système à deux équations aux dérivées partielles du second ordre, indépendantes, intégrables par la méthode de Riemann lorsque β'_h est nul,* ce qui est toujours réalisable, lorsque le cristal est parfait, par un choix judicieux du couple $\mathbf{k}_0, \mathbf{K}_0$.

Si, par exemple, l'onde incidente est une onde plane, on retrouve les résultats de Laue. Si c'est une onde plane limitée par une fente très fine, de quelques microns de largeur, ou si c'est une onde sphérique, on retrouve les résultats de la théorie de Kato pour une onde sphérique. Cette méthode a été étendue par Simon & Authier (1967) au calcul du contraste d'une faute d'empilement ou de franges de moiré.

Lorsque le cristal est déformé, il n'est pas possible d'intégrer le système analytiquement et il faut utiliser un ordinateur. Le principe du programme de calcul est décrit dans le § 4.

3. Comparaison des théories de Takagi et de Tournarie

L'un de nous a étudié la propagation des électrons dans des cristaux parfaits minces et construit une théorie qui s'applique naturellement au cas où un grand nombre de réflexions sont excitées. Nous la présentons ici afin de montrer que cette théorie aboutit au même système d'équations que celui qu'obtient Takagi pour les cristaux parfaits [équations (2-12)]. Soient Oz un axe normal à la face d'entrée d'une lame cristalline à faces parallèles, dirigé vers l'intérieur et Ox et Oy deux axes du plan de la face d'entrée du cristal, formant avec Oz un trièdre trirectangle. Le cristal est assez grand dans les directions parallèles à Ox et Oy , pour qu'on puisse négliger l'influence de ses limites latérales sur la propagation des électrons.

Cela permet (Tournarie, 1960) de décomposer le potentiel cristallin en série de Fourier dans tout le plan de cote z parallèle à la face d'entrée. Par contre, on ne peut faire aucune hypothèse sur sa variation dans la direction Oz . La forme ainsi obtenue pour le potentiel est donc rigoureuse bien que le cristal soit limité dans une direction :

$$V = \sum_h V_h(z) \exp[-2\pi i(h_x x + h_y y)] \quad (3-1)$$

où h_x et h_y sont les projections du vecteur du réseau réciproque \mathbf{h} sur les axes Ox et Oy respectivement.

On peut démontrer† que la solution rigoureuse est de la forme :

* S. Takagi, communication personnelle.
† M. Tournarie, non publié.

$$\psi(x, y, z) = \sum_h \varphi_h(z) \exp[-2\pi i(K_{hx}x + K_{hy}y)] \quad (3-2)$$

où $\mathbf{K}_h = \mathbf{K}_0 + \mathbf{h}$; \mathbf{K}_0 et \mathbf{K}_h sont les vecteurs d'onde dans le cristal.

Si l'on porte ces expressions de ψ et du potentiel dans l'équation de Schrödinger (2-1), on obtient une infinité d'équations de la forme suivante:

$$\left(4\pi^2 k_{hz}^2 + \frac{d^2}{dz^2}\right) \varphi_h(z) = \sum_{h'} v_{h-h'}(z) \varphi_{h'}(z), \quad (3-3)$$

où k_{hz} est la composante suivant Oz du vecteur d'onde de l'onde \mathbf{h} , dans le vide, à la sortie du cristal.

Il est commode, surtout lorsqu'on s'intéresse à un grand nombre de faisceaux, de mettre ce système sous forme matricielle.

On définit une matrice \mathbf{K} diagonale à N éléments diagonaux (N étant le nombre de faisceaux diffractés importants) et une matrice potentiel \mathbf{V} à $N \times N$ éléments, telles que:

$$[\mathbf{K}]_{h,h'} = \delta_{h,h'}; [\mathbf{V}]_{h,h'} = v_{h-h'}(z).$$

Soit $|\varphi\rangle$ le vecteur dont les N composantes sont les amplitudes des ondes composant l'onde ψ solution du problème, le système (3-3) s'écrit:

$$\frac{d^2}{dz^2} |\varphi\rangle = [-4\pi^2 \mathbf{K}^2 + \mathbf{V}(z)] |\varphi\rangle. \quad (3-4)$$

La théorie de Takagi aboutit à un système analogue que l'on ramène au système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre (2-10) en négligeant les termes du deuxième ordre, ce qui est une bonne approximation, les amplitudes D_h étant très lentement variables. Il n'en est pas de même ici pour les amplitudes $\varphi_h(z)$ qui comprennent le terme de phase et sont des fonctions rapidement oscillantes.

Il est toutefois possible de ramener l'équation (3-4) à une équation du premier ordre. A l'aide d'une matrice de Green, on transforme cette équation matricielle différentielle en une équation matricielle intégrale (Tournarie, 1962). Cette transformation permet de faire apparaître deux groupes de solutions, d'une part les ondes qui se propagent vers l'avant, d'autre part les ondes rétrodiffusées.

Lorsqu'on sait qu'on peut négliger les ondes rétrodiffusées, l'équation intégrale se simplifie et elle correspond alors à l'équation différentielle du premier ordre:

$$\frac{d}{dz} |\varphi\rangle = i[2\pi \mathbf{K} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{K}^{-1} \mathbf{V}(z)] |\varphi\rangle. \quad (3-5)$$

On montre facilement que dans le cas à deux faisceaux ce système est identique au système de Takagi appliqué aux cristaux parfaits pour une onde incidente plane.

4. Principe du calcul

(i) Schéma

Pour alléger l'écriture, nous écrivons le système (2-12) sous la forme:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial D'_0}{\partial s_0} &= 2A'D'_h \\ \frac{\partial D'_h}{\partial s_h} &= 2B'D'_0 + 2W'D'_h \end{aligned} \right\}. \quad (4-1)$$

Quelle que soit la technique de calcul numérique utilisée, on aboutit au schéma suivant:

Soit P le point du cristal où on cherche les valeurs de D'_0 et D'_h . Traçons à partir de P les demi-droites Ps_0 et Ps_h , respectivement parallèles aux directions incidente et réfléchie et dirigées vers la face d'entrée du cristal (Fig.2). Soient Q_1 et R_1 deux points, très voisins de P , situés sur Ps_0 et Ps_h respectivement. Nous avons utilisé un développement en série de Taylor; si on néglige les termes du deuxième ordre, les amplitudes D'_0 et D'_h s'écrivent en P :

$$\left. \begin{aligned} D'_0(P) &= D'_0(Q_1) + \overline{Q_1P} \left(\frac{\partial D'_0}{\partial s_0} \right)_{Q_1} \\ D'_h(P) &= D'_h(R_1) + \overline{R_1P} \left(\frac{\partial D'_h}{\partial s_h} \right)_{R_1} \end{aligned} \right\}. \quad (4-2)$$

Si on pose $\overline{Q_1P} = p$ et $\overline{R_1P} = q$ et si on remplace les dérivées de D'_0 et D'_h par leurs valeurs données par le système (4-1), il vient:

$$\left. \begin{aligned} D'_0(P) &= D'_0(Q_1) + p \cdot 2A'D'_h(Q_1) \\ D'_h(P) &= D'_h(R_1) + q \cdot 2B'D'_0(R_1) + q \cdot 2W'D'_h(R_1) \end{aligned} \right\}. \quad (4-3)$$

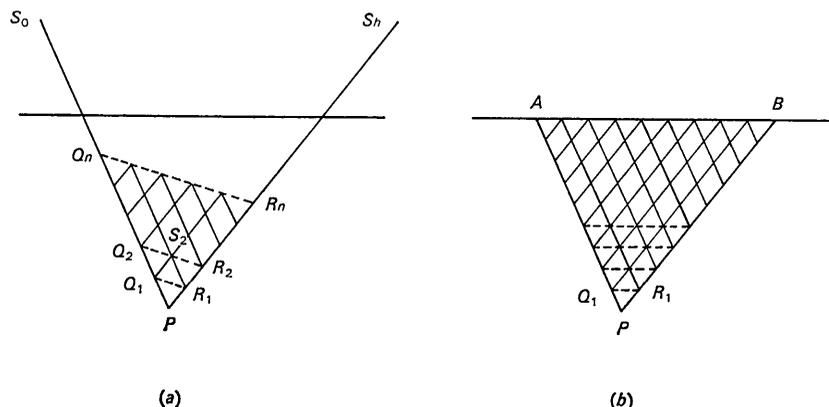


Fig.2. Schéma du calcul numérique.

On obtient ainsi facilement les valeurs de D'_0 et de D'_h en P , à partir des valeurs de D'_0 et D'_h en Q_1 et R_1 . Pour connaître les valeurs de D'_0 et D'_h en Q_1 et R_1 , il suffit de refaire le même calcul. On trace à partir de Q_1 et R_1 des triangles égaux à PQ_1R_1 . On trace ainsi une droite parallèle à Q_1R_1 passant par les points Q_2, S_2, R_2 qui jouent pour Q_1 et R_1 un rôle analogue à celui que jouaient Q_1 et R_1 pour P [Fig. 2(a)]. On recommence l'opération autant de fois que l'on veut et l'on est ainsi amené à tracer un réseau oblique régulier de base PQ_1 et PR_1 dont les noeuds se regroupent sur des droites équidistantes parallèles à Q_1R_1 . On obtiendra finalement la valeur de D'_0 et D'_h en P , si, à un moment donné, on arrive à une droite $Q_j \dots R_j$ où l'on connaisse les valeurs de D'_0 et D'_h ; c'est le cas le long de la face d'entrée. On résoudra donc le problème en traçant un réseau dont les noeuds se regroupent sur des droites parallèles à la face d'entrée [Fig. 2(b)]. Il en résulte une relation entre p et q :

$$\frac{p}{q} = \frac{\gamma_h}{\gamma_0}$$

où γ_h et γ_0 sont respectivement les cosinus des angles des directions réfléchiée et incidente avec la normale à la face d'entrée.

(ii) Technique de calcul numérique

Il existe de nombreuses méthodes pour résoudre numériquement un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre. Notre objectif est d'obtenir une description de l'état du rayonnement en un certain nombre de points du cristal, ce nombre étant suffisamment grand pour ne pas laisser échapper de détails significatifs. Ceci conduit, l'expérience l'a montré, à prendre des points sur un réseau dont les mailles sont de l'ordre du micron. Comme on s'intéresse à des cristaux de l'ordre du millimètre, on aboutit à un calcul sur 10^6 points environ.

Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode d'intégration précise et rapide (exigences partiellement contradictoires).

On a ainsi abandonné la méthode de Runge-Kutta (Milne, 1953) car elle est assez lourde et risque de donner des écarts importants dans les fonctions oscillantes. On a aussi rejeté la méthode de Picard (Milne, 1953), méthode par itération précise, mais lente lorsqu'elle est appliquée à un grand nombre de points.

Finalement, notre choix s'est porté sur une méthode fondée sur le développement en série de Taylor. Nous allons en expliquer le principe sur l'équation du premier ordre à une inconnue suivante:

$$\frac{d}{dx} f = F(f, x),$$

où f est la fonction inconnue, x la variable et F une fonction explicite de f et de x .

Il y a trois méthodes possibles que nous allons comparer:

(a) Méthode de la dérivée simple

On développe en série de Taylor une fonction f au point $x+p$ en fonction de la valeur de f et de ses dérivées au point x . On écrit alors:

$$f(x+p) \simeq f(x) + pF[f(x), x],$$

l'erreur commise est alors de l'ordre de $\frac{p^2}{2} \left(\frac{d^2f}{dx^2} \right)_x$.

(b) Méthode de la 'demi dérivée'

On combine le développement en série de Taylor de la fonction f au point x en fonction de la valeur de f et de ses dérivées au point $x+p$ et celui de la fonction f au point $x+p$ en fonction de la valeur de f et de ses dérivées au point x . On obtient:

$$f(x+p) \simeq f(x) + \frac{p}{2} \left[\left(\frac{df}{dx} \right)_{x+p} + \left(\frac{df}{dx} \right)_x \right].$$

Soit:

$$f(x+p) \simeq f(x) + \frac{p}{2} F[f(x+p), x+p] + \frac{p}{2} F[f(x), x],$$

l'erreur commise est de l'ordre de $-\frac{p^3}{12} \left(\frac{d^3f}{dx^3} \right)_x$.

(c) Méthode de la dérivée au demi-pas

On combine les développements de f en série de Taylor aux points $x+p$ et x en fonction des valeurs de f et de ses dérivées au point $x+p/2$. On obtient:

$$f(x+p) \simeq f(x) + p \left(\frac{df}{dx} \right)_{x+p/2}.$$

Il faut trouver une valeur approchée de

$$\left(\frac{df}{dx} \right)_{x+p/2} = F \left[f \left(x + \frac{p}{2} \right), x + \frac{p}{2} \right],$$

on choisit:

$$F \left[\left\{ \frac{1}{2} f(x+p) + \frac{1}{2} f(x) \right\}, x + \frac{p}{2} \right],$$

et on écrit alors:

$$f(x+p) \simeq f(x) + pF \left[\left\{ \frac{1}{2} f(x) + \frac{1}{2} f(x+p) \right\}, x + \frac{p}{2} \right],$$

et on commet une erreur globale de l'ordre de:

$$\frac{p^3}{24} \left(\frac{d^3f}{dx^3} \right)_x - \frac{1}{4} \left(\frac{d^2f}{dx^2} \right)_x \left(\frac{\partial F}{\partial f} \right)_x.$$

Cette troisième méthode est donc la plus précise des trois et c'est celle qu'on a choisie.

(iii) Application au système d'équations différentielles

Soit à résoudre le système (4-1) écrit sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} p \frac{\partial}{\partial X} D'_0(X, Y) &= 2AD'_h(X, Y) \\ q \frac{\partial}{\partial Y} D'_h(X, Y) &= 2BD'_0(X, Y) + 2W(X, Y)D'_h(X, Y) \end{aligned} \quad (4-4)$$

où nous avons remplacé s_0 et s_h par X et Y pour alléger l'écriture. Nous avons multiplié la première équation par p , pas de calcul choisi dans la direction OX et la deuxième équation par q , pas de calcul choisi dans la direction OY . Rappelons que $p/q = \gamma_h/\gamma_0$ avec

$$A = -i \frac{\pi}{2} k \chi_{\bar{h}} p$$

$$B = -i \frac{\pi}{2} k \chi_{h\bar{q}}$$

$$W = i \pi k \beta'_{\bar{h}} q$$

La méthode de la dérivée au demi-pas appliquée aux deux équations successivement donne d'une part:

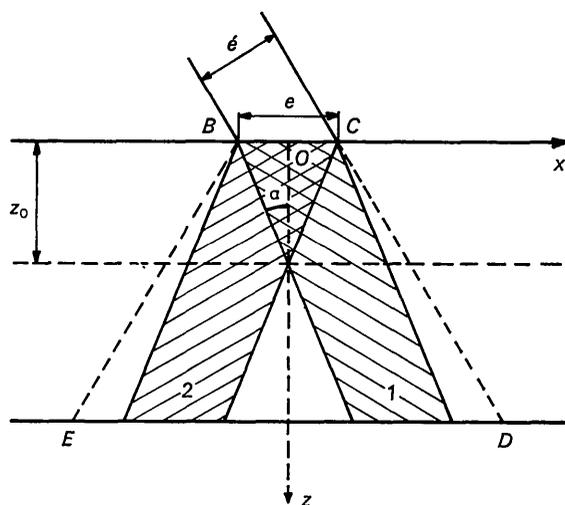


Fig. 3. Propagation de l'énergie dans le cristal (régions hachurées).

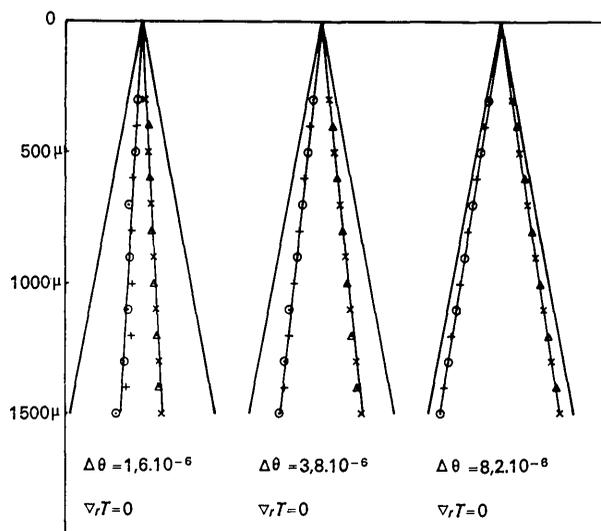


Fig. 4. Positions des faisceaux obtenus par le calcul numérique dans le cas d'un cristal parfait. \circ , Δ , faisceaux transmis. $+$, \times , faisceaux réfléchis.

$$D'_0(X, Y) \simeq D'_0(X-p, Y) + p \left(\frac{\partial D'_0}{\partial X} \right)_{(X-p/2, Y)}$$

$$\simeq D'_0(X-p, Y) + AD'_h(X, Y) + AD'_h(X-p, Y), \quad (4-5)$$

d'autre part:

$$D'_h(X, Y) \simeq D'_h(X, Y-q) + q \left(\frac{\partial D'_h}{\partial Y} \right)_{(X, Y-q/2)} \quad (4-6)$$

ou

$$D'_h(X, Y) \simeq D'_h(X, Y-q) + BD'_0(X, Y) + BD'_0(X, Y-q) + W(X, Y-q/2)D'_h(X, Y) + W(X, Y-q/2)D'_h(X, Y-q).$$

Si on porte dans les membres de gauche les termes relatifs au point (X, Y) , on peut écrire les équations (4-5) et (4-6) sous forme matricielle, soit:

$$\begin{bmatrix} 1 & -A \\ -B & 1 - W(X, Y - q/2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D'_0(X, Y) \\ D'_h(X, Y) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & 1 + W(X, Y - q/2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D'_0(X-p, Y) \\ D'_h(X-p, Y) \\ D'_0(X, Y-q) \\ D'_h(X, Y-q) \end{bmatrix}.$$

Posons $W(X, Y - q/2) = W$. On obtient facilement l'expression effectivement calculée par l'ordinateur à chaque pas:

$$\begin{bmatrix} D'_0(X, Y) \\ D'_h(X, Y) \end{bmatrix} = \frac{1}{1 - W - AB}$$

$$\begin{bmatrix} 1 - W & A(1 - W) & AB & A(1 + W) \\ B & AB & B & 1 + W \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D'_0(X-p, Y) \\ D'_h(X-p, Y) \\ D'_0(X, Y-q) \\ D'_h(X, Y-q) \end{bmatrix}.$$

(iv) Conservation de l'énergie

Le système numérique précédent ne répond pas strictement à la relation de conservation de l'énergie, dans un cristal non absorbant. Cette relation s'écrit:

$$\sum_j \gamma_0 D_0 D_0^* + \sum_j \gamma_h D_h D_h^* = \text{constante},$$

ces sommes étant calculées sur tous les points d'une droite du type $Q_j R_j$.

Si on effectue le calcul, on constate que pour un faisceau comprenant un flux unité réparti en α dans la direction réfléchie, et $1 - \alpha$ dans la direction incidente, le flux résultant est $1 + 2\alpha |ABW^2|$.

Pour un pas de l'ordre de $4 \mu\text{m}$, cette erreur est de l'ordre de 10^{-5} par pas, c'est-à-dire négligeable pour des épaisseurs de l'ordre du millimètre, ainsi que l'ont montré, d'ailleurs, nos bilans.

(v) Programme

Le programme de calcul a été écrit en langage Fortran II puis traduit en Fortran IV pour ordinateur IBM 7094 II. Ses possibilités sont montrées par les applications que nous citons dans le paragraphe 5. Les

temps de calcul sont de l'ordre de 10 minutes pour une épaisseur de cristal de un millimètre et un pas de $4 \mu\text{m}$.

5. Applications

Nous avons traité deux séries de cas :

- (1) Cristal non perturbé.
- (2) Cristal perturbé par un gradient thermique.

Pour simplifier l'interprétation des résultats, nous avons choisi quelques données invariables :

- la nature du cristal: silicium.
- la longueur d'onde de rayonnement: raie $K\alpha$ du molybdène soit $0,71 \text{ \AA}$.
- la réflexion: 220.
- la position des plans réflecteurs par rapport à la face d'entrée: plans perpendiculaires à cette face (cas 'symétrique').

(i) Cristal non perturbé

Dans tous les calculs que nous avons faits, nous avons considéré une onde plane incidente limitée par une fente parallèle à la face d'entrée du cristal.

Si la largeur de la fente est très fine, par exemple un pas de calcul latéral, soit $0,75 \mu\text{m}$, on obtient le système de franges de Kato caractéristique d'une onde incidente sphérique. Ce résultat que l'on retrouve analytiquement, comme nous l'avons dit plus haut, s'interprète par la diffraction due à cette fente. Nous avons vérifié expérimentalement cet effet.

Si la fente est plus large ($37,5 \mu\text{m}$ par exemple), on retrouve la propagation de deux champs d'ondes, distincts dès que l'épaisseur parcourue leur permet de se séparer. Nous avons mis en évidence et analysé une structure fine de ces champs d'ondes.

(a) Direction des champs d'ondes - intensité

Le calcul donne les valeurs des amplitudes D'_0 et D'_h en tout point du cristal. On en déduit facilement les valeurs de l'intensité. En effet :

$$I_0 = |D_0|^2 = |D'_0|^2 \text{ et } I_h = |D_h|^2 = |D'_h|^2.$$

Cette manière de calculer l'amplitude globale en tout point du cristal ne fait absolument pas apparaître explicitement de distinction entre champs 1 et 2. Cette distinction apparaît dans les résultats lorsqu'on est dans les conditions de séparation des champs d'ondes. Les points où les intensités I_0 et I_h ne sont pas nulles se concentrent alors dans deux régions distinctes.

Pour un écart à l'incidence de Bragg donné $\Delta\theta$ de l'onde incidente, les calculs ont mis en évidence une telle séparation des champs d'ondes à partir d'une certaine profondeur z_0 . Si le trajet moyen des champs d'ondes, après leur séparation, fait un angle α avec les plans réflecteurs, si e est la largeur de la fente BC (Fig. 3) nous avons vérifié que cette profondeur z_0 valait environ $e/2 \operatorname{tg} \alpha$ comme on pouvait le prévoir.

Le calcul nous donne la répartition de l'intensité dans un plan d'incidence. Elle est contenue à l'intérieur d'un triangle de Borrmann tronqué $BCDE$ (BC fente

d'entrée, BE direction incidente, CD direction réfléchie). Soit O le milieu de BC . La normale Oz à BC partage le trapèze en deux régions égales 1 et 2 (Fig. 3). Soit Ox un axe parallèle à BC . La machine imprime les courbes I_0 et I_h en fonction de x à toutes les épaisseurs z que l'on désire soit, par exemple, de 100 en 100 microns. L'intensité de chacun des faisceaux est obtenue en sommant les intensités dans chacune des zones 1 et 2.

On calcule aussi la position des faisceaux. Cette position est celle de la médiane du profil du faisceau à l'épaisseur considérée. Rappelons que la médiane d'une courbe est la droite parallèle à l'axe des ordonnées qui partage l'aire sous la courbe en deux parties égales.

Sur la Fig. 4, nous avons placé pour diverses valeurs de $\Delta\theta$ les positions des faisceaux réfléchis et transmis correspondant aux champs 1 et 2. Les droites tracées représentent le trajet théorique calculé en appliquant les résultats de la théorie de Laue. On voit qu'il y a un bon accord entre les trajets que l'on pourrait déterminer à partir des résultats des calculs et les trajets théoriques.

D'autre part, nous avons comparé aux intensités théoriques des champs 1 et 2, les intensités des faisceaux réfléchis et transmis dans les régions 1 et 2. Les valeurs concordent assez bien (Fig. 5). Toutefois les écarts peuvent atteindre 10% pour une épaisseur du pas de calcul de $4 \mu\text{m}$. Ils diminuent notablement si on réduit cette épaisseur à $1 \mu\text{m}$, mais le temps de calcul est alors multiplié par $4^2 = 16$. Par contre, la position des faisceaux est bonne même pour une épaisseur du pas de $4 \mu\text{m}$.

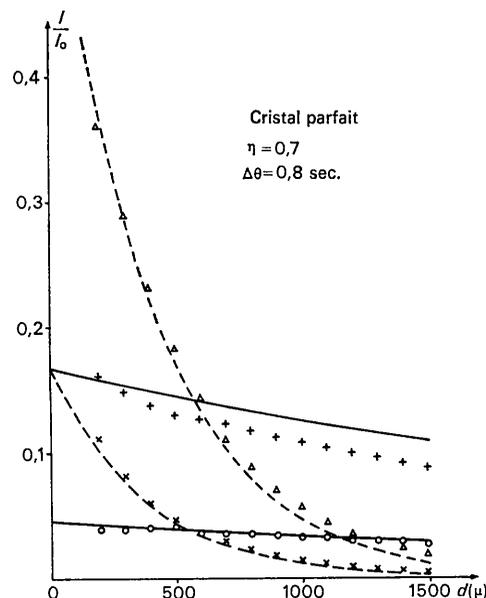


Fig. 5. Intensités des faisceaux obtenues par le calcul numérique lorsque le cristal est parfait. Épaisseur élémentaire de calcul: $4 \mu\text{m}$. \odot , \triangle , faisceaux transmis. +, \times , faisceaux réfléchis. — courbes théoriques champ 1. --- courbes théoriques champ 2.

(b) Structure fine des faisceaux

Les calculs à la machine font apparaître une structure fine des faisceaux. Cette structure varie avec l'écart à l'incidence de Bragg, l'épaisseur du cristal où l'on regarde le faisceau, et la largeur de la fente qui limite l'onde plane incidente. Nous avons observé expérimentalement cette structure fine et montré qu'elle est due à la diffraction par la fente (Authier & Malgrange, 1965).

Dans l'air, la figure de diffraction donnée par une fente recevant une onde plane dépend du paramètre $w = e\sqrt{2}/r\lambda$ (Bruhat, 1959), où e est la largeur de la fente, r la distance du point d'observation à la fente, λ la longueur d'onde des rayons lumineux utilisés. Un cristal parfait réglé en position de réflexion de Bragg joue le rôle d'un amplificateur angulaire: un pinceau de rayons X incident de largeur angulaire $\Delta\theta$ traverse le cristal en formant un pinceau de largeur angulaire $\Delta\alpha$. Le coefficient d'amplification $A = \Delta\alpha/\Delta\theta$ varie de $4 \cdot 10^4$ environ à 1, lorsque l'écart à l'incidence de Bragg varie de 0 à quelques minutes. Les figures de diffraction dans le cristal sont alors amplifiées et sont analogues à celles obtenues dans l'air, à condition de prendre comme paramètre w : $w = e \cos\alpha / 2 \cos\theta_B / Az\lambda$ où e est la largeur de la fente, θ_B l'angle de Bragg, et z la profondeur du point d'observation dans le cristal.

Le résultat n'est valable que si l'ouverture du faisceau, issu de la fente et reçu au point d'observation, reste faible et si la zone excitée correspondante sur la surface de dispersion est petite.

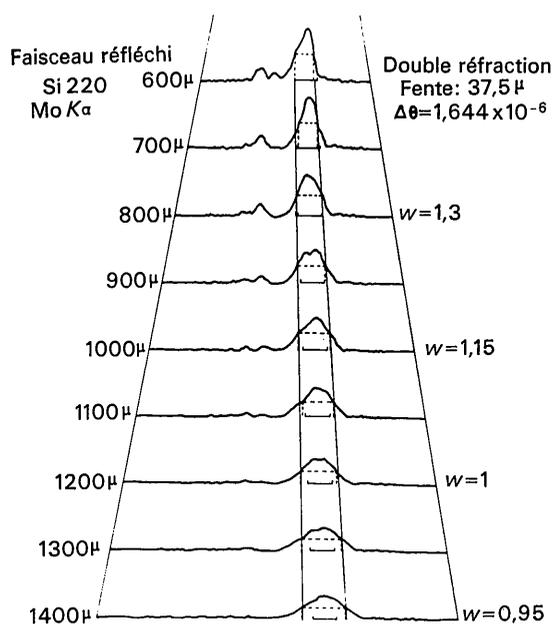


Fig. 6. Diffraction 'pseudo Fraunhofer': Profils obtenus par le calcul numérique, à diverses profondeurs, dans le faisceau réfléchi.

Ces conditions ne sont jamais vraiment réalisées: on s'en écarte plus ou moins selon les cas. Aussi, les profils obtenus par les calculs, dans le cristal, ont-ils bien la même allure que ceux que l'on obtiendrait dans l'air dans des conditions telles que le paramètre w ait la même valeur, mais ils ne leur sont pas absolument identiques.

Les figures de diffraction obtenues dans l'air ont les formes suivantes, selon la valeur de w :

$w < 0,5$: on obtient les figures de diffraction de Fraunhofer ou diffraction à l'infini; la tache de diffraction est beaucoup plus grande que la zone d'éclaircissement géométrique, elle présente un pic central intense et des pics secondaires beaucoup plus faibles, séparés par des minimums nuls. La largeur angulaire à mi-hauteur du pic central est λ/e .

$w > 2,5$: les figures de diffraction sont celles de la diffraction de Fresnel. La largeur de la tache de diffraction est très voisine de celle de la zone d'éclaircissement géométrique. Les aspects de la figure de diffraction varient selon les valeurs de w (un maximum principal pour $w=2,5$, deux pour $w=4$, trois pour $w=6$, 6 etc. . ., les maximums devenant de plus en plus nombreux et serrés, et de moins en moins contrastés au fur et à mesure que w augmente).

$0,5 < w < 2,5$: zone intermédiaire. Les figures de diffraction ont des caractéristiques assez voisines de celles de la diffraction à l'infini. Nous les appellerons figures de diffraction 'pseudo-Fraunhofer'. Elles présentent un maximum central intense entouré de maximums secondaires beaucoup plus faibles séparés par des minimums non nuls. La largeur à mi-hauteur du pic central est voisine de λ/e (elle varie entre 0,9 et 1 fois λ/e selon la valeur de w). Contrairement au cas de la diffraction à l'infini, la largeur à mi-hauteur de la tache de diffraction peut être inférieure (si $w > \sqrt{2}$) ou supérieure (si $w < \sqrt{2}$) à la largeur de la zone d'éclaircissement géométrique.

Les calculs que nous avons faits nous ont permis d'obtenir des valeurs du paramètre w variant de 0,65 à 14. Nous n'avons donc pas étudié de cas correspondant à la diffraction de Fraunhofer pure. En effet, pour obtenir une très faible valeur de w , il faudrait soit augmenter A qui est borné par sa valeur pour $\Delta\theta=0$, soit augmenter l'épaisseur du cristal qui est pratiquement bornée par la durée du temps de calcul, soit diminuer la largeur de la fente, ce que l'on ne peut pas faire en deçà de quelques dizaines de microns si l'on veut éviter d'exciter une trop grande zone de la surface de dispersion.

Diffraction pseudo-Fraunhofer

Exemple: fente de largeur $e = 37,5 \mu\text{m}$, $\Delta\theta = 1,64 \times 10^{-6} = 0,34$ seconde ($A = 3,1 \cdot 10^4$); w varie de 1,60 pour une profondeur de $500 \mu\text{m}$ à 0,65 pour une profondeur de $3000 \mu\text{m}$ (Fig. 6). Au fur et à mesure que la profondeur augmente, la largeur à mi-hauteur de la zone éclairée augmente. Si on définit la zone éclairée par la largeur à mi-hauteur, on remarque qu'elle correspond

à un faisceau d'ouverture angulaire $\Delta\alpha$, bien déterminée:

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$$

si α_2 et α_1 sont les angles des rayons extrêmes de ce faisceau avec les plans réflecteurs. Connaissant α_2 et α_1 , on peut calculer les écarts à l'incidence de Bragg $\Delta\theta_2$ et $\Delta\theta_1$ correspondants et obtenir $\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1$. Dans notre cas particulier, on obtient $\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 = 1,6 \cdot 10^{-6}$ radian.

Or dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pour une même largeur de fente e , la largeur à mi-hauteur de la tache de diffraction de Fraunhofer serait $1,9 \cdot 10^{-6}$ radian. Les résultats obtenus dans le cristal correspondent bien à de la diffraction pseudo-Fraunhofer.

Nous avons obtenu un aussi bon accord dans les autres cas étudiés, correspondant à des valeurs de w variant de 0,65 à 2,5.

Diffraction de Fresnel

Exemple: fente de largeur $e = 37,5 \mu\text{m}$, $\Delta\theta = 8,21 \cdot 10^{-6} = 1,7$ secondes ($A = 6 \cdot 10^3$); w varie de 5,8 pour une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ à 2,9 pour une épaisseur de $800 \mu\text{m}$. On voit (Fig. 7) que la figure de diffraction passe progressivement de trois maximums pour $w = 5,8$ à un maximum pour $w = 2,9$.

Avec des fentes beaucoup plus larges (jusque $300 \mu\text{m}$), on a obtenu toute une série de figures de diffraction dont l'allure est bien celle que l'on attendait après avoir calculé la valeur de w correspondante.

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. En effet, nous avons mis en évidence des structures fines à 1, 2 ou 3 maximums dans des cas où $w = 2,4, 4,1$ et 5 respectivement (Authier & Malgrange, 1965).

(c) Oscillations de l'intensité dans la région commune aux deux champs

La largeur de la fente correspond à l'extension de l'onde plane incidente; les champs d'ondes, nous l'avons déjà mentionné, ne se séparent qu'à une certaine profondeur z_0 qui, si l'on ne tient pas compte de la diffraction, vaut $e/2 \operatorname{tg} \alpha$ (Fig. 3).

Pour les épaisseurs $z < z_0$ les champs d'ondes ont une région commune et ils peuvent interférer. Les calculs faits à partir de la théorie de Laue montrent qu'alors les intensités des faisceaux réfléchis et transmis oscillent sinusoidalement autour de la valeur qu'elles auraient s'il n'y avait pas d'interférences (*solution pendulaire*). La période de ces oscillations est

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{1 + \eta^2}}$$

où A_0 est l'inverse du diamètre de l'hyperbole surface de dispersion et η un paramètre proportionnel à $\Delta\theta$.

Les calculs à la machine ont confirmé ces résultats, c'est-à-dire qu'ils ont mis en évidence les oscillations de l'intensité dans la zone commune aux deux faisceaux.

Pour $\Delta\theta = 0$ par exemple, les trajets des champs 1 et 2 étant confondus, l'intensité oscille telles que soient la largeur de la fente et l'épaisseur du cristal. Pour $\Delta\theta = 5 \cdot 10^{-6}$, l'intensité oscille jusqu'à une profondeur de $600 \mu\text{m}$ quand la largeur de la fente vaut $150 \mu\text{m}$. Or, en appliquant la formule:

$$z_0 = \frac{e}{2 \operatorname{tg} \alpha}$$

on trouve $z_0 = 590 \mu\text{m}$.

Sur la Fig. 8 on voit que la période des oscillations est $35 \mu\text{m}$ environ pour $\Delta\theta = 0$ (valeur théorique $34,9 \mu\text{m}$). Pour $\Delta\theta = 5 \cdot 10^{-6}$, nous trouvons une période de $27 \mu\text{m}$, la période théorique étant $25,8 \mu\text{m}$.

Expérimentalement, nous avons mis en évidence ces oscillations en utilisant un cristal taillé en coin dont l'épaisseur variait de 0,1 à 1,5 mm (Malgrange & Authier, 1965). Dans la zone du cristal où les champs d'ondes se recouvrent partiellement, on observe des maximums et des minimums d'intensité, en opposition de phase entre le faisceau transmis et le faisceau réfléchi.

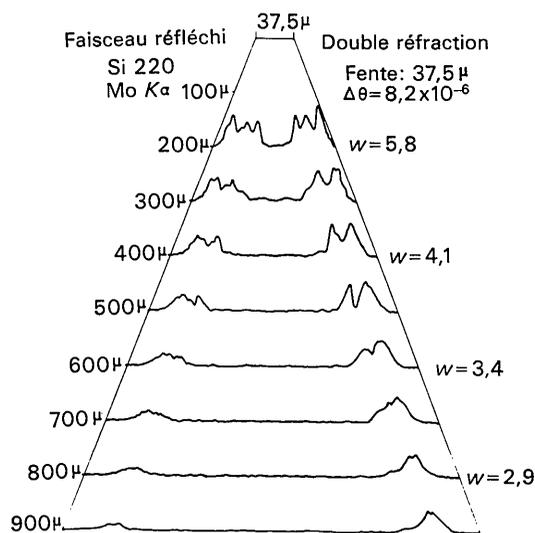


Fig. 7. Diffraction de Fresnel: Profils obtenus par le calcul numérique, à diverses profondeurs, dans le faisceau réfléchi.

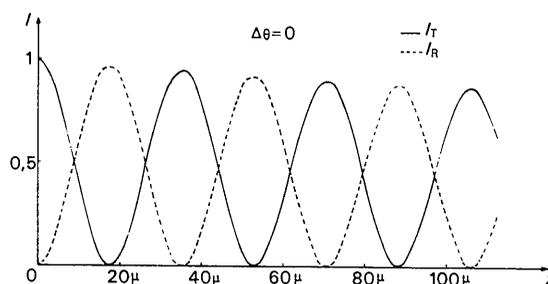


Fig. 8. Variation de l'intensité dans les directions transmise et réfléchie, en fonction de l'épaisseur, lorsque les faisceaux se recouvrent.

(ii) *Cristal perturbé par un gradient thermique*

La déformation d'un cristal soumis à l'action d'un gradient thermique a l'avantage d'être une fonction connue et assez simple des coordonnées du point dans le cristal. Le déplacement \mathbf{u} d'un point du cristal s'écrit (Penning & Polder, 1961):

$$\mathbf{u} = (\mathbf{r} \cdot \nabla_r \alpha T) \mathbf{r} - \frac{1}{2} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) \nabla_r \alpha T$$

où α est le coefficient de dilatation du cristal. Dans cette formule, l'origine est prise au point qui reste fixe au cours de la déformation. Si on appelle x et y les coordonnées de $\nabla_r \alpha T$ parallèlement aux axes de direction s_0 et s_h , on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial s_h} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) = 2k \sin^2 \theta \{ s_0 (x - y) + s_h [x(3 - 4 \sin^2 \theta) + y] \}.$$

Nous avons étudié divers cas en faisant varier l'écart à l'incidence de Bragg de l'onde plane incidente et la valeur du gradient thermique.

Les calculs font apparaître une courbure des faisceaux. Le sens de la courbure dépend du signe de $\Delta\theta$ et du sens du gradient.

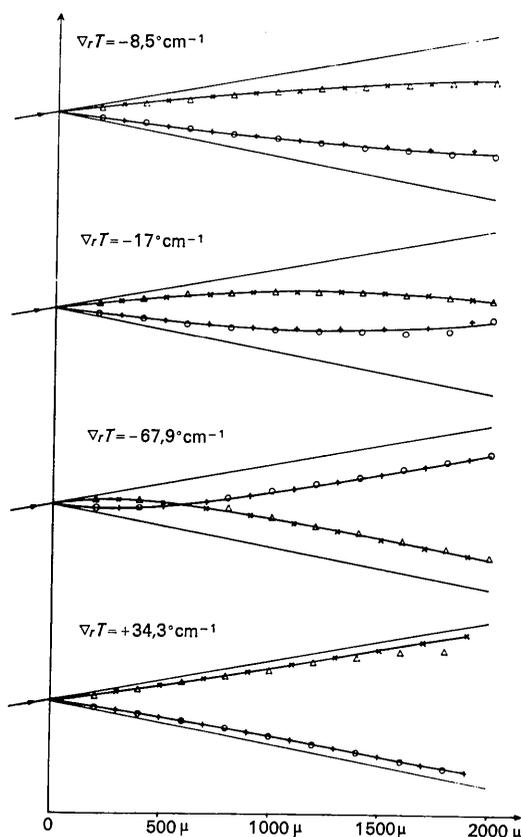


Fig. 9. Position des faisceaux obtenus par le calcul numérique lorsque le cristal est déformé sous l'action d'un gradient thermique. ○, △, faisceaux transmis. +, ×, faisceaux réfléchis. Les trajets en trait plein ont été calculés par la théorie de Penning & Polder.

Nous avons comparé les positions des faisceaux données par les calculs aux trajets indiqués par la théorie de Penning & Polder (1961). Rappelons brièvement que, d'après leur théorie, la composante efficace du gradient thermique est la projection de ce gradient sur la face d'entrée du cristal. Lorsque cette composante efficace n'est pas nulle, les trajets deviennent des parties d'hyperboles que l'on peut déterminer facilement connaissant l'écart à l'incidence de Bragg de l'onde incidente et le gradient thermique. Sur la Fig. 9, nous montrons des exemples de comparaison entre ces trajets théoriques (en trait plein) et les trajets obtenus par les calculs. Dans tous les cas traités par la machine la concordance est excellente. De même, l'accord est bon pour les intensités, les écarts étant analogues à ceux obtenus pour les calculs sans gradient thermique et s'expliquant par une valeur trop grande de l'épaisseur du pas de calcul.

6. Conclusion

Nous avons écrit et testé un programme de calcul sur ordinateur pour la résolution des équations de la théorie dynamique généralisée de S. Takagi. Nous l'avons appliqué à l'étude de la double réfraction des rayons X par un cristal parfait et de la propagation des champs d'ondes. On retrouve naturellement tous les résultats classiques (direction de propagation, intensité, interférences) mais, et c'est le point le plus important, on montre que la théorie permet de tenir compte de tous les phénomènes de diffraction par une fente. D'autre part, dans le cas d'un cristal soumis à un gradient thermique, la théorie donne les mêmes résultats que la théorie de P. Penning & D. Polder, dont les approximations sont donc justifiées pour une déformation faible. La théorie de S. Takagi, plus générale, permet de calculer la propagation d'une onde quelconque même dans un cristal ayant subi une plus forte déformation. Par exemple, elle a permis de retrouver avec un très bon accord l'image d'une dislocation sur une topographie (Balibar & Authier, 1967).

Références

- AUTHIER, A. (1960). *C. r. Acad. Sci. Paris*, **251**, 2003.
 AUTHIER, A. (1961). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **84**, 51.
 AUTHIER, A. & MALGRANGE, C. (1965). *C. r. Acad. Sci. Paris*, **262**, 429.
 AUTHIER, A. (1966). *J. Physique*, **27**, 57.
 BALIBAR, F. & AUTHIER, A. (1967). *Phys. stat. sol.* **21**, 413.
 BORRMANN, G. (1955). *Naturwissenschaften*, **42**, 67.
 BRUHAT, G. (1959). *Optique*. Paris: Masson.
 HART, M. (1966). *Z. Physik*, **189**, 269.
 KATO, N. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 526.
 KATO, N. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 627.
 KATO, N. (1963a). *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1785.
 KATO, N. (1963b). *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 67.
 KATO, N. (1964). *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 971.

- KATO, N. & ANDO, Y. (1966). *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 964.
- LAUE, M. VON (1960). *Röntgenstrahl interferenzen*. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft.
- MALGRANGE, C. & AUTHIER, A. (1965). *C. r. Acad. Sci. Paris*, **261**, 3774.
- MALGRANGE, C. (1967). À paraître.
- MILNE, W. E. (1953). *Numerical Solution of Differential Equations*. New York: John Wiley.
- PENNING, P. & POLDER, D. (1961). *Philips Res. Repts.* **16**, 419.
- SIMON, D. & AUTHIER, A. (1967). À paraître.
- TAKAGI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1311.
- TAUPIN, D. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 469.
- TOURNARIE, M. (1960). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **83**, 179.
- TOURNARIE, M. (1961). *C. r. Acad. Sci. Paris*, **252**, 2862.
- TOURNARIE, M. (1962). *J. Phys. Soc. Japan*, **17** BII, 98.
- TOURNARIE, M. (1966). *J. Microscopie*, **5**, 377.

Acta Cryst. (1968). A **24**, 136

Optimization of Counting Times in Computer-Controlled X-Ray and Neutron Single-Crystal Diffractometry

BY DAVID P. SHOEMAKER

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Chemin des Martyrs, Grenoble, France and Department of Chemistry and Laboratory for Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, U.S.A.*

(Received 14 July 1967 and in revised form 9 September 1967)

An on-line computer-controlled X-ray or neutron single-crystal diffractometer with background count times and scan speeds under the control of the computer not only makes possible the optimum division of counting time between background and scan to maximize the precision of the intensity measurement but also permits the total amount of counting time available for the structure determination or re-determination to be so distributed among the reflections as to obtain maximum precision in any desired combination of least-squares refined parameters. The precision of any such combination is maximized variationally with respect to the reflection weights (of which the parameters refined by least-squares are explicit functions) subject to the constraint that the sum of the counting times, on which the weights depend, is fixed. The existence of a stationary maximum depends on the assumption that the measurements of ΔF are subject not only to counting errors but to other random errors which effectively set a point of diminishing returns so far as further improvement of parameter precision by additional counting is concerned. Results of this study indicate that unless the amount of time available is far beyond the point of diminishing returns, substantial numbers of reflections should not be counted at all, except to the bare minimum amount necessary for the determination of the trial structure. For optimizing the precision of positional parameters the counting time should be concentrated on the high-angle reflections; for thermal parameters low-angle reflections are also required.

Introduction

An on-line computer-controlled X-ray or neutron single-crystal diffractometer *with background count times and scan speeds under the control of the computer* should offer certain advantages over conventional fixed-time or fixed-count procedures in enabling variances of the measured intensities and structure factors to be approximately specified and even optimized. As is already known (Parrish, 1956; Mack & Spielberg, 1958) the time available for a given reflection can be divided between background and scan so as to minimize the variance of the intensity, and the times allotted to counting or counts allotted to timing the various reflections can be specified so as to give within reason any desired precision mode in the measured quantities: constant absolute precision in intensity, constant absolute precision in the structure factor, constant relative

precision, or other (for references, see Parrish, 1962).

However, it should also be possible to divide the total amount of instrument (counting) time available for the entire determination among the various reflections so as best to accomplish the particular objectives of the structure determination or redetermination (apart from the elucidation of a correctly refinable trial structure): minimization of the variances of the positions of all atoms or of some group of atoms or of specified functions of the positional parameters, perhaps even the precise determination of a single interatomic distance, even conceivably (but not likely) maximization of the precision of certain specified thermal parameters. This amounts to the specification of the optimum weights for the various reflections, upon which the required counting times depend and which are used in the least-squares refinement.

In the case of powder diffractometry, the possibility of distributing the total available counting time among the various observations so as to minimize the variance

* On leave, February through July 1967.