

age electron distribution functions are considerably modified compared with the atom at rest. The functions $\partial\rho(r, B, S_0)/\partial B$, indicate that, with present day precision of thermal parameters, Fourier difference maps are uninterpretable within 0.3 Å of the time-average nuclear position. If we assume that the lower limit for estimated standard deviations in the density as a result of errors in observed structure factors is 0.01 e.Å⁻³, then beyond 0.4 Å from the time-average nuclear position, the residual density does not suffer significant bias due to thermal parameter errors. The tabulations of the partial derivatives in Tables 1 and 2 are applicable to error analysis in real X-ray diffraction density maps provided a high proportion of the reflections within the limiting sphere are observed. For the case of anisotropic thermal motion, it is sufficient at small r to take

$$B = (B_1 B_2 B_3)^{1/3},$$

where the B_j are principal values. Beyond ~ 0.25 Å, one should use (5) and take partial derivatives with respect to the B_j 's.

Valence Fourier difference maps cannot easily be used for *quantitative* analysis of valence structure. The bias from rather imprecise thermal parameters in an F_c calculation yields a very large density error (> 0.1 e.Å⁻³) near the nuclear positions. Valence electron densities 0.5 Å beyond the nuclei ought to be free from parametric errors in the F_c calculation compared with errors in F_o . One should go beyond the limit of Cu $K\alpha$ radiation (0.648 Å⁻¹) to ~ 0.8 Å⁻¹ to get a valence map free from series termination error. For low temperature work, the data should be extended to ~ 1.2 Å⁻¹ in $\sin \theta/\lambda$.

Acta Cryst. (1968). A24, 505

Détermination du Nombre de Faisceaux dans le Calcul de l'Intensité Intégrée d'une Tache de Diffraction Électronique

PAR P. HAYMANN

Faculté des Sciences, 76 Mont Saint-Aignan, France

(Reçu le 28 septembre 1967, revu le 8 février 1968)

It is shown to what extent it is possible to calculate the number of beams which interfere in the case of systematic interactions of a reciprocal spot \mathbf{h} . In the case in which it is supposed that the interference between these various beams (belonging to the reciprocal line which produces the systematic interaction) and the diffracted beam \mathbf{h} can be treated in the two-beam approximation and cannot occur if the relative proportion of the wave amplitudes is below a definite value, this criterion gives a simple method of handling a number of diffracted beams whatever the angle of incidence of the electron beam may be. Results of calculations are given for different metals and different conditions of excitation.

Les théories matricielles (Fujimoto, 1959; Sturkey, 1962; Niehrs & Wagner, 1955; Tournarie, 1960) de la diffraction électronique donnent les expressions de l'intensité d'une tache pour une direction bien déter-

The error in the residual electron density as a result of the error in a scale factor is simply,

$$\sigma(\rho)/\rho = \sigma(k)/k,$$

where k is the scale factor. For most accurate structures of organic molecular crystals, $\sigma(k)/k$ is less than 0.01. For $\sigma(B) = 0.1$ Å², we saw that for first row atoms, $\sigma(\rho)/\rho$ as computed from Table 3, is 0.04 to 0.02 near the time-average nuclear position. In the absence of large systematic errors in the low-order structure factors, which can lead to a large error in k , the bias from thermal parameter errors is more severe than it is from a scale factor error. In a bonding region, about 0.4 Å from the nucleus, it can be expected that both sources of error have comparable variances.

I gratefully thank Professor John Pople for useful discussions on this work. The attentive help by Dr E. N. Maslen and Professor D. P. Shoemaker in the revision of this manuscript is much appreciated. This work has been supported by NIH General Research Grant FR558001-5.

References

- ALLMANN, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 434.
 ATOJI, M. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 291.
 BLOCH, F. (1932). *Z. Phys.* **74**, 295.
 CLEMENTI, E., ROTHHAAN, C. C. J. & YOSHIMINE, M. (1962). *Phys. Rev.* **127**, 1618.
 DAWSON, D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 997.
 HIGGS, P. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 232.
 HUZINAGA, S. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 1293.
 IBERS, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 538.
 O'CONNELL, A. M., RAE, A. I. & MASLEN, E. N. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 208.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Phys. Rev. Letters*, **18**, 195; *Acta Cryst.* **23**, 558.

minée du vecteur d'onde incident. Elles permettent également de fixer le nombre de faisceaux et donc le rang des matrices au moyen de différentes méthodes. Celles-ci cependant s'avèrent d'emploi difficile lorsqu'il

s'agit d'obtenir ces mêmes informations pour des positions voisines du vecteur d'onde incident et, en particulier, lorsqu'on désire obtenir les courbes d'intensité autour d'un noeud du réseau réciproque comme dans le calcul de l'intensité intégrée. En outre, on admet très souvent, en microscopie électronique et dans les études en physique du solide que les effets de contraste sont dus principalement à deux faisceaux, même si, le cas échéant on tient compte de l'absorption, c'est-à-dire des pertes inélastiques. Un tel point de vue se justifie surtout pour des raisons de simplicité de calcul. Or certaines diffractions sont toujours accompagnées d'interférences multiples comme c'est le cas des interactions systématiques étudiées pour la première fois par Hoerni (1956).

Si l'on suppose comme l'indique la Fig. 5 que le noeud $H(h, k, l)$ du réseau réciproque considéré se trouve sur la sphère d'Ewald ou à son voisinage immédiat, les différents noeuds voisins de H et situés sur la rangée réciproque OH auront une intensité notable (paramètre d'erreur s_g suffisamment petit) et les ondes planes correspondant à ces différents noeuds interféreront avec l'onde plane correspondant au noeud H . De ce fait le calcul de l'intensité de la tache H doit tenir compte de la présence de ces différents faisceaux. Il est parfaitement concevable qu'un tel mécanisme puisse modifier de façon notable les variations de contraste produites par les défauts du réseau dont le mécanisme de formation reste un effet du second ordre par rapport à celui du cristal parfait quoique les conséquences en soient de degré comparable.

En outre ces interactions systématiques peuvent conduire à des déplacements du maximum du pic d'intensité et donc à des erreurs dans l'évaluation de la position des raies Debye et Scherrer. Dans ce dernier cas comme dans celui des déterminations de structures c'est l'intensité intégrée ou l'étude du profil de réflexion (rocking curve) qui intervient; donc là encore le nombre de faisceaux qui interagissent reste une donnée première.

Dans une première partie nous allons montrer que l'amplitude de l'onde sortante peut se mettre sous une forme très simple lorsqu'on néglige les termes à partir de la 3ème approximation de Born; nous donnerons le domaine de validité de cette expression et son interprétation dans le cadre de la théorie des deux faisceaux, cette interprétation nous conduira à énoncer un critère simple.

Dans une deuxième partie nous fournirons un certain nombre de résultats concernant le calcul de ce nombre en fonction de la nature du matériau, de son épaisseur, de la direction du réseau réciproque par rapport au faisceau incident et pour différentes incidences de Bragg, c'est-à-dire différentes valeurs de s_h (positives ou négatives).

1

Calculons la solution de l'équation de Schrödinger en adoptant le formalisme de l'équation intégrale et donc

celui de la fonction de Green, en nous limitant à la deuxième approximation de Born (Fujiwara, 1959; Fengler, 1961; Fujimoto, 1965).

Nous écrivons la fonction d'onde ψ pour l'onde sortante (cas de Laue).

$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2$ où ψ_i représente l'approximation de Born d'ordre i .

Avec

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) - \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

où

$$U(\mathbf{r}') = V(\mathbf{r}')/E\lambda_0^2 \quad \text{et} \quad V(\mathbf{r}') = \sum_h V_h \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})$$

et λ_0 est la longueur de l'onde plane incidente:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad |\mathbf{K}| = 1/\lambda_0.$$

E est l'énergie, exprimée en eV, des électrons incidents. $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ fonction de Green est la solution de l'équation de Schrödinger sans second membre que l'on peut écrire sous la forme $(E - H_0)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. H_0 étant l'hamiltonien de l'onde se déplaçant dans le vide.

Les approximations $\psi_i(\mathbf{r})$ d'ordre supérieur du développement de $\psi(\mathbf{r})$ sont fournies par les équations intégrales récurrentes:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot U(\mathbf{r}') \cdot \psi_{i-1}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

La fonction de Green a la forme (Mott & Massey, 1965):

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(2\pi i |\mathbf{K}| |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

ou sous la forme d'une intégrale de Fourier:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp[2\pi i \mathbf{k}'(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\mathbf{k}'}{k'^2 - K^2 + i\varepsilon}.$$

En négligeant les ondes rétrodiffusées et en remplaçant l'onde

$$\psi_0 = \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{par} \quad \psi_r = \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

\mathbf{k} étant le vecteur d'onde après réfraction qui tient compte du potentiel interne moyen, cette approximation est légitime du fait que le terme constant du potentiel entraîne seulement une variation de phase constante indépendante de l'onde considérée dans le champ d'onde. On trouve assez facilement (voir Appendice 1):

$$\psi_1 = \frac{1}{4\pi^2} \sum_h' \frac{1}{t_h} \cdot \exp(2\pi i \mathbf{K}^h \cdot \mathbf{r}) \cdot \frac{[\exp(-2\pi i s_h t) - 1]}{s_h}$$

où la somme ne comporte pas le terme constant du potentiel ($h=0$).

ψ_1 peut encore s'écrire

$$\sum_h' i \exp(-\pi i s_h t) \cdot \frac{\sin(\pi s_h t)}{s_h \cdot t_h} \cdot \exp(2\pi i \mathbf{K}^h \cdot \mathbf{r})$$

et

$$\psi_2 = \frac{1}{4\pi^2} \sum_h \sum_g' \frac{U_{h-g}}{K_h^2} \cdot \frac{1}{t_g} \cdot \exp(2\pi i \mathbf{K}^h \cdot \mathbf{r}) \cdot \left[\frac{\exp[2\pi i(s_g - s_h)t]}{s_g(s_g - s_h)} + \frac{\exp[-2\pi i s_h t] - 1}{s_h \cdot s_g} \right]$$

K_h^z représente la composante de K^h suivant l'axe des z . Or on sait (Hirsh, Howie, Nicholson, Pashley & Whelan) que l'expression de l'onde diffractée suivant le noeud H en théorie des deux faisceaux s'écrit sous la forme

$$\frac{i \exp(-\pi i s_a t)}{\sqrt{1 + \overline{W}_h^2}} \sin \pi \frac{t}{t_a} \sqrt{1 + \overline{W}_h^2},$$

où t_h représente la distance d'extinction, $1/t_h = U_h/K$, relative à l'onde h et le paramètre $W_h = s_h t_h$ ou s_h est l'erreur de résonance (sur la Fig. 5 est représentée l'erreur de résonance s_g relative au noeud G).

En comparant ce dernier résultat avec celui que nous avons obtenu précédemment, nous voyons que ψ_1 sera confondu avec la somme des expressions calculées en théorie des deux faisceaux avec couplage entre le faisceau direct et l'un quelconque des faisceaux diffractés en supposant $W_g = s_g t_g \gg 1$ et par comparaison avec la valeur trouvée en utilisant la théorie des deux faisceaux nous voyons que pour $W_h = s_h t_h \gg 1$ ces deux expressions se confondent.

Si maintenant nous développons en série le terme entre crochet de ψ_2 jusqu'au deuxième terme, nous constatons que ψ_2 sera négligeable si $t^2/t_g \cdot U_{h-g}/K_h \sim 0$.

Or en interaction systématique $U_{h-g} \leq U_h$ pour h petit (111,110,200). Nous avons donc la condition $t^2 \ll t_g t_h$.

Enfin il nous est possible de négliger les termes suivants comme n'apportant qu'une faible contribution au calcul du rapport ψ_g/ψ_h . Le calcul de ψ_1 et ψ_2 au degré d'approximation envisagé reste encore vrai dans le cas où l'absorption n'est plus négligée comme nous le montrons en Appendice 2, on considère alors que t_h distance d'extinction devient une quantité complexe que nous représenterons par T_h et définie de telle façon que

$$\frac{1}{T_h} = \frac{1}{t_h} + \frac{i}{t_h}$$

où $1/t_h$ représente la partie imaginaire. Il faut alors admettre que le vecteur d'onde \mathbf{k} est également une quantité complexe qui s'écrit $\mathbf{k}_r + i\mathbf{S}_0/2$ avec \mathbf{k}_r réel et le vecteur \mathbf{S}_0 aura sa direction fournie par les conditions aux limites. En première approximation de Born \mathbf{S}_0 a sa direction perpendiculaire à la face d'entrée avec

$$|\mathbf{S}_0| = \bar{U}_0/K = 1/t_0 \quad U_0 = U_{r0} + i\bar{U}_0.$$

\bar{U}_0 représente la partie imaginaire du potentiel interne moyen qui est maintenant devenu une expression complexe.

Nous avons de plus $2\pi|\mathbf{S}_0| = \mu_0$ coefficient d'absorption moyen. En théorie des deux faisceaux. Nous au-

rons deux expressions de $\mathbf{S}_0: \mathbf{S}_0^1$ et \mathbf{S}_0^2 avec

$$\Delta\mu = 2\pi \frac{(S_0^2 - S_0^1)}{z} = \frac{2\pi}{t_h \sqrt{1 + \overline{W}_h^2}}.$$

C'est le terme d'absorption anormale. Il représente la différence entre les coefficients d'absorption des champs d'onde appartenant aux deux branches de la surface de dispersion. Il est donc bien représenté au moyen des deux expressions parties imaginaires des deux vecteurs d'ondes complexes k_0^1 et k_0^2 correspondant aux deux points d'ondes pris sur les deux branches.

$1/t_h = \bar{U}_h/K$ avec \bar{U}_h terme imaginaire du coefficient d'ordre h du potentiel du cristal développé en série triperiodique de Fourier. Gevers (1963) a montré que l'expression de l'onde diffractée en théorie des deux faisceaux pouvait encore s'écrire

$$\psi_i \exp(\pi i s_h t - \frac{1}{2}\mu_0 t), \quad \frac{1}{\sigma t_h} \sin \pi \sigma t,$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{1 + \overline{W}_h^2}}{t_h} + i \cdot \frac{1}{t_h \sqrt{1 + \overline{W}_h^2}}$$

et pour $W_h \gg 1$ nous obtenons à nouveau l'expression précédente au facteur $\exp(-\frac{1}{2}\mu_0 t)$ près facteur que nous retrouvons dans l'expression de ψ_1 calculée dans le 2ème appendice.

Par conséquent, les résultats obtenus dans le cas où l'absorption est négligeable peuvent être étendus au cas où l'absorption doit être prise en compte à condition toutefois, comme le montre le calcul que \bar{U}_h soit de l'ordre de 0,1 eV.

Au degré d'approximation envisagé tout se passe donc comme s'il suffisait dans le calcul du nombre de faisceaux qui interfèrent et donnent lieu au diagramme de diffraction, de supposer que le faisceau incident va se coupler avec n'importe lequel des faisceaux diffractés, chacun de ceux-ci ayant une amplitude calculée dans les conditions de la théorie à deux faisceaux. Un faisceau diffracté G dont l'amplitude $|\psi_g|$ calculée comme on vient de l'indiquer est voisine ou inférieure à $|\psi_h|/10$ aura alors peu d'influence sur l'amplitude de ψ_h dans le cas où on ne se limite pas à l'approximation des deux faisceaux. Les conditions

$$W_g^2 \gg 1 \quad \text{et} \quad t^2 \ll t_g t_h$$

pourront être considérée comme convenablement remplies dès que W_g dépassera 3 et lorsque $t^2 < t_g t_h/10$. On pourra donc remplacer les conditions précédentes par ces deux nouvelles à 10% près.

Ainsi nous voyons que le rapport des amplitudes $|\psi_g|/|\psi_h|$ sera correctement obtenu à partir de l'hypothèse précédemment énoncée si $W_g > 3$ pour les différentes valeurs de g même si W_h est très inférieur à 1 puisque dans ce dernier cas la valeur de ψ_h en théorie à deux faisceaux est suffisamment bonne pour fournir une valeur approchée correcte à 30% près.

Ce résultat nous permet de calculer une valeur majorante du nombre de faisceaux dont on doit tenir

compte pour interpréter l'intensité d'une tache de diffraction déterminée.

Ce calcul est très simplifié dans le cas de l'interaction systématique. En effet, la valeur du paramètre s dans ce cas est donnée par

$$s_g = -g(g-h)\beta^2/2K \quad \text{avec} \quad \beta = 1/d_h$$

lorsque le noeud H est sur la sphère d'Ewald. Si $H' = (h+\eta)\beta$ se trouve maintenant à l'intersection de la sphère d'Ewald et de la droite OH (Fig. 5), on trouve:

$$s_g = -(g-h-\eta)g\beta^2/2K$$

et

$$s_h = \eta h \beta^2 / 2K \quad \text{où} \quad |\mathbf{K}| = K = 1/\lambda_0$$

est le nombre d'onde de l'onde incidente dans le vide. Posons $g = nh$ où n est un entier algébrique.

Nous obtenons

$$s_g = -(n-1)nh^2\beta^2/2K + nh\eta\beta^2/2K$$

et finalement

$$\frac{n(n-1)h^2\beta^2\lambda_0 t_h}{2} + ns_h t_h + \gamma^2 - \alpha^2 = 0 \quad (1)$$

avec

$$\gamma = t_g/t_h \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\sqrt{1 + W_g^2}}{\gamma}$$

et par suite le nombre de faisceaux à considérer n sera donc obtenu à partir de l'équation (1) et des trois inégalités suivantes:

$$\frac{\sin \alpha x}{\alpha x} \leq \frac{\gamma \sin \mu x}{\mu x} \quad (2)$$

$$\mu = \sqrt{1 + W_h^2} \quad W_g > 3 \quad (3)$$

$$t^2 < t_g t_h / 10. \quad (4)$$

Dans le cas où l'on fait intervenir l'absorption il faudra de plus tenir compte de la condition supplémentaire $\bar{U}_g \sim 0, 1$ eV. Cette valeur de n sera convenable lorsqu'elle sera inférieure à g/h . Il suffit donc de calculer n pour g croissant et de déterminer à partir de quelle valeur de g , n devient inférieur à ce rapport; cette valeur est le nombre cherché. Cette manière d'opérer permet une évaluation de n par extrapolation dans le cas où la valeur de g correspond à des distances d'extinction qui n'ont pas été calculées. Elle entraîne cependant dans certains cas une incertitude sur la vraie valeur de n en particulier lorsque la distance d'extinction devient infinie, comme c'est le cas pour la réflexion 222 du silicium, nous verrons plus loin comment lever cette indétermination.

2

Les formules précédentes ont été programmées sur machine PALLAS avec les expressions analytiques des facteurs de structures (et donc des distances d'extinction) données par Smith & Burge (12) après correction relativiste. La valeur de λ_0 a été choisie égale à 0,037 Å; $E = 100$ keV.

Les Tableaux 1 et 2 fournissent les valeurs de ces di-

Tableau 1. Distances d'extinction pour différents corps et différentes réflexions - diamant à c.f.c.

	Al	Cu	Ni	Ag	Pt	Au	Pb	MgO
t_h	111	556	242	236	224	147	159	2726
	222	1377	535	529	455	288	307	852
	333	2363	985	983	792	494	519	7332
t_g	444	3557	1530	1789	1285	745	783	1630
	555	5316	2174	2558	1739	1010	1056	20958
t_h	200	673	281	275	255	166	179	461
	400	1672	654	652	544	343	363	1033
t_g	600	2851	1232	1221	984	606	638	2389
	800	4604	1902	2216	1565	901	951	3245
	1000	8336	2897	3465	2214	1281	1143	5935

Tableau 2. Distances d'extinction pour différents corps et différentes réflexions

	Fe	Mg	Co	Si
t_h	110	270	100	602
	220	606	200	∞
	330	1134	300	2645
t_g	440	1762	400	2770
	550	2527	500	5113
t_h	200	395	101	757
	400	1032	202	2093
t_g	600	1917	303	3509
	800	3254	404	6203
	1000	6297	505	12936

stances d'extinction pour différents corps et différentes réflexions. Nous nous sommes limités par exemple aux réflexions 555 et 1000 (Tableau 1) étant donné que les expressions analytiques ne représentent que de très loin la valeur du facteur de structure pour des réflexions d'ordre supérieures.

Certaines distances d'extinction sont infinies, elles correspondent à des facteurs de structure nuls. On tient compte de ce résultat sur calcul machine en le remplaçant par une valeur trois fois plus grande que le plus grande des valeurs du Tableau. D'autre part la fonction $\sin X/X$ a été introduite sous forme de procédure. La comparaison entre les différentes fonctions de ce type s'est effectuée par l'intermédiaire des maximums successifs eux-mêmes obtenus d'une façon approchée, en faisant varier X par pas de $\pi/30$. De cette façon, la probabilité de trouver la valeur vraie de X entre la valeur X_m correspondant à l'un des maximums et la valeur X_e d'écrêtage, reste très faible, et il n'est pas nécessaire d'en tenir compte dans le programme. Le calcul montre d'autre part qu'un pas très inférieur à $\pi/30$ augmente considérablement la durée du calcul. Elle est d'environ 1 minute 30 pour le pro-

gramme établi pour obtenir le nombre de faisceaux interférant les uns avec les autres dans le cas d'un matériau déterminé, pour une épaisseur déterminée et environ 10 orientations différentes (profil de réflexion autour d'un noeud réciproque).

Sur les Figs. 1 et 2 sont rassemblés les résultats obtenus dans le cas où le noeud réciproque considéré est (111). Ils correspondent à une orientation du faisceau incident tel que le noeud (111) soit exactement sur la sphère d'Ewald pour différentes épaisseurs, calculées entre 100 Å et 1000 Å et tous les 10 Å, et pour différents matériaux. Quelques remarques d'un ordre particulier doivent être au préalable faites: le nombre qui est indiqué ne tient pas compte du faisceau (111); les réflexions retenues sont celles qui sont immédiatement voisines de (111) par exemple dans le cas de l'argent pour une épaisseur de 350 Å le nombre de faisceaux indiqué est de 5. Il correspond à 222, 111, 000, 111, 222, 333. Exceptionnellement nous avons tenu compte de (111) dans le cas de l'aluminium lorsque seulement deux faisceaux interfèrent (000, 111) parce que ce cas est très rarement observé et qu'aucune ambiguïté n'est donc possible.

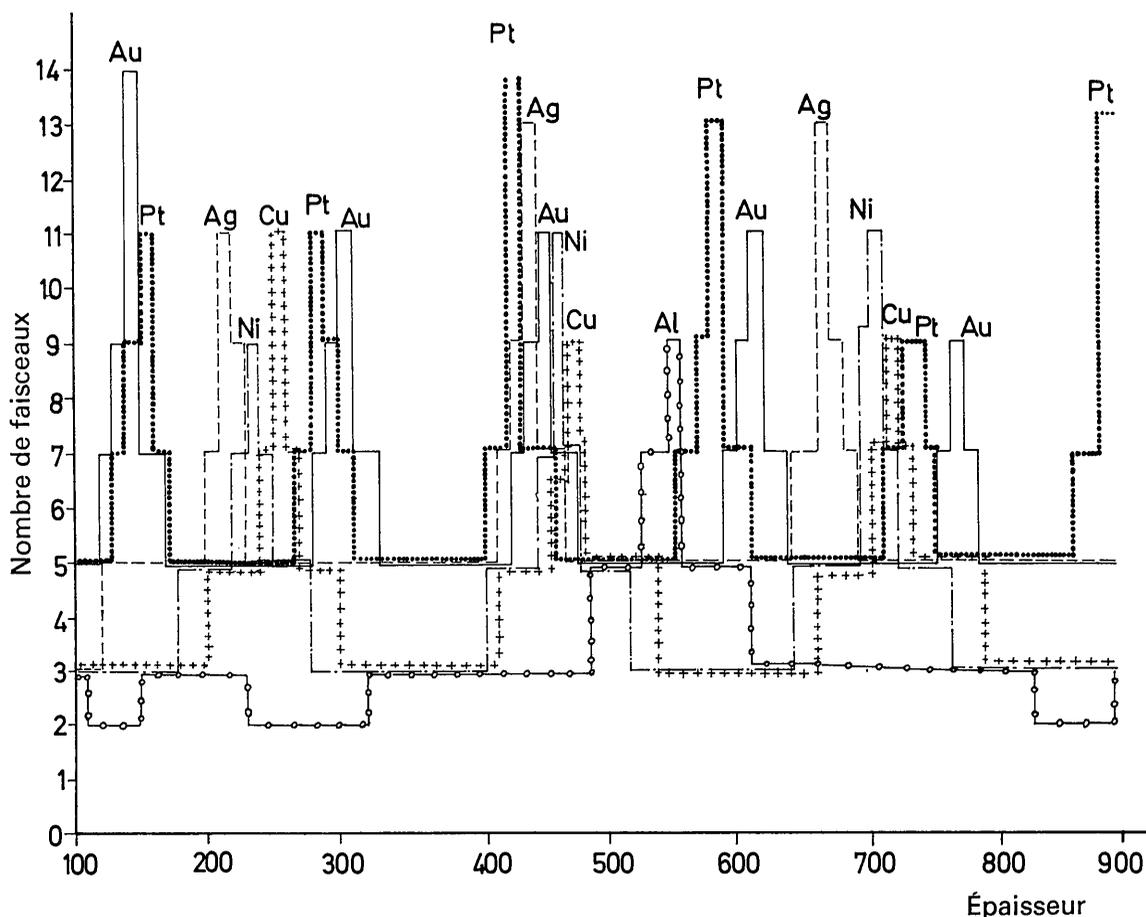


Fig. 1. Nombre de faisceaux en interaction systématique, dans le cas de la réflexion 111 pour différents matériaux et pour les différentes épaisseurs calculées entre 100 Å et 1000 Å tous les 10 Å. Au, Pt, Ag, Ni, Cu et Al.

On note d'autre part que quatre faisceaux interagissent dans le cas du MgO pratiquement dans toute la gamme d'épaisseur (trois faisceaux plus (111)). Or deux constatations s'imposent :

(1). Ce nombre ne peut pas être donné comme certain. En effet d'après ce qui vient d'être dit sur la méthode de calcul, il est également correct de tenir compte de six faisceaux. Un calcul direct montre que c'est ce dernier nombre qu'il faut adopter.

(2). On peut négliger certains faisceaux parmi ceux qui ont été retenus par le précédent critère, par exemple dans le cas de MgO orientation (111) on retiendra $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$, 222, 000, 111, 333, 444. Ce résultat est dû à la différence des facteurs de structure de l'oxygène et du magnésium qui entraîne une modulation de l'intensité des taches successives (calculée en théorie des deux faisceaux). Cependant, la décroissance de l'intensité reste monotone d'un couple de taches aux suivants. Ce résultat n'infirme donc pas la règle que nous avons donné plus haut. Il montre seulement que dans le cas de structures complexes, il convient de mener le calcul comme nous l'avons pratiqué dans le programme de façon à couvrir au moins deux périodes successives de la modulation.

D'une manière générale et quelque soit la rangée considérée, le nombre de faisceaux qui interfèrent augmente très rapidement lorsque l'épaisseur de l'échantillon est un multiple de la distance d'extinction correspondante. Le maximum correspond à la distance

d'extinction elle-même et le pic observé s'étend sur 25 Å environ de part et d'autre de cette valeur. Ce résultat est très important, car l'étude des défauts aux voisinages des lignes d'extinction ne peut jamais être faite en théorie des deux faisceaux. Il est possible d'autre part que selon la profondeur du défaut à l'intérieur de l'échantillon on soit amené à considérer un plus ou moins grand nombre de faisceaux, en d'autres termes, les effets d'interférences ont plus ou moins d'importance suivant la position où se trouve le défaut.

Les Figs. 3 et 4 représentent les abaques permettant d'obtenir le nombre de faisceaux du champ d'onde envisagé en fonction de l'épaisseur et de l'écart aux conditions de Bragg défini par le paramètre $W_h = s_h t_h$, et de la nature du matériau. Les valeurs données à W_h sont limitées de telle façon que l'amplitude $|\psi_h|$ correspondante soit au minimum le 1/10 de l'amplitude $|\psi_h|$ obtenue dans les conditions exactes de Bragg. Pour obtenir le nombre de faisceaux, il suffit de chercher l'intersection des droites joignant d'une part l'épaisseur considérée (lue sur l'échelle des épaisseurs en Å) au matériau indiqué et d'autre part le point E au point de l'échelle $W_h = s_h t_h$, caractéristique des conditions expérimentales. Ce point d'intersection permet grâce aux conventions d'écriture d'obtenir le nombre de faisceaux (dans ce nombre ne figure pas le faisceau 111).

Ces abaques ne permettent pas immédiatement de donner les indices des faisceaux du champ d'onde mais

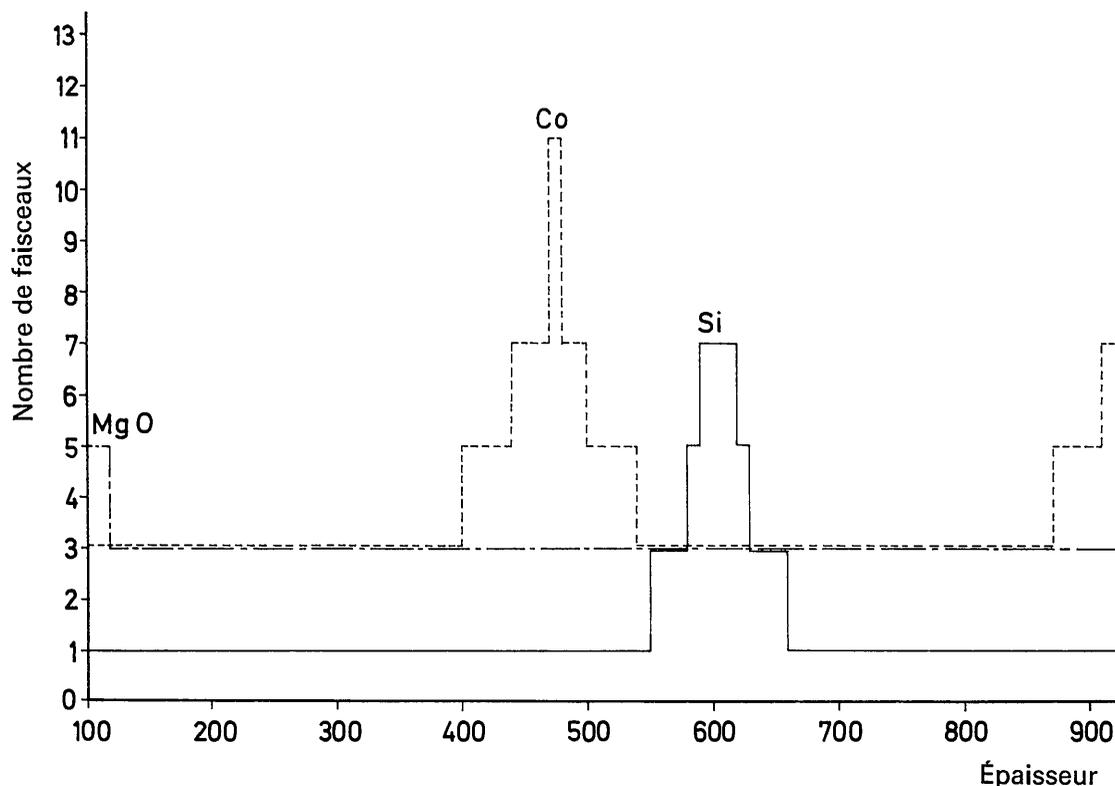


Fig. 2. Nombre de faisceaux en interaction systématique, dans le cas de la réflexion 111 pour différents matériaux et pour les différentes épaisseurs calculées entre 100 Å et 1000 Å tous les 10 Å. MgO, Co et Si.

il est très facile de les obtenir quelque soit l'incidence considérée, en représentant la position relative de la sphère d'Ewald et de la rangée réciproque considérée. Les noeuds les plus voisins du noeud étudié seront systématiquement relevés jusqu'à obtenir le nombre voulu; on tiendra compte dans cette sélection de la distance entre ces noeuds et la sphère d'Ewald.

Un cas où se présente une incertitude sur le nombre de faisceaux est celui du silicium parce que le facteur de structure a une valeur nulle pour la réflexion 222. Le nombre indiqué est celui fourni par notre méthode de calcul. Quatre faisceaux sont cependant compatibles avec la méthode.

Il peut se produire accidentellement que cette même incertitude se produise dans d'autres cas par suite de la variation discontinue donnée aux différents paramètres. Il faut alors vérifier directement à partir des relations (1) à (4) les valeurs obtenues sur machine.

Le programme a également été essayé dans le cas de directions réciproques moins denses telles que 200 dans le cas des cristaux cubiques faces centrées ou bien cubiques centrées. 220 dans le cas du cubique diamant et enfin 101 dans le cas de l'hexagonal, les résultats obtenus sont semblables. On constate cependant que la théorie à deux faisceaux reste pour un large domaine d'épaisseur une bonne approximation.

Nous venons de voir, en conclusion, qu'il est possible d'obtenir des informations sur le nombre de faisceaux interagissant en partant de la donnée de la distance d'extinction dont la signification physique n'existe qu'en théorie cinématique ou en théorie dynamique à deux faisceaux. L'usage d'un tel paramètre dans le cas où le nombre de faisceaux est supérieur à 2 nous semble guère justifié à moins de préciser sa valeur en fonction de l'épaisseur et pour un corps donné. On constate d'autre part que la variation du nombre de faisceaux en fonction du paramètre W peut être pratiquement considéré comme continue alors qu'on aurait pu s'attendre à des variations très rapides. Ces variations sont néanmoins sensibles lorsque l'épaisseur de l'échantillon devient très faible, c'est-à-dire lorsqu'il n'est plus nécessaire de se placer en théorie dynamique. Nous nous sommes donc volontairement limités à une épaisseur de 100 Å. La limitation supérieure provenant de la condition (3) du critère et du phénomène d'absorption.

Ces résultats font maintenant l'objet d'une vérification expérimentale portant sur la détermination de la distance d'extinction en fonction de l'épaisseur, paramètre que l'on sait devoir dépendre du nombre de faisceaux.

Je tiens à remercier Mr E. Guez, qui dirige le bureau Calcul du C.N.R.S. à Bellevue et Mr J.M. Chanoine, pour les conseils qu'ils ont bien voulu me donner.

APPENDICE 1

En adoptant la représentation sous la forme d'une intégrale de Fourier pour la fonction de Green ψ_1

prend la forme :

$$\psi_1 = \sum'_h \frac{U_h}{(2\pi)^3} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \iint \frac{\exp [2\pi i \mathbf{k}'(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{k'^2 - k^2 + i\varepsilon} \times \exp (2\pi i \mathbf{k}^h \mathbf{r}) d\mathbf{k}' d\mathbf{r}' \quad \text{avec } \mathbf{k}^h = \mathbf{k} + \mathbf{h}$$

au produit par un facteur constant près (facteur de normalisation) en posant $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \mathbf{R}$ il nous faut calculer l'intégrale

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \iint \frac{\exp [-2\pi i (\mathbf{k}^h - \mathbf{k}') \mathbf{R}]}{k'^2 - k^2 + i\varepsilon} d\mathbf{R} d\mathbf{k}'$$

affectée du coefficient

$$\frac{U_h}{(2\pi)^3} \exp (2\pi i \mathbf{k}^h \mathbf{r}) .$$

L'intégration par rapport à \mathbf{R} est immédiate, elle fournit l'intégrale :

$$\frac{i}{2\pi} \int \frac{\delta(k_x^h - k'_x) \delta(k_y^h - k'_y)}{(k_z^h - k'_z)(k'^2 - k^2)} \times \{ \exp [-2\pi i (k_z^h - k'_z) t] - 1 \} d\mathbf{k}' .$$

En utilisant le paramètre d'erreur s_h tel que :

$$\mathbf{k}_h + \mathbf{s}_h = \mathbf{K}^h$$

on peut encore écrire l'intégrale précédente sous la forme :

$$- \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp [-2\pi i (k_z^h - k'_z) t - 1]}{(k_z^h - k'_z) [k_z'^2 - (k_z^h)^2]} dk'_z$$

puisque $k'^2 - K^2 = (k'_x)^2 + (k'_y)^2 + (k'_z)^2 - (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) = (K_x^h)^2 + (K_y^h)^2 + (k'_z)^2 - [(K_x^h)^2 + (K_y^h)^2 + (K_z^h)^2]$ du fait que $(K_x^h)^2 + (K_y^h)^2 + (K_z^h)^2 = (k_x^h)^2 + (k_y^h)^2 + (k_z^h)^2$. (Fig. 5).

En utilisant la méthode des résidus, le seul pôle qui intervient est égal à K_z^h .

Dans le plan des k'_z on trouve facilement le résultat indiqué

$$\psi_1 = \sum'_h \frac{U_h}{K_z^h} \exp (2\pi i \mathbf{K}_h \mathbf{r}) \left[\frac{1 - \exp (-2\pi i s_h t)}{s_h} \right] .$$

Mais

$$\frac{U_h}{K_z^h} \simeq \frac{U_h}{K} = \frac{1}{t_h}$$

(cas de Laue) et d'autre part en tenant compte du fait que dans l'approximation de Laue

$$\mathbf{K}_h \mathbf{r} = \mathbf{k}_h \mathbf{r} + s_h t .$$

Le calcul de ψ_2 conduit de la même façon au calcul de l'intégrale :

$$\iint \frac{\exp [-2\pi i \mathbf{k}'(\mathbf{r}' - \mathbf{r})]}{k'^2 - k^2} \exp [2\pi i (\mathbf{K}^g + \mathbf{h} - \mathbf{g}) \mathbf{r}'] \times \left[\frac{1 - \exp (2\pi i Q_g t)}{s_g} \right] d\mathbf{k}' d\mathbf{r}' ,$$

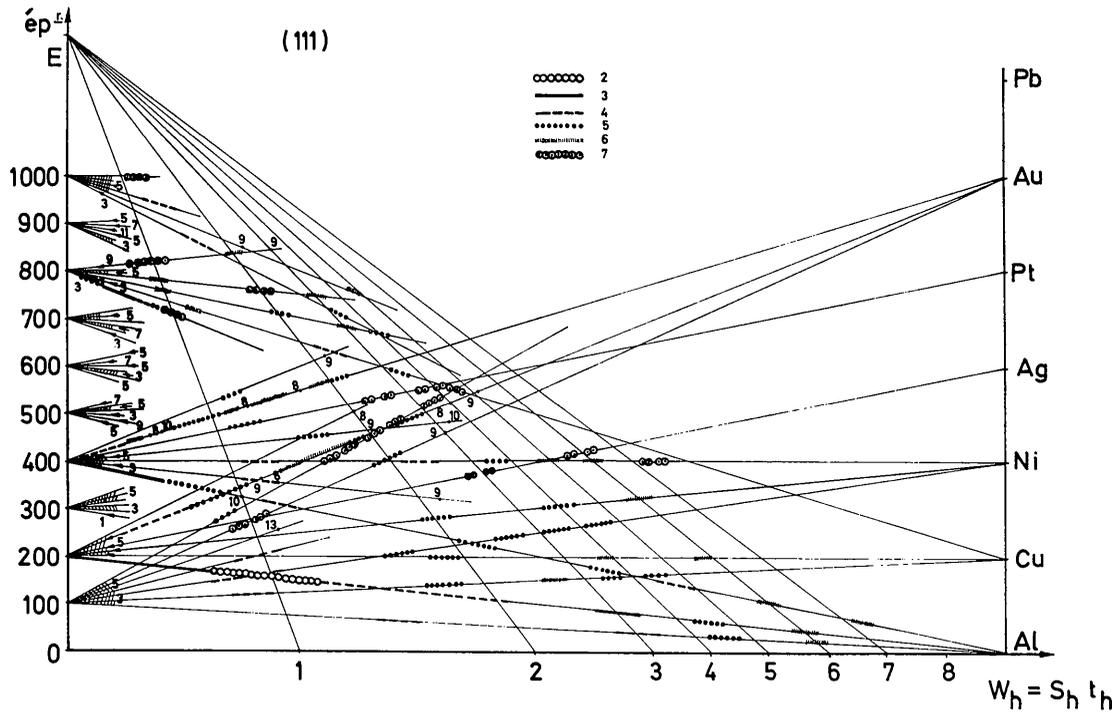


Fig.3

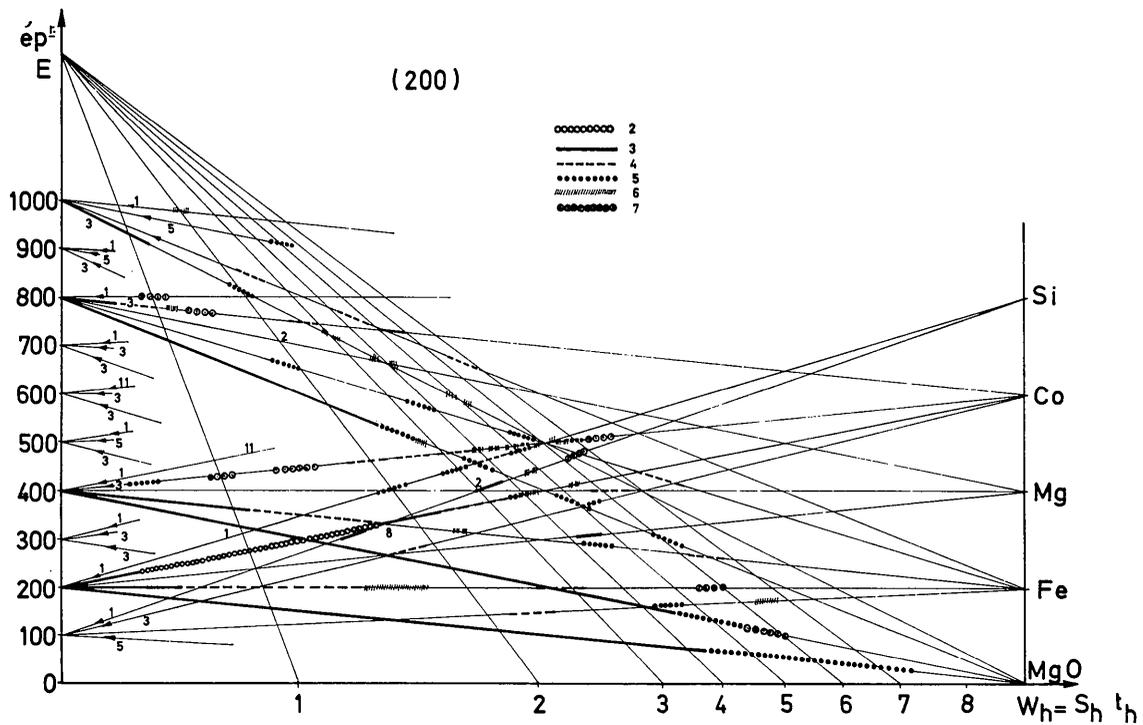


Fig.4

Figs.3 et 4. Abaqués donnant le nombre de faisceaux interagissant dans le cas de la réflexion 111 pour les matériaux c.f.c. et cubique diamant; 110 pour le c.c.; 100 pour l'hexagonal. Ce nombre est fourni pour différents matériaux, différentes conditions d'excitation et différentes épaisseurs.

et l'on aura de la même façon :

$$\mathbf{K}^h \mathbf{r}' + (\mathbf{h} - \mathbf{g}) \mathbf{r}' - s_g t \simeq \mathbf{k}^h \mathbf{r}' .$$

On obtient deux intégrales ayant la même forme que celle qui vient d'être calculée, d'où le résultat.

APPENDICE 2

ψ_1 s'écrit alors

$$\psi_1 = \sum'_h (U_h + i \bar{U}_h) \times \iint \frac{\exp [2\pi i (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{k}'] \cdot \exp [2\pi i (\mathbf{k}_h + i \mathbf{S}_0/2) \mathbf{r}]}{(2\pi)^3 [k'^2 - (\mathbf{k} + i \mathbf{S}_0/2)^2]} d\mathbf{k}' d\mathbf{r}' .$$

L'intégration par rapport à dx et dy fournit :

$$\exp (2\pi i) (\mathbf{k}_h + i \mathbf{S}_0/2) \mathbf{r} \sum'_h (U_h + i \bar{U}_h) \times \iint \frac{\exp [-2\pi i (k'_z - k'_z) t] - 1}{(k_{hz}^h - k'_z + i \mathbf{S}_{0z}/2) (k'^2 - K_z^{2h} - S_0^2/4 + i \mathbf{S}_0 \mathbf{k})} dk'_z ,$$

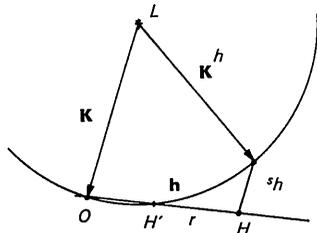


Fig. 5. Définition du vecteur \mathbf{K}^h .

puisque le dénominateur prend la forme

$$k'^2 - k^2 + \frac{S_0^2}{4} + i \mathbf{S}_0 \mathbf{k}$$

au degré d'approximation déjà envisagé cette expressions de ψ_1 redonne la valeur précédemment trouvée dans le cas où l'on négligeait l'absorption. En effet le terme $S_0^2/4$ peut être négligé devant $k^2 S_0 = \bar{V}_0/K = \bar{V}_0/E\lambda_0$ puisqu'il reste voisin de 10^{-3} \AA^{-1} pour des électrons d'énergies élevées (100 keV) par exemple, donc est négligeable devant K_{hz} et au même degré d'approximation que précédemment il en est de même de $\mathbf{S}_0 \mathbf{k}$ qui est de l'ordre de 10^{-2} \AA , on obtient donc l'expression de ψ_1 sans absorption. L'expression de ψ_1 dans le cas des 2 faisceaux sera identique si l'on peut négliger la partie imaginaire de σ donc lorsque $\bar{V}_h \simeq 0,1 \text{ eV}$.

Références

- FENGLER, H. (1961). *Z. Naturforsch.* **16a**, 1205.
 FUJIMOTO, F. (1965). *Z. Naturforsch.* **20a**, 367.
 FUJIMOTO, F. (1959). *J. Phys. Soc. Japan.* **14**, 1958.
 FUJIWARA, K. (1959). *J. Phys. Soc. Japan.* **14**, 1513.
 GEVERS, R. (1963). *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1672.
 HIRSH, P. B., HOWIE, A., NICHOLSON, R. B., PASHLEY, D. W. & WHELAN, M. J. (1965). *Electron Microscopy of Thin Crystals*. London: Butterworths.
 HOERNI, J. A. (1956). *Phys. Rev.* **102**, 1534.
 MOTT, N. F. & MASSEY, H. S. W. (1965). *The Theory of Atomic Collisions*. Oxford: Clarendon Press.
 NIEHRS, H. & WAGNER, E. H. (1955). *Z. Phys.* **143**, 285.
 SMITH, G. H. & BURGE, R. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 182.
 STURKEY, L. (1962). *Proc. Phys. Soc.* **80**, 321.
 TOURNARIE, M. (1960). *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.* **83**, 179.

Acta Cryst. (1968). **A24**, 513

Magnetic Structure of $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.9}\text{Ge}$

By TOSHIRO SUZUOKA*, E. ADELSON,† AND A. E. AUSTIN†
Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, U.S.A.

(Received 25 July 1967 and in revised form 26 January 1968)

The magnetic structure of $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.9}\text{Ge}$ was studied on a single crystal by neutron and X-ray diffraction. The crystal structure is the hexagonal $B8_2$ and the room temperature data indicated the distribution of metal atoms to be $0.83\text{Mn} + 0.12\text{Fe} + 0.05$ hole in the $2(a)$ site and $0.78\text{Fe} + 0.07\text{Mn} + 0.15$ hole in the $2(d)$ site. Low temperature data at 103°K were analyzed by assuming a general model, from which four possible structures with non-collinear spins were found. These gave the same net magnetic moment per molecule of $1.66\mu_B$. Magnetization measurements yielded the Curie point at 241°K and the moment of $1.39\mu_B$.

Introduction

The binary systems of $3d$ transition metals with germanium contain phases with the hexagonal $B8_2$ or $D8_8$

type of structure. These structures have two types of site for the transition metal, making layers of transition metal atoms only or transition metal atoms plus germanium atoms. The presence of two metal atom sites offers possibilities of metal ordering in ternary compounds. It has been shown that the $\text{Fe}_{1.67}\text{Ge}$ compound has the $B8_2$ crystal structure while the Mn_3Ge_3 compound has the related $D8_8$ crystal structure. Both compounds have ferrimagnetic structures (Ciszewski, 1963; Adelson & Austin, 1965). As part of our research on

* IAEA Fellow from the Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai, now at the Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube, Japan.

† Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, U.S.A.