

Interprétation des Intensités Intégrées des Réflexions Sélectives pour la Détermination des Structures Partiellement Ordonnées*

PAR G. ALLAIS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris (Laboratoire associé au C.N.R.S.), France

(Reçu le 7 février 1969)

It is shown that the measurement of X-ray diffraction integrated intensities allows the determination of a periodic function, $P_a(\mathbf{r})$, which depends on the way in which the intensities are measured. When the crystal is perfectly ordered, $P_a(\mathbf{r})$ is the usual Patterson function. When the crystal is only partially ordered, the derivation of $P_a(\mathbf{r})$ is more involved but it can be calculated starting from the electronic density. From simple models the relationship between the actual structure and the $P_a(\mathbf{r})$ deconvolution result is demonstrated. This function can be used in the interpretation of the shape of X-ray diffraction lines.

Introduction

Soit un objet, baigné dans un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X, suffisamment petit pour que la théorie cinématique de la diffraction des rayons X soit valable. L'amplitude diffusée dans une direction est fonction du vecteur \mathbf{s} de l'espace réciproque et de la densité électronique $\varrho(\mathbf{r})$:

$$A(\mathbf{s}) = \int_v \varrho(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Si cet objet est un cristal parfait, $A(\mathbf{s})$ est nulle partout sauf au voisinage des noeuds du réseau réciproque. La mesure de l'intégrale

$$\int |A(\mathbf{s})|^2 d\mathbf{s}$$

dans un petit domaine entourant un noeud du réseau réciproque permet de déterminer le module du facteur de structure correspondant, $F(\mathbf{h})$. La recherche de la structure du cristal consiste à déterminer un arrangement des atomes dans la maille tel que les facteurs de structure observés et calculés aient les mêmes modules. En fait, les cristaux étudiés contiennent toujours des imperfections qui se traduisent par une diminution de l'intensité diffusée au voisinage des noeuds \mathbf{h} et par l'apparition d'une diffusion notable pour les valeurs de \mathbf{s} situées entre les noeuds du réseau réciproque. Ainsi, l'agitation thermique écarte les atomes par rapport à leur position d'équilibre: les intensités des réflexions sélectives sont diminuées par le facteur de Debye, D (Debye, 1914; Waller, 1928). Il apparaît une diffusion thermique continue dont l'analyse permet de déterminer l'agitation thermique des atomes et les propriétés élastiques des cristaux (Laval, 1941; Curien, 1952).

De même, dans les solutions solides par substitution de type AB, outre le désordre dû à l'agitation thermi-

que, il y a un désordre dans la répartition des atomes entre les divers sites. L'intensité des réflexions sélectives est calculée à partir d'un facteur de structure égal à la moyenne pondérée des facteurs de diffusion atomique des atomes A et B; il apparaît une diffusion continue qui compense la perte d'intensité correspondante. Les distances A-A, A-B et B-B ne sont pas toutes les mêmes; Huang (1947) a montré que cet effet entraîne une réduction de l'intensité intégrée des réflexions de Bragg et l'apparition d'une diffusion continue au voisinage des noeuds du réseau réciproque; Warren, Averbach & Roberts (1951) ont montré qu'il y a aussi une diffusion continue modulée due à ces variations de distances interatomiques. Les calculs et les mesures de Borie (1957, 1959) et Doi (1964) ont permis de déterminer les déformations du réseau dans l'alliage AuCu₃ désordonné. Ainsi, l'interprétation des mesures des intensités des réflexions sélectives et de l'intensité de la diffusion continue permet-elle de déterminer totalement la structure du cristal étudié, mais il faut noter que cette opération se fait en deux étapes successives: on commence par trouver une structure périodique approchée à l'aide des réflexions de Bragg et, ensuite, l'étude de la diffusion continue permet d'avoir des renseignements plus précis sur le cristal réel.

Il faut donc commencer par déterminer la structure périodique approchée en utilisant les mesures faites au voisinage des vecteurs \mathbf{h} du réseau réciproque. Même dans le cas des cristaux parfaitement ordonnés, on peut trouver des solutions différentes, mais homométriques. Hosemann & Bagchi (1952, 1953*a, b*) ont proposé une méthode qui permet de diminuer ce risque. Soient $\varrho(\mathbf{r})$ la densité électronique du cristal fini, $\varrho_\infty(\mathbf{r})$ celle du cristal infini et $\varrho_0(\mathbf{r})$ une fonction égale à $\varrho_\infty(\mathbf{r})$ sur la maille origine et à 0 ailleurs. La recherche de la structure est en général équivalente à la déconvolution de la fonction de Patterson,

$$P(\mathbf{r}) = \varrho_\infty(\mathbf{r}) * \varrho_\infty(-\mathbf{r}),$$

et il peut effectivement exister plusieurs solutions homométriques $\varrho_\infty(\mathbf{r})$. Si, par contre, on connaît la fonc-

* Article recouvrant en partie la thèse de Doctorat es Sciences présentée à la Faculté des Sciences de Paris en décembre 1967.

tion

$$I(\mathbf{s}) = |A(\mathbf{s})|^2$$

avec une bonne précision, on peut, par transformation de Fourier, calculer la fonction

$$Q(\mathbf{r}) = \int I(\mathbf{s}) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{s} = \varrho(\mathbf{r}) * \varrho(-\mathbf{r}).$$

Or on a

$$\begin{aligned} Q_0(\mathbf{r}) &= \varrho_0(\mathbf{r}) * \varrho_0(-\mathbf{r}), \\ Q(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}_n} M(\mathbf{r}_n) Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \end{aligned} \quad (1)$$

$M(\mathbf{r}_n)$ étant un nombre entier et \mathbf{r}_n un vecteur du réseau direct. Hosemann & Bagchi ont montré que l'on peut calculer $Q_0(\mathbf{r})$ à partir de $Q(\mathbf{r})$ si on connaît avec une précision suffisante la structure fine des réflexions sélectives et que, $Q_0(\mathbf{r})$ étant le carré de convolution d'une fonction limitée, on peut en général calculer exactement $\varrho_0(\mathbf{r})$. Cette méthode est difficilement utilisable en pratique car la structure fine de $I(\mathbf{s})$ ne peut être déterminée avec une grande précision. D'autre part, elle ne peut s'étendre aux structures imparfaitement ordonnées parce que la fonction $Q_0(\mathbf{r})$ n'est plus définie (elle varie d'un point à un autre du cristal étudié).

Il faut donc, quel que soit l'état d'ordre, commencer par déterminer une structure approchée en mesurant les intensités intégrées des réflexions de Bragg et en appliquant les méthodes générales de recherche des structures. Nous nous proposons de faire une critique des résultats obtenus quand le cristal n'est pas parfaitement ordonné, c'est-à-dire quand la structure vraie varie d'une maille à une autre à l'intérieur d'un domaine cohérent. Dans ce cas, on ne peut plus définir un facteur de structure; nous montrerons que l'ensemble des mesures des intensités intégrées des réflexions de Bragg permet de définir une fonction de Patterson apparente, $P_a(\mathbf{r})$, qui est égale à la fonction de Patterson si le cristal est ordonné. La structure approchée obtenue est la solution approchée de l'équation

$$P_a(\mathbf{r}) = \varrho_\infty(\mathbf{r}) * \varrho_\infty(-\mathbf{r}),$$

et l'interprétation du facteur R dans l'espace direct nous permettra, sur deux exemples simples, de déterminer les relations entre la structure réelle et la solution $\varrho_\infty(\mathbf{r})$; nous verrons en outre que, dans certains cas, $\varrho_\infty(\mathbf{r})$ peut être une solution physiquement inadmissible dont les anomalies sont en relation directe avec l'état d'ordre du cristal étudié. Nous montrerons comment $P_a(\mathbf{r})$ peut être utile dans l'étude de la répartition des fautes d'empilement dans une structure hexagonale compacte. Enfin, ce formalisme nous permettra de simplifier la détermination de la structure de la bornite (Cu_5FeS_4), qui présente une phase ordonnée dont les diagrammes de diffraction de rayons X sont difficiles à interpréter (cette étude fut d'ailleurs à l'origine de ce travail).

La fonction de Patterson apparente $P_a(\mathbf{r})$

Les opérations successives effectuées dans la recherche d'une structure cristalline normale utilisent les facteurs de structure, $F(\mathbf{h})$. Si la structure n'est pas parfaitement ordonnée, il peut être difficile de définir $F(\mathbf{h})$ et nous allons montrer qu'il est en général possible de raisonner en utilisant les grandeurs de l'espace direct.

Définition de $P_a(\mathbf{r})$

C'est une fonction périodique de l'espace direct qui contient l'ensemble des informations obtenues par la mesure des intensités intégrées des réflexions sélectives.

La fonction $A(\mathbf{s})$ comprend des maxima très aigus aux noeuds d'un réseau $R^*(\mathbf{s})$ de l'espace réciproque ($R^*(\mathbf{s})$ est le réseau réciproque d'un réseau $R(\mathbf{r})$ de l'espace direct). Une mesure correspondant au noeud \mathbf{h} du réseau réciproque donne la quantité

$$I(\mathbf{h}) = \int_{D_h} |A(\mathbf{s})|^2 d\mathbf{s},$$

D_h étant un domaine qui entoure le noeud \mathbf{h} . Supposons que tous les domaines D_h se déduisent par la translation \mathbf{h} d'un même domaine D_0 et appelons $D(\mathbf{s})$ la fonction égale à 1 dans D_0 , égale à zéro ailleurs; supposons enfin que D_0 est symétrique par rapport à l'origine. On a

$$I(\mathbf{h}) = \int |A(\mathbf{s})|^2 D(\mathbf{h} - \mathbf{s}) d\mathbf{s}.$$

La fonction de l'espace réciproque constituée par des masses de poids $I(\mathbf{h})$ situées aux noeuds du réseau réciproque s'écrit donc

$$R^*(\mathbf{s}) = \{ |A(\mathbf{s})|^2 * D(\mathbf{s}) \}.$$

Cette fonction rassemble l'ensemble des informations que l'on peut obtenir par la mesure des intensités intégrées des réflexions sélectives (nous ne tenons pas compte des effets dus à la limitation du nombre de noeuds de $R^*(\mathbf{s})$ accessibles à l'expérience). Par transformation de Fourier, nous obtenons la fonction $P_a(\mathbf{r})$ qui traduit ces informations dans l'espace direct:

$$P_a(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) * \{ Q(\mathbf{r}) \cdot d(\mathbf{r}) \}.$$

$Q(\mathbf{r})$ est la transformée de Fourier réciproque de $|A(\mathbf{s})|^2$:

$$Q(\mathbf{r}) = \varrho(\mathbf{r}) * \varrho(-\mathbf{r});$$

c'est la fonction définie par Hosemann & Bagchi (1952). $d(\mathbf{r})$ est la transformée de Fourier réciproque de $D(\mathbf{s})$; c'est une fonction réelle, maximum et positive pour $\mathbf{r}=0$ et qui décroît et tend vers zéro quand $|\mathbf{r}|$ augmente. Elle est d'autant plus large que le domaine D_0 est étroit. Pratiquement, D_0 est toujours petit par rapport à la maille du réseau réciproque, et la fonction $d(\mathbf{r})$ s'étend sur un domaine grand par rapport à la maille réelle. Par contre, D_0 est toujours grand par rapport à la largeur naturelle des réflexions sélectives et le domaine où $d(\mathbf{r})$ prend des valeurs notables reste

petit par rapport au volume occupé par les domaines cohérents du cristal étudié.

Relation entre $P_a(\mathbf{r})$ et la fonction de Patterson

Si le cristal est ordonné, $P_a(\mathbf{r})$ est égal à la fonction de Patterson $P(\mathbf{r})$. Reprenons l'expression (1) de $Q(\mathbf{r})$,

$$Q(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_n} M(\mathbf{r}_n) Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n),$$

$$P_a(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) * \sum_{\mathbf{r}_n} M(\mathbf{r}_n) Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) d(\mathbf{r}).$$

Dans une mesure normale, nous avons vu que $d(\mathbf{r})$ a une extension large par rapport à la maille, donc varie peu sur une distance de l'ordre des dimensions de la maille directe. $Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ ne prenant des valeurs non nulles que dans un volume égal à huit fois celui de la maille directe, on peut écrire:

$$Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) d(\mathbf{r}) \sim Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) d(\mathbf{r}_n),$$

$$P_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_n} M(\mathbf{r}_n) d(\mathbf{r}_n) \{R(\mathbf{r}) * Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\}.$$

Or

$$R(\mathbf{r}) * Q_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = P(\mathbf{r}),$$

$$P_a(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{r}_n} M(\mathbf{r}_n) d(\mathbf{r}_n),$$

et nous avons vérifié la proportionnalité entre $P_a(\mathbf{r})$ et $P(\mathbf{r})$. Il est possible d'évaluer le coefficient de proportionnalité. En effet, la formule de Poisson permet d'écrire, si le volume de la maille est égal à 1,

$$\sum_{\mathbf{r}_n} d(\mathbf{r}_n) = 1.$$

D'autre part, N étant le nombre de mailles du cristal,

$$M(0) = N.$$

Si l'extension de $d(\mathbf{r})$ est faible par rapport à celle des domaines cohérents, $M(\mathbf{r}_n)$ reste voisin de N partout où $d(\mathbf{r})$ a des valeurs notables; on a alors

$$P_a(\mathbf{r}) = NP(\mathbf{r}).$$

Si le domaine D_0 décroît, le coefficient de proportionnalité tend à décroître car $d(\mathbf{r})$ prend des valeurs importantes en des points où $M(\mathbf{r}_n)$ est très inférieur à N : on est alors dans le cas où le domaine D_0 devient moins large que les réflexions sélectives.

Déconvolution de $P_a(\mathbf{r})$

Déterminer une fonction $q_\infty(\mathbf{r})$, dont les coefficients de Fourier ont des modules égaux à ceux déduits des mesures expérimentales, est équivalent à la résolution de l'équation

$$P(\mathbf{r}) = q_\infty(\mathbf{r}) * q_\infty(-\mathbf{r}).$$

Si on applique les mêmes méthodes dans le cas où la structure n'est pas parfaitement ordonnée, la fonction trouvée est une solution de l'équation

$$P_a(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) * f(-\mathbf{r}). \quad (2)$$

Cette solution n'est pas exacte, et l'accord avec les résultats expérimentaux est caractérisé par un facteur R qui doit être rendu le plus faible possible. R peut, dans des cas simples, s'interpréter en fonction des grandeurs de l'espace direct. Soit $f(\mathbf{r})$ la solution trouvée.

Si on a

$$R_4 = \sum_{\mathbf{h}} (|F_o(\mathbf{h})|^2 - |F_c(\mathbf{h})|^2)^2,$$

on a alors

$$R_4 = \int_{\text{maille}} [P_a(\mathbf{r}) - f(\mathbf{r}) * f(-\mathbf{r})]^2 dv_{\mathbf{r}}.$$

Cette expression est peu pratique car elle est du 4ème degré par rapport à $f(\mathbf{r})$. Supposons que l'on a choisi

$$R_2 = \sum_{\mathbf{h}} (|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|)^2$$

et que le cristal étudié est ordonné. Si $q_\infty(\mathbf{r})$ possède un centre de symétrie, lorsque $f(\mathbf{r})$ est proche de $q_\infty(\mathbf{r})$, les facteurs de structure de $f(\mathbf{r})$ ont presque tous le même signe que ceux de $q_\infty(\mathbf{r})$ et on a

$$R_2 \sim \sum_{\mathbf{h}} [F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})]^2 = \int_{\text{maille}} [f(\mathbf{r}) - q_\infty(\mathbf{r})]^2 dv_{\mathbf{r}}.$$

S'il n'y a pas de centre de symétrie, on peut admettre que la phase de $F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})$ prend toutes les valeurs possibles avec une égale probabilité. Donc:

$$\overline{|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi [F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})] \cos \varphi \, d\varphi$$

$$= \frac{2}{\pi} |F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})|.$$

On a alors

$$R_2 \sim \frac{4}{\pi^2} \int_{\text{maille}} [f(\mathbf{r}) - q_\infty(\mathbf{r})]^2 dv_{\mathbf{r}}.$$

Cette expression prend une forme simple dans le cas où la position de tous les atomes est connue et où la seule incertitude porte sur les probabilités de présence d'un certain type d'atome dans les divers sites qu'il peut occuper. Si p_i et q_i représentent respectivement les probabilités de présence réelles et calculées dans les sites i , on montre aisément que si deux atomes situés dans deux sites différents ne se recouvrent pas, R_2 est proportionnel à $\sum_i (p_i - q_i)^2$. Ainsi, il est possible d'in-

terpréter le facteur R à partir de relations entre $f(\mathbf{r})$, $q_\infty(\mathbf{r})$ et $P_a(\mathbf{r})$. Si la structure n'est pas ordonnée, $q_\infty(\mathbf{r})$ n'existe pas, et le facteur R indique la précision avec laquelle l'équation (2) a été résolue. Il s'agit alors de déterminer la structure réelle à partir de $f(\mathbf{r})$. Dans de nombreux cas, $f(\mathbf{r})$ représente simplement une 'structure moyenne' dans laquelle certaines positions sont occupées par des atomes donnés avec des probabilités bien définies. Par contre, on peut imaginer des cas où $f(\mathbf{r})$ comporte des anomalies (probabilités de présence négatives par exemple); il faut, si ce cas se présente,

utiliser des modèles plus complexes. La confrontation avec les résultats expérimentaux se fait à l'aide de la fonction $P_a(\mathbf{r})$ car les anomalies apparues dans $f(\mathbf{r})$ prouvent que l'utilisation des facteurs de structure de la 'structure moyenne' ne donne pas de bons résultats.

Premier exemple

Nous nous proposons d'étudier un modèle à une dimension pour lequel nous construirons $P_a(\mathbf{r})$; la fonction ainsi obtenue est telle que, par déconvolution, on peut obtenir des résultats anormaux.

Description du modèle

L'objet est une chaîne linéaire comprenant N mailles de longueur unité. Chaque maille comprend deux sites A en $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$ et deux sites B en $x=a$ et $x=a+\frac{1}{2}$ [Fig. 1(a)]. Les $2N$ sites B sont occupés par $2N$ atomes ponctuels de poids p_B et n atomes ponctuels de poids p_A se répartissent dans les sites A. n et N sont des grands nombres et n est inférieur à N . Quel que soit l'état d'ordre des atomes A, la trame régulière des atomes B assure la cohérence de la chaîne totale. Nous envisagerons par la suite deux modèles de répartition des atomes A:

- un modèle ordonné à grande distance seulement: un atome A a la probabilité α d'être dans un site d'abscisse entière $x=k$, et la probabilité $\beta=1-\alpha$ d'être dans un site d'abscisse $x=k+\frac{1}{2}$; la probabilité d'occupation d'un site est fonction de son abscisse et elle est indépendante de l'occupation réelle des sites voisins.

- un modèle ordonné à moyenne distance: les n atomes A sont répartis en groupes de G atomes; un groupe occupe une portion parfaitement ordonnée de la chaîne où les sites A sont alternativement vides et occupés [Fig. 1(b)]; les n/G groupes sont répartis au hasard sur la chaîne, mais ne se recouvrent pas les uns les autres: ainsi, un atome A a une probabilité bien définie (0 ou 1) de voir un atome A dans un site A de la portion ordonnée à laquelle il appartient et la probabilité $n/2N$ de voir un atome A dans un site A situé ailleurs; enfin, les nombres G et n/G sont supposés grands vis-à-vis de l'unité.

La fonction $Q(x)$ est constituée par des masses $m_1^k, m_2^k, \dots, m_6^k$ d'abscisses respectives $k, k+a, k+\frac{1}{2}-a, k+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}+a, k+1-a$ [Fig. 1(c)]. La maille de $P_a(x)$ comprend 6 masses $m_i^a, i=1, 2, \dots, 6$. Enfin, la fonction $d(x)$ est la transformée de Fourier d'un intervalle de l'espace réciproque; elle est de la forme $\sin \lambda x / \lambda x$. Elle se prête assez mal aux calculs numériques, mais on peut admettre que sa forme exacte a peu d'importance sur les résultats si les 'mesures' sont faites dans de bonnes conditions. Nous ferons donc les calculs avec une fonction égale à $1/2t$ entre $-t$ et $+t$ et à 0 ailleurs. Dans ces conditions, l'expression de $P_a(x)$ est simple:

$$m_i^a = \frac{1}{2t} \sum_{-t}^{+t-1} m_i^k \tag{3}$$

Eléments de $P_a(x)$ communs aux deux modèles

$$m_1^0 = 2Np_B^2 + np_A^2.$$

Cette masse située à l'origine de $Q(x)$ est singulière et elle apporte une contribution $m_1^0/2t$ à m_1^a : cette contribution est inversement proportionnelle à t , donc elle est proportionnelle à l'intervalle d'intégration; elle correspond à l'existence d'une diffusion continue (analogue à la diffusion de Laue) et elle n'est pas prise en compte dans le type de mesure que nous considérons. Nous ne tiendrons donc pas compte de m_1^0 . Nous pouvons calculer les contributions des paires B-B à m_4^k et m_4^a :

$$m_{1B}^k = m_{4B}^k = 2(N - |k|)p_B^2.$$

m_2^k est le produit par $p_A p_B$ du nombre n_k d'atomes A d'abscisse x tels qu'il y ait un atome B en $x+a+k$. Tous les sites B étant occupés, n_k est égal au nombre d'atomes A dont les abscisses sont inférieures à $N - |k|$. En admettant que, quel que soit l'état d'ordre de la chaîne, la répartition des atomes A est homogène à l'échelle macroscopique, on peut écrire

$$n_k = \frac{n}{N} (N - |k|)$$

et on a alors

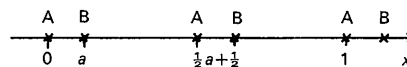
$$m_2^k = m_3^k = m_5^k = m_6^k = (N - |k|) \cdot \frac{n}{N} p_A p_B.$$

En appliquant la formule (3), on calcule les contributions correspondantes à $P_a(x)$:

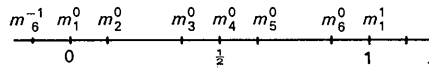
$$m_2^a = m_3^a = m_5^a = m_6^a = \left(N - \frac{t}{2} \right) \frac{n}{N} p_A p_B,$$

$$m_{1B}^a = m_{4B}^a = (2N - t) p_B^2.$$

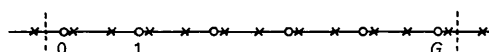
Dans ces formules, t doit être petit par rapport à N : sinon, le domaine d'intégration a une largeur trop faible qui provoque une diminution artificielle de $P_a(x)$;



(a) Disposition relative des sites A et B



(c) Disposition des masses dans la maille 0 de $P_r(\mathbf{r})$



(b) groupe ordonné

- o sites A occupés
- x sites B

Fig. 1. Modèle à une dimension.

les intensités mesurées sont trop faibles et cette largeur est donc inférieure à la largeur naturelle des réflexions. Nous supposons qu'il n'en est pas ainsi et nous négligerons dans $P_a(x)$ tous les termes dûs aux effets de limitation de la chaîne.

$$m_2^a = m_3^a = m_5^a = m_6^a = np_A p_B, \\ m_{1B}^a = m_{4B}^a = 2Np_B^2.$$

Calcul de $P_a(x)$: modèle ordonné à grande distance

La probabilité pour qu'un site A d'abscisse $x=k$ soit occupé étant $\alpha n/N$, la contribution des paires A-A correspondantes à m_{1A}^k est

$$\alpha^2(N-|k|) \frac{n^2}{N^2} p_A^2.$$

Par des raisonnements analogues, et en négligeant encore les effets de limitation de la chaîne, on obtient:

$$m_{1A}^k = (\alpha^2 + \beta^2) \frac{n^2}{N} p_A^2, \\ m_{4A}^k = 2\alpha\beta \frac{n^2}{N} p_A^2.$$

On peut donc écrire $P_a(x)$, compte tenu de la relation $\alpha + \beta = 1$:

$$\left. \begin{aligned} m_1^a &= N(2p_B^2 + (\alpha^2 + \beta^2) \frac{n^2}{N^2} p_A^2) \\ m_4^a &= N(2p_B^2 + 2\alpha\beta \frac{n^2}{N^2} p_A^2) \\ m_2^a &= m_3^a = m_5^a = m_6^a = N(\alpha + \beta) \frac{n}{N} p_A p_B \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

En divisant par N , on obtient la fonction de Patterson d'une fonction périodique $f(x)$ dont la maille a une longueur unité et comprend 4 masses $\alpha n/Np_A$, p_B , $\beta n/Np_A$, p_B aux points d'abscisses respectives 0, a , $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2} + a$; cette fonction est égale à la moyenne des fonctions obtenues en décalant la chaîne d'un nombre entier de mailles. Par déconvolution de $P_a(x)$, on obtiendra donc $f(x)$ qui contient toutes les informations que l'on peut obtenir à partir des intensités des réflexions sélectives. L'interprétation de $f(x)$ est évidente et correspond exactement au modèle étudié.

Calcul de $P_a(x)$: modèle ordonné à moyenne distance

Pour calculer m_{1A}^k , il faut calculer le nombre de paires A-A dont les atomes ont des abscisses x et $x+k$. Si $|k|$ est supérieur à G , les 2 atomes appartiennent à des groupes ordonnés différents; on est alors, d'après les hypothèses faites, dans une situation analogue à celle étudiée précédemment avec $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$,

$$m_{1A}^k = \frac{n^2}{2N} p_A^2.$$

Supposons maintenant que $|k|$ soit inférieur à G . Si x est l'abscisse du premier atome, le site d'abscisse $x + |k|$ peut être:

– soit sur la même portion de chaîne ordonnée: ce site est occupé avec certitude et cette situation se présente avec une probabilité $1 - |k|/G$;

– soit extérieur à cette partie ordonnée: ce site est occupé avec une probabilité $n/2N$ et cette situation se présente avec une probabilité $|k|/G$.

$$m_{1A}^k = n \left\{ \frac{|k|}{G} \frac{n}{2N} + \left(1 - \frac{|k|}{G}\right) \right\} p_A^2.$$

En posant

$$u(k) = 1 - \frac{|k|}{G} \quad \text{si } |k| < G, \\ u(k) = 0 \quad \text{si } |k| \geq G$$

on a, quel que soit k

$$m_{1A}^k = \frac{n^2}{2N} p_A^2 + u(k) \left(n - \frac{n^2}{2N}\right) p_A^2.$$

De même

$$m_{4A}^k = \frac{n^2}{2N} p_A^2 - u(k) \frac{n^2}{2N} p_A^2.$$

Le calcul de m_{1A}^k se réduit à celui de

$$u = \frac{1}{2t} \sum_{-t}^{+t} u(k).$$

Si t est inférieur à G ,

$$\frac{1}{2} \leq u = 1 - \frac{t}{2G} \leq 1.$$

Sinon

$$0 \leq u = \frac{G}{2t} \leq \frac{1}{2}.$$

u est un paramètre qui caractérise la longueur des chaînes partielles par rapport à la partie utile de $Q(x)$ [on peut remarquer que ce résultat est indépendant de la forme analytique de $d(x)$]. Si ces domaines d'intégration dans l'espace réciproque sont très larges, t est faible et u tend vers 1. Si G est beaucoup plus petit que t , u est voisin de 0. On obtient aisément l'expression des masses de $P_a(x)$:

$$\left. \begin{aligned} m_1^a &= N \left(2p_B^2 + \frac{n^2}{2N^2} (1-u)p_A^2 + \frac{n}{N} up_A^2 \right) \\ m_4^a &= N \left(2p_B^2 + \frac{n^2}{2N^2} (1-u)p_A^2 \right) \\ m_2^a &= m_3^a = m_5^a = m_6^a = np_A p_B \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

On vérifie sur l'expression (5) que si u est voisin de zéro (chaînes partielles petites) on retrouve l'expression (4) de $P_a(x)$ en faisant $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$; l'ordre à courte distance n'apparaît pas si on se limite à l'étude des intensités des réflexions sélectives. Si u est voisin de 1, $P_a(x)$ est une moyenne pondérée entre les fonctions de Patterson des 2 structures ordonnées qui apparaissent sur la chaîne: celle avec les atomes A et celle réduite aux atomes B seuls, les coefficients de pondération

étant les probabilités de présence des 2 types de structure sur la chaîne. Enfin, si u prend une valeur quelconque, comprise entre 0 et 1, $P_a(x)$ est une moyenne pondérée entre les deux fonctions obtenues pour $u=0$ et $u=1$.

Déconvolution de $P_a(x)$

La maille de la fonction $f(x)$ inconnue de l'équation (2) comprend 4 masses a_1, b_1, a_2, b_2 d'abscisses $x=0, a, \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}+a$ et la résolution de (2) est équivalente à la résolution de quatre équations dont la première est

$$m_1^a = N(a_1^2 + b_1^2 + a_2^2 + b_2^2).$$

Ces quatre équations sont solubles et on peut calculer les a_i et les b_i en fonction des éléments de $P_a(x)$. Dans le cas du modèle ordonné à moyenne distance, les solutions trouvées ont un faible intérêt parce qu'elles ont un rapport lointain avec la réalité. En effet, on trouve

$$2b_1 = 2b_2 = \left[\left(p_B + \frac{n}{2N} p_A \right)^2 + \frac{n}{4N} \left(1 - \frac{n}{N} \right) p_A^2 \right]^{1/2} \\ + \left[\left(p_B - \frac{n}{2N} p_A \right)^2 + \frac{n}{4N} \left(1 - \frac{n}{N} \right) p_A^2 \right]^{1/2}.$$

Si n est voisin de N , b_1 et b_2 tendent vers p_B , mais ne sont pas égaux à p_B . Or, les atomes B correspondent, dans certains sulfures ou oxydes par exemple, aux anions qui forment des empilements parfaitement ordonnés et que l'on connaît bien. On impose donc aux masses b_1 et b_2 d'avoir le poids p_B , et le calcul porte uniquement sur la détermination de a_1 et a_2 . Les valeurs finales sont celles qui rendent minimum le facteur R . L'expression de R se calcule par analogie avec le cas du modèle ordonné à grande distance seulement: la minimisation de R est alors équivalente (en admettant que les atomes sont correctement placés) à celle de

$$\left(a_1 - \frac{\alpha n}{N} \right)^2 + \left(a_2 - \frac{\beta n}{N} \right)^2,$$

qui peut s'écrire en fonction des éléments de $P_a(x)$:

$$a_1^2 + a_2^2 - (a_1 + a_2) \frac{m_2^a}{N p_A p_B} \\ - (a_1 - a_2) \sqrt{\frac{m_1^a - m_4^a}{N p_A^2}} + \frac{m_1^a - 2N p_B^2}{N p_A^2}.$$

Remplaçant les masses m_i^a par leur valeur tirée de l'expression (5), on obtient les valeurs finales:

$$a_1 = \frac{n}{2N} \left(1 + \sqrt{\frac{N}{n} u} \right), \\ a_2 = \frac{n}{2N} \left(1 - \sqrt{\frac{N}{n} u} \right).$$

Cherchons la valeur la plus probable de u . Si la largeur, t^{-1} , du domaine d'intégration de l'intensité augmente, u varie de 0 à 1, a_2 varie de $n/2N$ à $n/2N(1 - \sqrt{N/n})$. La variation de a_2 en fonction de t^{-1} est d'abord

grande et elle décroît et tend vers 0. Si la valeur de a_2 varie vite avec t^{-1} , l'intensité intégrée des réflexions varie aussi. Or t^{-1} doit être choisie suffisamment large pour que les mesures n'en dépendent pas: on peut alors considérer que u est voisin de 1. La valeur finale de a_2 est négative: ceci correspond au fait qu'une fonction $f(x)$ ne peut rendre compte du modèle étudié. En pratique, un tel résultat indique toujours une situation analogue: il faut chercher l'origine des anomalies dans l'existence de corrélations dont $f(\mathbf{r})$ ne peut rendre compte. Dans l'exemple précédent, le contraste entre les masses m_1^a et m_4^a est supérieur à ce que l'on peut obtenir à partir de $f(x)$, et ce contraste est dû aux corrélations à moyenne distance introduites par l'intermédiaire des chaînes ordonnées.

Deuxième exemple

Nous nous proposons de montrer comment le calcul de $P_a(\mathbf{r})$ permet d'étudier rapidement l'effet des fautes dans un cristal ordonné sur la structure des réflexions et sur la forme de $f(\mathbf{r})$.

Description du modèle

Le modèle, à deux dimensions, est représenté Fig. 2(a). La cohérence est assurée par la trame régulière des atomes B. Les atomes A sont situés au centre des carrés. Les fautes sont équivalentes à des décalages des deux domaines voisins d'un vecteur $\mathbf{u}_1 = \mathbf{a}/2$, $\mathbf{u}_2 = \mathbf{b}/2$, $\mathbf{u}_3 = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$. Soit $P(\mathbf{r})$ la fonction de Patterson de la structure ordonnée.

Calcul de $P_a(\mathbf{r})$

Au voisinage de l'origine, s'il y a N atomes A, la fonction $Q(\mathbf{r})$ est égale à $NP(\mathbf{r})$. Lorsque $|\mathbf{r}|$ augmente, les produits de convolution des fonctions correspondant à des domaines séparés par des fautes apportent des contributions proportionnelles à $P(\mathbf{r} - \mathbf{u}_i)$. En posant $\mathbf{u}_0 = 0$, $Q(\mathbf{r})$ peut s'écrire

$$Q(\mathbf{r}) = \sum_i P(\mathbf{r} - \mathbf{u}_i).$$

La somme étant étendue à tous les couples de maille séparés par le vecteur \mathbf{r} . En négligeant de nouveau les effets de bord et en posant

$$q_i = \sum p_i(\mathbf{t}) d(\mathbf{t}),$$

on obtient

$$P_a(\mathbf{r}) = N \sum_{i=0}^{i=3} q_i P(\mathbf{r} - \mathbf{u}_i) \\ \sum_{i=0}^{i=3} q_i = 1,$$

$p_i(\mathbf{t})$ étant la probabilité pour que deux mailles soient homologues dans la translation de vecteur $\mathbf{t} + \mathbf{u}_i$, et \mathbf{t} étant une translation du réseau.

La fonction $P_a(\mathbf{r})/N$ est donc constituée par les masses [Fig. 2(b)]:

$$m_i = 4p_B^2 + q_i p_A^2 \quad (i=0, 1, 2, 3), \quad (6)$$

$$m_4 = 2p_A p_B;$$

q_1 et q_2 sont égaux par symétrie.

Etude des réflexions sélectives

Les coefficients de Fourier de $P_a(\mathbf{r})$ donnent la mesure des intensités intégrées. La largeur des domaines d'intégration intervient par les coefficients q_i qui sont fonctions de la largeur de $d(\mathbf{r})$. Si h et k sont pairs,

$$I(h, k) = (p_A \pm p_B)^2.$$

$I(h, k)$ ne dépend pas de q_i : les réflexions correspondantes sont fines puisque leur intensité intégrée ne dépend pas de la largeur du domaine d'intégration. Si l'un des indices est pair, l'autre impair:

$$I(h, k) = p_A^2 (q_0 - q_3), \quad (7)$$

et si les 2 indices sont impairs:

$$I(h, k) = p_A^2 (q_0 - 2q_1 + q_3). \quad (8)$$

Si la largeur de $d(\mathbf{r})$ est très inférieure à celle des domaines sans faute:

$$q_0 = 1, \quad q_1 = q_2 = q_3 = 0.$$

Tout se passe comme si le cristal était parfaitement ordonné. Si $d(\mathbf{r})$ est plus large que ces domaines

$$q_i = \frac{1}{4}.$$

Tout se passe comme si la structure était désordonnée. Si, partant d'un domaine D d'intégration très petit, on l'élargit progressivement, l'intensité intégrée des réflexions ayant au moins un indice impair augmente et

l'augmentation de $I(h, k)$ permet d'avoir des indications sur la variation des q_i en fonction de la largeur de $d(\mathbf{r})$, donc sur la répartition des fautes. Si cette variation est lente, les réflexions sont très diffuses, et, à la limite, peuvent ne plus être visibles. Nous retrouvons le fait qu'un ordre à courte distance n'est pas visible si on se limite à l'étude de l'intensité intégrée des réflexions sélectives.

Les formules (7) et (8) montrent que les réflexions élargies se partagent en deux groupes ayant des structures différentes. Si, par exemple, q_3 reste faible quand $d(\mathbf{r})$ a une extension notable et si $q_0 - 2q_1$ tend rapidement vers 0, les réflexions du premier groupe peuvent être plus fines que celles du deuxième; à la limite, ces dernières peuvent disparaître complètement alors que les premières sont encore très visibles.

Anomalies apparaissant dans $f(\mathbf{r})$

La maille de $f(\mathbf{r})$ est représentée sur la Fig. 2(c). Les variables utilisées permettent de simplifier le calcul; on les calcule en résolvant le système:

$$a + b = \frac{1}{2}$$

$$a - b = \frac{1}{2} \sqrt{q_0 - 2q_1 + q_3}$$

$$\alpha \beta = 0$$

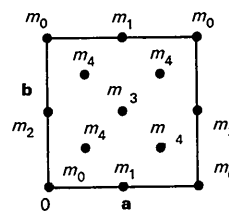
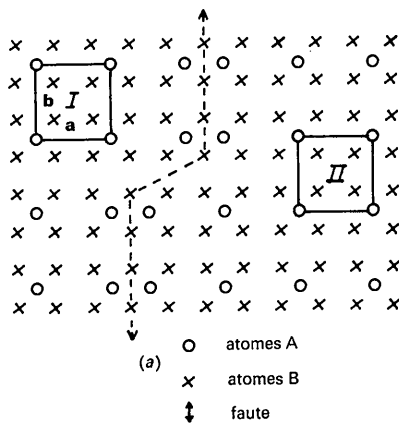
$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{1}{4} (q_0 - q_3).$$

Si $q_0 - 2q_1 + q_3 = 0 [I(2n+1, 2n'+1) = 0]$:

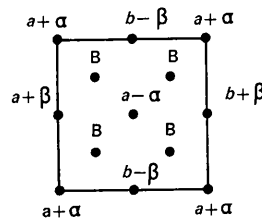
$$a = b = \frac{1}{4},$$

$$\beta = 0, \quad \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{q_0 - q_3}.$$

α étant compris entre 0 et $\sqrt{2}/4$, $a - \alpha$ peut avoir une



(b) $P_a(\mathbf{r})$



(c) $f(\mathbf{r})$

Fig. 2. Modèle à deux dimensions.

valeur négative, l'anomalie étant liée à l'écart entre la structure réelle et le modèle représenté par la fonction $f(\mathbf{r})$.

Diminution de symétrie

Supposons que l'atome A soit décalé par rapport au centre du carré d'atomes B d'un petit vecteur \mathbf{v} parallèle à l'une des diagonales et qu'au passage d'une faute il y ait seulement une variation de la direction ou du sens de \mathbf{v} , la trame des atomes A restant, au déplacement \mathbf{v} près, régulière ($\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$). Si les domaines parfaitement ordonnés sont plus larges que $d(\mathbf{r})$, on montre facilement que $P_a(\mathbf{r})$ est la superposition des quatre fonctions de Patterson relatives aux quatre vecteurs \mathbf{v} : elle se déduit de la fonction (6) en faisant éclater m_4 en 4 masses $p_A p_B/2$ qui se déduisent de la masse m_4 initiale par les translations \mathbf{v} . Comme on ne peut modifier la contribution des atomes B, il faut modifier les sites A dans $f(\mathbf{r})$: la méthode générale consiste à placer dans chaque carré d'atomes B quatre positions A se déduisant du centre du carré par les vecteurs \mathbf{v} ; pour respecter la symétrie, les probabilités d'occupation de toutes les positions A ne sont pas indépendantes. Le calcul montre que les solutions de (6) comportent des probabilités négatives. L'origine de cette anomalie est facile à saisir: supposons que sur les 16 positions possibles situées dans une maille de $f(\mathbf{r})$, il n'y en ait que quatre, voisines les unes des autres, dont les probabilités ne soient pas nulles: par symétrie, ces quatre probabilités sont égales à $\frac{1}{4}$. $P_a(\mathbf{r})$ et $f(\mathbf{r}) * f(\mathbf{r})$ coïncident partout, sauf au voisinage de m_0 qui est une masse isolée dans $P_a(\mathbf{r})$ et une masse entourée de huit satellites dans $f(\mathbf{r}) * f(-\mathbf{r})$. C'est la nécessité de réduire ces satellites qui favorise, dans le cas général, les probabilités négatives.

Application aux fautes d'empilement

Considérons un cristal hexagonal compact contenant N atomes répartis en couches dont la succession normale est A-B-A-B... Les couches sont régulières, parfaitement périodiques, mais il peut y avoir des fautes d'empilement. L'arrangement des couches successives peut être caractérisé par la probabilité P_m pour que deux couches distantes de $mc/2$ soient identiques. Par la suite, nous prendrons la longueur du vecteur \mathbf{c} comme unité de longueur et nous admettrons que pour les faibles valeurs de m , P_{2m} et P_{2m+1} sont respectivement voisins de leurs valeurs initiales:

$$P_0 = 1, \quad P_1 = 0.$$

Nous utiliserons aussi le paramètre $Q_m = P_m - \frac{1}{3}$. Chaque couche étant parfaitement périodique, la fonction $Q(\mathbf{r})$ est un empilement de couches périodiques perpendiculairement à l'axe Oz . En supposant ces atomes ponctuels, $Q(\mathbf{r})$ comprend les masses:

$$NP_m \text{ de coordonnées } 0, 0, \frac{m}{2},$$

$$\frac{N(1-P_m)}{2} \text{ de coordonnées } \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{m}{2} \text{ et } \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{m}{2}.$$

Le domaine D_0 d'intégration dans l'espace réciproque est un cylindre de révolution, centré sur l'origine, de rayon ϱ et de hauteur λ . ϱ et λ sont suffisamment petits pour que 2 domaines D voisins ne se recouvrent pas. x , y et z étant les composantes de \mathbf{r} , $d(\mathbf{r})$ peut s'écrire:

$$d(\mathbf{r}) = d_\varrho(x^2 + y^2) d_\lambda(z).$$

$Q(\mathbf{r})$ étant périodique perpendiculairement à Oz , on a, v étant le volume de la maille,

$$P_a(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{v} d_\lambda(z-n) Q(\mathbf{r}-n\mathbf{c}).$$

La maille de $P_a(\mathbf{r})$ comprend six masses:

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{N}{v} \sum_m P_{2m} d_\lambda(m) \text{ en } 0, 0, 0, \\ m_2 = m_3 &= \frac{N}{v} \sum_m \frac{1-P_{2m}}{2} d_\lambda(m) \text{ en } \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \text{ et } \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0, \\ m_4 &= \frac{N}{v} \sum_m P_{2m+1} d_\lambda\left(\frac{2m+1}{2}\right) \text{ en } 0, 0, \frac{1}{2}, \\ m_5 = m_6 &= \frac{N}{v} \sum_m \frac{1-P_{2m+1}}{2} d_\lambda\left(\frac{2m+1}{2}\right) \\ &\text{en } \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \text{ et } \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

L'intensité intégrée d'une réflexion est donnée par

$$\begin{aligned} I(h, k, l) &= \frac{N}{v} \sum_m \left\{ d_\lambda(m) \left[P_{2m} + (1-P_{2m}) \cos 2\pi \frac{h-k}{3} \right] \right. \\ &\quad \left. + (-1)^l d_\lambda\left(\frac{2m+1}{2}\right) \left[P_{2m+1} + (1-P_{2m+1}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \cos 2\pi \frac{h-k}{3} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Cette relation permet de retrouver des résultats classiques (Guinier, 1956). Si $h-k$ est multiple de 3:

$$I(h, k, l) = \frac{N}{v} \left[1 + (-1)^l \right].$$

L'intensité est indépendante de λ et ϱ ; les réflexions d'indice l pair restent fines, les réflexions d'indice impair n'apparaissent pas quelle que soit la densité des fautes dans le cristal. Si $h-k$ n'est pas multiple de 3, on a, en fonction des paramètres Q_m ,

$$\begin{aligned} I(h, k, l) &= \frac{3N}{2v} \sum_m \left[Q_{2m} d_\lambda(m) \right. \\ &\quad \left. + (-1)^l Q_{2m+1} d_\lambda\left(\frac{2m+1}{2}\right) \right]. \end{aligned}$$

L'intensité ne dépend pas de ϱ : elle est donc localisée le long des parallèles à Oz passant par le noeud du réseau réciproque. Si λ est grand, $d_\lambda(z)$ tend vers 0 sur quelques mailles et les variables Q_{2m} et Q_{2m+1} restent voisines des valeurs initiales, Q_0 et Q_1 , dans le domaine où $d_\lambda(z)$ est différent de zéro:

$$I_i(h, k, l) = \frac{N}{2v} \left[2 - (-1)^l \right].$$

L'intensité intégrée reste constante si le domaine d'intégration est large; tout se passe comme si l'intensité de la réflexion, au lieu d'être localisée au voisinage du noeud du réseau réciproque, était répartie le long de la parallèle à Oz passant par ce noeud. Enfin, si λ tend vers 0, la fonction $d_i(z)/\lambda$ est égale à 1 à l'origine et reste voisine de 1 pour les valeurs de z de plus en plus grandes. A la limite:

$$\begin{aligned} I_0(h, k, l) &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{I(h, k, l)}{\lambda} \\ &= \frac{3N}{2v} \sum \left[Q_{2m} + (-1)^l Q_{2m+1} \right]. \end{aligned}$$

On peut donc calculer directement la largeur intégrale de la réflexion:

$$L = \frac{I_i(h, k, l)}{I_0(h, k, l)} = \frac{2 - (-1)^l}{3 \sum (Q_{2m} + (-1)^l Q_{2m+1})}.$$

Application à la détermination d'une structure dont la symétrie est douteuse

La phase métastable de la bornite, Cu_3FeS_4 (Donnay, Donnay & Kullerud, 1958; Morimoto, 1964; Allais, 1968) présente des diagrammes de diffraction tels que l'on peut faire deux hypothèses sur la maille:

(a) la maille est cubique à faces centrées de paramètre a ;

(b) la maille est rhomboédrique, son axe ternaire est l'une des quatre diagonales de la maille précédente. En conservant les notations relatives à la maille cubique, la maille rhomboédrique dont l'axe ternaire est l'axe $\langle 111 \rangle$ est construite sur les vecteurs $[\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}]$ et $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}]$. Dans cette hypothèse, un 'monocrystal' est une association de domaines dont les axes ternaires ont l'une des quatre directions possibles avec la probabilité $\frac{1}{4}$.

Dans les deux hypothèses, il existe une sous-maille c.f.c. de paramètre $a/2$ qui est celle de l'arrangement des atomes de soufre. Les atomes métalliques sont situés dans les cavités tétraédriques. Nous nous proposons d'étudier le problème suivant: en supposant que l'hypothèse (b) est correcte, que représente le résultat d'une détermination de la structure faite en symétrie cubique?

Définition des fonctions utilisées

$f(\mathbf{r})$ est la densité électronique calculée dans l'hypothèse (a). On pose

$$f(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r}).$$

$g(\mathbf{r})$ est une fonction c.f.c. de paramètre $a/2$, $h(\mathbf{r})$ est une fonction dont les seuls coefficients de Fourier non nuls ont leurs 3 indices impairs. Cette décomposition est possible parce que les coefficients de Fourier de

$f(\mathbf{r})$ sont, dans le cas étudié, ou tous les trois multiples de 4, ou tous les trois de la forme $4n+2$, ou tous les trois impairs.

Soient, $f_i(\mathbf{r})$ ($i=1,2,3,4$) les densités électroniques réelles des quatre types d'individus de l'hypothèse (b): elles se déduisent les unes des autres par des rotations binaires autour des axes de coordonnées. $f_1(\mathbf{r})$ ayant son axe ternaire parallèle à $\langle 111 \rangle$ et \mathbf{t} étant le vecteur de coordonnées $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, on pose:

$$\begin{aligned} 2g_1(\mathbf{r}) &= f_1(\mathbf{r}) + f_1(\mathbf{r} + \mathbf{t}), \\ 2h_1(\mathbf{r}) &= f_1(\mathbf{r}) - f_1(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = -2h_1(\mathbf{r} + \mathbf{t}). \end{aligned}$$

On écrit ainsi les quatre fonctions $f_i(\mathbf{r})$ sous la forme

$$f_i(\mathbf{r}) = g_i(\mathbf{r}) + h_i(\mathbf{r}),$$

$g_i(\mathbf{r})$ étant une fonction c.f.c. de paramètre $a/2$. Nous dirons que les $g_i(\mathbf{r})$ représentent la structure fondamentale et les $h_i(\mathbf{r})$ la surstructure. Par transformation de Fourier, on établit facilement les relations:

$$g_i(\mathbf{r}) * h_j(-\mathbf{r}) = 0 \text{ quels que soient } i \text{ et } j,$$

$$h_i(\mathbf{r}) * h_j(-\mathbf{r}) = 0 \text{ si } i \text{ et } j \text{ sont différents.}$$

Les premières relations montrent que l'on peut étudier séparément les contributions à $P_a(\mathbf{r})$ de la structure fondamentale et de la surstructure et que $h(\mathbf{r})$ et $g(\mathbf{r})$ dépendent séparément des fonctions $h_i(\mathbf{r})$ et $g_i(\mathbf{r})$.

Relations entre $h(\mathbf{r})$ et $h_i(\mathbf{r})$

La maille utilisée, commune à $h(\mathbf{r})$ et $h_i(\mathbf{r})$, est un cube d'arête a . Il y a N mailles dans le cristal étudié et on pose

$$H_i(\mathbf{r}) = h_i(\mathbf{r}) * h_i(-\mathbf{r}).$$

Au voisinage de l'origine

$$Q(\mathbf{r}) = \frac{N}{4} \sum_{i=1}^4 H_i(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Lorsque $|\mathbf{r}|$ augmente, l'évolution de $Q(\mathbf{r})$ dépend de la structure des domaines cohérents. Soit M un point d'un tel domaine \mathcal{A} . En M , la surstructure est représentée par une fonction $h_i(\mathbf{r})$ qui s'étend sans interruption sur un domaine δ_i qui peut-être plus petit que \mathcal{A} . \mathcal{A} est alors une association de domaines de type δ_i . Tant que $|\mathbf{r}|$ est très inférieur aux dimensions des domaines δ_i , l'expression (10) reste valable. Si $|\mathbf{r}|$ est supérieur aux dimensions de δ_i , $Q(\mathbf{r})$ s'écrit

$$Q(\mathbf{r}) = \sum h_i(\mathbf{r}) * h_j(-\mathbf{r}),$$

la sommation étant étendue à toutes les paires de mailles séparées par le vecteur \mathbf{r} . Outre les termes $h_i(\mathbf{r}) * h_i(\mathbf{r})$ correspondant aux paires intérieures à un même domaine δ_i , il apparaît éventuellement des termes $h_i(-\mathbf{r}) * h_j(\mathbf{r})$ correspondant aux paires à cheval sur deux domaines δ_i différents. Ces derniers termes sont nuls; la fonction $Q(\mathbf{r})$ diminue, mais reste proportionnelle à $H_i(\mathbf{r})$:

$$Q(\mathbf{r}) = \frac{N}{4\mu^2} \sum_{i=1}^4 H_i(\mathbf{r}),$$

μ étant un paramètre ($\mu \geq 1$) qui augmente quand $|\mathbf{r}|$ croît. On a donc

$$P_a(\mathbf{r}) = \frac{N}{4\lambda^2} \sum_{i=1}^4 H_i(\mathbf{r}),$$

λ étant supérieur à 1 et d'autant plus grand que les domaines δ_i sont plus petits.

La résolution de l'équation (2) conduit alors à

$$h(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\lambda} \sum_{i=1}^4 h_i(\mathbf{r}).$$

Ainsi, $h(\mathbf{r})$ s'exprime très simplement en fonction de $h_i(\mathbf{r})$: la surstructure vraie est, à un facteur constant près, identique à une composante rhomboédrique de la surstructure calculée en symétrie cubique. Nous allons étudier trois cas particuliers importants.

(a) Si un domaine cohérent Δ contient un seul domaine δ_i , l'expression (9) reste valable partout (aux effets de bord près que nous négligeons). Donc $\lambda=1$.

(b) Si les domaines δ_i sont très petits, mais si les surstructures dans les divers domaines δ_i d'un type donné se déduisent les uns des autres par une translation du réseau de la fonction $h_i(\mathbf{r})$ correspondante, on montre facilement que dès que $|\mathbf{r}|$ est supérieur aux dimensions de δ_i , μ devient et reste égal à 2. Donc $\lambda=2$, si le domaine d'intégration D est large.

Dans ce cas, il n'y a pas seulement un ordre à courte distance. En effet, si les domaines δ_i sont petits, nous avons imposé aux fonctions $h_i(\mathbf{r})$ de même type (mais correspondant à des domaines différents) une condition qui implique une relation d'ordre entre des points éloignés les uns des autres.

(c) Si les domaines δ_i sont petits et totalement indépendants les uns des autres, on a un ordre à courte distance seulement. Outre des termes $h_i(\mathbf{r}) * h_i(-\mathbf{r})$, il apparaît dans $Q(\mathbf{r})$ des termes $h_i(-\mathbf{r}) * h_i(\mathbf{r} + \mathbf{t})$, \mathbf{t} étant le vecteur utilisé dans la relation (9). On montre alors que $Q(\mathbf{r})$ tend rapidement vers 0 et que $P_a(\mathbf{r})$ est nul; λ est très grand et nous vérifions qu'un ordre à courte distance seulement n'apparaît pas dans les réflexions sélectives.

Relation entre $g(\mathbf{r})$ et $g_i(\mathbf{r})$

Le problème est plus difficile à résoudre parce que les diverses fonctions $g_i(\mathbf{r})$ ont exactement le même réseau qui est cubique à faces centrées. Nous allons suivre une démarche analogue à la précédente en décomposant $g_i(\mathbf{r})$ en une composante cubique $c(\mathbf{r})$ et une composante rhomboédrique $t_i(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} 4c(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^4 g_i(\mathbf{r}) \\ t_i(\mathbf{r}) &= g_i(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r}) \\ \sum_{i=1}^4 t_i(\mathbf{r}) &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Au voisinage de l'origine

$$Q(\mathbf{r}) = \sum g_i(\mathbf{r}) * g_i(-\mathbf{r}).$$

Compte tenu de (11), on a

$$Q(\mathbf{r}) = Nc(\mathbf{r}) * c(-\mathbf{r}) + \frac{N}{4} \sum_{i=1}^4 t_i(\mathbf{r}) * t_i(-\mathbf{r}).$$

Quand $|\mathbf{r}|$ augmente, on fait un raisonnement analogue au précédent. Il apparaît des termes $g_i(\mathbf{r}) * g_j(-\mathbf{r})$, donc des termes $t_i(\mathbf{r}) * t_j(-\mathbf{r})$ qui se compensent d'après la relation (11). Finalement, il reste

$$\begin{aligned} Q(\mathbf{r}) &= Nc(\mathbf{r}) * c(-\mathbf{r}) + \frac{N}{4\mu^2} \sum_{i=1}^4 t_i(\mathbf{r}) * t_i(-\mathbf{r}) \quad \mu > 1, \quad P_a(\mathbf{r}) \\ &= Nc(\mathbf{r}) * c(-\mathbf{r}) + \frac{N}{4\lambda^2} \sum_{i=1}^4 t_i(\mathbf{r}) * t_i(-\mathbf{r}). \end{aligned}$$

On vérifie que dans les trois cas particuliers étudiés précédemment, λ prend respectivement les valeurs 1, 2 et 2. $P_a(\mathbf{r})$ a une symétrie cubique et la déconvolution est simple si $t_i(\mathbf{r})=0$. Dans ce cas

$$g(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}).$$

Si $t_i(\mathbf{r})$ n'est pas nul, nous allons voir sur un exemple que la résolution de l'équation (2) ne peut se faire avec une bonne précision.

Supposons que $g_i(\mathbf{r})$ comprend un tétraèdre régulier dont un sommet est occupé par une masse m_1 et les 3 autres par des masses identiques m_0 . Le passage de $g_i(\mathbf{r})$ à $g_j(\mathbf{r})$ correspond à une permutation entre les sommets. $c(\mathbf{r})$ comprend 4 masses $M = (3m_0 + m_1)/4$, $t_i(\mathbf{r})$ comprend une masse $M_1 = 3(m_1 - m_0)/4$ et 3 masses $M_0 = (m_0 - m_1)/4$ situées au sommet du tétraèdre. $P_a(\mathbf{r})/N$ comprend à l'origine une masse $4M^2 + (M_1^2 + 3M_0^2)/\lambda^2$ entourée de 12 masses,

$$M^2 + \frac{M_0(M_0 + M_1)}{2\lambda^2}.$$

Le calcul de $g(\mathbf{r})$ consiste à placer 4 masses m au sommet du tétraèdre, satisfaisant aux relations

$$m^2 = M^2 + \frac{M_1^2 + 3M_0^2}{4\lambda^2} = M^2 + \frac{M_0(M_0 + M_1)}{2\lambda^2}.$$

Ceci n'est possible que si $M_1 - M_0 = 0$.

Il ne peut y avoir un bon accord dans la résolution de l'équation (2) que si M_0 et M_1 sont voisins, c'est-à-dire si $t_i(\mathbf{r})$ est faible. Dans le cas général, $g(\mathbf{r})$ est voisin de $c(\mathbf{r})$, on ne calcule pas $t_i(\mathbf{r})$, mais l'existence d'une composante rhomboédrique $t_i(\mathbf{r})$ importante se traduit par une augmentation du facteur R . Dans le cas particulier étudié, le bon accord entre les facteurs de structure observés et calculés permet de penser que la composante $t_i(\mathbf{r})$ doit être faible.

Conclusions

La densité électronique $f(\mathbf{r})$ d'un cristal parfaitement ordonné est une fonction périodique. La mesure des

intensités intégrées des réflexions de Bragg permet de déterminer le module des coefficients de Fourier de $f(\mathbf{r})$. La détermination de la structure se fait par approximations successives: on cherche une fonction dont les coefficients de Fourier ont même module que ceux de $f(\mathbf{r})$, et cela revient à résoudre l'équation

$$f(\mathbf{r}) * f(-\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}),$$

$P(\mathbf{r})$ étant la fonction de Patterson. Si le cristal n'est pas parfaitement ordonné, on ne peut plus définir les coefficients de Fourier de sa densité électronique. La mesure des intensités intégrées des réflexions sélectives permet de construire la fonction de Patterson apparente, $P_a(\mathbf{r})$; c'est une fonction périodique qui contient toutes les données expérimentales; elle s'identifie à la fonction de Patterson quand le cristal est ordonné; elle peut varier en fonction de la largeur du domaine d'intégration au voisinage de chaque noeud: les domaines d'intégration doivent être assez larges pour que $P_a(\mathbf{r})$ soit indépendante d'une petite variation du volume des domaines d'intégration. Si la structure n'est pas très simple, il faut commencer par la déterminer grossièrement en appliquant les méthodes classiques, c'est-à-dire en résolvant l'équation

$$P_a(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) * f(-\mathbf{r}).$$

La solution trouvée $f(\mathbf{r})$ est périodique et ne représente pas exactement la structure étudiée. Pourtant, elle permet d'obtenir des indications nombreuses sur la structure réelle, et dans les cas, fréquents, où l'ordre est à grande distance, elle représente une structure 'moyenne'. Si l'ordre est à 'moyenne distance', $P_a(\mathbf{r})$ apparaît comme la superposition des fonctions de Patterson des divers types de structure que l'on peut trouver localement dans un domaine ordonné. $f(\mathbf{r})$ peut alors contenir des anomalies (probabilités de présence négatives par exemple) qui interdisent de la considérer comme une 'structure moyenne'. L'interprétation de

ces anomalies permet d'obtenir des indications sur l'état d'ordre réel du cristal. La variation de $P_a(\mathbf{r})$ en fonction des dimensions des domaines d'intégration de l'intensité dans l'espace réciproque permet l'étude de la répartition des fautes dans certains cas: nous avons montré, sur un modèle simple à deux dimensions comment on pouvait rendre compte de certaines extinctions ou de l'élargissement d'un groupe donné de réflexions et nous avons retrouvé certains résultats classiques concernant les fautes d'empilement dans les assemblages hexagonaux compacts. Enfin, nous avons montré comment l'étude de la fonction $P_a(\mathbf{r})$ permettait d'interpréter les résultats d'une détermination de la structure d'un composé qui présente une surstructure et dont la symétrie n'est pas connue avec certitude; en particulier, nous avons établi dans quelle mesure la valeur finale du facteur R était un test de validité de la symétrie du modèle utilisé.

Références

- ALLAIS, G. (1968). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **91**, 600.
 BORIE, G. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 89.
 BORIE, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 280.
 CURIEN, H. (1952). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **75**, 343.
 DEBYE, P. (1914). *Ann. Phys.* **43**, 49.
 DOI, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1456.
 DONNAY, G., DONNAY, J. D. H. & KULLERUD, G. (1958). *Amer. Min.* **43**, 230.
 GUINIER, A. (1956). *Théorie et Technique de la Cristallographie*, p. 548. Paris: Dunod.
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 749.
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953a). *Acta Cryst.* **6**, 318.
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953b). *Acta Cryst.* **6**, 404.
 HUANG, K. (1947). *Proc. Roy. Soc. A* **190**, 102.
 LAVAL, J. (1941). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **64**, 1.
 MORIMOTO, N. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 351.
 WALLER, I. (1928). *Z. Phys.* **51**, 213.
 WARREN, B. E., AVERBACH, B. L. & ROBERT, B. W. (1951). *J. Appl. Phys.* **22**, 1493.

Acta Cryst. (1969). **A25**, 615

The Correction of Measured Integrated Bragg Intensities for Anisotropic Thermal Diffuse Scattering

BY K. D. ROUSE AND M. J. COOPER

Materials Physics Division, A.E.R.E., Harwell, Berkshire, England

(Received 29 January 1969)

The correction of measured integrated Bragg intensities for first-order thermal diffuse scattering was considered in an earlier paper [Cooper & Rouse, *Acta Cryst.* (1968). **A24**, 405] using an approximate method, valid for pseudo-isotropic materials. A method is now derived for the evaluation of the correction for a crystal of any symmetry, allowing for the contributions from first- and second-order scattering for X-rays or neutrons. Allowance for the effects of experimental resolution is also considered.

Introduction

In an earlier paper (Cooper & Rouse, 1968) we have considered the correction of measured integrated Bragg

intensities for first-order thermal diffuse scattering (TDS) in the isotropic approximation. It was assumed that the TDS contribution to the integrated intensity can be averaged over a sphere before integration over