

Differentiating with respect to u_h , keeping everything else constant,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_P &= -\frac{\cos\varphi \sin\varphi}{2} \left(\frac{\sqrt{3-\omega}}{\sin\varphi} + \frac{2}{\cos\varphi} \right) \frac{u_h}{l_2} \\ &= -1.3 \frac{u_h}{l_2} = -0.7. \end{aligned} \quad (25)$$

Hence, from (23),

$$\varphi = 0.65 |\Delta\varphi_P|. \quad (26)$$

This may be compared with the relation between the static azimuthal tilt ω and $\Delta\varphi_M$, from (15)

$$\Delta\omega = 0.33 \Delta\varphi_M. \quad (27)$$

We thus find that the static deformation of φ produced by a given azimuthal tilt is about twice the instantaneous deformation produced by an oscillation amplitude of the same magnitude.

Acta Cryst. (1970), A 26, 244

Désordre Linéaire dans les Cristaux (cas du Silicium, du Quartz, et des Pérovskites Ferroélectriques)

PAR R. COMÈS, M. LAMBERT ET A. GUINIER

Service de Physique des Solides, Faculté des Sciences, 91-Orsay, France*

(Reçu le 2 Octobre 1969)

Many crystals produce a diffuse scattering of X-rays which is localized in a series of replanes. It is shown that the corresponding linear disorder in the crystal may have various origins. In silicon, the scattering is due to thermal vibrations and is well explained by the elastic properties of the crystal. In neutron irradiated quartz the radiation damage is responsible for the major part of the scattering. The case of BaTiO₃ and KNbO₃ is discussed in detail. A linear disorder is proposed which accounts better for the different distributions of the scattering in the 4 allotropic phases than the alternative explanation of the soft mode. In spite of some neutron inelastic scattering results it is not yet possible to distinguish between static and dynamic disorder.

Le désordre linéaire

Quand un cristal produit une diffusion cohérente de rayons X en dehors des directions de diffraction, celle-ci est nécessairement due à un défaut de périodicité du cristal. Si le désordre est très irrégulier, le rayonnement diffusé est réparti assez uniformément dans toutes les directions de l'espace et, en conséquence, cette diffusion est faible partout, donc difficile à détecter et à caractériser: en fait, elle a grande chance de rester inaperçue à moins que l'expérimentateur ait eu une raison spéciale de la rechercher. Par contre, si la diffusion est concentrée en d'étroites régions du diagramme, elle devient observable. Il n'est donc pas étonnant que ce soient de

tels cas qui aient été signalés. C'est l'un de ces cas, qui a fait l'objet de nombreuses publications depuis plusieurs années et présente un intérêt assez général, que nous allons étudier ici.

Remarquons que le diagramme photographique est presque indispensable pour l'observation globale de la répartition de diffusions dont on ne connaît pas, *a priori*, la nature. Or, les générateurs de rayons X monochromatisés équipés de chambres photographiques sont rares, tandis que tout appareil de diffraction électronique permet d'observer de telles diffusions. Aussi est-il naturel que les phénomènes dont nous allons parler aient été mis en évidence avec les électrons plutôt qu'avec les rayons X. D'autre part les rayons X exigent un échantillon sous forme de cristal unique de dimensions bien plus considérables que les électrons,

References

- ABRAHAM, S. C., LEVINSTEIN, H. J. & REDDY, J. M. (1966). *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1019.
 CHERIN, P., HAMILTON, W. C. & POST, B. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 455.
 CHESSIN, H., HAMILTON, W. C. & POST, B. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 689.
 CROMER, D. T., KAY, M. I. & LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 182.
 GELLER, S. & BALA, V. B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1019.
 HEPWORTH, M. A., JACK, K. H., PEACOCK, R. D. & WESTLAND, G. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 63.
 JACK, K. H. & GUTMAN, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 246.
 MEGAW, H. D. (1968a). *Acta Cryst.* A **24**, 583.
 MEGAW, H. D. (1968b). *Acta Cryst.* A **24**, 589.
 RANGO, C. DE, TSOUCARIS, G. & ZELWER, G. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 590.
 SASS, R. L., VIDALE, R. & DONOHUE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 567.
 SMITH, D. K., MAJUMDAR, A. & ORDWAY, F. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 787.

* Laboratoire associé au C.N.R.S.

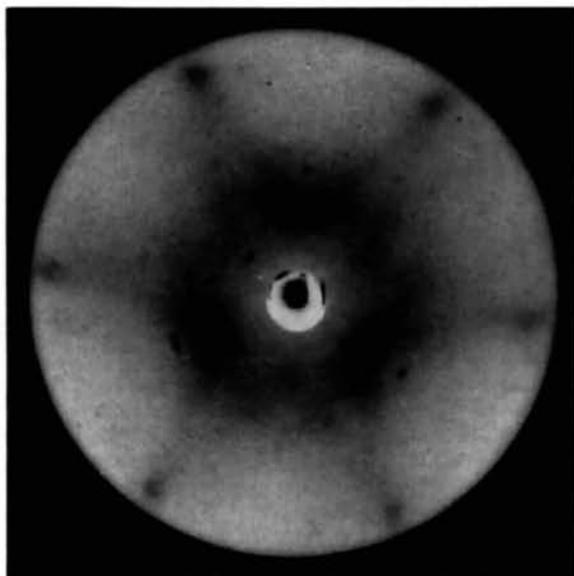


Fig. 1. Diagramme d'un monocrystal de silicium (un axe 111 parallèle au faisceau incident, $\lambda = \text{Cu } K\alpha$). Les trainées correspondent aux plans $\{110\}$ du réseau réciproque.

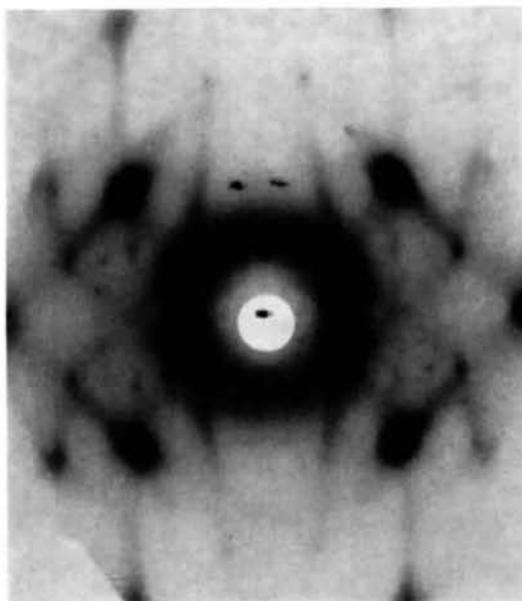


Fig. 3. Diagramme d'un cristal de quartz irradié à $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² (axe c vertical, axe a parallèle au faisceau incident, $\lambda = \text{Cu}, K\alpha$ exposition 15 heures). A l'anneau de diffusion correspondant à l'amorphisation partielle s'ajoute des trainées, celles qui sont sensiblement verticales correspondent aux plans $\{100\}$ et celles qui sont en diagonale aux plans $\{101\}$.

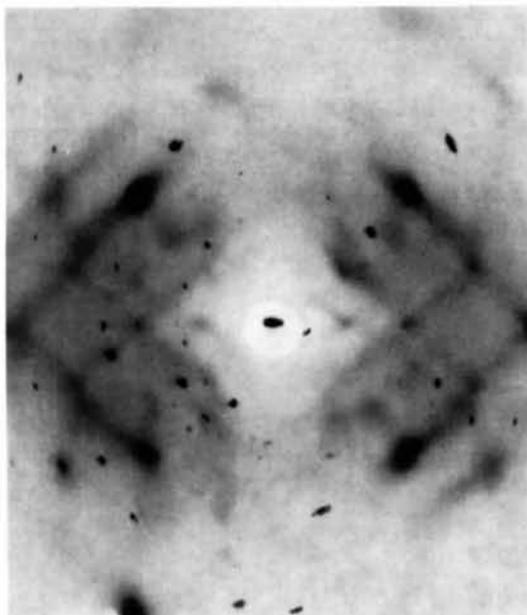


Fig. 4. Diagramme d'un cristal de quartz non irradié dans la même orientation que celui de la Fig. 3 (exposition 48 heures).

donc plus difficile quelquefois à préparer. Mais il n'y a aucune divergence fondamentale entre les deux méthodes.

On sait que les modulations dans l'espace de l'intensité diffusée sont fonction de la corrélation entre les désordres existant dans les diverses mailles du cristal. Le résultat de la théorie générale que nous utiliserons principalement est le suivant: quand la déviation d'une maille par rapport à la maille moyenne est identique dans toutes celles d'une rangée (\mathbf{u}) du réseau cristallin, la diffusion est concentrée dans les plans réticulaires (π) du réseau réciproque normaux à cette rangée (\mathbf{u}). En d'autres termes, on peut dire que, malgré le désordre, une périodicité linéaire rigoureuse est conservée sur (\mathbf{u}). Or, l'espace réciproque de ce réseau linéaire est constitué par la famille des plans (π). Quand, dans le cristal parfait les rangées (\mathbf{u}) sont disposées régulièrement, les interférences détruisent toute intensité dans les plans (π) sauf aux noeuds du réseau réciproque [évidemment situés sur les plans (π)]. Par contre, quand les rangées (\mathbf{u}) sont déplacées légèrement et de façon irrégulière dans un cristal imparfait, c'est-à-dire dans le cas du 'désordre linéaire', les interférences ne sont plus totalement destructives et il subsiste une diffusion distribuée sur les plans (π) de l'espace réciproque. La figure de diffraction est définie par les cercles d'intersection de ces plans (π) avec la sphère d'Ewald. On observe donc sur le film un système de lignes qui sont la projection de ces petits cercles. Ces lignes passent par les taches de Bragg quand elles se produisent puisque tout noeud du réseau réciproque moyen se trouve dans un des plans (π).

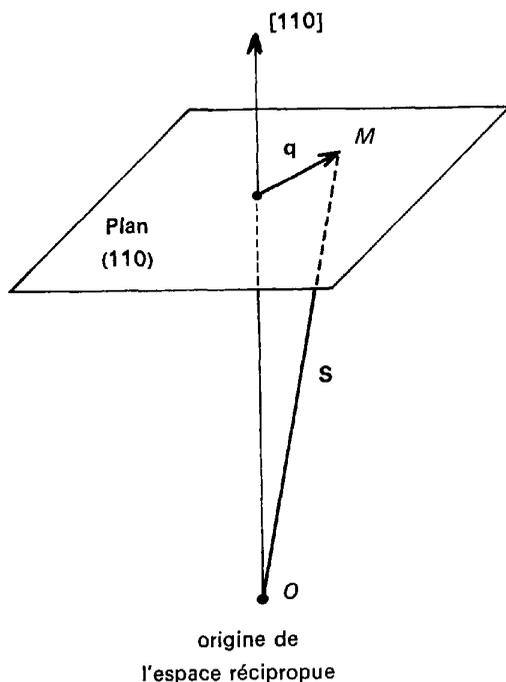


Fig. 2. Les vecteurs \mathbf{s} et \mathbf{q} dans l'espace réciproque.

La caractéristique des diagrammes des cristaux à désordre linéaire, est donc de présenter des lignes diffuses (streaks) joignant les taches de Bragg. Honjo, Kodera & Kitamura (1964) ont fait un catalogue des cristaux pour lesquels ce phénomène a été observé. Ils sont fort divers: Si, Al, LiF, NaCl, BaTiO₃, urée, glace, etc. Ces auteurs ont recherché une cause commune à ces diffusions et ils pensent que le phénomène est lié aux particularités de l'agitation thermique des atomes provenant de l'anisotropie des propriétés élastiques du cristal. Certes c'est une cause très générale de l'apparition des effets de désordre linéaire. Mais nous pensons que des faits physiques d'autre nature peuvent également produire des diffusions du même type. En particulier, nous voudrions montrer qu'il n'est pas certain que l'on puisse rapprocher, comme le fait Honjo, le cas des pérovskites (de type BaTiO₃) du cas du silicium ou du NaCl. Nous allons établir les différences existant entre les phénomènes observés sur le cristal de silicium d'une part et sur les pérovskites comme BaTiO₃ et KNbO₃ d'autre part. Nous étudierons aussi un cas non cité par Honjo et coll. (1964): le quartz irradié aux neutrons.

Trainées diffuses du silicium

Les trainées de diffusion produites par le silicium ont été observées aussi bien avec les électrons que les rayons X. Tous les diagrammes s'interprètent bien par l'existence de plans de diffusion dans l'espace réciproque qui sont ici les plans d'indices $\{110\}$. L'intensité varie peu le long d'une trainée sauf au voisinage des noeuds où la diffusion devient plus intense. Les trainées ont une certaine largeur, c'est-à-dire que l'intensité de diffusion a son maximum dans chacun des plans $\{110\}$ et ne décroît pas brutalement quand on s'éloigne de ce plan; la largeur à mi-intensité du domaine de diffusion est de l'ordre de $1/5$ de la distance entre plans $\{110\}$ (Fig. 1).

Le silicium est un cristal dont la pureté est très grande et dont la perfection géométrique est prouvée par les succès de la théorie dynamique. Quand le silicium contient des dislocations, le nombre des atomes déplacés est en valeur relative tout à fait négligeable: d'ailleurs, les trainées sont indépendantes de l'existence de plus ou moins de dislocations dans le silicium. Ainsi, dans ce cas, la seule imperfection cristalline qui puisse être responsable de la diffusion observée, est l'agitation thermique des atomes. Ceci est vérifié par l'expérience cruciale suivante: l'intensité du diagramme de diffusion croît environ proportionnellement à la température, sans que la répartition des diffusions se déforme.

Rappelons les bases de la théorie de la diffusion d'origine thermique. En un point M de l'espace réciproque, interviennent seulement, au premier ordre, les ondes élastiques dont le vecteur d'onde \mathbf{q} joint ce point au noeud le plus proche du réseau réciproque. L'intensité diffusée par une onde est proportionnelle à $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{a})^2$ (\mathbf{s} est le vecteur de diffusion et \mathbf{a} l'amplitude de la vi-

bration), donc elle dépend à la fois de l'amplitude et de la direction de polarisation du phonon. Quand le point M se trouve sur un plan $\{110\}$ et pas trop éloigné de l'axe $[110]$ du réseau réciproque, la Fig. 2 montre que le vecteur \mathbf{q} fait avec \mathbf{s} un angle voisin de 90° . Ce sont donc des ondes transversales transportant des vibrations parallèles à $[110]$ qui seront prépondérantes dans les diffusions concentrées dans les plans $\{110\}$. L'amplitude de chaque onde est à une température donnée inversement proportionnelle à sa fréquence ν puisque l'énergie – la même pour toute onde – est proportionnelle au produit $a^2\nu^2$. Ainsi les points où la diffusion est forte correspondent à des ondes de basse fréquence. Un maximum de diffusion dans les plans $\{110\}$ correspond à l'existence d'un minimum de fréquence (donc de la vitesse de propagation) pour les ondes transversales à vibration parallèle à la direction $[110]$. Alors une chaîne d'atomes parallèle à $[110]$ vibre en phase et la faible valeur de la vitesse de propagation vient de ce que les forces d'interaction entre chaînes sont faibles, bien plus petites que les forces qui unissent les atomes le long de la chaîne.

On peut préciser ces considérations jusqu'ici qualitatives. Les vibrations dans le silicium ont été étudiées d'une part théoriquement (on a proposé une matrice dynamique de Fourier, qui détermine les fréquences et directions de vibrations pour les ondes pilotées par un vecteur d'onde \mathbf{q} donné) et, d'autre part, expérimentalement par la mesure absolue de l'intensité diffusée au voisinage des noeuds sur certains axes choisis pour isoler l'un ou l'autre type d'onde (Corbeau, 1964). L'accord entre l'expérience et la théorie est assez satisfaisant. Partant donc de la matrice dynamique, on peut par le calcul définir en tout point de l'espace réciproque les ondes intervenant dans les diffusions et, de là, prévoir le diagramme de diffusion loin des noeuds. C'est ce qu'a fait Bonifačić (1969): il a ainsi montré qu'on prévoit des maximums de diffusion dans les plans $\{110\}$, comme on l'observe expérimentalement. Bonifačić a, pour des points particuliers de l'espace réciproque, mesuré l'intensité diffusée au compteur et a trouvé des nombres en bon accord avec la théorie, l'accord étant sensiblement aussi bon que pour la diffusion près des noeuds due aux ondes acoustiques de faible vecteur d'onde. Un résultat important du calcul, comme de l'expérience, est que les trainées de diffusion thermique sont larges et à limites floues. Il est assez peu vraisemblable que les équations de la dynamique des cristaux puissent donner des minimums aigus de la fréquence des ondes, ce qui demanderait que celle-ci varie très rapidement quand l'angle du vecteur \mathbf{q} avec un plan $\{110\}$ n'est plus nul.

Ainsi, pour les cristaux, de très bonne pureté et de très bonne qualité comme le silicium, les trainées de diffusion sont sans aucun doute la conséquence de l'anisotropie de propriétés élastiques, et c'est aussi le cas des métaux ou des halogénures alcalins. Les caractéristiques générales de ce type de diagramme sont que les domaines plans de diffusion ont une largeur notable

par rapport à l'intervalle des plans de la famille et que l'intensité de diffusion est, en gros, proportionnelle à la température. Le caractère de désordre linéaire de la diffusion vient de ce que des chaînes d'atomes liés très rigidement vibrent parallèlement à elles-mêmes, ce qui conserve la périodicité le long de la chaîne et l'altère dans les autres directions.

Il semble donc que le phénomène n'a pas en lui-même un grand intérêt parce que, même si on mesure très complètement les répartitions de l'intensité diffusée, on ne peut pas en déduire des résultats nouveaux sur la dynamique du cristal. Les difficultés d'analyse de l'expérience sont dues à ce que, dès que le cristal contient plusieurs atomes par maille, il n'est pas possible de séparer les nombreuses ondes qui ajoutent leurs effets pour provoquer une diffusion en un point donné de l'espace réciproque.

Les trainées diffuses du quartz

(a) Le quartz irradié aux neutrons rapides

Il est certain que la plupart des diffusions du type 'désordre linéaire' sont dues aux ondes élastiques telles qu'elles sont prévues dans un milieu périodique. D'ailleurs c'est la seule cause possible s'il n'y a pas ou très peu de défauts dans le cristal et surtout si l'on vérifie que l'intensité diffusée est proportionnelle à la température. Mais on observe pour certains cristaux que les diffusions n'obéissent pas à cette loi, et d'autre part on sait qu'il peut y exister des défauts affectant un nombre relativement important d'atomes; alors des modèles de défauts linéaires *statiques* peuvent expliquer de façon satisfaisante les diffusions observées.

Tel est le cas du quartz irradié par une forte dose de neutrons rapides (Comès, Lambert & Guinier, 1966). Pour une dose de 5.10^{19} n/cm² la transformation du quartz en silice amorphe n'est que partielle, en ce sens qu'il comporte des régions amorphes au sein d'une phase cristalline ayant subi un fort dommage. Le diagramme de cette phase comporte des trainées de diffusion assez larges dans les plans $\{100\}$ et $\{101\}$ du réseau réciproque (Fig. 3). Ces diffusions s'observent avec la même intensité à la température de l'azote liquide et à la température ordinaire. L'effet ne peut donc pas être dû à l'agitation thermique: d'ailleurs il se produit quand on a introduit, par bombardement de neutrons, des défauts dans le quartz.

Une interprétation du désordre responsable est suggérée par le fait que des diffusions analogues ont été observées dans du quartz naturel au voisinage de la température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ (Arnold, 1965). Dans la structure β , stable à haute température, la symétrie est sénnaire sans qu'il soit encore établi définitivement s'il s'agit d'une phase ordonnée (Young, 1965) ou d'une phase désordonnée faisant intervenir les sites de symétrie inférieure de la phase basse température (Arnold, 1962). Au dessous de 570°C en effet la symétrie devient ternaire et d'une structure β , on peut passer à deux structures α : on passe de l'une α_1 à l'autre α_2 par une

rotation de 180° autour de l'axe c (macle du dauphiné).

Dans un cristal de quartz α à température ordinaire, disons sous la forme α_1 , nous admettrons que le choc des neutrons peut avoir fait basculer un tétraèdre dans l'autre forme stable α_2 . Ainsi le désordre provoqué par les neutrons serait dû à l'inclusion de mailles α_2 dans le quartz α_1 . L'expérience nous montre que les mailles α_2 ne sont pas distribuées au hasard mais se regroupent en chaînes dirigées suivant les axes $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 101 \rangle$. Des essais de calculs de déplacements d'atomes ont été faits pour rendre compte quantitativement des diffusions observées: les résultats obtenus jusqu'ici sont encourageants mais loin d'être définitifs.

Ainsi s'expliquerait le désordre de type linéaire qui est observé dans le quartz irradié.

(b) *Le quartz naturel*

Il est intéressant de signaler que le quartz naturel non irradié donne des traînées de diffusion analogues mais d'intensité beaucoup plus faible. Peu visibles dans les plans $\{100\}$, elles apparaissent surtout dans les plans $\{101\}$ avec une intensité qui est 4 fois moindre que celle donnée par un cristal irradié à 5.10^{19} n/cm² (Fig. 4). Ces diffusions sont certainement à rapprocher de celles observées par Arnold (1965) au voisinage de la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$. D'après Arnold, ces diffusions (au moins dans la phase β) ne peuvent être expliquées à partir de la matrice dynamique et ne peuvent donc provenir de vibrations acoustiques, contrairement à ce qui a été trouvé dans le silicium. Deux explications sont alors possibles:

(1) On admet, avec Arnold (1962), que la phase β est désordonnée, c'est-à-dire que chaque atome a deux positions possibles d'équilibre qui sont les sites α_1 et α_2 qui sont occupés avec la même probabilité: la symétrie de la phase β n'est que macroscopique. Dans ce cas les diffusions observées dans la phase β peuvent provenir d'un ordre local le long des rangées $\langle 100 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$. La phase stable à basse température est ordonnée, par exemple de forme α_1 , mais il pourrait subsister un petit nombre de rangées dans lesquelles les atomes occupent

les sites de l'autre forme α_2 . Le désordre serait semblable à celui qui règne dans le cristal irradié mais le volume désordonné serait bien plus faible, ce qui expliquerait la moindre intensité des diffusions. Zachariasen (1965) a d'ailleurs envisagé aussi l'existence de micromacles du dauphiné dans le quartz naturel sans macles macroscopiques.

(2) On admet, avec Young (1965), que la phase β est ordonnée, c'est à dire que les atomes n'ont qu'une position d'équilibre, les tétraèdres SiO_4 sont réguliers et chaque maille a la symétrie de la phase. Dans ce cas, pour expliquer les diffusions anormales, il faut faire appel à un mode optique de vibration de très basse fréquence (soft mode) que Axe & Shirane (1969) pense avoir mis en évidence à partir de la diffusion des neutrons. Si l'on admet que ces diffusions sont d'origine thermique, il y aurait dans le quartz naturel des vibrations à grande amplitude de chaînes rigides d'atomes parallèles à $\langle 100 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$. Ces mouvements seraient l'indice de fortes interactions le long de ces chaînes, ce qui explique la corrélation entre les déplacements d'atomes que nous avons constatée dans le quartz irradié.

Cet exemple montre que des diffusions dont la répartition est assez semblable à celle du silicium ont probablement une origine bien plus complexe.

Désordre linéaire dans les pérovskites (KNbO_3 et BaTiO_3)

Les diffusions dans BaTiO_3 ont d'abord été signalées par Honjo et coll. (1964), et attribuées à des modes de vibration de basse fréquence (Harada, Watanabe, Kodera & Honjo, 1965; Harada & Honjo, 1967); il était en effet tentant de faire un rapprochement avec la théorie de Cochran (1960, 1961) de la ferroélectricité (soft modes). Nous avons étudié en détail, avec les rayons X, ce type de diffusion et nous sommes arrivés à une explication différente: il y aurait dans les pérovskites des défauts de périodicité inhérents à leur structure. Nous allons d'abord donner les résultats expérimentaux obtenus et l'interprétation que nous en avons donnée avant de discuter leur relation possible avec la théorie de Cochran.

Nous partons, du fait de l'existence des 4 formes cristallines de symétrie décroissante, cubique, tétragonale, orthorhombique, rhomboédrique, dont on retrouve la succession dans l'échelle des températures, dans une série de pérovskites, de type BaTiO_3 . Notre étude a porté principalement sur KNbO_3 , simplement parce que le cristal était plus facile à étudier aux rayons X à cause notamment de sa moindre absorption.

Considérons la maille idéale cubique de la pérovskite (Fig. 5). Pour le niobate de potassium, le niobium peut être considéré, en une assez grossière approximation, comme seul dans la maille à cause de son facteur de diffusion élevé par rapport à O et K. Cette maille cubique est très légèrement déformée dans les formes de moindre symétrie, mais nous garderons comme

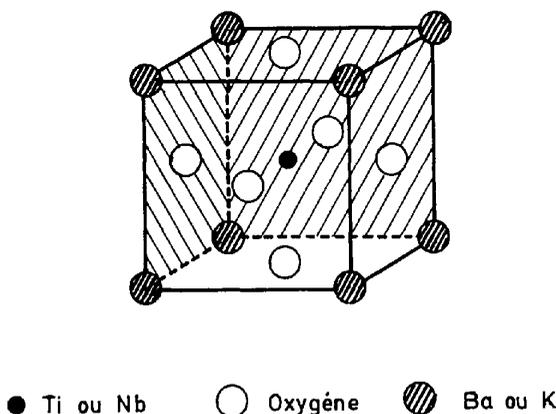


Fig. 5. La structure pérovskite idéale.

repères dans toute forme les axes de la maille cubique ou pseudo-cubique.

Les diagrammes de KNbO_3 sont un bel exemple de désordre linéaire. Les diffusions sont très étroitement localisées dans les plans $\{100\}$ du réseau réciproque et sont d'une intensité rarement observée (voir Fig. 6); les lignes sont continues sur tout le diagramme et d'un noircissement à peu près constant. Un fait particulier est la finesse des trainées: les domaines de diffusion sont assez minces pour que, même si le plan $\{100\}$ rencontre la sphère d'Ewald sous une incidence faible, les trainées restent perceptibles. Ainsi on voit, sur la Fig. 6(a), deux cercles intersection de la sphère avec les plans $\{100\}$ normaux au rayon incident. Honjo et coll. (1964) avaient remarqué qu'ils n'avaient pas observé des trainées dans ces circonstances. Mais cela était valable pour les trainées de silicium (d'origine thermique) bien plus larges que celles des pérovskites.

Dans le cas de BaTiO_3 , où les trainées $\{100\}$ sont moins intenses, de longs temps d'exposition sont nécessaires pour les faire apparaître: on voit alors d'autres trainées dans les plans $\{111\}$ larges et diffuses qui ont tout à fait l'apparence de trainées d'agitation thermique; on vérifie d'ailleurs que leur intensité est proportionnelle à T .

Par contre, les trainées $\{100\}$ ont un comportement bien différent avec la température, leur existence et leur intensité dépendent de la nature de la phase, elles subissent de brusques variations aux points de transition et ne changent pas sensiblement dans le domaine de stabilité de chaque phase (Fig. 7).

Dans la *phase cubique*, il y a 3 séries de plans de diffusion normaux aux 3 axes cubiques [Fig. 6(a)]. Dans la *phase tétragonale*, il y en a 2 seulement; il n'y a pas de diffusion dans les plans normaux à c [Fig. 6(b)]. Dans la *phase orthorhombique*, il n'y a qu'un plan de diffusion [Fig. 6(c)], le plan (010) contenant la direction de polarisation spontanée [101]. Enfin, il n'y a pas de diffusion dans la *phase rhomboédrique*. Seule cette phase donne un diagramme de cristal normal [Fig. 6(d)].

Tous ces faits sont bien différents des caractères d'une diffusion d'origine thermique; aussi avons nous recherché s'ils pouvaient s'expliquer par un désordre du cristal. Le modèle que nous proposons a un double rôle: il fournit une explication des diffusions et, de plus, il rend compte de la géométrie des différentes phases de pérovskites.

Généralement, on part de la maille simple de la phase cubique représentée sur la Fig. 5 et on déplace les atomes de leurs positions spéciales pour rendre compte de la symétrie moindre des mailles des autres phases ainsi que du moment dipolaire de la polarisation spontanée. Nous ferons une hypothèse différente. *La position d'équilibre de l'atome Nb (ou Ti) n'est pas le centre de la maille, mais elle est légèrement déplacée le long d'une des diagonales du cube.* Il y a donc 8 sites équivalents possibles. Si les atomes Nb sont également répartis sur les 8 positions, les mailles individuelles sont différentes, ce qui peut provoquer des légères

déformations locales, mais dans l'ensemble le réseau moyen a la symétrie cubique [Fig. 8(c)]. S'ils sont répartis sur 4 sites voisins, la position moyenne est déplacée le long d'un axe $[001]$, la maille moyenne acquiert la symétrie tétragonale [Fig. 8(b)] et il y a 3 domaines correspondant aux directions possibles de l'axe c suivant un des trois axes du cube primitif. Quand on ne se laisse plus le choix qu'entre 2 sites voisins, la position moyenne est déplacée suivant une diagonale de face, la symétrie de la base devient celle d'un losange [Fig. 8(a)]: la maille est donc orthorhombique. Enfin, si dans toutes les mailles l'atome est déplacé suivant la même diagonale, la symétrie de la maille, comme de l'ensemble du cristal, est rhomboédrique, et on retrouve la structure de la phase basse température telle qu'elle a été déterminée par Kay & Vousden (1949). Nous n'avons considéré que le déplacement de l'atome du centre de la maille: en réalité, ce déplacement et la symétrie moyenne de la maille entraînent des réarrangements légers des autres atomes: c'est ce qui détermine la valeur des mailles des diverses phases.

D'après ce modèle, les diverses mailles du cristal ont des structures différentes, sauf dans la phase rhomboédrique. Donc, sauf dans cette phase, il y a désordre et, par conséquent, diffusion hors des directions de réflexion de Bragg. Nous expliquons un premier fait expérimental, à savoir que les diffusions s'observent dans les diverses phases de pérovskites, sauf *dans la phase rhomboédrique* (stable à basse température) et en outre on comprend que les diffusions varient aux points de transition entre phases, puisque la nature du désordre change de l'une à l'autre.

Nous avons seulement défini les sites que l'atome Nb peut occuper dans une phase donnée, mais nous n'avons rien prévu *a priori* sur la corrélation entre les déplacements atomiques dans deux mailles données en fonction de leurs positions relatives, car ce n'était pas nécessaire en ce qui concerne la symétrie macroscopique. Par contre, la nature des diffusions observées nous impose d'admettre qu'il existe une *forte corréla-*

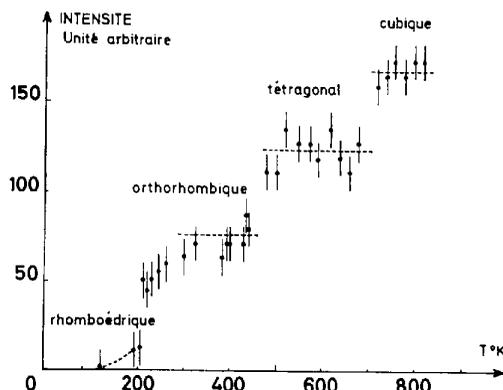
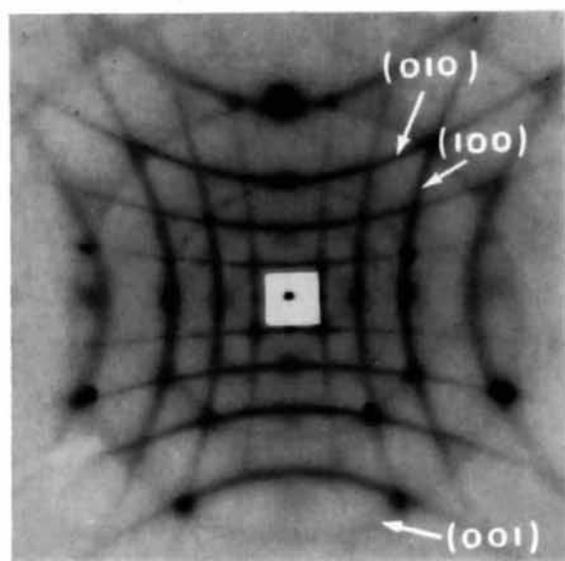
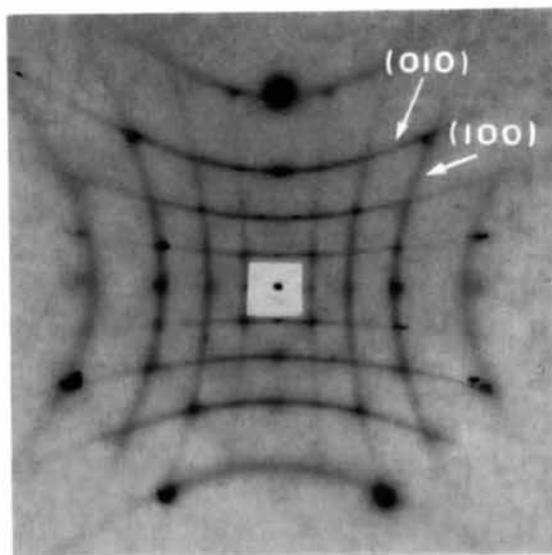


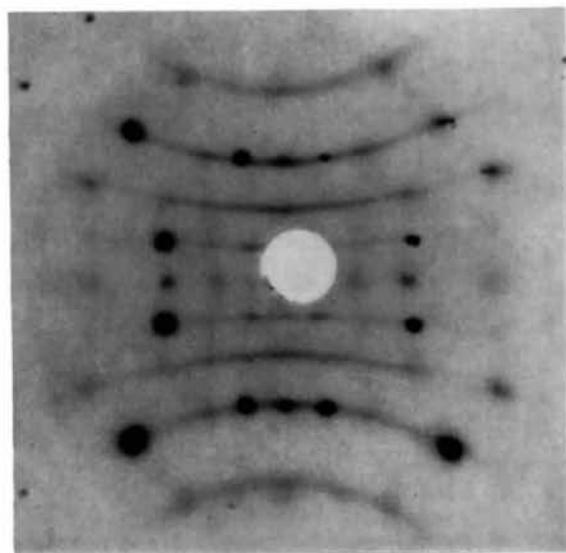
Fig. 7. Variation en fonction de la température de l'intensité diffusée dans la famille de plans (010) au point réciproque $H=0, K=2, L=0,75$. Cette famille de plans est celle qui est présente dans les 3 phases de symétrie supérieure.



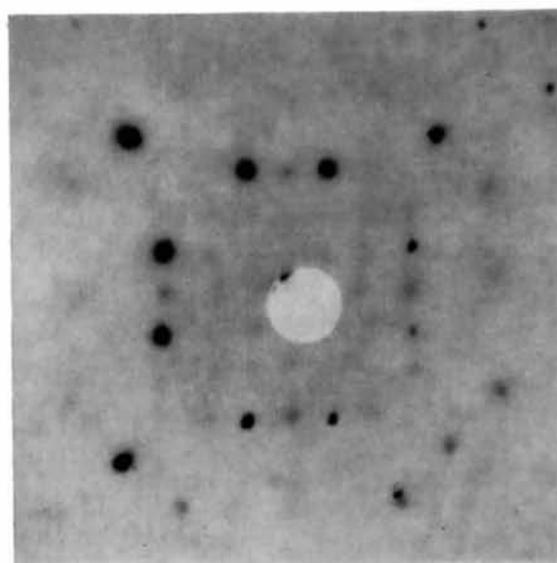
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Diagrammes de diffusions obtenus avec KNbO_3 (axe b vertical, axe c presque parallèle au faisceau incident, $\lambda = \text{Mo K}\alpha$, exposition 2 heures). (a) Phase cubique: $T = 500^\circ\text{C}$. On observe des diffusions dans les trois famille de plans $\{100\}$; la légère désorientation de l'axe c par rapport au faisceau incident permet de s'assurer que les anneaux observés ne sont pas dus à une poudre parasite. (b) Phase tétragonale: $T = 250^\circ\text{C}$ [même cristal qu'en (a)]. La famille de plan (001) a disparue, les deux familles (100) et (010) subsistent. (c) Phase orthorhombique: $T = -56^\circ\text{C}$. Il ne subsiste qu'une seule famille de plans de diffusion: les plans (010). (d) Phase rhomboédrique: Il s'agit du même cristal que (c) et à la même température (grâce à l'hystérésis thermique de la transition orthorhombique \leftrightarrow rhomboédrique).

tion suivant les axes $\langle 100 \rangle$ puisque les diffusions sont étroitement localisées dans les plans $\{100\}$: le long d'un axe $\langle 100 \rangle$ on trouve des chaînes de mailles ayant la même structure.

Précisons ce point essentiel dans le cas de la phase orthorhombique et en ne considérant que le déplacement de l'atome central. Soit un domaine constitué par $N_1 N_2 N_3$ mailles le long de $[100]$, $[010]$ et $[001]$. L'atome central est déplacé soit en (1) soit en (2), c'est-à-dire de $\pm \Delta y$ à partir de la position moyenne M [Fig. 8(a)].

En projection sur le plan (010), l'ordre du cristal est parfait et dans le domaine nous admettrons qu'il y a parfaite corrélation entre les situations des mailles suivant $[010]$; cela signifie que dans les N_2 mailles d'une chaîne verticale [Fig. 9(a)], les atomes sont tous déplacés vers le haut [chaîne(+)] ou tous vers le bas [chaîne(-)]. Il n'y a aucun ordre entre les chaînes (+) et les

chaînes (-) qui sont mélangées en proportions égales au hasard aux noeuds du réseau plan dans le plan (010). La valeur absolue de l'amplitude diffusée par N_2 atomes de facteur de diffusion f disposés en réseau linéaire de période \mathbf{b} est: $f \frac{\sin N_2 \pi s \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi s \cdot \mathbf{b}}$ et les phases relatives de la chaîne (+) et de la chaîne (-) sont $(-2\pi s \cdot \Delta y)$ et $(2\pi s \cdot \Delta y)$. Nous pouvons donc prendre comme facteur de structure des chaînes respectivement:

$$F_+ = f \exp(-2i\pi s \cdot \Delta y)$$

$$F_- = f \exp(+2i\pi s \cdot \Delta y)$$

Comme les chaînes (+) et (-) sont disposées au hasard aux ($N_1 N_3$) noeuds d'un réseau plan régulier, l'intensité diffusée par l'ensemble est donnée par le théorème de Laue (Guinier, 1963):

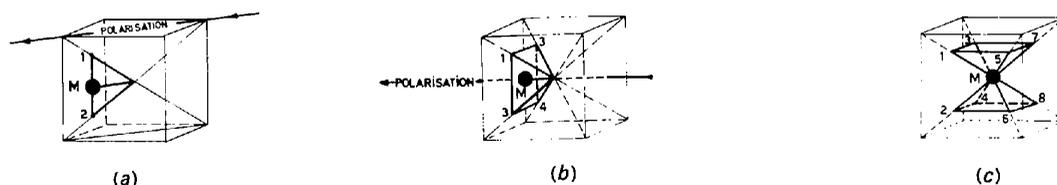


Fig. 8. Position moyenne M de l'atome central de la maille (Nb ou Ti) et positions réelles (déplacements $\langle 111 \rangle$ compatibles avec la symétrie de la phase). (a) Phase orthorhombique. (b) Phase tétragonale. (c) Phase cubique.

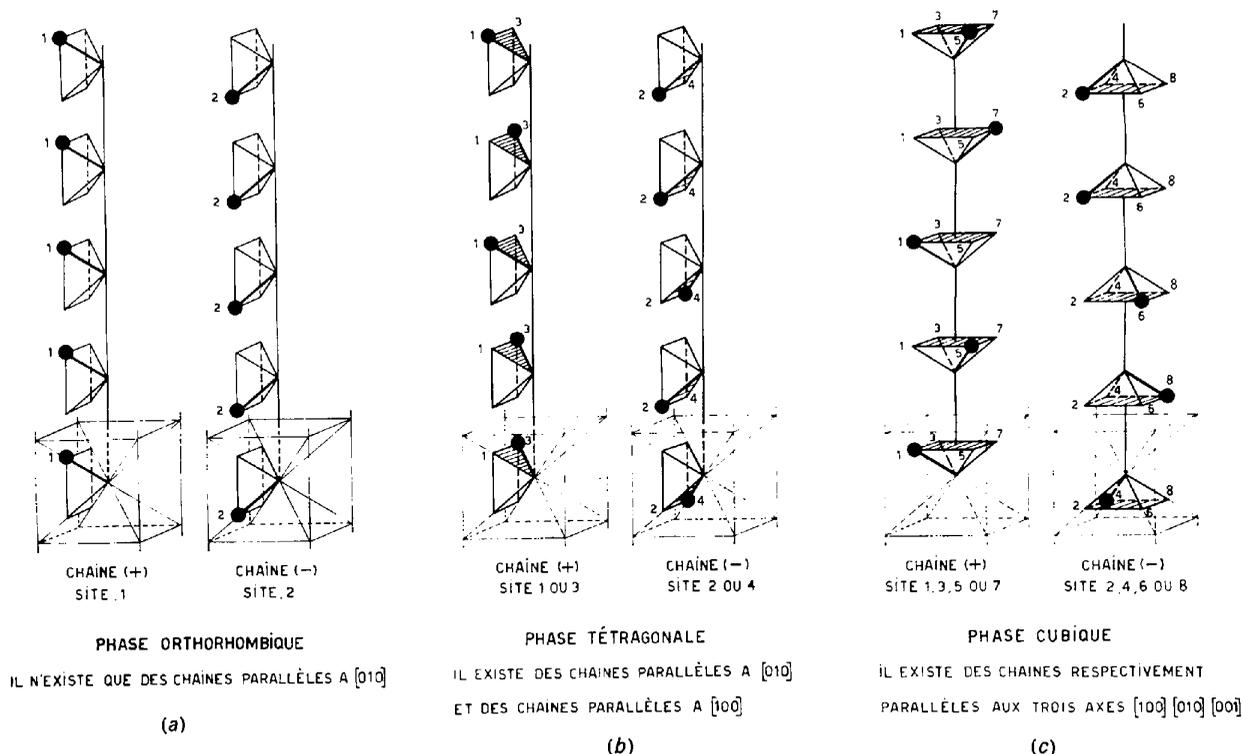


Fig. 9. Structure des chaînes de corrélation dans les 3 phases de symétrie supérieure. (a) Phase orthorhombique. (b) Phase tétragonale. (c) Phase cubique.

$$I = N_1 N_3 \frac{\sin^2 N_2 \pi s \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 \pi s \cdot \mathbf{b}} (|\bar{F}|^2 - |\bar{F}'|^2)$$

or $\bar{F} = \frac{1}{2}(F_+ + F_-)$ et $|\bar{F}|^2 = F_+ F_-$

$$\text{d'où } I = N_1 N_3 \frac{\sin^2 N_2 \pi s \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 \pi s \cdot \mathbf{b}} \left[\frac{1}{2i} (F_+ - F_-) \right]^2, \quad (1)$$

$$I = N_1 N_3 \frac{\sin^2 N_2 \pi s \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 \pi s \cdot \mathbf{b}} \sin^2 2\pi s \cdot \Delta y. \quad (2)$$

De cette expression, nous tirons les conséquences suivantes:

(1) L'intensité est nulle sauf si $(s \cdot \mathbf{b})$ est entier, c'est-à-dire que la diffusion est concentrée dans les plans $(0k0)$. C'est le fait caractéristique du désordre linéaire. Nous voyons en plus que l'épaisseur des plans de diffusion est inversement proportionnelle à N_2 : on peut ainsi déterminer expérimentalement la longueur de la chaîne. Suivant la nature de la phase, la température, la qualité du cristal, cette longueur varie; on peut donner comme ordre de grandeur en général environ 15 mailles.

(2) L'intensité est constante sur une trainée, pour une valeur donnée de k , puisque $(s \cdot \Delta y) = k \Delta y$: il n'intervient que la lente décroissance avec s du facteur f . D'une trainée à une autre l'intensité varie comme $\sin^2(2\pi k \Delta y)$. Il n'y a pas de diffusion dans le plan $k=0$, c'est-à-dire passant par le centre du réseau réciproque. C'est là une des données essentielles de tous les diagrammes de diffusion de pérovskites. L'absence de trainées partant du centre est aussi observée pour les diffusions d'origine thermique (puisqu'on les appelle souvent 'non-radial streaks'). Dans le plan passant par l'origine, ce sont seulement les vibrations transversales qui sont inactives; quand on s'éloigne du centre dans ce plan, des vibrations longitudinales peuvent donner une certaine diffusion: aussi l'absence de la trainée radiale est-elle moins nette que dans les pérovskites. L'absence rigoureuse de cette trainée est donc un élément caractéristique du diagramme de pérovskites qui est en parfait accord avec notre modèle.

Dans les phases tétragonale et cubique, il y a corrélation dans la direction de déplacement de l'atome central respectivement suivant 2 et 3 directions et le nombre de sites permis est plus grand; pour décrire ces phases, nous allons donc adopter une écriture qui permette de généraliser la règle de corrélation trouvée en phase orthorhombique.

Avec un déplacement de l'atome central suivant l'une des diagonales du cube, cet atome est, par rapport au centre de la maille, à l'extrémité du vecteur $\alpha(\varepsilon_1 \mathbf{a} + \varepsilon_2 \mathbf{b} + \varepsilon_3 \mathbf{c})$, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , étant les axes de la maille, α un coefficient petit devant 1, et $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3$ sont égaux à ± 1 .

Dans la phase rhomboédrique, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1$, ce qui donne une structure où toutes les mailles sont identiques.

Dans la phase orthorhombique $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 1$ et $\varepsilon_2 = \pm 1$. En l'absence de corrélation ε_2 serait dans une maille

une fonction aléatoire des coordonnées $n_1 n_2 n_3$ de cette maille. Nous avons vu que dans la phase orthorhombique, la corrélation est telle que ε_2 est indépendant de n_2 et ne dépend que de n_1 et n_3 .

Dans la phase tétragonale, lorsqu'il y a 4 sites permis $\varepsilon_3 = 1$, ε_1 et ε_2 sont égaux à ± 1 . En généralisant la règle de corrélation, on trouve alors que ε_1 ne dépend que de n_2 et n_3 , ε_2 que de n_1 et n_3 . Ceci donne 2 directions de corrélation avec le type de chaîne représenté Fig. 9(b), et permet le croisement des deux types de chaînes (Fig. 10).

Dans la phase cubique enfin, ε_1 , ε_2 et ε_3 peuvent prendre chacun les valeurs ± 1 , et la règle de corrélation dit alors que ε_1 ne dépend que de n_2 et n_3 , ε_2 que de n_1 et n_3 , et ε_3 que de n_1 et n_2 , ce qui donne les chaînes de la Fig. 9(c).

Cette description rend compte de l'existence de corrélations simultanées et indépendantes suivant plusieurs axes. A partir de ce schéma, le calcul prévoit les deux séries de plans de la phase tétragonale et les trois de la phase cubique; il apparaît toutefois une complication qui n'existait pas pour la phase orthorhombique. En effet, il y a un élément de désordre le long d'une chaîne puisque l'atome à chaque maille peut occuper indifféremment plusieurs sites. Ce désordre se traduit par un léger affaiblissement des diffusions dans les plans et s'exprime dans le calcul par un facteur du type Debye-Waller; l'intensité perdue se retrouve dans un fond continu, peu modulé et si faible qu'il n'est pratiquement pas perceptible. Aussi nous ne ferons que signaler ce résultat du calcul complet développé par Comès (1969).

Il est évident que le modèle précédent est très schématique et a été choisi parce qu'un calcul simple met en évidence tous les faits caractéristiques. Mais on peut, sans modifier ces conclusions, lui donner de nombreux degrés de liberté.

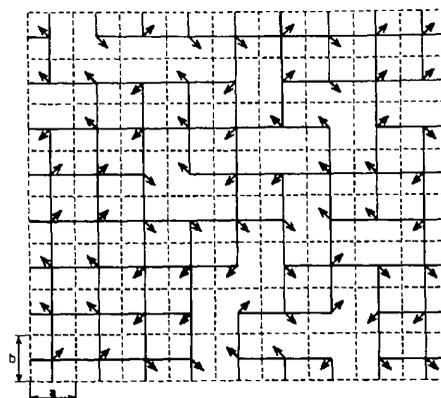


Fig. 10. Le croisement des chaînes de corrélation en projection sur un plan (001) dans la phase tétragonale. Les flèches schématisent le déplacement de l'atome central projeté sur le plan (001) ; les mailles appartenant à une même chaîne sont reliées en trait plein. En phase tétragonale la composante du déplacement perpendiculairement au plan de figure est constante; en phase cubique au contraire il existerait un système de chaînes analogue suivant $[001]$.

Par exemple, à l'intérieur d'un domaine, les longueurs des chaînes en corrélation peuvent être très inférieures aux dimensions du domaine, et fluctuer nota-

blement autour de la valeur moyenne qui, seule, est accessible à l'expérience.

D'autre part, nous n'avons envisagé ci-dessus que le déplacement de l'atome du centre de la maille (Nb ou Ti); dans le modèle complet il faut envisager un déplacement de tous les atomes. Ainsi la chaîne ne sera plus une ligne unique d'atomes, mais une chaîne de motifs contenus dans la maille, c'est-à-dire des molécules BaTiO_3 ou KNbO_3 . On déduit que la diffusion ne sera plus uniforme le long des trainées mais pourra être modulée du fait du diamètre de la chaîne. L'effet est observable surtout avec BaTiO_3 parce que, dans le cas du niobate, les facteurs de diffusion de O et K sont faibles vis-à-vis de celui du niobium. Le calcul est une généralisation aisée de celui qui nous a conduit à la formule (1). L'intensité diffusée est encore proportionnelle à $\frac{|F_+ - F_-|^2}{2}$ mais maintenant:

$$F_+ = \sum f_i \exp(2\pi i \cdot \Delta r_i),$$

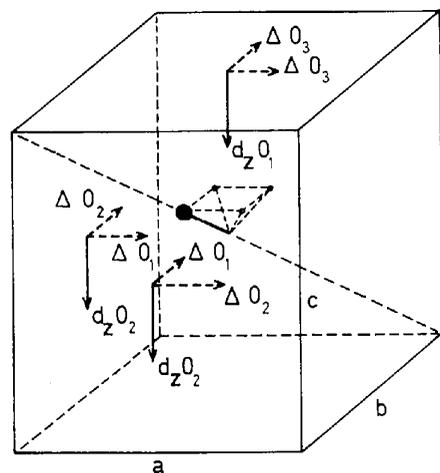
où Δr_i représente le déplacement de l'atome i du motif, F_- est la quantité conjuguée, car comme dans le cas simple, les déplacements dans les 2 types de chaînes sont opposés.

Une série de diagrammes avec des orientations différentes a été exécutée et on a mesuré avec un microdensitomètre le noircissement en une série de points repérés par leurs coordonnées hkl dans l'espace réciproque. Après les corrections usuelles d'absorption, polarisation, on tire une série de valeurs mesurées $|F_M|$ qui sont les racines carrées des intensités mesurées (exprimées en unités arbitraires). Pour les mêmes valeurs de hkl , et des déplacements atomiques donnés, on calcule les intensités diffusées théoriques $|F_C|$. Pour les comparer aux mesures, il faut introduire un coefficient de mise à l'échelle, u . La qualité d'une hypothèse sur les déplacements sera repérée par le facteur de véracité:

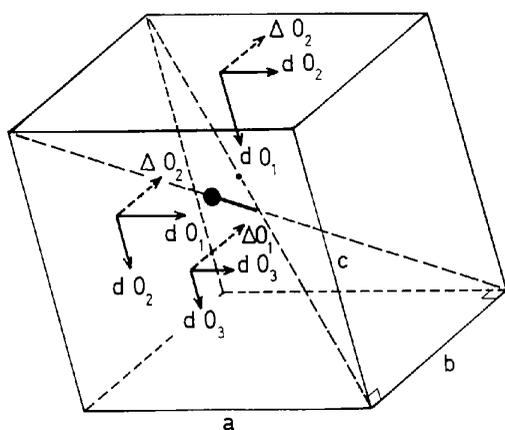
$$R = \frac{\sum |F_C - F_M|}{\sum |F_M|},$$

la somme portant sur tous les points de l'espace réciproque correspondant à une mesure.

La méthode consiste à chercher, par calcul sur ordinateur, le coefficient u et les déplacements atomiques qui minimisent R , en s'imposant *a priori* des conditions physiquement justifiables sur les directions des dépla-



TETRAGONAL



ORTHORHOMBIQUE

Fig. 11. Composantes des déplacements des atomes d'oxygène par référence à la maille pseudo-cubique (phases tétragonale et orthorhombique). d_{Ti}, d_O, \dots composantes du déplacement moyen (diffraction de Bragg), $\Delta_{Ti}, \Delta_O, \dots$ composantes du déplacement lié au désordre (diffusions anormales).

Tableau 1. Déplacements des atomes à partir des positions de la maille cubique pérovskite

Les axes de référence étant, dans chaque phase, les axes du pseudo-cube.

	BaTiO ₃ Phase tétragonale [Fig. 11(a)]			KNbO ₃ Phase orthorhombique [Fig. 11(b)]			
	d_{Ti}	d_{O_1}	d_{O_2}	d_{Ti}	d_{O_1}	d_{O_2}	d_{O_3}
A partir des structures cristallines moyennes (diffraction de Bragg)	0,014	-0,023	-0,014	0,012	-0,015	-0,010	-0,003
A partir des diffusions anormales des rayons X	0,017	-0,010	-0,010	0,025	-0,005	-0,010	-0,010

Références: (a) Frazer, Danner & Pepinski (1957),
(b) Katz & Megaw (1967).

cements des atomes: en particulier l'atome Nb ou Ti reste sur une diagonale du cube.

Ce calcul a été fait pour la phase tétragonale du titanate et la phase orthorhombique du niobate. Le facteur de véricité atteint est de 0,25 pour le titanate et 0,10 pour le niobate, ce n'est pas très bon mais aussi les données sont très médiocres pour le titanate et un peu meilleures pour le niobate où les trainées sont plus intenses.

Le déplacement des atomes est aussi perceptible dans l'ordre à grande distance, c'est-à-dire dans la structure du cristal régulier moyen; ainsi le déplacement suivant l'axe c de l'atome Ti dans la phase tétragonale est égal à la projection sur l'un des axes cubiques du déplacement suivant $\langle 111 \rangle$. Comme ces déplacements suivant c peuvent être déterminés par les méthodes classiques de la cristallographie, on peut comparer ces résultats avec ceux obtenus, tout-à-fait indépendamment, à partir de diffusions (Tableau 1, Fig. 11). Il est très remarquable que les nombres donnés par ces 2 méthodes soient assez voisins.

En particulier, il y a accord sur le sens opposé des déplacements des atomes Ti (ou Nb) et des atomes d'oxygène, et ce sont ces déplacements opposés qui permettent d'expliquer la corrélation suivant les chaînes $\langle 100 \rangle$. En effet, de la succession des atomes... Ti-O-Ti-O... il apparaît deux distances a' et a'' d'équilibre entre un titane et les oxygènes voisins (Fig. 12). Si un atome de titane est déplacé, un atome d'oxygène voisin se rapproche de Ti pour arriver à la plus petite distance d'équilibre a' . La distance de l'oxygène au second titane est donc accrue de ce fait. Cet atome de titane peut retrouver une position d'équilibre à la distance $a'' > a'$ de l'oxygène par un petit déplacement de même sens que le déplacement du premier titane (voir les mailles O, A_1, A_2 Fig. 12). Ainsi est justifiée la corrélation suivant $\langle 100 \rangle$. Mais évidemment ceci n'explique pas pourquoi la longueur des chaînes corrélées est limitée à quelques mailles, ni pourquoi on a observé que cette longueur décroît quand la température croît.

Si les mesures d'intensité diffusée sont très imparfaites (des mesures précises au compteur seraient possibles mais très délicates), il est essentiel de constater que les paramètres que l'on en déduit sont d'un ordre de grandeur compatible avec notre modèle. Ainsi il est difficile d'exprimer de façon précise le rapport entre l'intensité des trainées et des taches de Bragg; le rapport du facteur $|\frac{1}{2}(F_+ - F_-)|^2$ au carré du facteur de structure maximum de la maille $(f_{Ba} + f_{Ti} + 3f_O)^2$ donne une idée de l'ordre de grandeur que l'on doit attendre. D'après les déplacements atomiques que nous avons déterminés on trouve respectivement pour le titanate et le niobate 3×10^{-3} et 3×10^{-2} . Ainsi se trouve expliquée la bien plus grande visibilité des trainées dans le niobate; le rapport des temps de pose nécessaires pour faire apparaître avec le même noircissement les trainées et les taches de Bragg n'est pas incompatible avec les nombres précédents.

Une autre observation est fournie par les sauts d'intensité observés sur les trainées aux transitions entre phases (Fig. 7). Si on s'en tient à l'hypothèse du déplacement du seul atome Nb (suffisante pour KNbO_3) et pour les trainées dans les plans d'indices k faibles, la formule (2) montre que l'intensité de la trainée est proportionnelle au carré du déplacement atomique. Ainsi on trouve que, de la phase orthorhombique à la phase tétragonale, le rapport du déplacement du niobium est de 1,2. Il est intéressant de constater qu'environ le même rapport (1,3) existe entre les polarisations spontanées dans les deux phases (Triebwasser, 1956); or, le moment de la maille est proportionnel au déplacement de l'atome.

Enfin, un modèle de désordre différent dans BaTiO_3 avait été proposé par Mason & Mathias (1948) sans que leur modèle d'ailleurs ne repose sur aucune évidence expérimentale du point de vue de la structure. Ce modèle avait été critiqué très en détail par Jaynes (1953) qui avait montré qu'une hypothèse de structure désordonnée pour BaTiO_3 était incompatible avec les faibles valeurs des différences d'entropie entre phases successives, et avec la valeur absolue de la constante de Curie. Cette critique ne tenait pas compte de la possibilité d'un ordre local assez important tel que nous l'avons trouvé avec les corrélations en chaînes. On peut en effet montrer, qu'avec des chaînes de corrélation de 15 mailles, l'ordre de grandeur des différences d'entropie et de la constante de Curie s'expliquent aisément (Lambert & Comès, 1969; Comès, Lambert & Guinier, 1969).

Ainsi il existe un ensemble de vérifications qualitatives et - assez grossièrement - quantitatives, de notre

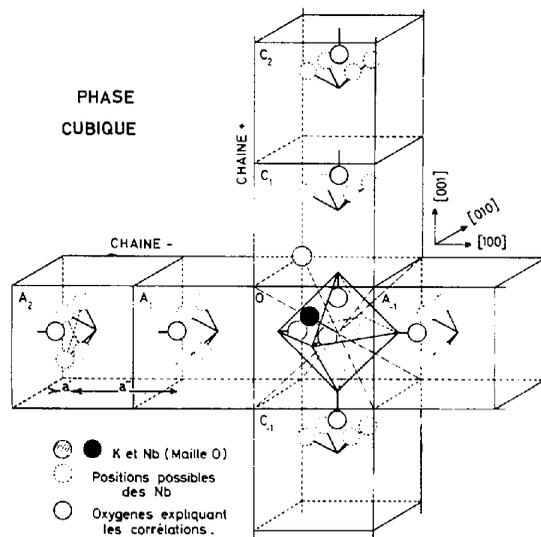


Fig. 12. Explication des corrélations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ par les déplacements opposés des atomes de Nb (ou Ti) et des atomes d'oxygène. Il en résulte deux distances d'équilibre a' et a'' entre un niobium et un oxygène voisin le long des chaînes Nb-O-Nb-O... (mailles A_1, A_2). Sur la Figure, qui correspond à la phase cubique, on n'a représenté que le croisement de 2 chaînes de corrélation, une corrélation analogue existe suivant le troisième axe du cube.

modèle de désordre. Par essence dans leurs différentes phases, sauf celles de plus basse température, les mailles du cristal ne sont pas identiques: c'est seulement une structure moyenne que l'on détermine à partir des réflexions cristallines.

La comparaison des diffusions décrites dans cet article montre les différences substantielles existant entre celles qui sont sûrement dues à des ondes élastiques dans un milieu périodique (type silicium) et celles que l'on rencontre dans des cristaux bien plus complexes où l'on a des raisons de penser qu'ils peuvent contenir des défauts de périodicité (type quartz irradié et pérovskites). En particulier les diffusions dont l'origine thermique est certaine ne sont pas étroitement localisées dans des plans, comme les diffusions données par les pérovskites. D'ailleurs Huller (1969) a montré que l'on pouvait expliquer les diffusions dans les plans $\{100\}$, à partir d'ondes d'agitation thermique, mais son calcul ne prévoit pas des domaines de diffusion aussi minces que ceux qui sont observés. L'intensité de la diffusion produite par une onde élastique, de fréquence et de vecteur d'onde donnés, est proportionnelle à la température T . Toutefois les 'soft modes' ont une fréquence qui tend vers zéro comme $\sqrt{T - T_c}$ quand on s'approche de la température critique: le carré de l'amplitude du mode et l'intensité des diffusions qui lui est proportionnelle varient donc comme $T/T - T_c$, ce qui fait prévoir une augmentation rapide de la diffusion au voisinage de la température de transition. Dans les nombreux diagrammes que nous avons pris dans des conditions variées avec les pérovskites, nous n'avons jamais observé ce fait (Fig. 7). Certes les mesures faites jusqu'ici ne sont pas très précises, mais il semble douteux qu'une variation telle qu'elle est prédite théoriquement ait pu nous échapper.

Nous avons proposé un modèle de désordre statique, mais il est bien certain que c'est un modèle très simplifié: il n'est pas douteux que les atomes sont soumis à l'agitation thermique et il peut y avoir des fluctuations dans le désordre. Les rayons X, sensibles seulement à la statistique de la position des atomes, ne peuvent directement mettre en évidence leur mouvement.

Par contre la diffusion inélastique des neutrons permet de mesurer les fréquences des phonons. Un certain nombre d'expériences, tant sur le quartz au voisinage de la température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$, que sur le BaTiO_3 , ont détecté des 'soft modes' dont la fréquence varie suivant la théorie de Cochran. Il semblerait donc y avoir discordance entre les résultats des rayons X et ceux des neutrons. En fait on peut remarquer que la diffusion des neutrons, qui a le grand avantage de permettre la séparation des diffusions élastique et inélastique exige des expériences longues et difficiles, en raison principalement des faibles intensités enregistrées. Aussi la répartition des diffusions dans l'espace réciproque n'est pas connue comme elle l'est dans le cas des rayons X. D'autre part, les expérimentateurs sont surtout intéressés par le spectre de la partie iné-

lastique des diffusions. Or les résultats expérimentaux montrent presque toujours une forte diffusion élastique dont la variation avec la position dans l'espace n'est pas précisée, et dont l'origine n'est pas discutée en général. Au point où en sont actuellement les résultats expérimentaux on n'est donc pas encore en mesure de confronter de manière sûre les données des rayons X et celles des neutrons. Il serait donc essentiel d'améliorer les données expérimentales.

Du point de vue théorique, si l'hypothèse du seul désordre statique n'est pas suffisante, l'idée de l'onde élastique se propageant dans un milieu cristallin parfait est aussi trop simple: la preuve en est d'ailleurs que l'on introduit l'idée de phonons amortis et de vibrations anharmoniques.

En réalité, des deux points de vue, statique et dynamique, on envisage les mêmes faits fondamentaux: ainsi quand un cristal désordonné pour une cause quelconque tend à préserver sa périodicité le long de certains axes, ce sont ces mêmes directions qui interviennent dans l'anisotropie des propriétés élastiques. Ce qui est en jeu ce sont les mécanismes de corrélation entre les déplacements d'atomes, qu'on ne connaît pas encore quantitativement.

Le désordre linéaire, c'est-à-dire une corrélation entre déplacements des atomes qui est pratiquement restreinte à certaines rangées du réseau, semble être un phénomène assez fréquent.

Des observations préliminaires permettent d'ajouter aux cristaux cités par Honjo et coll. (1964) et à ceux qui viennent d'être examinés, les cas de nombreux pérovskites (WO_3 , NaNbO_3 , CaTiO_3 , LiNbO_3) et ceux de structures très différentes comme ClO_3Na et le rutile (TiO_2). Dans tous ces cristaux on trouve des diffusions en plans réciproques. La Fig. 13 est un exemple de diffusions particulièrement intenses observées avec le rutile et qui correspondent à des plans $\{111\}$ de l'espace réciproque. Les données expérimentales dont on dispose actuellement sont insuffisantes pour permettre une interprétation de ces diffusions.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Monsieur Louis Deschamps.

Références

- ARNOLD, H. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 467.
 ARNOLD, H. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 145.
 AXE, J. D. & SHIRANE, G. (1969). À paraître.
 BONIFACIĆ, A. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 589.
 COCHRAN, W. (1960). *Advanc. Phys.* **9**, 387.
 COCHRAN, W. (1961). *Advanc. Phys.* **10**, 401.
 COMÈS, R. (1969). Thèse Paris (Archives CNRS n° 3454).
 COMÈS, R., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1966). *Proceedings of the Cairo Solid State Conference*, dans *Interaction of Radiation with Solids*, page 319. New York: Plenum Press.
 COMÈS, R., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1969). *Proc. International Meeting Ferroelectricity, Kyoto. J. Phys. Soc. Japan*. À paraître.

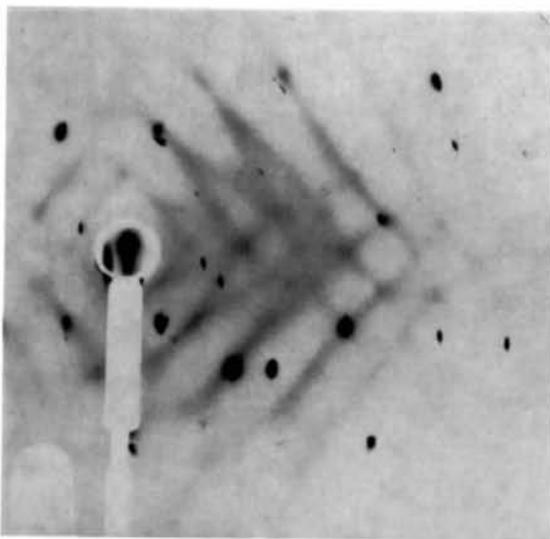


Fig.13. Diagramme d'un monocristal de rutile (TiO_2), (axe a vertical, angle entre l'axe c et le faisceau incident: 38° , $\lambda = \text{Mo } K\alpha$, exposition 10 heures). Les trainées correspondent aux plans réciproques $\{111\}$.

- CORBEAU, J. (1964). *J. Phys. Radium*, **25**, 295.
 FRAZER, B. C., DANNER, H. R. & PEPINSKI, R. (1957). *Phys. Rev.* **105**, 856.
 GUINIER, A. (1963). *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. San Francisco: Freeman.
 HARADA, J. & HONJO, G. (1967). *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 45.
 HARADA, J., WATANABE, M., KODERA, S. & HONJO, G. (1965). *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 630.
 HONJO, G., KODERA, S. & KITAMURA, N. (1964). *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 351.
 HÜLLER, A. (1969). *Solid State Comm.* **7**, 589.
 JAYNES, E. T. (1953). *Ferroelectricity*. Princeton Univ. Press.
 KATZ, L. & MEGAW, H. D. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 639.
 KAY, H. F. & VOUSDEN, P. (1949). *Phil. Mag. Ser. 7*, **40**, 1019.
 LAMBERT, M. & COMÈS, R. (1969). *Solid. State Comm.* **7**, 305.
 MASON, W. P. & MATHIAS, B. T. (1948). *Phys. Rev.* **74**, 1622.
 TRIEBWASSER, S. (1956). *Phys. Rev.* **101**, 993.
 YOUNG, R. A. (1965). Rapport interne non publié.
 ZACHARIASEN, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 710.

Acta Cryst. (1970). **A26**, 254

The Temperature Factor of an Atom in a Rigid Vibrating Molecule. I. Isotropic Thermal Motion

By B. T. M. WILLIS

Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire, England

AND G. S. PAWLEY

Department of Natural Philosophy, Edinburgh University, Scotland

(Received 16 July 1969)

The temperature factor of an atom in a molecular crystal has been derived in terms of the rigid-body parameters $\langle u^2 \rangle$ and $\langle \omega^2 \rangle$, where $\langle u^2 \rangle$ is the mean-square amplitude of translational displacement of the molecule in any direction and $\langle \omega^2 \rangle$ is the mean-square amplitude of angular (librational) displacement about any axis through the centre of inertia of the molecule. The analysis, which is appropriate to a cubic crystal containing rigid molecules undergoing isotropic thermal motion, is correct to the second power of $\langle \omega^2 \rangle$; the second-order treatment is necessary for interpreting accurate Bragg intensity data such as those discussed in a subsequent paper. Substitution of the temperature factor into the structure-factor equation yields an expression containing terms which can be identified with the first, second and third cumulants of the 'cumulant expansion' model of thermal motion.

1. Introduction

The conventional Debye-Waller treatment of the influence of thermal motion on diffracted intensities (see, e.g., James, 1962) is restricted in several ways. One restriction relates to the use of the harmonic approximation in describing the displacements of the atoms from their equilibrium positions. The extension of the Debye-Waller treatment to include anharmonic effects has been considered by Dawson, Hurley & Maslen (1967) and by Willis (1969); experimental evidence in support of this modified treatment has been reported by Rouse, Willis & Pryor (1968) and by Cooper, Rouse & Willis (1968).

A second restriction is that the vibrations of the atoms consist of rectilinear (translational) displacements from their equilibrium positions. For an atom undergoing librational motion it is usually assumed that the temperature factor can be expressed in a form appropriate to translational motion with an equivalent mean-square amplitude of displacement. This assumption requires that the atomic thermal-motion probabil-

ity density function (p.d.f.) is centrosymmetric: this cannot be correct, as is evidenced by the need to apply a 'libration correction' (Cruickshank, 1956*b*, 1961) to the atomic coordinates *after* the coordinates have been refined by the centrosymmetric analysis.

In this paper we show how the Debye-Waller treatment can be extended in a simple way to take into account skewness of the p.d.f. arising from torsional oscillations of a rigid molecule in a cubic crystal. We use the harmonic approximation to derive the atomic temperature factor in terms of $\langle u^2 \rangle$ and $\langle \omega^2 \rangle$, although there is no difficulty (see Appendix) in introducing anharmonic terms into the analysis. (The parameter $\langle u^2 \rangle$ is the mean-square amplitude of translational displacement of the molecule in any direction and $\langle \omega^2 \rangle$ is the mean-square amplitude of angular (librational) displacement about any axis through the centre of inertia of the molecule.) The analysis is correct to the second power of $\langle \omega^2 \rangle$ whereas earlier treatments of this problem (Cruickshank, 1956*a*; Kay & Behrendt, 1963; Pawley, 1964, 1966; Maslen, 1968) are correct to the first power only, *i.e.* for very small amplitudes of libration.