

Étude de la Diffusion Thermique des Rayons X par un Cristal d'Anthracène*

PAR P. WEULERSSE

Laboratoire de Physique des Solides,† Faculté des Sciences, 91 Orsay, France

(Reçu le 30 janvier 1970)

The X-ray thermal diffuse scattering of crystalline anthracene was studied to show how it is possible to calculate the diffusion caused by lattice vibrations. From dispersion curves of low frequency phonons, calculated for the rigid molecule model with Kitaigorodsky '6-exp' potentials, the diffusion by phonons is computed at first and second order. The results compare well with experimental values in view of the simplicity of the model. It may be possible to separate diffusion by phonon from diffusion by other defects for studying these defects.

Introduction

Les défauts d'un cristal ont une telle importance pour ses propriétés que les physiciens cherchent à obtenir sur eux le maximum d'information.

La diffusion des rayons X est pour cela une méthode particulièrement efficace qui a été appliquée avec succès aux métaux, alliages, halogénures alcalins . . . Mais la réussite de ces expériences tient à la simplicité du motif cristallin, qui permet néanmoins la réalisation d'une variété de défauts difficile à imaginer a priori.

L'étude des cristaux moléculaires, organiques par exemple, par la même méthode est beaucoup plus difficile à cause de la complexité du motif; mais elle est en principe tout autant capable de nous apporter des informations sur les défauts de ces structures.

L'étude de la diffusion des rayons X par les cristaux réels doit être précédée par l'étude des cristaux parfaits, surtout que les cristaux dont on dispose et qu'on considère comme bons, présentent une diffusion très intense. Cette diffusion peut être intrinsèque, causée par les vibrations d'une structure parfaite, ou bien l'image d'un autre désordre. Dans ce travail il sera montré qu'on peut prévoir semi-quantitativement la diffusion d'un cristal d'anthracène à partir des vibrations de molécules rigides interagissant entre elles avec un potentiel de Kitaigorodsky.

Rappel d'études antérieures

La diffusion des rayons X par les cristaux moléculaires a déjà fait l'objet de nombreuses études; on peut consulter à ce sujet *Molecular Crystals, their Transforms and Diffuse Scattering* (Amoros & Amoros, 1968). Les cristaux les plus sérieusement étudiés sont l'hexaméthylènetétramine par Cochran & Pawley (1964) et par Deprez (1969), et l'anthracène par Annaka & Amoros

(1960), par Sandor & Wooster (1963), par Pawley (1967).

Pour l'hexaméthylènetétramine, la haute symétrie du cristal, le fait qu'il ne possède qu'une molécule par maille, permettent, avec l'aide de mesures optiques et élastiques, d'obtenir la valeur de certains coefficients des matrices d'interaction entre molécules premières et secondes voisines. Pour l'anthracène, Annaka & Amoros ont montré que la diffusion observée est d'origine dynamique, qu'elle reproduit convenablement modifiée la transformée de Fourier des molécules de la maille; fonction qu'ils appellent D.F.T. (Diffuse Fourier Transform) qui s'obtient en supposant que les molécules sont animées de mouvements indépendants. Ce résultat, assez général, peut être utilisé dans la recherche d'une structure (Hoppe, 1956). Des mesures plus précises de Sandor & Wooster ont montré que l'hypothèse d'Annaka & Amoros ne permettait pas d'expliquer certains détails de la diffusion. Pawley (1967) et Weulersse (1967a) ont expliqué simultanément ces détails comme étant l'image de la périodicité du spectre de phonons dans l'espace réciproque. Chacun de ces auteurs présentaient un calcul des phonons à partir des hypothèses de Kitaigorodsky (1966) en supposant les molécules rigides.

Modèle de Kitaigorodsky

Kitaigorodsky décrit l'interaction entre deux molécules d'un cristal par une somme d'interactions centrales entre tous les atomes d'une molécule et tous les atomes de l'autre; le potentiel d'interaction dépend de la nature des deux atomes; il a été choisi de la forme

$$V = -\frac{A}{r^6} + B \exp(-\alpha r) \quad (1)$$

pour les 3 types de paires C . . . C, C . . . H, H . . . H (le pointillé montre bien que les 2 atomes de la paire ne sont pas liés par covalence, ils appartiennent à deux molécules différentes); les 9 coefficients ont été ajustés par Kitaigorodsky à partir d'un certain nombre de grandeurs calculables (énergie de formation, constan-

* Cet article recouvre une partie du travail de Recherche de M. P. Weulersse en vue d'une thèse de doctorat es science physique enregistrée au C.N.R.S. sous le n°. A.O. 3784 et qui sera soutenue auprès de la Faculté des Sciences d'Orsay.

† Laboratoire associé au CNRS.

tes élastiques, etc. . . .) pour toute une série de cristaux organiques.

Williams (1966) a construit de la même manière des ensembles de coefficients nettement différents. Mais les fréquences que ces coefficients permettent de calculer sont aussi proches des fréquences expérimentales que celles calculées avec les coefficients de Kitaigorodsky. Le Tableau 1 donne les coefficients de Kitaigorodsky et de Williams, les fréquences Raman calculées à partir de ces coefficients et les fréquences observées pour l'antracène.

Il est impossible de dire quels coefficients décrivent le mieux les fréquences Raman, ce qui veut dire que chaque potentiel entre paire n'a pas de sens en lui-même; c'est seulement l'ensemble qui est capable de décrire le système de façon globale.

On ne peut pas attendre du modèle de Kitaigorodsky une description fine de tout le spectre des phonons, mais une description moyenne suffisante pour calculer l'intensité de la diffusion des rayons X. Dans les cal-

culs qui suivent, ce sont les coefficients de Kitaigorodsky qui ont été utilisés.

Le cristal d'antracène, hypothèse des molécules rigides

Le cristal d'antracène est monoclinique du groupe d'espace $P2_1/a$ (ou C_{2h}^5) avec deux molécules par maille, l'une de type I centrée à l'origine, l'autre de type II centrée en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; elles se correspondent par une réflexion avec glissement parallèle à **a** ou par une rotation hélicoïdale d'axe **b**. La structure présente aussi un centre d'inversion à l'origine (Fig. 1).

Les mouvements des molécules sont repérés soit dans des axes orthonormés parallèles à **a, b, c***, soit dans les axes moléculaires utilisés par Cruickshank (1956) dans la détermination de la structure, qui sont les axes d'inertie des molécules.

La maille contient 48 atomes, le spectre de phonon complet présente donc 144 branches, ce qui rend évident la nécessité d'hypothèses simplificatrices. On se limite à l'étude des modes de basses fréquences ou modes externes correspondant à des déplacements des molécules les unes par rapport aux autres sans déformation. Les fréquences des modes correspondant aux déformations des molécules peuvent être estimées à partir des spectres infrarouge et Raman de la molécule libre (Bree & Kydd, 1968). Les fréquences correspon-

dant aux vibrations des $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C-H} \\ \diagdown \end{array}$ sont attendues entre

1000 et 3000 cm^{-1} , pour les vibrations du squelette carboné entre 700 et 1500 cm^{-1} dans le plan, et entre 200 et 700 cm^{-1} en dehors du plan de la molécule.

Les fréquences des modes externes peuvent être estimées à partir des fréquences Raman qu'on leur attribue (Weulersse, 1967*b*; Colombo & Mathieu, 1960); elles se situent entre zéro pour les branches acoustiques et 130 cm^{-1} . Une fréquence infrarouge observée vers 120 cm^{-1} (Chantry, Anderson, Browning

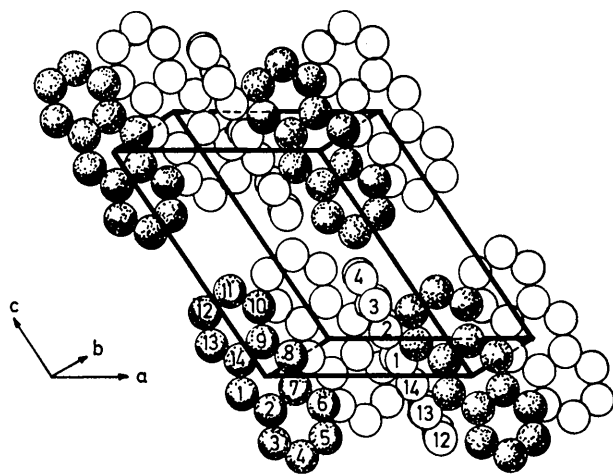


Fig. 1. Structure du cristal d'antracène, seuls les atomes de carbone sont représentés.

Tableau 1. Coefficients de Williams et de Kitaigorodsky [voir équation (1)], et fréquences Raman calculées et observées

	Coefficients		Type	Fréquences Raman (cm^{-1})		
	Williams	Kitaigorodsky		Williams	Kitaigorodsky*	Mesurée†
$\text{C}\cdots\text{C}$						
A kcal/ $\text{\AA}^6/\text{mol}$	535	358	Ag	37	37	42
B kcal/mol	74.460	42.000		479		74
α \AA^{-1}	3,60	3,58		122	135	125
$\text{C}\cdots\text{H}$						
A	139	154	Bg	44	47	48
B	9.411	42.000				
α	3,67	4,12				
$\text{H}\cdots\text{H}$						
A	36	57		113	105	131
B	4.000	42.000				
α	3,74	4,86				

* Weulersse (1967*b*).

† G. R. Wilkinson, cité par Pawley (1967).

& Gebbie, 1965) a été attribuée à un mode essentiellement interne. Ce fait ainsi que l'existence d'absorption infrarouge liée aux modes externes (Wyncke, Hadni, Chanal & Decamps, 1967; Weulersse, 1969) peuvent faire douter de la validité de l'hypothèse d'un découplage complet entre modes externes et internes. Mais pour le calcul de la diffusion des rayons X, cela n'a pas beaucoup d'importance, car ce sont les modes de plus basse fréquence, donc des modes externes peu couplés aux modes internes qui fournissent la majeure partie de la diffusion; l'intensité diffusée est inversement proportionnelle au carré de la fréquence.

En ne conservant que les modes externes, il reste, pour le spectre de phonons, 12 branches mélangeant les rotations et les translations des 2 molécules. L'étude des symétries (Weulersse, 1970) du cristal montre que, même sur l'axe ou dans le plan de symétrie, 6 phonons, dont les directions de vibrations ne sont pas connues, contribuent à la diffusion pour un point de l'espace réciproque. Ceci rend illusoire l'espoir de déterminer des fréquences de vibration et à plus forte raison quelques-uns des 105 coefficients indépendants décrivant les interactions entre une molécule et ses douze plus proches voisines.

Expression du pouvoir diffusant associé aux phonons dans l'approximation des molécules rigides

Les expressions utilisées dans ce paragraphe nécessitent un grand nombre d'indices et de notations; ils sont choisis de manière à représenter toujours le même genre d'objet. Une liste des symboles est donnée en annexe.

Description des phonons

Un calcul de dynamique de réseau pour l'anthracène fournit à chaque vecteur d'onde \mathbf{k} situé dans la première zone de Brillouin et pour chacun des douze modes repérés par l'indice i , les composantes des vecteurs $\mathbf{T}_{ij}(\mathbf{k})$ et $\mathbf{\Theta}_{ij}(\mathbf{k})$, amplitudes de translation et de rotation de chacune des molécules repérées par l'indice j , ainsi que la pulsation $\omega_i(\mathbf{k})$.

Le déplacement de l'atome n de la molécule j de la maille p s'écrit:

$$\mathbf{u}_{njp} = \sum_{i,\mathbf{k}} \mathbf{a}_{inj}(\mathbf{k}) \exp i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p + \mathbf{r}_j) - \omega t]$$

$$\mathbf{a}_{inj}(\mathbf{k}) = \mathbf{T}_{ij}(\mathbf{k}) + \mathbf{\Theta}_{ij}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{r}_{nj}$$

il faut noter que la phase de l'onde est rapportée au centre de la molécule de position $\mathbf{R}_p + \mathbf{r}_j$.

Le calcul de dynamique ne donne que les amplitudes relatives des 12 composantes d'un phonon. Le calcul de la diffusion nécessite la connaissance de la valeur moyenne du carré de l'amplitude qui est proportionnelle à la valeur moyenne de l'énergie. Le calcul des phonons, tel qu'il a été programmé, donne pour chaque mode les 12 composantes réelles de $\mathbf{t}_{ij}(\mathbf{k})$ et $-i\theta_{ij}(\mathbf{k})$ avec la condition de normalisation (Cochran & Pawley, 1964)

$$\sum_{j\alpha} m_j |t_{ij\alpha}(\mathbf{k})|^2 + I_{j\alpha} |\theta_{ij\alpha}(\mathbf{k})|^2 = m$$

où m_j et m sont les masses des molécules j et de la maille, et $I_{j\alpha}$ les moments d'inertie principaux, les indices α se rapportent aux axes d'inertie moléculaires.

Dans ces conditions, les quantités:

$$\mathbf{T}_{ij}(\mathbf{k}) = \mathbf{t}_{ij}(\mathbf{k}) \left[\frac{2E_i(\mathbf{k})}{Nm\omega_i^2(\mathbf{k})} \right]^{1/2}$$

et $\mathbf{\Theta}_{ij}(\mathbf{k}) = \left[\frac{2E_i(\mathbf{k})}{Nm\omega_i^2(\mathbf{k})} \right]^{1/2} \theta_{ij}(\mathbf{k})$

sont les amplitudes quadratiques moyennes correspondant à l'état d'excitation thermique du phonon. Un déphasage de $\pi/2$ entre les amplitudes de translation et de rotation est imposé par la symétrie d'inversion du cristal.

Intensité diffusée par un cristal moléculaire soumis à l'agitation thermique

Il s'agit d'obtenir les expressions des intensités diffusées aux différents ordres par les phonons en fonction des vecteurs $\mathbf{t}_{ij}(\mathbf{k})$ et $\theta_{ij}(\mathbf{k})$. Le calcul est semblable à celui de la diffusion par un cristal à un atome par maille.

L'intensité diffusée s'exprime en électron, c'est-à-dire par le nombre d'électrons indépendants de Thomson qui donneraient la même diffusion. L'intensité diffusée par un cristal dont les atomes sont déplacés s'écrit:

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{\substack{pp' \\ jj' \\ nn'}} f_n f_{n'} [\exp i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_p + \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{nj} + \mathbf{u}_{njp})] \\ [\exp \{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{p'} + \mathbf{r}_{j'} + \mathbf{r}_{n'j'} + \mathbf{u}_{n'j'p'})\}]$$

pour le vecteur de diffusion \mathbf{q} .

On met $I(\mathbf{q})$ sous la forme:

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{pp'} \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{pp'} \sum_{\substack{jj' \\ nn'}} f_n f_{n'} \\ \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{nj} - \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_{n'j'})] \\ \langle \exp i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{njp} - \mathbf{u}_{n'j'p'}) \rangle.$$

La moyenne est prise sur l'ensemble canonique, elle ne dépend que de la position relative des atomes de la paire, c'est-à-dire des indices n, n', j, j' et du vecteur $\mathbf{R}_{pp'}$; cette expression fait apparaître la somme double sur le réseau $\sum_{pp'} \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{pp'}$ qui est d'emploi commun.

On utilise la relation suivante (démontrée dans Maradudin *et al.*, *Solid State Physics* suppl. n° 3 page 236)

$$\langle \exp i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{njp} - \mathbf{u}_{n'j'p'}) \rangle \\ = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle |\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{njp} - \mathbf{u}_{n'j'p'})|^2 \rangle \right\} \\ = \exp(-M_{nj}) \exp(-M_{n'j'}) \\ \times \exp \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{njp})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n'j'p'}) \rangle$$

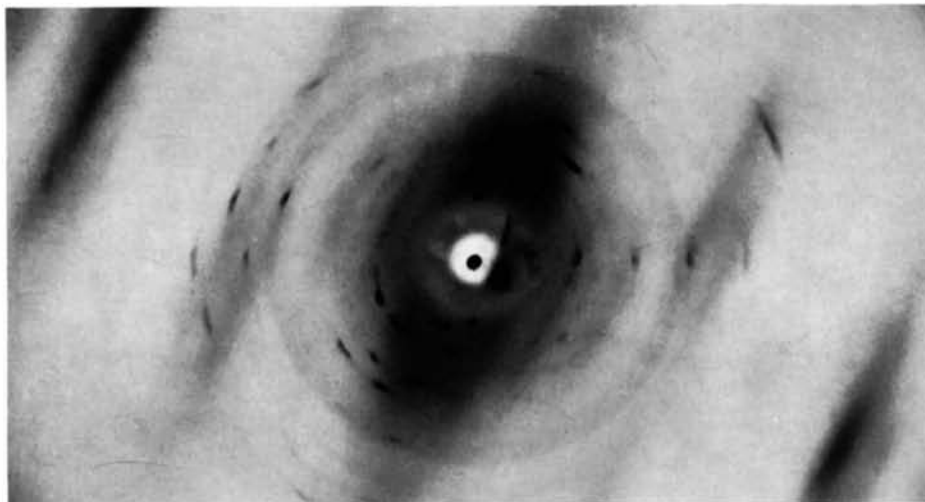


Fig. 2. Cliché de rétigraphe, et carte du pouvoir diffusant au premier ordre et Compton pour le plan de cote $\frac{1}{2}$.

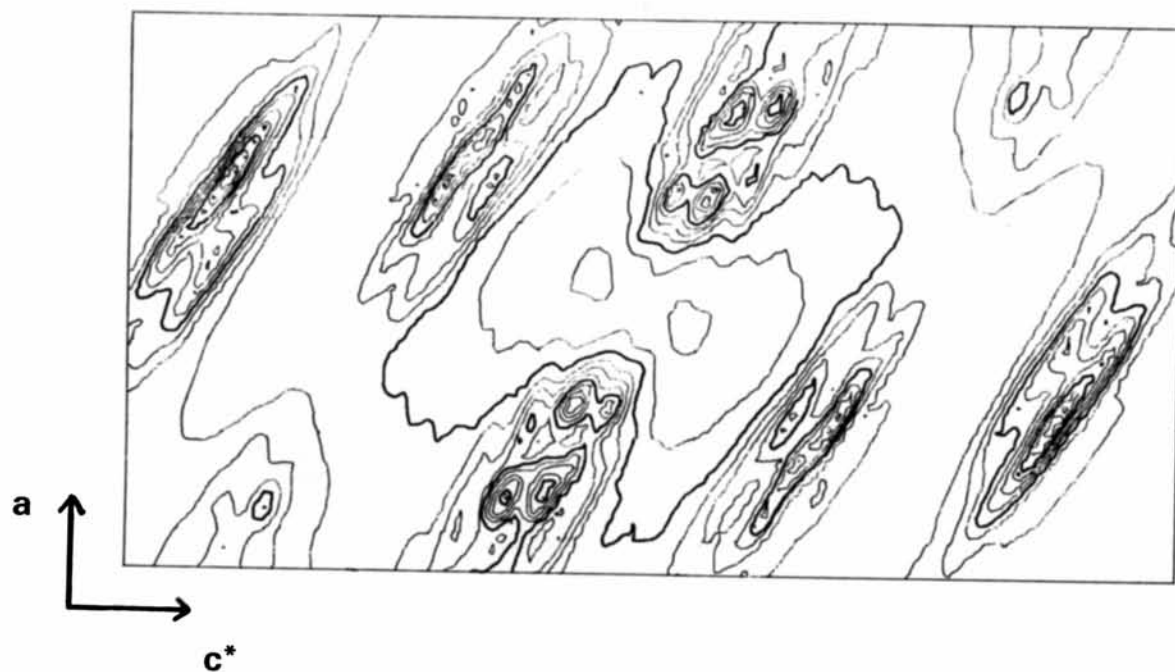
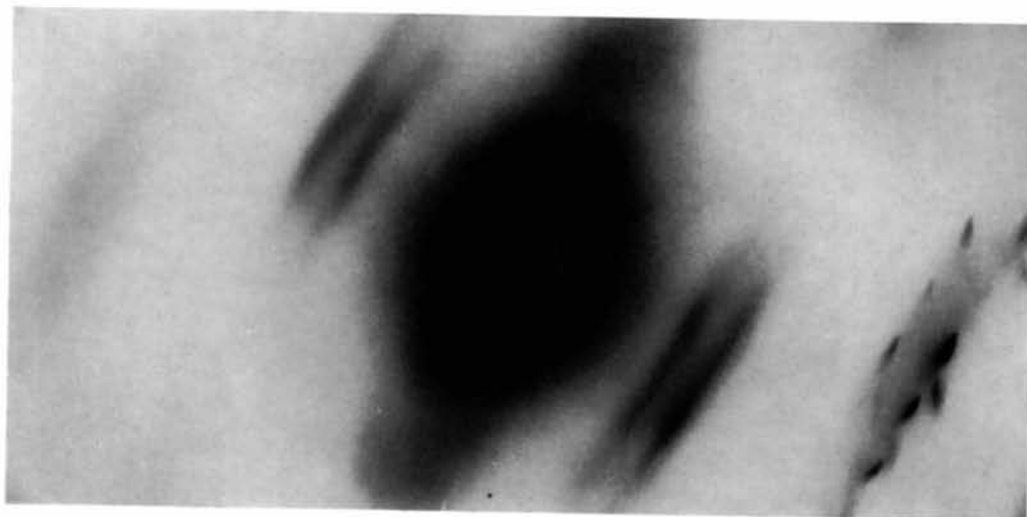


Fig.3. Cliché de rétigraphe et carte du pouvoir diffusant au premier ordre et Compton pour le plan de cote $\frac{1}{2}$.

où $\exp(-M_{nj}) = \exp\{-\frac{1}{2}\langle |\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{njp}|^2 \rangle\}$ est le facteur de Debye-Waller de l'atome n de la molécule j . En développant la dernière exponentielle, on obtient :

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{pp'} \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{pp'} \sum_{\substack{jj' \\ nn'}} f_n \exp(-M_{nj}) f_{n'} \\ \exp(-M_{n'j'}) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{nj} - \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_{n'j'})] \\ \times [1 + \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{njp})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n'j'p'}) \rangle \\ + \frac{1}{2} \langle \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{njp})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n'j'p'}) \rangle \rangle^2 + \dots] \\ I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) + I_1(\mathbf{q}) + I_2(\mathbf{q}) \dots$$

Les différents termes correspondent aux diffusions aux différents ordres :

(a) à l'ordre zéro ; la double somme sur p et p' impose que $\mathbf{q} = \mathbf{B}$ un vecteur du réseau réciproque pour avoir une intensité non nulle. On obtient la diffraction de Bragg atténuée par le facteur de Debye-Waller

$$I_0(\mathbf{q}) = \sum_{pp'} \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{pp'} \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \\ \times \sum_n f_n \exp(-M_{nj}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj})^2.$$

(b) Les différents phonons contribuent indépendamment à la moyenne

$$\langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{njp})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n'j'p'}) \rangle \\ = \sum_{ik} \frac{1}{2} [\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{inj}(\mathbf{k})^*] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{in'j'}(\mathbf{k})] \\ \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{pp'} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})]$$

au premier ordre la double sommation impose $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{B}$ on obtient :

$$I_1(\mathbf{q}) = \sum_{pp'} \exp(i\mathbf{B} \cdot \mathbf{R}_{pp'}) \sum_i \frac{E_i(\mathbf{k})}{Nm\omega_i^2(\mathbf{k})} |F_i(\mathbf{q})|^2$$

où

$$F_i(\mathbf{q}) = \sum_j \exp(i\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_j) \sum_n f_n \\ \exp(-M_{nj}) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{ij}(\mathbf{k}) \\ + \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\theta}_{ij}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{r}_{nj}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj})$$

joue le rôle d'un 'facteur de structure'.

(c) Au deuxième ordre il vient :

$$I_2(\mathbf{q}) = \sum_{pp'} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{pp'}) \sum_{\substack{jj' \\ nn'}} f_n \exp(-M_{nj}) f_{n'} \\ \times \exp(-M_{n'j'}) \{ \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{nj} - \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_{n'j'})] \\ \times \sum_{\substack{ik \\ i'k'}} [\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{inj}(\mathbf{k})^*] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{in'j'}(\mathbf{k})] \\ \times [\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{i'nj'}(\mathbf{k}')^*] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{i'n'j'}(\mathbf{k}')] \\ \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{pp'} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}]$$

la double somme sur le réseau impose la condition $\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{q} = \mathbf{B}$ on obtient :

$$I_2(\mathbf{q}) = \sum_{pp'} \exp(i\mathbf{B} \cdot \mathbf{R}_{pp'}) \frac{1}{2} \\ \sum_{i'k} \frac{E_i(\mathbf{k}) E_{i'}(\mathbf{k}')}{N^2 m^2 \omega_i^2(\mathbf{k}) \omega_{i'}^2(\mathbf{k}')} |F_{i'k}(\mathbf{q})|^2$$

avec le 'facteur de structure'

$$F_{i'k}(\mathbf{q}) = \sum_j \exp(i\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_j) \sum_n f_n \exp(-M_n) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{ij}(\mathbf{k}) \\ + \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\theta}_{ij}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{r}_{nj}) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{i'j}(\mathbf{k}') \\ + \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\theta}_{i'j}(\mathbf{k}') \wedge \mathbf{r}_{nj}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj}).$$

(d) Les intensités diffusées sont localisées sur les pics de la fonction $\sum_{pp'} \exp(i\mathbf{B} \cdot \mathbf{R}_{pp'})$ qui, compte tenu de

la condition d'interférence et de la quantification des vecteurs d'ondes, sont très serrés. On ne peut mesurer qu'une valeur moyenne ; un pic de la somme double moyenné sur le volume de l'espace réciproque correspondant à un vecteur d'onde permis vaut N^2 . On obtient les intensités moyennes

$$J_1(\mathbf{q}) = N \sum_i \frac{E_i(\mathbf{k})}{m\omega_i^2(\mathbf{k})} |F_i(\mathbf{q})|^2 \\ J_2(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i'k} \frac{E_i(\mathbf{k}) E_{i'}(\mathbf{k}')}{m^2 \omega_i^2(\mathbf{k}) \omega_{i'}^2(\mathbf{k}')} |F_{i'k}(\mathbf{q})|^2.$$

$J_2(\mathbf{q})$ est proportionnelle à la taille du cristal par la somme sur les vecteurs d'onde permis qui sont aussi nombreux que les mailles du cristal.

(e) Pour faciliter le calcul, on exprime les termes qui ne dépendent d'une part que du phonon, d'autre part que de la molécule.

Le phonon intervient dans les facteurs de structure par les quantités de la forme

$$X_j = \mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{ij}(\mathbf{k}) \quad Y_j = \mathbf{q}_A - i\boldsymbol{\theta}_{ij}(\mathbf{k}).$$

Les molécules par les quantités

$$\mathcal{F}_j = \sum_n f_n \exp(-M_{nj}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj}) \\ = \sum_n f_n \exp(-M_{nj}) \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj} \\ \mathcal{E}_j = -i \sum_n f_n \exp(-M_{nj}) \mathbf{r}_{nj} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj}) \\ = \sum_n \mathbf{r}_{nj} \sin \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj} \\ \mathcal{G}_{xy}^j = \sum_n r_{njx} r_{nly} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj}) \\ = \sum_n r_{njx} r_{nly} \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nj}$$

qui sont sa transformée de Fourier, son gradient et ses dérivées secondes.

On obtient les 'facteurs de structure'

$$F_i(\mathbf{q}) = \sum_j \exp[i\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_j (X_j \mathcal{F}_j - Y_j \cdot \mathcal{E}_j)] \\ F_{i'k}(\mathbf{q}) = \sum_j \exp(i\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_j) \\ \times [X X' \mathcal{F}_j - (X' Y + X Y') \cdot \mathcal{E}_j - \sum_{x,y} Y'_x Y_y \mathcal{G}_{xy}^j]$$

ainsi sont mises en évidence les contributions des translations des rotations et de leurs combinaisons pour $F_{ii}(\mathbf{q})$.

Calculs

(1) Le calcul du pouvoir diffusant en électrons par maille au premier ordre a été effectué pour les plans de l'espace réciproque correspondant aux clichés de rétigraphe (Weulersse, 1967a), c'est-à-dire les plans réciproques perpendiculaires à l'axe \mathbf{b} de cote $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$. Les résultats sont présentés sous forme de courbes de niveau à comparer directement aux clichés à la petite différence que, pour le rétigraphe, un facteur géométrique renforce le noircissement du film au centre et au bord.

Les phonons ont été calculés pour 30 points formant un réseau rectangulaire dans le plan $k_y = \frac{1}{2}$ qui limite la première zone de Brillouin. Les Figs. 2 et 3 représentent côte à côte les clichés et les courbes de niveau calculées correspondantes.

(2) Le pouvoir diffusant au second ordre n'a été calculé que dans les régions de l'espace réciproque qui ont été étudiées quantitativement au compteur. La zone de Brillouin a été partagée avec un pas de $\frac{1}{4}$, ce qui représente 64 valeurs pour le vecteur d'onde; le calcul des phonons n'étant nécessaire que pour 36 d'entre elles, les autres étant obtenus par symétrie.

Au centre de la zone de Brillouin, il faut éviter la divergence due aux fréquences nulles des modes acoustiques. Pour ceci on prend la moyenne de $\omega_i^2(\mathbf{k})$ sur une région de l'espace réciproque qui reproduit la zone de Brillouin dans une homothétie de rapport $\frac{1}{4}$. Les $\omega_i^2(\mathbf{k})$ sont calculés au centre des faces qui limitent la

petite zone, une première moyenne est faite en regroupant les vibrations dont les directions sont approximativement les mêmes que celles des modes acoustiques: \mathbf{a}^* , \mathbf{b} , \mathbf{c} .

Le Tableau 2 donne les carrés des pulsations calculées en 10^{24}s^{-1} et les directions de vibration correspondantes.

Tableau 2. Carrés des pulsations calculées (10^{24}s^{-1})

Vecteur d'onde	Direction de vibration		
	\mathbf{a}^*	\mathbf{b}	\mathbf{c}
$\frac{1}{8}$ 0 0	7,0	4,5	1,8
0 $\frac{1}{8}$ 0	6,4	13,1	1,8
0 0 $\frac{1}{8}$	1,5	1,8	10,9
$\frac{1}{8}$ 0 $-\frac{1}{8}$	2,9	1,5	6,2
Moyenne	4,5	5,2	5,2
ω^2	1,50	1,73	1,73

Ces trois valeurs moyennes sont prises comme les pulsations limites ω^2_{max} d'une distribution de Debye; en faisant une seconde moyenne sur cette distribution, on obtient $\omega^2 = \frac{1}{3} \omega^2_{\text{max}}$. Le choix de ces pulsations moyennes a une certaine importance, car elles correspondent à des contributions importantes; ces valeurs moyennes dépendent du pas de découpage de la zone de Brillouin.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes de niveau de la diffusion totale, premier ordre, deuxième ordre et Compton. Il faut les comparer aux cartes semblables établies à partir des mesures (Figs. 4 et 5).

(3) Le calcul permet encore d'évaluer l'importance relative des diffusions du premier et deuxième ordre. La Fig. 6 montre un profil de variation de ces quan-

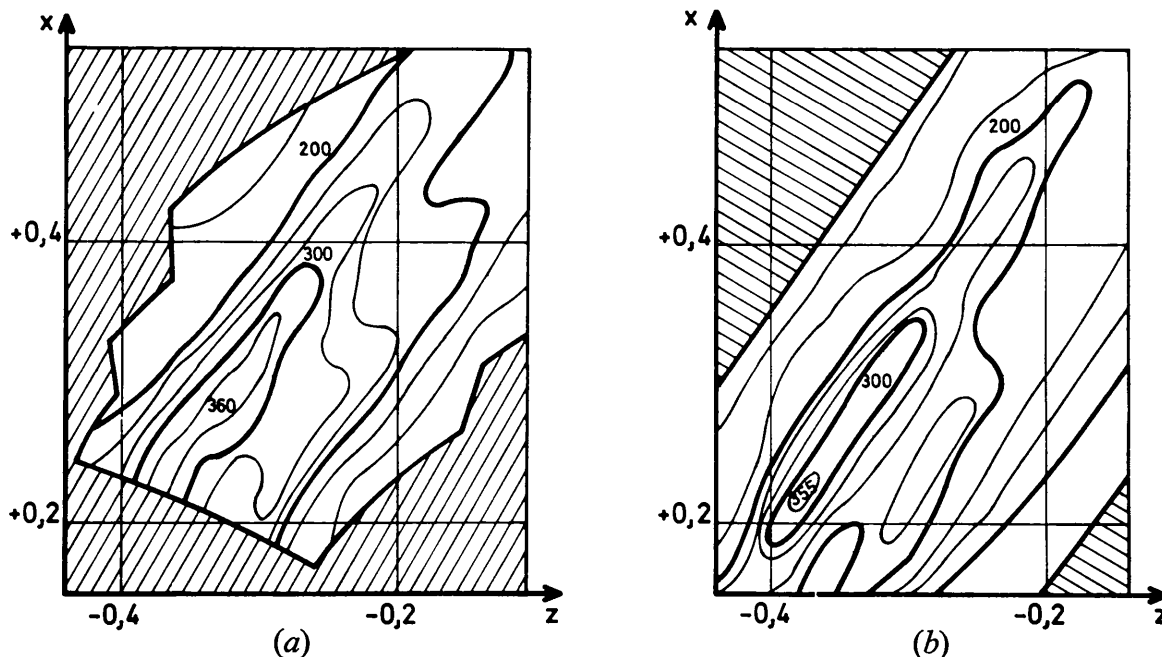


Fig. 4. Cartes du pouvoir diffusant mesuré (a) et calculé (b) pour la région A, en électrons par maille.

tités ainsi que du carré du module de la transformée de Fourier de la maille, pour des régions où l'intensité de la diffusion varie considérablement. On peut constater que si on s'éloigne du centre de l'espace réciproque la diffusion du deuxième ordre peut être plus importante que celle du premier, surtout si la diffusion totale est faible. On peut voir encore que la transformée de Fourier est maximum en même temps que la diffusion, mais elle ne reproduit pas les modulations causées par la périodicité du spectre de phonon dans l'espace réciproque.

Mesures

Il s'agit de mesurer l'intensité diffusée par le cristal pour des vecteurs de diffusion, dont l'extrémité est située dans des plans réciproques perpendiculaires à l'axe \mathbf{b} de cote demi-entière. Le cristal est orienté avec son axe \mathbf{b} vertical confondu avec l'axe de goniomètre. Le compteur se déplace à la fois dans le plan horizontal et dans un plan vertical; sa position est repérée par l'angle α de son axe avec le plan horizontal et l'angle θ de son plan vertical avec le faisceau direct. La position du vecteur de diffusion par rapport au cristal est définie par l'angle φ de la normale \mathbf{c}^* au plan de clivage (\mathbf{a}, \mathbf{b}) avec le faisceau direct (Fig. 7), les composantes de \mathbf{q} sur les axes $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}^*$ sont

$$q_x = (1/\lambda) [\cos \alpha \sin \theta \cos \varphi + (1 - \cos \alpha \cos \theta) \sin \varphi]$$

$$q_y = (1/\lambda) \sin \alpha$$

$$q_z = (1/\lambda) [\cos \alpha \sin \theta \sin \varphi - (1 - \cos \alpha \cos \theta) \cos \varphi].$$

On utilise un générateur Philips stabilisé, avec un monochromateur en fluorure de lithium à focalisation ponctuelle réglé pour la radiation $\text{Cu } K\alpha$; un système de diaphragme limite la diffusion de l'air; le détecteur est un compteur à scintillation avec un discriminateur d'amplitude pour éliminer la plus grande partie de l'harmonique $\lambda/2$.

Pour éviter de faire de nombreuses mesures du faisceau direct la diffusion a été mesurée de façon absolue, une fois pour toute, pour un vecteur \mathbf{q} , choisi dans une partie de l'espace réciproque, où la diffusion est à peu près constante. L'intensité du faisceau direct est mesurée avec le même compteur après interposition de filtres en nickel calibré.

Une série de mesure se fait, le compteur fixe l'échantillon tournant de 1° en 1° , à la fin d'une série de mesure, au moment de changer la position du compteur, la diffusion au point de référence est contrôlée. L'ensemble générateur, monochromateur, compteur s'est révélé stable à 2%.

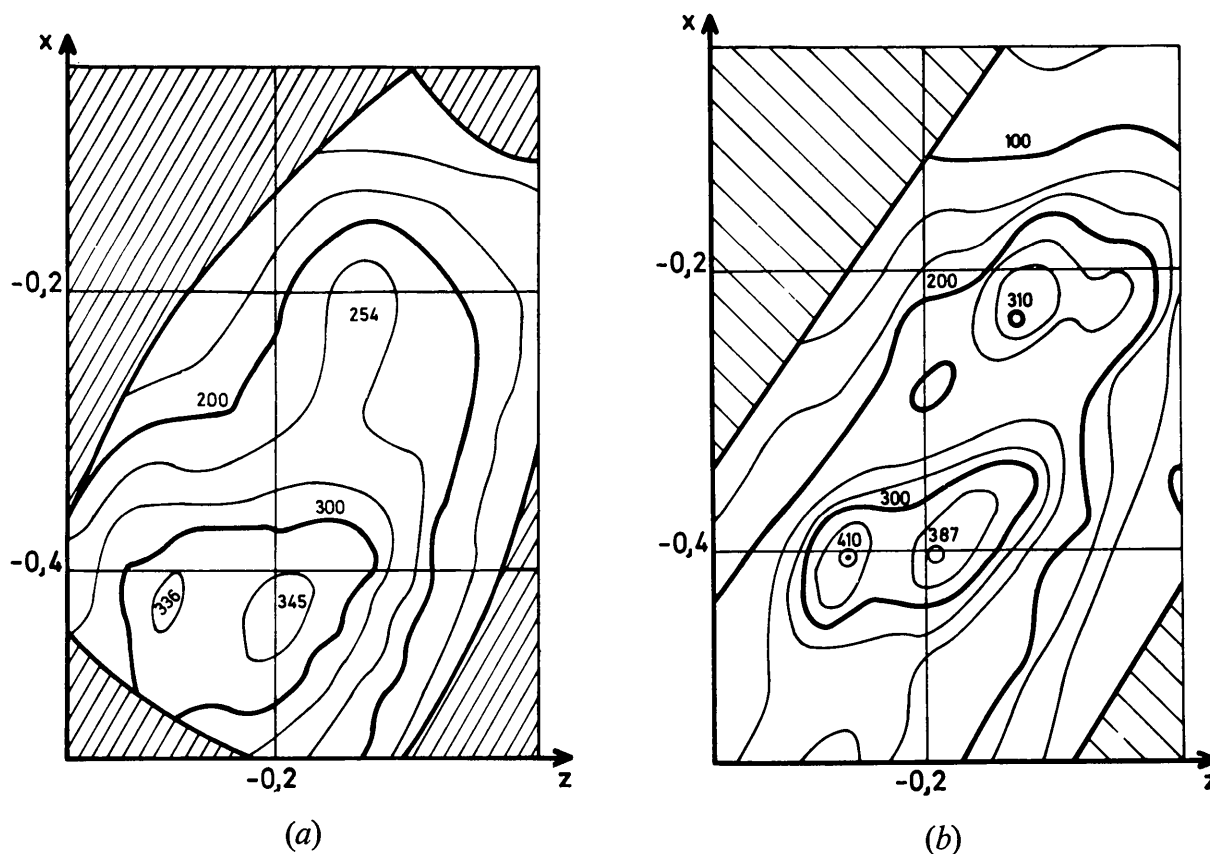


Fig. 5. Cartes du pouvoir diffusant mesuré (a) et calculé (b) pour la région B, en électrons par maille.

Chaque mesure correspond à l'intensité diffusée dans un petit volume de l'espace réciproque. La connaissance de ce volume est indispensable si on veut obtenir le pouvoir diffusant, en un point de l'espace réciproque, pour calculer des fréquences de phonons. Etant donné le caractère semi-quantitatif de la comparaison entre les mesures et les calculs, il n'a pas été fait de correction pour tenir compte des divergences des faisceaux direct et diffusé. On peut néanmoins estimer les dimensions du petit volume réciproque exploré au cours d'une mesure.

(a) la divergence du faisceau direct correspond, dans l'espace réciproque, à un élément de surface perpendiculaire au faisceau direct de hauteur $0,04 \text{ \AA}^{-1}$, de largeur $0,014 \text{ \AA}^{-1}$ (divergence verticale $3,5^\circ$, horizontale $1,3^\circ$), à titre de comparaison $|\mathbf{b}^*| = 0,165 \text{ \AA}^{-1}$.

(b) la divergence due à l'ouverture du compteur correspond à un élément de surface perpendiculaire au rayon diffusé, de hauteur $0,0075 \text{ \AA}^{-1}$, de largeur $0,0057 \text{ \AA}^{-1}$.

(c) le volume est constitué par la combinaison des deux surfaces précédentes qui font entre elles un angle qui dépend de θ et α . Il faudrait ajouter la divergence causée par l'épaisseur de l'échantillon.

Une réduction de la divergence du faisceau direct permettrait une meilleure précision pour le vecteur \mathbf{q} , mais augmenterait la durée des mesures.

L'échantillon est une lame d'anthracène clivée suivant le plan \mathbf{a} , \mathbf{b} d'épaisseur $1,22 \text{ mm}$, correspondant à une absorption de $1,93$ pour un faisceau normal. La forme de l'échantillon limite la zone accessible de l'espace réciproque; pour calculer facilement la correction d'absorption, il faut que le faisceau incident et le faisceau diffusé respectivement, entre et sorte par les grandes faces de la lame; ce qui impose pratiquement $|\varphi| \lesssim 60^\circ$ et $|\varphi - \theta| \lesssim 60^\circ$, la Fig. 8 montre les régions accessibles pour le plan $\frac{3}{2}$ soit par transmission, soit par réflexion, et les deux régions A et B choisies pour leur diffusion intense et riche en détail. Elles correspondent à des vecteurs de diffusion sensiblement perpendiculaires.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes de niveau à comparer aux calculs (Figs. 4 et 5).

Discussion

De l'étude des Figs. 4, 5 et 6, on peut tirer les conclusions suivantes:

(1) Les ordres de grandeur des diffusions calculées et mesurées sont en accord, ce qui signifie que les fréquences des phonons calculées ont le bon ordre de grandeur, au moins pour les fréquences les plus basses responsables de la majeure partie de la diffusion.

(2) La Fig. 4 et le profil de la Fig. 6 montrent que les diffusions calculées et mesurées ont la même répartition, mais que la première est partout inférieure à la seconde. On peut essayer d'interpréter cette différence

en évaluant la diminution des fréquences calculées qui permettrait de retrouver la diffusion mesurée, en tenant compte à la fois des différences de hauteur et de largeur, on trouve qu'il faut diminuer les fréquences dans un rapport d'environ $1,35$. Par exemple les modes de

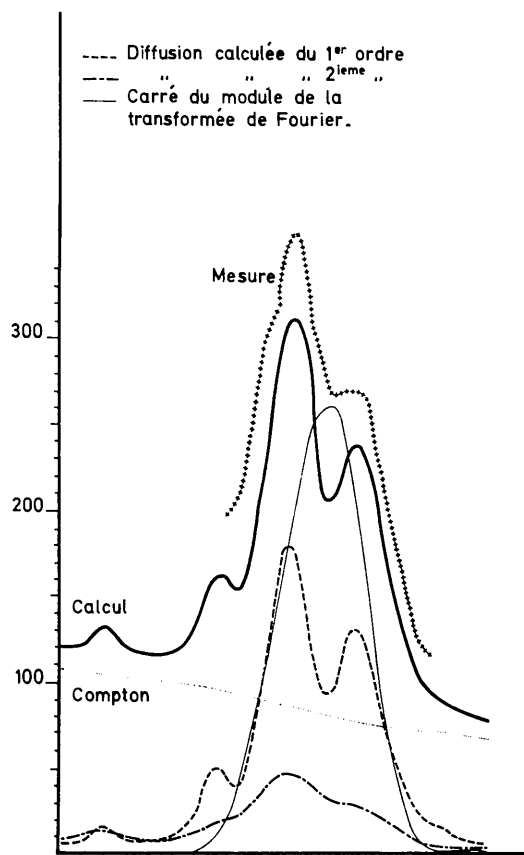


Fig. 6. Variations du pouvoir diffusant au premier et deuxième ordre, de la diffusion totale et de la transformée de Fourier de la maille dans la région A de l'espace réciproque.

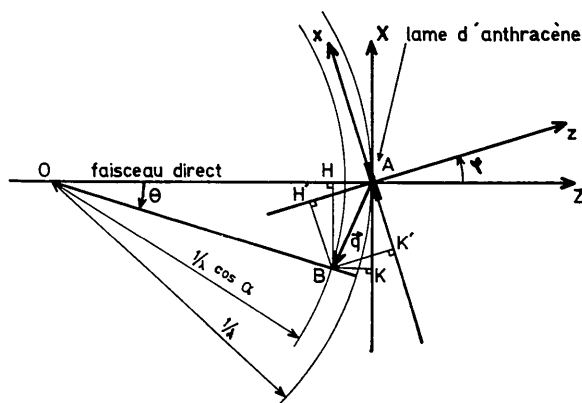


Fig. 7. Géométrie d'une expérience montrant la relation entre les angles α , θ et φ et le vecteur de diffusion.

basse fréquence de vecteur d'onde $0, \frac{1}{2}, 0$ en limite de zone verraient leurs fréquences passer de 27 et 37 cm^{-1} (Weulersse, 1967a) à 20 et 27 cm^{-1} . A ce sujet on peut citer Pawley (1969) qui a trouvé par le naphthalène par diffusion inélastique des neutrons des fréquences encore plus faibles de l'ordre de 10 cm^{-1} en limite de zone sur l'axe \mathbf{b}^* .

(3) La Fig. 5 montre une correspondance moins nette surtout dans la partie plus proche du centre de l'espace réciproque. On observe bien les deux maximum dans la partie inférieure gauche des figures.

L'étude quantitative confirme la validité du modèle de Kitaigorodsky pour une description moyenne du spectre de phonon, mais le modèle ne peut donner une description fine. On obtient des modes de fréquence anormalement basse pour des vibrations contenant une forte translation le long de l'axe c actives pour la diffusion dans la région A , mais les fréquences calculées ne sont pas suffisamment basses pour la diffusion observée.

Conclusion

La comparaison des cartes de diffusion montre un accord satisfaisant dans les limites qui permet d'espérer la simplicité du modèle. On peut calculer la diffusion des rayons X par les phonons pour un cristal organique à partir du modèle de Kitaigorodsky s'il ne contient que de l'hydrogène et du carbone, et si sa molécule est suffisamment rigide. Le modèle pourrait être perfectionné pour des molécules comportant d'autres atomes en cherchant d'autres potentiels de paire, pour des molécules moins rigides, en tenant compte des degrés de liberté internes. Il paraît raisonnable d'utiliser ce genre de calcul pour mettre en évidence la diffusion supplémentaire que causeraient d'éventuels défauts et ainsi obtenir sur eux des informations intéressantes.

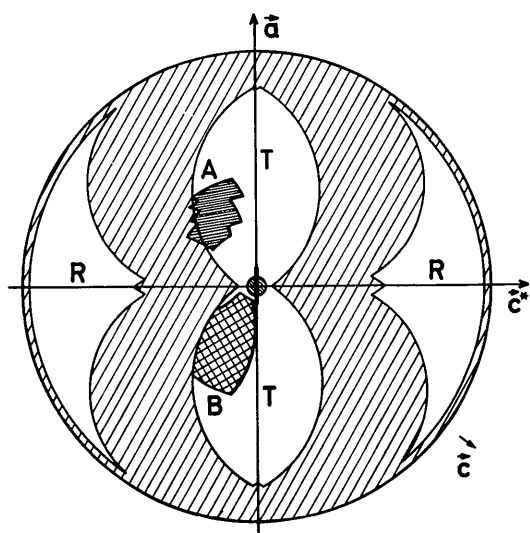


Fig. 8. Régions accessibles de l'espace réciproque par transmission T , par réflexion R et les régions étudiées expérimentalement A et B .

Liste de symboles et indices utilisés

\mathbf{q}	vecteur de diffusion
\mathbf{k}	vecteur d'onde d'un phonon
$T_{ij}(\mathbf{k}), \Theta_{ij}(\mathbf{k})$	amplitude quadratique moyenne de translation et de rotation
$t_{ij}(\mathbf{k}), \theta_{ij}(\mathbf{k})$	mêmes quantités normées
\mathbf{u}_{njp}	déplacement de l'atome njp
$\mathbf{a}_{inh}(\mathbf{k})$	amplitude du déplacement de l'atome nj
$\mathbf{R}_p, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{nj}$	positions de la maille, de la molécule dans la maille et de l'atome dans la molécule
$E_i(\mathbf{k}), \omega_i(\mathbf{k})$	énergie moyenne et pulsation du mode i, \mathbf{k}
N	nombre de mailles
m, m_j	masse de la maille et de la molécule j
$I_{j\alpha}$	moments d'inertie principaux de la molécule j
f_n	facteur de diffusion atomique
$\exp(-M_{nj})$	facteur de Debye-Waller

Les indices suivants désignent:

i, i'	les modes des phonons de vecteur d'onde \mathbf{k}
p, p'	les mailles
j, j'	les molécules de la maille
n, n'	les atomes de la molécule
α, β, γ	les composantes sur les axes moléculaires
x, y, z	les composantes sur les axes cristallins $\mathbf{a} \mathbf{b} \mathbf{c}^*$

Références

- AMOROS, J. L. & AMOROS, M. (1968). *Molecular Crystals, their Transforms and Diffuse Scattering*. New York: John Wiley.
- ANNAKA, S. & AMOROS, J. L. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 423.
- BREE, A. & KYDD, R. A. (1968). *Chem. Phys.* **48**, 5319.
- CHANTRY, G. W., ANDERSON, A., BROWNING, D. J. & GEBBIE, H. A. (1965). *Spectrochim. Acta* **21**, 217.
- COCHRAN, W. & PAWLEY, G. S. (1964). *Proc. Roy. Soc. A* **280**, 1.
- COLOMBO, L. & MATHIEU, J. P. (1960). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **83**, 250.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 915.
- DEPREZ, G. (1969). Thèse, Lille.
- HOPPE, W. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 406.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1966). *J. Chim. Phys.* **63**, 6.
- PAWLEY, G. S. (1967). *Phys. Stat. Sol.* **20**, 347.
- PAWLEY, G. S. (1969). *Solid State Comm.* **7**, 385.
- SANDOR, E. & WOOSTER, W. A. (1963). *Brit. J. Appl. Phys.* **14**, 506, 515.
- WEULERSSE, P. (1967a). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **90**, 517.
- WEULERSSE, P. (1967b). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 327.
- WEULERSSE, P. (1969). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **268**, série B, 1440.
- WEULERSSE, P. (1970). *J. de Physique*. **31**, 387.
- WILLIAMS, D. E. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 3770.
- WYNCKE, B., HADNI, A., CHANAL, D. & DECAMP, E. (1967). *Ann. Phys.* **2**, 123.