

Thus, in the three main computational methods; the scattering matrix, the eigenvalue, and the multi-slice, the first two require a computer memory proportional to  $N^2$ , and the latter, as is shown in § 2, only to  $N$ . Ultimately the reason for this is that the multislice numerical method incorporates the boundary conditions from the outset.

### References

- ALLPRESS, J. G., HEWAT, E. A., MOODIE, A. F. & SANDERS, J. V. (1972). *Acta Cryst.* A28, 528–635.  
 ANSTIS, G. R., LYNCH, D. F., MOODIE, A. F. & O'KEEFE, M. A. (1973). *Acta Cryst.* A29, 138–141.  
 AYROLES, R. & MAZEL, A. (1970). *International Electron Microscopy Congress Reports*, (Grenoble) Vol. 1, pp. 97–100.  
 BETHE, H. A. (1928). *Ann. Phys.* 87, 55–129.  
 BLUME, J. (1966). *Z. Phys.* 191, 248–272.  
 COWLEY, J. M. & MOODIE, A. F. (1957). *Acta Cryst.* 10, 609–619.  
 COWLEY, J. M. & MOODIE, A. F. (1959). *Acta Cryst.* 12, 360–366.  
 COWLEY, J. M. & POGANY, A. P. (1968). *Acta Cryst.* A24, 109–116.  
 DAWSON, B., GOODMAN, P., JOHNSON, A. W. S., LYNCH, D. F. & MOODIE, A. F. (1974). *Acta Cryst.* A30, 297–298.  
 DOYLE, P. (1969). *Acta Cryst.* A25, 569–577.  
 FEYNMAN, R. P. (1948). *Rev. Mod. Phys.* 20, 367–387.  
 FUJIMOTO, F. (1959). *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1558–1568.  
 FUJIWARA, K. (1959). *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1513–1524.  
 GJØNNES, J. (1966). *Acta Cryst.* 20, 240–249.  
 GOODMAN, P. (1971). *Acta Cryst.* A27, 140–147.  
 GOODMAN, P. (1974). In preparation.  
 GOODMAN, P. & LEHMPFUHL, G. (1967). *Acta Cryst.* A22, 14–24.  
 GOODMAN, P. & LEHMPFUHL, G. (1968). *Acta Cryst.* A24, 339–347.  
 HOLMES, R. J. & SPARGO, A. E. C. (1974). To be published.  
 HOWIE, A. & WHELAN, M. J. (1961). *Proc. Roy. Soc.* A263, 217–237.  
 JOHNSON, A. W. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 534–543.  
 JOHNSON, A. W. S. (1972). *Acta Cryst.* A28, 89–91.  
 LALLY, J. S., HUMPHREYS, C. J., METHERALL, A. J. F. & FISCHER, R. M. (1971). *Phil. Mag.* 25, 321–343.  
 LEHMPFUHL, G. (1972). *Z. Naturforsch.* 27a, 425–433.  
 LYNCH, D. F. (1971). *Acta Cryst.* A27, 399–407.  
 LYNCH, D. F. (1974). To be published.  
 LYNCH, D. F. & MOODIE, A. F. (1972). *Surf. Sci.* 32, 422–438.  
 LYNCH, D. F. & O'KEEFE, M. A. (1972). *Acta Cryst.* A28, 536–548.  
 MAGNUS, W. (1954). *Commun. Pure Appl. Math.* 7, 649–673.  
 MELVIN, C. D., MORRIS, R. H. & BOTTOMS, W. R. (1971). *Proc. 29th Congress Electron Microscope Society of America*, pp. 180–181.  
 MOODIE, A. F. (1965). *Proceedings of the International Conference on Electron Diffraction, Melbourne*. ID-1.  
 NIEHRS, H. & WAGNER, F. N. (1955). *Z. Phys.* 143, 285–299.  
 POGANY, A. P. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A29, 103–109.  
 STURKEY, L. (1962). *Proc. Phys. Soc.* 80, 321–354.  
 TOURNARIE, M. (1962). *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 98–100.  
 WAGENFELD, H. (1958). Doctorate Thesis, Berlin Free University.

*Acta Cryst.* (1974). A30, 290

## Vibrations des Atomes des Composés III–V. Cas du Phosphore de Gallium

PAR G. PEPE

*Laboratoire de Croissance cristalline, Centre de Saint Jérôme, 13013 Marseille, France,*

P. MASRI ET M. BIENFAIT

*Laboratoire de Croissance cristalline, Centre de Luminy, 13288 Marseille, France*

ET L. DOBRZYNSKI

*I.L.L., B.P. 156, 38042 Grenoble Cedex, France*

(Reçu le 9 octobre 1973, accepté le 16 novembre 1973)

A simple method of calculating the mean-square displacement  $\langle u^2 \rangle$  of the different atoms in III–V compounds is given. The method is applied to GaP and the results are compared with experimental values determined by X-ray diffraction. 2500 reflexions were measured at room temperature with an automatic diffractometer. The values of  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  deduced from experiment, *i.e.*  $0.067 \pm 0.001$  Å for Ga and  $0.077 \pm 0.002$  Å for P, are in agreement with the computed values.

Les amplitudes quadratiques moyennes  $\langle u^2 \rangle$  des vibrations des atomes du cristal de GaP ont été mesurées par deux équipes différentes (Liang, Guenzer & Bien-

stock, 1970; Rosov & Sirota, 1967) en analysant les intensités de rayons X diffusés par une poudre de ce composé. La première équipe trouva  $\langle u^2 \rangle_{\text{Ga}}^{1/2} = 0,074$  Å,

$\langle u^2 \rangle_P^{1/2} = 0,062 \text{ \AA}$  et la seconde  $\langle u^2 \rangle_{Ga}^{1/2} = 0,117 \text{ \AA}$ ,  $\langle u^2 \rangle_P^{1/2} = 0,075 \text{ \AA}$ . Plus récemment, Vetelino, Gaur & Mitra (1972) ont calculé ces déplacements moyens à l'aide d'un modèle. Les valeurs obtenues sont les suivantes:  $\langle u^2 \rangle_{Ga}^{1/2} = 0,062 \text{ \AA}$ ,  $\langle u^2 \rangle_P^{1/2} = 0,069 \text{ \AA}$ . Tous ces résultats obtenus à la température ambiante, ne sont pas en accord entre eux. Il paraissait intéressant de reprendre les mesures de ces amplitudes quadratiques moyennes sur un monocristal en prenant le maximum de précautions. C'est l'un des buts du travail présenté ici; l'autre but est de proposer un calcul simplifié et de le comparer à nos résultats expérimentaux et au calcul plus complexe cité précédemment. Nous pouvons ainsi déterminer dans un cristal de type blende le comportement vibrationnel d'atomes (P et Ga) dont les masses varient du simple au double.

### Détermination expérimentale

L'échantillon utilisé est un cristal taillé en sphère de 0,2 mm de diamètre. La mesure de 2500 réflexions a été effectuée avec une précision supérieure à 3% à la température ambiante sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à l'aide de la raie  $K\bar{\alpha}$  du molybdène. L'enregistrement a été fait dans tout l'espace réciproque afin de contrôler la qualité de l'échantillon.

La maille et le groupe de symétrie de GaP sont donnés dans les tables ( $a = 5,43 \text{ \AA}$ ;  $F\bar{4}3m$ ). Les intensités ont été corrigées des facteurs d'absorption, de Lorentz et de polarisation. Dans le calcul des facteurs de structure, nous avons tenu compte de la dispersion anormale. Une mise à l'échelle absolue des intensités mesurées à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942) a permis d'atteindre l'ordre de grandeur des facteurs d'agitation thermique des atomes de phosphore et de gallium:  $\bar{B} \approx 0,43 \text{ \AA}^{-2}$ .

Nous avons affiné ces paramètres atomiques par moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) ce qui donne les valeurs finales suivantes pour les facteurs d'agitation thermique des atomes de phosphore et de gallium:

$$\begin{aligned} B_{Ga} &= 0,35 \pm 0,01 \text{ \AA}^2 \\ &\text{avec } R = 4,2\% \\ B_P &= 0,47 \pm 0,02 \text{ \AA}^2. \end{aligned}$$

Nous constatons que les intensités les plus fortes ne sont pas affectées par un facteur d'extinction secondaire, ce qui atteste la qualité du cristal et la validité des coefficients d'agitation thermique trouvés.

Dans le dépouillement des résultats, le facteur d'agitation thermique (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) est pris égal à:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle. \quad (1)$$

Précisions que ceci revient à négliger les termes de corrélation des déplacements des différents atomes. Ces corrélations créent un fond continu possédant des pics beaucoup plus larges et nettement moins intenses

que les pics de Bragg (James, 1958). Pour que les intensités mesurées rendent compte des  $\langle u^2 \rangle$  selon l'équation (1), nous avons retranché pour chaque tache le fond continu mesuré à son voisinage et éliminé les taches d'intensité inférieure à trois fois celle du fond continu.

Les valeurs expérimentales obtenues pour les  $\langle u^2 \rangle$  dans une seule direction sont présentées dans le Tableau 1. On note que les amplitudes des vibrations de l'atome le plus léger (P) sont significativement plus grandes que celles de l'atome le plus lourd (Ga).

### Détermination théorique

L'étude de la dépendance thermique des amplitudes quadratiques moyennes des vibrations atomiques  $\langle u^2 \rangle$  se fait habituellement en utilisant l'expression suivante exacte (Maradudin, Montroll, Weiss & Ipatova, 1971):

$$\langle u_{oo}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M_o} \left| \mathbf{D}^{-1/2} \coth \frac{\hbar \mathbf{D}^{1/2}}{2k_B T} \right|_{oo, oo} \quad (2)$$

où  $o$  désigne la position de l'atome considéré, de masse  $M_o$ ,  $\sigma = x, y$  ou  $z$ ,  $\mathbf{D}$  est la matrice dynamique associée au cristal: ses éléments  $D_{oo, l\sigma'}$  ( $l$  repère les voisins de  $o$ ;  $\sigma' = x, y$  ou  $z$ ) sont les rapports des constantes des forces entre les atomes  $o$  et  $l$  à leur masse.  $2\pi\hbar$  et  $k_B$  sont respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann.

Le calcul numérique des  $\langle u^2 \rangle$  à partir de l'expression précédente nécessite la connaissance du spectre de fréquences des phonons (valeurs propres de  $\mathbf{D}$ ), ainsi que leurs directions de polarisation (vecteur propres de  $\mathbf{D}$ ). Pour des raisons d'ordre pratique, (capacité des calculatrices, temps de calcul), il faut limiter les dimensions de  $\mathbf{D}$ . Nous avons préféré utiliser une autre méthode plus simple que Masri & Dobrzynski (1971, 1972) ont mise au point. Dans cette méthode, on sépare les parties diagonale  $\mathbf{d}$  et non diagonale  $\mathbf{R}$  de  $\mathbf{D}$  sous la forme:  $\mathbf{D} = \mathbf{d} + \mathbf{R}$ . On développe alors l'expression (2) des  $\langle u^2 \rangle$  au voisinage de  $\mathbf{d}$

$$\langle u_{oo}^2 \rangle = \langle u_{oo}^2 \rangle_E + \langle u_{oo}^2 \rangle_2 + \langle u_{oo}^2 \rangle_4 + \langle u_{oo}^2 \rangle_6 + \dots \quad (3)$$

Le premier terme  $\langle u^2 \rangle_E$  de ce développement donne la valeur de  $\langle u^2 \rangle$  dans l'approximation d'Einstein qui suppose que tous les atomes d'un même type vibrent à la même fréquence:

$$\langle u_{oo}^2 \rangle_E = \frac{\hbar}{2M_o} d_{oo}^{-1/2} \coth A_{oo}$$

où

$$A_{oo} = \frac{\hbar d_{oo}}{2k_B T}.$$

Donnons l'expression du terme correctif d'ordre deux: (les termes correctifs d'ordre quatre et six seront explicités par la suite dans le cadre du modèle de dynamique du réseau choisi)

(1) si  $d_{l\sigma_1} \neq d_{oo}$  où  $l$  désigne un site voisin du site  $o$

$$\sigma_1 = x, y \text{ ou } z$$

$$\langle u_{o\sigma}^2 \rangle_2 = \sum_{l\sigma_1} R_{o\sigma, l\sigma_1} R_{l\sigma_1, o\sigma} F_2(d_{o\sigma}; d_{l\sigma_1}; d_{o\sigma})$$

où

$$F_2 = \frac{\hbar}{2M_o} \frac{1}{(d_{l\sigma_1} - d_{o\sigma})^2} \\ - [d_{l\sigma_1}^{-1/2} \coth A_{l\sigma_1} - d_{o\sigma}^{-1/2} \coth A_{o\sigma} \\ + \frac{1}{2} d_{o\sigma}^{-3/2} (d_{l\sigma_1} - d_{o\sigma}) (\coth A_{o\sigma} + A_{o\sigma} \text{sh}^{-2} A_{o\sigma})];$$

(2) si  $d_{l\sigma_1} = d_{o\sigma}$  on a de façon générale:

$$\langle u_{o\sigma}^2 \rangle_{2p} = \frac{R_{o\sigma, o\sigma}^{2p}}{(2p)!} \frac{\partial^{2p}}{\partial d_{o\sigma}^{2p}} [\langle u_{o\sigma}^2 \rangle_E] \quad (4)$$

et le développement (3) se réduit à un développement en série de Taylor. On trouve, dans le cas de GaP par exemple, que les valeurs des termes correctifs calculés à partir de (4), en utilisant une masse moyenne égale à  $(M_{\text{Ga}} + M_{\text{P}})/2$  approchent les valeurs calculées à partir des expressions exactes à mieux que 0,5% pour le terme correctif d'ordre quatre. De ce fait, on peut utiliser l'expression (4) pour calculer les termes correctifs d'ordre supérieur à quatre.

Le modèle du cristal valable pour les composés III-V et II-VI est décrit par Keating (1966). On tient compte de forces centrales entre atomes premiers voisins (constante de force  $\alpha$ ) et seulement de forces dues à la rigidité de six angles partant de  $o$  et formés avec les quatre atomes premiers voisins de  $o$  (constante de force  $\beta$ ). La rigidité angulaire fait apparaître des interactions  $\beta'$  entre seconds voisins que nous avons négligées (Theeten & Dobrzynski, 1972; Masri & Bienfait, 1972; Masri, 1973). Cette approximation, qui a l'avantage de simplifier le modèle, entraîne une erreur sur les  $\langle u^2 \rangle$  de GaP de l'ordre de 1%.

On calcule les constantes de force à partir des constantes élastiques au moyen des relations suivantes, obtenues en négligeant les interactions coulombiennes (Masri & Bienfait, 1972):

$$ac_{11} = \alpha + 3\beta \quad ac_{12} = \alpha - \beta$$

où  $a$  = paramètre cristallin.

Les éléments de matrice intervenant dans le développement (3) sont:

$$d_{o(l)\sigma} = 4 \frac{\alpha + \beta}{M_{o(l)}}$$

$$R_{o\sigma, o\sigma}^2 = \frac{1}{M_o M_{l_1}} (4\delta^2 + 8\gamma^2)$$

où

$$\delta = \alpha + \beta \quad \gamma = \alpha - \beta.$$

Le terme correctif d'ordre quatre  $\langle u_{o\sigma}^2 \rangle_4$  dans le développement (3) est:

$$\langle u_{o\sigma}^2 \rangle_4 = \left[ \frac{4\delta^2 + 8\gamma^2}{M_o M} \right]^2 F_4[d_{o\sigma}, d_{l\sigma}, d_{o\sigma}, d_{l\sigma}, d_{o\sigma}]$$

avec:

$$F_4 = 3 \frac{\langle u_{o\sigma}^2 \rangle_E - \frac{M_1}{M_o} \langle u_{l\sigma}^2 \rangle_E}{(d_{o\sigma} - d_{l\sigma})^4} \\ + \frac{2F^{(1)}(d_{o\sigma}) + \frac{M_1}{M_o} F^{(1)}(d_{l\sigma})}{(d_{l\sigma} - d_{o\sigma})^3} \\ + \frac{F^{(2)}(d_{o\sigma})}{2(d_{l\sigma} - d_{o\sigma})^2}$$

où

$$F^{(n)}(d) = \frac{\partial^{(n)}}{\partial d^n} \langle u^2(d) \rangle.$$

Le terme d'ordre six est obtenu à partir de (4), en y faisant  $p=3$ . Dans le cas du modèle,  $R_{o\sigma, o\sigma}^6 = (R_{o\sigma, o\sigma}^2)^3$ ; l'expression de  $F^{(6)}$  est donnée par Masri (1971).

Pour le cristal de GaP, on a à la température ambiante (Masri & Bienfait, 1972) en négligeant les interactions coulombiennes:

$$\alpha \simeq 4,48 \times 10^4 \text{ dynes cm}^{-1} \\ \beta = 1,07 \times 10^4 \text{ dynes cm}^{-1}.$$

On trouve alors à cette température, en nous limitant au terme correctif d'ordre six dans le développement (3), les valeurs de  $\langle u^2 \rangle_{\text{Ga}}$  et de  $\langle u^2 \rangle_{\text{P}}$  qui sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Valeurs de  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  (Å)

	Expérience	Notre calcul	Calcul de Vetelino <i>et al.</i>
Ga	0,067 ± 0,001	0,058	0,062
P	0,077 ± 0,002	0,060	0,069

Les termes correctifs d'ordre deux, quatre et six représentent respectivement 40, 18 et 7% du terme d'Einstein  $\langle u^2 \rangle_E$ , ce qui prouve la bonne convergence du développement (3). Nous avons également reporté dans le Tableau 1 des valeurs calculées par Vetelino, Gaur & Mitra (1972) directement à l'aide de (2).

L'accord entre les théories et l'expérience est satisfaisant. Ainsi les masses atomiques les plus lourdes possèdent des amplitudes de vibration plus petites que celles des masses légères. Cet effet est encore plus marqué à basse température, ainsi que l'ont montré Vetelino *et al.* (1972) et Masri & Bienfait (1972).

Le Tableau 1 montre que les deux calculs des déplacements quadratiques moyens de GaP ne donnent pas tout à fait le même résultat. Cela peut se comprendre si l'on considère les arguments suivants.

Le modèle utilisé par Vetelino *et al.* (1972) tient compte des interactions à courte distance (modèle de Smith, 1948) et des interactions Coulombiennes à longue distance (modèle de Kellerman, 1950). Les paramètres sont les constantes de forces centrales ( $\alpha, \mu$ ) respectivement entre atomes premiers et seconds voisins et non-centrales ( $\beta$ ) entre premiers voisins. Les

interactions coulombiennes font intervenir le degré d'ionicté effective des atomes dans le cristal (paramètre  $Z$ ). Ces quatre paramètres sont exprimés, en passant à la limite des grandes longueurs d'onde dans les équations du mouvement, en fonction des constantes élastiques  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$  ainsi qu'en fonction des fréquences expérimentales des phonons optiques longitudinaux ( $\omega_{Lo}$ ) et transverses ( $\omega_{To}$ ) au centre de la zone de Brillouin.

Dans le cas du modèle à deux constantes de force ( $\alpha, \beta$ ) que nous utilisons, nous déterminons directement  $\alpha$  et  $\beta$  à partir des constantes élastiques. Comme nous nous intéressons ici au calcul d'une grandeur ( $\langle u^2 \rangle$ ) moyennée sur le spectre des phonons dans le cristal, il n'est pas nécessaire de connaître de façon précise les courbes  $\omega(\mathbf{k})$ . Le modèle et la méthode de calcul simples que nous utilisons nous permettent de faire une étude analytique et quantitative de l'effet des masses atomiques sur les  $\langle u^2 \rangle$  ainsi que de leur dépendance thermique. Les résultats obtenus prouvent que notre modèle à deux constantes de force restitue convenablement les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes des vibrations atomiques.

### Conclusion

Notre détermination expérimentale de l'amplitude quadratique moyenne des vibrations atomiques de GaP a été effectuée à partir d'un grand nombre de taches de diffraction (2500) mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique et corrigées des facteurs d'absorption et de Lorentz-polarisation. Cette façon de procéder nous amène à avoir une plus grande confiance dans notre résultat que dans ceux publiés précédemment par Liang *et al.* (1970) et Rosov & Sirota (1967) et obtenus sur des poudres cristallines dans des conditions que les auteurs ne précisent pas suffisamment. La valeur expérimentale de  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  est de plus en bon accord avec celle déterminée par la théorie.

Nous retenons donc que dans GaP l'atome le plus lourd (Ga) a une amplitude de vibration plus faible que celle de l'atome léger (P). Nous pensons que cet effet des masses dans l'amplitude des vibrations des atomes des composés du type blende peut s'analyser de la manière suivante. A haute température, le principe d'équipartition de l'énergie (Blackman, 1956; Huiszoon & Groenewegen, 1972; Scheringer, 1973) impose une amplitude de vibration voisine pour les différents atomes. A basse et à moyenne température, notre calcul établi pour un modèle où les atomes ne se différencient que par leur masse, montre (voir Tableau 1) que les atomes légers possèdent une amplitude de vibration supérieure à celle des atomes lourds.

Notre calcul qui a été effectué en développant la matrice dynamique au voisinage de sa partie diagonale, possède un certain nombre d'avantages sur la méthode 'exacte' (Maradudin *et al.*, 1971). Il est analytique et donne la dépendance thermique pour toute température. Si le calcul est fait sur ordinateur, le temps de calcul machine est de l'ordre de 0,2 s pour toute la courbe  $\langle u^2 \rangle (T)$ . Il peut, de plus, être adapté pour calculer les corrélations des vibrations atomiques. Enfin, son extension à des structures cristallographiques de complexité moyenne ne présente en principe aucune difficulté.

Nous remercions M Mitschler de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg pour le soin qu'il a pris en mesurant les intensités diffractées. Nous remercions également M Pierrot pour de fructueuses discussions ainsi que la DGRST et le CNRS pour leur aide financière.

### Références

- BLACKMAN, M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 734–737.  
 HUISZOON, C. & GROENEWEGEN, P. D. M. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 170–172.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JAMES, R. W. (1958). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: G. Bell.  
 KEATING, P. N. (1966). *Phys. Rev.* **145**, 637–645.  
 KELLERMAN, E. W. (1940). *Phil. Trans.* **A238**, 513–548.  
 LIANG, K. S., GUENZER, C. S. & BIENENSTOCK, A. I. (1970). *Bull. Amer. Phys. Soc.* **15**, 1637.  
 MARADUDIN, A. A., MONTROLL, E. W., WEISS, G. H. & IPATOVA, I. P. (1971). *Solid State Physics*, 2nd ed., suppl. 3. Edited by F. SEITZ, D. TURNBULL & H. EHRENREICH. New York: Academic Press.  
 MASRI, P. (1971). Thèse, Paris.  
 MASRI, P. (1973). *Surf. Sci.* **39**, 51–60.  
 MASRI, P. & BIENFAIT, M. (1972). *Solid State Commun.* **11**, 919–923.  
 MASRI, P. & DOBRZYNSKI, L. (1971). *J. Phys. Radium*, **32**, 939–940.  
 MASRI, P. & DOBRZYNSKI, L. (1972). *Surf. Sci.* **32**, 623–638.  
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV crystallographic least squares program*. Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee.  
 ROSOV, V. V. & SIROTA, N. N. (1967). In *Chemical Bonds in Semiconductors and Solids*, edited by N. N. SIROTA, pp. 143–145. New York: Consultants Bureau.  
 SCHERINGER, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 82–86.  
 SMITH, H. M. J. (1948). *Phil. Trans.* **A241**, 105–145.  
 THEETEN, J. B. & DOBRZYNSKI, L. (1972). *Phys. Rev.* **B5**, 1529–1534.  
 VETELINO, J. F., GAUR, S. P. & MITRA, S. S. (1972). *Phys. Rev.* **B5**, 2360–2366.  
 WILSON, A. C. J. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.