

line with the f_n curve, and lay it off on the radial line corresponding to the angle HX_n^{mc} obtained from Table 1. A punch mark is left and labelled n . The sheet is then moved so that the latter point falls on the center of the circle. This sequence of operations is repeated for every atomic contribution. The graphical vector addition is now completed. The abscissa and ordinate of the last point, referred to the origin of the sheet, are read on a scale identical to that used for the f axis. These values are A and B , respectively. Alternately one can read the distance F and the phase angle α .

Thus the method enables one to obtain A and B , or F and α , simultaneously and to use f_n values obtained

directly from the atomic-scattering curves. In the particularly tedious case of space group $R3m$, the calculation of one structure factor took less than one-fourth of the time required with the trigonometric expansion method. The error never exceeded 5 %.

I wish to express my thanks to Mr John Solo for his skilful engraving of the graduated circle.

References

- DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 366.
 VAND, V. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 352.

Acta Cryst. (1949). **2**, 371

L'Interférence des Rayons X dans les Systèmes à Stratification Désordonnée

PAR J. MÉRING

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 Quai Henri IV, Paris 4, France

(Reçu le 1 mars 1949)

The scattering of X-rays by parallel layers in disordered stacking is calculated, taking account of the number of layers per stack. The result is a more general formula than that obtained by Hendricks & Teller for random stacks of an infinite numbers of layers. Systems with complete or partial randomness are discussed. The latter case comprises crystals with 'mistakes'. The influence of the nature of the mistakes (accidental shifts, or twinning along certain planes), is studied, as is also the influence of their distribution.

L'interférence des rayons X dans les structures partiellement désordonnées a fait l'objet de plusieurs études.

Dans le présent travail est traité le cas des systèmes formés par l'empilement irrégulier d'éléments structuraux quelconques.

Dans un empilement ordonné l'élément donné se reproduit par la répétition d'une translation unique y . Dans un empilement désordonné le passage du m -ème au $(m+1)$ -ème élément peut se faire au moyen de r translations différentes y_1, y_2, \dots, y_r intervenant avec les probabilités p_1, p_2, \dots, p_r . Dans le problème général ces translations sont des vecteurs de directions quelconques. De même la structure de l'élément répété peut ne pas être précisée. Dans la suite du texte les éléments empilés seront désignés sous le nom de *couches*, parce que le problème se pose généralement dans les systèmes stratifiés. Mais l'emploi de ce terme ne doit pas être compris dans le sens d'une restriction quant à la forme des éléments. La restriction véritable consistera à admettre que chaque élément ou couche ne comporte que deux voisins immédiats.

On admettra (à l'exception du § 3(c)) que les translations y_i se produisent avec les mêmes probabilités p_i dans chaque paire de couches successives. Cela revient à supposer qu'il n'y a d'interaction qu'entre les couches immédiatement voisines. Le problème est donc identique à celui traité dans le § 2 du mémoire de Hendricks &

Teller (1942). Le travail de ces auteurs consiste à calculer l'intensité produite par l'empilement d'un nombre *infini* de couches. Dans le présent travail est calculé l'effet résultant d'une multitude d'empilements indépendants, formés chacun d'un nombre *fini* M de couches. On supposera que ce nombre est le même dans tous les empilements et que les couches sont identiques. Les formules obtenues restent valables avec M très petit, leur application quantitative peut être envisagée dans le cas des substances colloïdales telles que les argiles, les hydroxydes, etc.

Le problème est limité à la structure de l'espace réciproque. Le passage aux données directes de l'expérience constitue, en effet, un problème séparé, dépendant des conditions expérimentales et de la texture de l'échantillon. Sa solution dans le cas des poudres peut exiger des intégrations numériques (Wilson, 1948; Brindley & Méring, 1948).

FORMULES GENERALES

Soit \mathbf{s} le vecteur de diffusion défini par

$$\mathbf{s} = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0),$$

où \mathbf{k}_0 et \mathbf{k} sont les vecteurs unités dans les directions de l'incidence et de la diffusion.

A la structure d'une couche donnée correspond sa transformée de Fourier $\Phi(\mathbf{s})$.

L'intensité diffusée par un empilement de M couches parallèles est donnée par

$$I = I_e \Phi(\mathbf{s}) \Phi(\mathbf{s})^* \sum_m \sum_{m'} \exp [2\pi i \mathbf{s} \cdot (\rho_m - \rho_{m'})], \quad (1)$$

ou I_e est l'intensité diffusée par un électron isolé, ρ_m est le vecteur fixant la position de l'origine de la m -ième couche par rapport à l'origine de la couche de référence.

Les produits $\mathbf{s} \cdot \rho$ sont scalaires.

Chaque point de la surface réceptrice reçoit les faisceaux diffusés par un grand nombre d'empilements non interférents entre eux, de sorte que l'intensité observée est la moyenne des intensités produites par toutes les configurations existantes.

L'intensité moyenne par couche, exprimée en unités électroniques, est

$$\bar{\mathfrak{I}} = \frac{\bar{I}}{I_e M} = \frac{|\Phi|^2}{M} \sum_m \sum_{m'} \exp [2\pi i \mathbf{s} \cdot (\rho_m - \rho_{m'})]. \quad (2)$$

Le problème revient au calcul de la moyenne

$$T_n = \overline{\exp [2\pi i \mathbf{s} \cdot (\rho_m - \rho_{m'})]},$$

où $n = |m - m'|$,

La différence géométrique $(\rho_m - \rho_{m'})$ est égale à la somme géométrique $\sum_{k=1}^n y_k$ de n translations élémentaires dans un paquet de n couches choisi au hasard. On peut donc écrire,

$$\exp [2\pi i \mathbf{s} \cdot (\rho_m - \rho_{m'})] = \prod_{k=1}^{k=n} \exp [2\pi i \mathbf{s} y_k].$$

La probabilité p d'une translation y donnée ne dépendant pas du choix de la couche, la moyenne du produit est égale au produit des moyennes, ce qui donne

$$T_n = \overline{\exp [2\pi i \mathbf{s} y]^{|n|}} = Q^{|n|}, \quad (3)$$

avec $Q = \sum_1^r p_i \exp [2\pi i \mathbf{s} y_i]$. (4)

La double sommation (2) se réduit à la simple sommation

$$\bar{\mathfrak{I}} = \frac{|\Phi|^2}{M} \left[\sum_1^{M-1} (M-n) (Q^n + Q^{*n}) + M \right], \quad (5)$$

et celle-ci s'effectue, en remarquant que $\sum_1^{M-1} (M-n) Q^n$ équivaut à la somme de $(M-1)$ progressions géométriques de 1, 2, 3, ..., $(M-1)$ termes et de raison Q :

$$\bar{\mathfrak{I}} = |\Phi|^2 \left[\frac{1}{1-Q} \left\{ 1 - \frac{Q}{M} \frac{1-Q^M}{1-Q} \right\} + \frac{1}{1-Q^*} \left\{ 1 - \frac{Q^*}{M} \frac{1-Q^{*M}}{1-Q^*} \right\} - 1 \right]. \quad (6)$$

En posant $Q = U \exp [i\phi]$ on obtient finalement

$$\bar{\mathfrak{I}} = |\Phi|^2 G, \quad (7)$$

avec

$$G = \frac{1-U^2}{1+U^2-2U \cos \phi} + \frac{2U}{M} \frac{[2U - (1+U^2) \cos \phi] (1-U^M \cos M\phi) - (1-U^2) U^M \sin M\phi \sin \phi}{(1+U^2-2U \cos \phi)^2}. \quad (8)$$

U et ϕ sont donnés par

$$\left. \begin{aligned} U &= \sqrt{\left\{ \sum p_i^2 + 2 \sum_{i \neq j} p_i p_j \cos 2n\mathbf{s} \cdot (\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j) \right\}}, \\ U \cos \phi &= \sum p_i \cos 2\pi \mathbf{s} y_i, \\ U \sin \phi &= \sum p_i \sin 2\pi \mathbf{s} y_i. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Pour $U=1$ G prend la forme connue

$$G_1 = \frac{1}{M} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M \phi}{\sin^2 \frac{1}{2} \phi}. \quad (8')$$

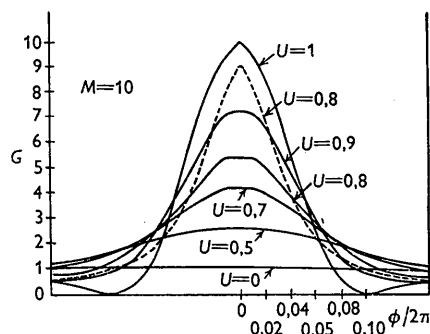


Fig. 1. Forme des domaines de diffusion intense au voisinage de $\phi = 2k\pi$ pour différentes valeurs de U et pour $M=10$.

Lorsque M est grand par rapport à $2U/(1-U^2)$ l'expression (8) se réduit à son premier terme

$$(1-U^2)/(1+U^2-2U \cos \phi),$$

ce qui est la solution donnée par Hendricks & Teller (1942).

La fonction G indique l'existence de domaines de diffusion intense au voisinage de $\phi = 2k\pi$ ($k =$ nombre entier).

Ces domaines sont d'autant plus diffus que U est plus petit. La Fig. 1 donne leur forme pour différentes valeurs de U et pour $M=10$. La courbe en pointillé est calculée pour $M=\infty$ (formule de Hendricks & Teller). Bien que les valeurs de G correspondant à $\cos \phi = 1$ ne soient pas toujours des maxima mathématiques, on peut pratiquement leur attribuer cette signification dès que M dépasse quelques unités. Ceci suppose que U peut être considéré comme constant dans le domaine de diffusion intense. Dans certains cas (montmorillonite) la variation de U avec \mathbf{s} est assez rapide pour rendre les domaines dissymétriques. Dans ces cas l'attribution de $\cos \phi = 1$ à la position d'un maximum n'est plus qu'une approximation, d'autant plus acceptable que la différence $(1-U)$ est plus faible.

En résumé, l'intensité $\bar{\mathfrak{I}}$ peut être calculée chaque fois qu'on est en mesure de se donner les valeurs

correctes de U et de ϕ , ce qui suppose qu'on connaît tous les y et p .

En général c'est le problème inverse qui se pose: celui de la détermination des translations élémentaires et de leurs probabilités.

Les translations y_1, y_2, \dots, y_r peuvent être représentées par un faisceau de vecteurs issus d'une origine commune (Fig. 2). A l'extrémité de chaque vecteur on peut placer une masse ponctuelle p_i (probabilité de la translation y_i). L'ensemble des masses $p_i(y_i)$ forme une 'structure' dont la détermination apporte la solution du problème. La quantité Q définie par (4) a la forme du 'facteur de structure' de cet ensemble. C'est une fonction de s qui pourra être déterminée par l'emploi de la méthode des tâtonnements ('trial and error'), puisque son module U et son argument ϕ entrent tous les deux dans l'expression de l'intensité. Il convient de rappeler que la solution complète du problème peut être obtenue en principe par l'emploi de la méthode directe: la transformée de Fourier de $\Im(s)/|\Phi|^2$ donne l'ensemble des translations entre deux couches quelconques et leurs probabilités. Mais l'utilisation de ce calcul direct suppose la possibilité de mesurer \Im pour toutes les valeurs de s à l'intérieur de la sphère de rayon $2/\lambda$. En pratique seules les valeurs de \Im au voisinage des maxima de G peuvent être mesurées. Le reste se sépare difficilement du fond de diffusion créé (en plus de l'effet Compton) par d'autres formes de désordre (désordre à l'intérieur des couches, agitation thermique). D'autre part, l'intensité n'est pas mesurable dans les régions où le facteur de structure (et par conséquent Φ) est voisin de zéro.

C'est cette inaccessibilité partielle de la fonction $\Im(s)/|\Phi|^2$ expérimentale, qui justifiera le plus souvent l'emploi de la méthode des tâtonnements et l'usage de la formule (8). Dans chaque cas particulier on s'efforcera de trouver un système de masses ponctuelles $p_i(y_i)$ tel que les valeurs de U et de ϕ conduisent à l'accord entre le calcul et l'expérience pour toutes les valeurs de \Im accessibles à la mesure.

Le problème se simplifie lorsque le système $p_i(y_i)$ est centro-symétrique (Fig. 3). Dans ce cas on peut écrire

$$\phi = 2\pi s y_0$$

$$U = 2 \sum_1^{r/2} p_i \cos 2\pi s \delta_i, \quad (10)$$

y_0 étant la translation élémentaire moyenne, et

$$\delta_i = y_i - y_0.$$

L'espace réciproque se divise ici en domaines correspondant respectivement aux valeurs positives et négatives de U . Dans les domaines de $U > 0$ les maxima de G se produisent pour

$$s y_0 = k \quad (k = \text{nombre entier});$$

dans les domaines de $U < 0$ les maxima de G ont lieu pour

$$s y_0 = k + \frac{1}{2}.$$

On peut maintenant examiner quelques cas particuliers de désordre dans l'empilement.

On supposera que les couches élémentaires sont à structure doublement périodique, de périodes a_1 et a_2 .

On utilisera les notations suivantes:

b'_1, b'_2 , les vecteurs réciproques de a_1, a_2 ;

Z_0 , la projection du vecteur s sur la perpendiculaire au plan $b'_1 b'_2$;

s_0 , sa projection sur le plan $b'_1 b'_2$;

$\delta s_0 = s_0 - (h b'_1 + k b'_2)$ (h et $k =$ indices entiers).

La fonction Φ est nulle, sauf au voisinage immédiat des droites perpendiculaires au plan $b'_1 b'_2$, placées aux nœuds (hk) du réseau réciproque à deux dimensions. Φ peut s'écrire

$$\Phi(hkZ_0) = F(hkZ_0) \sigma(\delta s_0) / A, \quad (11)$$

où $F(hkZ_0)$ est le facteur de structure, A est l'aire de la maille plane $a_1 a_2$, et $\sigma(\delta s_0)$ est la 'transformée de forme' d'une couche élémentaire (Brindley & Méring, 1948).

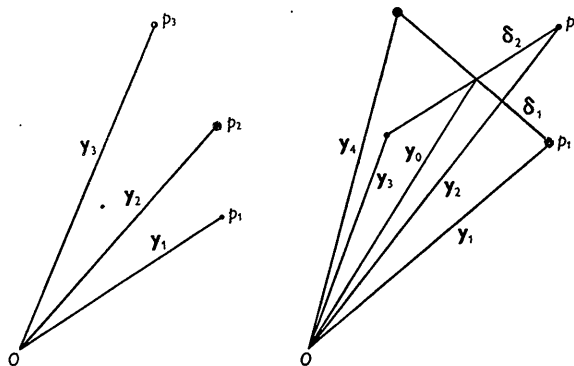


Fig. 2. Représentation d'un faisceau de vecteurs. Fig. 3. Cas où le système $p_i(y_i)$ est centro-symétrique.

On admettra que les couches sont suffisamment étendues pour que la décroissance de $\sigma(\delta s_0)$ avec δs_0 soit rapide. Dans ces conditions la composante δs_0 du vecteur s pourra être négligée dans l'expression de $G(U, \phi)$, comme elle l'est dans l'expression de $F(hkZ_0)$. Pour chaque paire d'indices (hk), G interviendra comme un facteur de modulation, fonction de Z_0 .

Dans le cas où les empilements comprennent des domaines à structure triplement périodique, on désignera par a_3 la troisième période et par b_1, b_2, b_3 les trois vecteurs réciproques de a_1, a_2, a_3 . b_1 et b_2 ne se confondent avec b'_1 et b'_2 que pour a_3 perpendiculaire au plan $a_1 a_2$. La différence géométrique

$$s - (h b_1 + k b_2 + l b_3)$$

sera représentée par ses deux composantes δs_0 parallèle au plan $a_1 a_2$ et ϵ perpendiculaire à ce plan.

Dans ce cas encore on supposera les domaines assez étendus dans les directions de a_1 et de a_2 pour pouvoir négliger δs_0 dans l'expression de G . Ce facteur interviendra comme fonction des indices hkl et de ϵ .

1. Réflexion sur les paquets de feuillets parallèles séparés par des écartements inégaux d_1, d_2, \dots, d_r

La réflexion n'a lieu que pour la direction du vecteur \mathbf{s} très voisine de la perpendiculaire au plan $\mathbf{b}'_1\mathbf{b}'_2$.

L'intensité totale réfléchie sous l'angle θ est

$$P = \int |\Phi(00\mathbf{s}_n)|^2 G(U, \phi) d\omega \\ = \frac{|F(00\mathbf{s}_n)|^2}{A^2} G(U, \phi) \int |\sigma(\delta\mathbf{s}_n)|^2 d\omega,$$

où $\mathbf{s}_n = (2 \sin \theta)/\lambda$ est le vecteur de diffusion perpendiculaire aux feuillets, et $d\omega$ est l'élément de la surface sphérique de rayon \mathbf{s}_n .

Sauf aux très petits angles θ , on peut remplacer la sphère par le plan tangent parallèle à $\mathbf{b}'_1\mathbf{b}'_2$ et intégrer de 0 à ∞ .

L'intégration donne

$$P = \frac{N}{A} |F(00\mathbf{s}_n)|^2 G(U, \phi), \quad (12)$$

où N est le nombre de mailles planes dans un feuillet. U et ϕ sont donnés par les formules (9) où les produits scalaires \mathbf{s}_i sont remplacés par les produits simples $\mathbf{s}_n d_i$. L'intensité P est une fonction continue de \mathbf{s}_n , comportant une série de maxima. Si le nombre M de feuillets par paquet n'est pas trop grand, l'aspect de ces maxima peut ne pas trop s'écarter de celui des réflexions produites par M feuillets équidistants. Ces réflexions anormales se reconnaissent immédiatement à ce qu'on ne peut pas leur attribuer d'indices rationnels.

La détermination des écartements élémentaires d_i et de leurs fréquences p_i peut se faire avec d'autant plus de succès, que le nombre de réflexions irrationnelles observables est plus grand. Le travail est facilité lorsqu'on peut faire varier les fréquences p_i , comme c'est le cas pour la montmorillonite. Dans ce minéral on observe le plus souvent la présence simultanée de deux écartements différents d_1 et d_2 , de fréquences respectives $(1-p)$ et p . Dans ce cas on a

$$U = \sqrt{\{1 - 4p(1-p) \sin^2 \pi \mathbf{s}_n \Delta\}}, \quad (13)$$

avec $\Delta = d_2 - d_1$.

La Fig. 4, où sont portés les vecteurs réciproques répétés $\mathbf{s}_1 = 1/d_1$ et $\mathbf{s}_2 = 1/d_2$, indique en trait renforcé les régions où les réflexions se produisent: lorsque p varie entre 0 et 1, une réflexion de la série \mathbf{s}_1 se déplace vers le nœud le plus rapproché de la série \mathbf{s}_2 . Le nœud $3\mathbf{s}_2$, sensiblement équidistant entre $2\mathbf{s}_1$ et $3\mathbf{s}_1$, se traduit par une réflexion immobile. Lorsque p diminue en partant de 1, celle-ci s'étale et s'évanouit sans se déplacer.

On voit que chaque réflexion peut être caractérisée par deux indices entiers l_1, l_2 . Sa position en fonction de p dépend de manière assez compliquée de l_1, l_2 . En particulier, l'écartement apparent $d_{1-1} = 1/\mathbf{s}_{1-1}$ (où \mathbf{s}_{1-1} correspond à la position du premier maximum de $G(U, \phi)$) ne doit pas être confondu avec l'écartement

moyen $d_m = d_1 + p\Delta$. On a toujours $d_{1-1} < d_m$ pour $0 < p < \frac{1}{2}$, et $d_{1-1} > d_m$ pour $\frac{1}{2} < p < 1$.

La confusion entre d_{1-1} et d_m n'est acceptable que si Δ est petit devant $\frac{1}{2}(d_1 + d_2)$.

Dans le cas de r écartements élémentaires tous très voisins de l'écartement moyen $d_m = \sum_1^r p_i d_i$, on peut écrire

$$\phi = 2\pi \mathbf{s}_n d_m,$$

et

$$U = 1 - 2\pi^2 l^2 \frac{\overline{\delta_i^2}}{d_m^2}, \quad (14)$$

où

$$\delta_i = d_i - d_m$$

et l est un nombre entier.

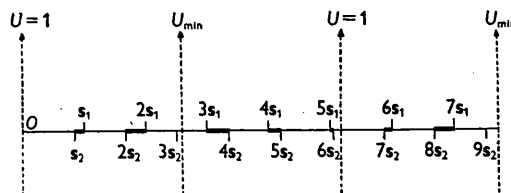


Fig. 4. Indication des régions où les réflexions se produisent.

Les formules (14) peuvent rester valables dans tout le domaine exploré par la longueur d'onde utilisée. Dans ce cas on observera une série rationnelle de réflexions de largeur croissante avec l'indice l . On ne pourra déduire du diagramme que l'écartement moyen d_m et le carré moyen des fluctuations $\overline{\delta_i^2}$. L'impossibilité de déterminer les écartements réels d_i signifie dans ce cas, que le pouvoir séparateur de la radiation utilisée est trop faible.

2. Empilement de feuillets équidistants avec des translations désordonnées parallèles au plan des feuillets

Soient $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_r$ les r translations parallèles au plan $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et d l'équidistance des feuillets.

Le facteur de modulation $G(U, \phi)$ est dans ce cas une fonction périodique de Z_0 (de période $1/d$). On peut écrire, en effet,

$$\phi = \phi_{hk} + 2\pi Z_0 d.$$

ϕ_{hk} et U sont données par les formules (9) où les produits scalaires \mathbf{s}_i prennent la forme

$$(h\mathbf{b}'_1 + k\mathbf{b}'_2) \Delta_i$$

ϕ_{hk} et U ne dépendent donc que des indices h, k .

Les maxima de G (plus ou moins diffus suivant la valeur de U) ont lieu pour

$$Z_0 = \frac{1}{d} \left(l - \frac{\phi_{hk}}{2\pi} \right).$$

Dans le cas, par exemple, où deux translations $\Delta_1 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_2$ et $\Delta_2 = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_2$ interviennent avec la même probabilité $\frac{1}{2}$, on a, pour tous les indices k non multiples de 3,

$$U = 0,5, \quad \phi_{hk} = \pi.$$

Les maxima extrêmement diffus (Fig. 1) ont lieu pour

$$Z_0 = \frac{1}{d} (l - \frac{1}{2}).$$

Dans le cas où trois translations $\Delta_1 = \frac{1}{3}a_2$, $\Delta_2 = -\frac{1}{3}a_2$ et $\Delta_3 = 0$ interviennent avec la même probabilité $\frac{1}{3}$, on a, pour tous les indices k non multiples de 3,

$$U = 0,$$

et

$$G = 1;$$

tout se passe comme s'il n'y avait pas d'interférence entre les faisceaux diffractés par les différents feuillets: l'effet est celui des réseaux à deux dimensions.

On l'observe dans certains micas (Hendricks & Jefferson, 1939), dans les chlorites (Robinson & Brindley, 1949), dans les argiles kaoliniques type 'Fireclay' (Brindley & Robinson, 1947).

Dans les deux cas on a $U = 1$ (réflexions cristallines normales) pour tous les indices k multiples de 3.

3. Structures cristallines perturbées par des 'défauts' plans parallèles répartis au hasard

(a) Soit un ensemble de translations $p_i(y_i)$, où l'une des probabilités (par exemple p_1) dépasse sensiblement $\frac{1}{2}$. On désignera par a_3 la translation prépondérante, par les différences $\Delta_i = y_i - a_3$ les autres translations, et par $p\alpha_i$ leurs probabilités ($p = 1 - p_1$). On peut dire qu'on se trouve en présence d'une structure triplement périodique perturbée par des 'défauts' parallèles au plan (001). Les défauts se produisent avec le probabilité p et sont caractérisés par le système de translations $\alpha_i(\Delta_i)$. Les directions des Δ_i peuvent être quelconques.

En posant $\phi = 2\pi\epsilon\alpha_3 + \phi'$,

les expressions (9) donnent

$$U^2 = [1 - 2p \sum \alpha_i \sin^2 \pi(hb_1 + kb_2 + lb_3 + \epsilon) \Delta_i]^2 + p^2 [\sum \alpha_i \sin 2\pi(hb_1 + kb_2 + lb_3 + \epsilon) \Delta_i]^2, \quad (15)$$

et $\sin \phi' = \frac{p \sum \alpha_i \sin 2\pi(hb_1 + kb_2 + lb_3 + \epsilon) \Delta_i}{U}. \quad (16)$

Les réflexions se situent au voisinage des nœuds du réseau réciproque, mais leurs maxima sont légèrement déplacés sur les rangées (hk). Elles sont plus ou moins étalées sur ces rangées, suivant la valeur de U . Celle-ci peut varier entre $(1 - 2p)$ et 1. Le déplacement du maximum peut se calculer par la formule (16). Dans le cas où le système des translations $\alpha_i(\Delta_i)$ est centrosymétrique, $\phi' = 0$ et les réflexions sont centrées sur les nœuds (hkl).

(b) L'application de la formule (7) au problème des défauts est limitée aux cas où le domaine ordonné ne comprend qu'un feuillet par maille.

Le problème se complique un peu lorsque la période a_3 comprend plusieurs feuillets pouvant chacun être affectés par un défaut, avec la même probabilité p .

Soit, par exemple, une phase ordonnée formée par l'empilement de deux feuillets C_1 et C_2 régulièrement alternés. On peut considérer le cas où le système des

translations est $\alpha_i(\Delta_i)$ pour les défauts qui suivent le feuillet C_1 (dans le sens choisi comme positif pour a_3), $\alpha_i(-\Delta_i)$ pour les défauts qui suivent le feuillet C_2 . Soient Φ_1 la transformée de Fourier de C_1 par rapport au point $(0, 0, 0)$ de la maille, Φ_2 la transformée de Fourier de C_2 par rapport au point $(0, 0, \frac{1}{2})$.

Le raisonnement qui a conduit à (7) et (8) montre que les termes moyens de la sommation sont

$$\frac{1}{2} \{ |\Phi_1|^2 + |\Phi_2|^2 \} U^n \exp [\pi i s n a_3]$$

pour les n pairs,

$$|\Phi_1| |\Phi_2| \cos(\phi' + \alpha_2 - \alpha_1) U^n \exp [\pi i s n a_3]$$

pour les n impairs, α_1 et α_2 sont les arguments de Φ_1 et Φ_2 , U et ϕ' sont donnés par les formules (15) et (16). La sommation donne:

$$\mathfrak{S} = |\Phi_1| |\Phi_2| \cos(\phi' + \alpha_2 - \alpha_1) G_{2M}(U, \pi(l + \epsilon\alpha_3)) + [\frac{1}{2} \{ |\Phi_1|^2 + |\Phi_2|^2 \} - |\Phi_1| |\Phi_2| \cos(\phi' + \alpha_2 - \alpha_1)] \times G_M(U', 2\pi(l + \epsilon\alpha_3)), \quad (17)$$

avec

$$U' = U^2,$$

$M =$ nombre de paires de feuillets $C_1 C_2$ dans l'empilement. Le premier terme de (17) n'intervient que dans les réflexions de l pair.

Les réflexions sont centrées sur les nœuds du réseau réciproque, mais leur forme dépend de leur parité.

Les facteurs de structure F_1 et F_2 entrant dans l'expression de Φ_1 et de Φ_2 sont limités aux feuillets C_1 et C_2 .

Le facteur de structure ($F = F_1 + F_2 \cos \pi l$) de la phase ordonnée n'apparaît explicitement dans (17) que pour $p = 0$ ($U = 1$; $\phi' = 0$).

(c) Un autre cas important est celui où chaque défaut est un plan de môle: les mailles de deux domaines ordonnés adjacents se déduisent l'une de l'autre par la réflexion dans le plan du 'défaut'.

Soient d et Δ les composantes de la période a_3 , respectivement perpendiculaire et parallèle au plan $a_1 a_2$. Chaque défaut se traduit par l'inversion du signe de Δ . La forme (3) du terme moyen T_n n'est plus valable, mais on peut écrire

$$T_n = \frac{1}{2} (t_n + t_n^*) (\exp [2\pi i Z_0 d])^n. \quad (18)$$

Dans la moitié des paquets de $n = |m - m'|$ couches, la m -ième translation Δ est positive; dans l'autre moitié elle est négative. Par t_n est désignée la contribution moyenne de la première moitié, par t_n^* celle de la seconde.

On a
$$t_n = [(1 - p)t_{n-1} + p t_{n-1}^*] \exp [2\pi i s_0 \Delta],$$

$$t_{n-1} = [(1 - p)t_{n-2} + p t_{n-2}^*] \exp [2\pi i s_0 \Delta],$$

ce qui donne, avec les expressions conjuguées et (18),

$$T_n = [2(1 - p) T_{n-1} \cos 2\pi s_0 \Delta \exp [2\pi i Z_0 d] - (1 - 2p) T_{n-2} \exp [4\pi i Z_0 d]], \quad (19)$$

équation dont la solution est

$$T_n = (\exp [2\pi i Z_0 d])^n (\beta_1 Q_1^n + \beta_2 Q_2^n), \quad (20)$$

où Q_1 et Q_2 sont les racines de l'équation

$$Q^2 - 2Q(1 - p) \cos 2\pi s_0 \Delta + 1 - 2p = 0, \quad (21)$$

β_1 et β_2 étant donnés par les conditions

$$\frac{T_1}{\exp[2\pi i \mathbf{Z}_0 d]} = \cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta = \beta_1 Q_1 + \beta_2 Q_2, \quad (22)$$

$$T_0 = 1 = \beta_1 + \beta_2.$$

Pour une probabilité de 'défaut' p donnée la variation de l'intensité avec \mathbf{Z}_0 est entièrement déterminée par la valeur de $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta = \cos 2\pi (h\mathbf{b}'_1 + k\mathbf{b}'_2) \Delta$. Elle dépend des indices h et k . Pour toutes les paires d'indices hk donnant $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta = \pm 1$

$$\beta_1 Q_1^n + \beta_2 Q_2^n = (\pm 1)^n,$$

et les réflexions sont normales, non affectées par la présence des défauts.

Pour tous les autres indices (hk) les facteurs Q et β sont complexes. En posant $Q_1 = U \exp[\phi_{hk}i]$, (21) et (22) donnent

$$U = \sqrt{(1-2p)} \quad (23)$$

$$0 < \phi_{hk} < \pi \quad \cos \phi_{hk} = (1-p)(1-2p)^{-1/2} \cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta,$$

$$\text{et} \quad \beta_1 = \frac{1}{2} \left[1 - i \frac{p}{1-p} \cotg \phi_{hk} \right] \quad (24)$$

$$\text{avec} \quad Q_2 = Q_1^* \text{ et } \beta_2 = \beta_1^*.$$

La sommation (2) donne

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mathfrak{J}_{hk}(\mathbf{Z}_0)}{|\Phi|^2} &= \frac{1}{2} [G(U, \phi_1) + G(U, \phi_2)] \\ &+ \frac{p}{2(1-p)} \cotg \phi_{hk} [H(U, \phi_1) - H(U, \phi_2)], \\ \phi_1 &= 2\pi \mathbf{Z}_0 d + \phi_{hk}, \\ \phi_2 &= 2\pi \mathbf{Z}_0 d - \phi_{hk}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

La fonction G est toujours donnée par (8); la fonction H est

$$H = \frac{2U \sin \phi}{1 + U^2 - 2U \cos \phi} \left[1 - \frac{(1-U^2)(1-U^M \cos M\phi)}{M(1+U^2-2U \cos \phi)} \right] - \frac{2U U^M \sin M\phi [2U - (1+U^2) \cos \phi]}{M(1+U^2-2U \cos \phi)^2}. \quad (26)$$

Pour M assez grand, H se réduit à

$$(2U \sin \phi) / (1 + U^2 - 2U \cos \phi).$$

Pour $p=0$ le second terme de (25) est nul et les deux fonctions G prennent la forme (8'): les réflexions sont celles de deux cristaux accolés par leur plan de macle. Lorsque p croît, chaque réflexion s'étale d'une manière non symétrique le long de la droite (hk). La dissymétrie provient du second terme de (25). L'effet de ce terme est aussi de maintenir les maxima sur les nœuds du réseau réciproque du système ordonné. Il en est ainsi tant que ce terme croît avec p . A partir d'une valeur de p dépendant de Δ le second terme commence à décroître et les réflexions diffusés se déplacent vers les plans $\mathbf{Z}_0 = l/d$ de l'espace réciproque, si $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta > 0$; elles se déplacent vers les plans $\mathbf{Z}_0 = (l + \frac{1}{2})/d$ si $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta < 0$.

Pour $p = \frac{1}{2}$ on retrouve le cas du § (2). Le cas de $p \gg \frac{1}{2}$ est celui où le domaine ordonné de période $\mathbf{a}_3 = 2d$

se définit par l'alternance régulière des translations $+\Delta, -\Delta$. Chaque défaut de probabilité $q=1-p$ se présente comme une erreur de parité: deux translations successives sont de même signe. Dans ce cas la sommation des termes T_n conduit à l'expression

$$\frac{\mathfrak{J}_{hk}(\mathbf{Z}_0)}{|\Phi|^2} = \beta_1 G(U_1, \phi) + \beta_2 G(U_2, \phi), \quad (27)$$

$$\text{où} \quad \phi = \pi \mathbf{Z}_0 \mathbf{a}_3 = \pi(l + \mathbf{a}_3 \epsilon),$$

U_1 et U_2 sont les racines de l'équation

$$U^2 - 2Uq \cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta - (1-2q) = 0, \quad (28)$$

les facteurs β_1 et β_2 étant toujours donnés par les conditions (22) (avec U_1, U_2 à la place de Q_1, Q_2).

Les racines de (28) sont réelles, mais de signes opposés.

Soit U_1 la racine négative. Le premier terme de (27) représente alors les réflexions d'indices l impairs, le second terme celles de l pairs.

Pour $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta > 0$ on a $|U_2| > |U_1|$: les réflexions impaires sont plus étalées que les réflexions paires. Pour $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta < 0$ on a l'effet contraire.

Le second effet s'observe avec les défauts du cobalt (Edwards & Lipson, 1942). Dans ce cas, en désignant par \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 les deux périodes ortho-hexagonales ($\mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_1/\sqrt{3}$), la translation Δ est $\frac{1}{3}\mathbf{a}_2$; on a $\cos 2\pi \mathbf{s}_0 \Delta = -0,5$ pour toutes les réflexions d'indices k non-multiples de 3. Les valeurs correspondantes de U_1, U_2, β_1 et β_2 donnent à l'expression (27) une forme équivalente à celle de Wilson (1942). Tout le § 3(c) n'est d'ailleurs qu'une forme plus générale des calculs de Wilson relatifs au cobalt.

Comme dans le § 3(b) le facteur de structure, entrant dans l'expression de Φ , est limité à une seule couche de la maille à deux couches.

4. Défauts répartis régulièrement

Ce cas est celui où les défauts $\alpha_i(\Delta_i)$ sont séparés par un même nombre N de couches élémentaires.

Les formules (7) et (8) sont directement applicables, à condition de désigner par Φ la transformée de Fourier du domaine ordonné limité par deux défauts; M est le nombre de domaines par empilement.

Φ peut s'exprimer simplement à l'aide de la 'transformée de forme' du domaine ordonné (Ewald, 1940). Dans le cas où celui-ci est particulièrement étendu dans les directions de \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , on peut utiliser l'expression approchée, dérivant de (11)

$$\Phi_{hkl} = F_{hkl} \frac{\sigma(\delta \mathbf{s}_0) \sin \pi L \epsilon}{V \pi \epsilon}, \quad (29)$$

où V est le volume de la maille et $L = Nd_{001}$. La répartition de l'intensité le long d'une rangée (hk) du réseau réciproque, au voisinage d'un nœud, est donnée par le produit

$$\frac{\sin^2 \pi L \epsilon}{(\pi \epsilon)^2} G_M(U, \phi),$$

avec

$$\phi = 2\pi L \epsilon + \phi'.$$

ϕ' et U sont donnés par les expressions (9) où les produits scalaires \mathbf{sy}_i prennent la forme

$$(\hbar\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 + \epsilon)\Delta_i.$$

Cette répartition n'est symétrique que si l'ensemble $\alpha_i(\Delta_i)$ est centro-symétrique.

Dans ce dernier cas ϕ' ne peut être que 0 ou π . Pour $\phi'=0$, un maximum de G se trouve sur le nœud du réseau réciproque et les minima de G , à partir du second, coïncident avec les maxima secondaires de $(\sin^2\pi L\epsilon)/(\pi\epsilon)^2$: la réflexion est moins diffuse que dans un domaine ordonné isolé; elle est d'autant moins diffuse que U est plus près de l'unité et que M est plus grand. Pour $\phi'=\pi$, le nœud du réseau réciproque se trouve sur un minimum de G . Les maxima de G se produisent pour $\epsilon = \pm\left(\frac{1}{2L}, \frac{3}{2L}, \frac{5}{2L}, \dots\right)$ et coïncident, à partir du second, avec les maxima secondaires de $(\sin^2\pi L\epsilon)/(\pi\epsilon)^2$.

La réflexion comporte deux maxima principaux placés symétriquement par rapport au nœud du réseau réciproque.

Bibliographie

BRINDLEY, G. W. & ROBINSON, K. (1947). *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **46**, 49.

BRINDLEY, G. W. & MÉRING, J. (1948). *Nature, Lond.*, **161**, 776.

EDWARDS, O. S. & LIPSON, M. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 268.

EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **52**, 167.

GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1947). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **224**, 1168.

HENDRICKS, S. B. (1940). *Phys. Rev.* **57**, 448.

HENDRICKS, S. B. & JEFFERSON, M. E. (1939). *Amer. Min.* **24**, 729.

HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 147.

LANDAU, L. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 579.

LIFSCHITZ, I. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **16**, 623.

MACGILLAVRY, C. M. & STRIJK, B. (1946). *Physica, 's Grav.*, **11**, 369.

MACGILLAVRY, C. M. & STRIJK, B. (1946b). *Physica, 's Grav.*, **12**, 129.

ROBINSON, K. & BRINDLEY, G. W. (1949). *Proc. Leeds Phil. Soc.*, **5**, 109.

WILCHINSKY, Z. W. (1944). *J. Appl. Phys.* **15**, 806.

WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.

WILSON, A. J. C. (1943). *Proc. Roy. Soc. A*, **181**, 360.

WILSON, A. J. C. (1948). *Nature, Lond.*, **161**, 773.

ZACHARIASEN, W. H. (1947). *Phys. Rev.* **71**, 715.

Acta Cryst. (1949). **2**, 377

Fractography as a Technique in Crystal Chemistry*

BY C. A. ZAPFFE AND C. O. WORDEN

6410 Murray Hill Road, Baltimore 12, Md., U.S.A.

(Received 30 June 1949)

'Fractography' is the technique recently developed in metallurgical fields for studying the patterns found on nascent fracture surfaces at high magnifications of the optical microscope. It is applied here to cleavages of non-metallic crystals to demonstrate its usefulness in disclosing deformation and cleavage mechanisms and in displaying intracrystalline structures, particularly imperfection structures. As with metals, numerous informative patterns are readily found which serve to distinguish crystal types, to reveal the history of growth of the individual crystal, and to provide direct visual evidence for the much-discussed mosaic constitution of the solid state.

Introduction

A few years ago a new micrographic technique was discovered which allowed a direct study at high magnification of unetched and unpolished nascent fracture surfaces (Zapffe & Moore, 1943). The technique was developed into a practicable laboratory procedure (Zapffe & Clogg, 1945*a*), particularly designed for the study of metals (Zapffe & Clogg, 1945*b*; Zapffe, 1947*a*), and was later explored intensively in the senior author's laboratory under contract with the Office of Naval Research (Zapffe, 1946*a,b,c*, 1947*b*, 1948; Zapffe & Landgraf, 1948*a,b*; Zapffe, Landgraf & Worden, 1948*a,b,c,d*; Zapffe, Worden & Landgraf, 1948, 1949).

Although many chemists and mineralogists have probably studied cleaved crystal surfaces at high magnifications under the microscope, only an occasional earlier investigator can be found who so studied metals, notably Howe (1916), Goetz (1930) and Schilling (1934)—undoubtedly because of the forbidding nature of metallic fractures when considered for magnifications beyond a few diameters.

By means of the recently developed 'fractographic stage' (see Fig. 1), the study of most fracture surfaces is now readily accomplished; and the numerous developments in metallurgical thought which have followed from an intensive study of cleavage markings suggest that the cleavage surfaces of non-metallic materials should be reinvestigated in the light of those developments. Markings may be discovered with the new

* From research conducted in the laboratory of the senior author under contract with the Office of Naval Research.