

Diffractions des Rayons X par les Structures en Couches Désordonnées. I

PAR G. W. BRINDLEY

Laboratoire de Physique de l'Université, Leeds, Angleterre

ET J. MÉRING

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

(Reçu le 9 février 1951)

While the approximations in the theoretical treatments of X-ray diffraction by two-dimensional gratings are in many cases valid and justify the application of the resultant formulae (in particular the Laue-Warren formulae) to the interpretation of experimental data, in certain cases a more detailed treatment is required. The present paper is concerned with the variation of the structure factor F within the zone of integration involved in determining the reflected intensity from a random powder of two-dimensional gratings. This integration is resolved into two parts corresponding to integration (a) across, (b) along the diffuse lines which represent two-dimensional layer lattices in reciprocal space; (a) is carried out algebraically, and the results are tabulated numerically for crystals of three simple shapes; (b) must be performed numerically for each individual case in accordance with the variation of F .

The application of the formulae derived is discussed in relation to cases for which the variation of F^2 with angle is (i) slow, (ii) rapid and negative, (iii) rapid and positive, and the three types of diffracted bands are indicated. Results obtained by the present method and by the use of the Warren formulae are compared.

1. Introduction

La diffraction des rayons X par des structures formées de couches déplacées sans ordre a été discutée théoriquement par Laue (1932), Warren (1941) et Wilson (1949 *a, b*). Brindley & Robinson (1948) ont appliqué les résultats de Warren à la discussion des données expérimentales obtenues sur l'halloysite. De telles couches se comportent comme des réseaux à deux dimensions et donnent lieu à des phénomènes de diffraction caractéristiques. Dans le cas d'un cristal unique, tel que de nombreux cristaux de chlorites (Robinson & Brindley, 1949), l'effet de diffraction peut être relié d'une manière simple et directe aux dimensions, à la forme et à la structure d'une couche individuelle. Mais avec les substances comme les minéraux argileux, qui n'existent qu'à l'état de particules très fines et qui ne peuvent être étudiées que par la méthode des poudres, l'interprétation des résultats expérimentaux se heurte à des difficultés supplémentaires.

L'application des formules de Warren à l'halloysite a conduit à un accord satisfaisant entre les résultats des calculs et les données de l'expérience. En particulier, les différents types de bandes de diffraction, obtenues pour ce minéral, ont pu être reliés à sa structure cristalline. Nous avons donc pensé que des résultats utiles pourraient être obtenus d'une étude similaire effectuée sur un autre minéral argileux: la montmorillonite. Mais ici le problème se complique par la présence de phénomènes associés aux cations échangeables et au gonflement interne du minéral. C'est en

partie pour cette raison qu'une interprétation quantitative plus précise nous a paru nécessaire.

Bien que l'accord entre les observations et les calculs sur l'halloysite soit dans l'ensemble satisfaisant, certaines différences subsistent et restent inexplicables. Ces différences pourraient provenir des approximations admises dans les calculs de Warren. Il nous a donc paru utile d'entreprendre un examen plus complet de l'aspect théorique de la question, et c'est cette nouvelle discussion qui est présentée dans ce mémoire. Son application à la montmorillonite sera donnée séparément dans la partie II du travail.

2. Diffraction par des cristaux di-dimensionnels finis

Un cristal à réseau di-dimensionnel est représenté dans l'espace réciproque de la façon suivante:

Soient a_1, a_2 les axes de périodicité dans le plan du cristal, b_1, b_2 les axes réciproques correspondants, et H_1, H_2, H_3 les coordonnées d'un point de l'espace réciproque par rapport aux axes b_1, b_2 et b_3 , avec b_3 perpendiculaire au plan $b_1 b_2$. La fonction amplitude $\Phi(H_1, H_2, H_3)$ —transformée de Fourier de l'édifice cristallin—possède des valeurs appréciables uniquement au voisinage des lignes droites définies par $H_1 = h \mathbf{b}_1$, $H_2 = k \mathbf{b}_2$ où \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 sont les vecteurs réciproques des vecteurs-translations $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, et h et k sont des indices entiers.

Pour un cristal d'étendue *infinie* dans le plan $a_1 a_2$, l'amplitude Φ ne diffère de zéro que le long de ces

lignes, mais pour un cristal d'étendue *finie*, les lignes réciproques sont diffuse dans les directions b_1, b_2 ; la forme et l'étendue de ce domaine diffus sont déterminées respectivement par la forme et la taille de la couche cristalline.

Pour une couche cristalline dont tous les électrons sont strictement localisés dans le plan $a_1 a_2$, la fonction Φ , pour les valeurs données de H_1 et H_2 , reste constante pour toutes les valeurs de H_3 . Pour un édifice à densité électronique distribuée normalement au plan $a_1 a_2$, Φ varie avec H_3 comme le facteur de structure $F(H_1, H_2, H_3)$ de la maille élémentaire.

Au voisinage d'une ligne hk de l'espace réciproque, la fonction Φ a la forme:

$$\Phi = F(H_1, H_2, H_3) \times S(u, v), \quad (1)$$

où $S(u, v)$ est la 'transformée de forme' ou 'shape transform' (Ewald, 1940) c'est-à-dire, dans le cas présent, la transformée de Fourier de la forme du cristal dans le plan $a_1 a_2$, et u et v définissent la position dans l'espace réciproque par rapport à la ligne $H_1 = hb_1$, $H_2 = kb_2$. On a

$$H_1 = hb_1 + u, \quad H_2 = kb_2 + v. \quad (2)$$

En pratique les variations de F dans l'espace réciproque sont assez lentes pour qu'il soit possible de considérer cette fonction comme indépendante de u et de v dans tout le domaine où $S(u, v)$ garde une valeur appréciable. On peut donc écrire:

$$\Phi = F_{hk}(H_3) \times S(u, v), \quad (3)$$

ce qui exprime le fait que l'amplitude Φ varie le long de la 'ligne' réciproque comme le facteur de structure pour une paire d'indices (h, k) donnée, et qu'elle varie transversalement comme la fonction $S(u, v)$.

La Fig. 1 représente une 'ligne' réciproque (hk) avec les variations de $F(H_3) \times S(u, v)$ figurées schématiquement. L'origine de l'espace réciproque est en O . Pour que les rayons X soient diffractés dans une direction faisant un angle 2θ avec le faisceau incident, il faut que l'extrémité du vecteur \mathbf{s} tombe dans la région où Φ est appréciable. Ce vecteur est dirigé suivant la bissectrice de l'angle 2θ et a pour grandeur $|\mathbf{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$. Sur la Fig. 1 sont portées deux valeurs très différentes de \mathbf{s} , correspondant à deux cas de diffraction discutés plus bas. L'intensité diffractée est donnée par le produit $\Phi \Phi^*$. On voit que pour une valeur donnée de θ (et, par conséquent, de $|\mathbf{s}|$) il existe un domaine de directions de \mathbf{s} (et, par conséquent, d'orientations des cristaux), où la diffraction se produit. Pour un ensemble de particules orientées au hasard, l'intensité diffractée moyenne est proportionnelle à

$$I = \int \Phi \Phi^* \frac{dA}{4\pi |\mathbf{s}|^2} = \int FF^* SS^* \frac{dA}{4\pi |\mathbf{s}|^2}, \quad (4)$$

où dA est un élément de surface de la sphère de rayon $s = |\mathbf{s}|$.

L'expression (4) est difficile à intégrer directement, même en supposant que le produit FF^* demeure

constant dans le champ d'intégration. Le maximum d'intensité correspond généralement à une valeur de s un peu supérieure à s_0 , rayon de la sphère passant par le point $(h, k, 0)$ de l'espace réciproque. La Fig. 1 montre que dans cette région le champ d'intégration couvre un domaine des H_3 assez vaste pour que des variations considérables de $F_{hk}(H_3)$ puissent s'y produire. C'est donc au voisinage du maximum d'intensité diffractée que la supposition de FF^* constant a le moins de chance d'être valable. Par contre, pour $s \gg s_0$ la sphère s'éloigne du point $(h, k, 0)$ et le domaine des H_3 couvert par le champ d'intégration devient étroit (voir Fig. 1) pour permettre de considérer FF^* comme constant. Dans cette deuxième région il est possible de négliger aussi la courbure de la sphère, ce qui rend l'intégration immédiate et conduit à la formule de Laue (1932),

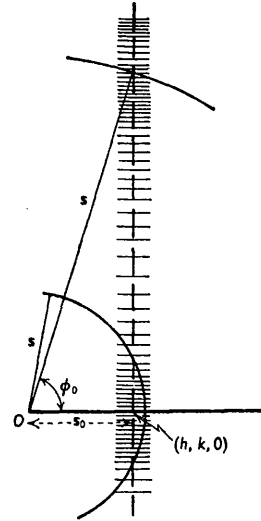


Fig. 1. Représentation schématique d'une 'ligne' réciproque (hk) coupée par deux sphères de rayons s différents.

retrouvée par Warren (1941) comme valable uniquement pour les portions des bandes de diffraction éloignées des maxima: l'intégrale (4) prend, en effet, la forme

$$\frac{|F|^2}{4\pi s^2 \sin \phi_0} \int SS^* dA',$$

où dA' est un élément de plan parallèle à $b_1 b_2$ et

$$\sin \phi_0 = (s^2 - s_0^2)^{1/2} / s.$$

L'intégration donne dans ce cas:

$$I = \frac{|F|^2 \Omega}{4\pi s (s^2 - s_0^2)^{1/2}}, \quad (4')$$

Ω étant l'aire de la couche cristalline (voir aussi Brindley & Méring, 1948).

Les approximations faites par Warren (1941) et par Wilson (1949a), dans l'intégration de l'expression $\int SS^* dA$, ont été discutées à fond par le deuxième auteur; elles n'ont pas besoin d'être rappelées ici. Les calculs plus exacts de Wilson confirment la valeur des

résultats de Warren, et il est clair que les formules simples données par celui-ci peuvent être considérées comme bonnes pour de nombreuses applications. Mais il est important de ne pas oublier que les deux calculs ne sont valables que dans les cas où $F_{hk}(H_3)$ varie peu dans le champ d'intégration. C'est cet aspect du problème qui est examiné dans le présent travail. La méthode de calcul numérique développée ici s'applique à l'importante région de diffraction définie par $s \approx s_0$; pour $s \gg s_0$ la formule de Laue (formule 4') reste toujours applicable.

3. Mode de calcul

Pour une bande (hk) donnée, les limites réelles du champ d'intégration permettent de remplacer la sphère de rayon s par un cylindre du même rayon et d'axe perpendiculaire au plan passant par b_3 et par la ligne réciproque (hk). Cette approximation, déjà utilisée par Warren (1941), est acceptable parce que le domaine, où la fonction $S(u, v)$ possède des valeurs appréciables, est généralement petit par rapport au vecteur $\mathbf{s}_0 = hb_1 + kb_2$ (Fig. 2).

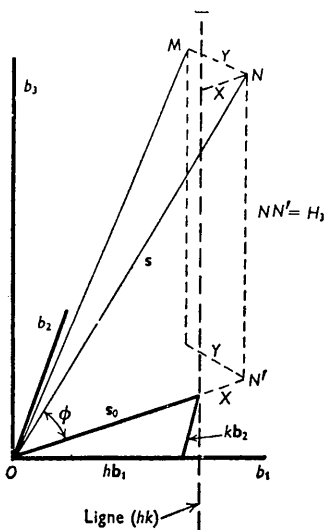


Fig. 2. Représentation géométrique des coordonnées X , Y et ϕ .

Soit ϕ l'angle entre le vecteur \mathbf{s} et le plan $b_1 b_2$. Il est commode de remplacer les coordonnées u et v par les coordonnées X et Y respectivement parallèles au vecteur \mathbf{s}_0 et aux génératrices du cylindre (Fig. 2).

La position d'un point de l'espace réciproque par rapport à la ligne (hk) est donc définie par les coordonnées (X, Y, H_3) qui peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned} X &= s \cos \phi - s_0, \\ Y, \end{aligned}$$

et

$$H_3 = s \sin \phi.$$

L'élément de surface dA du cylindre s'écrit

$$dA = s d\phi dY, \quad (5)$$

et l'expression (4) devient:

$$I = \frac{1}{4\pi s} \iint |F_{hk}(H_3)|^2 SS^* dY d\phi. \quad (6)$$

$$\text{Posons} \quad T(X) = \int SS^* dY. \quad (7)$$

Le facteur de structure peut être considéré comme constant dans le champ d'intégration de (7) puisque celle-ci s'effectue perpendiculairement à la direction de la ligne (hk). Le calcul de $T(X)$ peut donc se faire algébriquement pour une couche cristalline de forme et de taille données.

L'intensité I peut s'écrire alors*

$$I = \frac{1}{4\pi s} \int |F_{hk}(H_3)|^2 T(X) d\phi. \quad (8)$$

L'introduction du facteur de dépolarisation habituel et l'expression $s = 2 \sin \theta / \lambda$ nous donnent finalement

$$I = \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \lambda}{16\pi \sin \theta} \int |F_{hk}(H_3)|^2 T(X) d\phi. \quad (9)$$

La méthode d'évaluation de $T(X)$ est donnée dans le paragraphe suivant.

La formule (4') valable pour $\theta \gg \theta_0$ devient

$$I = \frac{(1 + \cos^2 2\theta) |F|^2 \lambda^2 \Omega}{32\pi \sin \theta (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{\frac{1}{2}}}. \quad (10)$$

Il convient de ne pas oublier que $|F|^2$ doit être remplacé par la somme des carrés des facteurs de structure intervenant du fait de la multiplicité de la bande. En l'absence de toute multiplicité particulière le facteur $|F|^2$ représente la somme

$$2[|F(H_3)|^2 + |F(-H_3)|^2].$$

Dans les calculs numériques des F il est commode d'introduire un troisième indice fictif l' non entier (supposant un troisième paramètre, également fictif, a'_3 perpendiculaire à $a_1 a_2$).

$$\text{Ainsi} \quad H_3 = \frac{l'}{a_3} = \frac{2}{\lambda} (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{\frac{1}{2}}.$$

La formule (10) peut s'écrire alors

$$I = \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \lambda \Omega |F|^2 a'_3}{16\pi \sin \theta l'}. \quad (10')$$

4. Calcul de $T(X)$

Dans le plan de la couche cristalline, soient x et y les axes des coordonnées respectivement parallèles aux axes X et Y définis plus haut. La fonction $S(X, Y)$ est par définition la transformée de Fourier de la 'fonction

* Les déplacements des couches peuvent ne pas être absolument arbitraires. Dans ce cas chaque facteur $|F_{hk}(H_3)|^2$ doit être multiplié par une fonction d'interférence $G_{hk}(H_3)$. Les fonctions G dépendent des paramètres de désordre (Hendricks & Teller, 1942; Méring, 1949).

de forme $c(x, y)$ ('shape fonction', voir Ewald, 1940), telle que

$c(x, y) = 1$ pour les valeurs de (x, y) à l'intérieur du périmètre du cristal,

$c(x, y) = 0$ pour les valeurs de (x, y) à l'extérieur du périmètre du cristal.

Considérons la transformée de Fourier du produit

$S(X, Y)S^*(X, Y)$:

$$P(x_0, y_0) = \iint SS^*(X, Y) e^{-2\pi i(Xx_0 + Yy_0)} dXdY,$$

qui, pour $y_0 = 0$, devient

$$\begin{aligned} P(x_0, 0) &= \iint SS^* e^{-2\pi iXx_0} dXdY \\ &= \int T(X) e^{-2\pi iXx_0} dX. \end{aligned} \quad (11)$$

Inversement, nous avons

$$T(X) = P(x_0, 0) e^{2\pi iXx_0} dx_0. \quad (12)$$

L'intégrale (12) peut être exprimée en fonction de la taille et de la forme du cristal plan, en utilisant la propriété fondamentale des transformées des produits: si $A(X, Y)$ et $B(X, Y)$ sont les transformées de Fourier respectives de $a(x, y)$ et $b(x, y)$, la transformée de Fourier du produit AB est donnée par

$$\iint a(x, y) b(x_0 - x, y_0 - y) dx dy$$

(Titchmarsh, 1937, p. 51).

Dans le cas présent $A = S(X, Y)$ et $B = S^*(X, Y)$; par conséquent $a = c(x, y)$ et $b = c(-x, -y)$, ce qui donne

$$P(x_0, y_0) = \iint c(x, y) c(x_0 + x, y_0 + y) dx dy. \quad (13)$$

Cette intégration est représentée dans la Fig. 3 (a), où les axes x et y sont respectivement parallèle et perpendiculaire à \mathbf{s}_0 . L'aire à l'intérieur de laquelle $c = 1$ est délimitée par le périmètre du cristal. La fonction $c(x_0 + x, y_0 + y)$ est identique à $c(x, y)$, mais est déplacée de x_0, y_0 . L'intégrale du produit ne diffère de zéro que si les deux aires se recouvrent; $P(x_0, y_0)$ est donc donnée par l'aire hachurée. De même $P(x_0, 0)$ est l'aire hachurée de la Fig. 3 (b); on peut l'écrire:

$$P(x_0, 0) = \int (l_y - |x_0|) dy, \quad (14)$$

où l_y est la longueur d'une corde parallèle au vecteur \mathbf{s}_0 . On reconnaît dans $P(x_0, 0)$ la fonction $A(t)$ définie par Wilson (1949). L'expression (12) devient:

$$T(X) = \iint (l_y - |x_0|) e^{2\pi iXx_0} dx_0 dy, \quad (15)$$

les limites d'intégration étant définies par le périmètre du cristal. Une première intégration, entre les limites

$x_0 = \pm l_y$, donne:

$$\begin{aligned} T(X) &= \frac{1}{2(\pi X)^2} \int (1 - \cos 2\pi X l_y) dy \\ &= \frac{1}{(\pi X)^2} \int \sin^2 \pi X l_y dy, \end{aligned} \quad (16)$$

expression qui peut s'écrire

$$T(X) = \frac{D}{(\pi X)^2} \overline{\sin^2 \pi X l_y}, \quad (17)$$

où D est le diamètre apparent de la couche cristalline vue dans la direction de \mathbf{s}_0 (Fig. 3 (b)).

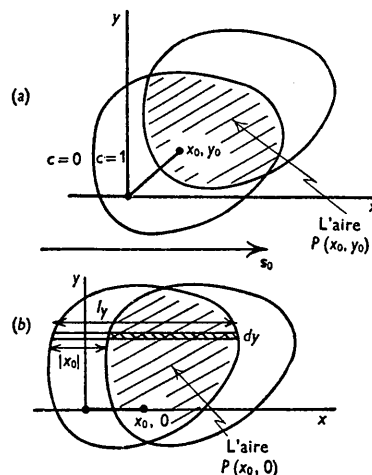


Fig. 3. Signification géométrique des fonctions (a) $P(x_0, y_0)$ et (b) $P(x_0, 0)$.

Le maximum de $T(X)$ est

$$T(0) = D \overline{l_y^2}, \quad (18)$$

formule à comparer à celle donnée par Waller (1942) pour les particules tri-dimensionnelles.

Les formules (16) et (17) permettent de calculer facilement $T(X)$ pour une particule de forme et de taille données et pour une direction de \mathbf{s}_0 quelconque. Les exemples qui suivent se rapportent à quelques cas simples.

(i) Carré de côté a

Pour \mathbf{s}_0 parallèle à un côté

$$T(X) = a^3 \left(\frac{\sin \pi a X}{\pi a X} \right)^2.$$

Pour \mathbf{s}_0 parallèle à une diagonale

$$T(X) = \frac{a^3}{(\pi a X)^2 \sqrt{2}} \left[1 - \frac{\sin(2\pi a X \sqrt{2})}{2\pi a X \sqrt{2}} \right].$$

(ii) Hexagone de côté a

Pour \mathbf{s}_0 parallèle à un côté

$$T(X) = \frac{2\sqrt{3} a^3}{(2\pi a X)^2} \left[1 - \frac{\sin 2\pi a X}{2\pi a X} (2 \cos 2\pi a X - 1) \right].$$

Pour s_0 perpendiculaire à un côté

$$T(X) = \frac{2a^3}{(2\pi aX)^2} \left[2 - \cos(2\pi aX \sqrt{3}) - \frac{\sin(2\pi aX \sqrt{3})}{2\pi aX \sqrt{3}} \right].$$

(iii) Cercle de rayon r

Posant $l_y = 2r \cos \alpha$, on a $dy = r \cos \alpha d\alpha$ et (16) donne

$$T(X) = \frac{r}{(\pi X)^2} \int_0^{\frac{1}{2}\pi} [1 - \cos(4\pi r X \cos \alpha)] \cos \alpha d\alpha.$$

L'intégration se fait en utilisant le développement

$$\cos(4\pi r X \cos \alpha) = J_0(4\pi r X) - 2J_2(4\pi r X) \cos 2\alpha + 2J_4(4\pi r X) \cos 4\alpha - 2J_6(4\pi r X) \cos 6\alpha + \dots + \dots,$$

où J_0, J_2, J_4, \dots sont les fonctions de Bessel d'ordre 0, 2, 4 etc., ce qui donne

$$T(X) = \frac{r^3}{(\pi r X)^2} \times \left[1 - J_0(4\pi r X) + 2 \sum_n \frac{1}{(n-1)(n+1)} J_n(4\pi r X) \right]$$

avec n pair $\neq 0$.

Le Tableau I donne les valeurs de $T(X)/r^3$ en fonction des produits (rX) , r étant le rayon de l'aire circulaire équivalente.

On voit que, pour les particules hexagonales et carrées, la fonction $T(X)$ ne varie que très peu entre les deux orientations extrêmes. Pour ces deux formes on peut utiliser sans inconvénient les valeurs de $T(X)$ données pour le cercle d'aire équivalente.

L'approximation n'est pas valable dans le cas des couches de forme allongée. Dans ce cas le plus simple est de calculer $T(X)$ pour chaque bande en se servant des formules (16) ou (17).






5. Calcul des profils des bandes de diffraction

(a) En principe on calcule les bandes pour chaque paire d'indices hk , et si plusieurs bandes se recouvrent, l'intensité diffractée totale s'obtient par simple sommation. Les calculs numériques sont toutefois simplifiés dans le cas où il est possible d'admettre que les diamètres des couches cristallines varient peu suivant les différentes directions prises dans leur plan. Dans ce cas on peut calculer $\sum |F_{hk}(H_3)|^2$ pour toutes les paires d'indices correspondant au même s_0 et effectuer ensuite l'intégration numérique de l'équation (8). Ce procédé est valable parce que, comme on vient de le montrer, $T(X)$ varie très peu avec l'orientation pour les particules de forme carrée ou hexagonale. Cette simplification n'est plus valable pour les particules de forme allongée (voir, par exemple, les micrographies électroniques de l'hallowyite et de l'hectorite).

(b) Pour effectuer l'intégration numérique de l'équation (8), le domaine angulaire ϕ , couvrant les valeurs de $T(X)$ appréciables, est divisé en petits domaines égaux $\Delta\phi$ (de l'ordre de $\frac{1}{2}^\circ$ pour les couches de taille < 400 Å.). Pour chaque accroissement $\Delta\phi$ on note les valeurs de

$T(X) = T(s \cos \phi - s_0)$ et de $\sum |F(H_3)|^2 = \sum |F(s \sin \phi)|^2$. L'intégration (8) se réduit à la sommation des produits $[\sum |F(H_3)|^2] \times T(X)$.

Tableau I. Valeurs de $T(X)/r^3$ pour trois formes de particules

rX	$T(X)/r^3$				
					
	s_0	s_0	s_0	s_0	s_0
0,0	5,33	5,37	5,32	5,56	5,24
0,02	5,31	5,36	5,30	5,52	5,17
0,04	5,25	5,31	5,24	5,46	5,08
0,06	5,14	5,19	5,13	5,35	4,95
0,08	4,98	5,03	4,97	5,18	4,80
0,10	4,79	4,83	4,78	4,98	4,61
0,12	4,57	4,60	4,56	4,75	4,37
0,14	4,34	4,34	4,31	4,49	4,09
0,16	4,08	4,06	4,04	4,21	3,79
0,18	3,79	3,78	3,75	3,91	3,49
0,20	3,48	3,48	3,44	3,60	3,18
0,22	3,16	3,16	3,12	3,28	2,87
0,24	2,85	2,85	2,80	2,95	2,56
0,26	2,54	2,54	2,48	2,60	2,26
0,28	2,24	2,24	2,16	2,26	1,96
0,30	1,94	1,96	1,86	1,94	1,68
0,32	1,66	1,69	1,58	1,64	1,44
0,34	1,41	1,44	1,33	1,37	1,24
0,36	1,18	1,21	1,11	1,12	1,06
0,38	0,98	1,01	0,92	0,90	0,91
0,40	0,80	0,84	0,75	0,70	0,78
0,42	0,64	0,69	0,60	0,53	0,68
0,44	0,51	0,56	0,47	0,38	0,60
0,46	0,41	0,45	0,37	0,26	0,53
0,48	0,33	0,37	0,29	0,18	0,47
0,50	0,28	0,31	0,23	0,13	0,44
0,55	0,19	0,18	0,13	0,04	0,39
0,60	0,16 _s	0,15	0,20	0,02	0,36
0,65	0,20	0,15	0,23	0,08	0,32
0,70	0,22 _s	0,16	0,27	0,17	0,28
0,75	0,24	0,17	0,28	0,24 _s	0,24
0,80	0,22	0,15	0,26	0,26	0,20
0,85	0,19 _s	0,14	0,20 _s	0,24	0,16
0,90	0,14 _s	0,12	0,16	0,20	0,14
0,95	0,10	0,10 _s	0,10	0,13 _s	0,13 _s
1,00	0,08	0,09	0,06	0,07 _s	0,13
1,05	0,07	0,08	0,05 _s	0,02	0,12
1,10	0,06 _s	0,07	0,06	0,00	0,11
1,15	0,05	0,06	0,06 _s	0,00	0,10
1,20	0,04	0,05 _s	0,08	0,01	0,09

(c) Il a été dit plus haut, que l'intégration numérique est surtout nécessaire dans la région de $H_3 \sim 0$, tandis que pour $|H_3| \gg 0$ on peut appliquer l'approximation algébrique de Laue-Warren. Il est évident que pour que l'intégration numérique donne des résultats acceptables, les intervalles $\Delta\phi$ doivent être pris assez petits et doivent diminuer à mesure que la différence $(s - s_0)$ augmente. Le point où les deux modes d'intégration peuvent se raccorder est difficile à indiquer avec précision, mais pratiquement la différence entre les deux calculs devient faible à partir de

$$s > s_0 + X_{\max.}$$

où $X_{\max.}$ est la valeur de X au delà de laquelle $T(X)$ cesse d'être appréciable. Le Tableau 1 montre que

$$X_{\max.} \sim \frac{1,2}{r}.$$

6. Discussion

Sans trop anticiper sur les résultats, qui seront donnés dans la partie II, on doit noter que les bandes se classent en trois types, suivant la forme de la fonction $\Sigma |F(H_3)|^2$ au voisinage de $H_3=0$ (Fig. 4). Ces trois types ont déjà été notés dans le travail de Brindley & Robinson (1948) sur l'halloysite.

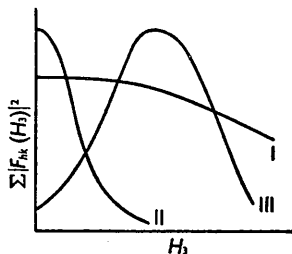


Fig. 4. Les formes de la fonction $\Sigma |F_{hk}(H_3)|^2$ correspondant aux trois types I, II et III de bandes de diffraction.

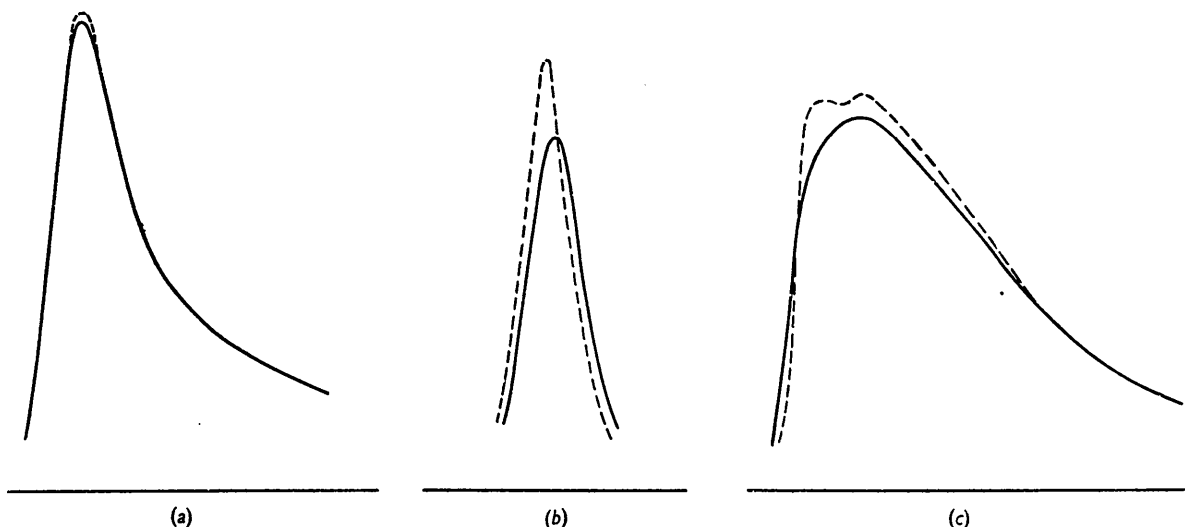


Fig. 5. Exemples de bandes I, II et III calculées par l'intégration numérique (trait plein) et par les formules de Warren (trait en pointillé). (a) Bande de type I, (b) bande de type II, (c) bande de type III.

Bandes de type I

Ce type correspond à une variation lente de $\Sigma |F|^2$. L'intégration numérique conduit sensiblement au même résultat que l'emploi des formules de Warren ou de Wilson (Fig. 5(a)). Elle peut donc être évitée dans ce cas.

Bandes de type II

Elles correspondent au cas d'une décroissance rapide de $\Sigma |F|^2$. Le cas extrême est celui où cette décroissance est assez rapide pour permettre l'approximation $X = s - s_0$. L'expression (8) prend alors la forme

$$I = \frac{1}{4\pi s^2} T(s - s_0) \int |F_{hk}(H_3)|^2 dH_3.$$

Le profil de la bande reproduit alors celui de la fonction $T(X)$. Ce cas extrême est rare; en général les bandes de ce type exigent l'emploi de la sommation numérique. La Fig. 5(b) confronte un résultat de cette sommation avec ce que donne l'emploi de la formule de Warren: celle-ci ne change pas l'allure du profil, mais donne des intensités trop fortes.

Bandes de type III

C'est le cas d'une croissance rapide de $\Sigma |F|^2$. La sommation numérique ne peut être évitée. La Fig. 5(c) montre que l'emploi de la formule de Warren* conduit dans ce cas à un profil sensiblement différent. Dans les bandes de ce type l'influence de la forme et de la taille des couches cristallines, sans être négligeable, se trouve sensiblement atténuée. Le profil de ces bandes est donc plus directement sensible aux variations de l'architecture atomique des couches.

Les auteurs expriment leur reconnaissance à M. le Professeur Whiddington, et à M. l'Inspecteur Général Desmaroux, qui ont permis et largement encouragé leur collaboration à Leeds et à Paris.

Références

- BRINDLEY, G. W. & MÉRING, J. (1948). *Nature, Lond.*, **161**, 776.
 BRINDLEY, G. W. & ROBINSON, K. (1948). *Miner. Mag.* **28**, 393.
 EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc.* **52**, 167.
 HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Phys. Chem.* **10**, 147.
 LAUE, M. v. (1932). *Z. Krystallogr.* **82**, 127.
 MÉRING, J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 371.
 ROBINSON, K. & BRINDLEY, G. W. (1949). *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc.* **5**, 102.

* Les facteurs $\Sigma |F(H_3)|^2$ utilisés dans l'application de la formule de Warren correspondent aux valeurs de H_0 données par $H_3 = (2/\lambda) (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}$. Pour $\theta < \theta_0$ on a pris $H_3 = 0$.

TITCHMARSH, E. C. (1937). *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*. Oxford: Clarendon Press.

WALLER, I. (1942). *Nova Acta Soc. Sci. Upsal.* 4, 11.

WARREN, B. E. (1941). *Phys. Rev.* 59, 693.

WILSON, A. J. C. (1949a). *Acta Cryst.* 2, 245.

WILSON, A. J. C. (1949b). *X-ray Optics*. London: Methuen.

Acta Cryst. (1951). 4, 447

Diffraction Effects in X-ray Fourier Syntheses Due to Non-observed 'Weak Reflexions'

BY ARNE MAGNÉLI

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

(Received 23 December 1950)

A crystal structure in which displacements of certain atoms suddenly occur at long, regular intervals gives strong X-ray reflexions only in the close vicinity of reciprocal-lattice points, corresponding to the period of the basic sublattice. If the remaining reflexions, which may be very weak, are not detectable by the experimental method applied, then larger diffraction effects can appear in the Fourier calculations of the electron-density function based on the observed X-ray data.

Introduction

In connexion with the determination of the crystal structure of a tungsten oxide of composition $W_{20}O_{58}$ (β tungsten oxide), recently performed at this Institute (Magnéli, 1950a, b), a very peculiar diffraction effect was observed in the Fourier syntheses. This effect will be discussed here for a model linear structure and also for the case actually observed.

A linear model

Let a one-dimensional lattice of identity period a contain a number, say eight, of scattering units ('atoms') arranged as follows (cf. Fig. 1(d)):

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{15}a, & x_2 &= \frac{3}{15}a, & x_3 &= \frac{5}{15}a, & x_4 &= \frac{7}{15}a, \\ x'_1 &= a(1 - \frac{1}{15}), & x'_2 &= a(1 - \frac{3}{15}), & x'_3 &= a(1 - \frac{5}{15}), \\ & & x'_4 &= a(1 - \frac{7}{15}). \end{aligned}$$

This lattice is evidently centro-symmetrical, and the interatomic spacing is $\frac{2}{15}a$ except for the atoms indexed 4 and 4', where it is $\frac{1}{15}a$, thus representing a recurrent displacement. The identity period of the 'sublattice' is $\frac{2}{15}a$.

The scattering power of the atom being f , the structure factor of the n th-order reflexion will be given by

$$F(n) = \sum_i f \cos 2\pi n \frac{x_i}{a}.$$

In order to suppress the influence of the termination of the Fourier series a convergence factor ('temperature factor') $e^{-\alpha(n/a)^2}$ is introduced (Bragg & West, 1930). The lattice may then be represented by the series

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_n [F(n) e^{-\alpha(n/a)^2}] \cos 2\pi n \frac{x}{a}. \quad (1)$$

For the numerical calculations a , f and α are given the arbitrary values 1, 1 and 2 respectively, the n/a (or $\sin \theta/\lambda$) dependence of the scattering power being implied in the convergence factor. The Fourier

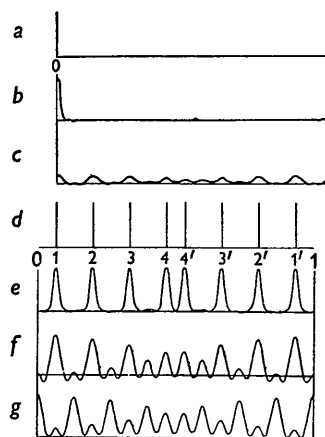


Fig. 1. (a) A linear lattice containing one atom in the unit period. (b) The corresponding ρ function derived on the basis of wave numbers up to 40. (c) The ρ function obtained when using the reflexions of 0th, 7th, 8th and 15th order only. (d) A linear lattice, the atoms of which are uniformly distributed with the exception of one pair of atoms (4 and 4'). This shorter distance thus represents the dislocation of the atoms, occurring after long periods. (e) The corresponding ρ function calculated by summation over all wave numbers up to 40. (f) The ρ function obtained when omitting all weak interferences ($|$ Fourier coefficients $| > 4$). (g) The Patterson function derived on the basis of the same reflexions as were used in (f).

coefficients of (1) will thus acquire the values given in Fig. 2. In this reciprocal representation the larger values occur only close to the reciprocal-lattice points of the substructure of identity period $\frac{2}{15}a$. If the highest wave number obtainable with the applied