

that used in § 3.3 is applicable to the coefficient of  $\varepsilon_{sj}$  in (4.7).

Corresponding to (3.14), we find that the first part of the coefficient of  $\varepsilon_{sj}$  in (4.7) is equal to

$$-\frac{1}{2} \sum_t \sum_k 2 \frac{\partial x_{tk}}{\partial x_{sj}} \left( \frac{\partial^2 P_c^{rs}}{\partial x_t \partial x_k} \right)_{t-r}. \quad (4.11)$$

The terms  $(\partial^2 P_c^{rs} / \partial x_t \partial x_k)_{t-r}$  are second derivatives of a weighted Patterson density evaluated at the interatomic vector between  $t$  and  $r$ . In comparison with the term for  $t = r$ , which gives a second derivative of the origin peak, the terms for  $t \neq r$  will be small, unless we are considering a projection in which  $t$  either overlaps or coincides with  $r$ .

As in § 3.3, if the structure is centrosymmetric the terms corresponding to the second group in (3.13) give a further contribution to the coefficient of  $\varepsilon_{sj}$  equal to (4.11).

Thus the theory of the approximation of (4.7) is rather similar to the theory of the approximation of (3.9) and (2.5), so that in the approximate form of the normal equations for  $R_2$  cross terms only arise in two-dimensional problems where the atoms overlap or coincide.

#### References

- BOOTH, A. D. (1945). *Nature, Lond.* **156**, 51.  
 BOOTH, A. D. (1946). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 77.  
 COCHRAN, W. (1948*a*). *Acta Cryst.* **1**, 138.  
 COCHRAN, W. (1948*b*). *Nature, Lond.* **161**, 765.  
 COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 408.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 154.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 10.  
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.  
 SHOEMAKER, D. P., DONOHUE, J., SCHOMAKER, V. & COREY, R. B. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2328.

*Acta Cryst.* (1952). **5**, 518

## Desordre Unidimensionnel dans SiC et son Influence sur les Intensités Diffractées des Rayons X

PAR R. GEVERS

*Geologisch Instituut: Afdeling Kristalkunde, Rozier 6, Universiteit, Gent, België*

(Reçu le 18 décembre 1951)

The theory is developed of the X-ray scattering by SiC crystals of the usual 4-, 6- and 15-layer types, which show order in two translation directions but disorder in the third direction. A '4-layer influence' for the 4- and 6-layer types, and a '6-layer influence' for the 15-layer type is postulated. Furthermore, it is put forward that four layers can never be arranged in a hexagonal close-packed way, and five layers never in a cubic way. The description of the disorder then needs one parameter  $\alpha$  or two parameters  $\alpha$  and  $\beta$ . The intensity of diffraction is expressed in terms of two quantities  $x_n$  and  $C_n$ , which themselves depend upon  $\alpha$  (or  $\alpha$  and  $\beta$ ), where  $\alpha$  ( $\alpha$  and  $\beta$ ) is (are) the probability(s) that a fifth (seventh) layer continues a cubic arrangement of the 4 (6) preceding layers. The line widths and displacements of the positions of certain reflexion maxima depend on the degree of order. Numerical data and comparison with experimental results will be communicated later.

### 1. Introduction

Jagodzinski & Laves (1948) ont introduit le terme 'ordre défectueux unidimensionnel' (*eindimensionale Fehlordnung*) pour les cristaux qui présentent un ordre parfait dans deux directions de translations, mais un désordre dans la troisième. Les travaux de Landau (1937) et Lifschitz (1937, 1939) nous ont montré comment il fallait aborder le problème du calcul de l'intensité des rayons X diffractés par de tels cristaux. Hendricks & Teller (1942) et Wilson (1942) ont calculé quelques cas spéciaux où il n'y a pas d'action réciproque entre les diverses couches. Ces auteurs se sont occupés également des cristaux hexagonaux et cubiques, qui présentent des irrégularités dans la succession des couches dans le sens de l'empilement com-

pact. Ils ont postulé une influence des deux dernières couches, c'est-à-dire chaque nouvelle couche est conditionnée par les deux précédentes. On dit alors, en employant la notation de Jagodzinski (1949*a, b, c*), que le rayon d'action des forces ordonnantes est  $s = 2$ . Ce dernier a étendu la méthode de Wilson et a résolu ainsi le problème pour un empilement compact où l'on postulerait  $s = 3$ . En même temps il attirera l'attention sur le fait que cette méthode pourrait encore être étendue aux cas où  $s$  aurait une valeur supérieure; mais qu'on se heurterait alors à de graves difficultés d'ordre mathématique.

Nous présenterons la solution pour un cas spécial de  $s = 4$ , applicable aux cristaux de SiC avec une périodicité 4 et 6, et un cas spécial de  $s = 6$ , ap-

plicable aux cristaux de SiC avec une périodicité 15. Pour ces cristaux en effet, les clichés publiés par Jagodzinski (1949*a, b, c*) nous font voir clairement des irrégularités dans les successions des couches de l'empilement compact.

Sur une couche compacte (*A*) on peut placer une couche identique de deux façons différentes (*B* et *C*); il en résulte que trois couches peuvent être arrangées comme suit:

*A B A (A C A)* c'est-à-dire de façon hexagonale, (1)

*A B C (A C B)* c'est-à-dire de façon cubique. (2)

La notation  $h(k)$  signifiera que, chaque fois qu'une nouvelle couche sera ajoutée, celle-ci s'arrangera avec les deux précédentes de la façon (1) ((2)). Pour quatre couches successives on aura par conséquent les quatre possibilités suivantes:

$$hh(A B^h A^h B),$$

$$hk(A B^h A^k C),$$

$$kh(A B^k C^h B)$$

et

$$kk(A B^k C^k A)$$

(si on note pour les deux premières couches respectivement *A* et *B*). En général on peut dire que *n* couches peuvent s'arranger de  $2^{n-2}$  façons.

Ordre-désordre dans les structures formées par l'empilement de couches compactes sera maintenant considéré de la manière suivante: chaque fois qu'on ajoute une nouvelle couche, son arrangement avec les deux précédentes sera hexagonal ou cubique. Laquelle des deux manières se réalisera, dépendra de l'arrangement des *n* couches précédentes. Dans ce cas-là, on a  $s=n$ . Il y aura ordre quand les *n* couches devront nécessairement être suivies par *h* ou *k*; il y aura désordre quand elles pourront être suivies soit par *k* (probabilité  $\alpha$ ) soit par *h* (probabilité  $1-\alpha$ ). Par conséquent, si  $s = n$ , on aura besoin de  $2^{n-2}$  paramètres pour décrire l'ordre défectueux, notamment 1, 2, 4, 8, ... si  $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ , vu que pour *n* couches il y a  $2^{n-2}$  arrangements possibles.

Dans cet article, nous supposerons  $n = 4$  (et  $n = 6$  pour les cristaux avec une périodicité 15) pour le calcul de l'intensité des rayons X diffractés par des cristaux de SiC qui présentent un ordre défectueux. Nous avons également introduit deux hypothèses qui ont paru satisfaisantes, et qui ont permis de mener à bonne fin les calculs.

## 2. Ordre-désordre dans les structures de SiC

On sait qu'il y a plusieurs formes polymorphes de SiC, dont les principales sont:

(1) SiC 4*H*—périodicité 4—*A B A C*, ou, bien en faisant mieux ressortir la façon dont l'empilement des couches est continué:  $A B^h A^k C^h A^k B \dots$ . Cette structure (nous l'appellerons dorénavant une structure

'*hk*') indique clairement que la répétition périodique de la prescription *hk* permet de construire le cristal en partant de 2 couches *A B*.

(2) SiC 6*H*—périodicité 6—*A B A C B C*, ou bien, en faisant mieux ressortir la façon dont l'empilement des couches est continué:  $A B^h A^k C^k B^h C^k A^k B \dots$  donc une structure '*hkk*'.

(3) SiC 15*R*—périodicité 15—*A B A C B C A C B A B C B A C*, ou bien, en faisant mieux ressortir la façon dont l'empilement des couches est continué:  $A B^h A^k C^k B^h C^k A^h C^k B^k A^h B^k C^h B^k A^k C^h A^k B \dots$  donc une structure '*hkkhk*'.

De même on a:

SiC 33*R*, une structure  $(3 \times hkk)hk$ ,

SiC 51*R*, une structure  $(5 \times hkk)hk$ ,

SiC 87*R*, une structure  $(9 \times hkk)hk$ .

Il est à remarquer que *h* n'est jamais suivi de *h* (4 couches ne sont jamais dans un arrangement *hh*) et que *kk* n'est jamais suivi de *k* (5 couches ne sont jamais dans un arrangement *kkk*).

Pour l'étude de l'ordre défectueux de SiC nous postulerons par conséquent la loi suivante:

*h* doit être suivi par *k*; en d'autres termes, un arrangement *A B A B* (ou un équivalent) est exclu. Ce qui sera noté  $h \rightarrow k$ . *kk* doit être suivi par *h*; en d'autres termes, un arrangement *A B C A B* (ou un équivalent) est exclu. Ce qui sera noté  $kk \rightarrow h$ .

Il a été démontré par Jagodzinski (1949*a, b, c*) que si on pose  $s = 6$  et si on admet cette loi, seuls les structures *hk*, *hkk* et *hkkhk* sont possibles. Il en résulte que le désordre défectueux pour les périodicités 4 et 6 pourrait être décrit par un seul paramètre  $\alpha$ , comme suit:

$$hh \longrightarrow k \text{ (} hh \text{ sera même exclu),}$$

$$kh \longrightarrow k,$$

$$hk \begin{cases} \longrightarrow k: \text{ probabilité } \alpha, \\ \longrightarrow h: \text{ probabilité } 1-\alpha, \end{cases}$$

$$kk \longrightarrow h.$$

On aura trois possibilités:

$\alpha = 0$  ordre: structure *hk*,

$\alpha = 1$  ordre: structure *hkk*,

$0 < \alpha < 1$  ordre  $\begin{cases} \alpha \text{ voisin de } 0: \text{ périodicité } 4, \\ \text{défectueux: } \alpha \text{ voisin de } 1: \text{ périodicité } 6. \end{cases}$

On peut encore remarquer que si on pose  $\alpha = p/(p+q)$  (irréductible) et si on exige une alternance régulière, on obtiendra un cristal avec une périodicité 2 ou  $3(3p+q)$ ,  $2(3p+q)$  si  $p+q$  est impair,  $3(3p+q)$  si  $p+q$  est pair.

## 3. Calcul de l'intensité diffractée *I*

On peut supposer que la distance entre les plans reste constante, quel que soit l'arrangement des empilements

compacts. Dès lors on peut reprendre telle quelle la formule de Wilson (1942):

$$I = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \times \sum_{m=-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} (N_3 - |m|) \cdot \overline{F_{j_3} \cdot F_{j_3+m}^*} \cdot \exp [imA_3], \quad (3)$$

dans laquelle:

$a_1, a_2, a_3$  = les vecteurs-translations ( $a_1, a_2$  dans les directions de la couche,  $a_3$  perpendiculairement sur  $a_1 a_2$ );

$N_1, N_2, N_3$  = le nombre de translations dans les diverses directions;

$s_0, s$  = vecteurs de longueur 1 dans la direction incidente et diffractée;

$A_v = \frac{2\pi}{\lambda} (a_v \cdot s - s_0)$ ;

$j_3$  = l'index de sommation dans la direction  $a_3$ ;

$m$  = nombre entier caractéristique pour la couche qui se trouve à une distance  $ma_3$  de la couche  $j_3$ ;

$F_{j_3}$  et  $F_{j_3+m}$  = facteur de structure de la couche  $j_3$  et  $j_3+m$ ;

$F^*$  = nombre imaginaire conjugué de  $F$ .

$$\text{Si} \quad P_m = \frac{1}{3} + \sum_n C_n x_n^m \quad (4)$$

exprime la probabilité de trouver à une distance  $ma_3$  d'une couche quelconque (qu'on appellera une couche 'telle') une autre couche pareille (couche 'telle') à la couche initiale, on obtient selon les calculs de Jagodzinski (1949a, b, c):

$$I = |F|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \left\{ \frac{1+2Q}{3} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + (1-Q) \sum_n \frac{C_n N_3 (1-x_n^2)}{1-2x_n \cos A_3 + x_n^2} \right\} \quad (5)$$

en négligeant les termes suivants:

$$2(1-Q) \cdot C_n \frac{2x_n^2 - x_n(1+x_n^2) \cos A_3 + x_n^{N_3+1} \cos (N_3+1)A_3}{(1-2x_n \cos A_3 + x_n^2)^2} - \frac{2x_n^{N_3+1} \cos N_3 A_3 + x_n^{N_3+3} \cos (N_3-1)A_3}{(1-2x_n \cos A_3 + x_n^2)^2}.$$

Dans cette formule:

$$Q = \cos \frac{2}{3}\pi(h-k) \begin{cases} = 1 & \text{pour } h-k = 0 \pmod{3}, \\ = \frac{1}{2} & \text{pour } h-k \neq 0 \pmod{3}. \end{cases}$$

Il faut donc distinguer deux cas:

(1)  $h-k = 0 \pmod{3}$ . Interférences nettes.

(2)  $h-k \neq 0 \pmod{3}$ . Les intensités sur les lignes droites  $h$  et  $k$  constants de l'espace réciproque ( $h-k \neq 0 \pmod{3}$ ) présenteront un caractère diffus et varieront selon les termes de la somme de (5).

(a) Si  $x$  est réel et positif,  $\frac{1-x^2}{1-2x \cos A_3 + x^2}$  est maximal pour  $A_3 = 0 \pmod{2\pi}$ ;

(b) si  $x$  est réel et négatif, on obtient un maximum pour  $A_3 = \pi \pmod{2\pi}$ ;

(c) s'il y a parmi les  $x$  un nombre imaginaire  $x_n$ , on aura de même parmi les autres  $x$  le nombre imaginaire conjugué  $x_m = x_n^*$ . Les constantes  $C_n$  et  $C_m$  seront aussi conjuguées. Soient  $x = \rho \exp[i\varphi]$  et  $C = A + iB$ , en faisant la sommation des deux termes de la somme qui correspondent avec ces deux valeurs de  $x$ , on obtient:

$$I = AN_3 \left[ \frac{1-\rho^2}{1-2\rho \cos (A_3+\varphi)+\rho^2} + \frac{1-\rho^2}{1-2\rho \cos (A_3-\varphi)+\rho^2} \right] - N_3 4B\rho \sin \varphi \times \frac{1+\rho^2 \cos A_3 - \rho \cos \varphi}{[1-2\rho \cos (A_3+\varphi)+\rho^2][1-2\rho \cos (A_3-\varphi)+\rho^2]} \cdot (5')$$

Dans la plupart des cas la 3<sup>me</sup> part peut (pour les maxima) être négligée. De cette façon on a deux maxima qui se trouvent à une distance  $\varphi$  et  $-\varphi$  de  $A_3 = 0 \pmod{2\pi}$ . Les positions des deux maxima glisseront donc si  $\varphi$  varie continuellement, et  $\varphi$  dépend de  $\alpha$ . L'intensité du maximum:

$$N_3 \cdot R(C)(1-|x|^2)/(1-|x|)^2$$

dépend de  $x$  et  $C$ , qui eux-mêmes dépendent de  $\alpha$ . La largeur de ligne est définie par  $x$ , donc par  $\alpha$ .

Des courbes montrant la variation de

$$\frac{1-x^2}{1-2x \cos A_3 + x^2}$$

quand  $A_3$  varie de 0 à  $2\pi$ , se trouvent chez Jagodzinski (1949b, p. 213).

#### 4. Calcul de $P_m$

Si on appelle la couche qu'on considère (couche 0), une couche 'telle',  $P_m$  représente alors la probabilité de trouver une couche pareille  $m$  couches plus loin, c'est-à-dire encore une couche 'telle'. Cette  $m^{\text{me}}$  couche peut s'arranger avec les trois couches précédentes d'une façon  $kh$ ,  $hk$  ou  $kk$ . Les probabilités de ces possibilités seront notées respectivement  $p_m$ ,  $q_m$  et  $r_m$ . Alors on a:

$$P_m = p_m + q_m + r_m. \quad (6)$$

Nous chercherons trois formules de récurrence entre les  $p$ ,  $q$  et  $r$ . A l'aide de ces formules et de (6) nous trouverons finalement une formule pour  $P_m$ .

##### (1) Première formule

On suppose que la  $m^{\text{me}}$  couche soit une couche 'telle', la dernière de quatre qui sont arrangées d'une façon  $kh$  (probabilité  $p_m$ ). Du schéma suivant il

résulte que la  $(m-2)^{\text{me}}$  couche doit être une couche 'telle', qui doit pouvoir être suivie par  $k$ .

...	
$m-3$	autre
$m-2$	telle
$m-1$	autre— $k$
$m$	telle— $h$

Il y a donc pour la  $(m-2)^{\text{me}}$  couche deux possibilités:  $kh$  et  $hk$  ( $kk$  étant exclu, car  $kk \rightarrow h$ ).

Possibilité  $kh$ : probabilité  $p_{m-2}$ .

$$kh \frac{\text{prob. } 1}{(m-1)} k \frac{\text{prob. } 1-\alpha}{(m)} h .$$

Ceci nous donne pour  $p_m$  le terme  $(1-\alpha)p_{m-2}$ .

Possibilité  $hk$ : probabilité  $q_{m-2}$ .

$$kh \frac{\text{prob. } \alpha}{(m-1)} k \frac{\text{prob. } 1}{(m)} h .$$

Ceci nous donne pour  $p_m$  le terme  $\alpha q_{m-2}$ .

On obtient ainsi la 1<sup>re</sup> formule de récurrence:

$$p_m - (1-\alpha)p_{m-2} = \alpha q_{m-2} . \quad (7)$$

(2) Deuxième formule

On suppose maintenant que la  $m^{\text{me}}$  couche soit une couche 'telle', la dernière de quatre qui sont arrangées d'une façon  $hk$  (probabilité  $q_m$ ). Pour la compréhension du schéma suivant, il est à remarquer que  $hk$  doit être précédé de  $k$ , sinon les couches  $(m-4)$ ,  $(m-3)$ ,  $(m-2)$  et  $(m-1)$  seraient arrangées d'une façon  $hh$ .

...	
$m-4$	telle
$m-3$	autre
$m-2$	autre— $k$
$m-1$	autre— $h$
$m$	telle— $k$

Du schéma il résulte que la  $(m-4)^{\text{me}}$  couche doit être une couche 'telle'.

Il y a maintenant trois possibilités pour la  $(m-4)^{\text{me}}$  couche:  $kh$ ,  $hk$  et  $kk$ .

$$kh \frac{\text{prob. } 1}{(m-3)} k \frac{\text{prob. } \alpha}{(m-2)} k \frac{\text{prob. } 1}{(m-1)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m)} k .$$

Ceci nous donne pour  $q_m$  le terme  $\alpha p_{m-4}$ .

$$hk \frac{\text{prob. } \alpha}{(m-3)} k \frac{\text{prob. } 0!}{(m-2)} k \dots h \dots k \quad \text{et}$$

$$hk \frac{\text{prob. } 1-\alpha}{(m-3)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m-2)} k \frac{\text{prob. } 1-\alpha}{(m-1)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m)} k .$$

Ceci nous donne pour  $q_m$  le terme  $(1-\alpha)^2 q_{m-4}$ .

$$kk \frac{\text{prob. } 1}{(m-3)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m-2)} k \frac{\text{prob. } 1-\alpha}{(m-1)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m)} k .$$

Ceci nous donne pour  $q_m$  le terme  $(1-\alpha)r_{m-4}$ .

On obtient ainsi comme 2<sup>me</sup> formule de récurrence:

$$q_m - (1-\alpha)^2 q_{m-4} = \alpha p_{m-4} + (1-\alpha)r_{m-4} . \quad (8)$$

(3) Troisième formule

On suppose maintenant que la  $m^{\text{me}}$  couche soit une couche 'telle', la dernière de quatre couches qui sont arrangées de la façon  $kk$  (probabilité  $r_m$ ).

Du schéma suivant il résulte que la  $(m-3)^{\text{me}}$  couche doit être une couche 'telle'.

...	
$m-3$	telle
$m-2$	autre
$m-1$	autre— $k$
$m$	telle— $k$

Il y a trois possibilités pour la  $(m-3)^{\text{me}}$  couche:  $kh$ ,  $hk$  et  $kk$ .

$$kh \frac{\text{prob. } 1}{(m-2)} k \frac{\text{prob. } \alpha}{(m-1)} k \frac{\text{prob. } 0!}{(m)} k ,$$

$$hk \frac{\text{prob. } \alpha}{(m-2)} k \frac{\text{prob. } 0!}{(m-1)} k \dots k ,$$

$$hk \frac{\text{prob. } (1-\alpha)}{(m-2)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m-1)} k \frac{\text{prob. } \alpha}{(m)} k .$$

Ceci nous donne pour  $r_m$  le terme  $\alpha(1-\alpha)q_{m-4}$ .

$$kk \frac{\text{prob. } 1}{(m-2)} h \frac{\text{prob. } 1}{(m-1)} k \frac{\text{prob. } \alpha}{(m)} k .$$

Ceci nous donne pour  $r_m$  le terme  $\alpha r_{m-3}$ .

On obtient ainsi comme troisième formule de récurrence:

$$r_m - \alpha r_{m-3} = \alpha(1-\alpha)q_{m-3} . \quad (9)$$

(4) Formule pour  $P_m$

On a donc obtenu:

$$\left. \begin{aligned} p_{m+2} - (1-\alpha)p_m - \alpha q_m &= 0 , \\ -\alpha p_m + q_{m+4} - (1-\alpha)^2 q_m - (1-\alpha)r_m &= 0 , \\ -\alpha(1-\alpha)q_m + r_{m+3} - \alpha r_m &= 0 . \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

On sait que la solution générale de ce système, vu que ces formules sont linéaires, est de la forme:

$$p_m = \sum_n C_n^{(p)} x_n^m , \quad (11)$$

$$q_m = \sum_n C_n^{(q)} x_n^m , \quad (12)$$

$$r_m = \sum_n C_n^{(r)} x_n^m , \quad (13)$$

et donc, d'après (6):

$$P_m = \sum_n C_n x_n^m \quad (14)$$

où

$$C_n = C_n^{(p)} + C_n^{(q)} + C_n^{(r)} . \quad (15)$$

Si on introduit (11), (12) et (13) dans (10), on obtient  $n$  systèmes de trois équations avec trois inconnues,  $C_n^{(p)}$ ,  $C_n^{(q)}$  et  $C_n^{(r)}$ :

$$\left. \begin{aligned} [x_n^2 - (1-\alpha)]C_n^{(p)} - \alpha C_n^{(q)} &= 0 , \\ -\alpha C_n^{(p)} + [x_n^4 - (1-\alpha)^2]C_n^{(q)} - (1-\alpha)C_n^{(r)} &= 0 , \\ -\alpha(1-\alpha)C_n^{(q)} + (x_n^3 - \alpha)C_n^{(r)} &= 0 . \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Ce système n'a de solution que si:

$$\begin{vmatrix} x^2 - (1-\alpha) & -\alpha & 0 \\ -\alpha & x^4 - (1-\alpha)^2 & -(1-\alpha) \\ 0 & -\alpha(1-\alpha) & x^3 - \alpha \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

(17) est du 9<sup>me</sup> degré;  $n$  sera donc 9.

Le développement de (17) donne l'équation:

$$x^9 - (1-\alpha)x^7 - \alpha x^6 - (1-\alpha)^2 x^5 + \alpha(1-\alpha)x^4 + (1-3\alpha + 2\alpha^2 - \alpha^3)x + \alpha^3 = 0. \quad (18)$$

(14) est donc la solution générale de la formule de récurrence

$$P_{m+9} - (1-\alpha)P_{m+7} - \alpha P_{m+6} - (1-\alpha)^2 P_{m+5} + \alpha(1-\alpha)P_{m+4} + (1-3\alpha + 2\alpha^2 - \alpha^3)P_{m+3} + \alpha^3 P_m = 0 \quad (18')$$

si les  $x_n$  sont les racines de (18).

(18) a une racine  $x_0 = 1$ . Après séparation de celle-ci, on obtient:

$$x^8 + x^7 + \alpha x^6 - (1-\alpha)^2 x^4 - (1-\alpha)(1-2\alpha)x^3 - \alpha^3 x^2 - \alpha^3 x - \alpha^3 = 0. \quad (19)$$

(19) est une équation dont les coefficients sont réels: elle a donc ou bien des racines réelles ou bien des racines imaginaires conjuguées. L'équation (18) peut encore être écrite de la façon suivante:

$$\begin{aligned} & x^8 + x^7 + \alpha x^6 - (1-\alpha)^2 x^4 - (1-\alpha)(1-2\alpha)x^3 - \alpha^2 x^2 \\ & + \alpha^2(1-\alpha)x^2 - \alpha^2 x + \alpha^2(1-\alpha)x - \alpha^3 = 0, \\ & (x^8 + x^7 + \alpha x^6) - (\alpha^2 x^2 + \alpha^2 x + \alpha^3) - (1-\alpha)^2 x^4 \\ & + (1-\alpha)(1-2\alpha)x^3 - \alpha^2(1-\alpha)x^2 - \alpha^2(1-\alpha)x = 0, \\ & x^6(x^2 + x + \alpha) - \alpha^2(x^2 + x + \alpha) - (1-\alpha)x[(1-\alpha)x^3 \\ & + (1-2\alpha)x^2 - \alpha^2 x - \alpha^2] = 0, \\ & x^6(x^2 + x + \alpha) - \alpha^2(x^2 + x + \alpha) \\ & - (1-\alpha)x(x^2 + x + \alpha)[(1-\alpha)x - \alpha] = 0, \\ & (x^2 + x + \alpha)[x^6 - (1-\alpha)^2 x^2 + \alpha(1-\alpha)x - \alpha^2] = 0. \end{aligned}$$

(19) se scinde donc en deux équations:

$$x^2 + x + \alpha = 0 \quad (\text{racines: } x_7, x_8), \quad (20)$$

$$x^6 - (1-\alpha)^2 x^2 + \alpha(1-\alpha)x - \alpha^2 = 0 \quad (\text{racines: } x_1, x_2, \dots, x_6). \quad (21)$$

Pour (21) on peut trouver une solution sans trop de difficultés. Si on note pour (21)  $F(x) = 0$ , on calcule facilement:

$$F(0) = -\alpha^2 < 0,$$

$$F(-1) = \alpha(1-\alpha) > 0$$

et

$$F(1) = 3\alpha(1-\alpha) > 0.$$

$F(x) = 0$  a donc sûrement une racine négative et une racine positive ( $|x| < 1$ ). Celles-ci peuvent être évaluées numériquement. Après séparation de ces deux racines il reste alors une équation du 4<sup>me</sup> degré, qu'on peut résoudre.

(5) Calcul de constantes  $C$

(14) deviendra donc:

$$P_m = C_0 + \sum_{n=1}^8 C_n x_n^m \quad (22)$$

Nous prouverons d'abord que

$$C_7 = C_8 = 0. \quad (23)$$

En effet: (16) a un nombre infini de solutions. On trouvera celles-ci par solution du système de la 1<sup>re</sup> et 3<sup>me</sup> équations de (16).  $C^{(2)}$ ,  $C^{(3)}$ ,  $C^{(r)}$  sont égaux aux déterminants qu'on obtient de

$$\begin{vmatrix} x_n^2 - (1-\alpha) & -\alpha & 0 \\ 0 & -\alpha(1-\alpha) & x^3 - \alpha \end{vmatrix}, \quad (24)$$

multipliés par  $t_n$ , où  $t_n$  est une constante.

Si on tient compte de (15), on obtient:

$$C_n = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_n^2 - (1-\alpha) & -\alpha & 0 \\ 0 & -\alpha(1-\alpha) & x_n^3 - \alpha \end{vmatrix} \cdot t_n, \quad (25)$$

ou  $C_n = -[x_n^5 - (1-2\alpha)x_n^3 - \alpha^2 x_n^2 - \alpha^3]t_n$ , ou encore:

$$C_n = -(x_n^2 + x_n + \alpha)(x_n^3 - x_n^2 + \alpha x_n - \alpha^2)t_n. \quad (26)$$

Vu que  $x_7$  et  $x_8$  sont les racines de (20), (26) prouve que  $C_7 = C_8 = 0$ . (22) devient donc, si on tient compte de (23):

$$P_m = C_0 + \sum_{n=1}^6 C_n x_n^m. \quad (27)$$

Les constantes  $C$  ne sont pas déterminées par (25), parce que  $t_n$  n'est pas connu. Pour pouvoir déterminer les  $C$  on doit connaître les valeurs de  $P_m$  pour  $m = 0, 1, 2, \dots, 6$ .

D'abord on calculera la probabilité de rencontrer une région qui est arrangée de façon  $kh$ ,  $hk$  ou  $kk$  quand on parcourt le cristal.

Une nouvelle couche ne peut achever une région  $kh$ , qu'à condition de continuer une région  $hk$ :

$$hk \xrightarrow{\text{prob. } 1-\alpha} h,$$

une région  $kk$ :

$$kk \xrightarrow{\text{prob. } 1} h.$$

On a donc:

$$w_{kh} = (1-\alpha)w_{hk} + w_{kk}.$$

Une nouvelle couche ne peut achever une région  $hk$ , qu'à condition de continuer une région  $kh \xrightarrow{\text{prob. } 1} k$ .

On a donc:

$$w_{hk} = w_{kh}.$$

Une nouvelle couche ne peut achever une région  $kk$ , qu'à condition de continuer une région  $hk:hk \xrightarrow{\text{prob. } \alpha} k$ .

On a donc:

$$w_{kk} = \alpha w_{hk}.$$

Par conséquent on a  $\frac{w_{kh}}{1} = \frac{w_{hk}}{1} = \frac{w_{kk}}{\alpha} = \frac{1}{2+\alpha}$ , car  $w_{kh} + w_{hk} + w_{kk} = 1$ . Par conséquent:

$$w_{kh} = \frac{1}{2+\alpha}; w_{hk} = \frac{1}{2+\alpha}; w_{kk} = \frac{\alpha}{2+\alpha}. \quad (28)$$

La couche 0 est une couche 'telle'. Si la couche 2 est aussi une couche 'telle', celle-ci ne peut jamais achever une région  $hk$  ou  $kk$ , car ses arrangements exigeraient que la deuxième couche fût une couche 'autre'. Par conséquent on a

$$q_2 = 0 \quad (29)$$

et

$$r_2 = 0. \quad (30)$$

Si la couche 3 est une couche 'telle', celle-ci ne peut jamais achever une région  $hk$ , car  $h$  exigerait que la couche 2 fût 'telle', et la couche 3 par conséquent 'autre'. On a donc

$$q_3 = 0. \quad (31)$$

A l'aide des formules (7), (8), (9), (6), on obtient, en tenant compte des formules (29), (30), (31),  $P_m^{(kh)}$ ,  $P_m^{(hk)}$  et  $P_m^{(kk)}$  pour  $m = 0, 1, 2, \dots, 6$ .  $P^{(kh)}$ ,  $P^{(hk)}$ ,  $P^{(kk)}$  sont les valeurs de  $P$  quand la couche initiale est la dernière de quatre qui sont arrangées de façon  $kh, hk, kk$ . Si on tient encore compte de (28), on obtient finalement:

$n$	$P^{(kh)}$	$P^{(hk)}$	$P^{(kk)}$	$P$
Couche 0	1	1	1	1
Couche 1	0	0	0	0
Couche 2	$1-\alpha$	$\alpha$	0	$\frac{1}{2+\alpha}$
Couche 3	0	$\alpha(1-\alpha)$	$\alpha$	$\frac{\alpha}{2+\alpha}$
Couche 4	$1-\alpha+\alpha^2$	$1-\alpha$	$1-\alpha$	$\frac{2-\alpha}{2+\alpha}$
Couche 5	0	0	0	0
Couche 6	$1-2\alpha+3\alpha^2-\alpha^3$	$2\alpha-2\alpha^2+\alpha^3$	$\alpha$	$\frac{1+2\alpha^2}{2+\alpha}$

On trouve donc les constantes par solution du système d'équations:

$$\left. \begin{aligned} C_0 + C_1 + C_2 + \dots &+ C_6 = P_0, \\ C_0 + C_1 x_1 + C_2 x_2 + \dots &+ C_6 x_6 = P_1, \\ C_0 + C_1 x_1^2 + C_2 x_2^2 + \dots &+ C_6 x_6^2 = P_2, \\ \cdot & \\ C_0 + C_1 x_1^6 + C_2 x_2^6 + \dots &+ C_6 x_6^6 = P_6. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

(Si  $x_m = x_n^*$  on aura de même  $C_m = C_n^*$ .)

On prouvera d'abord que  $C_0 = \frac{1}{3}$  (alors on aura  $\lim_{m \rightarrow +\infty} P_m = \frac{1}{3}$ ).

La solution du système est:

$$C_n = \frac{\Delta^{(n+1)}}{\Delta}, \quad (33)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & x_1 & x_2 & \dots & x_6 \\ 1 & x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_6^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & x_1^6 & x_2^6 & \dots & x_6^6 \end{vmatrix} \quad (34)$$

et  $\Delta^{(v)}$  est le déterminant qu'on obtient en remplaçant les éléments de la  $v^{\text{me}}$  colonne par les valeurs correspondantes de  $P$ .

Si on applique les propriétés des déterminants de Vandermonde, le développement de  $\Delta$  selon les éléments de la 1<sup>re</sup> colonne, donne

$$\Delta = (S_6 - S_5 + S_4 - S_3 + S_2 - S_1 + 1) \cdot \Delta', \quad (35)$$

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_6 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_1^5 & x_2^5 & \dots & x_6^5 \end{vmatrix}$$

et

$$S_p = \sum x_\alpha x_\beta \dots x_\mu \quad (p = 1, 2, \dots, 6) \quad (\alpha \neq \beta \neq \dots \neq \mu)$$

si le nombre des  $x$  est  $p$ .

Si on tient compte de (21), on obtient, après application des propriétés des racines d'une équation:

$$\begin{aligned} S_1 &= 0; S_2 = 0; S_3 = 0; S_4 = -(1-\alpha)^2; \\ S_5 &= -\alpha(1-\alpha); S_6 = -\alpha^2. \end{aligned} \quad (36)$$

Si on introduit (36) dans (35), on a:

$$\Delta = 3\alpha(1-\alpha) \cdot \Delta'. \quad (37)$$

De même on a:

$$\Delta^{(1)} = (P_0 S_6 - P_1 S_5 + P_2 S_4 - P_3 S_3 + P_4 S_2 - P_5 S_1 + P_6) \cdot \Delta',$$

ou si on tient compte du tableau des valeurs de  $P$  et de (36):

$$\Delta^{(1)} = \alpha(1-\alpha) \Delta'. \quad (38)$$

De (37) et (38), il s'ensuit:

$$C_0 = \frac{1}{3}. \quad (39)$$

En résumé on a:

L'intensité diffractée par des cristaux de SiC qui sont ordonnés avec défectuosité unidimensionnelles peut être calculée à l'aide des formules (5) et (5'). Pour trouver les valeurs de  $x, \varrho$  et  $\varphi$ , il faut résoudre l'équation (21). Les valeurs des constantes  $C$  seront données par la solution du système:

$$\left. \begin{aligned} C_1 + C_2 + \dots &+ C_6 = P_0 - \frac{1}{3}, \\ C_1 x_1 + C_2 x_2 + \dots &+ C_6 x_6 = P_1 - \frac{1}{3}, \\ \\ C_1 x_1^5 + C_2 x_2^5 + \dots &+ C_6 x_6^5 = P_5 - \frac{1}{3}. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

$$P_n - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1-\alpha}{3(2+\alpha)}, \\ -\frac{2(1-\alpha)}{3(2+\alpha)}, \frac{4(1-\alpha)}{3(2+\alpha)}, -\frac{1}{3} \\ (n = 0, 1, \dots, 5).$$

Si on effectue les substitutions  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0$  dans (21), on obtient  $x^6 - 1 = 0$  et  $(x^4 - 1)x^2 = 0$ . Ces équations donnent les racines attendues, c'est-à-dire exp.  $ik 60^\circ$  [ $k = 0, 1, \dots, 5 \pmod{6}$ ] et exp.  $ik 90^\circ$  [ $k = 0, 1, 2, 3 \pmod{4}$ ]. Si  $\alpha$  est voisin de 1 les maxima  $\varphi = 60^\circ, 120^\circ, 240^\circ, 300^\circ$  [ $l = 1, 2, 4, 5 \pmod{6}$ ,  $h - k \not\equiv 0 \pmod{3}$ ] seront déplacés. De même, si  $\alpha$  est voisin de 0 les maxima  $\varphi = 90^\circ, 270^\circ$  [ $l = 1, 3 \pmod{4}$ ,  $h - k \not\equiv 0 \pmod{3}$ ] seront aussi déplacés.

### 5. Ordre défectueux unidimensionnel de SiC(I) (structure $hkhhk$ - périodicité 15)

Le manque de place nous oblige de communiquer les résultats de ce paragraphe sans les calculs intermédiaires. La méthode qu'on a employée est la même que pour les paragraphes précédents. Les calculs sont plus difficiles et l'interprétation numérique des résultats malaisée.

On pose maintenant  $s = 6$  et on maintient les hypothèses  $h \rightarrow k$  et  $kk \rightarrow h$ . Pour décrire l'ordre défectueux on a maintenant besoin de deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ .

On a alors:

$$\begin{aligned} h &\longrightarrow k \\ kk &\longrightarrow h \\ hkhhk &\begin{cases} \longrightarrow k \dots \text{prob. } \alpha \\ \longrightarrow h \dots \text{prob. } 1 - \alpha \end{cases} \\ kkhk &\begin{cases} \longrightarrow k \dots \text{prob. } \beta \\ \longrightarrow h \dots \text{prob. } 1 - \beta \end{cases} \end{aligned}$$

Les cas d'ordre sont:

$$\begin{aligned} \alpha = 0; \beta = 0 &\text{ structure } hk\text{-périodicité } 4; \\ \alpha = 1; \beta = 1 &\text{ structure } hkk\text{-périodicité } 6; \\ \alpha = 1; \beta = 0 &\text{ structure } hkhhk\text{-périodicité } 15. \end{aligned}$$

La  $m^{\text{me}}$  couche peut être une couche 'telle' (prob.  $P_m$ ), qui est la dernière de six couches qui sont arrangées d'une façon

$$\begin{aligned} khkh &\text{ probabilité } p_m; \\ hkkh &\text{ probabilité } q_m; \\ hkhh &\text{ probabilité } r_m; \\ kkhk &\text{ probabilité } s_m; \\ khkh &\text{ probabilité } t_m. \end{aligned}$$

Alors on a:

$$P_m = p_m + q_m + r_m + s_m + t_m. \quad (41)$$

Après de longs calculs on obtient les formules de récurrence:

$$p_m - (1 - \alpha)p_{m-2} = (1 - \beta)q_{m-2}, \quad (42)$$

$$q_m = \alpha r_{m-2} + \beta s_{m-2}, \quad (43)$$

$$r_m - (1 - \alpha)^2 r_{m-4} = (1 - \alpha)(1 - \beta)s_{m-4} + (1 - \beta)t_{m-4}, \quad (44)$$

$$s_m = \alpha p_{m-4} + \beta q_{m-4}, \quad (45)$$

$$t_m - \beta t_{m-3} = \alpha(1 - \alpha)r_{m-3} + \alpha(1 - \beta)s_{m-3}. \quad (46)$$

Se basant sur (41)-(46) et en employant la méthode du paragraphe précédent, on obtient finalement:

$$P_m = \sum_{n=1}^{15} C_n x_n^{15}, \quad (47)$$

où  $x_n$  sont les racines de l'équation:

$$\begin{aligned} x^{15} - (1 - \alpha)x^{13} - \beta x^{12} - (1 - \alpha)^2 x^{11} + \beta(1 - \alpha)x^{10} \\ + [(1 - \alpha)^3 - \beta^2]x^9 - (1 - \alpha)(\alpha - \beta)x^8 - \beta(\alpha - \beta)x^7 \\ + [(\beta^3 + (1 - \alpha)^2(\alpha - \beta))]x^6 - \beta(1 - \alpha)(\alpha - \beta)x^5 \\ + \beta^2(\alpha - \beta)x^4 - (1 - \alpha)(\alpha - \beta)^2 x^3 - \beta(\alpha - \beta)^2 x^2 \\ - (\alpha - \beta)^3 = 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Les calculs se font maintenant comme aux paragraphes précédents.

Si  $\alpha = 1$  et  $\beta = 0$ , on a, comme attendu,  $x^{15} - 1 = 0$ ; si on a  $\alpha = \beta$ , on retrouve (18).

Si on accepte que  $\alpha$  ne diffère que peu de  $\beta$ , les résultats, qu'on obtiendrait en posant  $s = 6$ , pour les cristaux avec périodicité 4 et 6, seraient en première approximation ceux qu'on a obtenu en posant  $s = 4$ .

Nous remercions sincèrement M. le Professeur W. Dekeyser pour l'intérêt témoigné, et pour les conseils qu'il nous a prodigués.

### Références

- HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 147.  
JAGODZINSKI, H. & LAVES, F. (1948). *Schweiz. min. petrog. Mitt.* **28**, 456.  
JAGODZINSKI, H. (1949a). *Acta Cryst.* **2**, 201.  
JAGODZINSKI, H. (1949b). *Acta Cryst.* **2**, 208.  
JAGODZINSKI, H. (1949c). *Acta Cryst.* **2**, 298.  
LANDAU, L. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 579.  
LIFSCHITZ, J. M. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 623.  
LIFSCHITZ, J. M. (1939). *Zh. eksp. teor. Fiz.* **9**, 500.  
WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.