

for observed intensity values not corrected for absorption is $\sigma(I_{\text{obs}}) = 16.3\%$, the corresponding error after correction is $\sigma(I_{\text{corr}}) = 1.2\%$.

Table 3. *Intensity values of the reflexion 004 of Ni(VO₃)₂·4H₂O before and after correction for absorption*

$\phi(^{\circ})$	I_{obs}	I_{corr}	$\phi(^{\circ})$	I_{obs}	I_{corr}
0	224	949	90	382	944
15	270	974	105	380	948
30	313	950	120	372	951
45	354	963	135	349	954
60	376	960	150	304	942
75	381	950	165	269	978

The absorption-correction program has also successfully been used in the structure determination of hexachloroborazine (Haasnoot, Verschoor, Romers & Groeneveld, 1972) and of *cis*-2-chloro-4-t-butylcyclohexanone (De Graaff, Giesen, Rutten & Romers, 1972).

The program has been designed for an IBM 360/65 computer. The average computing time for a reflexion of a crystal with six boundary planes and an average transmission of 25% is about 0.3 seconds (cpu) if the desired standard deviation is 2%. Computing time is roughly inversely proportional to the desired variance

as well as to the square of the transmission factor. A source listing of the program is available on request.

The author is indebted to Dr C. Romers and Dr G. C. Verschoor for valuable discussions.

References

- ALBERTI, A. & GOTTAUDI, G. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 883–834.
- ALBRECHT, G. (1939). *Rev. Sci. Instrum.* **10**, 221–222.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- CAHEN, D. & IBERS, J. A. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 298–299.
- COPPENS, P. (1970). *Crystallographic Computing*, pp. 255–270, Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- DE MEULENAER, J. & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- ELEMANS, J. & VERSCHOOR, G. C. (1973). To be published.
- GRAAFF, R. A. G. DE, GIessen, M. T., RUTTEN, E. W. M. & ROMERS, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1576–1583.
- HAASNOOT, J. G., VERSCHOOR, G. C., ROMERS, C. & GROENEVELD, W. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2070–2073.
- HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*, New York: The Ronald Press.
- HAMMERSLEY, J. M. & HANDSCOMB, D. C. (1964). *Monte Carlo Methods*. London: Methuen.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. II, pp. 302–305. Birmingham: Kynoch Press.
- WÜNSCH, R. J. & PREWITT, C. T. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 24–59.

Acta Cryst. (1973). **A29**, 301

Diffraction des Electrons par les Cristaux Moléculaires. II. Relation entre l'Intensité Diffusée et la Matrice Dynamique

PAR PH. AUDIT ET J. P. JARDIN

Département de Physique, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, 51-Reims, France

(Reçu le 27 octobre 1972, accepté le 8 janvier 1973)

The total scattered intensity has been expressed in terms of the dynamical matrix; from this expression it follows that the scattering of short-wavelength radiations is strongly influenced by correlations between the displacements of the atoms comprising the crystal, which are dependent upon the values of atomic force constants. A linear chain of diatomic molecules is considered as an example of the theory.

Introduction

En théorie cinématique de la diffraction des rayons X et des électrons par les cristaux, l'intensité totale est traditionnellement séparée, en trois parties distinctes soient: l'intensité correspondant aux réflexions de Bragg (ordre zéro) qui détermine les paramètres structuraux; l'intensité de diffusion thermique du premier ordre qui fournit des renseignements sur les courbes de dispersion; et la diffusion thermique d'ordre supérieur qui est considérée comme une correction

difficile à évaluer, sinon négligeable. En fait, la justification théorique d'une telle partition repose en dernière analyse sur un développement en série de l'intensité, dont la convergence n'est assurée que pour les faibles valeurs des amplitudes de vibration et du module du vecteur de diffraction. Ce formalisme paraît ainsi particulièrement inadéquat pour des cristaux possédant des liaisons faibles et pour un rayonnement de très faible longueur d'onde. Ces deux conditions sont notamment réunies dans le cas de la diffraction des électrons rapides par les cristaux

moléculaires qui réclame donc une autre formulation de l'intensité; le domaine d'application de celle-ci pouvant d'ailleurs s'étendre à d'autres situations. Le traitement développé dans cet article repose sur le calcul de l'intensité diffusée totale à partir de la matrice dynamique du réseau cristallin. Le cas du cristal à une dimension, qui peut constituer un modèle de polymère à chaîne linéaire, est traité ici à titre d'exemple d'application de la théorie.

Fonction de corrélation des vibrations atomiques

Désignant par l , l'ensemble des trois nombres entiers qui caractérisent une maille du cristal, la position instantanée d'un atome m appartenant à cette maille est définie par le vecteur

$$\mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(m) + \mathbf{u}(l_m^l).$$

L'expression de l'intensité diffusée qui est analysée dans le paragraphe suivant fait intervenir la matrice Δ dont les éléments définis par la relation

$$\Delta(l_m^l') = \langle \exp(i\mathbf{s} \cdot [\mathbf{u}(l_m^l) - \mathbf{u}(l_m^{l'})]) \rangle,$$

constituent une fonction de corrélation entre les amplitudes $u(l_m^l)$ de vibration de 2 atomes du cristal à un instant donné. Le vecteur \mathbf{s} représente le vecteur de diffraction, égal à la différence des vecteurs d'onde incident et diffusé.

Tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on peut noter simplement $\Delta(l-l')$ la matrice $\Delta(l'l') = \Delta(l-l', 0)$.

Le calcul des éléments de la matrice Δ dans l'approximation harmonique, est basé sur la relation

$$\Delta(l_m^l') = \exp(-\frac{1}{2}\langle\{\mathbf{s} \cdot [\mathbf{u}(l_m^l) - \mathbf{u}(l_m^{l'})]\}^2\rangle),$$

démontrée dans l'ouvrage de Maradudin, Montroll & Weiss (1971).

On considère ensuite les matrices dynamiques $D(\mathbf{k})$ ou $\Phi(\mathbf{k})$ liées par l'expression:

$$D(\mathbf{k}) = M^{-1/2} \Phi(\mathbf{k}) M^{-1/2}$$

qui fait intervenir la matrice diagonale M dont les éléments sont égaux aux masses M_m des atomes de la maille. Les éléments de la matrice $D(\mathbf{k})$ correspondant aux coordonnées cartésiennes α, β et au vecteur d'onde \mathbf{k} s'expriment à l'aide des constantes de force $\Phi_{\alpha\beta}^{(0n)}(m'm')$ par la relation:

$$D_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}) = (M_m M_{m'})^{-1/2} \times \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^{(ll)}(m'm') \exp(-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]),$$

$$D_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}) = (M_m M_{m'})^{-1/2} \times \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(0n)}(m'm') \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)).$$

L'équation aux valeurs propres

$$\sum_{m', j} D_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}) e_{\beta}(m'|j) = \omega_j^2(\mathbf{k}) e_{\alpha}(m|j)$$

$$D(\mathbf{k}) e_{\beta}^{(k)} = \omega_j^2(\mathbf{k}) e_{\beta}^{(k)},$$

définit une base que l'on peut utiliser pour obtenir le développement du vecteur déplacement donné par:

$$\mathbf{u}(l_m^l) - \mathbf{u}(l_m^{l'}) = \left(\frac{\hbar}{2N}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}j} + a_{-\mathbf{k}j}^+ \\ \left(\frac{e(m|j)}{M_m^{1/2}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l)] - \frac{e(m'|j)}{M_{m'}^{1/2}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l')] \right) \quad (1)$$

où $a_{\mathbf{k}j}$ et $a_{-\mathbf{k}j}^+$ représentent respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de phonons.

Dans cette relation la contribution des modes de vecteur d'onde \mathbf{O} serait nulle (modes acoustiques) ou négligeable (modes optiques); on indique par le signe ' qu'ils sont exclus de la sommation.

La moyenne dans le temps de l'expression (1) a pour valeur (cf. Maradudin *et al.*, 1971):

$$\Delta(l_m^l) = \exp\left(-\frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, j} E(j) \left\{ \frac{[\mathbf{s} \cdot e(m|j)]^2}{M_m} + \frac{[\mathbf{s} \cdot e(m'|j)]^2}{M_{m'}} - \frac{[\mathbf{s} \cdot e(m|j)][\mathbf{s} \cdot \bar{e}(m'|j)]}{(M_m M_{m'})^{1/2}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] - \frac{[\mathbf{s} \cdot \bar{e}(m|j)][\mathbf{s} \cdot e(m'|j)]}{(M_m M_{m'})^{1/2}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \right\} \right) \quad (2)$$

avec

$$E(j) = \frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{k})} \coth(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k}))$$

et

$$\beta = (kT)^{-1}.$$

Si l'on se place dans l'approximation des hautes températures, on a simplement

$$E(j) = \beta^{-1} \omega_j^{-2}(\mathbf{k}),$$

et le développement des produits scalaires entrant dans l'expression (2) donne le résultat suivant:

$$\Delta(l_m^l) = \exp\left(-\frac{1}{2\beta N} \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha} S_{\beta} \sum_{\mathbf{k}, j} \omega_j^{-2}(\mathbf{k}) \left\{ \frac{e_{\alpha}(m|j)\bar{e}_{\beta}(m|j)}{M_m} + \frac{e_{\alpha}(m'|j)\bar{e}_{\beta}(m'|j)}{M_{m'}} - \frac{e_{\alpha}(m|j)\bar{e}_{\beta}(m'|j)}{(M_m M_{m'})^{1/2}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] - \frac{\bar{e}_{\alpha}(m|j)e_{\beta}(m'|j)}{(M_m M_{m'})^{1/2}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \right\} \right). \quad (3)$$

D'après le théorème de Born (1942) on a la relation

$$\sum_j \omega_j^{-2}(\mathbf{k}) e_{\alpha}(m|j) \bar{e}_{\beta}(m'|j) = [D^{-1}]_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}), \quad (4)$$

qui n'est vérifiée que pour les modes $\mathbf{k} \neq \mathbf{O}$, la matrice $D(\mathbf{O})$ étant singulière. On discerne ainsi toute l'importance de l'exclusion des modes acoustiques de la sommation (1). Tenant compte de la relation (4) l'expression (3) s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta_{mm'}^n = & \exp(-2\beta N)^{-1} \sum_{\alpha\beta} s_\alpha s_\beta \sum_{\mathbf{k}} \{ M_m^{-1} \\ & \times [\mathbf{D}^{-1}]_{\alpha\beta}(mm|\mathbf{k}) + M_m^{-1}[\mathbf{D}^{-1}]_{\alpha\beta}(m'm'|\mathbf{k}) \\ & - (M_m M_{m'})^{-1/2} [\mathbf{D}^{-1}]_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \\ & - (M_m M_{m'})^{-1/2} [\mathbf{D}^{-1}]_{\beta\alpha}(m'm|\mathbf{k}) \\ & \times \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \} \}. \end{aligned} \quad (5)$$

On note que la matrice \mathbf{D}^{-1} est hermitienne pour les paires d'indices $(\alpha, m), (\beta, m')$ et vérifie en outre la relation

$$\mathbf{D}^{-1}(\mathbf{k}) = \mathbf{M}^{1/2} \boldsymbol{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}) \mathbf{M}^{1/2},$$

qui permet de simplifier l'expression (5), selon :

$$\begin{aligned} \Delta_{mm'}^n = & \exp(-2\beta N)^{-1} \sum_{\alpha\beta} s_\alpha s_\beta \sum_{\mathbf{k}} \{ [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\alpha\beta}(mm|\mathbf{k}) \\ & + [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\alpha\beta}(m'm'|\mathbf{k}) - [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}) \\ & \times \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] - [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\beta\alpha}(m'm|\mathbf{k}) \\ & \times \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \} \}. \end{aligned} \quad (6)$$

On peut noter que cette expression est indépendante des masses atomiques, ce qui constitue une extension d'un résultat analogue obtenu par Huiszoon & Groenewegen (1972) pour la valeur du facteur de Debye-Waller.

Définissant la matrice $\Gamma(n)$ par ses éléments

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta}^n = & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \{ [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\alpha\beta}(mm|\mathbf{k}) + [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\alpha\beta}(m'm'|\mathbf{k}) \\ & - [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\alpha\beta}(mm'|\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \\ & - [\boldsymbol{\Phi}^{-1}]_{\beta\alpha}(m'm|\mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(n)] \} \end{aligned} \quad (7)$$

on utilise cette matrice réelle qui est liée à sa transposée par $\Gamma(n) = \Gamma'(-n)$ pour exprimer les éléments de $\Delta(n)$ sous la forme :

$$\Delta_{mm'}^n = \exp[-(2\beta)^{-1} \sum_{\alpha\beta} s_\alpha s_\beta \Gamma_{\alpha\beta}^n]. \quad (8)$$

Expression de l'intensité diffusée

L'expression classique de l'intensité en théorie cinématique est donnée par :

$$\begin{aligned} I = & \sum_{ll'} \sum_{mm'} f_m \bar{f}_{m'} \exp(i\mathbf{s} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]) \\ & \times \exp(i\mathbf{s} \cdot [\mathbf{x}(m) - \mathbf{x}(m')]) \\ & \times \langle \exp(i\mathbf{s} \cdot [\mathbf{u}_{(m)}^{(l)} - \mathbf{u}_{(m')}^{(l')}] \rangle) \end{aligned}$$

où f_m désigne le facteur de diffusion atomique. Désignant par \mathbf{F} la matrice d'éléments :

$$\mathbf{F}(m) = f_m \exp[i\mathbf{s} \cdot \mathbf{x}(m)],$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{12}^n = & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2(a+b) - [a+b \exp(-ikR)] \exp(ikRn) - [a+b \exp(ikR)] \exp(-ikRn)}{2ab(1-\cos kR)} \\ \Gamma_{12}^n = & \frac{1}{\pi a} \int_0^\pi \frac{\sin^2[(n-1)K|2]}{\sin^2[K|2]} dK + \frac{1}{\pi b} \int_0^\pi \frac{\sin^2[nK|2]}{\sin^2[K|2]} dK. \end{aligned}$$

on peut écrire l'intensité sous la forme matricielle :

$$I = \sum_{ll'} [\mathbf{F}^* \Delta(l-l') \mathbf{F}] \exp[i\mathbf{s} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]].$$

La sommation peut être effectuée sur toutes les translations de multiplicité μ_n qui laissent le cristal invariant, on a :

$$\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l') = \mathbf{x}(l-l')$$

et :

$$I = \sum_n \mu_n [\mathbf{F}^* \Delta(n) \mathbf{F}] \exp[i\mathbf{s} \cdot \mathbf{x}(n)].$$

Soit finalement :

$$I = \mathbf{F}^* \left(\sum_n \mu_n \Delta(n) \exp[i\mathbf{s} \cdot \mathbf{x}(n)] \right) \mathbf{F}. \quad (9)$$

L'expression (6) des éléments de la matrice $\Delta(n)$ comporte quatre termes sous le signe somme: ainsi qu'il a été rappelé dans l'Introduction, on effectue classiquement un développement en série de l'expression précédente limité aux deux derniers termes. Un tel traitement outre les inconvénients déjà signalés, masque un attrait essentiel de la formule (9) qui est de montrer très clairement la relation existante entre l'intensité diffractée et la corrélation des mouvements des atomes du réseau. Cette relation quantitative fait intervenir les constantes de force qui déterminent en fait le degré de corrélation des positions instantanées occupées par des atomes du cristal. Un exemple simple va permettre d'illustrer ces considérations.

Chaine linéaire de molécules diatomiques

Soit une chaîne de N mailles, comptant une molécule diatomique par maille. On admet que les interactions sont limitées aux plus proches voisins et qu'il n'y a pas de vibrations en dehors de l'axe de la chaîne. On désigne respectivement par a et b les constantes de force intramoléculaire et intermoléculaire, par r la distance entre les deux atomes identiques d'une molécule, par R la distance entre deux mailles voisines et par k le module du vecteur \mathbf{k} .

La matrice dynamique prend la forme :

$$\boldsymbol{\Phi}(k) = \begin{pmatrix} a+b & -a-b \exp(-ikR) \\ -a-b \exp(ikR) & a+b \end{pmatrix}$$

et son inverse s'écrit :

$$\boldsymbol{\Phi}^{-1}(k) = \frac{1}{2ab(1-\cos kR)} \begin{pmatrix} a+b & a+b \exp(-ikR) \\ a+b \exp(ikR) & a+b \end{pmatrix}.$$

Le calcul des éléments de la matrice Γ s'effectue en remplaçant la somme (7) sur k par une intégrale dans la première zone de Brillouin, on a ainsi :

Utilisant l'intégrale:

$$\pi^{-1} \int_0^\pi \frac{\sin^2 [nK|2]}{\sin^2 [K|2]} dK = |n|$$

on obtient:

$$\Gamma(n) = \Gamma'(-n) = \begin{pmatrix} \frac{|n|}{a} + \frac{|n|}{b} & \frac{|n-1|}{a} + \frac{|n|}{b} \\ \frac{|n+1|}{a} + \frac{|n|}{b} & \frac{|n|}{a} + \frac{|n|}{b} \end{pmatrix}.$$

La relation (8) se réduit ici à:

$$\Delta(n_{mm'}) = \exp [-c\Gamma(n_{mm'})]$$

avec:

$$c = s_a^2/2\beta.$$

La matrice Δ a pour expression ($n > 0$):

$$\Delta(n) = \Delta'(-n) = \exp \left[-nc \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right] \times \begin{pmatrix} 1 & \exp(c/a) \\ \exp(-c/a) & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Delta(0) = \begin{pmatrix} 1 & \exp(-c/a) \\ \exp(-c/a) & 1 \end{pmatrix}.$$

Le résultat du calcul de l'expression (9) pour ce cas particulier s'exprime à l'aide des quantités:

$$C(s) = \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \exp \left[-nc \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right] \cos(nsR)$$

$$S(s) = \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \exp \left[-nc \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right] \sin(nsR).$$

Sous la forme:

$$I/|f^2| = 2N[1 + \exp(-c/a) \cos(sr)] + 4C[1 + \operatorname{ch}(c/a) \cos(sr)] + 4S \operatorname{sh}(c/a) \sin(sr). \quad (10)$$

Il convient de noter que dans l'expression précédente, le premier terme ne dépend que des paramètres a et r caractéristiques de la molécule; les paramètres 'cristallins' b et R n'apparaissent que dans les deux termes suivants dont la valeur tend vers zéro quand le paramètre s croît. C'est ainsi que pour les valeurs élevées du paramètre s on pourra observer un diagramme de diffraction analogue à celui d'un gaz, les molécules constituant le cristal semblant diffracter le rayonnement indépendamment les unes des autres sans interférence entre elles. Ce phénomène signalé

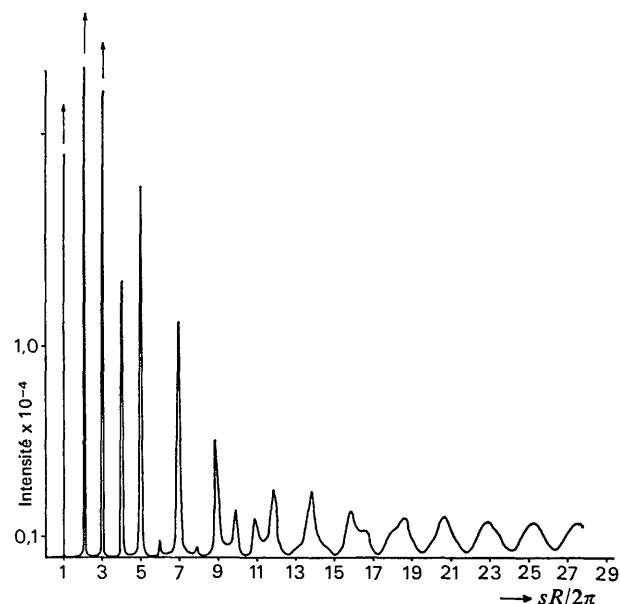


Fig. 1. Intensité totale diffusée par une chaîne linéaire de molécules diatomiques à 300°K: distance intermoléculaire $R=3,5 \text{ \AA}$; distance entre deux atomes de la molécule $r=1,5 \text{ \AA}$; constante de force intramoléculaire $a=10^6 \text{ dynes cm}^{-1}$; constante de force intermoléculaire $b=10^5 \text{ dynes cm}^{-1}$; nombre de molécules $N=500$.

par Audit (1970) dans un article antérieur sous le nom d'effet moléculaire, n'est que la manifestation du fait que la corrélation entre les mouvements vibratoires des atomes du cristal devient négligeable pour les faibles liaisons existant dans les cristaux moléculaires. Cela apparaît nettement sur la Fig. 1, où pour des valeurs de s supérieures à 30 \AA^{-1} apparaît une sinusoïdale amortie qui oscille autour de la valeur moyenne $2N$, en accord avec le premier terme de l'expression (10).

Ce travail montre l'intérêt de l'utilisation d'un rayonnement de courte longueur d'onde pour l'étude de la corrélation des mouvements atomiques dans les cristaux, phénomène qui dépend étroitement des constantes de force intratomiques.

Références

- AUDIT, P. (1970). *Acta Cryst. A* **26**, 411–413.
- BORN, M. (1942). *Rep. Progr. Phys.* **9**, 294–333.
- HUISZON, C. & GROENEWEGEN, P. (1972). *Acta Cryst. A* **28**, 170–172.
- MARADUDIN, A., MONTROLL, E. & WEISS, G. (1971). *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. New York: Academic Press.