

Resolution d'une Structure Cristalline Lorsque les Positions d'une Partie des Atomes sont Connues: Traitement Statistique

PAR V. LUZZATI*

Laboratoire Central des Industries Chimiques, 12 Quai Henri IV, Paris 4^e, France

(Reçu le 4 juillet 1952)

A statistical method has been applied to develop the relation between the electron density and a function $\rho'(\mathbf{r})$ calculated with the moduli of the structure factors corresponding to all the atoms in the unit cell of a crystal and with phase angles corresponding to only some of these atoms. Both centrosymmetrical and non-centrosymmetrical cases are considered and a criterion is proposed which makes it possible to predict whether or not the positions of all the atoms in a structure can be determined when the positions of some of them are known.

Introduction

Le problème de résoudre une structure cristalline, connaissant les positions d'une partie des atomes, se rencontre fréquemment: la méthode dite de l'atome lourd' en est le cas le plus courant. Avec les angles des phases déterminés par les positions atomiques connues, et avec les modules des facteurs de structure correspondant à tous les atomes, on calcule une fonction $\rho'(\mathbf{r})$: si les circonstances sont favorables on peut reconnaître dans $\rho'(\mathbf{r})$ la position de tous les atomes.

Nous nous sommes proposé de discuter l'efficacité de cette méthode, et de définir les paramètres dont elle dépend.

Nous utilisons ici la même notation que nous avons employée dans le traitement statistique des erreurs (Luzzati, 1952).

Calcul des fonctions $\rho'_M(\mathbf{r})$

Supposons une structure, dont la maille élémentaire contient N atomes: $F = |F| \exp(i\alpha)$ sont les facteurs de structure de cette maille élémentaire. La transformée de Fourier de F est la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Choisissons T atomes dans la structure et désignons par $F_T = |F_T| \exp(i\alpha_T)$ les facteurs de structure correspondant à ces T atomes. Soient $F_Q = |F_Q| \exp(i\alpha_Q)$ les facteurs de structure correspondant aux Q atomes ($Q = N - T$).

Si on calcule la transformée de Fourier d'une fonction F' définie dans chaque point \mathbf{s} par le module correspondant aux N atomes ($|F'| \equiv |F|$) et par l'angle de phase déterminé par les positions des T atomes ($\alpha' \equiv \alpha_T$), on obtient une fonction $\rho'(\mathbf{r})$. La forme de $\rho'(\mathbf{r})$ dépend des positions des N atomes, et du choix des T atomes qui définissent les angles des phases.

Nous nous proposons de calculer une fonction moyenne des différents $\rho'(\mathbf{r})$, ou plus exactement un ensemble de fonctions moyennes, que nous définissons de la manière suivante:

1. Soit \mathbf{r}_t la position d'un atome choisi parmi les T qui définissent les angles des phases: $\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r}$ est un point autour de \mathbf{r}_t . Nous calculerons la fonction $\rho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r})$ moyenne de $\rho'(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r})$ pour toutes les positions possibles des $N - 1$ atomes, la position de l'atome t étant fixe.

2. Si \mathbf{r}_q est la position d'un des Q atomes qui n'interviennent pas dans la définition des angles des phases, nous calculerons $\rho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$, valeur moyenne de $\rho'(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$ pour toutes les positions possibles de $N - 1$ atomes (ici l'atome q est fixe).

3. Nous calculerons l'écart quadratique moyen entre une fonction $\rho'(\mathbf{r})$ quelconque et une certaine fonction moyenne que nous définirons plus loin.

Dans les calculs qui suivent nous utiliserons les fonctions de distribution statistique des facteurs de structure, d'après la méthode proposée par Wilson (1949). Toutes ces lois sont soumises aux restrictions que nous avons discutées ailleurs (Luzzati, 1952).

Nous traiterons les trois cas suivants:

- (a) Structures centrosymétriques: T est très grand.
- (b) Structures centrosymétriques: $T = 2$.
- (c) Structures non centrosymétriques: T est très grand.

(a) Structures centrosymétriques: T très grand

(1) Calcul de $\rho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r})$

$$\rho'(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r}) = \int F' \cos 2\pi(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (1)$$

Nous définissons les deux lois de distribution statistique suivantes:

$p_{FT}(F')dF'$ représente la probabilité de trouver une valeur de F' comprise entre F' et $F' + dF'$, pour un

* Adresse actuelle: Protein Structure Project, Polytechnic Institute of Brooklyn, 55 Johnson Street, Brooklyn 1, N. Y., U. S. A.

point \mathbf{s} où F_T a une certaine valeur. Puisque T positions atomiques sont fixes, la loi de distribution de F est (Q positions atomiques étant les variables aléatoires):

$$p_{F_T}(F)dF = [2\pi\Phi_Q]^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(F-F_T)^2}{2\Phi_Q}\right] dF \quad (\text{Wilson, 1949}). \quad (2)$$

Par ailleurs F' a le module de F et le signe de F_T : on a donc la même valeur F' pour $F = F'$ et pour $-F = F'$.

$$p_{F_T}(F')dF' = (2\pi\Phi_Q)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(F'+F_T)^2}{2\Phi_Q}\right] + \exp\left[-\frac{(F'-F_T)^2}{2\Phi_Q}\right] \right\} dF'. \quad (3)$$

$p_{2a_t}(F_T)dF_T$ est la probabilité de trouver F_T compris entre F_T et F_T+dF_T pour un point \mathbf{s} où on a une certaine valeur de $2a_t[a_t=f_t \text{ cos } 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})]$. Puisque la position des deux atomes t (symétriques par rapport au centre) est fixe, cette loi de distribution, pour $T-2$ variables aléatoires, est:

$$p_{2a_t}(F_T)dF_T = \left(\frac{2}{\pi\Phi_{T-2}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(F_T-2a_t)^2}{2\Phi_{T-2}}\right] dF_T. \quad (4)$$

Avec ces deux lois on peut définir $\varrho'_M(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r}) &= \\ \int_{V_s} \int_0^\infty \int_0^\infty F' p_{F_T}(F') p_{2a_t}(F_T) \cos 2\pi(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dF' dF_T dv_s \\ &= \int_{V_s} W \cos 2\pi(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \end{aligned} \quad (5)$$

En développant $\cos 2\pi(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s})$ et en remplaçant dans (5) on obtient:

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r}) &= \int_{V_s} W [\cos 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s}) \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) \\ &\quad - \sin 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s}) \sin(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s})] dv_s. \end{aligned} \quad (6)$$

Puisque l'origine est occupée par le centre de symétrie, \mathbf{r}_t ne peut pas être très petit; pour des petites valeurs de $\delta\mathbf{r}$ on peut alors décomposer l'espace réciproque en petits domaines dans lesquels $\cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s})$ et $\sin 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s})$ sont constants, tandis que $W \cos 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})$ et $W \sin 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})$ varient rapidement. Il est donc permis de remplacer l'intégrale (6) par sa valeur moyenne par rapport à $(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})$.

Le calcul de (5) est développé dans l'Appendice 1. On obtient:

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r}) &= \\ \int_{V_s} f_t \frac{2}{\pi} \left\{ \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-2}}\right)^{\frac{1}{2}} + \text{arctg}\left(\frac{\Phi_{T-2}}{\Phi_Q}\right)^{\frac{1}{2}} \right\} \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \end{aligned} \quad (7)$$

L'équation (7) représente un pseudo-atome, dont le centre est \mathbf{r}_t , ayant pour forme la transformée de Fourier du produit

$$f_t \tau_a, \quad (8)$$

où

$$\tau_a = \frac{2}{\pi} \left\{ \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-2}}\right)^{\frac{1}{2}} + \text{arctg}\left(\frac{\Phi_{T-2}}{\Phi_Q}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (9)$$

(2) Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r})$

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} F' \cos 2\pi(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (10)$$

On utilise pour le calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r})$ deux lois de distribution statistique:

$p_{F_T, 2a_q}(F')dF'$ représente la probabilité de trouver une valeur F' comprise entre F' et $F'+dF'$ pour un point \mathbf{s} où F_T et $2a_q$ ont des valeurs déterminées. Cette loi est la même (3) que dans le précédent, en remplaçant F_T et Φ_Q par F_T+2a_q et Φ_{Q-2} :

$$\begin{aligned} p_{F_T, 2a_q}(F')dF' &= (2\pi\Phi_{Q-2})^{-\frac{1}{2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(F'-F_T-2a_q)^2}{2\Phi_{Q-2}}\right] \right. \\ &\quad \left. + \exp\left[-\frac{(F'+F_T+2a_q)^2}{2\Phi_{Q-2}}\right] \right\} dF'. \end{aligned} \quad (11)$$

$p(F_T)dF_T$ est la loi de distribution de F_T :

$$p(F_T)dF_T = \left(\frac{2}{\pi\Phi_T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{F_T^2}{2\Phi_T}\right) dF_T. \quad (12)$$

Ces deux lois permettent de définir:

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r}) &= \int_{V_s} \int_0^\infty \int_0^\infty F' p_{F_T, 2a_q}(F') p(F_T) \\ &\quad \times \cos 2\pi(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dF' dF_T dv_s. \end{aligned} \quad (13)$$

Comme dans le cas précédent, on remplace (13) par sa valeur moyenne par rapport à $(\mathbf{r}_q \times \mathbf{s})$. Les calculs sont développés dans l'Appendice 2. On obtient:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q+\delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_q \frac{2}{\pi} \text{arctg}\left(\frac{\Phi_T}{\Phi_{Q-2}}\right)^{\frac{1}{2}} \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (14)$$

L'équation (14) représente un pseudo-atome dont la forme est la transformée de Fourier de:

$$f_q \chi_a, \quad (15)$$

où

$$\chi_a = \frac{2}{\pi} \text{arctg}\left(\frac{\Phi_T}{\Phi_{Q-2}}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

(b) Structures centrosymétriques: $T=2$

(1) Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r})$

Ce cas est analogue au précédent, avec la différence que F_T a la valeur:

$$F_T = 2f_t \cos 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s}) = 2a_t. \quad (17)$$

On a alors:

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r}) &= \\ \int_{V_s} \int_0^\infty F' p_{2a_t}(F') \cos 2\pi(\mathbf{r}_t+\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dF' dv_s. \end{aligned} \quad (18)$$

Dans ce cas, on remplace (18) par sa valeur absolue moyenne par rapport à $(\mathbf{r}_i \times \mathbf{s})$ puisque F' a toujours le signe de $\cos 2\pi(\mathbf{r}_i \times \mathbf{s})$. Le calcul est développé dans l'Appendice 3; on obtient:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_i \tau_b \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s, \quad (19)$$

où

$$\tau_b = 4\pi^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_T}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2^{2n} n!}{(2n+1)!(2n-1)!} \left(\frac{\Phi_T}{\Phi_Q}\right)^n \right\}. \quad (20)$$

(2) Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$

Comme dans le cas précédent, on remplace F_T par $2a_i$. On a:

$$\begin{aligned} & \varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) \\ &= \int_{V_s} \int_0^{\infty} F' p_{2a_i, 2a_q}(F') \cos 2\pi(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dF' dv_s. \end{aligned} \quad (21)$$

On remplace (21) par sa valeur moyenne par rapport à $(\mathbf{r}_q \times \mathbf{s})$ et par sa valeur absolue moyenne, par rapport à $(\mathbf{r}_i \times \mathbf{s})$ puisque F' et a_i ont le même signe. Le calcul est développé dans l'Appendice 4; on obtient:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_q \chi_b \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s, \quad (22)$$

où

$$\chi_b = 4\pi^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\Phi_{Q-2}}{\Phi_T}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2^{2n} n!}{(2n+1)!(2n+1)!} \left(\frac{\Phi_{Q-2}}{\Phi_T}\right)^n \right\}. \quad (23)$$

(c) Structures non-centrosymétriques:
T très grand

(1) Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r})$

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} |F| \cos [2\pi(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_T] dv_s. \quad (24)$$

Nous définissons les lois de distribution statistique suivantes:

$p_{F_T}(|F|)d|F|$ est la probabilité de trouver un facteur de structure F dont le module soit compris entre $|F|$ et $|F|+d|F|$ dans un point \mathbf{s} où on a une certaine

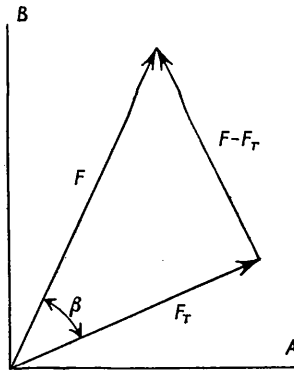


Fig. 1. Représentation schématique du plan A-B.

valeur de F_T , définie en module et argument: les positions des Q atomes sont les variables aléatoires. La probabilité d'avoir une valeur $F-F_T$ est (Wilson, 1949):

$$(\pi\Phi_Q)^{-1} \exp \left[\frac{-(A-A_T)^2 - (B-B_T)^2}{\Phi_Q} \right] \times d(A-A_T)d(B-B_T). \quad (25)$$

On effectue le changement de variables (voir Fig. 1):

$$\begin{aligned} (A-A_T)^2 + (B-B_T)^2 &= |F-F_T|^2 \\ &= |F|^2 + |F_T|^2 - 2|F||F_T| \cos \beta, \end{aligned} \quad (26)$$

$$d(A-A_T)d(B-B_T) = 2\pi|F| \cdot d|F|d\beta. \quad (27)$$

En remplaçant (26) et (27) dans (25) on obtient la loi de distribution de $|F|$, pour $|F_T|$ et β donnés. On en calcule la moyenne par rapport à β et on a la loi cherchée:

$$\begin{aligned} & p_{F_T}(|F|)d|F| \\ &= \frac{d|F|}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{2|F|}{\Phi_Q} \exp \left[\frac{-|F|^2 + |F_T|^2 - 2|F||F_T| \cos \beta}{\Phi_Q} \right] d\beta. \end{aligned} \quad (28)$$

$p_{F_i}(F_T)2\pi|F_T|d|F_T|d\alpha_i$ représente la probabilité de trouver un facteur de structure F_T contenu dans l'élément de volume $2\pi|F_T|d|F_T|d\alpha_T$ pour un point \mathbf{s} où f_i et $2\pi(\mathbf{r}_i \times \mathbf{s})$, respectivement module et angle de phase de F_i , sont définis: $T-1$ positions atomiques sont ici les variables aléatoires. D'une manière analogue au cas précédent, on obtient:

$$\begin{aligned} & p(A_T - a_i, B_T - b_i) d(A_T - a_i) d(B_T - b_i) \\ &= (\pi\Phi_{T-1})^{-1} \exp \left[-\frac{(A_T - a_i)^2 + (B_T - b_i)^2}{\Phi_{T-1}} \right] \\ & \quad \times d(A_T - a_i) d(B_T - b_i). \end{aligned} \quad (29)$$

On fait le changement de variables (voir Fig. 2):

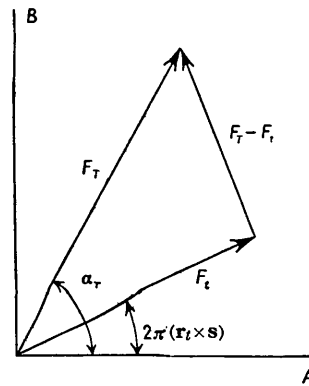


Fig. 2. Représentation schématique du plan A-B.

$$\begin{aligned} (A_T - a_i)^2 + (B_T - b_i)^2 \\ &= |F_T|^2 + f_i^2 - 2|F_T|f_i \cos [2\pi(\mathbf{r}_i \times \mathbf{s}) - \alpha_T], \end{aligned} \quad (30)$$

$$d(A_T - a_i) d(B_T - b_i) = 2\pi|F_T|d|F_T|d\alpha_T, \quad (31)$$

et on a la loi cherchée:

$$= \frac{2|F_T|}{\Phi_{T-1}} \exp \left[-\frac{|F_T|^2 + f_t^2 - 2|F_T|f_t \cos [2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s}) - \alpha_T]}{\Phi_{T-1}} \right] \times d|F_T| d\alpha_T. \quad (32)$$

Avec ces deux lois on définit :

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta \mathbf{r}) = \int_{V_s} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty 2\pi |F_T| |F| p_{F_T}(|F|) p_{F_t}(F_T) \times \cos [2\pi(\mathbf{r}_t + \delta \mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_T] d|F| d|F_T| d\alpha_T dv_s. \quad (33)$$

Les calculs sont développés dans l'Appendice 5. On obtient :

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta \mathbf{r}) = \int_{V_s} \tau_c f_t \cos 2\pi(\delta \mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s, \quad (34)$$

où

$$\tau_c = \frac{\pi}{4} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-1}} \right)^2 \left(1 + \frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-1}} \right)^{-\frac{3}{2}} \times \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[(2n+1)!]^2}{(n!)^4 2^{4n}} \left(1 + \frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-1}} \right)^{-n} \right\}. \quad (35)$$

L'équation (34) représente un pseudo-atome, dont le centre est situé au point \mathbf{r}_t , dont la forme est la transformée de Fourier de $\tau_c f_t$.

(2) Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta \mathbf{r})$

$$\varrho'(\mathbf{r}_q + \delta \mathbf{r}) = \int_{V_s} |F| \cos [2\pi(\mathbf{r}_q + \delta \mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_T] dv_s. \quad (36)$$

On définit les lois de distribution statistique suivantes :

$p_{F_T, F_q}(|F|) d|F|$ représente la probabilité de trouver un facteur de structure F dont le module soit compris entre $|F|$ et $|F| + d|F|$, dans un point \mathbf{s} où F_T et F_q sont définis en module et argument [$F_q = f_q \exp(2\pi i \mathbf{r}_q \times \mathbf{s})$]. D'une manière analogue à celle employée dans le cas précédent, on a (voir Fig. 3) :

$$p_{F_T, F_q}(|F|) d|F| = \frac{d|F|}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{2|F|}{\Phi_{Q-1}} \times \exp \left[-\frac{|F|^2 + |F_T + F_q|^2 - 2|F||F_T + F_q| \cos \beta}{\Phi_{Q-1}} \right] d\beta, \quad (37)$$

où (voir Fig. 3) :

$$|F_T + F_q|^2 = |F_T|^2 + f_q^2 + 2|F_T|f_q \cos [2\pi(\mathbf{r}_q \times \mathbf{s}) - \alpha_T]. \quad (38)$$

$p(F_T) 2\pi |F_T| d|F_T| d\alpha_T$ représente la probabilité de trouver dans un facteur de structure F_T contenu dans l'élément de volume $2\pi |F_T| d|F_T| d\alpha_T$. D'après Wilson (1949) on a :

$$p(F_T) 2\pi |F_T| d|F_T| d\alpha_T = \frac{2|F_T|}{\Phi_T} \exp \left(-\frac{|F_T|^2}{\Phi_T} \right) d|F_T| d\alpha_T. \quad (39)$$

Avec ces deux lois on définit :

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta \mathbf{r}) = \int_{V_s} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty 2\pi |F| |F_T| p_{F_T, F_q}(|F|) p(F_T) \times \cos [2\pi(\mathbf{r}_q + \delta \mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_T] d|F| d|F_T| d\alpha_T dv_s. \quad (40)$$

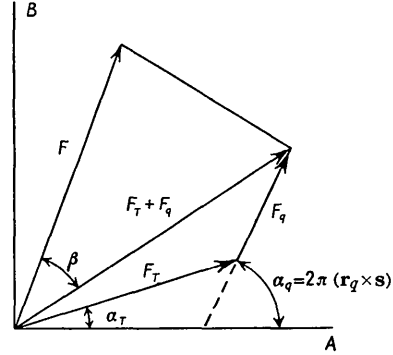


Fig. 3. Représentation schématique du plan A-B.

Les calculs sont développés dans l'Appendice 6. On obtient :

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta \mathbf{r}) = \int_{V_s} \chi_c f_q \cos 2\pi(\delta \mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s, \quad (41)$$

où

$$\chi_c = \frac{\pi}{4} \frac{\Phi_{Q-1}}{\Phi_T} \left(1 + \frac{\Phi_{Q-1}}{\Phi_T} \right)^{-\frac{3}{2}} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[(2n+1)!]^2}{(n!)^4 2^{4n+1} (n+1)} \left(1 + \frac{\Phi_{Q-1}}{\Phi_T} \right)^{-n} \right\}. \quad (42)$$

Calcul de $\overline{(\Delta \varrho)^2}$

Appelons $\varrho_M(\mathbf{r})$ une fonction formée par la superposition de Q et T pseudoatomes, situés respectivement aux positions \mathbf{r}_q et \mathbf{r}_t , dont les facteurs de structure sont $f_q \chi$ (15, 22, 41) et $f_t \tau$ (8, 19, 34).

$$\varrho_M(\mathbf{r}) = \sum_{q=1}^Q \int_{V_s} f_q \chi \cos 2\pi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q \times \mathbf{s}) dv_s + \sum_{t=1}^T \int_{V_s} f_t \tau \cos 2\pi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (43)$$

Nous nous proposons de calculer la valeur moyenne quadratique de l'écart entre une fonction $\varrho'(\mathbf{r})$ quelconque et la fonction moyenne $\varrho_M(\mathbf{r})$ (43).

$$\Delta \varrho(\mathbf{r}) = \varrho'(\mathbf{r}) - \varrho_M(\mathbf{r}). \quad (44)$$

$$\overline{(\Delta \varrho)^2} = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} [\Delta \varrho(\mathbf{r})]^2 dv_r \quad (45)$$

(V_m est ici le volume de la maille élémentaire).

$$\int_{V_m} [\varrho'(\mathbf{r})]^2 dv_r = \int_{V_m} \{ [\Delta \varrho(\mathbf{r})]^2 + [\varrho_M(\mathbf{r})]^2 + 2\Delta \varrho(\mathbf{r}) \varrho_M(\mathbf{r}) \} dv_r. \quad (46)$$

On peut admettre que :

$$\int_{V_m} \Delta \varrho(\mathbf{r}) \varrho_M(\mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} = 0 \quad (47)$$

et (46) devient:

$$\frac{1}{V_m} \int_{V_m} [\Delta \varrho(\mathbf{r})]^2 dV_{\mathbf{r}} = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \{[\varrho'(\mathbf{r})]^2 - [\varrho_M(\mathbf{r})]^2\} dV_{\mathbf{r}}. \quad (48)$$

Pour calculer (48) il faut considérer deux cas:

(a) *Il n'y a pas superposition d'atomes*

Dans ce cas:

$$\begin{aligned} \int_{V_m} [\varrho'(\mathbf{r})]^2 dV_{\mathbf{r}} &= \int_{V_s} |F|^2 dV_s \\ &= \int_{V_s} \Phi dV_s = \int_{V_s} (\Phi_Q + \Phi_T) dV_s. \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \int_{V_m} [\varrho_M(\mathbf{r})]^2 dV_{\mathbf{r}} &= \int_{V_s} \left[\chi^2 \sum_{q=1}^Q f_q^2 + \tau^2 \sum_{t=1}^T f_t^2 \right] dV_s \\ &= \int_{V_s} (\chi^2 \Phi_Q + \tau^2 \Phi_T) dV_s. \end{aligned} \quad (50)$$

$$\overline{(\Delta \varrho)^2} = \frac{1}{V_m} \int_{V_s} [(1-\chi^2)\Phi_Q + (1-\tau^2)\Phi_T] dV_s. \quad (51)$$

(b) *Il y a superposition d'atomes*

Dans ce cas:

$$\int_{V_m} [\varrho'(\mathbf{r})]^2 dV_{\mathbf{r}} = K_1 \int_{V_s} \Phi dV_s \quad K_1 \geq 1. \quad (52)$$

$$\int_{V_m} [\varrho_M(\mathbf{r})]^2 dV_{\mathbf{r}} = K_2 \int_{V_s} (\chi^2 \Phi_Q + \tau^2 \Phi_T) dV_s \quad K_2 \geq 1. \quad (53)$$

$$\overline{(\Delta \varrho)^2} = \frac{1}{V_m} \int_{V_s} \{(K_1 - K_2 \chi^2)\Phi_Q + (K_1 - K_2 \tau^2)\Phi_T\} dV_s. \quad (54)$$

Il est possible, en général, de déterminer la valeur de K_1 , par la relation:

$$K_1 = \frac{\int_{V_s} |F|^2 dV_s}{\int_{V_s} \Phi dV_s}. \quad (55)$$

Si on admet que $K_1 = K_2$, on peut encore calculer $\overline{(\Delta \varrho)^2}$:

$$\overline{(\Delta \varrho)^2} = \frac{K_1}{V_m} \int_{V_s} \{(1-\chi^2)\Phi_Q + (1-\tau^2)\Phi_T\} dV_s. \quad (56)$$

Applications

Résultats

Nous avons mis en évidence la relation qui existe entre la fonction $\varrho'(\mathbf{r})$ calculée avec les modules des facteurs de structure correspondant à une maille élémentaire contenant N atomes, affectés par les angles des phases déterminées par une partie T de ces atomes, et la fonction moyenne $\varrho_M(\mathbf{r})$ (43). $\varrho_M(\mathbf{r})$ est

formée par N pseudo-atomes, dont les positions coïncident avec celles des N atomes de la maille élémentaire, dont la forme est la transformée de Fourier des produits τf_i (8, 19, 34), pour les pseudo-atomes correspondant aux T atomes qui définissent les angles des phases, des produits χf_q (15, 22, 41) pour les autres pseudo-atomes.

Nous avons calculé les valeurs de τ et de χ qui permettent d'obtenir la forme des pseudo-atomes. τ et χ sont des fonctions des rapports entre différents Φ qui ont été définis dans chaque cas (9, 16, 20, 23, 35, 42); si T et Q sont très grands, $\Phi_{T-2} \rightarrow \Phi_{T-1} \rightarrow \Phi_T$; $\Phi_{Q-2} \rightarrow \Phi_{Q-1} \rightarrow \Phi_Q$ et tous les τ et χ deviennent des fonctions du même rapport $\varphi = \Phi_T/\Phi_Q$.

Les valeurs de τ et de χ sont portées dans le Tableau 1. τ est toujours plus grand que 1: dans $\varrho_M(\mathbf{r})$ en conséquence, les pseudo-atomes t sont plus importants que les atomes t dans $\varrho(\mathbf{r})$. Le contraire se produit pour les pseudo-atomes q , puisque χ est toujours plus petit que 1.

Quand Φ_Q est très grand, par rapport à Φ_T , $\varphi \rightarrow 0$. Au contraire, pour $\varphi \rightarrow \infty$, c'est-à-dire quand Φ_Q est négligeable par rapport à Φ_T , τ tend vers 1, tandis que χ tend vers 1 ou $\frac{1}{2}$, selon qu'il s'agit d'une structure centrosymétrique ou non-symétrique.*

La différence entre $\varrho'(\mathbf{r})$ et $\varrho_M(\mathbf{r})$ peut être mesurée par l'écart quadratique moyen $(\Delta \varrho)^2$ (45). Si l'on se place au centre d'un atome q , on peut définir un coefficient

$$\eta = \frac{\varrho_M(\mathbf{r}_q)}{[(\Delta \varrho)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (57)$$

qui sera d'autant plus grand que la probabilité de reconnaître la position d'un atome q dans $\varrho'(\mathbf{r})$ est plus élevée. Quelques exemples, que nous exposerons ci-dessous, nous ont fourni un critérium empirique pour mettre en rapport les valeurs de η avec la résolution des fonctions $\varrho'(\mathbf{r})$.

Dans le cas particulier où tous les atomes sont homothétiques, χ et τ sont indépendants de $|s|$, et η (57) devient (s'il n'y a pas de superposition d'atomes):

$$\begin{aligned} \eta &= (V_m)^{\frac{1}{2}} \frac{\int_{V_s} f_q dV_s \times \chi}{\left\{ \int_{V_s} \Phi_Q dV_s \times [1 - \chi^2 + \varphi(1 - \tau^2)] \right\}^{\frac{1}{2}}} \\ &= (V_m)^{\frac{1}{2}} \frac{\int_{V_s} f_q dV_s}{\left(\int_{V_s} \Phi_Q dV_s \right)^{\frac{1}{2}}} \mu. \end{aligned} \quad (58)$$

μ est ici une fonction de $\varphi = \varphi_T/\varphi_Q$, indépendante de $|s|$.

On peut utiliser ce coefficient μ (58) pour comparer l'efficacité des fonctions $\varrho'(\mathbf{r})$ à résoudre une structure cristalline, dans les cas centrosymétrique et non-

* On retrouve ici le coefficient $\frac{1}{2}$ que l'on obtient en comparant les erreurs des structures centrosymétriques et non-centrosymétriques, dans le cas d'erreurs infiniment petites (Cruickshank, 1950; Luzzati, 1951b).

Tableau 1

φ	(a)		(b)		(c)	
	χ_a	τ_a	χ_b	τ_b	χ_c	τ_c
0,00	0	∞	0	∞	0	∞
0,02	0,089	4,589	0,103	5,100	0,050	5,450
0,04	0,126	3,207	0,144	3,645	0,077	4,100
0,06	0,153	2,752	0,175	3,025	0,095	3,325
0,08	0,175	2,426	0,200	2,656	0,109	2,905
0,10	0,195	2,206	0,221	2,415	0,121	2,650
0,15	0,235	1,879	0,269	2,070	0,145	2,238
0,20	0,268	1,691	0,308	1,814	0,163	2,000
0,25	0,295	1,569	0,341	1,670	0,179	1,840
0,30	0,319	1,481	0,370	1,565	0,193	1,722
0,35	0,340	1,416	0,394	1,490	0,205	1,640
0,40	0,359	1,365	0,416	1,430	0,219	1,573
0,45	0,376	1,325	0,438	1,380	0,226	1,520
0,50	0,392	1,293	0,457	1,340	0,235	1,475
0,60	0,419	1,241	0,490	1,275	0,255	1,407
0,70	0,444	1,205	0,518	1,229	0,269	1,361
0,80	0,464	1,176	0,545	1,195	0,281	1,319
0,90	0,483	1,154	0,569	1,166	0,291	1,284
1,00	0,500	1,137	0,590	1,144	0,300	1,254
1,50	0,563	1,083	0,667	1,080	0,334	1,160
2,00	0,608	1,058	0,715	1,051	0,357	1,112
2,50	0,641	1,044	0,750	1,035	0,374	1,089
3,00	0,666	1,033	0,770	1,026	0,385	1,074
4,00	0,705	1,023	0,805	1,015	0,405	1,054
5,00	0,732	1,017	0,831	1,010	0,417	1,040
6,00	0,753	1,013	0,846	1,007	0,425	1,020
7,00	0,770	1,011	0,859	1,005	0,434	1,012
8,00	0,784	1,009	0,870	1,003	0,439	1,009
9,00	0,794	1,007	0,878	1,002	0,444	0,006
10,00	0,805	1,005	0,885	1,002	0,447	1,004
20,00	0,860	1,002	0,923	1,001	0,467	1,002
30,00	0,885	1,001	0,934	1,000	0,475	1,001
40,00	0,900	1,001	0,941	1,000	0,480	1,000
50,00	0,910	1,000	0,949	1,000	0,484	1,000
∞	1,000	1,000	1,000	1,000	0,500	1,000

(a) Structures centrosymétriques: T très grand.(b) Structures centrosymétriques: $T = 2$.(c) Structures non-centrosymétriques: T très grand.

centrosymétrique. Considérons deux structures, ayant en commun les nombres T et Q , les facteurs de structure atomiques et les dimensions de la maille élémentaire: T est très grand dans les deux cas. Les coefficients μ , calculés avec les valeurs de χ et τ correspondant aux cas b et c (équations 16, 9, 42, 35), sont représentés dans la Fig. 4, en fonction de φ .

La différence entre les structures centrosymétrique et non-centrosymétrique, au point de vue de la méthode que l'on discute, est très grande quand Φ_T est beaucoup plus grand que Φ_Q ; au contraire, quand les angles des phases sont définis par une petite partie de la structure, les deux cas sont similaires (pour $\varphi \rightarrow 0$ $\mu_{\text{cent.}}/\mu_{\text{non cent.}} \rightarrow 1,305$).

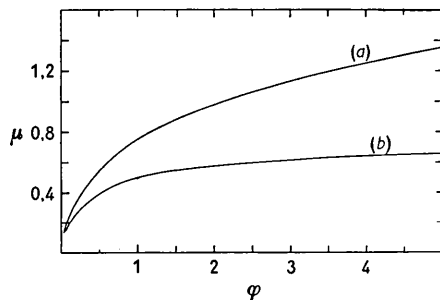


Fig. 4. Courbes μ (équation 58) en fonction de φ . (a) Cas centrosymétrique: T très grand; (b) cas non-centrosymétrique: T très grand.

Exemples

Pour vérifier les formules théoriques et pour mettre en rapport le coefficient η (57) avec la résolution des fonctions $\rho'(\mathbf{r})$ obtenues expérimentalement, nous avons développé les exemples suivants:

(1) Nous avons imaginé une structure hypothétique ayant la maille élémentaire et les coordonnées atomiques de la projection xOy de $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Hemily, 1952); nous attribuons à un atome le rôle d'atome lourd, les cinq autres étant identiques. Le seul élément de symétrie de cette projection est un centre d'inversion. Le facteur de structure de l'atome

q est représenté dans la Fig. 5. Nous avons considéré les trois cas suivants:

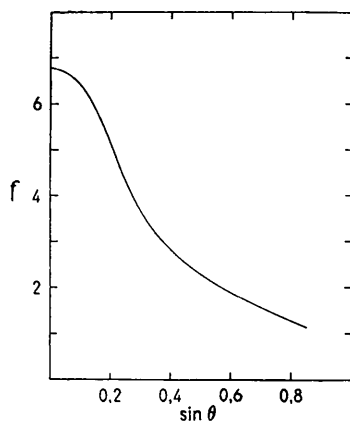


Fig. 5. Facteur de structure atomique utilisé dans l'exemple 1.

(a) Le facteur de structure de l'atome t est identique à celui des atomes q : $f_t \equiv f_q$.

(b) $f_t \equiv 2f_q$.

(c) $f_t \equiv 3f_q$.

Dans chaque cas nous avons calculé la fonction $\rho'(\mathbf{r})$ avec les modules des facteurs de structure correspondant à toute la maille élémentaire, affectés des signes déterminés par les atomes t . Les trois fonctions $\rho'(\mathbf{r})$ sont représentées dans la Fig. 6. Par ailleurs nous avons calculé les valeurs théoriques de $\rho'_M(\mathbf{r}_q)$, $\rho'_M(\mathbf{r}_t)$, $[\Delta\rho]^2$ et $\rho'_M(\mathbf{r}_q)[\Delta\rho]^2]^{-\frac{1}{2}}$ que nous avons portées dans le Tableau 2.

Les fonctions $\rho'(\mathbf{r})$ nous ont fourni les valeurs

expérimentales de $\rho'(\mathbf{r}_q)$ et $\rho'(\mathbf{r}_t)$ qui sont comparées aux valeurs théoriques dans ce même tableau: $[\Delta\rho]^2$ empirique a été obtenu par le calcul exposé dans l'Appendice 7. L'accord entre valeurs théoriques et expérimentales est excellent; l'écart est dû probablement à l'emploi, dans un cas aussi simple, d'une méthode statistique qui est strictement valable seulement pour des structures formées par un grand nombre d'atomes. On remarque (Fig. 6(a)) qu'il est impossible de reconnaître les positions des atomes q dans le premier cas ($\eta = 2,0$); les atomes q commencent à se détacher des fluctuations de $\rho'(\mathbf{r})$, dans le deuxième cas (Fig. 6(b)) ($\eta = 4,3$), tandis que dans le troisième (Fig. 6(c)) on reconnaît facilement leurs positions ($\eta = 6,5$).

(2) Nous avons considéré la projection xoy du piazthiol (Luzzati, 1951a), dont les éléments de symétrie sont un centre d'inversion et deux systèmes de plans de symétrie avec glissement. Nous avons calculé une fonction $\rho'(\mathbf{r})$ (Fig. 7), avec les modules des facteurs de structure correspondant à l'ensemble de la structure, et avec les signes dus aux atomes de soufre: nous avons ainsi obtenu les valeurs expérimentales de $\rho'(\mathbf{r}_t)$, $\rho'(\mathbf{r}_q)$ et $[\Delta\rho]^2$ qui sont portées dans le Tableau 2. Nous avons calculé les valeurs théoriques indiquées dans le tableau en traitant ce cas comme celui des structures centrosymétriques, contenant deux atomes lourds. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est encore très bon: on constate, au même temps (Fig. 7) que pour $\eta = 3,4$ (atomes de carbone) et $\eta = 3,9$ (atomes d'azote), la résolution de $\rho'(\mathbf{r})$ est assez bonne.

(3) La structure cristalline du bromamphénicol

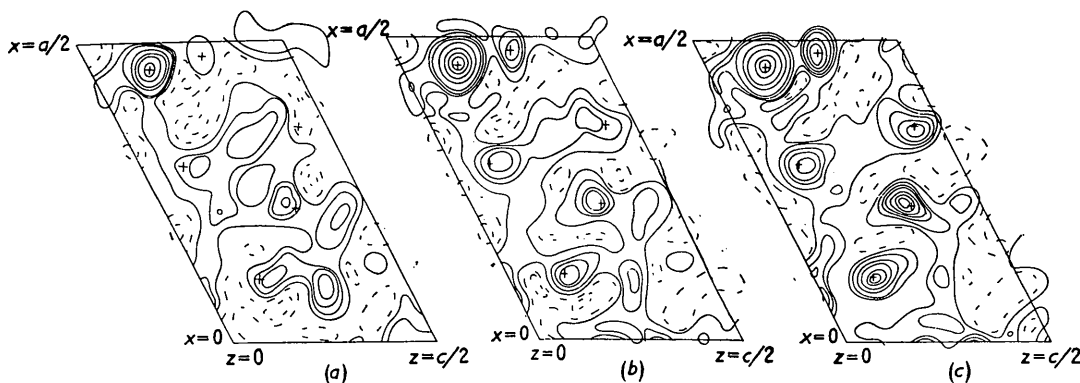


Fig. 6. Fonctions $\rho'(\mathbf{r})$ correspondant à l'exemple 1. Les positions atomiques sont indiquées par une croix. Equidistance des courbes 1 é.Å⁻² (sauf autour de l'atome lourd); courbe pointillée -1,0 é.Å⁻². (a) $f_t \equiv f_q$, (b) $f_t \equiv 2f_q$, (c) $f_t \equiv 3f_q$.

Tableau 2

	$\rho'(\mathbf{r}_q)$ exp.	$\rho'_M(\mathbf{r}_q)$ théor.	$\rho'(\mathbf{r}_t)$ exp.	$\rho'_M(\mathbf{r}_t)$ théor.	$[\Delta\rho]^2$ [‡] exp.	$[\Delta\rho]^2$ [‡] théor.	η exp.	η théor.
Na. OH. 4H ₂ O (Fig. 6(a))	2,50	2,86	16,50	15,35	1,22	1,28	2,05	2,23
Na. OH. 4H ₂ O (Fig. 6(b))	4,35	4,97	21,50	20,20	1,07	1,09	4,05	4,56
Na. OH. 4H ₂ O (Fig. 6(c))	6,13	6,20	28,30	26,80	0,88	0,97	6,90	6,39
Piazthiol (Fig. 7)	0,66 n	0,66 n	23,20	23,80	1,06	1,19	0,62 n	0,56 n

n = nombre atomique.

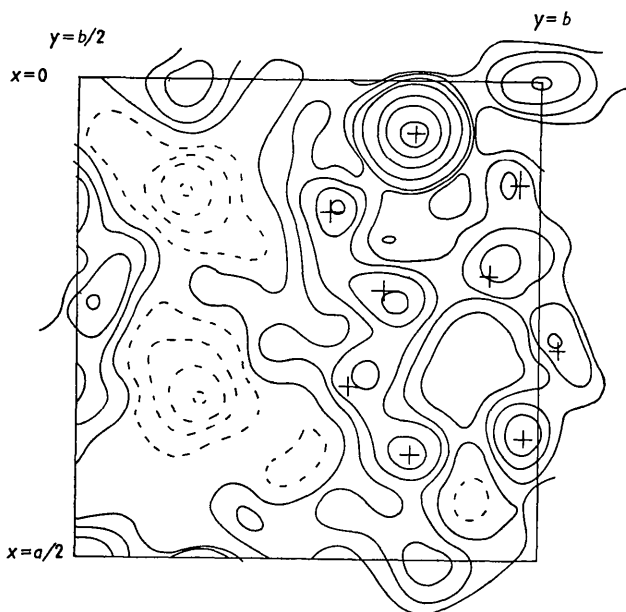


Fig. 7. Fonction $\rho'(\mathbf{r})$ correspondant à l'exemple 2. Equidistance des courbes 1 \AA^{-2} ; courbes pointillées 0 \AA^{-2} et valeurs négatives (autour de l'atome lourd on a tracé seulement les lignes 5, 10, 15, 20 \AA^{-2}).

($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{Br}_2$) (Dunitz, 1952) a été résolue directement par la méthode de l'atome lourd, utilisée dans l'espace à trois dimensions. Le groupe de symétrie, C_{222_1} , ne possède pas de centre de symétrie. Avec les données de Dunitz nous avons calculé les valeurs du coefficient η en appliquant les formules correspondant au cas non-centrosymétrique, où T est très grand. Nous avons obtenu respectivement $\eta = 3,0$, $\eta = 3,5$ et $\eta = 4,0$ pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. (Remarquons que dans une structure analogue, ayant un centre de symétrie, les valeurs correspondantes de η seraient 6,0, 7,0 et 8,0.)

Remarques

1°. Le problème qui se pose dans la pratique est celui de prévoir s'il est utile de calculer une fonction $\rho'(\mathbf{r})$, lorsque on connaît la position d'un certain nombre d'atomes: nous avons montré comment le coefficient η (57) peut fournir une réponse.

2°. La résolution des fonctions $\rho'(\mathbf{r})$ varie assez rapidement avec η : dans le premier exemple on passe d'une fonction $\rho'(\mathbf{r})$ qu'il serait impossible d'interpréter, pour $\eta = 2,0$, à une qui n'est pas très différente de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ pour $\eta = 6,5$.

Il semble que pour $\eta = 3$ environ, on passe des cas où $\rho'(\mathbf{r})$ indique clairement les positions \mathbf{r}_q à ceux où les atomes q sont confondus dans les irrégularités de $\rho'(\mathbf{r})$. Il est difficile d'établir avec précision la valeur critique de η , car des facteurs géométriques peuvent simplifier ou compliquer l'interprétation de $\rho'(\mathbf{r})$: par exemple il sera aisé de trouver la position d'un groupe d'atomes qui forment un élément ayant

une configuration connue, tandis qu'il sera difficile de reconnaître les positions atomiques si l'on examine une projection dans laquelle les atomes ne sont pas bien résolus.

3°. Nous avons développé les calculs dans les trois cas des structures centrosymétriques et non-centrosymétriques, où le nombre T d'atomes qui définissent les angles des phases est grand, et des structures centrosymétriques, où $T = 2$. En toute rigueur il faudrait calculer τ et χ dans le cas de chaque groupe de symétrie: en pratique, si on utilise les formules (a), (b) ou (c), du cas théorique qui ressemble le plus au cas particulier, on obtient des résultats suffisamment précis.

4°. Pour les structures non-centrosymétriques nous avons traité seulement le cas où T est grand, car pour $T = 1$ et $T = 2$ le système d'atomes T admet un centre de symétrie; $\rho'(\mathbf{r})$ est centrosymétrique, et on obtient une paire de pseudo-atomes pour chaque atome q . Ce cas n'est pas fréquent, en pratique: lorsque on étudie une structure non-centrosymétrique où $T \geq 3$ on peut utiliser les formules déduites pour le cas où T est grand.

5°. Il faut remarquer que les résultats théoriques sont valables seulement dans le cas où l'erreur des angles des phases est la cause prépondérante de l'écart entre $\rho'(\mathbf{r})$ et la densité électronique vraie: on a admis implicitement que toutes les autres sources d'erreurs sont négligeables.

APPENDICE 1

Calcul de $\rho'_M(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r})$

$$\int_0^\infty F' p_{FT}(F') dF' = (2\pi\Phi_Q)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty F' \left\{ \exp\left[-\frac{(F' - F_T)^2}{2\Phi_Q}\right] + \exp\left[-\frac{(F' + F_T)^2}{2\Phi_Q}\right] \right\} dF' = \left(\frac{2\Phi_Q}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{F_T^2}{2\Phi_Q}\right) + \left(\frac{2}{\pi\Phi_Q}\right)^{\frac{1}{2}} F_T \int_0^{F_T} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Phi_Q}\right) dx. \quad (59)$$

Puisque $2a_i/(2\Phi_{T-2})^{\frac{1}{2}}$ est petit, on remplace (4) par les deux premiers termes de son développement en série de $2a_i$:

$$p_{2a_i}(F_T) dF_T \cong \left(\frac{2}{\pi\Phi_{T-2}}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \exp\left(-\frac{F_T^2}{2\Phi_{T-2}}\right) + 2a_i \frac{F_T}{\Phi_{T-2}} \exp\left(-\frac{F_T^2}{2\Phi_{T-2}}\right) \right\} dF_T. \quad (60)$$

On calcule la valeur moyenne de $\rho'_M(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r})$, par rapport à $\mathbf{r}_i \times \mathbf{s}$; on obtient:

$$\rho'_M(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} \int_0^\infty (C + D) f_i \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dF_T dv_s, \quad (61)$$

où

$$C = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-2}}\right)^{-\frac{1}{2}} \frac{F_T}{2\Phi_{T-2}} \exp\left(-F_T^2 \frac{\Phi_{T-2} + \Phi_Q}{2\Phi_{T-2}\Phi_Q}\right), \quad (62)$$

$$D = \frac{8}{\pi} \frac{1}{2\Phi_{T-2}} (4\Phi_{T-2}\Phi_Q)^{-\frac{1}{2}} F_T^2 \times \exp\left(-\frac{F_T^2}{2\Phi_{T-2}}\right) \int_0^{F_T} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Phi_Q}\right) dx. \quad (63)$$

On calcule directement la première partie de (61):

$$\int_0^\infty CdF_T = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-2}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-2} + \Phi_Q}. \quad (64)$$

Pour calculer la deuxième partie de (61) on fait un changement de variables:

$$u = F_T(2\Phi_{T-2})^{-\frac{1}{2}}, \quad v = x(2\Phi_Q)^{-\frac{1}{2}}, \quad K = 8/\pi, \\ a = (\Phi_{T-2}/\Phi_Q)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\int_0^\infty DdF_T = K \int_0^\infty u^2 \exp(-u^2) \times \left\{ \int_0^{ua} \exp(-v^2) dv \right\} du = Kw(a). \quad (65)$$

$$\frac{dw}{da} = \int_0^\infty u^3 \exp[-(1+a^2)u^2] du = [2(1+a^2)]^{-1}. \quad (66)$$

$$w = \int \frac{1}{2}(1+a^2)^{-2} da = \frac{1}{4}[a(1+a^2)^{-1} + \text{arctg } a]. \quad (67)$$

On remplace (67) et (64) dans (61), on simplifie, et on obtient finalement:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_t \frac{2}{\pi} \left[\left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-2}}\right)^{\frac{1}{2}} + \text{arctg} \left(\frac{\Phi_{T-2}}{\Phi_Q}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (7)$$

APPENDICE 2

Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$

En remplaçant F_T et Φ_Q par $F_T + 2a_q$ et Φ_{Q-2} dans (59) on a:

$$\int_0^\infty F' p_{F_T, 2a_q}(F') dF' = \left(\frac{2\Phi_{Q-2}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(F_T + 2a_q)^2}{2\Phi_{Q-2}}\right] + \left(\frac{2}{\pi\Phi_{Q-2}}\right)^{\frac{1}{2}} (F_T + 2a_q) \int_0^{F_T + 2a_q} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Phi_{Q-2}}\right) dx. \quad (68)$$

Puisque $2a_q(2\Phi_{Q-2})^{-\frac{1}{2}}$ est petit, on remplace (68) par les deux premiers termes de son développement en série de $2a_q$. On calcule ensuite la valeur moyenne de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$ par rapport à $(\mathbf{r}_q \times \mathbf{s})$, et on obtient:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} (\Phi_T \Phi_{Q-2})^{-\frac{1}{2}} \int_{V_s} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{F_T^2}{2\Phi_T}\right) \times \left\{ \int_0^{F_T} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Phi_{Q-2}}\right) dx \right\} f_q \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dF_T dv_s. \quad (69)$$

On calcule (69) en faisant le changement de variables:

$$z = F_T(2\Phi_T)^{-\frac{1}{2}}, \quad y = x(2\Phi_{Q-2})^{-\frac{1}{2}}, \quad b = (\Phi_T/\Phi_{Q-2})^{\frac{1}{2}}, \\ K = 4/\pi.$$

$$w(b) = \int_0^\infty \exp(-z^2) \left\{ \int_0^{bz} \exp(-y^2) dy \right\} dz.$$

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) = \int K w(b) f_q \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (70)$$

$$\frac{dw}{db} = \int_0^\infty z \exp[-z^2(1+b^2)] dz = [2(1+b^2)]^{-1}. \quad (71)$$

$$w = \int [2(1+b^2)]^{-1} db = \frac{1}{2} \text{arctg } b. \quad (72)$$

On obtient finalement:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_q \frac{2}{\pi} \text{arctg} \left(\frac{\Phi_T}{\Phi_{Q-2}}\right)^{\frac{1}{2}} \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (14)$$

APPENDICE 3

Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r})$

On remplace F_T par $2a_t$ dans (59), et on développe en série:

$$\exp(-x^2) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{n!}.$$

$$\int_0^x \exp(-y^2) dy = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{n!(2n+1)}.$$

$$\int_0^\infty F' p_{2a_t}(F') dF' =$$

$$\left(\frac{2\Phi_Q}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n!(2n-1)} [2f_t(2\Phi_Q)^{-\frac{1}{2}} \cos 2\pi(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})]^{2n} \right\}. \quad (73)$$

On remplace (73) dans (18), et on en calcule la valeur absolue moyenne par rapport à $(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})$. On obtient:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_t \frac{4}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_T}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2^{2n} n!}{(2n+1)!(2n-1)} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_T}\right)^n \right\} \times \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (74)$$

APPENDICE 4

Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$

On remplace F_T par $2a_t$ dans (68), on développe en série et on calcule la valeur absolue moyenne de (69) par rapport à $(\mathbf{r}_t \times \mathbf{s})$, et la valeur moyenne par rapport à $(\mathbf{r}_q \times \mathbf{s})$. On obtient:

$$\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) = \int_{V_s} f_q \frac{4}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{\Phi_{Q-2}}{\Phi_T}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2^{2n} n!}{(2n+1)!(2n+1)} \left(\frac{\Phi_{Q-2}}{\Phi_T}\right)^n \right\} \times \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \quad (75)$$

APPENDICE 5

Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r})$

Puisque $f_t \Phi_{T-1}^{-\frac{1}{2}}$ est petit, on remplace $p_{F_t}(F_T)$ (32) par les deux premiers termes de son développement en série de f_t . On calcule ensuite:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} p_{F_t}(F_T) \cos [2\pi(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_T] d\alpha_T \\ &= \frac{|F_T| f_t}{\pi \Phi_{T-1}^2} \exp\left(-\frac{F_T^2}{\Phi_{T-1}}\right) \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}). \end{aligned} \quad (76)$$

On remplace (76) dans (33)

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_t + \delta\mathbf{r}) &= \int_{V_s} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{4|F_T|^2 |F|^2}{\Phi_{T-1}^2 \Phi_Q} \\ &\times \exp\left[-\frac{|F|^2 + |F_T|^2 - 2|F||F_T| \cos \beta}{\Phi_Q} - \frac{|F_T|^2}{\Phi_{T-1}}\right] f_t \\ &\times \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) d|F_T| \cdot d|F| d\beta dv_s \\ &= \int_{V_s} \tau_c f_t \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \end{aligned} \quad (77)$$

Pour calculer τ_c on effectue un changement de variables:

$$\begin{aligned} x &= |F| \Phi_Q^{-\frac{1}{2}}, \quad y = |F_T| \Phi_Q^{-\frac{1}{2}}, \quad \Phi_Q / \Phi_{T-1} = \psi. \\ \tau_c &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \psi^2 x^2 y^2 \exp[-x^2 + 2xy \cos \beta \\ &\quad - y^2(1 + \psi)] dx dy d\beta. \end{aligned} \quad (78)$$

On développe $\exp(2xy \cos \beta)$ en série de puissances de $\cos \beta$, on intègre par rapport à β et on obtient:

$$\begin{aligned} \tau_c &= 4\psi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \left\{ \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{(n!)^2} x^{2n+2} y^{2n+2} \right\} \\ &\times \exp[-x^2 - y^2(1 + \psi)] dx dy. \end{aligned} \quad (79)$$

On calcule (79) en utilisant l'intégrale connue:

$$\int_0^\infty x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{(2n)!}{n! 2^{2n+1}} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (80)$$

On obtient finalement:

$$\begin{aligned} \tau_c &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-1}}\right)^2 \left(1 + \frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-1}}\right)^{-\frac{3}{2}} \\ &\times \left\{ 1 + \sum_{n=1}^\infty \frac{[(2n+1)!]^2}{(n!)^4 2^{4n}} \left(1 + \frac{\Phi_Q}{\Phi_{T-1}}\right)^{-n} \right\}. \end{aligned} \quad (85)$$

APPENDICE 6

Calcul de $\varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r})$

Puisque $f_q \Phi_{Q-1}^{-\frac{1}{2}}$ est petit, on développe $p_{F_T, F_q}(|F|)$ (37) en série de f_q , et on retient seulement les deux premiers termes. On a:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} p_{F_T, F_q}(|F|) \cos [2\pi(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_T] d\alpha_T \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} 2 \frac{|F| (|F| \cos \beta - |F_T|)}{(\Phi_{Q-1})^2} \times \\ &\exp\left(-\frac{|F|^2 + |F_T|^2 - 2|F||F_T| \cos \beta}{\Phi_{Q-1}}\right) f_q \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) d\beta. \end{aligned} \quad (81)$$

On remplace (81) dans (40), et on a:

$$\begin{aligned} \varrho'_M(\mathbf{r}_q + \delta\mathbf{r}) &= \int_{V_s} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{4|F_T||F|^2}{\Phi_T \Phi_{Q-1}^2} (|F| \cos \beta - |F_T|) \\ &\times \exp\left(-\frac{|F|^2 + |F_T|^2 - 2|F||F_T| \cos \beta}{\Phi_{Q-1}} - \frac{|F_T|^2}{\Phi_T}\right) \\ &\times f_q \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) d|F| d|F_T| d\beta dv_s \\ &= \int_{V_s} \chi_c f_q \cos 2\pi(\delta\mathbf{r} \times \mathbf{s}) dv_s. \end{aligned} \quad (82)$$

Pour calculer (82) on fait le changement de variables:

$$\begin{aligned} x &= |F| \Phi_{Q-1}^{-\frac{1}{2}}, \quad y = |F_T| \Phi_{Q-1}^{-\frac{1}{2}}, \quad \psi = \Phi_{Q-1} / \Phi_T. \\ \chi_c &= 4\psi \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty x^2 y (x \cos \beta - y) \\ &\times \exp[-x^2 - y^2(1 + \psi) + 2xy \cos \beta] dx dy d\beta. \end{aligned} \quad (83)$$

On développe $(x \cos \beta - y) \exp(2xy \cos \beta)$ en série de puissances de $\cos \beta$, on intègre par rapport à β , et on a:

$$\begin{aligned} \chi_c &= 4\psi \int_0^\infty \int_0^\infty \left\{ x^4 y^2 - x^2 y^2 \right. \\ &\left. + \sum_{n=1}^\infty \left[\frac{1}{n!(n+1)!} x^{2n+4} y^{2n+2} - \frac{1}{(n!)^2} x^{2n+2} y^{2n+2} \right] \right\} \\ &\times \exp[-x^2 - y^2(1 + \psi)] dx dy. \end{aligned} \quad (84)$$

En utilisant l'intégrale (80) on obtient:

$$\begin{aligned} \chi_c &= \frac{\pi}{4} \frac{\Phi_{Q-1}}{\Phi_T} \left(1 + \frac{\Phi_{Q-1}}{\Phi_T}\right)^{-\frac{3}{2}} \\ &\times \left\{ \sum_{n=0}^\infty \frac{[(2n+1)!]^2}{(n!)^4 2^{4n+1} (n+1)} \left(1 + \frac{\Phi_{Q-1}}{\Phi_T}\right)^{-n} \right\}. \end{aligned} \quad (82)$$

APPENDICE 7

Valeur expérimentale de $\overline{(\Delta\varrho)^2}$

Appelons $\delta\varrho(\mathbf{r})$ la différence entre $\varrho(\mathbf{r})$ et une $\varrho'(\mathbf{r})$ quelconque

$$\varrho'(\mathbf{r}) = \varrho(\mathbf{r}) + \delta\varrho(\mathbf{r}). \quad (85)$$

En remplaçant (85) dans (44):

$$\delta\varrho(\mathbf{r}) = \Delta\varrho(\mathbf{r}) + \varrho_M(\mathbf{r}) - \varrho(\mathbf{r}). \quad (86)$$

En tenant compte de (47):

$$\int_{V_m} [\Delta\varrho(\mathbf{r})]^2 dv_r = \int_{V_m} \{[\delta\varrho(\mathbf{r})]^2 - [\varrho_M(\mathbf{r}) - \varrho(\mathbf{r})]^2\} dv_r, \quad (87)$$

$$\overline{(\delta\varrho)^2} = \frac{1}{V_m} \int_{V_s} (F - F')^2 dv_s. \quad (88)$$

S'il n'y a pas de superposition d'atomes:

$$\overline{(\rho_M - \rho)^2} = \frac{1}{V_m} \int \{(\chi-1)^2 \Phi_Q + (\tau-1)^2 \Phi_T\} dv_s. \quad (89)$$

On a finalement:

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{1}{V_m} \int_{v_s} \{(F-F')^2 - (\chi-1)^2 \Phi_Q - (\tau-1)^2 \Phi_T\} dv_s. \quad (90)$$

Dans les structures centrosymétriques $F - F' = 0$ partout où les signes de F et F' coïncident, et $F - F' =$

$2F$ où les signes sont contraires: dans ce cas on peut donc calculer la valeur expérimentale de (90).

Bibliographie

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 10.
 DUNITZ, J. D. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 995.
 HEMILY, P. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 2085.
 LUZZATI, V. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 193.
 LUZZATI, V. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 367.
 LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

Acta Cryst. (1953). **6**, 152

Structure Cristalline de $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. I. Resolution de la Structure; Utilisation de la Fonction de Patterson

PAR V. LUZZATI*

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

(Reçu le 29 mars 1952)

$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is orthorhombic with space group $P2_12_12_1$. The structure has been determined by the quantitative interpretation of a three-dimensional modified Patterson function. Atomic coordinates have been refined by repeated Fourier projections and an example is given of the systematic application of the difference $|F_o| - |F_c|$ to determine the mean error in the atomic positions. An example is also given of a case in which repeated Fourier projection converged to incorrect atomic positions.

Introduction

Ce travail forme partie d'un ensemble d'études entreprises dans ce laboratoire sur la structure cristalline de l'acide nitrique et de composés similaires. N_2O_5 (Grison, Eriks & de Vries, 1950), HNO_3 (Luzzati, 1951a), $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Luzzati, 1951b) ont déjà fait l'objet de publications: avec $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nous achevons la description de la structure des phases cristallines du système acide nitrique-eau.

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés aux modifications de la forme du groupe NO_3 dans les différentes phases solides, et au rôle de l'eau dans les cristaux. Pour préciser ces deux points, nous avons essayé d'étudier les détails de la densité électronique: les circonstances particulièrement favorables, au point de vue cristallographique, nous ont permis de déterminer la position des atomes d'hydrogène.

Nous avons décomposé en deux parties la présentation de ce travail. Dans la première on trouvera la description des méthodes expérimentales et la détermination des coordonnées atomiques. La deuxième partie, qui sera publiée ultérieurement, traitera de la détermination des coordonnées des atomes d'hydrogène, et de la précision des résultats. La description chimique de la structure y sera donnée.

* Adresse actuelle: Protein Structure Project, Polytechnic Institute of Brooklyn, 55 Johnson Street, Brooklyn 1, N. Y., U. S. A.

Partie expérimentale

Manipulations à basse température

$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fond à $-18,5^\circ \text{C}$. Nous avons préparé les cristaux par une technique quelque peu différente de celles décrites jusqu'ici (Bouttier, 1949; Abrahams, Collin, Lipscomb & Reed, 1950). Le récipient contenant le liquide à cristalliser est introduit dans un vase Dewar non argenté. Un courant d'air froid et sec, obtenu par ébullition d'air liquide, circule entre le vase Dewar et le récipient: on règle la vitesse de cristallisation en ajustant le débit d'air froid. Quand les cristaux ont atteint la taille voulue on extrait le liquide qui reste dans le tube à l'aide d'une pipette, et on refroidit énergiquement.

On arrive à séparer ainsi une grande quantité de cristaux uniques, qu'on peut conserver indéfiniment en gardant le récipient dans la neige carbonique. À l'aide d'une pince refroidie, on choisit un cristal, on l'extrait du tube, on l'examine en le déposant sur une platine métallique refroidie, on le coupe éventuellement et on le fixe finalement à l'extrémité d'un fil métallique à l'aide d'une graisse au silicone. Le fil et le cristal sont ensuite transportés et montés sur la chambre de Weissenberg, où le cristal est maintenu dans un jet d'air froid et sec pendant le temps de pose.

Le liquide ayant la composition $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est très visqueux à basse température et cristallise difficilement. Nous avons employé un liquide ayant une