

Acta Cryst. (1956). **9**, 769

Algèbre des facteurs de structure. Par E. F. BERTAUT, *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble, France*

(Reçu le 30 mai 1956)

Dans la construction des *Tables de Linéarisation des Produits et Puissances des Facteurs de Structure* (Bertaut & Dulac, 1955), on a fait usage d'un certain nombre de règles simples qui n'y ont pas été énoncées. Ces règles sont données ici et illustrées par l'exemple pratique du groupe $Pnam-D_2^2$.

On montre que sans calculer explicitement le facteur de structure, on trouve à partir des positions des points équivalents les relations de symétrie des facteurs de structure, les relations de linéarisation de leurs produits, les poids statistiques et les extinctions. Les règles énoncées sont valables pour tout groupe avec ou sans centre de symétrie.

Positions générales. — Dans le groupe $Pnam-(D_2^2)$ les positions générales sont

$$8(d)\pm(x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}). \quad (1)$$

Facteur de structure. — Il est défini par

$$\xi(\mathbf{h}) = \sum_{s=1}^n \exp 2\pi i \mathbf{h} C_s \mathbf{r} = \exp 2\pi i (hx + ky + lz) + \exp 2\pi i (hx + \bar{k}y + \bar{l}z) (-1)^{h+k+l} + \dots \quad (2)$$

(notation de Zachariasen, 1946).

C'est la transformée de Fourier d'une distribution de masses unité placées dans les $n (= 8)$ points équivalents.

Relations de symétrie. — Elles sont

$$\begin{aligned} \xi(hkl) &= \xi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) (-1)^{h+k+l} = \xi(\bar{h}\bar{k}l) (-1)^l = \xi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) (-1)^{h+k} = \\ \xi(\bar{h}\bar{k}l) &= \xi(\bar{h}kl) (-1)^{h+k+l} = \xi(hk\bar{l}) (-1)^l = (\bar{h}kl) (-1)^{h+k}. \end{aligned} \quad (3)$$

RÈGLE: Les arguments (hkl) , $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ etc. sont trouvés en remplaçant dans les positions générales (1) x, y, z par h, k, l respectivement. Les translations additionnelles t_x, t_y, t_z donnent lieu aux facteurs de phase $\exp 2\pi i \times (ht_x + kt_y + lt_z)$.

(Exemple: la translation $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ donne lieu à $\exp \pi i \times (h+k+l) = (-1)^{h+k+l}$.) La règle se démontre à partir de la relation de définition (2).

Relations de linéarisation. — On a

$$\begin{aligned} \xi(hkl)\xi(h'k'l') &= \sum_s a_s \xi(\mathbf{H}_s) \\ &= \xi(h+h', k+k', l+l') + \xi(h-h', k-k', l-l') \\ &+ [\xi(h+h', k-k', l-l') + \xi(h-h', k+k', l+l')] (-1)^{h'+k'+l'} \\ &+ [\xi(h-h', k-k', l+l') + \xi(h+h', k+k', l-l')] (-1)^l \\ &+ [\xi(h-h', k+k', l-l') + \xi(h+h', k-k', l+l')] (-1)^{h'+k'}. \end{aligned} \quad (4)$$

RÈGLE: Dans les positions générales (1) on remplace x, y, z par h', k', l' respectivement. On ajoute les vecteurs obtenus à (h, k, l) . Cela fournit les arguments \mathbf{H}_s . Les translations additionnelles t_x, t_y, t_z donnent lieu aux facteurs de phase $a_s = \exp 2\pi i (h't_x + k't_y + l't_z)$.

$$\text{(Exemple: } \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z \text{ donne lieu à } \xi(h+h', k-k', l-l') (-1)^{h'+k'+l'} \text{.)}$$

Poids statistique et règles d'extinction. — La linéarisation de $|\xi(hkl)|^2$ se fait simplement en remplaçant dans $\xi(hkl)\xi(h'k'l')$ par $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. On obtient une relation de la forme

$$|\xi(hkl)|^2 = \sum a_s \xi(\mathbf{H}_s), \quad (5)$$

où les $\xi(\mathbf{H}_s)$ appartiennent à des réflexions invariantes, c'est-à-dire dont la phase ne dépend pas du choix de l'origine. On doit avoir

$$|\overline{\xi(hkl)}|^2 = p \xi(0) \approx pn \quad (6)$$

puisque $|\xi(hkl)|^2$ est positif et $\overline{\xi(\mathbf{H}_s)} = 0$ pour $\mathbf{H}_s \neq 0$.

p est par définition le poids statistique. Pour une raie éteinte le poids statistique est zéro (car si $\xi(hkl) = 0$, *a fortiori* $|\xi(hkl)|^2 = 0$).

Donc $p = 0$ fournit une règle d'extinction.

Exemple: On a ici

$$\begin{aligned} \overline{\xi(hkl)^2} &= \xi(000) & ; \quad \overline{\xi(hk0)^2} &= 2\xi(000); \\ \overline{\xi(h0l)^2} &= \xi(000)[1 + (-1)^h]; & \overline{\xi(0kl)^2} &= \xi(000)[1 + (-1)^{k+l}]; \\ \overline{\xi(00l)^2} &= 2\xi(000)[1 + (-1)^l], \end{aligned} \quad (7)$$

d'où l'on déduit que $(hk0)$ existe toujours, $(h0l)$ n'existe qu'avec h pair, $(0kl)$ n'existe qu'avec $k+l$ pair et que les poids statistiques des réflexions $(h0l)$, $(0kl)$, $(00l)$ non éteintes sont respectivement 2, 2 et 4.

Remarque: La barre de moyenne signifie aussi bien moyenne dans l'espace \mathbf{r} (avec \mathbf{h} fixe) que moyenne dans l'espace \mathbf{h} (avec \mathbf{r} fixe). Cela résulte directement de la symétrie de la relation de définition (2) par rapport à \mathbf{h} et à \mathbf{r} et a déjà été reconnu par Wilson (1949).* C'est grâce à cette double propriété que l'on peut passer d'une part des facteurs de structure $F(h)$ observés aux facteurs de structure normalisés $A(h)$ dans l'espace \mathbf{h} et d'autre part évaluer des moyennes de produits et puissances de facteurs de structure normalisés $E(h)$ dans l'espace \mathbf{r} pour former la probabilité composée des facteurs de structure (Bertaut, 1955).

Positions spéciales. — La position spéciale 4(c) se déduit de la position générale 8(d) en faisant

$$z = \frac{1}{4}. \quad (8)$$

À cette condition dans l'espace \mathbf{r} correspondent dans l'espace \mathbf{h} les relations de symétrie supplémentaires qui résultent des propriétés du facteur $\exp \pi i l/2$

* Le procédé d'obtention des moyennes est différent en raison de la nature différente des variables: intégration dans l'espace \mathbf{r} (variable continue), sommation dans l'espace \mathbf{h} (variable discontinue).

$$\xi(h, k, 0) = \xi(h, k, 2l)(-1)^l; \quad \xi(h, k, 1) = \xi(h, k, 2l+1)(-1)^l. \quad (9)$$

Nous écrivons les positions $4(c) \pm (x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z)$

avec la condition (8). Les relations de linéarisation sont alors, grâce à la règle énoncée,

$$\xi(hkl)\xi(h'k'l') = \xi(h+h', k+k', l+l') + \xi(h-h', k-k', l-l') + [\xi(h+h', k-k', l+l') + \xi(h-h', k+k', l-l')](-1)^{h'+k'} \quad (10)$$

avec les conditions (9).

Dans une future édition des *Tables Internationales*, il sera peut-être utile d'inclure les relations de symétrie

sous la forme (3) et les relations de symétrie supplémentaires correspondant aux positions spéciales.

Références

- BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.
 BERTAUT, E. F. & DULAC, J. (1955). *Tables de Linéarisation des Produits et Puissances des Facteurs de Structure*, p. 75. Grenoble: Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.
 ZACHARIASEN, W. (1946). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.

Acta Cryst. (1956). **9**, 770

Zur Deutung der diffusen Wärmewellenstreuung ausserhalb des mit Kristallreflexen belegten reziproken Bereiches. Von W. HOPPE, *Mineralogisch-petrographisches Institut der E.T.H., Zürich, Schweiz*

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Herbstein & Schmidt (1955) haben Gebiete diffuser Schwärzung auf Weissenbergaufnahmen von α -Phenazin in Regionen des reziproken Raumes beobachtet, in welchen durch Wirkung des Temperaturfaktors keine Kristallreflexe auftreten. Wir hatten mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung das Gleiche an 1,5,N-N'-Dipyrrolidylpentamethinperchlorat gefunden (Hoppe & Baumgärtner, 1956); diese Kristalle zeigen einen stark anisotropen Temperaturfaktor, welcher bewirkt, dass Kristallreflexe ab zum Teil sehr kleinen d^* -Werten fehlen.

Herbstein & Schmidt deuten diese diffusen Bereiche als Kristallreflexe, welche bei Zimmertemperatur durch die Wärmebewegung stark verbreitert erscheinen. Als Stütze für ihre Auffassung führen sie Tieftemperatur-Aufnahmen von Hirshfeld & Schmidt (1954) an, welche in den genannten Bereichen starke Reflexe zeigen.

Dieser Auffassung kann aus verschiedenen Gründen nicht zugestimmt werden. Da die diffuse Streuung ausserhalb des registrierbaren Kristallreflexbereiches von mehreren Gesichtspunkten aus interessant ist, soll sie im folgenden an Hand der heutigen Vorstellungen etwas näher diskutiert werden.

Zunächst ist es wohl nicht sehr glücklich, das Auftreten diffuser Umgebungen von Kristallreflexen als 'Verbreiterung' zu bezeichnen. Innerhalb der früheren Bragg-Prestonschen Blockhypothese (Bragg, 1941; Preston, 1941) hatte diese Bezeichnung eine gewisse Berechtigung, doch ist diese Hypothese zugunsten der auf der Bornschen Gitterdynamik begründeten und auch experimentell gut fundierten Wärmewellentheorie verlassen worden. Nach dieser Theorie bleibt der Kristallreflex in seiner vollen Schärfe erhalten; er ist jedoch umgeben von einem meist anisotropen, diffusen 'Hof', einer inkohärenten Streuung, deren Intensitätsverteilung über das Boltzmannprinzip bzw. die Quantenstatistik von den Elastizitätskonstanten des Kristalles abhängt und auch zur Bestimmung der letzteren Anwendung finden kann. Für Kristalle, die starke Atomgruppen (Moleküle) enthalten, wurde eine Erweiterung der Theorie entwickelt, die zeigt, dass sich aus der grossräumigen Verteilung der diffusen Streuintensität im reziproken Raum in ähnlicher Weise strukturelle Daten über die molekularen Einheiten gewinnen

lassen, wie etwa bei der Streuung von Röntgenstrahlen oder Elektronen an (hypothetischen) orientierten molekularen Gasen (Hoppe, 1955, 1956a, b). Die Methode lässt sich z. B. zur Bestimmung der Orientierung von Molekülen in Kristallen benutzen (Hoppe, Lenné & Morandi, 1956; Hoppe & Baumgärtner, 1956). Nach der Wärmewellentheorie von Kristallen mit starren Atomgruppen, ist auch das Auftreten diffuser Maxima im kristallreflexfreien reziproken Raum gut verständlich: Man kann sich jeden Kristallreflex umgeben gedacht denken von Bereichen inkohärenter diffuser Streustrahlungen verschiedener Ordnungen, die sich wieder inkohärent aus einer grossen Anzahl von Streustrahlungskomponenten zusammensetzen. Die Grösse der Bereiche ist allerdings nicht eindeutig festgelegt, sondern hängt davon ab, wie die Unterteilung des elastischen Spektrums in akustische und optische Zweige vorgenommen wird. Man kann aber zeigen, dass diese Unterteilung für viele Molekülkristalle so gelegt werden kann, dass nur akustische Zweige auftreten (pseudoakustische Näherung), wodurch die Verhältnisse ähnlich übersichtlich werden, wie bei einatomigen Gittern. Die Streustrahlung erster Ordnung erstreckt sich über einen Bereich der Grösse der reziproken pseudoprimitiven Elementarzelle. Die Bereiche der Streuungen höherer Ordnung sind entsprechend grösser (vgl. Hoppe, 1956a). Wesentlich ist nun, dass jede dieser Komponenten den gleichen strukturellen Faktor

$$\varphi_{\mathfrak{h}, \mathfrak{S}} = \sum_s \sum_j f_{s,j} \exp \{2\pi i [(\mathfrak{h}, \mathbf{r}_s) + (\mathfrak{S}, \mathbf{r}_{s,j})]\}$$

(\mathfrak{h}) = zugeordneter Kristallreflexvektor, \mathfrak{S} = Vektor der Streustrahlungskomponente im reziproken Raum, \mathbf{r}_s = Basisvektor eines Molekülschwerpunktes, $\mathbf{r}_{s,j}$ = Vektor eines Atomes bezogen auf den Molekülschwerpunkt) enthält, in welchem die Eigendiagramme (Fouriertransformierten) der starren Gruppen mit einer konstanten Phasendifferenz zusammengesetzt werden, welche nur von \mathbf{r}_s und \mathfrak{h} abhängt. (In einem Kristall, in welchem alle Molekülschwerpunktparameter die speziellen Werte 0 oder $\frac{1}{2}$ besitzen, ist z. B. diese Phasendifferenz entweder 0 oder π . Der Einfluss der Drehschwingungen ist hierbei