

a copper-target X-ray tube operated at 1000 kV.p. × ma., 0.018 mm. Ni filter and 0.15 mm. receiving slit. The peak intensity of the 111 line of a silicon powder specimen was over 9000 counts sec.⁻¹, the peak-to-background ratio was 134 and the line width 0.11° 2θ.

The intensities with the fluorescent source are thus about a few tenths of one percent of those obtained with the standard diffractometer under conditions of comparable resolution. When the slit sizes and apertures were increased, the intensity of the fluorescent source was still only 1% of the standard diffractometer and the resolution decreased by a factor of 4. These results are completely different from those of Weiss *et al.*, who stated, 'With only a 20% decrease in resolution the intensities differed by less than a factor of 2 while the background was reduced by a factor of about 25'.*

Large single crystal plates gave considerably greater intensities, but the fluorescence method is not feasible for the tiny crystals employed in structure work.

* Weiss *et al.* operated their Co diffraction tube at 30 kV.p. and 10 ma. but the tube may be safely operated at 50 kV.p., 10 ma. Thus they could have obtained about 3-4 times more intensity with the direct electron-excited X-ray tube.

References

- BARKLA, C. G. (1911). *Phil. Mag.* **22**, 396.
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-rays in Theory and Experiment*, p. 477 *et seq.* New York: Van Nostrand.
 COYLE, R. A. & GARROD, R. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 975.
 ENGSTRÖM, A. (1947). *Rev. Sci. Instrum.* **18**, 681.
 LARSON, H. V., MYERS, I. T. & ROESCH, W. C. (1955). *Nucleonics*, **13**, 100.
 PARRISH, W. (1956a). *Philips Tech. Rev.* **17**, 206.
 PARRISH, W. (1956b). *Philips Tech. Rev.* **17**, 269.
 PARRISH, W., HAMACHER, E. A. & LOWITZSCH, K. (1954). *Philips Tech. Rev.* **16**, 123.
 PARRISH, W. & KOHLER, T. R. (1956a). *Rev. Sci. Instrum.* **27**, 795.
 PARRISH, W. & KOHLER, T. R. (1956b). *J. Appl. Phys.* **27**, 1215.
 ROGERS, T. H. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 881.
 SPLETTSTOSSER, H. R. & SEEMAN, H. E. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 1217.
 TAYLOR, J. & PARRISH, W. (1955). *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 367.
 TAYLOR, J. & PARRISH, W. (1956). *Rev. Sci. Instrum.* **27**, 108.
 WEISS, R. J., DEMARCO, J. J. & WEREMCHUK, G. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 599.
 WILSON, A. J. C. (1950). *J. Sci. Instrum.* **27**, 321.

Acta Cryst. (1958). **11**, 405

La Probabilité Élémentaire des Positions Atomiques

PAR E. F. BERTAUT

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France

(Reçu le 20 juin 1957, sera le 23 décembre 1957)

When nothing is known about a structure, the elementary positional probability of atoms is the elementary hypervolume of coordinates $dx_1 \dots dx_t$. If any information about the structure is gained (interatomic distances, forbidden volumes, known signs of structure factors), the positional probability has the more complete form $\psi(x_1, \dots, x_t)dx_1 \dots dx_t$. $\psi(x_1, \dots, x_t)$ is Fourier-analyzed in its most general form, for which some examples are given.

Introduction

Nous rappelons explicitement le théorème* suivant (Bertaut, 1955a): 'La probabilité composée $P(A_1, \dots, A_m)dA_1 \dots dA_m$ pour que les fonctions $E_k(x_1, \dots, x_t)$ ($k = 1, \dots, m$) prennent des valeurs comprises entre A_k et $A_k + dA_k$ est telle que

$$P(A_1, \dots, A_m) = \int \dots \int \delta(E_1 - A_1) \dots \delta(E_m - A_m) d\pi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t), \quad (1)$$

où les $\delta(E_k - A_k)$ sont des fonctions de Dirac et

$$d\pi = \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_t \quad (2)$$

est la probabilité élémentaire de trouver le point (x_1, \dots, x_t) dans l'élément de volume $dx_1 \dots dx_t$. On doit avoir

$$\int d\pi = 1. \quad (3)$$

En cristallographie, les fonctions E_k sont des facteurs de structure normalisés sous forme analytique, les A_k sont les valeurs observées de ces facteurs de structure et les variables \mathbf{x}_j ($j = 1, \dots, t$) sont les coordonnées atomiques.

* Une démonstration mathématiquement complète, accompagnée d'exemples d'application de ce théorème a été récemment donnée (Sponsler, 1957).

Dans des études antérieures, la probabilité $d\pi$ de trouver un atome en un élément de volume $dv = dx dy dz$ de la maille a été prise égale à ce volume élémentaire. Nous avons déjà fait remarquer que des raffinements ultérieurs vont substituer à cette probabilité uniforme une expression plus compliquée telle que (2) (cf. Bertaut, 1955c).

Voici pourquoi la probabilité $d\pi$ n'est pas uniforme dans la maille. C'est qu'en général on possède déjà certaines informations sur les positions atomiques, soit *a priori* (coordination, distances interatomiques, configuration moléculaire), soit tout simplement parce que la connaissance de la structure progresse de la manière habituelle. C'est ainsi que la série de Fourier partielle, construite avec les facteurs de structure de signes connus (de réflexions suffisamment fortes) aura des régions positives où la présence d'atomes est plus probable qu'ailleurs.

Nous verrons d'abord que dans la probabilité composée des facteurs de structure certains termes, nuls lorsqu'on emploie une probabilité de position uniforme, réapparaissent dans le cas de probabilités de position non uniformes.

Nous examinerons ensuite la forme la plus générale de la probabilité non uniforme $d\pi$ et certaines conséquences de cette forme (relations de normalisation, valeur moyenne $\langle E_k \rangle$) (Partie I).

Nous retrouverons cette forme générale dans la discussion de cas particuliers tels que celui de volumes défendus et de signes de facteurs de structure connus. Nous montrons que dans ce dernier cas la confiance que l'on peut accorder à certaines relations statistiques se trouve renforcée (Partie II).

PARTIE I. PROBABILITÉS

1. La probabilité composée

Lorsqu'on représente les fonctions de Dirac $\delta(E_k - A_k)$ dans (1) par un développement en fonctions d'Hermite, on obtient :

$$P(A_1, \dots, A_m) = \prod_k G(A_k) \langle [1 + \sum_k A_k E_k + \sum_{kl} A_k A_l E_k E_l + \frac{1}{2} \sum_k (A_k^2 - 1)(E_k^2 - 1) + \sum_{klm} A_k A_l A_m E_k E_l E_m + \frac{1}{2} \sum_{kl} (A_k^2 - 1) A_l (E_k^2 - 1) E_l + \frac{1}{2} \sum_{klm} (A_k^2 - 1) A_l A_m (E_k^2 - 1) E_l E_m + \frac{1}{4} \sum_{kl} (A_k^2 - 1)(A_l^2 - 1)(E_k^2 - 1)(E_l^2 - 1) + \dots] \rangle, \quad (4)$$

où $G(A_k)$ est la fonction de Gauss

$$G(A_k) = (\sqrt{2} \cdot \pi)^{-1} \exp(-\frac{1}{2} A_k^2). \quad (5)$$

Le symbole $\langle \rangle$ indique que l'intégration sur l'élément de probabilité $d\pi$ a été effectuée. L'expression (4) est donc valable quelle que soit la probabilité élémentaire adoptée.

Nous donnons deux exemples d'application.

1. La probabilité pour que A_1 soit positif est (Bertaut, 1955b, 1956c)

$$P^+(A_1) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{P_i(A_1)}{P_p(A_1)}. \quad (6)$$

Ici nous avons désigné par $P_i(A_1)$ la partie impaire en A_1 et par $P_p(A_1)$ la partie paire en A_1 du crochet dans (4). Alors que $A_k \langle E_k \rangle$ disparaît lorsque $\psi = 1$, ce terme pourra réapparaître dans $P_i(A)$ dans le cas d'une probabilité non uniforme ($\psi \neq 1$).

2. La probabilité $P^=(A_1, A_2)$ pour que A_1 et A_2 aient le même signe, aucun autre signe n'étant connu, est de la forme

$$P^=(A_1, A_2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} |A_1 A_2| \langle E_1 E_2 \rangle + \frac{1}{2} |A_1 A_2| \sum_k (A_k^2 - 1) \langle E_1 E_2 (E_k^2 - 1) \rangle + \dots \quad (7)$$

Cette relation constitue la base de la méthode statistique de détermination de signes relatifs (Bertaut, 1956c), méthode qui a permis une solution aisée des structures pseudosymétriques $R_2\text{CaO}_4$ ($R = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$) (Bertaut, Blum & Magnano, 1955, 1956) et de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ et plus généralement de $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ (Bertaut, Blum & Sagnières, 1957). Dans le cas de probabilités uniformes ($\psi = 1$) $\langle E_1 E_2 \rangle$ disparaît, mais dans le cas général ($\psi \neq 1$) ce terme peut fournir une contribution utile.

Remarque. — Le terme en $(A_k^2 - 1)(E_k^2 - 1)$ disparaît toujours à cause de la normalisation ($\langle E^2 \rangle = 1$). La forme des relations de normalisation et des valeurs moyennes $\langle E_k \rangle$ sera discutée plus loin.

2. Forme générale de la probabilité élémentaire

La probabilité élémentaire $d\pi$ (3) a les propriétés habituelles d'être positive partout et d'avoir l'unité pour valeur intégrée. De plus, la densité de probabilité $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t)$ possède au moins la symétrie du groupe (elle peut avoir une symétrie plus élevée). $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t)$ doit donc être fonction du facteur de structure géométrique $\xi_j(\mathbf{h})$ pour toute sorte d'atomes d'indice j ($j = 1, \dots, t$). Dans ces conditions $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t)$ ne changera pas quand on substitue à \mathbf{x}_j le point équivalent $C_s \mathbf{x}_j$, C_s étant une opération de symétrie du groupe. La forme la plus générale de $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t)$ sera donc

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t) = \sum_{h_1, \dots, h_t} \alpha(\mathbf{h}_1, \dots, \mathbf{h}_t) \xi_1(\mathbf{h}_1) \xi_2(\mathbf{h}_2) \dots \xi_t(\mathbf{h}_t). \quad (8)$$

Il n'y a pas lieu d'envisager des puissances de $\xi_j(\mathbf{h})$ ou des produits $\xi_j(\mathbf{h}) \xi_j(\mathbf{h}')$ à cause de l'existence d'une algèbre qui permet de linéariser des produits et puissances de facteurs de structure (Bertaut & Dulac, 1955, 1956; Bertaut, 1956b; Bertaut & Waser, 1957). On pourra écrire (8) sous la forme

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_t) &= 1 + \sum_{j,h} \alpha_j(\mathbf{h}) \xi_j(\mathbf{h}) \\ &+ \sum_{j,k,h,h'} \alpha_{jk}(\mathbf{h}, \mathbf{h}') \xi_j(\mathbf{h}) \xi_k(\mathbf{h}') \\ &+ \sum_{jkl,hh'h''} \alpha_{jkl}(\mathbf{h}, \mathbf{h}', \mathbf{h}'') \xi_j(\mathbf{h}) \xi_k(\mathbf{h}') \xi_l(\mathbf{h}'') + \dots \quad (9) \end{aligned}$$

de sorte que les termes aléatoires sont classés en termes dépendant des positions d'un atome j , de deux atomes j et k , de trois atomes j , k et l etc.

3. Conséquences

(a) Normalisation

Examinons quelques conséquences de la forme (9). Rappelons que les facteurs de structure normalisés ont la forme (cf. Bertaut, 1955c)

$$E(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^t \varphi_j(\mathbf{h}) \xi_j(\mathbf{h}), \quad (10)$$

où les facteurs atomiques modifiés φ_j continuent à être définis par

$$\varphi_j = f_j / \sqrt{\langle F(\mathbf{h})^2 \rangle}, \quad (11)$$

f_j étant le facteur atomique et $F(\mathbf{h})$ le facteur de structure habituels de sorte que

$$\langle E(\mathbf{h})^2 \rangle = 1. \quad (12)$$

La sommation dans (10) est sur les $j = 1, \dots, t$ positions atomiques non équivalentes. Il faut remarquer ici que $\langle F(\mathbf{h})^2 \rangle$ n'a plus la forme habituelle

$\sum_{j=1}^t n_j f_j^2$, où n_j est le nombre d'atomes équivalents de la sorte j . On a ici

$$\langle F(\mathbf{h})^2 \rangle = \sum_{j=1}^t f_j^2 \int \xi_j(\mathbf{h})^2 d\pi + 2 \sum_{j < k} f_j f_k \int \xi_j(\mathbf{h}) \xi_k(\mathbf{h}) d\pi, \quad (13)$$

d'où, en tenant compte de (9) et de la relation de linéarisation (Bertaut, 1956b; Bertaut & Waser, 1957),

$$\xi(\mathbf{h})^2 = \sum_s a_s \xi_j(\mathbf{H}_s), \quad (14)$$

$$\langle F(\mathbf{h})^2 \rangle = \sum_j n_j f_j^2 (1 + \varepsilon_j) + 2 \sum_{j < k} n_j n_k f_j f_k \eta_{jk}, \quad (15)$$

où l'on a abrégé

$$\varepsilon_j = \sum_s \alpha_j(\mathbf{H}_s) a_s; \quad \eta_{jk} = \alpha_{jk}(\mathbf{h}, \mathbf{h}). \quad (16)$$

Donc même dans l'approximation où $f_j(\mathbf{h}) = f(\mathbf{h}) Z_j$ (Z_j = nombre d'électrons sur l'atome j ; cf. Bertaut, 1955b, c) on aura pour φ_j une expression qui variera en général avec (\mathbf{h}) et qui devra être recalculée pour chaque réflexion.

$$\varphi_j(\mathbf{h}) = Z_j / \sqrt{\left[\sum_j n_j Z_j^2 (1 + \varepsilon_j) + 2 \sum_{j < k} n_j n_k Z_j Z_k \eta_{jk} \right]}. \quad (17)$$

On doit remarquer que la relation (15) est rigoureuse,

car les termes dépendant de plus de deux atomes différents dans (9) fournissent une contribution nulle.

(b) Valeurs moyennes

Si $\alpha_j(\mathbf{h})$ et $\alpha_{jk}(\mathbf{h}, \mathbf{h}')$ diffèrent de zéro, les valeurs moyennes de $E(\mathbf{h})$ et de $E(\mathbf{h})E(\mathbf{h}')$ seront différentes de zéro. On a par exemple

$$\begin{aligned} \langle E(\mathbf{h}) \rangle &= \int E(\mathbf{h}) d\pi = \sum_j \alpha_j(\mathbf{h}) \int \xi_j(\mathbf{h})^2 dx_1 dy_1 dz_1 \varphi_j(\mathbf{h}) \\ &= \sum_j n_j \varphi_j(\mathbf{h}) \alpha_j(\mathbf{h}). \quad (18) \end{aligned}$$

L'efficacité de l'emploi de la probabilité non uniforme dépendra évidemment de la grandeur des coefficients $\alpha_j(\mathbf{h})$, $\alpha_{jk}(\mathbf{h}, \mathbf{h}')$ etc.

Remarque 1. — L'introduction de la densité de probabilité sous la forme (9) a l'avantage de ramener toutes les intégrations dans la maille, c'est à dire sur l'élément de volume $dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_t dy_t dz_t$ dans l'intervalle $0 < x_j < 1$, $0 < y_j < 1$, $0 < z_j < 1$, sans restriction. On peut donc toujours se servir des relations de linéarisation (Bertaut, 1955c, 1956b; Bertaut & Dulac, 1956; Bertaut & Waser, 1957) pour effectuer le calcul des moyennes statistiques.

Remarque 2. — Il y a des cas où l'analyse sous la forme (9) n'est pas avantageuse. Par exemple dans le cas où la configuration moléculaire est connue (structures organiques), on choisira pour variables les coordonnées X, Y, Z du centre de gravité de la molécule et les angles d'Euler θ, φ, ψ . Les facteurs de structure E_k peuvent s'exprimer en fonction de ces nouvelles variables. La probabilité élémentaire sur laquelle il faudra intégrer dans (4) sera

$$d\pi_u = (4\pi)^{-1} dX dY dZ \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \quad (19)$$

dans le cas d'une probabilité uniforme, et plus généralement

$$d\pi = \Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, \psi) d\pi_u \quad (20)$$

dans le cas d'une probabilité non uniforme, la fonction $\Psi(X, \dots, \psi)$ étant par exemple choisie de façon à exclure certaines valeurs de X, Y, Z ou certaines rotations θ, φ, ψ .

On pourra distinguer en gros deux catégories de problèmes. Dans l'une la probabilité élémentaire de position $d\pi_j$ d'un atome j ne dépend que de l'atome j et la probabilité $d\pi$ sera un produit de probabilités $d\pi_j$ indépendantes. Dans l'autre il y a interdépendance entre les positions atomiques et la densité de probabilité $\psi(x_1, \dots, x_t)$ ne pourra plus s'écrire sous la forme d'un produit de fonctions à une variable. C'est ce dernier cas qui est le plus général.

PARTIE II. EXEMPLES D'APPLICATIONS

1. Cas où une ou plusieurs positions sont connues

Il y a deux manières d'envisager ce cas.

(a) On partage le facteur de structure E en deux

parties, la partie connue soit D , et la partie qui correspond aux positions inconnues, soit R , la probabilité élémentaire $d\pi$ ne contenant que les variables figurant dans R . Cette manière de voir a été adoptée dans une étude antérieure (Bertaut, 1957). Elle ressemble au processus, bien connu en algèbre, de l'élimination successive des variables. Il y a cependant une deuxième variante il est vrai moins pratique, mais qu'il est instructif d'examiner.

(b) On garde toutes les variables dans E et dans $d\pi$. Si \mathbf{x}_j est la variable de position de l'atome j et si nous savons que l'atome j est dans la position fixe \mathbf{x}_{jc} (nous désignerons par la suite une position fixe par l'indice c) sa densité de probabilité $\psi(\mathbf{x}_j)$ est représentée par une fonction de Dirac périodique, soit $\delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{jc})$ dont le rôle est de remplacer dans l'expression (4) \mathbf{x}_j par \mathbf{x}_{jc} . On aura ainsi

$$\int E d\pi_j = \int E \delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{jc}) dx_j dy_j dz_j = \varphi_j \xi_{jc}(\mathbf{h}). \quad (21)$$

Considérons la représentation de Fourier de $\delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{jc})$. La densité, dans le sens ordinaire, des n_j atomes de l'espèce j , de masse unité, se trouvant en \mathbf{x}_{jc} et dans les positions équivalentes par la symétrie est

$$\varrho(\mathbf{x}_j) = \sum_{-\infty}^{\infty} \xi_{jc}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}), \quad (22)$$

où

$$\xi_{jc}(\mathbf{h}) = \sum_{s=1}^{n_j} \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot C_s \mathbf{x}_{jc} \quad (23)$$

est un facteur de structure dans le sens ordinaire (= transformée de Fourier de la distribution de masses unité en $C_s \mathbf{x}_{jc}$ ($s = 1, \dots, n_j$)). On a

$$\int \varrho(\mathbf{x}_j) dx_j dy_j dz_j = n_j. \quad (24)$$

Dans la sommation (22) nous allons grouper ensemble les vecteurs \mathbf{h} qui sont reliés par une opération de symétrie. Soit $n_j(\mathbf{h})$ leur nombre. On obtient alors

$$\varrho(\mathbf{x}_j) = \sum_{h>0} \xi_{jc}(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}) + n_j \quad (25)$$

avec l'abréviation

$$r_j(\mathbf{h}) = n_j(\mathbf{h})/n_j. \quad (25')$$

La démonstration de (25) a été reléguée dans l'appendice I. Le symbole $h > 0$ signifie que la sommation est étendue aux seuls vecteurs \mathbf{h} qui ne soient pas liés par des relations de symétrie (par exemple: (hkl) positifs et sans permutations). On passe très facilement de la densité $\varrho(\mathbf{x}_j)$ ((22)-(25)) à la densité de probabilité $\psi(\mathbf{x}_j)$, car

$$\psi(\mathbf{x}_j) = \varrho(\mathbf{x}_j)/n_j = 1 + (n_j)^{-1} \sum_{h>0} \xi_{jc}(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}) \quad (26)$$

est équivalent à

$$(n_j)^{-1} \sum_{s=1}^{n_j} \delta(\mathbf{x}_j - C_s \mathbf{x}_{jc}).$$

On peut aussi montrer directement que $\psi(\mathbf{x}_j)$ (26) joue le même rôle que la fonction $\delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{jc})$ dans (21) (voir appendice II).

2. Cas où des positions atomiques ne sont connues qu'approximativement

Le cas où l'on sait qu'un atome se trouve dans une région de la maille sans que l'on puisse le localiser exactement, se rencontre souvent en pratique. Supposons que l'atome j se trouve avec une égale probabilité dans le parallélépipède délimité par les points $x_{jc} \pm \frac{1}{2}\varepsilon$, $y_{jc} \pm \frac{1}{2}\eta$, $z_{jc} \pm \frac{1}{2}\zeta$. En répétant le raisonnement du paragraphe précédent, on trouvera aisément que la probabilité de présence correspondante sera

$$\psi(\mathbf{x}_j) = n_j^{-1} \sum_{h>0} \xi_{jc}(\mathbf{h}) d(\varepsilon, \eta, \zeta) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}), \quad (27)$$

où

$$d(\varepsilon, \eta, \zeta) = (\sin \pi \varepsilon h / \pi h) (\sin \pi \eta k / \pi k) (\sin \pi \zeta l / \pi l), \quad (28)$$

transformée de Fourier de la fonction unité dans le parallélépipède, joue le même rôle qu'un facteur atomique (cf. (22) où le 'facteur atomique' correspondant à la masse unité ponctuelle est un). Naturellement d'autres hypothèses sont possibles. Lorsque par l'exemple l'atome j se trouve aux environs du point x_{jc} , y_{jc} , z_{jc} , avec une probabilité donnée par une fonction de Gauss, soit G , la fonction qui remplacera $d(\varepsilon, \eta, \zeta)$ sera la transformée de Fourier de G , donc aussi une fonction de Gauss. Les considérations précédentes peuvent se généraliser sans difficulté pour plusieurs positions \mathbf{x}_j connues ou approximativement connues. Il est évident qu'un produit d'expressions telles que (26) ou (27) aura une forme analogue à (9).

3. Conditions stériques; volumes interdits

Des conditions stériques permettent parfois de déterminer la densité dans certaines régions de la maille (densité nulle dans un centre de symétrie ou un plan de symétrie inoccupés etc.) et d'en déduire des relations linéaires entre des facteurs de structure (Goedkoop, MacGillavry & Pepinsky, 1951; Yakel & Hughes, 1954).

Malgré une certaine analogie des moyens mathématiques — nous employons souvent des fonctions d'Ewald (1940) ('shape functions'), égales à l'unité dans une certaine région et nulles partout ailleurs, notre but est très différent. En effet, nous analysons, comment les conditions stériques affectent la probabilité de présence d'un atome et nous formulons cette probabilité selon (9) pour l'utiliser ensuite dans l'expression de la probabilité composée des facteurs de structure.

Jusqu'ici on a supposé que la distribution des atomes de position inconnue était uniforme. Or entourons les positions connues \mathbf{x}_{jc} ($j = 1, \dots, p$) de

sphères d'action de rayon $R_j (j = 1, \dots, p)$ telles qu'à l'intérieur de la sphère il n'y ait pas de place pour d'autres atomes. En d'autres mots, à l'intérieur des sphères d'action des positions connues, la probabilité de présence des atomes de positions inconnues $q = p+1, \dots, t$ doit être zéro, tandis qu'à l'extérieur de ces sphères d'action la probabilité de présence est supposée uniforme.

Mathématiquement, soit $t(x)$ une fonction égale à 1 à l'intérieur des sphères d'action et égale à zéro à l'extérieur. La probabilité de présence sera pour toute position $q = p+1, \dots, t$

$$d\pi_q = Ct(x_q, y_q, z_q)dx_q dy_q dz_q, \quad (29)$$

où C est une constante de normalisation. Bien que le calcul des moyennes dans (4) puisse se faire directement à l'aide de l'expression (29), il sera commode pour la suite de rechercher une représentation de Fourier, analogue à (9).

Soit une fonction $s(x)$ périodique, égale à l'unité à l'intérieur d'une sphère de rayon R , centrée sur l'origine et zéro à l'extérieur de la sphère. On peut exprimer $s(x)$ en série de Fourier

$$s(\mathbf{x}) = V^{-1} \sum_{\mathbf{h}} \tau(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}), \quad (30)$$

où

$$\tau(\mathbf{h}) = (4\pi/3)R^3(3(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)/\alpha^3), \quad (31)$$

$$\alpha = 2\pi|\mathbf{h}|R. \quad (32)$$

La fonction périodique $t(x)$, égale à zéro à l'intérieur et égale à 1 à l'extérieur de la sphère d'action de rayon R est simplement la fonction complémentaire de $s(\mathbf{x})$. On a

$$t(\mathbf{x}) = 1 - s(\mathbf{x}). \quad (33)$$

Soient alors $C_l \mathbf{x}_{jlc}$ les positions connues ($j=1, \dots, p$; C_l est une opération de symétrie, $l=1, \dots, n_j$). Soient R_j les rayons d'action. Pour simplifier le problème, nous supposons que les sphères d'action n'empiètent pas, c'est à dire que la somme de deux rayons d'action $R_i + R_j$ soit toujours inférieure à la plus petite distance R_{ij} entre atomes i et j .

La fonction égale à 1 à l'intérieur et à zéro à l'extérieur d'une de ces sphères entourant l'atome $C_l \mathbf{x}_{jlc}$ sera

$$s_{ij}(\mathbf{x}) = V^{-1} \sum_{\mathbf{h}=-\infty}^{\infty} \tau_j(\mathbf{h}) \exp -2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{x} - C_l \mathbf{x}_{jlc}). \quad (34)$$

Sommons sur les opérations de symétrie (indice l) — ce qui fait apparaître les facteurs de structure trigonométriques $\xi_{jlc}(\mathbf{h})$ — et sur les positions connues (indice j). La fonction obtenue, soit $S(\mathbf{x})$ est encore égale à 1 quand \mathbf{x} est à l'intérieur et égale à zéro quand \mathbf{x} est à l'extérieur d'une quelconque des sphères (en vertu de l'hypothèse de non empiètement).

$$\begin{aligned} S(\mathbf{x}) &= \sum_{ij} s_{ij}(\mathbf{x}) \\ &= V^{-1} \sum_{j,l} \sum_{\mathbf{h}=-\infty}^{\infty} \tau_j(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) \xi_{jlc}(\mathbf{h}). \end{aligned} \quad (35)$$

Le terme non aléatoire dans (35) est

$$V_0 = (4\pi/3) \sum_j n_j R_j^3. \quad (36)$$

Enfin on pourra grouper dans (35) les vecteurs \mathbf{h} reliés par une opération de symétrie (cf. appendice I) et écrire finalement

$$S(\mathbf{x}) = V_0/V + V^{-1} \sum_{\mathbf{h}>0} \beta(\mathbf{h}) \xi(\mathbf{h}) r(\mathbf{h}), \quad (37)$$

où

$$\beta(\mathbf{h}) = \sum_j \tau_j(\mathbf{h}) \xi_{jlc}(\mathbf{h}). \quad (38)$$

Pour chacun des atomes de position inconnue $q = p+1, \dots, t$, la probabilité de présence pourra s'écrire

$$d\pi(\mathbf{x}_q) = CV(1 - S(\mathbf{x}_q))dx_q dy_q dz_q. \quad (39)$$

La constante C est trouvée égale à

$$C = (V - V_0)^{-1} \quad (40)$$

de sorte que

$$d\pi(\mathbf{x}_q) = 1 - (V - V_0)^{-1} \sum_{\mathbf{h}>0} \beta(\mathbf{h}) \xi_q(\mathbf{h}) r_q(\mathbf{h}). \quad (41)$$

La probabilité élémentaire $d\pi$ sera finalement de la forme prévue

$$\begin{aligned} d\pi &= \prod_q d\pi(\mathbf{x}_q) = 1 + \sum_{q,h} \alpha_q(\mathbf{h}) \xi_q(\mathbf{h}) \\ &\quad + \sum_{\substack{q,q' \\ h,h'}} \alpha_{q,q'}(\mathbf{h}, \mathbf{h}') \xi_q(\mathbf{h}) \xi_{q'}(\mathbf{h}') + \dots, \end{aligned} \quad (42)$$

où l'on a abrégé

$$\alpha_q(\mathbf{h}) = -C\beta(\mathbf{h})r_q(\mathbf{h}), \quad (43)$$

$$\alpha_{q,q'}(\mathbf{h}, \mathbf{h}') = C^2\beta(\mathbf{h})\beta(\mathbf{h}')r_q(\mathbf{h})r_{q'}(\mathbf{h}'). \quad (44)$$

A cause de la rapide décroissance de la fonction $\tau(\mathbf{h})$ (31), l'effet de la probabilité non uniforme (42) sera négligeable pour les facteurs de structure à indices élevés, où l'on aura donc sensiblement $\psi = 1$. Par contre, pour les facteurs de structure à indices faibles, l'effet peut être sensible. Reprenons alors la méthode de l'atome lourd (Bertaut, 1957) avec une probabilité élémentaire de la forme (42) et écrivons

$$E_k = R_k + D_k, \quad (45)$$

où D_k contient les coordonnées des positions atomiques connues $j (j = 1, \dots, p)$ et R_k contient les coordonnées des positions inconnues $q (q = p+1, \dots, t)$. On s'aperçoit aisément que la valeur moyenne de R_k est pour les faibles indices du signe contraire de la partie connue D_k (à cause du signe — dans (43)). (Dans le cas d'une probabilité uniforme $\langle R_k \rangle = 0$.)

Remarque. — On peut introduire non seulement des sphères d'action autour des positions connues, mais aussi autour de positions non occupées (par exemple autour de centres de symétrie non occupés etc.). D'ailleurs la forme des régions interdites n'est pas nécessairement sphérique. Elle peut être cylindrique

(région autour d'un axe de symétrie inoccupé) ou parallélépipédique (région autour d'un plan de symétrie inoccupé) etc.

D'autres variantes

Ecrivons encore la probabilité élémentaire de la position de l'atome q sous la forme

$$d\pi_q = Ct(\mathbf{x}_q)dx_qdy_qdz_q \quad (46)$$

mais en définissant la fonction $t(\mathbf{x})$ comme étant égale à l'unité entre les sphères de rayons R_j et R'_j ($R_j > R'_j$); centrées autour de l'atome de position connue $C_i\mathbf{x}_j$, prise pour origine, $t(\mathbf{x})$ étant égale à zéro partout ailleurs. On aura alors

$$t(\mathbf{x}) = s(\mathbf{x}) - s'(\mathbf{x}), \quad (47)$$

où

$$\left. \begin{aligned} s(\mathbf{x}) &= 1 \text{ quand } |\mathbf{x}| < R; \\ s'(\mathbf{x}) &= 1 \text{ quand } |\mathbf{x}| < R', \\ &= 0 \text{ quand } |\mathbf{x}| > R; \\ &= 0 \text{ quand } |\mathbf{x}| > R'. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Nous discuterons ailleurs et en détail cette variante. Nous allons seulement effleurer le problème des distances interatomiques.

4. Le problème des distances interatomiques

Entourons chaque atome d'une sphère d'action dans laquelle aucun autre atome ne peut pénétrer. Une manière mathématiquement correcte de définir la probabilité élémentaire de position est

$$d\pi = C \prod_{\substack{ij \\ is}} t(\mathbf{u}_{ij}^{is}) dx_1 \dots dx_t. \quad (49)$$

Ici \mathbf{u}_{ij}^{is} est le vecteur distance entre deux atomes

$$\mathbf{u}_{ij}^{is} = C_i\mathbf{x}_i - C_s\mathbf{x}_j. \quad (50)$$

C_i et C_s sont des opérations de symétrie et la fonction $t(u)$ est définie par

$$\left. \begin{aligned} t(\mathbf{u}_{ij}^{is}) &= 1 \text{ quand } |\mathbf{u}_{ij}^{is}| > R_{ij}, \\ &= 0 \text{ quand } |\mathbf{u}_{ij}^{is}| < R_{ij}, \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

R_{ij} étant la plus petite distance admissible entre atomes i et j . C est une constante de normalisation. Bien que la forme analytique de $t(u)$ soit connue (cf. (30) et (33)), l'analyse de $d\pi$ (49) et sa mise sous la forme générale (9) est délicate. Ce problème de la probabilité de position d'atomes lorsque le groupe d'espace et leur distances sont connues, intéressant en lui-même, fera l'objet d'un mémoire séparé.

5. Connaissance de signes de facteurs de structure

Le fait de connaître certains signes de facteurs de structure, y compris ceux dont on peut fixer le signe

arbitrairement, modifie la probabilité élémentaire de position. En effet, la série de Fourier partielle (53) construite avec les facteurs de structure de signes connus, aura des régions positives où la présence d'atomes est plus probable qu'ailleurs. Deux cas extrêmes peuvent se présenter.

(a) Il y a résolution partielle; certains atomes ou groupements d'atomes peuvent être discernés. Dans ce cas on procède par la méthode de l'atome lourd ou une de ses variantes décrites plus haut.

(b) Il n'y a pas de résolution. C'est le cas qui nous préoccupe ici. On pourra alors supposer que la probabilité $d\pi_j$ de trouver un atome j dans l'élément de volume $dx_jdy_jdz_j$ est proportionnelle à $\varrho_p(\mathbf{x}_j)dx_jdy_jdz_j$. Comme la probabilité intégrale doit évaluer 1, nous poserons

$$d\pi_j = \hat{\varrho}_p(\mathbf{x}_j)dx_jdy_jdz_j, \quad (52)$$

où $\hat{\varrho}_p(\mathbf{x}_j)$ est la densité partielle (53) écrite avec des facteurs de structure unitaires

$$\hat{\varrho}_p(\mathbf{x}_j) = 1 + \sum_{s=1}^p U(\mathbf{h}_s) \exp -2\pi i \mathbf{h}_s \cdot \mathbf{x}_j \quad (s = 1, \dots, p). \quad (53)$$

$U(\mathbf{h})$ est défini par

$$U(\mathbf{h}) = F(\mathbf{h})_{\text{obs.}} / \sum_{j=1}^t n_j f_j(\mathbf{h}). \quad (54)$$

En groupant dans le second membre de (53) les vecteurs \mathbf{h} reliés par une opération de symétrie (cf. appendice I), nous écrivons

$$\hat{\varrho}_p(\mathbf{x}_j) = 1 + \sum_{h>0} U(\mathbf{h}_s) r_j(\mathbf{h}_s) \xi_j^*(\mathbf{h}_s) \quad (s = 1, \dots, p), \quad (55)$$

où les $U(\mathbf{h})$ ne sont plus reliés par des relations de symétrie.

La probabilité $d\pi$ sera

$$\begin{aligned} d\pi &= \prod_j d\pi_j = \{1 + \sum_h \sum_j U(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) \\ &+ \sum_h \sum_{j \neq k} U^2(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}) r_k(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) \xi_k^*(\mathbf{h}) \\ &+ \sum_{h \neq k} \sum_{j \neq l} U(\mathbf{h}) U(\mathbf{k}) [r_j(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{k}) \xi_j^*(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{k}) \\ &+ r_j(\mathbf{h}) r_l(\mathbf{k}) \xi_j^*(\mathbf{h}) \xi_l^*(\mathbf{k}) \\ &+ r_j(\mathbf{k}) r_l(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{k}) \xi_l^*(\mathbf{h})] + \dots\} dx_1 \dots dz_t. \quad (56) \end{aligned}$$

Normalisation

Pour toute réflexion (\mathbf{h}) de signe inconnu, c'est à dire qui ne figure pas dans (55) et qui, de plus, n'est pas linéairement dépendant* des indices qui y figurent, on a la relation de normalisation habituelle

$$\langle E^2(\mathbf{h}) \rangle = \sum_{j=1}^t n_j \varphi_j(\mathbf{h})^2 = 1. \quad (57)$$

Par contre, pour les réflexions (\mathbf{h}_s) de signes connus, on doit écrire

* Si $U(\mathbf{h})$ ne figure pas dans (55), mais que $U(2\mathbf{h})$ y figure, la normalisation de $E(\mathbf{h})^2$ en sera affectée.

$$\varphi_j(\mathbf{h}_s) = f_j(h) / \sqrt{\langle F^2(\mathbf{h}_s) \rangle}, \quad (58)$$

où

$$\begin{aligned} \langle F^2(\mathbf{h}_s) \rangle &= \int F^2(\mathbf{h}_s) d\pi = \sum_{j=1}^t n_j f_j^2(\mathbf{h}_s) \\ &+ 2 \sum_{j < k} n_j n_k f_j(\mathbf{h}_s) f_k(\mathbf{h}_s) U^2(\mathbf{h}_s) r_j(\mathbf{h}_s) r_k(\mathbf{h}_s). \end{aligned} \quad (59)$$

Exemple. — Dans le cas de N atomes de même nature, groupés en t positions générales d'ordre n , on a $N = tn$ et approximativement

$$U(\mathbf{h}) = A(\mathbf{h}) / \sqrt{N}; \quad 2 \sum_{j < k} n_j n_k = 2n^2 t(t-1)/2 \approx N^2. \quad (60)$$

On a alors

$$\langle F^2(\mathbf{h}_s) \rangle = N f^2(1 + A^2(\mathbf{h}_s)) \quad (61)$$

de sorte que*

$$\varphi(\mathbf{h}_s) = [N(1 + A^2(\mathbf{h}_s))]^{-\frac{1}{2}}. \quad (62)$$

Application

Calculons la probabilité $P^=$ pour que $A(\mathbf{h}')$ et $A(\mathbf{h}'')$ aient le même signe, le signe de $A(h)$ étant connu et les trois vecteurs \mathbf{h} , \mathbf{h}' , \mathbf{h}'' satisfaisant à la condition

$$\mathbf{h} + \mathbf{h}' + \mathbf{h}'' = 0. \quad (63)$$

On a, en utilisant une probabilité uniforme, la relation bien connue

$$P^= = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x + \dots, \quad (64)$$

où

$$x = A(\mathbf{h}) |A(\mathbf{h}') A(\mathbf{h}'')| \langle E(h) E(h') E(h'') \rangle. \quad (65)$$

On peut d'ailleurs remplacer (64) par (cf. Cochran & Woolfson, 1955; Bertaut, 1956c)

$$P^= = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} t h x. \quad (66)$$

L'évaluation de la moyenne dans (65) donne lieu à un terme nouveau

$$\begin{aligned} |A(h') A(h'')| U(h) \int E(h') E(h'') \\ \times \sum_{j=1}^t r_j(h) \xi_j^*(h) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_t dy_t dz_t \end{aligned} \quad (67)$$

de sorte que tous calculs faits on obtient

$$\begin{aligned} x = |A(h') A(h'')| \left[U(h) n(h) \sum_{j=1}^t \varphi_j(h') \varphi_j(h'') \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^t n_j \varphi_j(h') \varphi_j(h'') \varphi_j(h) A(h) \right]. \end{aligned} \quad (68)$$

Ici le premier terme est nouveau, le deuxième est celui que l'on obtient avec une probabilité uniforme.

Dans le cas d'atomes en position générale et de même nature (voir exemple plus haut) et lorsque (h) est une réflexion générale, on aura, compte tenu de (60) et de (62)

$$x = |A(h') A(h'')| A(h) N^{-\frac{1}{2}} (1 + 1/\sqrt{1 + A^2(h)}). \quad (69)$$

* Pour toute réflexion (h) ne figurant pas dans (56) on continue à avoir $\varphi(h) = N^{-\frac{1}{2}}$.

On voit donc qu'il y a une amélioration par un facteur de $1 + 1/\sqrt{1 + A^2(h)}$ par rapport à la valeur, obtenue avec une probabilité uniforme.

Conclusion

Les exemples données illustrent bien que la probabilité de position élémentaire a la forme générale (9), mais sont loin d'épuiser toutes les possibilités d'utilisation de probabilités non uniformes. Nous considérons la probabilité de position non uniforme (9) comme un moyen d'exprimer mathématiquement l'information que l'on possède déjà sur la structure; alors que dans le cas de la probabilité uniforme, toutes les positions et structures sont également possibles *a priori*, la probabilité non uniforme constitue une sorte de filtre, ne laissant passer que les structures possibles, c'est à dire compatibles avec l'information que contient la probabilité non uniforme.

APPENDICE I

Soit

$$\varrho(\mathbf{x}) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) \quad (70)$$

une distribution de densités électroniques. Alors

$$\varrho(C_q \mathbf{x}_j) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot C_q \mathbf{x}_j) = \varrho(\mathbf{x}_j) \quad (71)$$

si C_q est une opération de symétrie du groupe. On a aussi

$$\sum_{q=1}^{n_j} \varrho(C_q \mathbf{x}_j) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) = n_j \varrho(\mathbf{x}_j), \quad (72)$$

$\xi_j(\mathbf{h})$ étant le facteur de structure trigonométrique habituel de la position \mathbf{x}_j d'ordre de symétrie n_j . On déduit de (72) que

$$\varrho(\mathbf{x}_j) = V^{-1} F(0) + (n_j V)^{-1} \sum_{\substack{h \neq 0 \\ h=-\infty}}^{\infty} F(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}). \quad (73)$$

On peut démontrer (Waser, 1955; Bertaut & Waser, 1957) qu'à chaque couple de points équivalents \mathbf{x} et $\mathbf{x}' = C_q \mathbf{x} = A_q \mathbf{x} + \mathbf{t}_q$ (A = dyadique, \mathbf{t} = translation) on peut faire correspondre deux vecteurs réciproques \mathbf{h} et $\mathbf{h}' = \mathbf{h} A_q$ et des relations de symétrie de la forme

$$F(\mathbf{h}) = F(\mathbf{h} A_q) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{t}_q); \quad (74)$$

$$\xi_j^*(\mathbf{h}) = \xi_j^*(\mathbf{h} A_q) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{t}_q) \quad (74')$$

de sorte que l'on a toujours

$$F(\mathbf{h} A_q) \xi_j^*(\mathbf{h} A_q) = F(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}). \quad (75)$$

Le nombre de vecteurs \mathbf{h} différents, reliés par des symétries, sera désigné par $n_j(\mathbf{h})$. Ce nombre est communément appelé la 'multiplicité'. $n_j(\mathbf{h})$ peut tout au plus évaluer le nombre de points équivalents n_j

(cas d'une réflexion générale), mais peut lui être inférieur (cas d'une réflexion spéciale). Nous abrégerons

$$r_j(\mathbf{h}) = n_j(\mathbf{h})/n_j. \quad (76)$$

Groupons dans (73) les vecteurs \mathbf{h} , reliés par des relations de symétrie. On pourra alors écrire

$$\varrho(\mathbf{x}_j) = V^{-1}F(0) + V^{-1} \sum_{h>0} F(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}). \quad (77)$$

La notation $h > 0$ signifie qu'il n'y a pas de vecteurs \mathbf{h} liés par symétrie dans la sommation (Exemple: on prendra uniquement hkl positifs et sans permutations). On écrira de même avec des facteurs de structure unitaires

$$\hat{\varrho}(\mathbf{x}_j) = 1 + \sum_{h>0} U(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}). \quad (78)$$

Remarque. — Les relations écrites permettent de dériver une relation intéressante entre

- n_j , nombre de points équivalents ou ordre de symétrie de la position \mathbf{x}_j ,
- $n_j(\mathbf{h})$, nombre de vecteurs \mathbf{h} liés par des relations de symétrie (74) ou multiplicité,
- $p(\mathbf{h})$, poids statistique de la réflexion (h),
- τ , ordre du groupe de translation.

(a) Nous supposons d'abord que \mathbf{x}_j est une position générale d'ordre n . On peut alors supprimer l'indice j dans (77). Multiplions alors (77) à gauche et à droite par $\xi(\mathbf{h}')$ et intégrons sur la maille. Le premier membre fournit alors, en se rappelant la définition du facteur de structure, $nF(\mathbf{h}')$. Tenant compte de (cf. Bertaut, 1956a)

$$\int_0^1 \xi(\mathbf{h}') \xi^*(\mathbf{h}) dx dy dz = 0 \quad \text{si } \mathbf{h} \neq \mathbf{h}', \quad (79)$$

$$= np(\mathbf{h})\tau \quad \text{si } \mathbf{h} = \mathbf{h}',$$

le second membre de (77) fournit $r(\mathbf{h}')F(\mathbf{h}')np(\mathbf{h}')\tau$. En égalant les deux expressions et en se rappelant la définition de $r(\mathbf{h})$ (76), on obtient

$$n = n(\mathbf{h})p(\mathbf{h})\tau. \quad (80)$$

(b) Nous supposons que \mathbf{x}_j est une position spéciale d'ordre $n_j (n_j < n)$. Le facteur de structure correspondant sera

$$F(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h}) \xi_{jc}(\mathbf{h}). \quad (81)$$

La densité correspondante sera

$$\varrho(\mathbf{x}_j) = V^{-1}f_j(0)\xi_{jc}(0) + V^{-1} \sum_{h>0} f_j(\mathbf{h}) \xi_{jc}(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}). \quad (82)$$

Multiplions le premier et deuxième membre par $\xi_j(\mathbf{h}')$ et intégrons sur les paramètres dont la position de points x_j dépend. Le résultat est

$$n_j f_j(\mathbf{h}') \xi_{jc}(\mathbf{h}') = f_j(\mathbf{h}') \xi_{jc}(\mathbf{h}') r_j(\mathbf{h}') \int_0^1 |\xi_j(\mathbf{h}')|^2 dx_j dy_j dz_j, \quad (83)$$

d'où on tire finalement

$$n_j = n_j(\mathbf{h}) p(\mathbf{h}) \tau. \quad (84)$$

APPENDICE II

Démontrer que

$$I = \int_0^1 \xi_j(\mathbf{h}') \psi(\mathbf{x}_j) dx_j dy_j dz_j = \xi_{jc}(\mathbf{h}'), \quad (\text{cf. (26)}) \quad (85)$$

où

$$\psi(\mathbf{x}_j) = 1 + n_j^{-1} \sum_{h>0} \xi_{jc}(\mathbf{h}) \xi_j^*(\mathbf{h}) r_j(\mathbf{h}). \quad (86)$$

En effectuant l'intégration sur la maille et en tenant compte de (79), il ne reste finalement qu'un seul terme

$$I = n_j^{-1} \xi_{jc}(\mathbf{h}') \int_0^1 |\xi_j(\mathbf{h}')|^2 dx_j dy_j dz_j r_j(\mathbf{h}') \\ = n_j^{-1} \xi_{jc}(\mathbf{h}') r_j(\mathbf{h}') n_j p(\mathbf{h}') \tau = \xi_{jc}(\mathbf{h}') \quad (87)$$

en vertu de (76) et de (84).

Références

- BERTAUT, E. F. (1955a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 938.
- BERTAUT, E. F. (1955b). *Acta Cryst.* **8**, 544.
- BERTAUT, E. F. (1955c). *Acta Cryst.* **8**, 823.
- BERTAUT, E. F. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 322.
- BERTAUT, E. F. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 769.
- BERTAUT, E. F. (1956c). *Bull. Soc. Franç. Minér.* **79**, 392.
- BERTAUT, E. F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 670.
- BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **241**, 757.
- BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1956). *Bull. Soc. Franç. Minér.* **79**, 536.
- BERTAUT, E. F., BLUM, P. & SAGNIÈRES, A. (1957). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **244**, 2944.
- BERTAUT, E. F. & DULAC, J. (1955). *Tables de Linéarisation des Produits et Puissances des Facteurs de Structure*. Grenoble: Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal.
- BERTAUT, E. F. & DULAC, J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 322.
- BERTAUT, E. F. & WASER, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 606.
- COCHRAN, W. & WOOLFSON, M. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 1.
- EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **52**, 167.
- GOEDKOOP, J. A., MACGILLAVRY, C. H. & PEPINSKY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 491.
- SPONSLER, G. C. (1957). *Information and Control*, **1**, No. 2. New York: Academic Press.
- WASER, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 595.
- YAKEL, H. L. & HUGHES, E. W. (1954). *Acta Cryst.*, **7**, 291.