

of the arcs is parallel to the X-ray beam. A few minutes' exposure is sufficient since we are only interested in strong reflexions at low values of θ . The camera is then moved 1.5 cm along to expose a new strip of film and a further oscillation, with 1° overlap from the end of the previous one is taken, and so on until one has covered 180° oscillation. It is an easy matter to observe on the film which range of oscillation has a reflexion at the smallest value of θ . Since we know the approximate position of the goniometer head, with respect to the X-ray beam, when this plane was reflecting, one now turns the small crystal mount so that this plane is approximately parallel to one of the arcs. We also know from the photograph the angle and direction through which to turn the arc perpendicular to the plane to set the plane approximately parallel to the axis of rotation of the camera. Thus we have one large-spacing plane parallel to the axis of rotation and parallel to one of the arcs. If the oscillation photographs which correspond to the position where this plane is approximately *perpendicular* to the X-ray beam are now examined, it is possible to set a second large-spacing plane parallel to the axis of rotation and the final accurate setting can be made by any of the standard methods (*e.g.* that of Weisz & Cole, 1948).

The above process takes very little time and is quite straightforward. It does not necessarily find a unit-cell axis, but since we have two of the planes with large spacings parallel to the axis of rotation it must be simply related to the unit-cell axes and a zero layer

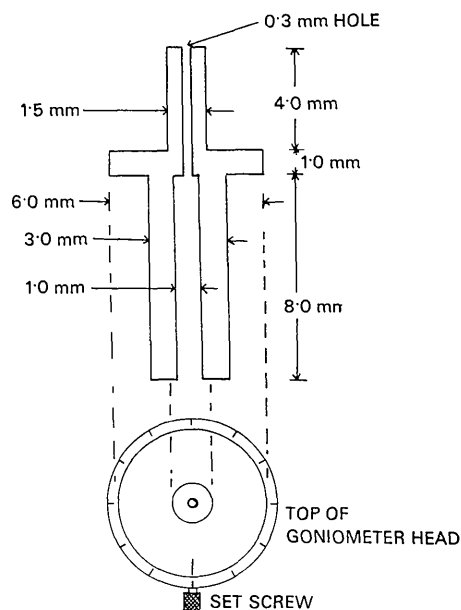


Fig. 1.

Weissenberg photograph usually gives all the information necessary to identify it.

References

- WOOSTER, W. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1348.
WEISZ, O. & COLE, W. F. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 213.

Acta Cryst. (1966). **21**, 8

Loi de Distribution des Facteurs de Structure pour une Répartition non Uniforme des Atomes

PAR JANINE LAJZÉROWICZ

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, B.P. 319, Grenoble, France

ET JOSEPH LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Physique Générale, Institut Fourier, Grenoble, France

(Reçu le 29 juillet 1965)

To express the fact that atoms cannot overlap, we have used the formalism and the results of the second quantization of a fermion gas. The distribution law of atoms may be written in the form of a square of a probability amplitude. Intervening products of Slater determinants may be expressed as functions of structure factors so that the distribution law becomes a function of structure factors. As an example we have calculated the average of the expression $\langle E_n^2 \cdot E_{-2n} \rangle$.

Introduction

La structure d'un cristal est déterminée, dans l'hypothèse des atomes ponctualisés, lorsqu'on connaît les coordonnées (\mathbf{r}_i) des atomes à l'intérieur du cristal. S'il y a dans la maille élémentaire N atomes indépendants,

la structure dépend de $3N$ paramètres; il revient au même de dire que la structure peut se décrire par les coordonnées d'un point \mathbf{R} dans un espace de configuration à $3N$ dimensions $\{\xi_{3N}\}$ (les coordonnées variant entre 0 et 1, cet espace est un hypercube). La méthode statistique en cristallographie consiste à choisir une loi

de probabilité du point représentatif dans cet espace $p(\mathbf{R})$; cette loi connue, on peut, théoriquement du moins, déduire les lois de probabilité des facteurs de structure E_k et déterminer un certain nombre de relations statistiques entre ces facteurs; ces relations peuvent éventuellement conduire à la détermination des signes ou des phases. On peut, par exemple, choisir la démarche suivante:

Recherche de la fonction caractéristique:

$$C(u_0 \dots u_k \dots) = \int \exp [i \sum u_k E_k(\mathbf{R})] p(\mathbf{R}) d\mathbf{R} .$$

Calcul de la transformée de Fourier de $C(u_k)$:

$$P(E_1 \dots E_k \dots) = \int \exp [i \sum u_k (E_k(\mathbf{R}) - E_k)] p(\mathbf{R}) d\mathbf{R} du_k .$$

Après intégration sur les u_k cette expression peut se mettre sous la forme signalée par Bertaut (1955):

$$P(E_1 \dots E_k \dots) = \int \prod \delta(E_k(\mathbf{R}) - E_k) p(\mathbf{R}) d\mathbf{R} . \quad (1)$$

Tous ces calculs ont été faits et exploités en prenant au départ une loi $p(\mathbf{R})$ uniforme. Cette hypothèse n'est qu'une première approximation.

Nous avons voulu essayer de perfectionner cette méthode en tenant compte du fait que les atomes ne peuvent s'interpénétrer (LajzÉrowicz, 1964). Nous avons utilisé pour cela un théorème que nous allons démontrer.

Théorème A

Ce théorème est relatif à la loi de distribution des E_k lorsque la loi $p(\mathbf{R})$ n'est une fonction de \mathbf{R} que par l'intermédiaire des fonctions $E_k(\mathbf{R})$, c'est-à-dire:

$$p(\mathbf{R}) = p[E_1(\mathbf{R}) \dots E_k(\mathbf{R}) \dots] .$$

L'expression (1) se met alors sous la forme:

$$P(E_1 \dots E_k \dots) = \int \prod_k \delta[E_k(\mathbf{R}) - E_k] p(\dots E_l(\mathbf{R}) \dots) d\mathbf{R} . \quad (2)$$

L'intégration s'effectue dans l'espace de configuration $\{\xi_{3N}\}$ signalé précédemment. L'expression (2) est nulle en tout point de cet espace sauf sur les surfaces $E_k(\mathbf{R})$. Donc:

$$P(E_1 \dots E_k \dots) = Q(E_1 \dots E_k \dots) p(E_1 \dots E_k \dots) .$$

Le cas particulier de l'uniformité, c'est-à-dire de $p[\dots E_k(\mathbf{R}) \dots] = Cte$ entraîne:

$$Q(E_1 \dots E_k \dots) = P_0(E_1 \dots E_k \dots)$$

où nous appelons P_0 la loi de probabilité des E_k correspondant à l'hypothèse de répartition uniforme des atomes dans la maille. Finalement:

$$P(E_1 \dots E_k \dots) = P_0(E_1 \dots E_k \dots) \times p(E_1 \dots E_k \dots) . \quad (3)$$

Ce qui s'énonce: si la loi de répartition des atomes $p(\mathbf{R})$ ne dépend de \mathbf{R} que par l'intermédiaire des facteurs de structure, alors la loi de distribution des facteurs de structure est égale au produit de $P_0(\dots E_k \dots)$ [loi de répartition correspondant à $p(\mathbf{R})$ uniforme] par $p[\dots E_k(\mathbf{R}) \dots]$.

Les atomes ne peuvent se superposer

Essayons maintenant de traduire le fait fondamental que deux atomes ne peuvent pas s'interpénétrer.

(α) La loi $p(\mathbf{R})$ qui est une fonction symétrique des \mathbf{r}_i doit donc être telle que: $p(\mathbf{R}) = 0$ lorsque $r_i = r_j$ et, pour éviter les points singuliers, choisissons $p(\mathbf{R})$ telle que également:

$$\frac{dp(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = 0$$

lorsque $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$.

(β) Comme toute loi de probabilité, $p(\mathbf{R})$ doit être toujours positive; la façon la plus simple de le traduire est de prendre $p(\mathbf{R})$ sous la forme:

$$p(\mathbf{R}) = a(\mathbf{R}) \times a^*(\mathbf{R}) . \quad (4)$$

La fonction $a(\mathbf{R})$, à part des conditions de normalisation, est, pour le moment, quelconque. Nous l'appellerons (par analogie avec d'autres problèmes) amplitude de probabilité.

Un choix judicieux de la fonction $a(\mathbf{R})$ va nous permettre:

de mettre $p(\mathbf{R})$ sous la forme $p[\dots E_k(\mathbf{R})]$.

de calculer facilement toutes les valeurs moyennes.

Il suffira en effet d'écrire comme en mécanique quantique:

$$\int q(\mathbf{R}) p(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \langle a^* | q | a \rangle . \quad (5)$$

Nous allons choisir la fonction $a(\mathbf{R})$ antisymétrique par rapport aux \mathbf{r}_i , ce qui entraîne automatiquement les conditions α . A une dimension, ce choix n'est pas restrictif; à deux et trois dimensions, étant donné les fonctions $a(\mathbf{R})$ que nous allons prendre, les restrictions supplémentaires introduites (tous les atomes non concentrés sur certaines droites ou certains plans) sont plutôt intéressantes.

De cette propriété, il résulte que si l'on possède dans chaque sous espace \mathbf{r}_i une base orthonormée $\{\varphi_i(\mathbf{r}_i)\}$ la fonction $a(\mathbf{R})$ se met sous la forme (Messiah, 1960):

$$a(\mathbf{R}) = \sum \alpha(\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N) \Phi_{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N}(\mathbf{R}) \quad (6)$$

ou:

$$\Phi_{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\mathbf{h}_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{h}_1}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{\mathbf{h}_1}(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_{\mathbf{h}_2}(\mathbf{r}_1) \dots \\ \varphi_{\mathbf{h}_N}(\mathbf{r}_1) \dots \end{vmatrix} . \quad (7)$$

Choisissons pour $\varphi_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{r}_j)$: $\exp(2i\pi \mathbf{h}_i \mathbf{r}_j)$; le produit $a(\mathbf{R}) \times a^*(\mathbf{R})$ se met sous la forme d'une somme de produits de deux déterminants de Slater $N \times N$:

$$\frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \exp(2i\pi\mathbf{h}_1\mathbf{r}_1) \exp(2i\pi\mathbf{h}_1\mathbf{r}_2) \dots \\ \exp(2i\pi\mathbf{h}_2\mathbf{r}_1) \dots \\ \vdots \\ \exp(-2i\pi\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1) \exp(-2i\pi\mathbf{k}_2\mathbf{r}_1) \\ \exp(-2i\pi\mathbf{k}_1\mathbf{r}_2) \dots \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix} \times$$

Ce produit se met sous une forme particulièrement simple:

$$\frac{(\sqrt{N})^N}{N!} \begin{vmatrix} E_{\mathbf{h}_1-\mathbf{k}_1} E_{\mathbf{h}_1-\mathbf{k}_2} \dots E_{\mathbf{h}_1-\mathbf{k}_N} \\ E_{\mathbf{h}_2-\mathbf{k}_1} E_{\mathbf{h}_2-\mathbf{k}_2} \\ \vdots \\ E_{\mathbf{h}_N-\mathbf{k}_1} E_{\mathbf{h}_N-\mathbf{k}_2} \end{vmatrix} = D_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N}^{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N}(\dots \mathbf{r}_i \dots) \quad (8)$$

d'où la loi $p(\mathbf{R})$:

$$p(\mathbf{R}) = \sum_{\substack{\mathbf{h}_1 \dots \\ \mathbf{k}_1 \dots}} \alpha(\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N) \alpha^*(\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N) D_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N}^{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N}(\mathbf{R}) \quad (9)$$

qui dépend de \mathbf{R} par l'intermédiaire des facteurs de structures. L'application du théorème A conduit à:

$$P(\dots E_{\mathbf{h}} \dots) = P_0(\dots E_{\mathbf{k}} \dots) \times \sum_{\mathbf{h}, \mathbf{k}} \alpha(\dots \mathbf{h} \dots) \alpha^*(\dots \mathbf{k} \dots) D_{\mathbf{k}}^{\mathbf{h}} \dots \quad (10)$$

Nous avons traité le cas d'atomes ponctuels identiques, la généralisation à des atomes distincts est évidente; il suffit – dans les déterminants – de multiplier la colonne contenant la variable \mathbf{r}_i par le facteur $s_i^{1/2}$ et d'ajuster le coefficient de normalisation.

Remarques:

(1) La loi $p(\mathbf{R})$ choisie pour satisfaire au fait que les atomes ne peuvent se superposer, traduit par ailleurs une tendance à l'équirépartition.

(2) L'expression $p(\mathbf{R})$ est naturellement positive; si dans la formule (9) nous prenons $\mathbf{h}_1 = \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{h}_N = \mathbf{k}_N$, il s'ensuit que:

$$D_{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N}^{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N} \geq 0.$$

On reconnaît là les déterminants d'ordre N de Karle & Hauptman (1950) et de Goedkoop (1952). Ils s'introduisent tout naturellement dans l'expression de la loi de probabilité, ce qui, somme toute, est inattendu et remarquable.

Limitons-nous, par exemple, au premier de ces déterminants D_0 relatif aux N premiers vecteurs de l'espace réciproque. La théorie des inégalités nous indique qu'il faut toujours choisir des combinaisons de signes des facteurs de structure rendant ce déterminant positif. La restriction concernant la non-pénétration des atomes nous amène à dire que la solution la plus probable est celle qui rend maximum ce déterminant.

(3) La fonction $a(\mathbf{R})$ choisie s'exprime en fonction de déterminants de Slater; l'évaluation de toute valeur moyenne va s'en trouver énormément simplifiée. En effet, d'après les notations classiques de la mécanique quantique, l'expression (5) devient:

$$\langle a^* | q | a \rangle = \langle \mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2 \dots \mathbf{h}_N | q | \mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_N \rangle. \quad (11)$$

On est amené à considérer la fonction q – qui, dans le cas qui nous intéresse, est une fonction des $E_{\mathbf{h}}$ – comme un opérateur. Il faut décomposer cet opérateur en opérateurs de création et de destruction (Nozières, 1963); on peut alors appliquer les techniques des diagrammes du problème à N corps et les calculs ne posent aucune difficulté de principe.

Exemple simple d'application

Pour illustrer la remarque précédente, nous allons évaluer la quantité $\langle E_{\mathbf{h}}^2 E_{-\mathbf{2h}} \rangle$; cette valeur moyenne peut aussi s'écrire, $\langle E_{-\mathbf{2h}} (E_{\mathbf{h}}^2 - 1) \rangle$ puisque $\langle E_{-\mathbf{2h}} \rangle$ est toujours nulle.

L'expression du facteur de structure considéré comme un opérateur est la suivante (Nozières, 1963):

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}}. \quad (12)$$

c^+ et c sont les opérateurs de création et de destruction. Nous utilisons le formalisme de la seconde quantification appliquée aux fermions. Rappelons brièvement les propriétés d'anticommutation de ces opérateurs de création et de destruction:

$$\begin{aligned} c_i c_j^+ + c_j^+ c_i &= \delta_{ij} \\ c_i c_j + c_j c_i &= c_i^+ c_j^+ + c_j^+ c_i^+ = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Nous allons nous limiter pour construire la fonction $a(\mathbf{R})$ aux N premiers vecteurs de l'espace réciproque; c'est-à-dire aux vecteurs contenus dans la 'sphère de Fermi' (rayons k_0); dans ces conditions, nous appellerons cette fonction $|a\rangle$ particulière $|0\rangle$. Nous avons alors:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{q}}^+ |0\rangle &= 0 & \text{si } |\mathbf{q}| < k_0 \\ c_{\mathbf{q}} |0\rangle &= 0 & \text{si } |\mathbf{q}| > k_0 \end{aligned}$$

et

$$n_{\mathbf{q}} = \langle 0 | c_{\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{q}} | 0 \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } |\mathbf{q}| > k_0 \\ 1 & \text{si } |\mathbf{q}| < k_0. \end{cases} \quad (14)$$

Plus généralement, toute combinaison d'opérateurs appliquée à $|0\rangle$ donne une fonction orthogonale; la valeur moyenne résultante ne sera différente de zéro que lorsque cette fonction sera $|0\rangle$ elle-même.

L'expression qui nous intéresse se met sous la forme:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{h}}^2 E_{-\mathbf{2h}} &= \frac{1}{N^{3/2}} (\sum_{\mathbf{q}_1} c_{\mathbf{q}_1-\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_1})^2 (\sum_{\mathbf{q}_3} c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{2h}}^+ c_{\mathbf{q}_3}) \\ E_{\mathbf{h}}^2 E_{-\mathbf{2h}} &= \frac{1}{N^{3/2}} (\sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3} c_{\mathbf{q}_1-\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_1} c_{\mathbf{q}_1-\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_1} c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{2h}}^+ c_{\mathbf{q}_3} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} c_{\mathbf{q}_1-\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_1} c_{\mathbf{q}_2-\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_2} c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{2h}}^+ c_{\mathbf{q}_3}). \end{aligned} \quad (15)$$

La première somme S_1 a toujours une valeur moyenne nulle. Pour que la seconde somme S_2 ait une valeur moyenne différente de zéro, il est nécessaire de se trouver dans l'une des deux situations suivantes :

$$\mathbf{q}_3 + 2\mathbf{h} = \mathbf{q}_2 \quad \text{et} \quad \mathbf{q}_2 - \mathbf{h} = \mathbf{q}_1 \quad (16)$$

$$\mathbf{q}_3 + 2\mathbf{h} = \mathbf{q}_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{q}_1 - \mathbf{h} = \mathbf{q}_2 \quad (17)$$

Détaillons le cas de la première condition :

$$S_2' = \sum_{\mathbf{q}_3} c_{\mathbf{q}_3}^+ c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}} c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}} c_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_3}$$

les commutations entre opérateurs d'indices différents conduisent à :

$$S_2' = \sum_{\mathbf{q}_3} c_{\mathbf{q}_3}^+ c_{\mathbf{q}_3} c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}} c_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}}^+ c_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}} c_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}}^+$$

puis, conformément aux résultats (13) et (14) :

$$S_2' = \sum_{\mathbf{q}_3} n_{\mathbf{q}_3} (1 - n_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}}) (1 - n_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}})$$

La deuxième condition conduit au résultat :

$$S_2'' = \sum_{\mathbf{q}_3} n_{\mathbf{q}_3} n_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}} (1 - n_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}})$$

soit, au total :

$$S_2 = S_2' + S_2'' = \sum_{\mathbf{q}_3} n_{\mathbf{q}_3} (1 - 2n_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}}) (1 - n_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}}) \quad (18)$$

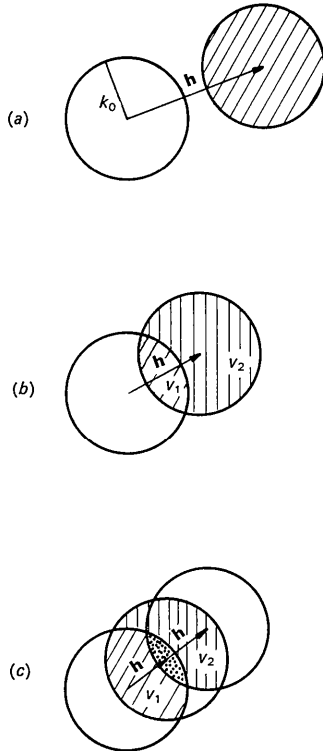


Fig. 1. Trois cas se présentent dans l'évaluation de $\langle E_h^2 \cdot E_{-2h} \rangle$ selon la valeur de $|\mathbf{h}|$ par rapport au rayon k_0 de la sphère englobant les N premiers vecteurs de l'espace réciproque.

Evaluons cette somme; chaque terme est différent de zéro uniquement si $|\mathbf{q}_3| < k_0$ et $|\mathbf{q}_3 + 2\mathbf{h}| > k_0$, sa valeur est alors soit $+1$, soit -1 , selon que $|\mathbf{q}_3 + \mathbf{h}|$ est supérieur ou inférieur au rayon k_0 de la sphère de Fermi.

Trois cas se présentent :

(a) $|\mathbf{h}| > 2k_0$.

Les extrémités des vecteurs $(\mathbf{q}_3 + \mathbf{h})$ étant toutes à l'extérieur de la sphère de Fermi $n_{\mathbf{q}_3+\mathbf{h}}$ est toujours nul [Fig. 1(a)].

Tous les termes intervenant dans la sommation (18) valent $+1$; leur nombre est égal à N . Nous choisissons, en effet, N grand afin de pouvoir raisonner sur des volumes dans l'espace réciproque plutôt que sur des nombres de noeuds. Le résultat est donc :

$$\langle E_h^2 E_{-2h} \rangle = \frac{1}{N^{3/2}} \times N = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

(b) $k_0 < |\mathbf{h}| < 2k_0$ [Fig. 1(b)].

Le même raisonnement que précédemment conduit cette fois à : $S_2 = (+1)$ volume $V_2 + (-1)$ volume V_1 , soit (Pines, 1963) :

$$S_2 = \frac{3}{2} \frac{|\mathbf{h}|}{k_0} - \frac{1}{8} \frac{|\mathbf{h}|^3}{k_0^3} - 1$$

et

$$\langle E_h^2 E_{-2h} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{3}{2} \frac{|\mathbf{h}|}{k_0} - \frac{1}{8} \frac{|\mathbf{h}|^3}{k_0^3} - 1 \right)$$

(c) $|\mathbf{h}| < k_0$ [Fig. 1(c)].

La condition $n_{\mathbf{q}_3+2\mathbf{h}} = 0$ automatiquement remplie dans les deux cas précédents ne l'est plus forcément. Finalement :

$$S_2 = (+1) \text{ volume } V_2 + (-1) \text{ volume } V_1$$

et

$$E_h^2 E_{-2h} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{3}{8} \frac{|\mathbf{h}|^3}{k_0^3}$$

Tout ce que nous venons de faire se rapporte à une structure non centrosymétrique avec N atomes par maille. Les résultats relatifs à une structure centrosymétrique avec N atomes s'en déduisent en remarquant que le facteur E_h (centro) peut se décomposer :

$$E_h \text{ (centro, } N \text{ atomes)} = E_h' \text{ (non centro, } N/2 \text{ atomes)} + E_h'' \text{ (non centro, } N/2 \text{ atomes)}$$

Donc :

$$E_h^2 E_{-2h} = \frac{1}{N^{3/2}} (E_h'^2 + E_h''^2 + 2E_h' E_h'') (E_{2h}' + E_{-2h}'')$$

Les seuls termes dont la valeur moyenne est différente de zéro sont :

$$\frac{1}{N^{3/2}} (E_h'^2 E_{-2h}' + E_h''^2 E_{2h}'')$$

Les résultats définitifs pour une structure centrosymétrique ayant N atomes par maille sont :

$$\langle E_h^2 E_{-2h} \rangle = \begin{cases} |\mathbf{h}| > 2k_0 : \frac{1}{\sqrt{N}} \\ k_0 < |\mathbf{h}| < 2k_0 : \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{3}{2} \frac{|\mathbf{h}|}{k_0} - \frac{1}{8} \frac{|\mathbf{h}|^3}{k_0^3} - 1 \right) \\ |\mathbf{h}| < k_0 : \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{3}{8} \frac{|\mathbf{h}|^3}{k_0^3} \end{cases} \quad (19)$$

Avec une loi de probabilité uniforme (P_0), le résultat obtenu est:

$$\langle E_h^2 E_{-2h} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

quel que soit \mathbf{h} .

Le fait d'introduire la restriction supplémentaire des 'atomes impénétrables' ne donne un résultat identique que pour les facteurs de structure avec $|\mathbf{h}|$ grand ($|\mathbf{h}| > 2k_0$). Pour les autres, les valeurs moyennes obtenues (19) sont différentes. Ce fait est général, on peut prévoir pour toutes les lois de probabilités rela-

tives aux facteurs de structures $E_h E_k \dots$ une dépendance importante avec $|\mathbf{h}|$, $|\mathbf{k}| \dots$ lorsque ces modules seront faibles.

Un long travail reste à faire pour trouver les nouvelles lois. Disons que cette méthode sera particulièrement intéressante dans le cas de structures avec un grand nombre d'atomes ayant une forte tendance à l'équipartition ce qui est loin d'être restrictif.

Nous remercions M. Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S., de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

References

- BERTAUT, E. F. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 938.
 GOEDKOOP, J. A. (1952). *The Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 61. The Pennsylvania State College.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.
 LAJZÉROWICZ, J. (1964). Thèse d'Etat, Grenoble.
 MESSIAH, A. (1960). *Mécanique quantique*, Tome II. Paris: Dunod.
 NOZIÈRES, P. (1963). *Le problème à N corps*. Paris: Dunod.
 PINES, D. (1963). *Elementary excitations in solids*. Benjamin.

Acta Cryst. (1966). **21**, 12

The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, (H₃C)₂SO

BY ROBERT THOMAS*, CLARA BRINK SHOEMAKER† AND KLAAS ERIKS

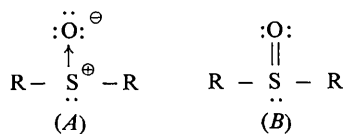
Boston University, Department of Chemistry, 675 Commonwealth Avenue, Boston, Massachusetts 02215, U.S.A.

(Received 28 June 1965)

Crystals of dimethyl sulfoxide were studied at 5°C. They are monoclinic, space group $P2_1/c$, with cell dimensions $a = 5.303 \pm 0.005$, $b = 6.829 \pm 0.003$, $c = 11.693 \pm 0.010$ Å, $\beta = 94^\circ 30' \pm 15'$ and 4 molecules per cell. Least-squares refinements were carried out both excluding and including unobserved reflections. For the former case the final R is 7.4% (507 reflections), for the latter 13.3% (777 reflections). Although no molecular symmetry is required, the molecule possesses symmetry m within the accuracy of the determination. Bond distances were corrected for librational motion. The distances found (uncorrected values are given in parentheses) are: S-O = 1.531 ± 0.005 Å (1.513), and S-C (average) = 1.798 ± 0.010 Å (1.788). The most important bond angles are O-S-C- (average) $106.7 \pm 0.4^\circ$ and C-S-C $97.4 \pm 0.4^\circ$. Bond distances, particularly of S-O, angles and packing are discussed.

Introduction

A long-standing controversy exists regarding the proper description of the sulfur-oxygen bond. Quantitative discussion of this bond was started by Moffitt (1950) and recently opposing views have been taken in its description by Cruickshank (1961*a*) and by Price & Oae (1962). The difference in viewpoint lies in whether the semipolar (*A*) or the doubly bonded covalent structure (*B*) is the major contributor to the resonance hybrid.



* Present address: Brookhaven National Laboratory, Chemistry Department, Upton, Long Island, New York 11973, U.S.A.

† Permanent address: Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Price & Oae base their preference for the semipolar structure on physical and chemical data for sulfones, sulfoxides and sulfonium salts. Cruickshank's treatment, applicable in particular to tetrahedrally coordinated sulfur, concludes that sulfur-oxygen bond shortenings can be explained solely on the basis of $2p-3d-\pi$ bonding.

The structure determination of dimethyl sulfoxide (DMSO) contributes to this discussion a reliable value for the sulfur-oxygen bond length in a sulfoxide. Electron diffraction studies of the substance have been reported (Rundle, 1950, Bastiansen & Viervoll, 1948), but these studies lack in desired accuracy. DMSO forms complexes with many metal halides, such as SbCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 (Lindquist, 1959) and NiCl_2 , CoCl_2 , PdCl_2 etc. (Cotton & Francis, 1960). A meaningful comparison of the sulfur-oxygen bond length in these complexes with that in the parent molecule now becomes possible.