

(We assume, as usual, that  $\mathcal{P}$  versus  $|\mathbf{h}|$ —defining  $\mathbf{h}$  intervals—is independent of structure, i.e., that  $\sum_{\mathbf{h}} |gF(\mathbf{h})|^{2\nu}$  is as informative as  $\langle |gF(\mathbf{h})|^{2\nu} \rangle$ . In a coming paper  $\langle |gF(\mathbf{h})|^{2\nu} \rangle$  versus  $|\mathbf{h}|$  will be studied.) The direct-space interpretation of (13) (which for  $\nu=2$  reduces to (1) for  $C=0$ ) shows physically why traditional, statistical  $|gF|$  studies have met with complications, for example by heavy atoms, low multiplicity—or otherwise specialized—positions, hypersymmetry etc. (A wide literature is revealed if one begins with the entry ‘Probability distribution’ in the general Index of *Acta Cryst.*)

(iii) Under all circumstances, only a *lower* limit can be put to  $\sum_{\mathbf{h}} |gF(\mathbf{h})|^4$ .

My sincere thanks are due to my teacher, Prof. G. Hägg, for having read my manuscript and to Dr W. Brown for linguistic assistance.

### References

- BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.  
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.  
 LÖFGREN, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 429.  
 LÖFGREN, T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 434.  
 ROGERS, D. & WILSON, A. J. C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 439.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.  
 WILSON, A. J. C. (1951). *Research, Lond.* **4**, 141.

### Short Communications

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.*

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 438

**Facteur d'échelle et coefficient d'agitation thermique.** Par J. GAULTIER et C. HAUW, *Laboratoire de Minéralogie et de Rayons X, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux, France*

(Reçu le 15 juillet 1960)

Le premier travail, avant d'entreprendre la détermination d'une structure cristalline, consiste à déterminer le rapport d'échelle  $C$  des facteurs de structure calculés aux facteurs de structure observés et le coefficient d'agitation thermique moyen  $B$  des atomes.

La méthode de Wilson donne souvent des résultats incertains lorsque les points du diagramme

$$\log \langle F_o^2 \rangle / \langle \Sigma f^2 \rangle$$

en fonction de  $(\sin \theta/\lambda)^2$  ne se trouvent pas groupés autour d'une droite moyenne.

Remarquons que ses résultats dépendent de la manière dont on effectue l'échantillonnage des  $|F_o|^2$  par zones concentriques de l'espace réciproque. L'ambiguité persiste quel que soit ce mode d'échantillonnage, fut-il celui utilisant le maximum d'informations, c'est-à-dire résultant de tous les échantillonnages possibles.

Une autre méthode nous a paru excellente pour déterminer  $C$  et  $B$  dans des cas où la méthode de Wilson était inapplicable: cette méthode consiste à évaluer la densité à l'intérieur du pic origine de la fonction de Patterson.

$$p_o(r) = C^2/V \sum_H F_o(H)^2 \cos(2\pi H \cdot r)$$

en limitant le calcul à une sphère de rayon  $r$  (environ 1,5 Å) autour de l'origine, et à comparer  $p_o(r)$  à la densité théorique calculée dans le même domaine.

$$p_c(r) = 1/V \sum_H \left\{ \sum_{j=1}^N f_j^2(H) \exp[-2B(2 \sin \theta/\lambda)^2] \right\} \cos(2\pi H \cdot r).$$

Théoriquement ces deux fonctions devraient être identiques, et la différence  $\delta(r) = p_o(r) - p_c(r)$  devrait être nulle dans tout le domaine sphérique envisagé. En fait il n'en est pas ainsi par suite:

- des erreurs expérimentales sur les facteurs de structure observés.
- de l'adoption d'une agitation thermique isotrope moyenne pour tous les atomes.
- de la valeur nulle donnée aux termes  $H$  non observés.
- de l'approximation initiale introduite dans le calcul de  $p_c(r)$ .

Nous supposerons que les constantes  $B$  et  $C$  sont correctement déterminées lorsque  $\delta(r)$  présentera de faibles variations par rapport au zéro (inférieures à  $\pm \varepsilon$ ).\*

Cette seule condition est insuffisante pour définir de façon satisfaisante les paramètres  $B$  et  $C$ .

Nous avons pensé que l'introduction de l'équation

$$C^2 \sum_H F_o(H)^2 = \sum_H \left\{ \sum_{j=1}^N f_j^2(H) \exp[-2B(\sin \theta/\lambda)^2] \right\}$$

qui lie de façon univoque ces deux constantes nous conduirait, en quelques itérations, très près de la solution cherchée.

Ecrire cette relation suppose que  $\delta(r)=0$  pour  $r=0$  c'est-à-dire que l'on admet arbitrairement que les facteurs d'erreur n'interviennent pas à l'origine.

La méthode pratique employée est la suivante:

\*  $\varepsilon$  de l'ordre de 2% de  $p_o(r)$  pour  $r=0$ .

— on adopte une valeur vraisemblable de  $B$  (entre 2,5 et 4,5, valeur moyenne pour les cristaux organiques).

— on cherche ensuite la valeur de  $C$  en égalant  $C^2 \sum_H F_o(H)^2$

$$\text{à } \sum_H \left\{ \sum_{j=1}^N f_j^2(H) \exp [-2B (2 \sin \theta / \lambda)^2] \right\}$$

— Enfin on calcule la fonction différence  $p_o(r) - p_c(r)$  sur toute l'étendue du pic central.

— On doit obtenir  $\delta(0)=0$  à l'origine; celle-ci est entourée, si  $B$  est trop faible, d'une auréole de densité positive, et si  $B$  est trop fort, d'une auréole de densité négative.

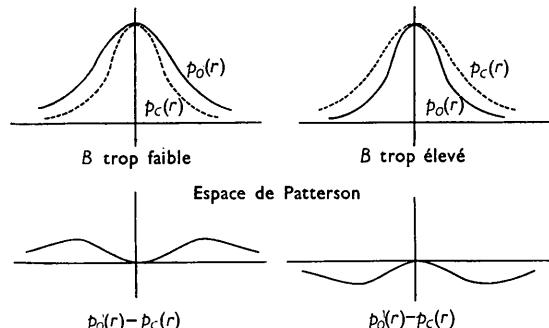


Fig. 1. Représentation théorique de la fonction  $\delta(r)$  (le facteur d'échelle  $C$  étant convenablement déterminé) lorsque le facteur de température  $B$  est trop faible ou trop élevé.

Le signe de la densité dans cette auréole nous montre dans quel sens on doit rectifier la valeur de  $B$  et, par là même, la valeur de  $C$ . Trois ou quatre essais doivent permettre d'obtenir ces constantes avec une bonne précision.

Citons le cas du cyano 9-anthracène.

Nous avons retenu pour valable la courbe 2 qui correspond bien au facteur moyen d'agitation thermique ( $B = 4,34$ ) trouvé par Clastre (1959).

Le calcul de  $p_o(r) - p_c(r)$  doit être effectué par une calculatrice électronique. On peut également effectuer ce calcul à l'aide des 'Strips' de Beevers et Lipson. On

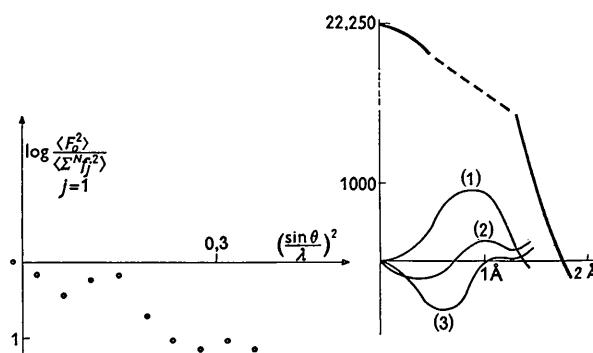


Fig. 2. Application à la structure du cyano 9-anthracène. A gauche, application de la méthode de Wilson, à droite; essai de 3 valeurs  $B$  avec la méthode proposée. La courbe qui débute à 22250 et s'arrête à l'abscisse 1,75 Å représente le profil du pic central de la fonction de Patterson.

Courbe 1, $B=3,5$ , erreur relative	9%
Courbe 2, $B=4,3$ , sur le facteur	5%
Courbe 3, $B=5$ , d'échelle	3%

calcule alors la densité  $\delta$  sur une droite centrale d'une projection bidimensionnelle de la fonction de Patterson. Cette droite est choisie de façon à éviter les pics les plus proches de l'origine.

Un autre avantage de cette méthode est de dégager complètement les pics de la fonction de Patterson proches de l'origine et habituellement noyés dans le pic central ou dans les auréoles d'interférence de ce pic.

Cette dernière application a été entrevue par d'autres auteurs (Cochran & Lipson, 1953) qui l'avaient déclarée inopérante parce qu'ils avaient calculé la fonction différence  $\delta$  avant d'avoir déterminé d'une façon suffisamment précise les constantes  $C$  et  $B$ .

#### Bibliographie

- CLASTRE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 911.  
COCHRAN, W. & LIPSON, H. (1953). *The Crystalline State*, Vol. III. London: Bell.