même pour des fibres considérées comme bien orientées, des nœuds du réseau réciproque d'une même rangée et relativement voisins se trouvent au voisinage de la sphère de réflexion; ce fait conditionne l'apparition des traînées de diffusion.

Pour conclure, il semble donc bien que, dans l'état actuel de nos connaissances sur la structure de la cellulose, le groupe spatial $P2_1$ soit en accord avec les données expérimentales les plus précises.

Bibliographie

GUINIER, A. (1939). *Ann. Phys., Paris*, **12**, 161.
HENGSTENBERG, J. (1929). *Z. phys. Chem.* B, **2**, 115.
KIESSIG, H. (1939). *Z. phys. Chem.* B, **43**, 79.
LEGRAND, CH. (1952). *J. Polymer Sci.* **8**, 337.
MEYER, K. H. & MARK, H. (1928). *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 593.
MEYER, K. H. & MISCH, L. (1937). *Helv. chim. Acta*, **20**, 232.
PEIRCE, F. T. (1946). *Trans. Faraday Soc.* **62**, 545.
WIJK, A. J. VAN DER & MEYER, K. H. (1947). *J. Polymer. Sci.* **2**, 583.

Acta Cryst. (1952). **5**, 802

Traitement Statistique des Erreurs dans la Determination des Structures Cristallines

PAR V. LUZZATI

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

(*Reçu le* 1 *septembre* 1951, *revu le* 8 *mars* 1952)

The statistical method of Wilson has been applied to determine the laws of the statistical distribution of errors $\mathbf{\Delta F}$ in the structure factors calculated when the atomic positions have errors $\mathbf{\Delta r}$, *without imposing the condition that the* $\mathbf{\Delta r}$*'s shall be indefinitely small.* With these distribution laws the function $R = (\overline{||F_o|-|F_c||} \div \overline{|F_o|})$ has been calculated for the two cases of centrosymmetrical and non-centrosymmetrical structures, and a relation has been established between R and the distribution law of the $\mathbf{\Delta r}$'s. In the case when the errors in the atomic positions follow a normal distribution, independent of orientation, a method is given for deriving the mean value of $|\Delta r|$ from the values of $||F_o|-|F_c||$ obtained experimentally.

Notation

N — nombre d'atomes dans la maille élémentaire.
$\mathbf{r}_j$ — vecteur de position de l'atome j.
$\mathbf{s}$ — vecteur de position dans l'espace réciproque; $|s| = 2 \sin \theta/\lambda$.
f_j — facteur de structure de l'atome j.
$\mathbf{F}$ — facteur de structure de la maille élémentaire.
A, B — composantes réelle et imaginaire de $\mathbf{F}$.
$a_j = f_j \cos 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})$ — contribution à A de l'atome j.
$b_j = f_j \sin 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})$ — contribution à B de l'atome j.
$\Phi = \sum_{j=1}^{N} f_j^2$ (Σ dans la notation de Wilson (1949)).
$\mathbf{\Delta r}_j$ — erreur de position de l'atome j.
$\mathbf{\Delta F}$ — erreur du facteur de structure $\mathbf{F}$ due aux erreurs $\mathbf{\Delta r}_j$.
$\Delta A, \Delta B$ — composantes réelle et imaginaire de $\mathbf{\Delta F}$.
$\Delta a_j = f_j [\cos 2\pi(\mathbf{r}_j + \mathbf{\Delta r}_j \times \mathbf{s}) - \cos 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})]$ — contribution à ΔA de l'atome j.
$\Delta b_j = f_j [\sin 2\pi(\mathbf{r}_j + \mathbf{\Delta r}_j \times \mathbf{s}) - \sin 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})]$ — contribution à ΔB de l'atome j.
$\langle \psi(\mathbf{s}) \rangle$ — moyenne des valeurs de $\psi(\mathbf{s})$ pour tous les points de la surface d'une sphère de rayon $|s|$, dans l'espace réciproque, $\psi(\mathbf{s})$ étant une fonction quelconque.
F_o — facteur de structure observé.
F_c — facteur de structure calculé.

Introduction

Wilson (1949) a déterminé les lois de distribution statistique des facteurs de structure, en mettant surtout en évidence le rôle des éléments de symétrie.

Il nous a paru intéressant de déterminer les lois de distribution statistique des erreurs $\mathbf{\Delta F}$ des facteurs de structure, calculés quand les positions atomiques sont connues avec une certaine approximation, *sans imposer aux erreurs* $\mathbf{\Delta F}$ *la restriction d'être infiniment petites.* De ces lois de distribution des $\mathbf{\Delta F}$ nous pourrons déduire des indications sur la distribution des erreurs $\mathbf{\Delta r}$, c'est-à-dire sur la précision avec laquelle sont connues les coordonnées atomiques.

Pour calculer les lois de distribution statistique nous avons utilisé un théorème connu du calcul des probabilités ('central limit theorem' (Cramèr, 1946, p. 213)), en suivant la méthode de Wilson (1949).

Ca théorème établit que la somme X d'un grand nombre N de x_j variables aléatoires et indépendantes est distribuée suivant une loi normale, définie par $\overline{X} = \sum_{j=1}^{N} \overline{x}_j$;

$\overline{(X-\overline{X})^2} = \sum_{j=1}^{N} \overline{(x_j-\overline{x}_j)^2}$, quelle que soit la loi de distribution de chaque x_j.

Lois de distribution statistique

On peut concevoir deux problèmes différents:

(I) Nous supposons que l'erreur $\mathbf{\Delta r}_j$ qui affecte chaque position atomique $\mathbf{r}_j$ est une variable aléatoire. Nous en définissons la loi de distribution statistique p_1 de la manière suivante:

$$p_1(\mathbf{\Delta r})dv_{\mathbf{\Delta r}} \tag{1}$$

représente la probabilité que l'extrémité du vecteur $\mathbf{\Delta r}$ soit contenue dans l'élément de volume $dv_{\mathbf{\Delta r}}$ (p_1 est la même pour tous les atomes).

En utilisant le théorème énoncé dans l'introduction nous calculons alors la loi de distribution statistique de ΔX (X peut être A ou B dans les structures non-centrosymétriques, ou F dans les structures centrosymétriques). En un certain point $\mathbf{s}$ de l'espace réciproque on cherche la fonction P_1 telle que

$$P_1(\Delta X)d(\Delta X) \tag{2}$$

représente la probabilité que ΔX ait une valeur comprise entre ΔX et $\Delta X+d(\Delta X)$. Ce problème est résolu ci-dessous: les trois lois P_1 sont calculées (19, 24, 34), en fonction de ΔX et de X; elles dépendent en outre de $\mathbf{s}$ par l'intermédiaire de Φ et de D (9).

(II) Nous supposons que chaque position atomique $\mathbf{r}_j$ est affectée d'une erreur $\mathbf{\Delta r}_j$, $\mathbf{\Delta r}_j$ ayant une valeur déterminée pour chaque atome. Le nombre N d'atomes étant grand, nous définissons la loi de distribution statistiques p_2 de la manière suivante:

$$Np_2(\mathbf{\Delta r})dv_{\mathbf{\Delta r}} \tag{3}$$

représente le nombre de vecteurs $\mathbf{\Delta r}_j$ dont l'extrémité est contenue dans l'élément de volume $dv_{\mathbf{\Delta r}}$.

Plaçons-nous dans une région de l'espace réciproque à l'intérieur de laquelle Φ et D varient peu. Considérons, autour d'un point $\mathbf{s}$ de cette région, l'ensemble (X) des points ayant une même valeur de X. Pour tous ces points on aurait, dans l'hypothèse précédente, la même probabilité P_1 (expression (2)) qui serait fonction seulement de $\mathbf{\Delta}X$ ($\mathbf{s}$, Φ et D étant constants). L'ensemble (X) contient un grand nombre de points, si le nombre N d'atomes est grand et si les erreurs $\mathbf{\Delta r}_j$ sont petites, par rapport aux translations élémentaires du cristal. On cherche alors à la loi de distribution de ΔX, c'est-à-dire la fonction P_2 telle que

$$P_2(\Delta X)d(\Delta X) \tag{4}$$

représente la proportion des points de l'ensemble (X) dans lesquels ΔX est compris entre ΔX et $\Delta X+d(\Delta X)$.

Le théorème que nous utilisons pour calculer les lois de distribution statistique, peut s'appliquer seulement au premier cas, celui où les erreurs $\mathbf{\Delta r}_j$ sont des variables aléatoires et indépendantes.

Le deuxième cas, au contraire, correspond au cas réel qui nous occupe. En effet, nous nous proposons de mettre en rapport la loi de distribution des $\mathbf{\Delta F}$ avec les erreurs de position des atomes, chaque erreur $\mathbf{\Delta r}_j$ ayant une valeur déterminée. Or, étant donné le choix particulier de l'ensemble (X) *les deux fonctions* P_1 (2) *et* P_2 (4) *seront identiques, si* p_1 (1) *et* p_2 (3) *ont la même forme* d'après la remarque faite plus haut.*

Nous calculerons donc les lois de distribution P dans le premier cas, en utilisant le théorème énoncé dans l'introduction: nous les utiliserons au contraire avec les hypothèses du deuxième cas.

Structures non-centrosymétriques: composante réelle

$$A = \sum_{j=1}^{N} f_j \cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s}) \,. \tag{5}$$

$$\Delta A = \sum_{j=1}^{N} f_j \left[\cos 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})-\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\right] . \tag{6}$$

La contribution de chaque atome:

$$\begin{aligned}\Delta a_j &= f_j\left[\cos 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})-\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\right]\\ &= f_j\left[\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})-\sin 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\right.\\ &\qquad \left.\sin 2\pi(\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})-\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\right]\end{aligned} \tag{7}$$

est une variable aléatoire et indépendante, si on la considère comme une fonction de $\mathbf{\Delta r}_j$.

On calcule alors les moyennes pour toutes les valeurs possibles de $\mathbf{\Delta r}_j$:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta a_j} = f_j\{&\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\,[\overline{\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})}-1]-\\ &-\sin 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\,\overline{\sin 2\pi(\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})}\}\,.\end{aligned} \tag{8}$$

Nous supposons que la loi de distribution statistique de $\mathbf{\Delta r}$ est centrosymétrique. Dans ce cas $\mathbf{\Delta r}$ et $-\mathbf{\Delta r}$ sont également probables, et $\overline{\sin 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})} = 0$.

Définissons une fonction

$$D(\mathbf{s}) = \overline{\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})} \tag{9}$$

(dans la suite nous écrirons D à la place de $D(\mathbf{s})$, quand cela n'introduit pas de confusion).

$$\overline{\Delta a_j} = f_j \cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})[D-1]\,. \tag{10}$$

---

* Pour que P_1 et P_2 soient identiques, il faut encore que les valeurs de ΔX dans n'importe quelle paire de nœuds du réseau réciproque soient indépendantes. En fait $\Delta X(\mathbf{s}_1)$ et $\Delta X(\mathbf{s}_2)$ valeurs de ΔX en deux points $\mathbf{s}_1$ et $\mathbf{s}_2$, sont des fonctions du même ensemble de N paramètres $\mathbf{\Delta r}_j$: néanmoins, si $|\mathbf{s}_1-\mathbf{s}_2|$ n'est pas trop petit, si N est grand, et si aucun des $\mathbf{\Delta r}_j$ n'est prépondérant, on peut admettre que $\Delta X(\mathbf{s}_1)$ et $\Delta X(\mathbf{s}_2)$ sont indépendants, pour toute pairs $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$.

$$\overline{(\Delta a_j-\overline{\Delta a_j})^2} = f_j^2\overline{[D\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})-\cos 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})]^2}$$

$$= f_j^2\Big[\frac{D^2}{2}+\frac{D^2}{2}\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times 2\mathbf{s})+\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}\cos 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times 2\mathbf{s})$$

$$-2D\overline{\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\cos 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})}\Big]\,. \quad (11)$$

Mais:

$$\overline{\sin 2\pi(\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})} = 0$$

et

$$\overline{\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}_j\times 2\mathbf{s})} = D(2\mathbf{s})\,,$$

$$\overline{(\Delta a_j-\overline{\Delta a_j})^2} = f_j^2\Big[\frac{1-D^2}{2}+\frac{D(2\mathbf{s})-D^2}{2}\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times 2\mathbf{s})\Big]. \quad (12)$$

Donc:

$$\overline{\Delta A} = \sum_{j=1}^{N}\overline{\Delta a_j} = A(D-1) \quad (13)$$

$$\overline{(\Delta A-\overline{\Delta A})^2} = \sum_{j=1}^{N}\overline{(\Delta a_j-\overline{\Delta a_j})^2}$$

$$= \frac{1-D^2}{2}\Phi+\frac{D(2\mathbf{s})-D^2}{2}\sum_{j=1}^{N}f_j^2\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times 2\mathbf{s})\,. \quad (14)$$

En conséquence la probabilité que ΔA soit compris entre ΔA et $\Delta A+d(\Delta A)$ est:

$$P(\Delta A)d(\Delta A) =$$

$$[\pi\Phi(1-D^2)+\pi\delta]^{-\frac{1}{2}}\exp\Big\{-\frac{[\Delta A-(D-1)A]^2}{\Phi(1-D^2)+\delta}\Big\}d(\Delta A)\,, \quad (15)$$

où

$$\delta = [D(2\mathbf{s})-D^2]\sum_{j=1}^{N}f_j^2\cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times 2\mathbf{s})\,. \quad (16)$$

La loi de distribution $P(\Delta A)$ (15) n'étant pas d'un usage commode, nous allons en dériver une autre qui soit indépendante de δ.

En développant $P(\Delta A)$ en série de δ on obtient:

$$P = P|_{\delta=0}+\delta\frac{dP}{d\delta}\Big|_{\delta=0}+\frac{\delta^2}{2}\frac{d^2P}{d\delta^2}\Big|_{\delta=0}+\dots\,. \quad (17)$$

Prenons la moyenne de (17) pour l'ensemble (A) des points de l'espace réciproque qui ont une même valeur de A et qui sont contenus dans une région à l'intérieur de laquelle Φ et D varient peu:

$$\bar{P} = P|_{\delta=0}+\bar{\delta}\frac{dP}{d\delta}\Big|_{\delta=0}+\frac{\overline{\delta^2}}{2}\frac{d^2P}{d\delta^2}\Big|_{\delta=0}+\dots\,. \quad (18)$$

En developpant le calcul, on montre que tous les termes $\frac{d^nP}{d\delta^n}\Big|_{\delta=0}$ sont du même ordre de grandeur. δ est distribué suivant une loi normale: $\bar{\delta}=0$, $\overline{\delta^2}$ est de l'ordre de grandeur de $1/N$. Si N est grand, P (18) se réduit donc au premier terme. On peut donc écrire:

$$p(\Delta A)d(\Delta A)$$

$$= [\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}\exp\Big\{-\frac{[\Delta A-(D-1)A]^2}{\Phi(1-D^2)}\Big\}d(\Delta A)\,. \quad (19)$$

$p(\Delta A)d(\Delta A)$ représente la probabilité moyenne de trouver une valeur ΔA parmi les points de l'ensemble (A).

Structures non-centrosymétriques: composante imaginaire

$$B = \sum_{j=1}^{N}f_j\sin 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\,. \quad (20)$$

$$\Delta B = \sum_{j=1}^{N}f_j\,[\sin 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s})-\sin 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})]\,. \quad (21)$$

De la même manière que pour la partie réelle (13), on obtient:

$$\overline{\Delta B} = B(D-1)\,, \quad (22)$$

$$\overline{(\Delta B-\overline{\Delta B})^2} = \frac{1-D^2}{2}\Phi-\frac{\delta}{2}\,, \quad (23)$$

$$p(\Delta B)d(\Delta B)$$

$$= [\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}\exp\Big\{-\frac{[\Delta B-(D-1)B]^2}{\Phi(1-D^2)}\Big\}d(\Delta B)\,. \quad (24)$$

Structures non-centrosymétriques: loi de distribution de $\mathbf{\Delta F}$

$\mathbf{\Delta F}$ est un vecteur, défini par ses composantes ΔA et ΔB. Il est commode de le décomposer en une partie $(D-1)\mathbf{F}$ parallèle à $\mathbf{F}$, et un vecteur $\mathbf{V}=\mathbf{\Delta F}-(D-1)\mathbf{F}$ dont les composantes sont (Fig. 1):

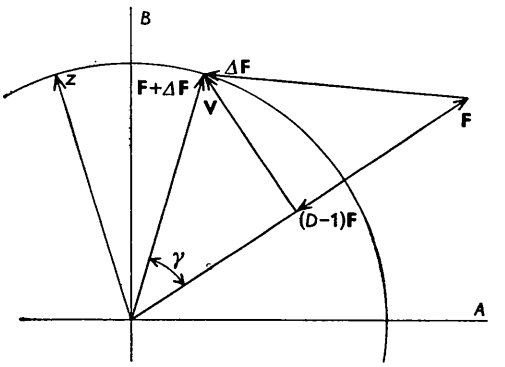

Fig. 1. Représentation schématique de l'espace A–B, avec les vecteurs $\mathbf{F}$, $\mathbf{\Delta F}$ et $\mathbf{V}$.

$$A_V = \Delta A-(D-1)A\,,$$
$$B_V = \Delta B-(D-1)B\,. \quad (25)$$

Les lois de distribution des composantes réelle et imaginaire de $\mathbf{V}$ sont:

$$p(A_V)dA_V = [\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}\exp\Big[-\frac{A_V^2}{\Phi(1-D^2)}\Big]dA_V\,, \quad (26)$$

$$p(B_V)dB_V = [\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}\exp\Big[-\frac{B_V^2}{\Phi(1-D^2)}\Big]dB_V\,. \quad (27)$$

La probabilité que A_V soit contenu entre A_V et

A_V+dA_V et que B_V soit contenu entre B_V et B_V+dB_V est donc:

$$p(A_V, B_V)dA_V dB_V$$
$$= [\pi\Phi(1-D^2)]^{-1} \exp\left[-\frac{A_V^2+B_V^2}{\Phi(1-D^2)}\right] dA_V dB_V\,, \quad (28)$$
$$|V| = (A_V^2+B_V^2)^{\frac{1}{2}}\,.$$

La probabilité que $|V|$ soit compris entre $|V|$ et $|V+dV|$ est identique à la probabilité que $\mathbf{V}$ soit contenu entre les circonférences de rayons $|V|$ et $|V+dV|$:

$$p(|V|)d(|V|) = \frac{2|V|}{\Phi(1-D^2)} \exp\left[-\frac{|V|^2}{\Phi(1-D^2)}\right] d(|V|)\,. \quad (29)$$

$\mathbf{\Delta F}$ est donc composé d'un vecteur $(D-1)\mathbf{F}$, parallèle à $\mathbf{F}$ et d'un vecteur $\mathbf{V}$, dont la loi de distribution statistique est indépendante de l'orientation dans le plan A, B et de la valeur de $\mathbf{F}$.

Structures centrosymétriques: loi de distribution de ΔF

$$F = 2\sum_{j=1}^{N} f_j \cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})\,. \quad (30)$$

$$\Delta F = 2\sum_{j=1}^{N} f_j\,[\cos 2\pi(\mathbf{r}_j+\mathbf{\Delta r}_j\times\mathbf{s}) - \cos 2\pi(\mathbf{r}_j\times\mathbf{s})]\,. \quad (31)$$

Les calculs sont identiques à ceux développés pour la composante réelle des facteurs de structure non-centrosymétriques. On obtient:

$$\overline{\Delta F} = F(D-1)\,, \quad (32)$$

$$\overline{(\Delta F-\overline{\Delta F})^2} = \Phi(1-D^2)+\delta\,, \quad (33)$$

$$p(\Delta F)d(\Delta F)$$
$$= [2\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{[\Delta F-(D-1)F]^2}{2\Phi(1-D^2)}\right\} d(\Delta F)\,. \quad (34)$$

Fonction $D(\mathbf{s})$

Nous avons défini

$$D(\mathbf{s}) = \overline{\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})} \quad (9)$$

valeur moyenne prise pour toutes les valeurs possibles de $\mathbf{\Delta r}$.

Si $p(\mathbf{\Delta r})dv_{\mathbf{\Delta r}}$ est la probabilité que l'extrémité de $\mathbf{\Delta r}$ soit contenue dans un élément de volume $dv_{\mathbf{\Delta r}}$

$$D(\mathbf{s}) = \int p(\mathbf{\Delta r}) \cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})dv_{\mathbf{\Delta r}}\,. \quad (35)$$

Nous avons supposé que $\mathcal{T}'$ est centrosymétrique. Dans ce cas $D(\mathbf{s})$ et $p(\mathbf{\Delta r})$ sont réciproques au sens de l'intégrale de Fourier, et on peut écrire

$$p(\mathbf{\Delta r}) = \int D(\mathbf{s}) \cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})dv_{\mathbf{s}}\,. \quad (36)$$

Fonctions R

Nous venons de montrer que $D(\mathbf{s})$ et $p(\mathbf{\Delta r})$ sont réciproques au sens de l'intégrale de Fourier: en conséquence, si l'on connaissait $D(\mathbf{s})$ dans tout l'espace réciproque on pourrait calculer $p(\mathbf{\Delta r})$.

Si l'on suppose que l'erreur de position des atomes est la seule cause du désaccord entre F_o et F_c on peut admettre:

$$\mathbf{F}_o \equiv \mathbf{F}\,,$$
$$\mathbf{F}_c \equiv \mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}\,.$$

On peut calculer alors une relation entre les $|F_o|$ et les $|F_c|$, qui soit une fonction de $D(\mathbf{s})$. Nous avons adopté:

$$R = \frac{\overline{||\mathbf{F}|-|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}||}}{\overline{|\mathbf{F}|}} \quad (37)$$

en raison de sa ressemblance avec le coefficient

$$R_1 = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F|_o} \quad (38)$$

dont l'usage comme critérium de la qualité des structures s'est généralisé parmi les cristallographes.

Nous allons calculer la fonction R dans un point $\mathbf{s}$ quelconque de l'espace réciproque, les moyennes étant étendues à toutes les valeurs possibles, et théoriques, de $\mathbf{F}$ et $\mathbf{\Delta F}$.

Nous appelons respectivement R' et R'' les fonctions R correspondant aux structures centrosymétriques et non-centrosymétriques: les deux cas seront traités séparément.

Structures centrosymétriques

$$R' = \frac{\overline{||F|-|F+\Delta F||}}{\overline{|F|}}\,. \quad (39)$$

Si $p(F)$ et $p(\Delta F)$ sont les lois de distribution de F et ΔF on a:

$$\overline{|F|} = 2\int_0^\infty Fp(F)dF\,, \quad (40)$$

$$\overline{||F+\Delta F|-|F||}$$
$$= 2\int_0^\infty p(F)\left\{\int_{-\infty}^{\infty} ||F|-|F+\Delta F||\,p(\Delta F)d(\Delta F)\right\} dF\,. \quad (41)$$

Les calculs sont développés en Appendice 1. On obtient:

$$R' = \sqrt{2(1-D)}+\sqrt{2(1+D)}-2\,. \quad (42)$$

R' est indépendant du nombre d'atomes et de leur nature: il est fonction seulement de $D(\mathbf{s})$ (avec la restriction que le nombre N d'atomes est grand, et qu'aucun atome n'est prépondérant). Le Tableau 1 donne les valeurs de R' en fonction de D.

Structures non-centrosymétriques

Nous avons montré que $\mathbf{\Delta F}$ est formé d'un vecteur $(D-1)\mathbf{F}$ et d'un vecteur $\mathbf{V}$, dont la loi de distribution statistique est normale et indépendante de l'orientation. La probabilité $p(z)dz$ que, pour un $\mathbf{F}$ donné,

$|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}|$ ait une valeur comprise entre z et $z+dz$, est égale à la probabilité totale que l'extrémité du vecteur $\mathbf{V}$ soit contenue entre les circonférences de rayons z et $z+dz$, dont le centre est à l'origine de $\mathbf{F}$ (voir Fig. 1).

Si γ est l'angle entre $\mathbf{F}$ et $\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}$

$$|V|^2 = |\mathbf{F}+(D-1)\mathbf{F}|^2+|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}|^2 -2|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}|.|\mathbf{F}+(D-1)\mathbf{F}|\cos\gamma\,, \quad (43)$$

$$p(|V|^2)dA_V dB_V = [\pi\Phi(1-D^2)]^{-1}\exp\left[-\frac{|V|^2}{\Phi(1-D^2)}\right]dA_V dB_V\,. \quad (28)$$

En remplaçant l'élément de surface $dA_V dB_V$ par

Tableau 1. *Les valeurs de R' et R'' en fonction de D*

D	R'	R''
0	0,828	0,586
0,100	0,826	0,583
0,200	0,815	0,576
0,300	0,798	0,563
0,400	0,770	0,544
0,500	0,733	0,516
0,550	0,711	0,500
0,600	0,685	0,479
0,650	0,657	0,458
0,700	0,620	0,434
0,750	0,580	0,404
0,800	0,532	0,369
0,820	0,511	0,353
0,840	0,486	0,336
0,860	0,460	0,318
0,880	0,432	0,297
0,900	0,399	0,273
0,910	0,381	0,261
0,920	0,361	0,246
0,930	0,340	0,231
0,940	0,317	0,213
0,950	0,293	0,195
0,960	0,263	0,175
0,970	0,232	0,152
0,980	0,190	0,124
0,990	0,137	0,089
0,995	0,100	0,064
1,000	0	0

$2\pi z.dz.d\gamma$ et en posant $|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}| = z$, $|\mathbf{F}| = t$ il vient:

$$p(|V|^2)2\pi z dz d\gamma = [\pi\Phi(1-D^2)]^{-1} \exp\left[-\frac{D^2t^2+z^2-2Dtz\cos\gamma}{\Phi(1-D^2)}\right]2\pi z dz.d\gamma\,, \quad (44)$$

$$p(z)dz = 2\pi z dz\frac{1}{\pi}\int_0^\pi p(|V|^2)d\gamma = \frac{2zdz}{\Phi(1-D^2)}\frac{1}{\pi}\int_0^\pi \exp\left[-\frac{D^2t^2+z^2-2Dtz\cos\gamma}{\Phi(1-D^2)}\right]d\gamma\,, \quad (45)$$

$$R'' = \frac{\overline{||\mathbf{F}|-|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}||}}{\overline{|\mathbf{F}|}} = \frac{1}{\overline{|\mathbf{F}|}}\int_0^\infty p(t)\left\{\int_0^\infty |z-t|p(z)dz\right\}dt\,. \quad (46)$$

Le calcul de R'' est développé en Appendice 2—R'' comme R' est fonction seulement de D. R'' ne peut pas être défini par une fonction mathématique simple de D: nous avons porté sur le tableau 1 les valeurs de R' et R'' en fonction de D.

Conclusion

R' et R'' sont fonction seulement de D. Pour $p(\mathbf{\Delta r})$ = constante (positions atomiques complètement fausses) D tend vers 0, R' vers $2\sqrt{2}-2$ et R'' vers $2-\sqrt{2}$: ces valeurs avaient été calculées par Wilson (1950). Si $\mathbf{\Delta r} = 0$, $D = 1$, $R' = R'' = 0$. R'' est toujours inférieur à R', pour une même valeur de D; le rapport R'/R'' ne varie pas beaucoup, ses valeurs extrêmes sont 1,571 pour $D = 1$, 1,414 pour $D = 0$. Ceci signifie que dans une structure centrosymétrique le désaccord entre les $|F_o|$ et les $|F_c|$ dû aux erreurs de position des atomes, est plus grand que dans les structures non-centrosymétriques, pour la même précision des coordonnées atomiques. Plusieurs cristallographes ont fait cette remarque, en comparant des résultats expérimentaux: Wilson, Phillips & Rogers (1950) en ont donné une justification qualitative.

Théoriquement, si on pouvait déterminer la valeur expérimentale de $R = \overline{||F_o|-|F_c||}-\overline{|F_o|}$ dans chaque petit domaine de l'espace réciproque, on obtiendrait la fonction $D(\mathbf{s})$ et on pourrait calculer $p(\mathbf{\Delta r})$ sans faire d'hypothèses sur sa forme, par une transformation de Fourier de $D(\mathbf{s})$.

En pratique, il est difficile de décrire la fonction $D(\mathbf{s})$ dans tout l'espace réciproque, car pour calculer les moyennes de $||F_o|-|F_c||$ il faut utiliser un nombre suffisamment grand de points du réseau réciproque; on obtient donc une seule valeur de D pour une région assez étendue de l'espace réciproque.

Au contraire, si on fait une certaine hypothèse sur la forme de la loi de distribution $p(\mathbf{\Delta r})$, on peut utiliser les valeurs de R obtenues expérimentalement pour la vérifier. Nous utiliserons ce procédé dans la section suivante. Nous supposerons que $p(\mathbf{\Delta r})$ est une loi normale, et nous calculerons les valeurs de R' et R'' dans ce cas particulier.

Cas particulier: $p(\mathbf{\Delta r})$ loi normale

Valeur de D

Nous avons défini

$$D(\mathbf{s}) = \int p(\mathbf{\Delta r})\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})dv_{\mathbf{\Delta r}}\,. \quad (35)$$

Si $p(\mathbf{\Delta r})$ est une loi normale, ayant une symétrie sphérique

$$p(\mathbf{\Delta r})dv_{\mathbf{\Delta r}} = K\exp\left(-\frac{|\Delta r|^2}{2\sigma^2}\right)dv_{\mathbf{\Delta r}}\,. \quad (47)$$

$D(\mathbf{s})$ est aussi une fonction de Gauss, indépendante de l'orientation:

$$D(\mathbf{s}) = \exp(-2\pi^2|s|^2\sigma|) \quad \text{(voir Appendice 3)}\,. \quad (48)$$

Dans l'Appendice 3 nous avons calculé la constante de normalisation K, et nous avons déterminé les valeurs de σ^2 en fonction de l'erreur moyenne $\overline{|\Delta r|}$.

On obtient, pour les cas de une, deux ou trois dimensions:

$$D_1 = \exp\left[-\pi^3|s|^2(\overline{|\Delta r|})^2\right], \tag{49}$$

$$D_2 = \exp\left[-4\pi|s|^2(\overline{|\Delta r|})^2\right], \tag{50}$$

$$D_3 = \exp\left[-\tfrac{1}{4}\pi^3|s|^2(\overline{|\Delta r|})^2\right]. \tag{51}$$

Pour des erreurs $\overline{|\Delta r|}$ très grandes, D_1, D_2 et D_3 tendent asymptotiquement vers 0. Pour $\overline{|\Delta r|} = 0$ ils sont 1.

Fonctions R' et R''

Les valeurs de R' et R'' en fonction de $\overline{|\Delta r|}\cdot|s|$ pour deux ou trois dimensions sont portées dans le Tableau 2.

Tableau 2. *Les valeurs de R' et R'' en fonction de $\overline{|\Delta r|}\cdot|s|$*

	3 dimensions		2 dimensions	
$\overline{|\Delta r|}\times|s|$	R'	R''	R'	R''
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,01	0,039	0,025	0,050	0,031
0,02	0,078	0,050	0,098	0,062
0,03	0,115	0,074	0,145	0,093
0,04	0,152	0,098	0,191	0,124
0,05	0,188	0,122	0,234	0,155
0,06	0,223	0,145	0,276	0,185
0,07	0,256	0,168	0,317	0,214
0,08	0,288	0,191	0,356	0,243
0,09	0,320	0,214	0,394	0,270
0,10	0,350	0,237	0,430	0,296
0,12	0,410	0,281	0,494	0,342
0,14	0,462	0,319	0,552	0,384
0,16	0,510	0,353	0,603	0,420
0,18	0,554	0,385	0,647	0,452
0,20	0,595	0,414	0,686	0,480
0,22	0,631	0,440	0,715	0,504
0,24	0,662	0,463	0,742	0,524
0,26	0,689	0,483	0,763	0,540
0,28	0,713	0,502	0,781	0,552
0,30	0,735	0,518	0,794	0,560
0,35	0,776	0,548	0,816	0,574
0,40	0,802	0,564	0,824	0,580
0,45	0,817	0,574	—	—
0,50	0,823	0,580	—	—
∞	0,828	0,586	0,828	0,586

Nous avons calculé $dR'/d|s|$ et $dR''/d|s|$ à l'origine de $|s|$ (Appendice 4). Ces valeurs sont intéressantes, car pour des petites valeurs de $\overline{|\Delta r|}\cdot|s|$, R' et R'' se confondent avec les tangentes à l'origine.

$$\left(\frac{dR'}{d|s|}\right)_0 = \sqrt{(2a)}\,, \tag{52}$$

$$\left(\frac{dR''}{d|s|}\right)_0 = \frac{2}{\pi}\sqrt{(2a)}\,, \tag{53}$$

où

$$\sqrt{a} = \begin{cases} \overline{|\Delta r|}\sqrt{(\pi^3)} \text{ (1 dimension)}. \\ \overline{|\Delta r|}\sqrt{(4\pi)} \text{ (2 dimensions)}. \\ \overline{|\Delta r|}\tfrac{1}{2}\sqrt{(\pi^3)} \text{(3 dimensions)}. \end{cases}$$

Utilisation pratique — exemples

Si notre hypothèse que les erreurs de position des atomes sont distribuées suivant la loi normale, indépendante de l'orientation (47) est vérifiée, la fonction empirique $\langle||F_o|-|F_c||\rangle/\langle|F_o|\rangle$ doit coïncider avec une seule courbe de la famille R (Fig. 2), pour toutes les valeurs de $|s|$. Dans ce cas on pourrait utiliser les courbes R pour obtenir $\overline{|\Delta r|}$, si les erreurs de position des atomes étaient la seule cause, ou au moins la cause

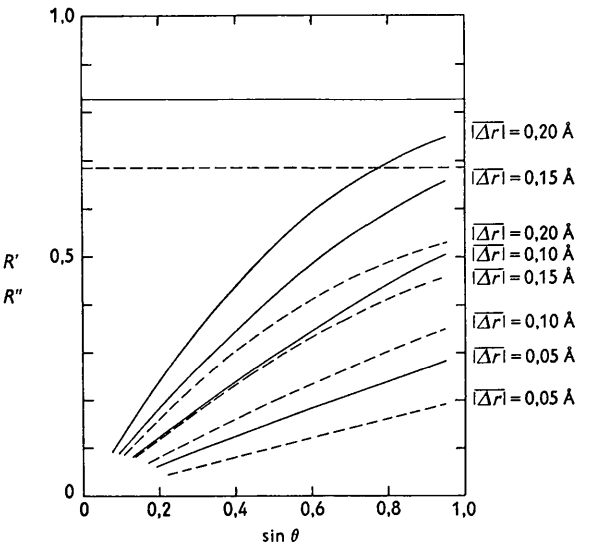

Fig. 2. Famille de courbes R' (trait continu) et R'' (trait interrompu) en fonction de sin $\theta(\lambda = 1{,}54$ Å) correspondant à un cas à deux dimensions. R' et R'' sont des fonctions du produit $\overline{|\Delta r|}.|s|$: les courbes restent donc les mêmes si $\overline{|\Delta r|}$ et $|s|$ sont interchangés.

prépondérante, de la différence entre $|F_o|$ et $|F_c|$.*

C'est ce que nous avons fait au cours de la détermination de la structure cristalline de l'acide nitrique à trois molécules d'eau (Luzzati, 1951).

Cette structure a été résolue en première approximation par l'analyse quantitative de la fonction de Patterson, calculée dans l'espace à trois dimensions: les coordonnées atomiques ainsi obtenues ont servi pour le calcul des facteurs de structure $F(hk0)$. Avec ces $|F_c|$et les $|F_o|$ nous avons calculé une série de valeurs $\langle||F_o|-|F_c||\rangle/\langle|F_o|\rangle$ pour des intervalles de sin θ

* Ceci est rarement le cas pour une structure achevée: en effet si on calcule R pour les valeurs de $\overline{|\Delta r|}$ habituellement admises (0,01–0,02 Å), on le trouve considérablement plus petit que les valeurs obtenues expérimentalement. Les courbes R, toutefois, peuvent toujours indiquer une limite supérieure de $\overline{|\Delta r|}$.

égaux à 0,10. Les points calculés sont portés sur la Fig. 3, où on a tracé la famille de courbes R correspondant à un cas à deux dimensions. On voit que

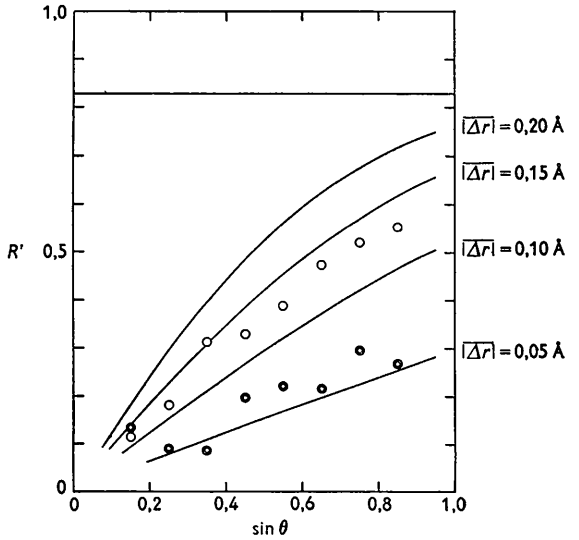

Fig. 3. Famille de courbes R' (sin θ), correspondant à un cas à deux dimensions, avec les points expérimentaux obtenus au cours de la détermination de la structure cristalline de $HNO_3.3H_2O$ (λ = 1,54 Å).

les points expérimentaux sont très bien alignés sur la courbe $\overline{|\Delta r|}$ = 0,12 Å: une fois la structure résolue on a pu vérifier que cette valeur est exacte. Avec les signes des $|F_c|$ correspondant à cette première approximation et les $|F_o|$ nous avons calculé une série de Fourier de la projection de la densité électronique: les atomes se sont trouvé légèrement déplacés, par rapport aux positions primitives. Avec ces nouvelles coordonnées nous avons calculé les $|F_c|$ et les valeurs de $\langle||F_o|-|F_c||\rangle/\langle|F_o|\rangle$, comme ci-dessus. Ces points sont indiqués par un double rond dans la Fig. 3. L'allure de ces points est moins régulière en raison de l'influence grandissante des autres causes d'écart entre $|F_o|$ et $|F_c|$. Ils se rangent néanmoins autour de la courbe $\overline{|\Delta r|}$=0,06 Å, qui est en effet l'erreur moyenne des positions atomiques.

Comparaison entre la fonction R et le coefficient

$$R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||\div\Sigma|F_o|$$

Il existe une différence importante entre R_1 et R. Le coefficient R_1 a une certaine valeur, et une seule, pour une structure donnée: R au contraire, est une fonction de $|s|$ car la loi de distribution de $|\Delta F|$, pour $\overline{|\Delta r|}$ donné, dépend de $|s|$.

$$R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||\div\Sigma|F_o| \,. \tag{38}$$

Les sommes sont ici étendues à tout l'espace réciproque. Si on admet que la seule cause d'écart entre les $|F_o|$ et les $|F_c|$ est l'erreur de position des atomes, on peut écrire (dans uns cas à deux dimensions):

$$R_1 = \frac{\int_0^{|s_{\max}|} 2\pi|s|\langle||F|-|F+\Delta F||\rangle d|s|}{\int_0^{|s_{\max}|}\langle|F|\rangle 2\pi|s|d|s|} = \frac{\int_0^{|s_{\max}|}|s|.R.\langle|F|\rangle d|s|}{\int_0^{|s_{\max}|}|s|\langle|F|\rangle d|s|} \,. \tag{54}$$

R_1 dépend donc du facteur de structure atomique, dont $\langle|F|\rangle$ est fonction, et de la limite $|s_{\max}|$ de la sphère d'Ewald.

Pour mettre en évidence l'importance de ces deux facteurs nous avons effectué le calcul de R_1 pour la projection à deux dimensions d'une structure hypothétique formée exclusivement d'atomes d'oxygène, et où l'erreur moyenne serait $\overline{|\Delta r|}$=0,05 Å (λ=1,54 Å):

pour f de Hartree (*Tables Internationales*) et $\sin\theta_{\max} = 1{,}0$ $\quad R_1 = 0{,}194$

pour f de Robertson (1935) et $\sin\theta_{\max} = 1{,}0$ $\quad R_1 = 0{,}169$

pour f de Robertson (1935) et $\sin\theta_{\max} = 0{,}8$ $\quad R_1 = 0{,}147$

pour f de Robertson (1935) et $\sin\theta_{\max} = 0{,}7$ $\quad R_1 = 0{,}136$

On voit que pour une même structure, et pour la même erreur moyenne $\overline{|\Delta r|}$, R_1 a des valeurs notablement différentes, selon la forme du facteur de structure atomique et la limite de la sphère d'Ewald. Au contraire, on obtient évidemment dans tous les cas la même courbe $R(|s|)$.

Il ne faut donc pas utiliser le coefficient R_1, ou n'importe quel autre de ceux proposés par Booth (1945) pour comparer la précision de deux structures différentes, si les deux conditions discutées ci-dessus ne sont pas identiques dans les deux cas. Les courbes R que nous venons de proposer, ou d'autres fonctions ayant une justification théorique, peuvent fournir un critérium rationnel sur la précision des paramètres obtenus, indépendamment d'autres facteurs. Insistons néanmoins sur le fait que R n'a de signification que si l'erreur de position des atomes est la cause prépondérante du désaccord entre $|F_o|$ et $|F_c|$. Il est donc nécessaire, lorsque les erreurs sont petites, de déterminer soigneusement au préalable les facteurs de structure atomiques, et de tenir compte des erreurs expérimentales des $|F_o|$.

Naturellement, *dans une même structure*, la diminution de R_1 entre deux approximations successives indique une amélioration des coordonnées atomiques: la critique ci-dessus n'affecte pas les méthodes basées sur la diminution systématique de ce coefficient (moindres carrés, descente rapide).

APPENDICE 1

Calcul de R'

$$\left.\begin{aligned} R' &= \frac{\overline{||F|-|F+\Delta F||}}{\overline{|F|}} \\ &= \frac{2\int_0^\infty p(F)\left\{\int_{-\infty}^\infty ||F|-|F+\Delta F||p(\Delta F)d(\Delta F)\right\}dF}{2\int_0^\infty Fp(F)dF}. \end{aligned}\right\} \begin{matrix}(39)\\(40)\\(41)\end{matrix}$$

L'intégration est décomposée en quatre parties:

$0 < \Delta F < \infty \qquad ||F|-|F+\Delta F||=\Delta F\,,$

$-F < \Delta F < 0 \qquad ||F|-|F+\Delta F||=-\Delta F\,,$

$-2F < \Delta F < -F \qquad ||F|-|F+\Delta F||=2F+\Delta F\,,$

$-\infty < \Delta F < -2F \qquad ||F|-|F+\Delta F||=-(2F+\Delta F)\,.$

$p(F)dF=(2\pi\Phi)^{-\frac{1}{2}}\exp(-\frac{1}{2}F^2/\Phi)dF$ (Wilson, 1949).

$$\overline{|F|} = \sqrt{(2\Phi/\pi)}\,.$$

$$p(\Delta F)d(\Delta F) =$$

$$[2\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{[\Delta F-(1-D)F]^2}{2\,\Phi(1-D^2)}\right\}d(\Delta F)\,. \quad (34)$$

On pose $\Delta F-(1-D)F = u$, et on intègre par parties. En utilisant l'intégrale:

$$\int_0^\infty \exp(-a^2x^2)dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$$

on obtient:

$$R' = \sqrt{[2(1+D)]}+\sqrt{[2(1-D)]}-2\,. \quad (42)$$

APPENDICE 2

Calcul de R''

$$R'' = \frac{\overline{||\mathbf{F}|-|\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}||}}{\overline{|\mathbf{F}|}} = \frac{\int_0^\infty p(t)\left\{\int_0^\infty |z-t|p(z)dz\right\}dt}{\int_0^\infty tp(t)dt}. \quad (46)$$

$$t = |\mathbf{F}|\,.$$

$$z = |\mathbf{F}+\mathbf{\Delta F}|\,.$$

$$p(t)dt = \frac{2t}{\Phi}\exp\left(-\frac{t^2}{\Phi}\right)dt \qquad \text{(Wilson, 1949).}$$

$$p(z)dz =$$

$$\frac{2zdz}{\Phi(1-D^2)}\frac{1}{\pi}\int_0^\pi \exp\left[-\frac{D^2t^2+z^2-2Dtz\cos\gamma}{\Phi(1-D^2)}\right]d\gamma\,. \quad (45)$$

$$R'' = \frac{4}{\Phi(1-D^2)}\frac{1}{\overline{|\mathbf{F}|}}\frac{1}{\pi}\int_0^\pi M d\gamma\,. \qquad \overline{|\mathbf{F}|} = \tfrac{1}{2}\sqrt{(\pi\Phi)}\,.$$

$$M = \int_0^\infty\left[\int_0^t + \int_\infty^t\right]$$

$$\times\left[(t-z)zt\exp\left(-\frac{D^2t^2+z^2-2Dtz\cos\gamma}{\Phi(1-D^2)}-\frac{t^2}{\Phi}\right)dz\right]dt\,.$$

En écrivant $D^2t^2+z^2-2Dtz\cos\gamma=(z-Dt\cos\gamma)^2+D^2t^2-D^2t^2\cos^2\gamma$ et en posant $z-Dt\cos\gamma=u$, il vient:

$$M = \int_0^\infty\left[\int_{-Dt\cos\gamma}^{t(1-D\cos\gamma)} + \int_\infty^{t(1-D\cos\gamma)}\right]$$

$$\times\left[Q\exp\left(-\frac{u^2}{\Phi(1-D^2)}\right)du\right]t\exp\left(-t^2\frac{1-D^2\cos^2\gamma}{\Phi(1-D^2)}\right)dt,$$

où

$$Q = -u^2+tu(1-2D\cos\gamma)+t^2D\cos\gamma(1-D\cos\gamma)\,.$$

On intègre M par parties. En utilisant l'intégrale

$$\int_0^\infty x^2\exp(-ax^2)dx = \tfrac{1}{4}\sqrt{\pi}\,.a^{-\frac{3}{2}}$$

on obtient:

$$M = \frac{\sqrt{\pi}}{8}[\Phi(1-D^2)]^{\frac{5}{2}}\left\{\frac{2}{(1+D\cos\gamma)^2}\right.$$

$$\left.+4\frac{3D\cos\gamma-1}{(1+D\cos\gamma)^2}(2-2D\cos\gamma)^{-\frac{3}{2}}\right\}$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{8}[\Phi(1-D^2)]^{\frac{5}{2}}T\,.$$

$$R'' = (1-D^2)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\pi}\int_0^\pi T d\gamma\,.$$

L'intégrale $\int_0^\pi T d\gamma$ a été calculée en décomposant T en une ligne polygonale.

APPENDICE 3

Calcul de K

$$p(\mathbf{\Delta r})dv_{\mathbf{\Delta r}} = K\exp\left(-\frac{|\Delta r|^2}{2\sigma^2}\right)dv_{\mathbf{\Delta r}}\,.$$

On calcule K en utilisant la condition

$$\int p(\mathbf{\Delta r})dv_{\mathbf{\Delta r}} = 1\,.$$

On obtient, pour une, deux ou trois dimensions:

$$K_1 = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}},\quad K_2 = (2\pi\sigma^2)^{-1},\quad K_3 = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{3}{2}}\,.$$

Calcul de $D(\mathbf{s})$

$$D(\mathbf{s}) = \int p(\mathbf{\Delta r})\cos 2\pi(\mathbf{\Delta r}\times\mathbf{s})dv_{\mathbf{\Delta r}}\,.$$

Si h, k, l et $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ sont les composantes orthogonales de $\mathbf{s}$ et de $\mathbf{\Delta r}$ on a:

$$D_3(\mathbf{s}) = 8(2\pi\sigma^2)^{-\frac{3}{2}} \iiint_0^\infty \exp\left(-\frac{\Delta x^2+\Delta y^2+\Delta z^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\times \cos(2\pi h\Delta x)\cos(2\pi k\Delta y)\cos(2\pi l\Delta z)d(\Delta x)d(\Delta y)d(\Delta z)$$

$$= \prod_{u=h,k,l} \left\{2(2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right)\cos 2\pi tu \,.\, dt\right\}.$$

En utilisant l'intégrale connue:

$$\int_0^\infty \exp(-a^2x^2)\cos bx\, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}\exp\left(-\frac{b^2}{4a^2}\right)$$

on obtient:

$$D_3(\mathbf{s}) = \exp(-2\pi^2|s|^2\sigma^2)\,.$$

De la même manière on calcule $D_1(\mathbf{s})$ et $D_2(\mathbf{s})$.

Calcul de $\overline{|\Delta\mathbf{r}|}$

$$\overline{|\Delta r|}_1 = 2K_1\int_0^\infty |\Delta r| \exp\left(-\frac{|\Delta r|^2}{2\sigma^2}\right)d(\Delta r) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\overline{|\Delta r|}_2 = K_2\int_0^\infty 2\pi|\Delta r|^2\cdot\exp\left(-\frac{|\Delta r|^2}{2\sigma^2}\right)d|\Delta r| = \left(\frac{\pi\sigma^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\overline{|\Delta r|}_3 = K_3\int_0^\infty 4\pi|\Delta r|^3 \exp\left(-\frac{|\Delta r|^2}{2\sigma^2}\right)d|\Delta r| = \left(\frac{8\sigma^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On utilise dans ces calculs l'intégrale connue:

$$\int_0^\infty x^2\exp(-ax^2)dx = \tfrac{1}{4}\sqrt{\pi}\,.\,a^{-\frac{3}{2}}\,.$$

APPENDICE 4

Calcul de $\left(\frac{dR''}{d|s|}\right)_{D=1}$

Pour $D \to 1$, $\mathbf{V}$ est très petit, et $\gamma = 0$ (Fig. 1). Dans ce cas $\mathbf{\Delta F}$ coïncide avec la composante de $\mathbf{V}$ parallèle à $\mathbf{F}$.

$$p(\Delta F)d(\Delta F)$$

$$= [\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{[\Delta F-F(D-1)]^2}{\Phi(1-D^2)}\right\}d(\Delta F)\,.$$

$$p(F)dF = \frac{2}{\Phi}F\exp\left(-\frac{F^2}{\Phi}\right)dF\,.$$

$$R'' = \frac{\overline{|\,|F|-|F+\Delta F|\,|}}{\overline{|F|}}$$

$$= \frac{2}{\overline{|F|}}\int_0^\infty \Delta F\left\{\int_0^\infty p(\Delta F)p(F)dF\right\}d(\Delta F)\,.$$

$$\overline{|F|} = \tfrac{1}{2}\sqrt{(\pi\Phi)} \qquad \text{(Wilson, 1949).}$$

$$p(\Delta F)p(F) = \frac{2F}{\Phi}[\pi\Phi(1-D^2)]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\exp\left\{-\frac{[F\sqrt{[2-2D]}+\Delta F\sqrt{[\frac{1}{2}(1-D)]}]^2}{\Phi(1-D^2)} - (\Delta F)^2\frac{\frac{1}{2}(1+D)}{\Phi(1-D^2)}\right\}.$$

En posant $F\sqrt{[2-2D]}+\Delta F\sqrt{[\frac{1}{2}(1-D)]} = u$, et en intégrant par parties on obtient:

$$R'' = \frac{1}{\pi}(1+D)^{\frac{3}{2}}(1-D)^{\frac{1}{2}} + \frac{\sqrt{2}}{2}(1-D)$$

$$+ \frac{8\sqrt{2}}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{n+1}{2n+1}(1+D)^{-(n+\frac{1}{2})}(1-D)^{n+\frac{3}{2}}.$$

$$\left(\frac{dR''}{d|s|}\right)_{|s|=0} = \left(\frac{dR''}{dD}\right)_{D=1}\left(\frac{dD}{d|s|}\right)_{|s|=0}$$

$$D = 1-a|s|^2+b|s|^4+\ldots.$$

$$\left(\frac{dR''}{d|s|}\right)_{D=1} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\sqrt{a}\,. \qquad (58)$$

Bibliographie

Booth, A. D. (1945). *Phil. Mag.* (7), **36**, 609.

Cramer, H. (1946). *Mathematical Methods of Statistics.* Princeton: University Press.

Luzzati, V. (1951). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 1428.

Phillips, D. C., Rogers, D. & Wilson, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 398.

Robertson, J. M. (1935). *Proc. Roy. Soc.* A, **150**, 106.

Wilson, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

Wilson, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 397.