

T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

le DIPLOME de DOCTEUR de 3ème CYCLE

en Mathématiques Appliquées

par

Gérard BASSI

" AFFINEMENT DES STRUCTURES CRISTALLINES "

Soutenu le 15 Mars 1966
devant la Commission d'Examen

MM. KUNTZMANN Président

BERTAUT
GASTINEL
LAURENT } Examineurs

TRAVAUX DU LABORATOIRE DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE
DU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE

T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

le DIPLOME de DOCTEUR de 3ème CYCLE

en Mathématiques Appliquées

par

Gérard BASSI

" AFFINEMENT DES STRUCTURES CRISTALLINES "

Soutenu le 15 Mars 1966
devant la Commission d'Examen

MM. KUNTZMANN Président

BERTAUT

CASTINEL

LAURENT

} Examineurs

TRAVAUX DU LABORATOIRE DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE
DU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES

MM. FORTRAT P.
MORET L.

DOYEN

M. WEIL L.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Magnétisme et Physique du Solide
HEILMANN R.	Chimie Organique
KRAVTCHENKO J.	Mécanique rationnelle
CHABAUTY	Calcul différentiel et intégral
PARDE	Potamologie
BENOIT	Radioélectricité
CHENE	Chimie papetière
BESSON	Electrochimie
WEIL	Thermodynamique
FELICI	Electrostatique
KUNTZMANN	Mathématiques Appliquées
BARBIER R.	Géologie Appliquée
SANTON	Mécanique des fluides
OZENDA	Botanique
FALLOT	Physique industrielle
GALVANI	Mathématiques
MOUSSA	Chimie nucléaire
TRAYNARD	Chimie
SOUTIF	Physique
CRAYA	Hydrodynamique
REULOS	Théorie des champs
AYANT	Physique approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Mlle LUTZ	Mathématiques
MM. BLAMBERT	Mathématiques
BOUCHEZ	Physique nucléaire
LLIBOUTRY	Géophysique
MICHEL	Géologie
BONNIER	Electrochimie
DESSAUX	Physiologie animale
PILLET	Electrotechnique
DEBELMAS	Géologie
GERBER	Mathématiques
PAUTHENET	Electrotechnique
VAUQUOIS	Mathématiques Appliquées
BUYLE-BODIN	Electronique
KOSZUL	Mathématiques
SILBER	Mécanique des fluides
DREYFUS	Thermodynamique
VAILLANT	Zoologie
MOUSSIEGT	Electronique
BARBIER J.C.	Physique
KLEIN	Mathématiques

MM. ARNAUD	Chimie
SENGEL	Zoologie
BARJON	Physique Nucléaire
BARNOUD	Bio-Synthèse de la cellulose

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme KOFLER	Botanique
MM. GIRAUD	Géologie
GIDON	Géologie et minéralogie
PERRET	Servomécanismes
Mme BARBIER	Electrochimie
Mme SOUTIF	Physique
MM. COHEN	Electrotechnique
BRISSONNEAU	Physique
DEPASSEL	Mécanique
GASTINEL	Mathématiques Appliquées
LACAZE	Thermodynamique
GLENAT	Chimie
DUCROS	Minéralogie et cristallographie
ANGLES d'AURIAC	Mécanique des fluides
DEGRANGE	Zoologie
BARRA	Mathématiques Appliquées
COUMES	Electronique
GAGNAIRE	Chimie papetière
PERRIAUX	Géologie
RASSAT	Chimie systématique
ROBERT	Chimie papetière
PEBAY-PEROULA	Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. WAGNER	Botanique
NAPP-ZINN	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BIAREZ	Mécanique physique
DODU	Mécanique des fluides
HACQUES	Calcul numérique
LANCIA	Physique automatique
Mme KAHANE	Physique
MM. POLOUJADOFF	Electrotechnique
DEPOMMIER	Physique nucléaire
DEPORTES	Chimie
Mme BOUCHE	Mathématiques
MM. DOLIQUE	Electronique
SARROT-REYNAULD	Géologie
CAUQUIS	Chimie générale
BONNET	Physique expérimentale
Mme BONNIER	Chimie
MM. KAHANE	Physique générale
COLOBERT	Physiologie animale
PAYAN	Mathématiques
BRIERE	Physique expérimentale
VALENTIN	Physique générale
LAJZEROWICZ	Physique générale
DESRE	Métallurgie
BONNETAIN	Chimie minérale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES : M. RADELLI Géologie

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur NEEL, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour avoir bien voulu m'autoriser à préparer cette thèse dans le cadre de mes activités du laboratoire de Diffraction Neutronique.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur le Professeur BERTAUT qui m'a accordé sa confiance pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur KUNTZMANN, Directeur de l'Institut des Mathématiques Appliquées, ainsi que Messieurs les Professeurs GASTINEL et LAURENT d'avoir toujours bien voulu m'honorer de leurs précieux conseils et d'avoir accepté de siéger en qualité de Président et d'Examineurs de cette thèse.

TABLE des MATIERES

I - INTRODUCTION

II - AFFINEMENT

1. Intensités de diffraction
2. Méthode des moindres carrés

III - LE PROGRAMME

1. Préparation
 - 1.1. Contrôle de validité des données
 - 1.2. Calculs préliminaires
 - 1.3. Normalisation
2. Représentation du groupe d'espace en Algol
3. Exécution
 - 3.1. Taille du problème
 - 3.2. Vibrations thermiques
 - 3.3. Calcul des matrices des équations normales
 - 3.3.1. Initialisation
 - 3.3.2. Intensités
 - 3.3.3. Dérivées
 - 3.4. Résolution du système
 - 3.5. Fin de cycle
 - 3.6. Distances interatomiques
 - 3.7. Fin d'exploitation

IV - LIMITATIONS

1. Groupes d'espace
2. Emploi
3. Machines

V - EXTENSIONS

1. Traitement simultané des observations aux Rayons X et aux neutrons
2. Affinement du pouvoir diffusant aux neutrons
3. Diffusion anormale

VI - EXEMPLES D'APPLICATIONS

I - INTRODUCTION

L'un des buts fondamentaux de la cristallographie est de déterminer, avec le maximum de précision, l'ordre existant à l'intérieur des substances cristallines. Cet ordre est de deux natures et correspond à deux aspects de l'organisation régulière de la matière :

- . d'une part, le réseau
- . d'autre part, le motif.

Le motif se définit comme étant l'édifice atomique qui se répète régulièrement dans l'espace. Pour le décrire, il faut donc connaître la nature des atomes, ou ions, qui le composent (c'est le rôle de l'analyse chimique), et la façon dont ces atomes sont liés les uns aux autres. Ceux-ci sont soumis à des opérateurs de symétrie en nombre finis, donnant naissance à 230 combinaisons possibles : ce sont les 230 groupes d'espace [1].

Le réseau, lui, représente la façon dont le motif se répète dans l'espace. Ce sont les 14 réseaux de BRAVAIS. Le réseau conditionne l'existence ou la non-existence d'une possibilité de diffraction d'un rayonnement incident dans une direction de l'espace par le moyen de la loi de BRAGG (cf. figure 1).

$$\boxed{n \lambda = 2 d \sin \theta} \quad (1)$$

n : nombre entier $\neq 0$

λ : longueur d'onde du rayonnement incident

- d : distance inter-réticulaire séparant les plans d'une même famille définie par ses indices de MILLER h, k, l (cf. III - 3.2)
- θ : angle de BRAGG.

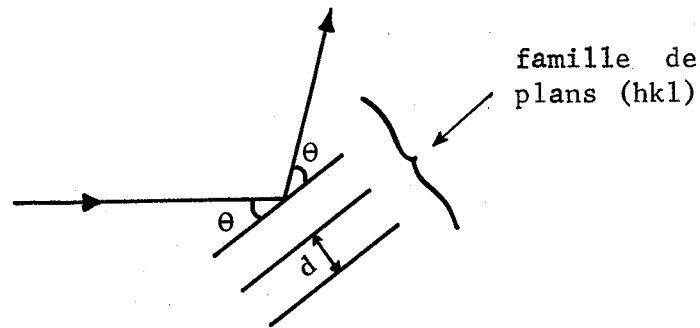


Figure 1

On voit ainsi que pour une longueur d'onde donnée la "réflexion sélective" ou "diffraction" ne peut apparaître que pour certaines directions de l'espace correspondant aux diverses familles de plans réticulaires notées (hkl) .

Si on dispose d'un monocristal, on réalise successivement toutes ces conditions en faisant tourner ce cristal autour d'un de ses axes de symétrie. D'où les nombreuses techniques telles que "cristal tournant" - "cristal oscillant" - "Weissenberg" - etc... [2].

Par contre, si on ne dispose que d'un échantillon pulvérulent (les monocristaux, qui doivent d'ailleurs être non maclés, sont en général assez difficiles à obtenir et de plus, leurs formes irrégulières sont telles qu'il est parfois impossible de calculer l'effet d'absorption) on fait appel à la technique du "diagramme de poudre" qui permet d'obtenir un cliché, soit par enregistrement photographique (rayons X), soit par comptage de particules (neutrons et rayons X). Dans ce cas, on obtient un diagramme du genre de celui de la figure 2 [4][5].

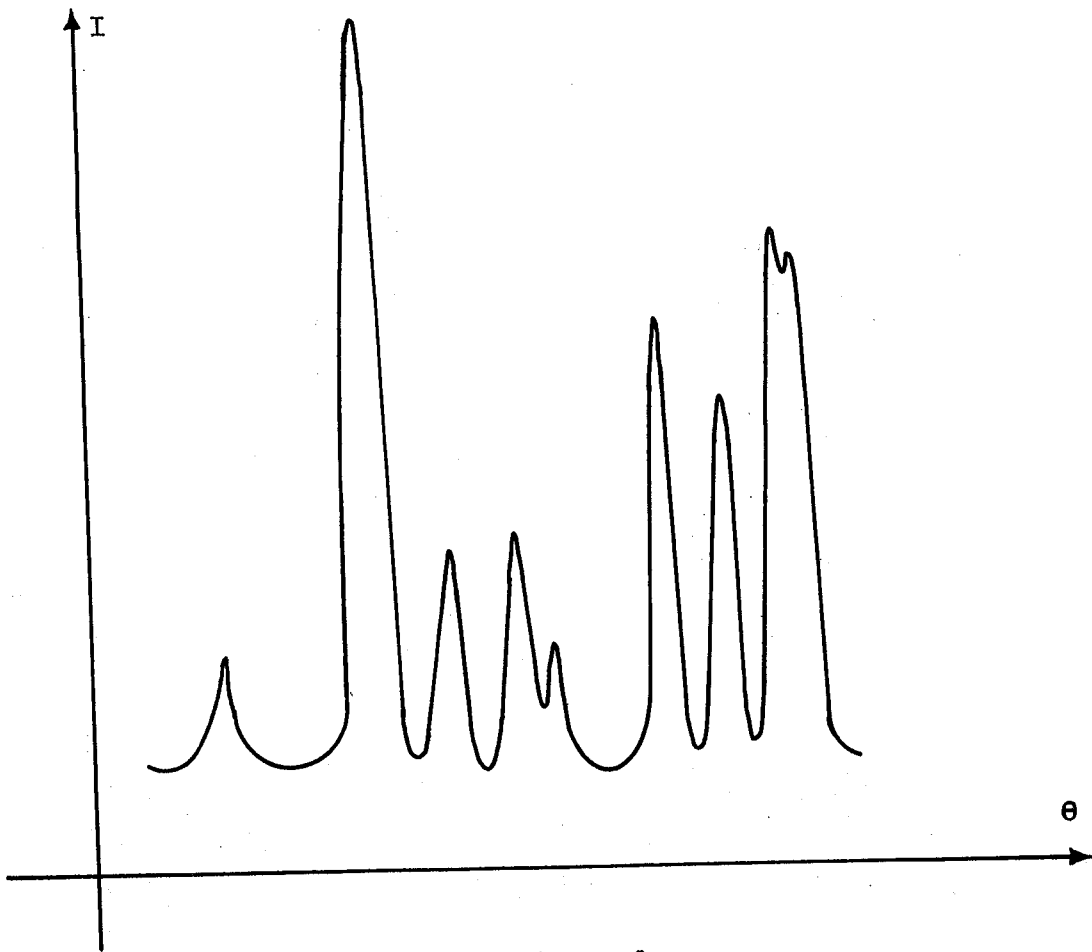


Figure 2

Les positions des raies se trouvent aux angles de BRAGG θ pour lesquels la formule (1) est vérifiée.

Les techniques permettant de passer de la liste des positions de BRAGG au réseau et à la maille (dimensions du motif) ne sont pas en cause ici.

Par contre, le motif détermine, non plus la position de la raie, mais son intensité et le problème fondamental de l'affinement consiste à préciser les éléments du motif en fonction des intensités effectivement observées. Les techniques de recherche du motif ne seront

pas exposées, quoique programmées en grande partie (séries et sections de PATTERSON et de FOURIER). Nous supposons, dans la suite, qu'un modèle du motif a été imaginé et que ce modèle permet effectivement une bonne représentation de la réalité physique. L'"affinement" de la structure consiste à déterminer les positions atomiques et les différents facteurs physiques intervenant (en particulier, l'agitation thermique) de façon à expliquer, non plus grossièrement mais avec précision, le phénomène de diffraction observé.

II - AFFINEMENT

1. - Intensités de diffraction

Soit $\rho(x)$ la distribution de la densité électronique dans l'espace - c'est une distribution périodique tridimensionnelle de période égale à la maille - et soit $\rho_0(x)$ sa valeur dans la maille. On sait que $\rho_0(x)$ n'est pas une distribution associée à une fonction continue puisque la matière n'est pas uniformément répartie. Dans ces conditions, on fait l'hypothèse simplificatrice suivante (structure ponctualisée) :

les atomes sont des points au sens de la géométrie et ils diffractent comme f_i électrons posés aux points A_i , extrémités des vecteurs \vec{r}_i .

Donc : si $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ représente la distribution de Dirac en \vec{r}_i , on peut écrire :

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^p f_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2)$$

p : nombre d'atomes dans la maille.

Or, on démontre que l'amplitude diffusée par une maille dans la direction \vec{R} est égale au facteur de structure de cette maille $F_0(\vec{R})$, transformée de Fourier de la densité électronique dans la maille $\rho_0(\vec{r})$:

$$F_0(\vec{R}) = \text{TF } \rho_0(\vec{r})$$

$$\text{donc } F_0(\vec{R}) = \sum_{j=1}^P f_j \exp 2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{R} \quad (3)$$

où p est le nombre total d'atomes dans la maille,

et dans tout l'espace l'amplitude diffusée sera :

$$F(\vec{R}) = \text{TF } \rho(\vec{r})$$

Si $(h \ k \ l)$ sont les indices de MILLER, coordonnées du vecteur \vec{R} dans le réseau réciproque :

$$F(X,Y,Z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_0(h \ k \ l) \delta(X-h) \delta(Y-k) \delta(Z-l) \quad (4)$$

En conséquence, l'amplitude diffusée est nulle partout, sauf aux noeuds du réseau réciproque où elle est proportionnelle au facteur de structure de la maille - le cristal étant supposé infini.

Le facteur de structure de la maille (3) s'écrit encore :

$$F_0(h \ k \ l) = \sum_j^P f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5)$$

- f_j pouvoir diffusant de l'atome n° j qui serait égal au nombre d'électrons de l'atome j s'il était réellement ponctuel
- $x_j \ y_j \ z_j$ coordonnées cristallographiques de l'atome j
- $h \ k \ l$ indices des noeuds du réseau réciproque.

Dorénavant, on ne parlera plus que du facteur de structure F , étant bien entendu qu'il s'agit du facteur de structure de la maille défini par la formule (5).

En fait, on n'observe jamais directement une amplitude mais une intensité I proportionnelle au carré de cette amplitude :

$$I = K |F|^2 = K (A^2 + B^2) \quad (6)$$

où A et B sont les parties réelle et imaginaire du facteur de structure.

De plus, selon les systèmes, certains indices sont équivalents et l'intensité peut s'écrire :

$$I = kp |F|^2 \quad (7)$$

en regroupant les facteurs de structure égaux observés simultanément. p est appelé multiplicité (cf. III - 1.2).

Dans le cas d'un motif centrosymétrique, la partie imaginaire de F disparaît et on peut écrire :

$$I = kp F^2 \quad (8)$$

Le pouvoir diffusant f_j est une fonction décroissante de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et présente un maximum pour $\theta = 0$ égal au nombre Z_j d'électrons présents au "point" (X_j, Y_j, Z_j).

En ce qui concerne les neutrons, le phénomène de diffraction fait intervenir le noyau, et non plus les électrons périphériques (du moins en ce qui concerne la diffraction non magnétique) et, dans ce cas, pour un élément donné, le pouvoir diffusant est une constante d'ailleurs du même ordre de grandeur pour tous les éléments.

Les atomes, ou ions, du motif sont évidemment soumis aux opérations de symétrie du groupe d'espace. On peut donc les regrouper en catégories chimiques d'atomes équivalents dont il suffit de connaître les coordonnées de l'un d'entre eux pour les retrouver tous. C'est ce que nous appellerons désormais un "site indépendant".

Soit :

j : le numéro du site (de 1 à n)

k : le numéro d'un atome dans un site (de 1 à p_j)

le facteur de structure s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \sum_{k=1}^{p_j} \exp 2\pi i (hx_{jk} + ky_{jk} + lz_{jk}) \quad (9)$$

Les listes de coordonnées, permettant de retrouver tous les points équivalents à partir de l'un d'entre eux, sont tabulées pour chaque groupe d'espace [1]. C'est ce que nous appellerons un "site cristallographique" et les inconnues sont les coordonnées (X_{j0}, Y_{j0}, Z_{j0}) du point qui permet de retrouver tous ceux du site.

L'hypothèse simplificatrice, selon laquelle les atomes sont ponctuels, conduit à des modèles en général assez vraisemblables en ce qui concerne les coordonnées atomiques. Cependant, on ne peut oublier que les atomes sont soumis à une agitation d'origine thermique. Il convient alors de considérer les coordonnées précédentes comme étant celles d'une position moyenne [6]. Ce phénomène se traduit par un affaiblissement du pouvoir diffusant f_j qui doit alors être remplacé par :

$$f'_j = f_j \exp \left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (10)$$

Cette formule nous montre que l'effet est d'autant plus important que l'angle θ est plus grand. T_j est appelé coefficient de

température isotrope, il est caractéristique de la nature chimique de l'atome, de son environnement et de la température du cristal.

Le facteur de structure F doit alors s'écrire :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_k \exp 2\pi i (hx_{jk} + ky_{jk} + lz_{jk}) \quad (11)$$

La formulè (10) ne serait rigoureusement valable que si les atomes étaient libres de vibrer uniformément dans toutes les directions de l'espace (d'où le nom de "vibration isotrope"). Mais, ils sont liés à leurs voisins et, dans certains cas, on voit apparaître des directions de vibrations privilégiées. Il convient donc de remplacer la sphère initiale par un ellipsoïde de vibration, d'où l'introduction de six coefficients B_{jk}^{mn} dits "anisotropes". Ces ellipsoïdes sont évidemment soumis aux éléments de symétrie du groupe et il convient d'écrire le facteur de structure sous la forme :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_k \exp - (B_{jk}^{11} h^2 + B_{jk}^{22} k^2 + B_{jk}^{33} l^2 + 2(B_{jk}^{12} hk + B_{jk}^{23} kl + B_{jk}^{13} hl)) \exp 2\pi i (hx_{jk} + ky_{jk} + lz_{jk}) \quad (12)$$

dans laquelle :

- les B_{jk}^{mn} sont déduits de ceux de la position de départ $B_{j_0}^{mn}$ dans le site cristallographique par les règles de LEVY [7],
- les B_{jk}^{mn} sont tous nuls si $T_i \neq 0$ et réciproquement (cf. CRUICKSHANK [8]).

En définitive [9] le problème de l'affinement des structures consiste à appliquer la méthode des moindres carrés, à partir des intensités observées, aux différents paramètres qui sont :

- le coefficient de normalisation K,
- les coordonnées $(x_{j_0}, y_{j_0}, z_{j_0})$ de chaque atome de départ des sites chimiques présents,
- éventuellement : - les coefficients de température T_j
- ou les $B_{j_0}^{mn}$.

2. - Méthode des moindres carrés [10]

a/ Rappel de la méthode

Soit une fonction $f(X, Y, Z, \dots; a, b, c, \dots)$ de k paramètres inconnus (X, Y, Z, \dots) et des variables (a, b, c, \dots) , pour laquelle on effectue des observations L_i correspondant aux valeurs (a_i, b_i, c_i, \dots) des variables.

$$\text{Posons } f(X, Y, Z, \dots, a_i, b_i, c_i, \dots) = f_i$$

On se propose de trouver les valeurs des paramètres X, Y, Z , pour lesquels l'expression :

$$\Phi(X, Y, Z, \dots) = \sum_{i=1}^n (L_i - f_i)^2 \quad (13)$$

est minimum.

Si les fonctions de X, Y, Z , $f_i(X, Y, Z, \dots)$ possèdent des dérivées premières calculables, le minimum de Φ pourra être atteint pour un ensemble de valeurs des paramètres inconnus, telles que les dérivées $\frac{\partial \Phi}{\partial X}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial Y}$, ... soient toutes nulles simultanément.

On obtient ainsi un système de k équations à k inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=1}^n (L_i - f_i) \frac{\partial f_i}{\partial X} = 0 \\ \sum_{j=1}^n (L_i - f_i) \frac{\partial f_i}{\partial Y} = 0 \\ \dots \dots \dots \end{array} \right. \quad (14)$$

En général on ne sait pas résoudre ce système. Le cas favorable est celui où toutes les fonctions f_i sont linéaires, car on sait calculer les valeurs numériques des dérivées et le système (14) est linéaire en X, Y, Z etc...

Dans le cas de la cristallographie, les fonctions f_i les plus simples (affinement sur facteur de structure centrosymétrique) se présentent sous la forme d'une série dont chaque terme est le produit d'une ligne trigonométrique par une exponentielle.

Il est donc nécessaire de restreindre la généralité de la méthode, en supposant que l'on connaisse les valeurs (x_0, y_0, z_0, \dots) des inconnues (X, Y, Z, \dots) suffisamment approchées pour pouvoir approximer les fonctions f_i suivant un développement en série au premier ordre autour du point (x_0, y_0, z_0, \dots) .

$$f_i(X, Y, Z, \dots) = f_i(x_0, y_0, z_0, \dots) + x \frac{\partial f_i(x_0, y_0, z_0, \dots)}{\partial X} + y \frac{\partial f_i(x_0, y_0, z_0, \dots)}{\partial Y} + z \frac{\partial f_i(x_0, y_0, z_0, \dots)}{\partial Z} + \dots \quad (15)$$

Dans ce cas, le système (14) devient un système linéaire en (x_0, y_0, z_0, \dots) , appelé système des équations normales.

Si on appelle a_i, b_i, \dots les dérivées $\frac{\partial f_i}{\partial X}, \frac{\partial f_i}{\partial Y}, \dots$ et l_i les différences $L_i - f_i$, le système s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} x \sum a_i^2 + y \sum a_i b_i + z \sum a_i c_i + \dots = \sum a_i l_i \\ x \sum a_i b_i + y \sum b_i^2 + z \sum b_i c_i + \dots = \sum b_i l_i \\ x \sum c_i a_i + y \sum b_i c_i + z \sum c_i^2 + \dots = \sum c_i l_i \\ \dots \\ i = 1, \dots, n \end{array} \right. \quad (16)$$

Les sommations s'étendent à toutes les observations. On écrira en notation matricielle :

$$A X = B \quad (17)$$

Dans le cas où les observations sont d'inégale précision (ce qui est le cas en cristallographie), on introduit le poids p_i inversement proportionnel à la variance des mesures. Cette variance est d'ailleurs pratiquement impossible à évaluer, sauf dans le cas des comptages de neutrons. On est alors conduit à des équations de la même forme que (16) dans lesquelles chaque terme de chaque somme est "pondéré" par le poids de l'observation correspondante.

Soit C la matrice inverse de A dans l'équation (17). La méthode conduit à trouver pour variances des paramètres $x, y, z \dots$ les quantités telles que :

$$\sigma^2(x) = \frac{C_{11} \sum p_i \epsilon_i^2}{m - n} \quad (18)$$

$$\sigma^2(y) = \frac{C_{22} \sum p_i \epsilon_i^2}{m - n}$$

etc...

- C_{ii} est le terme diagonal de C pour le $i^{\text{ème}}$ paramètre,
- n le nombre de paramètres,
- m le nombre d'observations,
- $\epsilon_i = L_i - f_i$.

De la même façon, la covariance des deux paramètres x et y est :

$$\sigma^2(xy) = \frac{C_{12} \sum p_i \epsilon_i^2}{m-n} \quad (19)$$

d'où le coefficient de corrélation :

$$r(xy) = \frac{\sigma^2(xy)}{\sigma(x) \sigma(y)} \quad (20)$$

$$r(xy) = \frac{C_{12}}{\sqrt{C_{11} C_{22}}} \quad (21)$$

Plus généralement, le coefficient de corrélation entre le $i^{\text{ième}}$ et le $j^{\text{ième}}$ paramètre s'écrira :

$$r_{ij} = \frac{C_{ij}}{\sqrt{C_{ii} C_{jj}}} \quad (21 a)$$

b) Application à la cristallographie

Nous allons expliciter ici l'ensemble des formules nécessaires à l'application de la méthode des moindres carrés.

Si le facteur de structure s'écrit :

$$F = A + iB \quad (22)$$

et l'intensité de diffraction :

$$I = p FF^* \quad (23)$$

Les dérivées $\frac{\partial f_i}{\partial p_j}$ de la fonction sur laquelle on affine, par rapport aux paramètres P_j , seront :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial p_j} = \frac{\partial A}{\partial p_j} \\ \frac{\partial I}{\partial p_j} = 2 p \left(A \frac{\partial A}{\partial p_j} + B \frac{\partial B}{\partial p_j} \right) \\ \frac{\partial |F|}{\partial p_j} = - \frac{A \frac{\partial A}{\partial p_j} + B \frac{\partial B}{\partial p_j}}{\sqrt{A^2 + B^2}} \end{array} \right. \quad (24)$$

les p_j pouvant être le facteur d'échelle K , les coordonnées de positions atomiques, les éléments du tenseur de vibration thermique.

Ici F s'exprime par la formule (12).

Les dérivées par rapport aux paramètres de position s'écrivent :

$$\frac{\partial A}{\partial X_{j1}} = - f_j \exp \left(- T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \times \sum_{p=1}^{n_j} \exp - (B_{11}^{jp} h^2 + \dots B_{13}^{jp} h1) \times \frac{\partial (h X_{jp} + k Y_{jp} + l Z_{jp})}{\partial X_{j1}} \times \sin 2 \pi i (h X_{jp} + k Y_{jp} + l Z_{jp}) \quad (25)$$

n_j : nombre d'atomes du site j

avec des formules analogues pour $\frac{\partial A}{\partial Y_{j1}}$ et $\frac{\partial A}{\partial Z_{j1}}$

De même :

$$\frac{\partial B}{\partial X_{ji}} = f_j \exp \left(- T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \sum_{p=1}^{n_j} \exp - (B_{11}^{jp} h^2 + \dots B_{13}^{jp} h1) \times \frac{\partial (h X_{jp} + k Y_{jp} + l Z_{jp})}{\partial X_{jp}} \cos 2 \pi i (h X_{jp} + k Y_{jp} + l Z_{jp}) \quad (26)$$

Les dérivées par rapport aux paramètres de température s'écrivent :

. Paramètres isotropes :

$$\frac{\partial A}{\partial T_j} = -T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} f_j \exp\left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{p=1}^{n_j} \exp\left(-\left(B_{11}^{jp} h^2 + \dots + B_{13}^{jp} h_1\right)\right) \cos 2\pi i \left(hX_{jp} + kY_{jp} + lZ_{jp}\right) \quad (27)$$

$$\frac{\partial B}{\partial T_j} = -T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} f_j \exp\left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{p=1}^{n_j} \exp\left(-\left(B_{11}^{jp} h^2 + \dots + B_{13}^{jp} h_1\right)\right) \sin 2\pi i \left(hX_{jp} + kY_{jp} + lZ_{jp}\right) \quad (28)$$

. Paramètres anisotropes :

$$\frac{\partial A}{\partial B_{mn}^{jp}} = -f_j \exp\left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{p=1}^{n_j} \frac{\partial \left(B_{11}^{jp} h^2 + \dots + B_{13}^{jp} h_1\right)}{\partial B_{mn}^{jp}} \exp\left(-\left(B_{11}^{jp} h^2 + \dots + B_{13}^{jp} h_1\right)\right) \cos 2\pi \left(hX_{jp} + kY_{jp} + lZ_{jp}\right) \quad (29)$$

$$\frac{\partial B}{\partial B_{mn}^{jp}} = -f_j \exp\left(-T_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{p=1}^{n_j} \frac{\partial \left(B_{11}^{jp} h^2 + \dots + B_{13}^{jp} h_1\right)}{\partial B_{mn}^{jp}} \exp\left(-\left(B_{11}^{jp} h^2 + \dots + B_{13}^{jp} h_1\right)\right) \sin 2\pi \left(hX_{jp} + kY_{jp} + lZ_{jp}\right) \quad (30)$$

m et n variant tous deux de 1 à 3.

III - LE PROGRAMME

Le programme d'affinement a été conçu en tenant compte de trois impératifs de base :

- emploi facile
- sécurité maximum
- langage ALGOL [11].

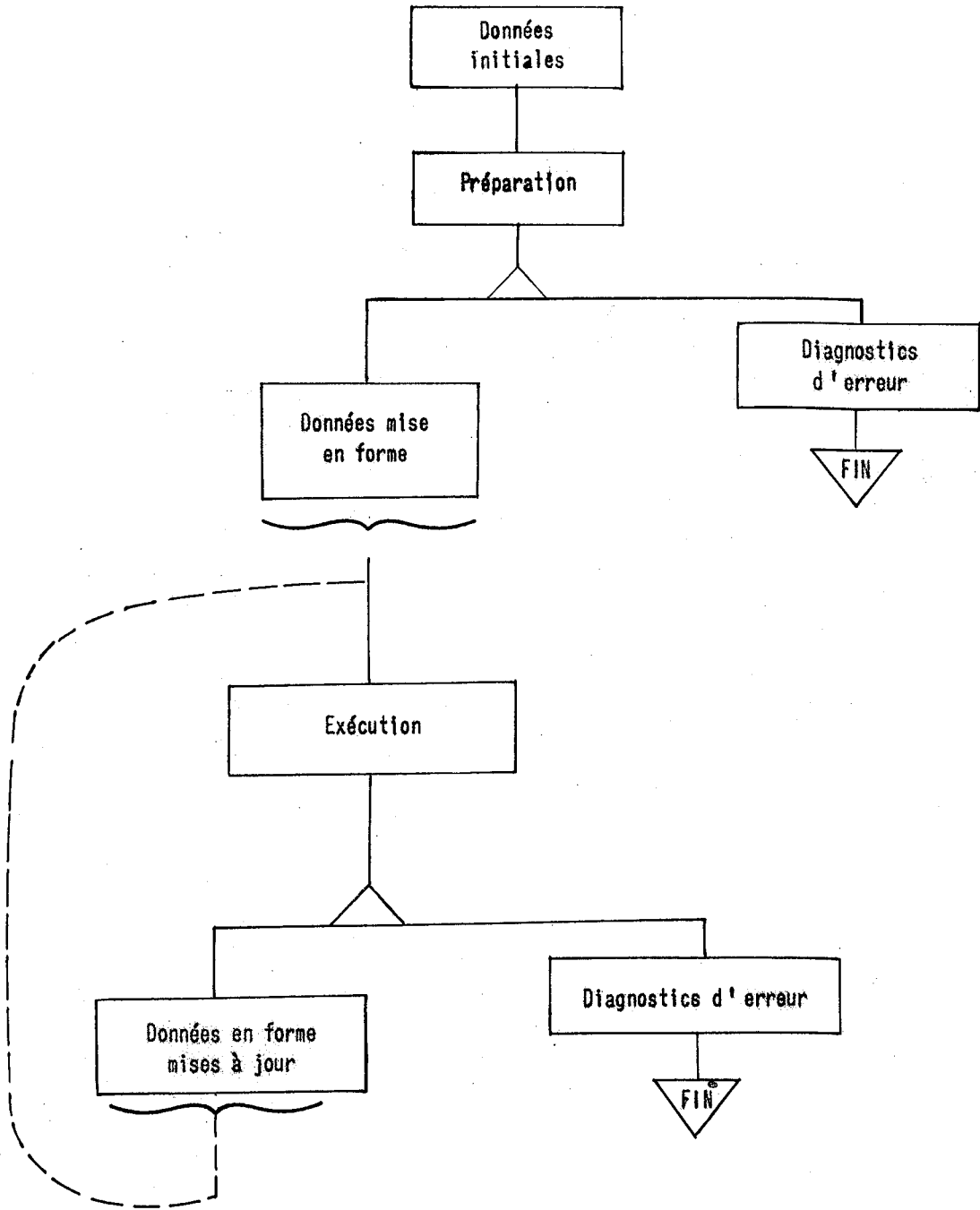
A ceux-ci est venue s'ajouter une exigence plus triviale : le programme généré doit tenir en entier, conjointement avec les données, dans la mémoire centrale de la machine. Comme il n'existe actuellement aucune machine accessible aux cristallographes et possédant une mémoire centrale rapide de très grande taille, il a fallu scinder le programme en deux parties distinctes :

- la préparation
- l'exécution

la communication entre les deux phases s'opérant à l'aide d'une mise en forme par la première des données nécessaires à la deuxième, sur support extérieur (bande perforée, bande magnétique ou carte perforée) (cf. organigramme n° 1). Chaque partie se compose seulement de 6.000 unités syntaxiques environ, alors que l'ensemble réuni en un seul programme comporterait à peu près 10.000 unités.

En ce qui concerne la facilité d'emploi, un ensemble de formulaires imprimés a été prévu (voir en annexe). Ces formulaires contiennent le maximum d'explications utiles au cristallographe pour l'aider à mettre en forme ses données. Les nombres à perforer sont graphiquement regroupés dans leur succession logique en vue de la perforation en atelier. De plus, un fac-similé symbolique du dessin de carte permet de réaliser le groupement des nombres sur carte perforée,

ORGANIGRAMME N°1



dans le cas où ce support est utilisé de préférence à la bande. Les symboles de séparation des nombres ne peuvent pas être indiqués sur les formulaires, mais doivent être conformes aux spécifications du compilateur utilisé.

1. - Préparation

Le but de ce programme est, rappelons-le, la mise en forme des données initiales en vue d'un emploi immédiat par la partie "exécution". Cette mise en forme comporte deux phases distinctes :

- les contrôles de validité des données (sécurités)
- les calculs préliminaires.

1.1. Contrôles de validité des données

Les tests introduits sont, pour la plupart, basés sur l'homogénéité réciproque des données fournies. Ainsi, il est impossible de demander l'affinement d'un paramètre qui n'existe pas, ou bien de décrire une maille non conforme au réseau indiqué. De plus, certaines des valeurs numériques demandées sur les imprimés ne sont que des clés permettant de choisir entre plusieurs variantes du programme. Les valeurs de ces clés sont testées afin de s'assurer du choix effectué par le cristallographe.

Les messages et diagnostics de sécurité sont, dans l'ordre, les suivants :

- conditions d'existence inconnue

le numéro de condition indiqué sur la feuille de généralité (modèle I) est inférieur à 1, ou supérieur à 8.

- systeme inconnu

même diagnostic que précédemment, mais pour le numéro de système du réseau.

- maille incompatible avec le système

les valeurs numériques fournies pour la maille ne correspondent pas au numéro du système indiqué.

- raffinement sur facteur de structure impossible dans un groupe non centrosymétrique

dans les généralités (modèle I), le groupe d'espace est donné pour non centrosymétrique et dans la feuille modèle RI on a demandé l'affinement sur le facteur de structure qui est alors imaginaire.

- pondération non définie

le numéro, permettant de choisir le système de pondération des observations, n'est ni 1, ni 2 sur la feuille du modèle RI. Le programme ne peut donc pas choisir entre les deux systèmes.

- H = ... K = ... L = ... indices incompatibles avec la condition d'existence

les indices, dont les valeurs numériques sont ainsi fournies, ne correspondent pas à la règle d'extinction indiquée. Ceci provient en général, soit d'une erreur numérique réelle, soit d'une faute de perforation.

- erreur sur le décompte des observations

le nombre d'observations fournies (3 indices de MILLER suivis d'une intensité) ne correspond pas au nombre indiqué sur la feuille modèle RI.

Ce test s'effectue sur les nombres d'observations annoncés sur les feuilles de type RII comme dépendant d'un même coefficient de normalisation.

- demande de variation d'un paramètre de position inexistant en position spéciale

plusieurs causes sont possibles :

a/ erreur identique au texte du message

b/ feuilles modèle RIII correctes par rapport au motif, mais erreur sur une feuille modèle III au niveau du "numéro de position cristallographique".

- demande de variation d'un paramètre de température anisotrope inexistant en position spéciale

les causes du diagnostic sont les mêmes que précédemment, plus l'éventualité suivante : les paramètres de température anisotrope ne sont pas introduits au niveau de la description du groupe d'espace, dans un but d'accélération des calculs (cf. exécution-introduction du groupe d'espace).

- indices incompatibles avec l'angle maximum

l'angle maximum indiqué sur la feuille de généralités est trop faible, ou l'un des indices du triplet indiqué est faux.

1.2. Calculs préliminaires

Toutes les quantités invariables dans la suite des opérations sont calculées et mises sous forme de tableaux afin d'éviter la répétition de processus rigoureusement identiques nécessairement plus longs qu'un

calcul d'adresse au niveau du programme généré. Ainsi, chaque observation se voit attribuer une fois pour toutes les quantités suivantes :

- Multiplicité PE [N]

Cette multiplicité peut être prise de façon arbitraire (par exemple toujours identique à 1) et dans ce cas les valeurs en sont fournies par le cristallographe lui-même grâce aux feuilles de type II (cf. en annexe), ou bien elle conserve ses valeurs imposées par la classe de symétrie et, dans ce cas, le programme choisit en fonction de la nature du système indiqué (cf. tableau A).

TABLEAU A
MULTIPLICITES STANDARD

SYSTEME	N°	Classe de LAUE	hoo	oko	ool	hko	hho	hol	hoh	okl	okk	hhh	hkh	hhl	hkl	hkk
Cubique	1	m 3 m	6	6	6	24	12	24	12	24	12	8	24	24	48	24
Hexagonal	2	$\bar{3}$	6	6	2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Rhomboédrique	3		2	2	2	4	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8
Quadratique	4	4/m m m	4	4	2	8	4	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Orthorhombique	5	m m m	2	2	2	4	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8
Monoclinique (Z)	6	2/m	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Monoclinique (Y)	7	2/m	2	2	2	4	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4
Triclinique	8	$\bar{1}$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

D'après ce tableau, il est clair qu'on ne prend pas en considération toutes les classes de LAUE. Pour celles qui manquent, il suffit d'introduire artificiellement les multiplicités correctes dans la machine grâce à la feuille de type II déjà mentionnée. Ainsi le programme peut couvrir tous les cas possibles tout en restant plus simple d'emploi pour les cas courants.

- Diffusion aux rayons X DIFFU [N. DIF [S]]

Lorsque le rayonnement utilisé est un faisceau de neutrons non polarisés, le pouvoir diffusant de l'atome est indépendant de l'angle de BRAGG. Dans ce cas, sa valeur numérique pour le site **S** est constante et prise directement sur la feuille type III correspondante (DIF [S]). Dans les autres cas (rayons X, neutrons polarisés, électrons ...) le nombre précédent est un nombre entier qui permet de repérer une "table de diffusion" fournie sur une feuille de type IV, comportant les valeurs éventuellement corrigées en fonction de la longueur d'onde employée, pour des abscisses en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ comprises entre 0 et 1 par pas de 0,05. Le calcul d'interpolation linéaire est effectué au niveau de la "normalisation" et tabulé sous l'identificateur DIFFU [N. DIF [S]] où N représente le numéro d'ordre de la tache, et DIF [S] le numéro de table correspond au site **S**.

$$\rho = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Cette quantité intervient dans la partie exécution dans la recherche d'une éventuelle vibration thermique isotrope ; son identificateur est TRO [N] où N est le numéro d'ordre de la tache correspondante (cf. formule (34)).

1.3. Normalisation

Avant de commencer tout calcul, les observations doivent être "mises à l'échelle" ou "normalisées", soit :

- A_o les observations
- A_c les quantités calculées correspondantes
- K le coefficient de normalisation appliqué à A_c .

Les A peuvent représenter aussi bien des intensités que des carrés de module du facteur de structure, le module ou bien le facteur de structure lui-même.

La méthode des moindres carrés appliquée à ce coefficient k nous conduit à minimiser :

$$\phi = \sum_{\text{obs}} (A_o - k A_c)^2 \quad (31)$$

d'où :

$$K = \frac{\sum A_o A_c}{\sum A_c^2} \quad (32)$$

Bien entendu, ceci suppose que K est le seul paramètre qui intervient, ce qui est particulièrement faux puisque précisément le programme a pour but de déterminer les valeurs numériques de tous les autres. Il est seulement nécessaire de trouver une valeur approchée pour K et la formule (32) peut être remplacée par :

$$K = \frac{\sum A_o}{\sum A_c} \quad (33)$$

C'est une formule plus simple qui donne toujours un résultat très proche de celui fourni par (32) et qui est très employée par tous les cristallographes. C'est cette formule qui est employée ici.

Comme A_o et A_c doivent nécessairement représenter la même quantité, et que le programme travaille toujours à partir des intensités de diffraction I_o , pour chaque tache, A_c est calculé ainsi que A_o éventuellement.

De plus, $I_c = p F_c F_c^*$ est imprimé, ce qui permet une vérification éventuelle des calculs avant de passer à l'exécution qui est la partie la plus longue de l'ensemble.

2. - Représentation du groupe d'espace en ALGOL

Dans les programmes écrits jusqu'à présent, le groupe d'espace est introduit, soit en écrivant une séquence en langage machine pour traduire l'action des opérateurs de symétrie, ainsi que pour calculer les dérivées des facteurs de structure (programmes de BUSING-LEVY [12]), soit en effectuant une analyse syntaxique caractère par caractère du texte des tables internationales (P.A.C. de BASSI [13]).

En ALGOL, il est impossible d'effectuer une telle analyse à moins d'écrire une procédure en code, ce qui nous ramène à la première solution et enlève toute généralité au programme.

Il est donc nécessaire de représenter le groupe d'espace en ALGOL sans, toutefois, introduire une complication quelconque au niveau des cristallographes que l'on suppose ignorer tout de la programmation. Le problème a été résolu en normalisant la présentation du groupe par les feuilles de type VI et VI bis (cf. annexe). Le demandeur n'a pas à se préoccuper de la partie imprimée des tableaux ALGOL et décrit successivement ses positions en suivant les règles de l'algèbre ordinaire qui sont les mêmes que celles d'ALGOL (à la condition de ne pas omettre les signes x). Toutefois, il aura intérêt à représenter les translations par leur valeur numérique et non par l'opération correspondante (0.5 et non $1/2$ - les virgules sont représentées par des points).

Quant aux vibrations anisotropes, calculées par les règles de LEVY [7], elles seront décrites de la même façon en utilisant les identificateurs simples B11, B22 ... B13, B23 et non des lettres indicées.

Les seules sujétions à imposer sont d'inscrire le symbole de base "GOTO" suivi de "SUITE" après la dernière position de chaque site,

et de placer 01, 02 ... 12 après les lettres PE en tête de feuille VI et non 1, 2 ... 12.

Les sites utiles du groupe d'espace sont alors introduits en bonne place au milieu des programmes de "préparation" puis "d'exécution" et servent aussi bien à calculer les facteurs de structure que leurs dérivées (cf. calcul des dérivées), l'ensemble formant une partie du corps de la procédure EQUIVA.

3. - Exécution

Cette séquence est la partie active de l'ensemble et réalise effectivement l'affinement des paramètres. Les différentes phases sont repérées par un commentaire approprié et, chaque fois que la chose est possible, un diagnostic d'erreur est prévu (cf. organigramme II).

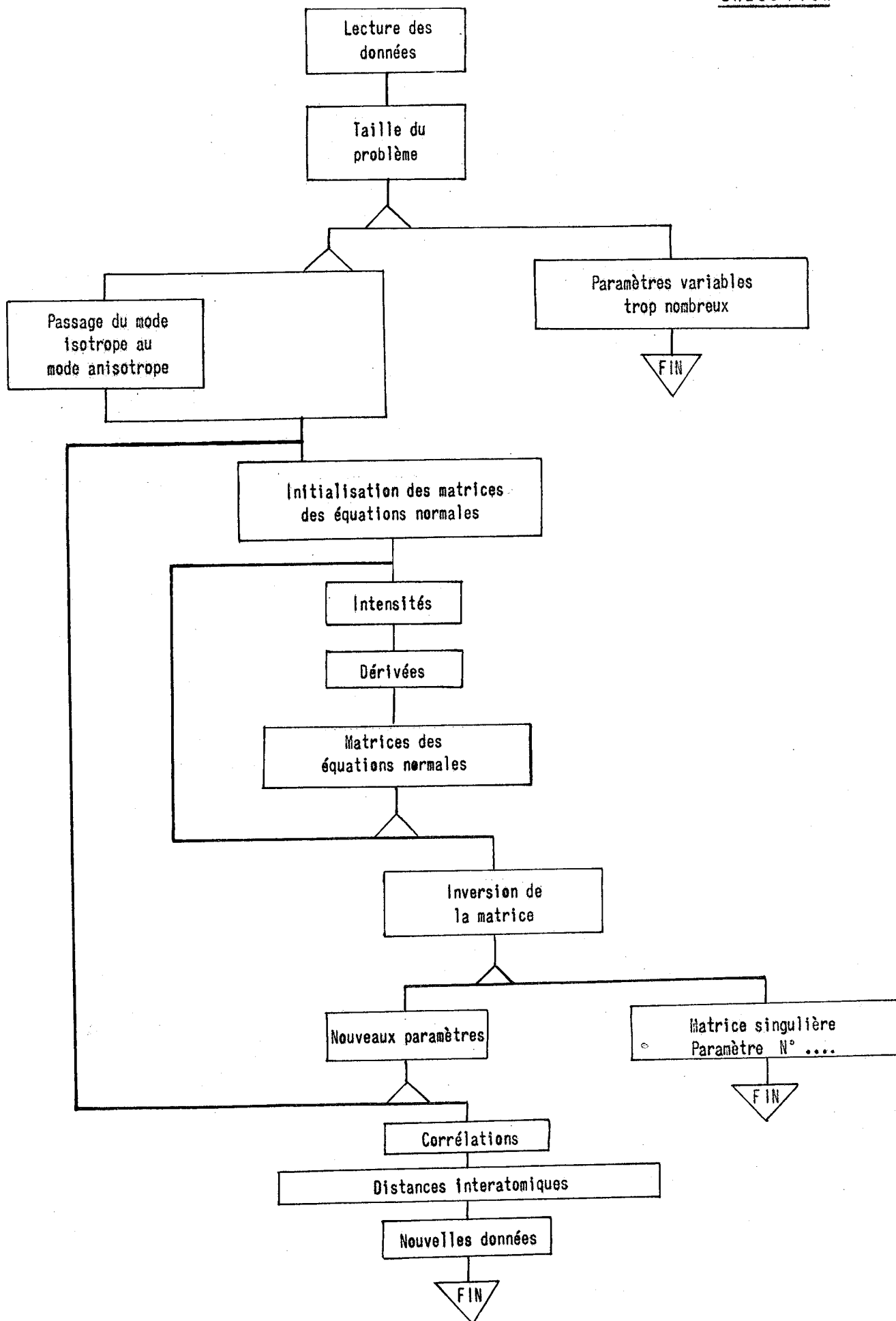
3.1. Taille du problème

On entend par "taille du problème" le nombre de paramètres susceptibles de varier effectivement (c'est-à-dire la dimension de la matrice carrée des équations normales). Le commentaire de début est :

RECHERCHE DES DIMENSIONS DES EQUATIONS NORMALES

La totalisation et le repérage des paramètres variables se font de la façon suivante :

les feuilles de type RIII permettent au cristallographe de fixer ou libérer chaque paramètre de position et de température individuellement (1 si variable - 0 si fixe). Ces valeurs numériques sont introduites en machine dans des tableaux dont les identificateurs commencent tous par la lettre F. Ce sont : FX, FY, FZ, FT, FB11, FB13.



La somme des éléments de tous ces tableaux représente le nombre de paramètres que l'on désire faire varier. Toutefois, les paramètres de température ne sont pris en considération que dans la mesure où l'on désire effectivement les faire varier (feuille R-IV, rubrique "facteur de température", identificateur TEMP). La dimension du problème est alors égale à la valeur de cette somme augmentée de n (identificateur DIM). En effet, les n coefficients de normalisation sont des paramètres qui sont toujours variables quelle que soit la nature du problème. La valeur numérique de DIM est ensuite comparée au nombre total d'observations (NBR), ce qui permet, en cas de nécessité, d'imprimer le diagnostic d'erreur suivant :

PARAMETRES VARIABLES TROP NOMBREUX

Dans ce dernier cas, l'exécution du programme est arrêtée.

3.2. Vibrations thermiques

Si on désire passer d'une vibration isotrope à une vibration anisotrope, la valeur numérique de TEMP est 3. Dans ce cas, elle est ramenée à 2, de façon à ce que dans une exploitation ultérieure la vibration soit encore considérée comme anisotrope.

Puis on effectue le passage de la façon suivante :

soit :

T_0 la valeur numérique du coefficient isotrope

B_{ij} celle des coefficients anisotropes

et S_{ij} les coefficients qui interviennent dans le calcul de $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$

$$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 S_{11} + k^2 S_{22} + l^2 S_{33} + 2 (hkS_{12} + klS_{23} + hlS_{13})$$

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= \frac{\sin^2 \alpha}{a^2 D} \\
 S_{22} &= \frac{\sin^2 \beta}{b^2 D} \\
 S_{33} &= \frac{\sin^2 \gamma}{c^2 D}
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

$$S_{12} = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{abD}$$

$$S_{23} = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{bcD}$$

$$S_{13} = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{caD}$$

$$D = 4 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma,$ } sont les paramètres de la maille

$h, k, l,$ sont toujours les indices de MILLER, θ l'angle de BRAGG et λ la longueur d'onde du rayonnement employé.

Les S_{ij} sont calculés dans la phase "préparation" et présents en machine sous les identificateurs S11 à S13.

Le passage peut se résumer par :

$$B_{ij} = T S_{ij} \tag{35}$$

et avec les identificateurs du programme :

$$\begin{aligned}
 B_{110} &= T_0 \times S_{11} \\
 B_{130} &= T_0 \times S_{13}
 \end{aligned}$$

3.3. Calcul des matrices des équations normales

3.3.1. Initialisations

Tous les éléments des matrices directes et inverses sont remis à zéro, ainsi que les identificateurs servant aux calculs des différents résidus pris en compte.

Ces résidus sont :

$$\bullet \text{ Résidu pondéré} \quad \frac{\sum_i p_i (A_o^i - A_c^i)^2}{\sum_i p_i (A_o^i)^2} \quad (36)$$

$$\bullet \text{ Résidu non pondéré} \quad \frac{\sum_i (A_o^i - A_c^i)^2}{\sum_i (A_o^i)^2} \quad (37)$$

$$\bullet \text{ Résidu cristallographique} \quad \frac{\sum_i |A_o^i - A_c^i|}{\sum_i |A_o^i|} \quad (38)$$

- A_o^i : observation n° i

- A_c^i : quantité calculée correspondante

- p_i : poids n° i (peut être toujours égal à 1)

- $i = 1 \dots \text{NBR}$ (les sommations s'étendent à toutes les observations introduites en machine).

3.3.2. Intensités

Sous cette rubrique on effectue, non pas uniquement le calcul d'intensité homogène à $kpFF^*$, mais celui de la quantité correspondante à

ce que l'on désire raffiner (intensité, carré du modèle du facteur de structure kFF^* , module $K\sqrt{FF^*}$, ou facteur de structure réel F - cf. II.1).

En fait, tous les cas possibles demandent le calcul des parties réelle A et imaginaire B du facteur de structure $F = A + iB$. Les sinus et cosinus calculés sont mémorisés au passage (tableaux REEX et IMEX) afin de permettre un calcul rapide des dérivées.

Dans le cas où l'on affine sur le facteur de structure, le signe du facteur de structure calculé est attribué au facteur de structure observé. Cette pratique indispensable n'est évidemment valable que lorsque les atomes "lourds" de la structure (c'est-à-dire ceux qui ont un pouvoir diffusant prépondérant) sont correctement placés. Dans le cas contraire, ceci risque parfois de donner aux observations un signe contraire du signe correct, d'où des résultats aberrants difficiles à interpréter.

Le programme imprime ensuite le résultat des calculs (CALCUL), l'observation correspondante (OBSERV.), le logarithme népérien du rapport de la quantité calculée à l'observation correspondante (LN (C/O)) et $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \left((\text{SIN } (T) / L)^2 \right)$. Ces deux dernières quantités permettent de déceler éventuellement une agitation thermique globale imprévue ou inconnue au départ. En effet, une approximation de la formule générale du facteur de structure F peut être écrite sous la forme :

$$F \# \exp \left(-T \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \sum_j f'_j \sum_k \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{X}_{jk} \quad (39)$$

si F_{obs} contient réellement une agitation thermique dont on ne tient pas compte dans le calcul de F_{calc} :

$$F_{\text{calc}} = \sum_j f'_j \sum_k \exp 2 \pi i \vec{H} \vec{X}_{jk} \quad (40)$$

on obtient :

$$\frac{F_{\text{calc}}}{F_{\text{obs}}} \# \exp T \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (41)$$

$$L N \left(\frac{F_{\text{calc}}}{F_{\text{obs}}} \right) \# T \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (42)$$

d'où une détermination possible de T, coefficient "moyen" de vibration thermique.

3.3.3. Dérivées

Les dérivés des parties réelle A et imaginaire B du facteur de structure sont traitées par deux procédures (POSITION et TEMPERAT) fondamentalement semblables.

Soit une forme $\mathcal{L}(x_1 \dots x_n)$, linéaire en $x_1 \dots x_n$, dont on veut calculer la dérivée par rapport au paramètre x_i .

On remarque que cette dérivée est égale à $\mathcal{L}(0,0, \dots 0,1,0, \dots 0) - C$, c'est-à-dire à la valeur prise par la forme pour toutes les variables nulles, sauf x_i qui est alors égale à 1, C étant la valeur du terme constant, lui-même égal à $\mathcal{L}(0, \dots 0)$.

En résumé :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} = \mathcal{L}(0, \dots 0,1,0 \dots 0) - \mathcal{L}(0, \dots 0) \quad (43)$$

Cherchons maintenant la dérivée par rapport à x_i de $y = \cos \mathcal{L}(x_1, \dots, x_n)$. Cette dérivée est :

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} \sin \mathcal{L}(x_1, \dots, x_n) \quad (44)$$

où la forme linéaire est $\mathcal{L}(hx_{jk} + ky_{jk} + lz_{jk})$

La constante $\mathcal{L}(0, \dots, 0)$ représente la contribution à l'ensemble des termes de translation (identificateur **CONST**).

De la même façon on peut calculer les dérivées $\frac{\partial A}{\partial B_{mn}^{jo}}$ et $\frac{\partial B}{\partial B_{mn}^{jo}}$ des termes réel et imaginaire du facteur de structure par rapport aux paramètres anisotropes de température, mais ici il n'y a plus de termes translatoires (cf. règles de LEVY [7]).

Enfin, si nécessaire, les dérivées $\frac{\partial A}{\partial T_j}$ et $\frac{\partial B}{\partial T_j}$ prises par rapport au coefficient isotrope de température sont évaluées directement.

3.4. Résolution du système

La matrice des équations normales est ensuite inversée directement par la méthode classique de GAUSS. Les pivots sont systématiquement comparés à 10^{-4} de façon à détecter les paramètres pour lesquels la méthode des moindres carrés ne peut donner de résultats. Dans ce cas, on imprime le commentaire :

MATRICE SINGULIERE PARAMETRE NUMERO X

où X désigne effectivement le paramètre litigieux. Les erreurs systématiques dues à la description du groupe ayant été éliminées pendant la phase de préparation (cf. III - 3.1) plusieurs causes sont possibles :

a/ essai d'affinement d'un paramètre de position (ou de température, isotrope) lorsque l'indice de MILLER correspondant est identiquement nul. Ceci peut intervenir à l'exploitation de clichés de WEISSENBERG, par exemple, une strate (h k o) avec demande de variation d'un paramètre Z (ou B₃₃, ou B₁₃).

b/ certains groupes d'espace non centrosymétriques interdisent l'affinement de certains paramètres (cf. IV : limitations).

c/ les cristallographes sont bien souvent tentés d'idéaliser leurs structures au départ, donc de décrire des paramètres correspondant en 1/2, en 1/4 ou en 1/8 de maille. Malheureusement, il s'ensuit, pour le facteur de structure, que les arguments des sinus et cosinus peuvent être égaux à $k \frac{\pi}{2}$ (k entier) donc leurs dérivées, par rapport aux paramètres de position, peuvent être nulles. Ce cas se présente effectivement assez souvent et le remède est facile : prendre au départ des paramètres légèrement différents des paramètres idéaux (par exemple 0,130 au lieu de 0,125). Bien entendu, la situation est sans espoir si on converge effectivement sur une telle valeur, la seule solution consistant à "bloquer" le paramètre correspondant.

3.5. Fin de cycle

Le cycle d'itération s'achève par la correction des paramètres variables. Ceux-ci sont remis à jour et imprimés avec leur écart quadratique moyen. Si on admet pour les corrections appliquées aux paramètres une loi de distribution statistique gaussienne multiparamétrique, on a 95 % de chance d'obtenir la vraie valeur de chaque paramètre en prenant \pm deux fois cet écart quadratique comme barre d'erreur [14].

Selon le nombre d'itérations effectuées par rapport au nombre désiré (ITER), le programme recommence un cycle ou bien passe au calcul des coefficients de corrélation et distances interatomiques.

Le coefficient de corrélation entre les paramètres p_i et p_j est :

$$r_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}} \quad (45)$$

Si C est la matrice inverse de la matrice des équations normales (donc d'éléments C_{ij}), on a les relations de proportionnalité suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_i \propto C_{ii} \\ \sigma_j \propto C_{jj} \\ \sigma_{ij} \propto C_{ij} \end{array} \right. \quad (46)$$

le coefficient de proportionnalité étant le même pour tous (cf. (22) et (21)) donc :

$$r_{ij} = \frac{C_{ij}}{\sqrt{C_{ii} C_{jj}}} \quad (47)$$

Ce coefficient vaut donc au maximum 1 pour $i = j$, mais dans ce cas r_{ii} n'a pas de signification puisqu'il représenterait le coefficient de corrélation entre un paramètre et lui-même.

3.6. Distances interatomiques

Soit :

- deux atomes A_i et A_j , de coordonnées cristallographiques $(x_i y_i z_i)$
et $(x_j y_j z_j)$
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, les dimensions de la maille cristalline

- $X_i Y_i Z_i$ et $X_j Y_j Z_j$ les coordonnées cartésiennes des atomes A_i et A_j .

La distance séparant ces deux atomes dans la maille est, pour un système quelconque de coordonnées cartésiennes :

$$D_{ij} = \left((X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2 + 2 \left[(X_i - X_j) (Y_i - Y_j) \cos \gamma + (Y_i - Y_j) (Z_i - Z_j) \cos \alpha + (Z_i - Z_j) (X_i - X_j) \cos \beta \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

Malheureusement, la plus courte distance peut très bien se trouver entre deux atomes appartenant à deux mailles voisines et non à l'intérieur d'une même maille. Il est donc nécessaire d'examiner toutes les distances entre un atome d'une maille dite centrale (repérée par le n° 1) et tous les autres atomes de toutes les mailles ayant un élément commun (plan, axe ou sommet) avec la maille centrale. Ces mailles sont numérotées de 2 à 27 (cf. fig. 3).

La technique du calcul consiste à appliquer les translations $\pm a$ à X_j , $\pm b$ à Y_j , $\pm c$ à Z_j , en considérant tous les cas possibles, soit $3^3 = 27$.

Les distances inférieures à un certain seuil fixé d'avance individuellement pour les couples de sites cristallographiques (cf. feuille RV) sont, seules, imprimées puisque les "grandes" distances ne présentent pas d'intérêt.

3.7. Fin d'exploitation

Le programme se termine par une séquence de perforation de toutes les données nécessaires à une exploitation ultérieure ; tous les paramètres variables sont remis à jour, et ceci permet de reprendre les calculs à l'endroit précis où ils avaient été interrompus.

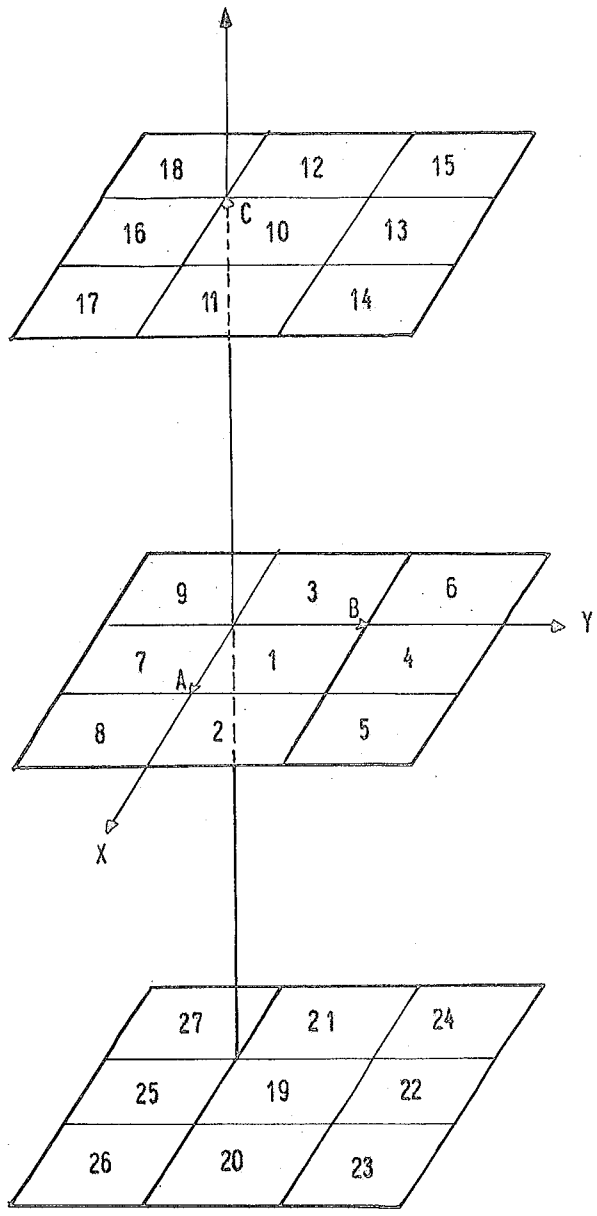


Figure 3

IV - LIMITATIONS

1. - Groupes d'espace

Le programme d'affinement a été écrit dans un souci de complète généralité. Théoriquement, il convient pour tous les groupes d'espace et toutes les combinaisons possibles de positions générale ou spéciales à l'intérieur d'un groupe.

De plus, on a vu qu'il pouvait travailler aussi bien sur les intensités de diffraction ($I = pFF^*$) que sur le carré du module du facteur de structure (FF^*), sur le module $|F|$ ou même, le cas échéant, sur le facteur de structure lui-même F .

Malheureusement, en ce qui concerne les trois premières possibilités, la dérivée de la quantité affinée Q , par rapport à un paramètre de position p_i , est toujours proportionnelle à

$$A \frac{\partial A}{\partial p_i} + B \frac{\partial B}{\partial p_i} \quad (\text{cf. (6)}).$$

Supposons qu'on ait l'un des deux cas suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \quad \frac{\partial A}{\partial p_i} = -B \quad ; \quad \frac{\partial B}{\partial p_i} = A \\ \text{b) } \quad \frac{\partial A}{\partial p_i} = B \quad \quad \quad \frac{\partial B}{\partial p_i} = -A \end{array} \right. \quad (49)$$

Dans les deux cas $\frac{\partial Q}{\partial p_i} \equiv 0$, $A^2 + B^2$ est indépendant de p_i et le paramètre p_i correspondant ne sera pas affiné et donnera naissance à une matrice singulière dont la $i^{\text{ème}}$ ligne et la $i^{\text{ème}}$ colonne seront identiquement nulles.

Il existe des groupes d'espace pour lesquels ces cas sont effectivement réalisables. Ce sont, classés par système :

- Triclinique

P1 sur les 3 dimensions

- Monoclinique

P2 sur l'axe 2

P2₁ sur l'axe 2₁

B2 sur l'axe 2

C2 sur l'axe 2

Pm parallèlement au miroir

Pb " "

Pc " "

Bm " "

Cm " "

Bb " "

Cc " "

- Orthorhombique

Pmm2 sur l'axe 2

Pmc2₁ " " 2₁

Pcc2 " " 2

Pma2 " " 2

Pca2₁ " " 2₁

Pnc2 " " 2

Pmn2₁ " " 2₁

Pba2 " " 2

Pna2₁ " " 2₁

Pnn2 " " 2

Cmm2 " " 2

Cmc2₁ sur l'axe 2₁

Ccc2 " " 2

Amm2 " " 2

Abm2 " " 2

Ama2 " " 2

Aba2 " " 2

Fmm2 " " 2

Fdd2 " " 2

Imm2 " " 2

Iba2 " " 2

Iam2 " " 2

- Quadratique

P4	sur 1'axe	4	P4 ₂ nm	sur 1'axe	4 ₂
P4 ₁	"	"	4 ₁	"	"
P4 ₂	"	"	4 ₂	"	"
P4 ₃	"	"	4 ₃	"	"
I4	"	"	4	"	"
I4 ₁	"	"	4 ₁	"	"
P4 _{mm}	"	"	4	"	"
P4 _{bm}	"	"	4	"	"
P4 ₂ cm	"	"	4 ₂	"	"
			P4 ₂ nc	"	"
			4	"	"
			P4 ₂ mc	"	"
			4 ₂	"	"
			P4 ₂ bc	"	"
			4 ₂	"	"
			I4 _{mm}	"	"
			4	"	"
			I4 _{cm}	"	"
			4	"	"
			I4 ₁ md	"	"
			4 ₁	"	"
			I4 ₁ cd	"	"
			4 ₁	"	"

- Rhomboédrique

P3	sur 1'axe	3	P3 ₁ m	sur 1'axe	3
P3 ₁	"	"	3 ₁	"	"
P3 ₂	"	"	3 ₂	"	"
P3 _{m1}	"	"	3	"	"

- Hexagonal

P6	sur 1'axe	6	P6 _{cc}	sur 1'axe	6
P6 ₁	"	"	6 ₁	"	"
P6 ₅	"	"	6 ₅	"	"
P6 _{mm}	"	"	6	"	"
			P6 ₃ cm	"	"
			6 ₃	"	"
			P6 ₃ mc	"	"
			6 ₃	"	"

Au total, sur 230 groupes d'espace, 66 possèdent un ou plusieurs paramètres difficilement affinables :

1) la relation $\frac{\partial(A^2+B^2)}{\partial P_i} = 0$ est rigoureusement vérifiée.

Ce cas correspond à un motif formé d'un seul site chimique.

2) la relation $\frac{\partial(A^2+B^2)}{\partial P_i} = 0$ est presque vérifiée.

C'est le cas de structures comportant des atomes "lourds" et des atomes "légers" (terres rares et oxygène, rayons X). Car, dans ce cas, la contribution de l'atome lourd au facteur de structure $F = A + iB$ est très prépondérante et le paramètre correspondant pourra donner naissance à une matrice singulière, surtout si les atomes légers sont placés en position idéale multiple de $1/8$.

2. - Emploi

Comme son nom l'indique, ce programme est conçu pour affiner les structures, c'est-à-dire que les paramètres de départ sont déjà assez bien connus. Il serait extrêmement dangereux de l'utiliser dans un but de recherche de paramètres, car dans ce cas la convergence risque de se produire vers un faux minimum (ou minimum relatif) du résidu.

3. - Machines

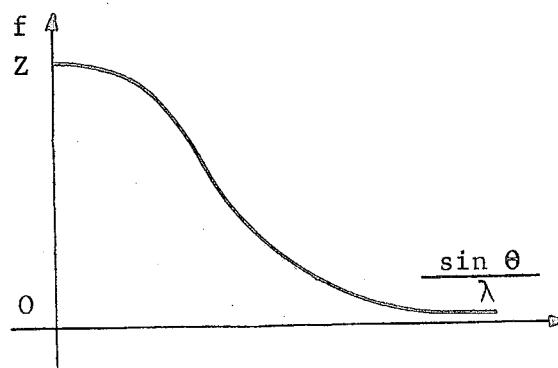
Le programme fonctionne actuellement de façon satisfaisante sur IBM-7044 en utilisant une unité de bandes magnétiques banale comme mémoire auxiliaire de stockage des données (qui peuvent effectivement être très nombreuses dans le cas des monocristaux). La mémoire centrale étant de 32.000 mémoires, il est certain que le programme devra subir des aménagements pour être utilisé, en ALGOL, sur des machines dont la mémoire est plus petite, ces aménagements consistant en coupures au niveau du début du calcul de la normalisation dans la phase "préparation" et de l'inversion de la matrice des équations normales dans la phase "exécution".

V - EXTENSIONS

1. - Traitement simultané des observations aux rayons X et aux neutrons

On a vu que les pouvoirs diffusants des ions aux rayons X étaient une fonction décroissante de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ avec un maximum, pour $\theta = 0$, égal au nombre Z d'électrons de l'ion (fig. 4). Donc, les atomes qui donnent la plus grande contribution aux facteurs de structure sont les atomes lourds.

Figure 4



Dans certains cas, par exemple présence simultanée d'oxygène et de terres rares, les atomes légers sont presque "invisibles". Le cas extrême est celui de l'hydrogène pratiquement toujours invisible aux rayons X.

D'autre part, les pouvoirs diffusants aux neutrons sont des constantes en fonction de θ , et de valeurs sensiblement du même ordre de grandeur pour tous les éléments.

On peut donc concevoir, pour une structure donnée, le plan d'étude suivant, généralement suivi jusqu'à présent :

- 1) placer l'atome lourd aux rayons X, donc avec le maximum de précision,

- 2) fixer les coordonnées précédemment trouvées et placer les atomes "légers" aux neutrons,
- 3) recommencer successivement les deux manoeuvres précédentes un nombre suffisant de fois jusqu'à ce que tous les paramètres des atomes ne bougent plus.

Or, on trouve parfois des résultats difficilement compatibles dans l'une et l'autre expérience : bien souvent les "barres d'erreurs" se recouvrent à peine. La solution adoptée est de traiter simultanément les observations aux neutrons et aux rayons X ; ceci est rendu possible grâce à une version spéciale de la partie "préparation".

Cette version, intitulée "préparation-observations mixtes" demande, dans l'ordre, une liste d'observations aux rayons X, puis aux neutrons. Les diffusions des sites, portées sur les feuilles de type III, sont dédoublées et on trouve, dans l'ordre, après la valeur de B_{13} , le numéro de la table de diffusion aux rayons X, puis la valeur de la diffusion aux neutrons. Le programme normalise les deux séries d'observations indépendamment et le paquet de cartes fourni est traité par le programme "exécution" sans modification de ce dernier.

Cette façon d'opérer présente, non seulement l'avantage de supprimer cet "effacement" des atomes légers par les atomes lourds tout en conservant la précision sur ceux-ci, mais encore celui de permettre un choix sur les données expérimentales de la façon suivante :

- sauf aux faibles angles, la plupart des raies de diffraction se chevauchent et présentent des profils tels qu'il est difficile de déterminer avec précision les intensités des raies composantes. Les raies "simples", les seules bien connues, sont donc en petit nombre dans chaque diagramme mais, si on réunit les raies simples de chaque

diagramme, le nombre total d'observations reste acceptable, tout en évitant l'introduction d'erreurs systématiques.

Il a été ainsi possible d'étudier l'uranate de chrome UCrO_3 .

Aux rayons X, l'uranium est évidemment prépondérant (82), le chrome est à peine visible (20) et l'oxygène encore moins (10). Le nombre d'observations est de 94 avec seulement 25 raies simples. Par contre, aux neutrons, les pouvoirs diffusants sont les suivants :

U	Cr	O
0,85	0,352	0,577

Le nombre d'observations est de 117 avec seulement 14 raies simples.

En suivant la recette classique indiquée précédemment, il était impossible de préciser la position du chrome et les résultats pour les oxygènes étaient peu concordants. De plus, certaines distances interatomiques fournies étaient suspectes.

L'utilisation simultanée des seules raies simples (aux rayons X et aux neutrons, soit au total 39 observations) a précisé sans ambiguïté toutes les positions ; les distances interatomiques obtenues sont toutes parfaitement vraisemblables et la convergence est obtenue en deux itérations seulement.

Quant aux précisions finales, elles sont du même ordre de grandeur pour tous les atomes (tableau V. A) :

TABLEAU V.A.

Nature		Valeur	Ecart standard
U	Y	0.167	0.001
	T	0.610	0.002
Cr	Y	0.437	0.004
	T	0.316	0.015
O ₁	X	0.743	0.006
	Y	0.453	0.002
	Z	0.569	0.003
	T	1.613	0.059
O ₂	X	0.765	0.006
	Y	0.312	0.002
	Z	0.088	0.003
	T	1.553	0.060

2. - Affinement du pouvoir diffusant aux neutrons

Dans le cas de structures bien connues, dans lesquelles le pouvoir diffusant d'un des constituants est mal connu, on peut concevoir facilement une extension du programme d'affinement. Cette version n'a toutefois pas été réalisée en raison de son manque d'actualité, le problème ne s'étant pas encore posé en FRANCE, à ce jour, sous cette forme. Ce programme est toutefois prévu dans un avenir très proche.

3. - Diffusion anormale

Le pouvoir diffusant f aux rayons X a toujours été considéré jusqu'ici comme un nombre réel. Dans certains cas pourtant, il est

commode de le considérer comme imaginaire et de remplacer f par $f + i \Delta f''$ selon l'écriture classique. Cette partie imaginaire $\Delta f''$ est également variable avec $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, et la table de diffusion, telle que les feuilles IV la présentent, doit alors être remplacée par une matrice à deux colonnes. La modification à apporter au programme est relativement simple mais elle n'est pas encore réalisée, ici encore le problème ne s'étant pas actualisé.

VI - EXEMPLES D'APPLICATIONS

Le programme d'affinement des structures, exploité sur IBM-7044 à l'Institut des Mathématiques Appliquées de Saint-Martin d'Hères, a été testé pendant quatre mois et a permis, durant cette période, d'affiner 18 structures dont l'une nécessitait l'inversion d'une matrice 41×41 (cf. Tableau VI.A). On trouvera, en annexe, à titre d'exemple, un fac-similé du dossier de mise en forme de AlLiO_2 . Il est à noter que le nombre d'observations disponibles jusqu'à présent n'a pas encore permis de tentative d'affinement de paramètres "anisotropes" de température. Ceci sera possible lorsque les techniques de mesures d'intensités sur monocristaux (goniométrie automatique) seront mises en oeuvre. Toutefois, il est à noter que ce programme permet de placer des atomes aussi légers que le lithium ou l'hydrogène en présence d'atomes très lourds.

TABLEAU VI.A

Corps	Nombre de paramètres
Fe Na O ₂ (reprise)	13
Al Li O ₂	6
Ho Mn ₂ O ₅	22
Ge ₂ K ₂ Pb ₂ O ₇	12
18 (Si ₂ O ₇) Pb ₄₈ Mn ₆	24
Ni SO ₄ H ₂ O	9
Fe SO ₄ H ₂ O	9
Co SO ₄ H ₂ O	9
Zn SO ₄ H ₂ O	9
Mn SO ₄ H ₂ O	9
Fe ₂ O ₃ CaO	15
Ni ₃ V ₂ O ₈	11
Co ₃ V ₂ O ₈	11
Co Cr ₂ S ₄	2
U Cr O ₄	14
Ni (NO ₃) ₂ 4(H ₂ O)	41
Gd Li O ₂	13
Nb Li ₃ O ₄	9

VII - CONCLUSIONS

La classique méthode des moindres carrés, appliquée à l'affinement des structures, se révèle extrêmement puissante. Les tentatives antérieures [12] [13], encore très incomplètes et peu maniables, avaient permis de prévoir ce résultat. Il semble que le programme ici présenté ait atteint le plus haut degré de généralité possible pour un emploi extrêmement simple.

Toutefois, ainsi que nous l'avons vu en IV.1. sa généralité n'est pas aussi grande qu'on aurait pu prévoir. Il sera donc nécessaire de chercher dans d'autres voies - synthèses par exemple ou méthode du simplexe - qui semblent ne pas avoir été encore exploitées extensivement à ce jour.

INTENSITES - RAFFINEMENT GENERALITES

DATE : 25-2-64
 SUBSTANCE : $AlLiO_2$
 DEMANDEUR BASSI
 MACHINE : 7044

MAILLE

A	5	.	1	7	1		
B	5	.	1	7	1		
C	6	.	2	7	0		
α	9,0	.	0				
β	9,0	.	0				
γ	9,0	.	0				

- 1°/ Respecter les conventions des Tables Internationales
- 2°/ Longueurs en Angströms
- 3°/ Angles en degrés et décimales.

EXISTENCE 1 →

1	Pas de Condition
2	$h + k + l = 2n$
3	$h + k + l = 2n$
4	$h + k + l = 3n$
5	$h + k = 2n$
6	$k + l = 2n$
7	$h + l = 2n$
8	$h + k, k + l = 2n$

SYSTEME 4 →

1	Cubique
2	Hexagonal
3	Rhomboédrique
4	Quadratique
5	Orthorhombique
6	Monoclinique (z)
7	Monoclinique (y)
8	Triclinique

Nbre DE SITES 3 → Nombre de sites cristallographiques effectivement occupés.

LONGUEUR D'ONDE 1,5418 → En Angströms.

ORIGINE DU RAYON^t 0 → 1 Si neutrons non polarisés, 0 dans tous les autres cas.

SYMETRIE 1 → 0 Si centrosymétrie, 1 si non-centrosymétrie.

ANGLE MAXIMUM 38,0 → En degrés et décimales. Les réflexions correspondant à des angles supérieurs ne peuvent être prises en compte.

NATURE DU CALCUL 0 → 1°/ Intensités : 0 si calcul systématique
 sinon, nombre de triplets explicités sur une feuille de type V (sans limitation).
 2°/ Raffinement : Sans signification mais doit être indiqué.

tel-00280160, version 1 - 16 May 2008

INTENSITES - RAFFINEMENT
MULTIPLICITES (FacultatIVES)

SUBSTANCE :

h00	
0k0	
00l	
hk0	
hh0	

h0l	
h0h	
0kl	
0kk	
hhh	
hkh	
hhl	
hkl	
hkk	

Ces indications sont facultatives.
Elles doivent être éventuellement perforées à la suite des indications portées sur la feuille I, dans le cas où les multiplicités " Standard " ne satisfont pas le demandeur (clichés de Weissenberg par exemple).

INTENSITES - RAFFINEMENT SITE INDEPENDANT

SUBSTANCE: Al_2O_3
 SYMBOLE CHIMIQUE DU DIFFUSEUR : Al

N° DE REPERE DU SITE 1 → DE 1 au nombre de sites indiqué sur la feuille I

N° DE POSITION CRISTALE 1 → Repérant dans le groupe d'espace le site décrit sur une feuille de type VI ; (42)

X	0	.	1,7,5				
Y	0	.	0				
Z	0	.	0				

Si la position est spéciale, donner une valeur quelconque à chaque coordonnée inutile.

PARAMETRES

T		0	.	0				
B 11		0	.	0				
B 22		0	.	0				
B 33		0	.	0				
B 12		0	.	0				
B 23		0	.	0				
B 13		0	.	0				

0 si inconnus.

DIFFUSION

		1	.	0				
--	--	---	---	---	--	--	--	--

1°/ neutrons non polarisés : valeur de l'amplitude
 2°/ Autre rayonnement : numéro de la table de diffusion décrite sur une feuille type IV.

INTENSITES - RAFFINEMENT SITE INDEPENDANT

SUBSTANCE : $AlLiO_2$
 SYMBOLE CHIMIQUE DU DIFFUSEUR : Li

N° DE REPERE DU SITE 2 → DE 1 au nombre de sites indiqué sur la feuille I

N° DE POSITION CRISTALE 1 → Repérant dans le groupe d'espace le site décrit sur une feuille de type VI ; (4a)

X	0	.	8.3				
Y	0	.	0				
Z	0	.	0				

Si la position est spéciale, donner une valeur quelconque à chaque coordonnée inutile.

PARAMETRES

T		0	.	0				
B11		0	.	0				
B22		0	.	0				
B33		0	.	0				
B12		0	.	0				
B23		0	.	0				
B13		0	.	0				

0 si inconnus.

DIFFUSION

2	.	0				
---	---	---	--	--	--	--

1°/ neutrons non polarisés : valeur de l'amplitude
 2°/ Autre rayonnement : numéro de la table de diffusion décrite sur une feuille type IV.

INTENSITES - RAFFINEMENT SITE INDEPENDANT

SUBSTANCE : *Al₂O₃*
 SYMBOLE CHIMIQUE DU DIFFUSEUR : *0*

N° DE REPERE DU SITE 3 → DE 1 au nombre de sites indiqué sur la feuille I

N° DE POSITION CRISTALE 2 → Repérant dans le groupe d'espace le site décrit sur une feuille de type VI ; (8b)

X	0. 1. 7. 5.
Y	0. 8. 2. 5.
Z	0. 0. . . .

Si la position est spéciale, donner une valeur quelconque à chaque coordonnée inutile.

PARAMETRES

T	0 . 0 . . .
B 11	0 . 0 . . .
B 22	0 . 0 . . .
B 33	0 . 0 . . .
B 12	0 . 0 . . .
B 23	0 . 0 . . .
B 13	0 . 0 . . .

0 si inconnus.

DIFFUSION

3. 0. . . .

1°/ neutrons non polarisés : valeur de l'amplitude
 2°/ Autre rayonnement : numéro de la table de diffusion décrite sur une feuille type IV.

INTENSITES - RAFFINEMENT
TABLES DE DIFFUSION *

SUBSTANCE : Al_2O_3
SYMBOLE DU DIFFUSEUR : Al

NUMERO DE LA TABLE 1 →

Correspondant au numéro indiqué sur une feuille de type III sous la rubrique " DIFFUSION ".

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	VALEURS	
0	1 0	3 0
0,05	1 0	1 5
0,10	9	9 5
0,15	9	6 5
0,20	9	2 0
0,25	8	6 5
0,30	8	1 5
0,35	7	5 5

0,40	6	9 5
0,45	6	4 0
0,50	5	9 5
0,55	5	3 0
0,60	4	8 0
0,65	4	3 5
0,70	3	9 0
0,75	0	0
0,80	0	0

0,85	0	0
0,90	0	0
0,95	0	0
1,00	0	0

* A employer dans tous les cas où l'amplitude diffusée n'est pas constante (ORIGINE DU RAYONNEMENT = 0 sur la feuille I).

tel-00280160, version 1 - 16 May 2008

INTENSITES - RAFFINEMENT
TABLES DE DIFFUSION *

IV

SUBSTANCE : $AlLiO_2$
SYMBOLE DU DIFFUSEUR : Li

NUMERO DE LA TABLE

2

Correspondant au numéro indiqué sur une feuille de type III sous la rubrique " DIFFUSION ".

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	VALEURS	
0	2	0 0
0,05	1	9 5
0,10	1	9 0
0,15	1	8 5
0,20	1	7 5
0,25	1	6 5
0,30	1	5 5
0,35	1	4 0

0,40	1	3 5
0,45	1	1 5
0,50	1	0 5
0,55	0	9 5
0,60	0	8 5
0,65	0	7 5
0,70	0	6 5
0,75	0	0
0,80	0	0

0,85	0	0
0,90	0	0
0,95	0	0
1,00	0	0

* A employer dans tous les cas où l'amplitude diffusée n'est pas constante (ORIGINE DU RAYONNEMENT = 0 sur la feuille I).

INTENSITES - RAFFINEMENT
TABLES DE DIFFUSION *

SUBSTANCE : Al_2O_3
SYMBOLE DU DIFFUSEUR : O^{--}

NUMERO DE LA TABLE

13

Correspondant au numéro indiqué sur une feuille de type III sous la rubrique " DIFFUSION ".

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	VALEURS	
0.	10	00
0,05	9	53
0,10	8	41
0,15	7	094
0,20	5	855
0,25	4	883
0,30	4	011
0,35	3	338

0,40	2	917
0,45	2	600
0,50	2	292
0,55	1	90
0,60	1	78
0,65	1	65
0,70	1	55
0,75	0	0
0,80	0	0

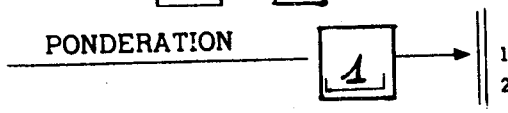
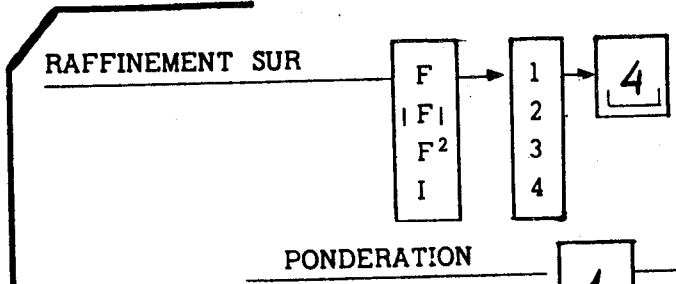
0,85	0	0
0,90	0	0
0,95	0	0
1,00	0	0

* A employer dans tous les cas où l'amplitude diffusée n'est pas constante (ORIGINE DU RAYONNEMENT = 0 sur la feuille I).

RAFFINEMENT
GENERALITES

R I

SUBSTANCE *AlLiO₂*



- 1 si tous les poids sont égaux
- 2 si les poids sont numériquement fournis avec les observations sur les feuilles type R II

NOMBRE TOTAL D'OBSERVATIONS

39

Nbre DE COEFFICIENTS DE NORMALISATION

1

RAFFINEMENT
PARAMETRES VARIABLES *

R III

SUBSTANCE $AlLiO_2$
SYMBOLE CHIMIQUE DU SITE Al

NUMERO DE REPERE DU SITE

1

IDENTIQUE AU NUMERO CORRESPONDANT INDIQUE SUR
FEUILLE III

PARAMETRES

X	1
Y	0
Z	0
T	1
B 11	1
B 22	0
B 33	1
B 12	1
B 23	1
B 13	0

1 Si VARIABLE ; 0 Si FIXE OU SPECIALE

* AUTANT DE FEUILLES RIII QUE DE FEUILLES III.

RAFFINEMENT
PARAMETRES VARIABLES *

R III

SUBSTANCE $AlLiO_2$
SYMBOLE CHIMIQUE DU SITE Li

NUMERO DE REPERE DU SITE → IDENTIQUE AU NUMERO CORRESPONDANT INDIQUE SUR FEUILLE III

PARAMETRES

X	<input type="text" value="1"/>
Y	<input type="text" value="0"/>
Z	<input type="text" value="0"/>
T	<input type="text" value="1"/>
B 11	<input type="text" value="1"/>
B 22	<input type="text" value="0"/>
B 33	<input type="text" value="1"/>
B 12	<input type="text" value="1"/>
B 23	<input type="text" value="1"/>
B 13	<input type="text" value="0"/>

→ 1 SI VARIABLE ; 0 SI FIXE OU SPECIALE

tel-00280160, version 1 - 16 May 2008

* AUTANT DE FEUILLES RIII QUE DE FEUILLES III.

RAFFINEMENT
PARAMETRES VARIABLES *

R III

SUBSTANCE $AlLiO_2$
SYMBOLE CHIMIQUE DU SITE O--

NUMERO DE REPERE DU SITE

3

IDENTIQUE AU NUMERO CORRESPONDANT INDIQUE SUR FEUILLE III

PARAMETRES

X	1
Y	1
Z	1
T	1
B 11	1
B 22	1
B 33	1
B 12	1
B 23	1
B 13	1

1 SI VARIABLE ; 0 SI FIXE OU SPECIALE

tel-00280160, version 1 - 16 May 2006

* AUTANT DE FEUILLES R II QUE DE FEUILLES III.

CARACTERISTIQUES DU
RAFFINEMENT *

R IV

SUBSTANCE : *AlLiO₂*
DATE : *25-2-64*

FACTEUR DE TEMPERATURE

0

- | | |
|---|-------------------------------|
| 0 | PAS DE FACTEUR |
| 1 | ISOTROPE |
| 2 | ANISOTROPE |
| 3 | PASSAGE ISOTROPE → ANISOTROPE |

NOMBRE D'ITERATIONS

4

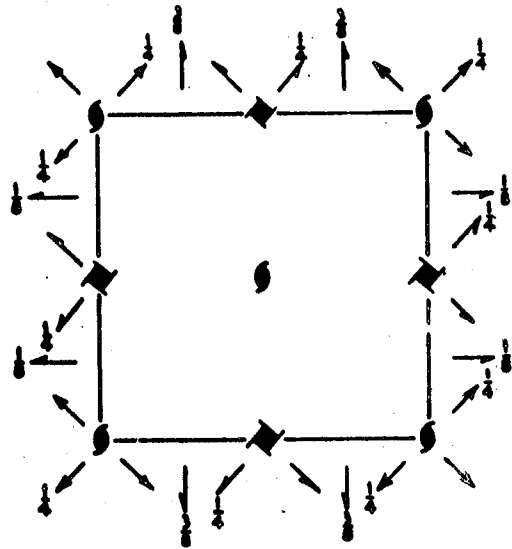
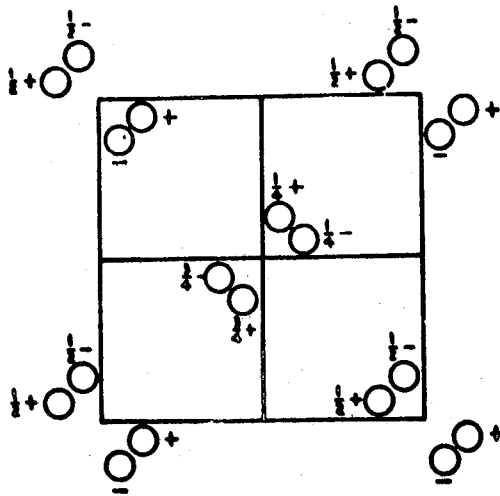
* LE CONTENU DE CETTE FEUILLE PEUT CHANGER D'UNE EXPLOITATION A L'AUTRE.

$P4_12_12$
 D_4^4

No. 92

$P4_12_12$

4 2 2 Tetragonal



Origin at 2_12 ($[001]$ $[110]$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

8 *b* 1 x, y, z ; $x, y, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$;
 y, x, z ; $y, x, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$.

General:

hkl : No conditions
 $00l$: $l = 4n$
 $h00$: $h = 2n$

4 *a* 2 $x, x, 0$; $x, x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$.

Special: as above, plus

Ok : $2k + l = 2n + 1$ or $4n$

INTENSITES - RAFFINEMENT
POSITIONS EQUIVALENTES

SUBSTANCE : $AlLiO_2$
 GROUPE D'ESPACE : $P4_12_12$
 TABLES INTERNATIONALES PAGE : 182
 SYMBOLE DE LA POSITION : 4a

PE 01 :

Numéro de repère de la position
(cf feuille III)

E [S] = 4 ;

Nombre de positions équivalentes⁺

PX [S, 1] : = X ;

PY [S, 1] : = X ;

PZ [S, 1] : = 0 ;

T11 [S, 1] : = B11 ;

T22 [S, 1] : = B11 ;

T33 [S, 1] : = B33 ;

T12 [S, 1] : = B12 ;

T23 [S, 1] : = B23 ;

T13 [S, 1] : = - B23 ;

PX [S, 3] : = 0.5 - X ;

PY [S, 3] : = 0.5 + X ;

PZ [S, 3] : = 0.25 ;

T11 [S, 3] : = B11 ;

T22 [S, 3] : = B11 ;

T33 [S, 3] : = B33 ;

T12 [S, 3] : = - B12 ;

T23 [S, 3] : = - B23 ;

T13 [S, 3] : = - B23 ;

*

PX [S, 2] : = - X ;

PY [S, 2] : = - X ;

PZ [S, 2] : = 0.5 ;

T11 [S, 2] : = B11 ;

T22 [S, 2] : = B11 ;

T33 [S, 2] : = B33 ;

T12 [S, 2] : = B12 ;

T23 [S, 2] : = - B23 ;

T13 [S, 2] : = B23 ;

PX [S, 4] : = 0.5 + X ;

PY [S, 4] : = 0.5 - X ;

PZ [S, 4] : = 0.75 ;

T11 [S, 4] : = B11 ;

T22 [S, 4] : = B11 ;

T33 [S, 4] : = B33 ;

T12 [S, 4] : = - B12 ;

T23 [S, 4] : = B23 ;

T13 [S, 4] : = B23 ;

* 'GOTO' SUITE ;

* Après la dernière position inscrire " GOTO SUITE ; "

+ Si ce nombre est supérieur à 4, suite de la description sur le nombre nécessaire de feuilles type VI bis.

INTENSITES - RAFFINEMENT
POSITIONS EQUIVALENTES

SUBSTANCE : $AlLiO_2$
 GROUPE D'ESPACE : $P4_22_2$
 TABLES INTERNATIONALES PAGE : 182
 SYMBOLE DE LA POSITION : $8b$

PE 02 :

Numéro de repère de la position
(cf feuille III)

E S : = 1 8 ;

Nombre de positions équivalentes[†]

PX [S, 1] : = X ;

PY [S, 1] : = Y ;

PZ [S, 1] : = z ;

T11 [S, 1] : = B11 ;

T22 [S, 1] : = B22 ;

T33 [S, 1] : = B33 ;

T12 [S, 1] : = B12 ;

T23 [S, 1] : = B23 ;

T13 [S, 1] : = B13 ;

PX [S, 2] : = -X ;

PY [S, 2] : = -Y ;

PZ [S, 2] : = 0.5 + z ;

T11 [S, 2] : = B11 ;

T22 [S, 2] : = B22 ;

T33 [S, 2] : = B33 ;

T12 [S, 2] : = B12 ;

T23 [S, 2] : = -B23 ;

T13 [S, 2] : = -B13 ;

PX [S, 3] : = 0.5 - Y ;

PY [S, 3] : = 0.5 + X ;

PZ [S, 3] : = 0.25 + z ;

T11 [S, 3] : = B22 ;

T22 [S, 3] : = B11 ;

T33 [S, 3] : = B33 ;

T12 [S, 3] : = -B12 ;

T23 [S, 3] : = B13 ;

T13 [S, 3] : = -B23 ;

PX [S, 4] : = 0.5 + Y ;

PY [S, 4] : = 0.5 - X ;

PZ [S, 4] : = 0.75 + z ;

T11 [S, 4] : = B22 ;

T22 [S, 4] : = B11 ;

T33 [S, 4] : = B33 ;

T12 [S, 4] : = -B12 ;

T23 [S, 4] : = -B13 ;

T13 [S, 4] : = B23 ;

* Après la dernière position inscrire "GOTO SUITE ;"

† Si ce nombre est supérieur à 4, suite de la description sur le nombre nécessaire de feuilles type VI bis.

INTENSITES - RAFFINEMENT
POSITIONS EQUIVALENTES (Suite)

VI bis

SUBSTANCE : $AlLiO_2$
SYMBOLE DE LA POSITION 8b

PX [S, 5] : = Y ;
 PY [S, 5] : = X ;
 PZ [S, 5] : = - Z ;
 T11 [S, 5] : = B22 ;
 T22 [S, 5] : = B11 ;
 T33 [S, 5] : = B33 ;
 T12 [S, 5] : = B12 ;
 T23 [S, 5] : = - B13 ;
 T13 [S, 5] : = - B23 ;

*

PX [S, 6] : = - Y ;
 PY [S, 6] : = - X ;
 PZ [S, 6] : = 0.5 - Z ;
 T11 [S, 6] : = B22 ;
 T22 [S, 6] : = B11 ;
 T33 [S, 6] : = B33 ;
 T12 [S, 6] : = B12 ;
 T23 [S, 6] : = B13 ;
 T13 [S, 6] : = B23 ;

*

PX [S, 7] : = 0.5 - X ;
 PY [S, 7] : = 0.5 + Y ;
 PZ [S, 7] : = 0.25 - Z ;
 T11 [S, 7] : = B11 ;
 T22 [S, 7] : = B22 ;
 T33 [S, 7] : = B33 ;
 T12 [S, 7] : = - B12 ;
 T23 [S, 7] : = - B23 ;
 T13 [S, 7] : = B13 ;

*

PX [S, 8] : = 0.5 + X ;
 PY [S, 8] : = 0.5 - Y ;
 PZ [S, 8] : = 0.75 - Z ;
 T11 [S, 8] : = B11 ;
 T22 [S, 8] : = B22 ;
 T33 [S, 8] : = B33 ;
 T12 [S, 8] : = - B12 ;
 T23 [S, 8] : = B23 ;
 T13 [S, 8] : = - B13 ;
 'GOTO' SUITE ;

*

* Après la dernière position inscrire "GOTO SUITE;"

R E F E R E N C E S

- [1] International Tables for X-Ray Crystallography.
Vol. I (1952) - The Kynoch Press - Birmingham - England
- [2] BUERGER M.J.
X-Ray Crystallography - John Wiley and Sons Inc. New-York - 1953
- [3] GUINIER A.
Théorie et Technique de la Radiocristallographie - Dunod 1956
pp. 250 - 300
- [4] AZAROFF and BUERGER
The powder method - Mc Graw Hill Book Company - INC. 1958
- [5] GUINIER A.
Théorie et Technique de la Radiocristallographie - Dunod 1956
pp. 232 - 249
- [6] GUINIER A.
Théorie et Technique de la Radiocristallographie - Dunod 1956
pp. 510 - 516
- [7] LEVY H.A.
Acta Cryst. - 1956 - 9, 679
- [8] CRUICKSHANK D.W.J.
Acta Cryst. - 1956 - 9, 747

- [9] BASSI G.
Projet pour un ensemble cohérent de programme cristallographique.
CEN-G/DN - Note interne - 1963
- [10] DELTHEIL R.
Erreurs et moindres carrés - Gauthier-Villars - 1950
- [11] Manuel ALGOL - Hermann 1964
- [12] W.R. BUSING, K.O. MARTIN, H.A. LEVY, A. FORTRAN
Crystallographic least squares program. ORNL-TM-305 - 1962
- [13] BASSI G.
P.A.C. Raffinement - Note Technique n° 38 CEN-G/DN - 1962
- [14] International Tables for X-Ray Crystallography - Vol. II
1952 - p. 93.

VU

Grenoble le

Le Président de la Thèse

signé : J. KUNTZMANN

VU

Grenoble, le

le Doyen de la Faculté des Sciences

signé : L. WEIL

VU, et permis d'imprimer

le Recteur de l'Académie de Grenoble

signé : R. TREHIN

