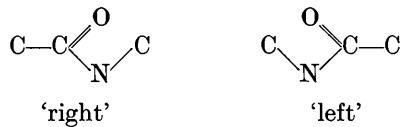


rhombic, but contains only two molecules per unit cell. Reflections of the type $(0kl)$ with k plus l odd, were not observed. The space group is $Pnmm$ or $Pn2_1m$. The results of the low temperature analysis indicated that the former is the more probable.

In $Pnmm$ the point symmetry of two-fold positions is mm with one mirror plane perpendicular to b and the other perpendicular to c . The molecules do not possess intrinsic mm symmetry of this sort. They can only achieve it by some form of disorder. It appears likely that in the high temperature form, individual molecules may assume randomly either of the following orientations (Fig. 3).



The hydrogen bonds linking the molecules in the α direction are essentially unaffected by this type of disorder. The α glide of $Pnma$, operating on a pseudo molecule with mm symmetry, yields an identical duplicate at a position removed by $\alpha/2$ from the original location. The α glide thus degenerates into a mirror plane and the length of the α axis is cut in half.

Comparisons of precession and oscillation photographs of the high and low temperature modifications lend support to this interpretation. Reflections with odd h indices (low temperature indices) are absent from the high temperature photographs. Reflections with h even have essentially identical intensities in both modifications. Even when film of the two forms were directly superimposed it was difficult to detect differences among intensities of reflections with even h indices (low temperature indices) except at large

Bragg angles where the reflections of the low temperature form were slightly, but systematically, more intense.

Stationary crystal diagrams, using filtered radiation, with the X-ray beam parallel to $[010]$, were taken at 20 °C. (Fig. 4(a)), and -35 °C. (Fig. 4(b)). The disappearance of the major portion of the diffuse scattering from the 4(b) photograph which was taken below the transition temperature, indicates clearly that the diffuse scattering is caused primarily by structural disorder rather than by the usual thermal factors. No effort was made to interpret the diffuse scattering quantitatively.

Steric factors (such as the relatively large size of the molecule and the small interlayer separation) appear to rule out the possibility of dynamic disorder involving actual rotation of individual molecules. The disorder appears to result primarily from 'static' randomness of molecular orientation.

The authors wish to thank Dr Frederic Holtzberg for assistance in the early stages of this work, and Prof. I. Fankuchen for illuminating discussions of various problems.

References

- CARPENTER, G. B. & DONOHUE, J. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2315.
 COREY, R. B. & DONOHUE, J. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2899.
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROLLETT, J. S. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 705.
 McWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
 POST, B., SCHWARTZ, R. & FANKUCHEN, I. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 218.
 SHOEMAKER, D. P., DONOHUE, J., SCHOMAKER, V. & COREY, R. B. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2328.

Acta Cryst. (1960). **13**, 628

Facteurs de Structure: Théorie des Inégalités Angulaires et des Restrictions de Signes

PAR GÉRARD VON ELLER

Laboratoire de l'IRChA, 12, quai Henri IV, Paris (IV^e), France

(Reçu le 16 octobre 1959, revu le 19 décembre 1959)

A convenient method of notation is put forward. According to this notation the properties of the n -dimensional space built up with $\cos^{-1} U(H)$ are established. This is done in order to organize the search for structure factor signs by means of angular inequalities. The use of sign restrictions is also studied.

1. Introduction

Dans un mémoire précédent (v. Eller, 1955) nous avions souligné, et commencé à utiliser sous forme d'inégalités angulaires, les propriétés purement géomé-

triques d'un espace dont le tenseur métrique admet pour sa matrice les mêmes éléments

$$U_{lc} = U(H_l - H_c) = U(H) = F(H) / \sum_i f_i(H)$$

que le déterminant de Karle & Hauptman (1950). Mais on sait l'incapacité des inégalités impliquant 2, 3, ou 4 facteurs de structure à fixer un nombre suffisant de signes dès que la structure cristalline considérée n'est pas des plus simples. D'autre part l'expérience nous a prouvé que les relations incluant 6 facteurs de structure (déterminants d'ordre 4) n'apportent, elles non plus, assez de renseignements pour déterminer dans tous les cas — ou du moins pour orienter vers la solution — une répartition de densité électronique de complexité moyenne.

Or, faite au hasard, l'étude d'inégalités d'ordre supérieur se heurte à des difficultés croissant en flèche: calcul toujours plus compliqué de relations elles-mêmes toujours plus nombreuses et d'un rendement unitaire plus faible, rencontre de multiples pléonasmes, déduction de plus en plus pénible des facteurs de structure responsables d'une restriction, exploitation plus lourde des renseignements obtenus. Ainsi les déterminants d'ordre 5, déjà, (généralement 10 facteurs de structure) outre qu'ils se présentent chacun sous 64 types différents, sont beaucoup trop nombreux pour qu'on puisse les passer tous en revue.

Pourtant, aux phénomènes d'homométrie près, l'examen des inégalités liant entre eux des $U(H)$ connus en nombre suffisant semble devoir, en principe, conduire à la solution de toute répartition périodique de points matériels positifs en poids. C'est pourquoi il nous est apparu rentable de chercher à aplatisir les difficultés par une étude théorique appropriée mise ensuite au service d'une organisation de travail serrée. L'étude qui suit a été faite, pour plus d'unité, d'un point de vue purement géométrique — d'ailleurs plus intuitif —. Il va sans dire que nombre des propriétés établies ci-après pourraient également se déduire de l'examen des déterminants.

2. Conventions

- Nous admettons que le caractère 'défini positif' du déterminant général de Karle & Hauptman (ou, de manière équivalente, le caractère proprement euclidien de l'espace dont il exprime le carré de l'hypervolume de base) garantit avec le maximum de rigueur la propriété de positivité *assumée stricte* ($F(000)$ majoré d'une quantité infinitésimale) de la densité électronique.
- Il ne sera question ici que de structures centrées.
- Sauf indication contraire, le verbe 'construire' et ses dérivés sont employés en sous-entendant 'au sens proprement euclidien'.
- Chaque élément simplement 'vectoriel' (sous-espace défini dans une base) est noté par une succession continue d'indices non répétés, en caractères **gras**; chaque élément simplement 'géométrique' (arête, angle, trièdre, ...) est noté de même par une succession d'indices en caractères *italiques*. Le nombre d'indices qui le caractérisent indique le nombre de dimensions de l'élément considéré. Exemples:

L'espace 4-dimensionnel **1234** contient:

- (a) les sous-espaces tridimensionnels **123**, **124**, **134**, **234**; bidimensionnels **12**, **13**, **14**, **23**, **24**, **34**; unidimensionnels (vecteurs de base) **1**, **2**, **3**, **4**;
- (b) les trièdres **123**, **124**, **134**, **234**; les angles **12**, **13**, **14**, **23**, **24**, **34**; les arêtes **1**, **2**, **3**, **4**.

D'autre part nous imaginons des êtres à la fois vectoriels et géométriques ('éléments composés') représentés par des séquences d'indices interrompues par une virgule et pouvant comporter à la fois des chiffres italiques et gras. Ainsi **1,23** note l'angle dièdre formé par **2** et **3** autour du vecteur **1** pris comme 'sommet à une dimension'. **12,34**, par récurrence, désigne l'angle formé par **3** et **4** autour du sous-espace **12** considéré comme sommet à deux dimensions. On définit de la même manière, dans l'espace **123...n**, des 'trièdres composés' tels que **1,234**, **12,345**, ... et des éléments d'ordre plus élevé, comme **125,4679**.

Mais **1,23** se conçoit également comme simple angle de base d'un espace bidimensionnel **1,23** dont les vecteurs de base seraient désignés par **1,2** et **1,3**. Autrement dit, il est imaginable de construire un espace à $n-1$ dimensions dont les angles de base ont mêmes mesures que les angles dièdres de vecteur-sommet commun dans un espace n -dimensionnel. L'espace **1,234...n** ainsi bâti sur les angles ayant mêmes mesures que les dièdres d'arête commune **1** sera défini comme 'le produit de la condensation de **1234...n** autour de **1**'. On généralise évidemment à des produits **12...m,p...r** de condensation multiple effectuée autour de **123...m**.

Des successions telles que

$$12345\dots; \quad 1,2345\dots; \quad 14,235\dots; \\ 142,35\dots; \quad 1423,5\dots$$

constituent des chaînes de condensation (chaque terme dérive du précédent par transposition d'un chiffre en-deçà de la virgule). Tous les éléments 'géométriques' d'un des espaces de la chaîne se retrouvent avec les mêmes mesures et notations, mais avec des sommets plus complexes, dans les espaces précédents. Ainsi:

- **125,79**, angle ('zéro-angle') de **125,79**, est un dièdre ('1-angle') de **12,579**, un '2-angle' de **1,2579**....
- On notera **1** le vecteur opposé à **1.1** et **1** ont respectivement pour 'signes' $S_1 = +1$, $S_{\bar{1}} = -1$.
- On ne considère que des valeurs d'angles comprises entre 0 et π . Est qualifié de 'positif' tout angle aigu; son supplément sera dit 'négatif'.
- Est qualifié de 'positif' ('négatif') tout trièdre comportant un nombre impair (pair) d'angles au sommet *aigus*. Autrement dit, le signe d'un trièdre est défini par le produit des signes de ses angles au sommet.
- Nous considérons comme acquise la relation

$$1.2 = \cos 12 = U(H_1 - H_2), \quad (1)$$

qui résulte de la propriété essentielle des tenseurs métriques, les vecteurs de base étant unitaires.

3. Espaces simultanés

Commençons par le cas général d'un espace euclidien dont tous les angles de base sont indépendants analytiquement, et raisonnons d'abord sur l'exemple plus tangible d'un espace tridimensionnel.

Soit le trièdre 123 . Sa constructibilité implique simultanément celle des trièdres obtenus en prolongeant $1, 2, 3$ dans le sens négatif. Sont donc liés aux mêmes conditions d'existence les trièdres 'simultanés'

$$123, 1\bar{2}\bar{3}, \bar{1}2\bar{3}, \bar{1}\bar{2}3. \quad (2)$$

(Il est superflu de passer en revue les combinaisons de $\bar{1}$: par raison de centrosymétrie, $123, 1\bar{2}\bar{3}, \dots$ sont respectivement identiques à $\bar{1}2\bar{3}, \bar{1}\bar{2}3, \dots$).

Les angles appartenant aux trois derniers trièdres de (2) sont égaux aux angles correspondants de 123 lorsque les indices qui les définissent ont deux à deux même signe, égaux à leurs suppléments dans le cas contraire:

$$23 = \bar{2}\bar{3} = \pi - 2\bar{3} = \pi - \bar{2}3. \quad (3)$$

Le raisonnement est valable pour n'importe quel nombre n de dimensions. Pour $n=4$ on aura la liste de simultanéité:

$$1234, 123\bar{4}, 12\bar{3}4, 12\bar{3}\bar{4}, 1\bar{2}34, 1\bar{2}3\bar{4}, \bar{1}234, \bar{1}23\bar{4}. \quad (4)$$

D'une façon générale, le nombre de combinaisons simultanées s'élève donc à

$$s_0 = 2^{n-1} \quad (5)$$

(il se trouve que $n-1$ est le nombre d'angles de base de l'espace $12\dots n$ ayant un côté quelconque commun).

Or, lorsque les angles de base d'un espace euclidien sont déterminés à leur supplément près (problème de la résolution des structures cristallines centrées), on peut en combiner les différentes valeurs de façon à construire un nombre souvent élevé d'espaces susceptibles d'être répartis suivant plusieurs listes de simultanéité. Pour évaluer le nombre g_0 de ces listes distinctes d'espaces simultanés, constatons que le nombre total d'espaces $12\dots n$ imaginables dont les angles de base sont connus à leurs suppléments près s'élève à

$$T_0 = 2^{\binom{n}{2}} \quad (6)$$

($\binom{n}{2}$: nombre d'angles de base dans un espace n -dimensionnel). Il subsiste donc pour g_0 :

$$g_0 = T_0/s_0 = 2^{\binom{n}{2}-n+1} = 2^{\binom{n}{2}-1}. \quad (7)$$

(Il se trouve que $\binom{n}{2}-1$ est le nombre d'angles formés par tous les vecteurs de base sauf un).

Reste à déterminer la caractéristique commune aux termes d'une liste donnée d'espaces simultanés. L'examen de (2), de (4), ou de toute liste analogue, fait apparaître que tous les trièdres de mêmes indices absolus y ont même signe:

$$\begin{aligned} S_{234} &= S_{2\bar{3}\bar{4}} \dots \text{ car } S_{2\bar{3}\bar{4}} = S_{23}S_{\bar{2}\bar{4}}S_{\bar{3}\bar{4}} \\ &= S_{23}(-S_{24})(-S_{34}) = S_{23}S_{24}S_{34}. \end{aligned}$$

Suffisante, cette condition n'est cependant pas nécessaire, car le signe d'un trièdre 345 est fixé par ceux de $134, 135, 145$ qui contiennent déjà les angles $34, 35, 45$:

$$S_{345} = S_{134}S_{135}S_{145}. \quad (8)$$

On en déduit qu'une liste d'espaces n -dimensionnels simultanés est caractérisée par les signes des trièdres possédant une arête commune choisie arbitrairement. (Les signes des autres angles suffisent à la même conclusion si les signes des angles relatifs à l'arête commune sont fixés.)

4. Influence des répétitions

Dans le cas particulier d'un espace défini par les facteurs de structure, les valeurs de certains angles peuvent être liées entre elles par des relations analytiques (égalité, antiégalité, etc.) soit par raison de symétrie, soit simplement parce que la loi de correspondance (1) impose dans son troisième membre des identités d'indices cristallographiques. Sans tenir compte de la nature de ces relations analytiques, nous parlerons alors de répétitions.

Pour examiner l'influence des répétitions sur les résultats du paragraphe précédent, nous reprendrons l'exemple de (4) en admettant que $12 = 34$ (répétition que nous qualifierons d'"originale"). Dans cette hypothèse la liste des simultanéités se trouve réduite de moitié:

$$1234, 123\bar{4}, 1\bar{2}34, \bar{1}23\bar{4}. \quad (9)$$

D'autre part on constate que (9) satisferait également la répétition $13 = 24$. Lorsqu'elle existe, celle-ci constitue, par rapport à la précédente, une répétition 'triviale', car elle ne change rien à la liste. Par contre $23 = 34$ serait originale, car elle réduirait de moitié la liste (9) qui deviendrait

$$1234, 1\bar{2}3\bar{4}. \quad (10)$$

A présent, soient respectivement α et β les nombres de répétitions originales et triviales. D'après ce qui vient d'être vu en (9) et (10), (5) se modifie suivant

$$s = 2^{n-1-\alpha}. \quad (11)$$

Lorsque les angles sont définis à leurs suppléments près, le nombre total de combinaisons s'élève à

$$T = 2^{\binom{n}{2}-\alpha-\beta}. \quad (12)$$

(L'exposant représente le nombre d'angles distincts, c'est-à-dire non liés entre eux analytiquement). Il découle de (11) et (12) pour le nombre de listes d'espaces:

$$g = T/s = 2^{\binom{n}{2}-1-\beta}. \quad (13)$$

Remarquons que, la liste de simultanéité devant

toujours comporter au moins un terme, α ne pourra, d'après (11), excéder $n-1$. De même, le nombre de listes étant au moins de deux (dans l'hypothèse des angles tous égaux ces derniers sont ou positifs, ou négatifs), β ne pourra excéder, d'après (13), $C_{n-1}^2 - 1$.

Dans le but de dénombrer α et β , on constatera (voir type (9)) qu'une répétition comme $23 = 45$ (ou bien $23 = 45$) suppose que

$$S_5 = S_2 S_3 S_4 \quad (\text{ou bien } S_5 = -S_2 S_3 S_5). \quad (14)$$

Après application de relations du type (14) successivement à toutes les répétitions et élimination algébrique des signes tels que S_5 qui se trouvent exprimés par d'autres, le nombre des signes restants donne la quantité $n-1-\alpha$ de (11). Les répétitions qui se trouvent simplement vérifiées sans apporter de données nouvelles sont les triviales. Telles, par exemple, celles qu'entraînent certaines égalités d'indices cristallographiques :

$$\{H_2 - H_3 = H_4 - H_5\} \Leftrightarrow \{H_2 - H_4 = H_3 - H_5\} \quad (15)$$

(où la seconde égalité est dérivée de la première en faisant passer $-H_3$ du premier membre au second et H_4 du second au premier. Elles sont réciproquement originales et triviales).

Cependant il peut ne pas y avoir de répétition triviale :

$$\{H_1 - H_2 = H_2 - H_3\} \Leftrightarrow \{H_1 - H_2 = H_2 - H_3\}. \quad (16)$$

On connaît des relations plus complexes. Ainsi une double-répétition originale en entraîne trois triviales :

$$\begin{aligned} \{H_1 - H_2 = H_3 - H_4 = H_5 - H_6\} &\Leftrightarrow \{H_1 - H_3 = H_2 - H_4; \\ &H_1 - H_5 = H_2 - H_6; \quad H_3 - H_5 = H_4 - H_6\}. \end{aligned} \quad (17)$$

5. Construction de l'espace des facteurs de structure

On n'a fait, jusqu'ici, qu'analyser les propriétés générales des espaces dont les angles de base sont définis à leur supplément près. Dans une étude aussi compliquée que celle des structures cristallines le problème inverse, la synthèse d'un espace proprement euclidien, revêt une importance quasi théorique. En effet le chemin adopté le plus fréquemment pour l'application d'inégalités élémentaires (incluant en général 2, 3, 4 ou 6 facteurs de structure), et qui revient à construire indépendamment tous les sous-espaces à 3 et 4 dimensions, n'est justifiable que dans la mesure où l'on se limite à ces inégalités : tout utilisateur de ce genre de relations sait qu'elles apportent plusieurs fois le même renseignement, et que le travail pourrait être réduit d'autant. A partir de 5 dimensions le volume de calculs requis interdit tout labeur superflu. Un chemin semble relativement économique, qui consiste à s'assurer successivement de la constructibilité des sous-espaces 1, 12, 123, 1234, ..., chaque terme de la suite dérivant du précédent par adjonction d'une dimension.

6. Constructibilité de l'espace des facteurs de structure

Différents critères permettent de vérifier la constructibilité d'un espace bâti sur les facteurs de structure :

(a) les carrés des distances y sont positifs : c'est ce qu'expriment les formes quadratiques de Karle & Hauptman ;

(b) les carrés des hypervolumes de base des sous-espaces sont également positifs : c'est ce qu'expriment les mineurs diagonaux de Karle & Hauptman ;

(c) on peut imaginer des associations de (a) et (b) : des sous-volumes quelconques, aux contours définis par des combinaisons linéaires des vecteurs de base, ont également leurs carrés mesurés par des nombres positifs. A ce type appartient l'inégalité de Harker & Kasper (1948) à 4 facteurs de structure

$$[1 \pm U(H)][1 \pm U(H')] - [U(H+H') \pm U(H-H')]^2 \geq 0 \quad (18)$$

dont le premier membre représente l'expression analytique des aires de deux parallélogrammes dans un espace à 4 dimensions comportant une paire de répétitions ;

(d) les angles d'un trièdre proprement euclidien sont tels que

$$\{|12| + |23| + |31| \leq \pi\} \rightarrow \{S_{123} = +1\}, \quad (19a)$$

et que

$$\pm |12| \mp |23| \leq |31| \leq |12| + |23| \quad (19b)$$

(et ainsi de suite par permutation circulaire),

où $|12|, \dots$ représentent les solutions 'aiguës' des angles $12, \dots$. Des inégalités similaires existent entre les nombres mesurant les ouvertures sphériques (généralisation de la notion d'angle) des 4 trièdres (3-arêtes) de 1234, les ouvertures hypersphériques des 5 4-arêtes de 12345, Cependant leur calcul est difficile. Il est plus simple de procéder par condensation d'espace.

7. Condensation d'un espace proprement euclidien

Soit un espace à n dimensions 123...n. On centre sur l'origine, dans le sous-espace 123, une sphère Ω_{123} de rayon un. Si 123 est constructible, les traces de 1, 2, 3 sur cette sphère (traces que nous dénommerons également 1, 2, 3) sont les sommets d'un triangle sphérique dont les côtés ont mêmes mesures — et recevront mêmes dénominations — que les angles de base 12, 13, 23 correspondants. De même les angles aux sommets de ce triangle ont même mesure que les dièdres 1,23, 2,31, 3,12 et nous les désignerons également de cette façon. Ils sont tels que

$$\cos(i, jk) = \frac{\cos jk - \cos ij \cos ik}{\sin ij \sin ik}. \quad (20)$$

Centrons en outre des sphères Ω_{134} et Ω_{124} dans 134 et 124 respectivement. Elles sont aussi distinctes

l'une de l'autre dans le sous-espace **1234** que deux cercles de même centre que l'on mènerait par un point donné d'un espace tridimensionnel et faisant entre eux un angle. Les trois sphères Ω ont en commun **1** et **1**, et, deux à deux :

2 et $\bar{\mathbf{2}}$, donc aussi **12**,
3 et $\bar{\mathbf{3}}$, donc aussi **13**,
4 et $\bar{\mathbf{4}}$, donc aussi **14** . . .

A présent traçons au point **1** les tangentes aux arcs **12** et **13**; l'angle plan qu'elles forment a même mesure que l'angle sphérique **1,23**, et nous lui donnerons la même notation. Opérons de façon identique sur **14** pour obtenir finalement trois angles plans **1,23**, **1,24**, **1,34**. Il est facile de se rendre compte que, si **1234** est proprement euclidien, ces trois angles forment un trièdre constructible devant satisfaire aux relations (19a) et (19b), et définissent un sous-espace **1,234** résultant de la 'condensation' de **1234** autour de **1**.

La généralisation au passage de **12...n** à **1,2...n** est immédiate.

Suivant le même processus **1,2...n** sera ensuite condensé, autour du vecteur **1,5**, par exemple, pour donner naissance à **15,23...n**, et ainsi de suite.

1...n est proprement euclidien si les angles de tous les trièdres ijk , $1,ijk$, . . . **1...m,ijk** obéissent à (19a) et (19b).

8. Restrictions de signes

L'inconstructibilité d'un sous-espace relatif à une certaine hypothèse de signes implique naturellement une restriction quant à l'attribution de ces signes : c'est sur un nombre suffisamment élevé de telles restrictions que l'on compte pour résoudre avec le minimum d'ambiguité les structures cristallines.

D'après le § 3 une inconstructibilité suppose que le signe de l'un au moins des trièdres ayant une arête arbitraire (disons **1**) en commun est faux. Si ${}^1S_{ijk}$ note les signes des trièdres d'une hypothèse avérée fausse et ${}^2S_{ij}$ des signes d'angles que l'exclusion de cette hypothèse permet d'envisager, alors les combinaisons encore permises sont telles que :

$${}^2S_{jk} = {}^2S_{ij} {}^2S_{ik} {}^1S_{ijk} \varepsilon_{jk}, \quad (21)$$

où ε_{jk} est le changement de signe (+1 ou -1) qui fait passer ${}^1S_{jk}$ à ${}^2S_{jk}$ et obéit à la relation

$$\sum_{j=2}^n \sum_{k=1}^{j-1} \varepsilon_{jk} \mp \frac{(n-1)(n-2)}{2} = C_{n-1}^2. \quad (22)$$

Cette dernière exprime que l'un au moins des ε_{jk} doit valoir -1.

Dans la mesure où les ${}^2S_{ij}$ ne sont pas liés à d'autres signes d'angles du sous-espace par des lois de répétition, leur choix est libre.

9. Nombre de signes déterminés

On possède une quantité d'information équivalente à la détermination d'un signe lorsque le nombre de combinaisons possibles est réduit de moitié, à la détermination de 2 signes lorsque le nombre de combinaisons possibles est réduit à un quart, etc. Pour ${}^+N$ combinaisons permises sur N combinaisons en tout, le nombre σ de 'signes déterminés' est donc :

$$\sigma = \log_2 N - \log_2 {}^+N. \quad (23)$$

Ce résultat n'implique cependant pas forcément que l'un quelconque des signes soit juste. Ainsi, s'il ne reste plus, pour trois facteurs de structure U_i , U_j , U_k , que les solutions +, +, + et -, -, -, on peut seulement affirmer que $S_i = S_j = S_k$, quantité de renseignements qui équivaut pourtant à la connaissance de deux signes (2 combinaisons permises sur 8). Pour 1, 2, . . . , 7 restrictions entre 6 facteurs de structure (p. ex. sous-espace à 4 dimensions sans répétition) on a respectivement pour σ :

$$0,194 \ 0,412 \ 0,678 \ 1 \ 1,41 \ 2 \ 3.$$

Une restriction entre 10 facteurs de structure (p. ex. 5 dimensions sans répétitions) n'apporte que 0,023 signe.

On peut conclure de façon générale que si $n - \sigma$ signes d'une hypothèse impliquant n facteurs de structure sont justes, les σ signes restant le sont également.

10. Valeurs probables des signes

Un certain nombre m de restrictions A_i (i , simple numéro) ayant été moissonné, on se propose de déterminer la probabilité pour le signe positif d'un facteur de structure $U(H)$. Il suffit de raisonner sur un seul terme de la liste de simultanéité, les résultats s'étendant sans difficulté aux autres. Soient

${}^+N$ et ${}^-N$ respectivement des nombres de combinaisons permises et interdites,

$N^+(H)$ et $N^-(H)$ respectivement des nombres de combinaisons pour $S(H) = +1$ et $S(H) = -1$,

N le nombre total de combinaisons, etc.

Alors

$$P^+(H) = {}^+N^+(H)/{}^+N = (N^+(H) - N^-(H))/(N - N). \quad (24)$$

Les différents nombres ' N ' sont à calculer à partir des restrictions obtenues. Il serait cependant erroné de prendre pour ${}^-N$, par exemple, la somme des $-N_i$ relatifs aux différentes restrictions A_i , et un examen plus poussé s'avère nécessaire.

Une restriction est en effet à envisager comme une double-distribution interdite de signes positifs et négatifs sur les nœuds du domaine réciproque considéré pour la résolution de la structure. Les signes des $U(H)$ impliqués dans le sous-espace inconstructible pour A_i en constituent la partie que nous appellerons 'signaturée'. Les autres $U(H)$ (partie non signaturée) sont

considérés comme affectés des deux signes + et - à la fois. Trois cas sont possibles:

1) A_i est contenue en A_j ($A_i \subset A_j$) — et donc remplaçable par A_j — si elle n'en diffère que par une région signaturée plus étendue, les signes de la partie signaturée commune étant les mêmes:

$$A_i: \pm + \oplus - \pm \dots$$

$$A_j: \pm + \oplus - \pm \dots$$

2) A_i et A_j ont une intersection non vide

$$(A_i \cap A_j \neq \emptyset)$$

si elles ne diffèrent pas dans leur partie signaturée commune:

$$A_i: \oplus + + - + \oplus \pm \dots$$

$$A_j: \ominus + + - + \oplus \pm \dots$$

$$A_i \cap A_j: - + + - + + \pm \dots$$

3) A_i et A_j ont une intersection vide ($A_i \cap A_j = \emptyset$) si elles diffèrent par un seul (ou, a fortiori, plusieurs) signe(s) dans leurs régions signaturées, quelles que soient par ailleurs les similitudes ou différences:

$$A_i: + \ominus - + + \pm \pm - \dots$$

$$A_j: \pm \oplus - + + \pm + - \dots$$

$$A_i \cap A_j: \emptyset$$

A présent, considérons que

$$A_1 \cup A_2 = A_1 + A_2 - A_1 \cap A_2, \quad (25)$$

nous en déduisons que

$$+N = +N(A_1 \cup A_2) = +N(A_1) + +N(A_2) - +N(A_1 \cap A_2), \quad (26)$$

relation également applicable à $-N$.

Le même raisonnement vaut pour

$$\begin{aligned} A_1 \cup A_2 \cup A_3 &= A_1 + A_2 + A_3 \\ &\quad - A_1 \cap A_2 - A_1 \cap A_3 - A_2 \cap A_3 \\ &\quad + A_1 \cap A_2 \cap A_3, \end{aligned} \quad (27)$$

et, en généralisant, pour

$$\begin{aligned} \bigcup_{p=1}^m A_p &= \sum_1^m A_p - (\sum_{\substack{p+q \\ 1}}^m \sum_{p \neq q} A_p \cap A_q) \\ &\quad + \sum_{\substack{p+q+r \\ 1}}^m \sum_{\substack{p \neq q \neq r \\ 1}} (A_p \cap A_q \cap A_r) - \dots + (-1)^{m-1} \bigcap_{p=1}^m A_p. \end{aligned} \quad (28)$$

Après avoir procédé de façon identique pour dénombrer les $+N^+(H)$ de (24), on se trouve à même de calculer $P^+(H)$.

Dans la pratique, cependant, surtout si m est élevé, le calcul exact des ' N ' est pénible et l'on a intérêt à se contenter d'une approximation. Posons

$$\sum_p -N(A_p) = \Sigma_1, \quad \sum_{p \neq q} -N(A_p \cap A_q) = \Sigma_2$$

et notons que, nécessairement $\Sigma_1 \geq \Sigma_2 \geq \dots$.

Il apparaît alors que la série que l'on dérive de (28) comme on dérive (26) de (25) converge vers une valeur comprise entre $\Sigma_1 - \Sigma_2$ et Σ_1 , et l'on peut écrire assez raisonnablement

$$-N \approx \frac{\Sigma_1 + (\Sigma_1 - \Sigma_2)}{2} = \Sigma_1 - \frac{1}{2}\Sigma_2. \quad (29)$$

Les résultats obtenus ici ont été utilisés pour la mise au point d'une technique de recherche des signes des facteurs de structure qui sera exposée par la suite.

L'essentiel du présent travail a été effectué au laboratoire de Mlle C. Stora, 1, rue Victor Cousin, Paris.

Références

- ELLER, G. von (1955). *Acta Cryst.* **8**, 641.
 HARKER, D. & KASPER, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 70.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.