

Génération de Formules Statistiques entre Facteurs de Structure: la Méthode du Polynôme

PAR GÉRARD VON ELLER

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université Paris VI, Tour 16, 11 Quai St-Bernard, 75230 Paris, Cedex 05, France

(Reçu le 30 mai 1972; accepté le 21 septembre 1972)

A method has been developed from which already existing statistical equations between structure factors can be established and new ones derived. The method is critically examined.

Les années 50 ont vu publier un grand nombre de formules statistiques visant en général à déterminer les phases de certains facteurs de structure en fonction des modules ou des valeurs de certains autres, ou de tous les autres. A une ou deux exceptions près – qui elles-mêmes ne sont pas parfaites – elles font appel à des conditions telles que leur sens pratique se trouve limité. Parmi ces conditions on compte:

(a) la connaissance complète de l'espace réciproque en ce qui concerne les modules des facteurs de structure. Or l'expérience ne fournit qu'un diaphragme de l'espace réciproque;

(b) la supposition que tous les atomes appartiennent à la même espèce chimique;

(c) la supposition qu'il n'existe pas de multiplicités de pics dans les fonctions 'Patterson', 'double-Patterson', ou simplement 'densité électronique'.

(Ces trois conditions ne sont cependant pas toujours toutes requises simultanément).

La méthode décrite ici présente théoriquement les intérêts suivants:

(1) engendrer de façon unitaire des formules statistiques déjà connues, mais jusqu'alors dérivées de manière disparate, et, pour certaines, les exprimer de façon plus rationnelle;

(2) permettre de tenir compte de la diversité des atomes;

(3) permettre de tenir compte d'éventuelles multiplicités de pics dans les différentes fonctions de l'espace cristallin et de ses dérivés;

(4) permettre de développer de nouvelles formules. Malheureusement la condition (a) n'est forcément pas mieux remplie que dans les formules déjà établies, ce qui produit souvent des perturbations importantes.

Théorie

On considère, dans une maille de type cristallin, une distribution (de points matériels pesants)

$$S(\mathbf{x}) = \langle q_{\mathbf{h}} \exp(-i2\pi\mathbf{h}\mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{h}} \quad (1)$$

(\mathbf{x} et \mathbf{h} généralement multidimensionnels) prenant exclusivement les valeurs 0, p_1, p_2, \dots, p_m , et l'on dresse un

tableau des valeurs prises par les fonctions $S(\mathbf{x})$ (plus brièvement S), $S-p_1, S-p_2, \dots, S-p_m$:

$$\begin{array}{cccc} S: & 0 & p_1 & p_2 \dots p_m \\ S-p_1: & -p_1 & 0 & p_2-p_1 \dots p_m-p_1 \\ S-p_2: & -p_2 & p_1-p_2 & 0 \dots p_m-p_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S-p_m: & -p_m & p_1-p_m & p_2-p_m \dots 0 \end{array} \quad (2)$$

Un simple coup d'oeil sur les colonnes de (2) permet de se rendre compte que le produit

$$S(S-p_1)(S-p_2)\dots(S-p_m) \text{ est nul.} \quad (3)$$

Développé suivant les puissances décroissantes de S , il s'exprime par

$$S^{m+1} + a_1 S^m + a_2 S^{m-1} + \dots + a_m S = 0 \quad (4)$$

où

$$a_{\psi} = \frac{(-1)^{\psi}}{\psi!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{\psi} \neq 1}^m p_{\alpha_1} p_{\alpha_2} \dots p_{\alpha_{\psi}}, \quad (5)$$

ce qui revient à dire que a_1 est l'opposé de la somme des p , a_2 la somme des produits des p deux par deux sans répétition à l'intérieur d'un même produit, et ainsi de suite, conformément à la définition des coefficients d'un polynôme en fonction de ses racines.

Or, si (4) est nul, sa transformée de Fourier l'est aussi, et, comme on sait exprimer cette transformée en fonction des $q_{\mathbf{h}}$, (4) implique entre ces grandeurs des relations exploitables. En effet, tenant compte de la correspondance modulation-composition entre les fonctions des espaces cristallins et réciproques, (4) engendre, pour tout \mathbf{h} :

$$\begin{aligned} & \langle q_{\mathbf{h}_1} q_{\mathbf{h}_2} \dots q_{\mathbf{h}_m} q_{\mathbf{h}-\mathbf{h}_1-\mathbf{h}_2-\dots-\mathbf{h}_m} \rangle_{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_m} \\ & + a_1 \langle q_{\mathbf{h}_1} \dots q_{\mathbf{h}_{m-1}} q_{\mathbf{h}-\mathbf{h}_1-\dots-\mathbf{h}_{m-1}} \rangle_{\mathbf{h}_1 \dots \mathbf{h}_{m-1}} \\ & \dots + a_{m-1} \langle q_{\mathbf{h}_1} q_{\mathbf{h}-\mathbf{h}_1} \rangle_{\mathbf{h}_1} + a_m q_{\mathbf{h}} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Applications

1. Structures pouvant comporter plusieurs sortes d'atomes ponctualisés

Le raisonnement se calque exactement sur ce qui vient d'être exposé: on considère la distribution

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \langle U_{\mathbf{h}} \exp(-i2\pi\mathbf{h}\mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{h}} \quad (7)$$

relative à une maille peuplée d'atomes ponctuels de poids n_1, n_2, \dots, n_m tels que

$$n_j = \frac{Z_j}{\sum Z}$$

($\hat{\rho}$ n'est donc pas une densité électronique dans le sens habituel.) S'il n'y a qu'une espèce d'atomes, (2) induit le polynôme

$$\hat{\rho}(\hat{\rho} - n) = \hat{\rho}^2 - n\hat{\rho} = 0 \quad (8)$$

dont la transformée de Fourier s'écrit :

$$\langle U_{\mathbf{h}_1} U_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1} \rangle_{\mathbf{h}_1} - n U_{\mathbf{h}} = 0. \quad (9)$$

Comme, dans le cas d'une seule espèce d'atomes,

$$U_{\mathbf{h}} = \frac{1}{\sqrt{N}} E_{\mathbf{h}} \quad (10)$$

et $n = 1/N$ (N , nombre d'atomes dans la maille) :

$$E_{\mathbf{h}} = \sqrt{N} \langle E_{\mathbf{h}_1} E_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1} \rangle_{\mathbf{h}_1}. \quad (11)$$

C'est la très classique formule 'Sigma 2' (Hughes, 1953; Hauptman & Karle, 1957; Karle & Hauptman, 1957).

Dans le cas de deux sortes d'atomes on est amené, en vertu de (2), à introduire un polynôme de degré trois

$$\hat{\rho}(\hat{\rho} - n_1)(\hat{\rho} - n_2) = \hat{\rho}^3 - (n_1 + n_2)\hat{\rho}^2 + n_1 n_2 \hat{\rho} = 0 \quad (12)$$

qui implique, pour tout \mathbf{h} :

$$\langle U_{\mathbf{h}_1} U_{\mathbf{h}_2} U_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2} \rangle_{\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2} - (n_1 + n_2) \langle U_{\mathbf{h}_1} U_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1} \rangle_{\mathbf{h}_1} + n_1 n_2 U_{\mathbf{h}} = 0, \quad (13)$$

d'où, évidemment,

$$U_{\mathbf{h}} = \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \langle U_{\mathbf{h}_1} U_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1} \rangle_{\mathbf{h}_1} - \frac{1}{n_1 n_2} \times \langle U_{\mathbf{h}_1} U_{\mathbf{h}_2} U_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2} \rangle_{\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2}. \quad (14)$$

On généralise aisément à m sortes d'atomes en se référant à (5).

Woolfson (1958) a établi des formules comparables à (14) et à celles que nous pourrions établir pour plus de deux sortes d'atomes. Néanmoins il a raisonné sur des puissances de *corrélation* (liant $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2$ et $\mathbf{h} + \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2$) au lieu de le faire sur des puissances de *composition* (liant $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2$ et $\mathbf{h} - \mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2$), de sorte que ses égalités ne sont pas valables pour les structures acentriques.

A la différence de certaines formules qui vont être dérivées plus loin, (11) et (14) ne sont pas trop sensibles à la limitation sphérique de l'espace réciproque. Ceci tient au fait que l'architecture des molécules dans la maille éloigné suffisamment les atomes les uns des autres pour que les perturbations entraînées autour de chacun d'eux par cette limitation n'altère que peu le poids de leurs voisins (pour la sphère de réflexion du cuivre : probablement environ -10% pour (11) dans le cas des structures organiques; la pratique s'accommode d'autant mieux de ces erreurs qu'elles se portent

davantage sur les modules des facteurs de structure - connus *a priori* - que sur leurs phases, véritables objets de la recherche).

Par ailleurs on a utilisé jusqu'à présent (11) en toutes circonstances, même avec des atomes assez différents (pourtant l'oxygène y prend déjà un poids presque double de celui du carbone), et généralement avec succès, malgré l'inexactitude mathématique que cette relation présente alors. Dans ces conditions on peut dire que (11) a la valeur d'une certaine amélioration de la méthode de l'atome lourd, amélioration d'autant moins importante que l'atome lourd est plus 'pesant'. Ainsi, dans le cas d'un composé organométallique contenant des atomes de zinc ($Z = 30$) et de carbone ($Z = 6$), 'sigma 2' ramène le poids de ces derniers à une valeur cinq fois trop faible. L'usage de (14), peut-être difficile au stade initial des méthodes dérivées de l'addition symbolique (Karle & Karle, 1966; Germain, Main & Woolfson, 1971; Delettré, Lepicard & Mornon, 1972; Riche, 1972), serait certainement quantitativement avantageux, et permettrait une meilleure convergence des résultats, à partir du moment où des informations grossières auraient été récoltées en nombre suffisant à partir de (11), ou simplement à partir des contributions de l'atome lourd.

2. Fonctions de Patterson sans pics multiples

Soit, dans l'hypothèse de pics pseudo-atomiques discrets, simples et de même nature,

$$\hat{P}(\mathbf{u}) = \langle (|U_{\mathbf{h}}| - n) \exp(-i2\pi\mathbf{h}\mathbf{u}) \rangle_{\mathbf{h}} \quad (15)$$

une fonction de Patterson relative à une structure ponctualisée et débarrassée de son pic-origine. Ses pics ont un poids n^2 .

Alors (2) permet d'écrire le polynôme

$$\hat{P}(\hat{P} - n^2) = \hat{P}^2 - n^2 \hat{P} = 0 \quad (16)$$

dont la transformée de Fourier est, pour tout \mathbf{h} :

$$\langle (|U_{\mathbf{h}}|^2 - n)(|U_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1}|^2 - n) \rangle_{\mathbf{h}_1} - n^2(|U_{\mathbf{h}}|^2 - n) = 0. \quad (17)$$

En passant aux E on obtient une formule de Karle & Hauptman (1957) :

$$|E_{\mathbf{h}}|^2 - 1 = N \langle (|E_{\mathbf{h}_1}|^2 - 1)(|E_{\mathbf{h} - \mathbf{h}_1}|^2 - 1) \rangle_{\mathbf{h}_1}. \quad (18)$$

(18) n'est autre chose que l'application de 'sigma 2' (11) à la fonction de Patterson privée de son pic-origine. A première vue elle devrait permettre de calculer les modules de facteurs de structure extérieurs à la sphère de réflexion. Malheureusement, d'une part, il n'existe plus, dans la fonction de Patterson, une limite d'origine physique à la distance minimale des pics, et, surtout, ces derniers (environ 10000 pour une maille de 100 atomes, dans le même volume) sont trop nombreux pour qu'une telle limite puisse s'établir autrement qu'à titre exceptionnel. Donc, sauf dans le cas de certaines structures d'une simplicité inhabituelle, les pics de Patterson se 'polluent' réciproquement d'une façon telle que (17) et (18) ne sont, à cause de la limitation de l'information expérimentale, pas valables.

Théoriquement un artifice devrait néanmoins permettre de leur rendre un sens. Il consisterait à adjoindre à la maille cristalline une quatrième dimension et à doter chaque atome d'une hypercote (non nécessairement précisée) telle que le nouveau Patterson, plus 'aéré' par cette nouvelle dimension, puisse admettre entre ses pics des distances comparables à celles de la structure physique. L'exactitude numérique de (17) ou (18) (avec \mathbf{h} et \mathbf{h}_1 quadridimensionnels) garantirait la réalisation de cette condition. Pratiquement ceci est difficile: une maille de 1000 \AA^3 contenant 64 atomes exigerait une quatrième périodicité de 64 \AA entraînant des indices cristallographiques $hklp$ en nombre probablement trop élevé pour permettre une détermination univoque des $|U_{hklp}|^2$ ou $|E_{hklp}|^2$ ($p \neq 0$) et, ayant ainsi validé (17) ou (18) à l'intérieur de la sphère $\text{Cu } K\alpha$, d'en sortir. Contrairement aux apparences, le raisonnement développé ci-dessus n'est pas gratuit. On ne peut pas objecter: 'Quitte à introduire un grand nombre de facteurs de structure inconnus, pourquoi ne pas faire entrer dans les moyennes de (17) et (18) des $|U|^2$ ou $|E|^2$ d'indices tridimensionnels extérieurs à la sphère $\text{Cu } K\alpha$?', car ce processus, tout en améliorant quelque peu la situation par réduction de la 'pollution' réciproque des pics voisins, ne permettrait pas une résolution suffisante, et en aucun cas l'éclatement des pics multiples.

Pourtant, en ce qui concerne ces derniers, dans la mesure où l'on connaît leur existence (par exemple si la molécule contient un phényle), on peut évidemment déduire de (2) des polynômes tels que

$$\hat{P}(\hat{P}-n^2)(\hat{P}-2n^2) = \hat{P}^3 - 3n^2\hat{P}^2 + 2n^4\hat{P} = 0 \quad (19)$$

pour des pics simples et doubles, ou

$$\hat{P}(\hat{P}-n^2)(\hat{P}-3n^2) = 0 \quad (20)$$

pour des pics simples et triples, ou encore, pour des pics simples, doubles et triples;

$$\begin{aligned} \hat{P}(\hat{P}-n^2)(\hat{P}-2n^2)(\hat{P}-3n^2) \\ = \hat{P}^4 - 6n^2\hat{P}^3 + 11n^4\hat{P}^2 - 6n^6\hat{P} = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

dont la transformée de Fourier est

$$\begin{aligned} \langle A_{h_1} A_{h_2} A_{h_3} A_{h-h_1-h_2-h_3} \rangle_{h_1, h_2, h_3} \\ - 6n \langle A_{h_1} A_{h_2} A_{h-h_1-h_2} \rangle_{h_1, h_2} \\ + 11n^4 \langle A_{h_1} A_{h-h_1} \rangle_{h_1} - 6n^6 A_h = 0, \end{aligned} \quad (22)$$

où A est écrit pour $(|U|^2 - n)$.

On peut aussi tenir compte, dans le cas d'atomes différents, des pics n_1^2 , n_2^2 et des pics mixtes $n_1 n_2$. Malheureusement la 'pollution', qui subit en fonction des puissances de \hat{P} une variation locale d'importance irrégulière, semble compromettre la validité des formules relatives à des polynômes de degrés élevés.

3. Fonction de Patterson (groupe $P\bar{1}$)

Les pics de Patterson relatifs à une structure possédant la symétrie $P\bar{1}$ sont tous au moins doubles, sauf N d'entre eux qui, généralement simples, sont disposés

comme les atomes de la structure à l'échelle deux. Dans ce cas différents chemins permettent de déduire, au moyen de la méthode du polynôme, une formule donnant les modules et les signes des facteurs de structure d'indices pairs. Le plus simple, développé ci-dessous, n'est pas le plus mécanique.

On se met dans l'hypothèse de pics pseudo-atomiques discrets et de même nature, doubles ou simples conformément aux conditions du groupe spatial. Conservant pour la fonction de Patterson la définition (15), on écrit:

$$\begin{array}{cccc} \hat{P}: & 0 & n^2 & 2n^2 \\ \hat{P}-2n^2: & -2n^2 & -n^2 & 0 \\ \hline \hat{P}(\hat{P}-2n^2): & 0 & -n^4 & 0 \end{array} \quad (23)$$

et constate que $\hat{P}(\hat{P}-2n^2)$ ne comporte plus d'autres pics que ceux correspondant à $\hat{P}=n^2$, c'est-à-dire à $\hat{\rho}(2\mathbf{x})$, au poids près. Donc:

$$\hat{P}(\hat{P}-2n^2) = \hat{P}^2 - 2n^2\hat{P} = -n^3\hat{\rho}(2\mathbf{x}), \quad (24)$$

dont les coefficients de Fourier sont:

$$\begin{aligned} \langle (|U_{h_1}|^2 - n)(|U_{h-h_1}|^2 - n) \rangle_{h_1} \\ - 2n^2(|U_{h_1}|^2 - n) = -n^3 U_{2h}. \end{aligned} \quad (25)$$

En passant aux E on trouve une formule de Hauptman & Karle (1957) aussi établie par Cochran (1954):

$$\begin{aligned} E_{2h} = -N^{3/2} \langle (|E_{h_1}|^2 - 1)(|E_{h-h_1}|^2 - 1) \rangle_{h_1} \\ + 2N^{1/2}(|E_h|^2 - 1). \end{aligned} \quad (26)$$

En toute rigueur on peut évidemment construire, laborieusement, des formules assez lourdes correspondant à (25) pour plusieurs sortes d'atomes. Mais leur validité est aussi douteuse que celle de (25) et (26), étant donné que l'hypothèse formulée en tête de ce raisonnement n'est généralement pas conforme à la réalité.

4. Fonction de Patterson (groupe $P2_12_12_1$)

En se maintenant néanmoins dans l'hypothèse du paragraphe 3, on peut, dans le cas du groupe $P2_12_12_1$, considérer la fonction de Patterson privée de son pic origine et des pics, présumés simples, relatifs aux projections de la structure à l'échelle deux contenues dans les trois sections de Harker, soit:

$$\begin{aligned} \hat{P}'_{uvw} = \langle [|U_{hkl}|^2 - n - (-1)^{h+l} n U_{2h, 2k, 0} \\ - (-1)^{h+k} n U_{0, 2k, 2l} \\ - (-1)^{k+l} n U_{2h, 0, 2l}] \exp(-i2\pi)^{(hu+kv+lw)} \rangle_{h, k, l}, \end{aligned} \quad (27)$$

et calculer les sommes de moyennes qui fournissent les coefficients de Fourier de

$$\hat{P}'(\hat{P}'-n^2) = \hat{P}'^2 - n^2\hat{P}' = 0. \quad (28)$$

Le résultat est donné par

$$\begin{aligned} n^3 [(-1)^{h+l} U_{2h, 2k, 0} + (-1)^{h+k} U_{0, 2k, 2l} + (-1)^{k+l} U_{2h, 0, 2l}] \\ = - \langle |U_{h_1 k_1 l_1} U_{h-h_1, k-k_1, l-l_1}|^2 \rangle_{h_1 k_1 l_1} \\ + n^2 - n^3 + n^2 |U_{hkl}|^2, \end{aligned} \quad (29)$$

soit aussi :

$$\begin{aligned} & (-1)^{h+1} E_{2h, 2k, 0} + (-1)^{h+k} E_{0, 2k, 2l} + (-1)^{k+l} E_{2h, 0, 2l} \\ &= -N^{3/2} \langle (|E_{h_1 k_1 l_1}|^2 - 1) (|E_{h-h_1, k-k_1, l-l_1}|^2 - 1) \rangle_{h_1, k_1, l_1} \\ &+ N^{1/2} (|E_{hkl}|^2 - 1). \end{aligned} \quad (30)$$

[L'information contenue en (30) est celle d'une relation (18) et de trois relations (32).

Mais (29) et (30) sont sujettes au même genre de restrictions que les formules similaires exposées dans les paragraphes précédents.

Au cours des calculs qui mènent de (28) à (29) on est conduit à établir l'égalité

$$\langle (-1)^l |U_{hkl}|^2 \rangle_l = (-1)^h n U_{2h, 2k, 0} \quad (31)$$

(ainsi que ses homologues relatives à $U_{2h, 0, 2l}$ et $U_{0, 2k, 2l}$) qui s'exprime aussi par

$$E_{2h, 2k, 0} = \sqrt{N} \langle (-1)^{h+l} |E_{hkl}|^2 \rangle_l, \quad (32)$$

déjà établie par Bertaut (1959).

Cette dernière formule est étroitement apparentée au 'sigma 1' de Karle & Hauptman (1953):

$$s_{2h, 2k, 0} \approx \sum_l (-1)^{h+l} (|E_{hkl}|^2 - 1), \quad (33)$$

où s signifie 'signe de' et \approx 'probablement égal à'. (33) est fréquemment utilisé dans la pratique car son calcul est facile, mais il n'y a pas très souvent lieu de s'y fier. En voici la raison: (33), et plus spécialement (32), qui en est l'expression mathématique rigoureuse (le -1 de $(|E|^2 - 1)$ dans (33) n'a statistiquement aucun sens: d'une part $\sum (-1)^{h+l} (-1) = 0$, d'autre part -1 correspond à la soustraction du pic-origine dans la fonction de Patterson, pic qui n'est pas contenu dans la section de Harker), impliquent que la section de Harker est exclusivement occupée par les pics présumés simples relatifs à la projection suivant l'axe c de la structure à l'échelle deux. Or il peut se produire que, dans la structure, certaines paires d'atomes possèdent fortuitement des cotes z_1 et z_2 telles que $z_1 - z_2 = \pm \frac{1}{2}$, $z_1 = z_2$, $z_1 + z_2 = \pm \frac{1}{2}$, ou $z_1 = -z_2$. Dans les deux premières éventualités ces paires introduisent dans la section de Harker 4 pics parasites doubles, dans les deux dernières 8 pics simples. La présence de pics simples parasites venant s'ajouter à ceux qui figurent la projection de la structure à l'échelle deux, un tamisage par la méthode du polynôme n'est alors plus possible.

5. Section de Harker (groupe $P2_1$)

Pour le groupe spatial $P2_1$ l'expression correspondant à (32) s'écrit:

$$E_{2h, 2k, 0} = \sqrt{N} \langle (-1)^l |E_{hkl}| \rangle_l. \quad (34)$$

Elle serait exacte si la section de Harker ne contenait que les pics relatifs à la projection suivant l'axe c de la structure à l'échelle deux. Mais s'il existe des paires d'atomes de cotes z_1 et z_2 fortuitement telles que $z_1 - z_2 = \pm \frac{1}{2}$ ou $z_1 = z_2$, elles font apparaître deux pics doubles. Dès lors la section de Harker, qui contient des

pics doubles et présumés simples, ces derniers de même origine, peut subir un criblage par la méthode du polynôme. Soit:

$$G'_{hk} = \langle (-1)^l |U_{hkl}|^2 \rangle_l \quad (35)$$

l'amplitude de Fourier de la section de Harker

$$\hat{H}(uv) = \langle G'_{hk} \exp[-i2\pi(hu + kv)] \rangle_{h,k} \quad (36)$$

qui prend exclusivement les valeurs $0, n^2, 2n^2$. En procédant sur \hat{H} de la même façon que sur \hat{P} dans (23), on constate que

$$\hat{H}(\hat{H} - 2n^2) = \hat{H}^2 - 2n^2 \hat{H} = -n^3 \hat{p}(2x, 2y). \quad (37)$$

La transformée de Fourier correspondante est

$$n^3 U_{2h, 2k, 0} = 2n^2 G'_{hk} - \langle G'_{h_1 k_1} G'_{h-h_1, k-k_1} \rangle_{h_1 k_1}, \quad (38)$$

soit, en posant

$$G' = \frac{1}{N} G \quad \text{et} \quad G = \langle (-1)^l |E_{hkl}|^2 \rangle_l; \quad (39)$$

$$E_{2h, 2k, 0} = 2N^{1/2} G_{hk} - N^{3/2} \langle G_{h_1 k_1} G_{h-h_1, k-k_1} \rangle_{h_1, k_1}. \quad (40)$$

(40) correspond donc, dans les hypothèses où l'on s'est placé, à une section de Harker du groupe $P2_1$ débarrassée de ses pics doubles parasites.

Deux restrictions cependant sont à mettre en évidence:

- (a) (40) est plus sensible que (34) à la différence des numéros atomiques [l'oxygène y devient 3,17 fois plus lourd que le carbone, au lieu de 1,8 fois dans (34)] et aux éventuelles superpositions dans la projection de la structure à l'échelle deux;
- (b) si les cotes z_1 et z_2 des atomes sources de pics parasites ne remplissent qu'approximativement les conditions édictées plus haut, l'exactitude de (40) souffre également.

6. Double-Patterson (groupe $P1$)

La fonction 'double-Patterson' (Sayre, 1953) est une fonction à six dimensions \mathbf{u}, \mathbf{v} (\mathbf{u}, \mathbf{v} chacun tridimensionnel) qui fait apparaître un pic de poids $n_1 n_2 n_3$ chaque fois que, dans la structure cristalline, un atome n_1 possède à la fois un voisin n_2 à la distance vectorielle \mathbf{u} et un voisin n_3 à la distance vectorielle \mathbf{v} . Ses amplitudes de Fourier sont données par

$$T'_{\mathbf{hk}} = U_{\mathbf{h}} U_{\mathbf{k}} U_{-\mathbf{h}-\mathbf{k}} \quad (41)$$

(\mathbf{h}, \mathbf{k} chacun tridimensionnel).

Dans le cas du groupe spatial $P1$ la phase de T' obéit normalement à la règle de probabilité bien connue qui veut que sa valeur absolue soit statistiquement d'autant plus faible que $|T'|$ est plus fort. Le double-Patterson ${}^2\hat{P}$ comporte trois sections tridimensionnelles privilégiées, passant par l'origine, dont les pics sont (dans le cas d'atomes identiques où le raisonnement qui suit sera développé) ceux de la fonction de Patterson à un facteur de poids n près. Privant ${}^2\hat{P}$ de son

origine ainsi que de ces sections, dont le contenu est connu, on définit:

$${}^2\hat{P}'(\mathbf{uv}) = \langle (U_{\mathbf{h}}U_{\mathbf{k}}U_{-\mathbf{h}-\mathbf{k}} - n|U_{\mathbf{h}}|^2 - n|U_{\mathbf{k}}|^2 - n|U_{-\mathbf{h}-\mathbf{k}}|^2 + 2n^2) \times \exp[-i2\pi(\mathbf{h}\mathbf{u} + \mathbf{k}\mathbf{v})] \rangle_{\mathbf{h}, \mathbf{k}}. \quad (42)$$

${}^2\hat{P}'$ est, en ordre de grandeur, vingt fois plus 'aéré' que \hat{P} , de sorte que l'hypothèse de pics suffisamment dispersés, qu'il nous faut impliquer, devient beaucoup plus vraisemblable qu'au paragraphe 2, dont on peut appliquer le raisonnement:

$${}^2\hat{P}'(2\hat{P}' - n^3) = {}^2\hat{P}'^2 - n^3 {}^2\hat{P}' = 0. \quad (43)$$

Le calcul par produits de composition de la transformée de Fourier de ${}^2\hat{P}'^2$ à partir de l'expression contenue dans la première paire de parenthèses de (42) conduit à évaluer vingt-cinq moyennes. Le résultat, exprimé en fonction des E , et, pour simplifier l'écriture, de

$$T_{\mathbf{H}} = E_{\mathbf{h}}E_{\mathbf{h}_1}E_{-\mathbf{h}-\mathbf{h}_1} \quad (44)$$

(\mathbf{H} à six dimensions, \mathbf{h} et \mathbf{h}_1 à trois) est le suivant:

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{H}} = & N^{3/2} \langle T_{\mathbf{H}_1} T_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1} \rangle_{\mathbf{H}_1} \\ & - N^{1/2} (\langle |E_{\mathbf{h}_1}E_{\mathbf{h}-\mathbf{h}_1}|^2 \rangle_{\mathbf{h}_1} + \langle |E_{\mathbf{k}_1}E_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1}|^2 \rangle_{\mathbf{k}_1} \\ & + \langle |E_{-\mathbf{h}_1-\mathbf{k}_1}E_{-\mathbf{h}-\mathbf{k}+\mathbf{h}_1+\mathbf{k}_1}|^2 \rangle_{\mathbf{h}_1+\mathbf{k}_1} - 2) \\ & + N^{-1/2} (|E_{\mathbf{h}}|^2 + |E_{\mathbf{k}}|^2 + |E_{-\mathbf{h}-\mathbf{k}}|^2 - 2). \end{aligned} \quad (45)$$

Les termes en $N^{1/2}$ et $N^{-1/2}$ sont connus. Celui en $N^{3/2}$ possède en module une valeur maximale $\langle |T_{\mathbf{H}_1} T_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1}| \rangle_{\mathbf{H}_1}$. On peut donc dériver de (45) une inégalité représentée dans le plan complexe par un cercle de rayon $\langle |T_{\mathbf{H}_1} \cdot T_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1}| \rangle_{\mathbf{H}_1}$, de centre $-N^{1/2}(\dots) + N^{-1/2}(\dots)$, coupé par un cercle de centre O et de rayon, également connu, $|T_{\mathbf{H}}|$. A moins que le second ne soit entièrement contenu dans le premier, on peut déduire de leur intersection un domaine permis pour la phase de $T_{\mathbf{H}}$. Il semble que (45) implique mathématiquement des renseignements valables. Mais il est à craindre qu'un produit de composition à six dimensions ne dépasse les capacités des ordinateurs actuels.

APPENDICE

A propos de la valeur moyenne des $|E_{\mathbf{h}}|^2$

Effectuée sur la totalité de l'espace réciproque,

$$\langle |E_{\mathbf{h}}|^2 \rangle_{\mathbf{h}} = 1. \quad (46)$$

Elle représente la valeur à l'origine de la fonction de Patterson à base $|E|^2$: $\hat{P}'_{\mathbf{u}} = \langle |E_{\mathbf{h}}|^2 \exp(-i2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \rangle_{\mathbf{h}}$.

Dans le cas pratique du travail à partir de l'information contenue dans la sphère de réflexion du cuivre, les pics de $\hat{P}'_{\mathbf{u}}$ sont alors composés (au sens mathématique) par la transformée de Fourier de la fonction diaphragme correspondante. Cette transformée, de symétrie sphérique, varie radialement suivant des ondelettes d'amplitudes rapidement décroissantes dont les premiers extrêmes successifs sont, approximativement:

$$1, -0,25, +0,10, -0,04 \dots$$

Or le second minimum, $-0,04$, se situe à la distance 1,3-1,6 Å du centre, valeur qui correspond, dans les structures organiques, à la distance entre atomes voisins de la structure. Ainsi les pics de Patterson vicinaux, le centre disposé sur la sphère de centre O et de rayon 1,5 Å, 'envoient' tous leur seconde dépression sur l'origine, dont le pic se voit diminué d'une quantité $\varepsilon \approx 0,04D/N$ (D , nombre de vecteurs vicinaux dans la maille). On trouve alors, variant un peu suivant l'architecture de la molécule:

$$\langle |E_{\mathbf{h}}|^2 \rangle_{\mathbf{h}} = 1 - \varepsilon \approx 0,9. \quad (47)$$

Au début de la détermination d'une structure organique il convient donc, sous peine d'une erreur par excès de quelque 5%, de ne pas déterminer l'échelle des $|E|$ suivant (46). Mais, abstraction faite des autres méthodes, il est possible de calculer ε et d'appliquer (47).

Nous remercions Renée Bally pour avoir effectué le programme et les calculs qui ont permis de faire cette remarque.

References

- BERTAUT, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 541-549.
 COCHRAN, W. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 581-583.
 DELETTRE, J., LEPICARD, G. & MORNON, J. P. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, sér. B*, **274**, 193-195.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. Pittsburgh: Polycrystal Book Service. A.C.A. Monograph 3.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 267-270.
 HUGHES, E. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 871.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 515-524.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
 RICHE, C. (1972). Thèse, Paris.
 SAYRE, D. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 430-431.
 WOOLFSON, M. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 277-283.