

Assemblage Compact d'Hypersphères Identiques à n Dimensions

PAR A. LIFCHITZ

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie,
Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 27 mai 1975, accepté le 10 juin 1975)

The crystallographer's main problem (*i.e.* the phasing of Fourier transform moduli) leads to the study of n -sphere periodic close packing. The geometric properties of this arrangement allow one to determine by recurrence reasoning the matrix of the general expressions for the coordinates of the points that define the cell. It is therefore easy to deduce the cell volume and the packing ratio of the unique hypersphere which is by hypothesis present in the cell. A numerical study of these expressions makes it possible to point out that 'paradoxically' this n -sphere fills only a negligible volume of the primitive cell and that this volume becomes less as the dimension n of the space increases.

Introduction

Le problème du cristallographe (phasage des mesures radiocristallographiques) peut être considéré, notamment, comme celui de la recherche des racines n -dimensionnelles d'une certaine équation [*e.g.* la quantité à minimiser dans la méthode des moindres carrés appliquée à l'équation de Sayre (1952, 1971)].

Dans l'étude d'un tel problème, on peut chercher à évaluer le nombre maximal de solutions possibles, lorsqu'un hypervolume d'incertitude est associé à chacune d'entre elles. Si l'on suppose encore, en première approximation, un volume d'incertitude à symétrie sphérique, cette question conduit naturellement à l'étude de l'assemblage compact de n -sphères, avec détermination du taux d'occupation de l'espace correspondant.

L'analyse de ces deux derniers points fait l'objet de ce qui suit.

1. Détermination de la maille compacte

Désignons par $1, 2, \dots, j, \dots, n$ des vecteurs unitaires définissant une base orthonormée de l'espace à n dimensions. Tout ensemble de n points avec l'origine déterminent de façon unique, dans cet espace, un réseau n -périodique, par un procédé semblable à celui défini pour $n \leq 3$ (si les n vecteurs translation ainsi définis sont linéairement indépendants).

Recherchons plus particulièrement des réseaux, que nous appellerons compacts, et tels que la distance entre deux points quelconques définissant la maille (y compris l'origine), soit égale à l'unité de longueur. De tels réseaux, représentés aisément à 1, 2 et 3 dimensions [Fig. 1(a), (b), (c)], sont déterminés univoquement pour une dimension donnée de l'espace par la contrainte précédente (modulo une transformation unitaire). On trouve sur cette même figure les coordonnées, selon les axes $1, 2$ et 3 , des points déterminant la maille. Ces coordonnées correspondent en fait aux éléments $X_{i,j}$

des colonnes des matrices $M_1(1 \times 1)$, $M_2(2 \times 2)$ et $M_3(3 \times 3)$ extraites de la matrice M_n carrée ($n \times n$) de la Fig. 2. Plus généralement, ces valeurs $X_{i,j}$ seront par définition, dans la matrice extraite ($n \times n$) les coordonnées du i -ème des n points définissant la maille compacte à n dimensions pour i donné et j variant de 1 à n .

Un raisonnement par récurrence va permettre de déterminer la forme générale des $X_{i,j}$.

Par définition même de M_n , les éléments $X_{i,j}$ de cette matrice doivent obéir nécessairement aux relations suivantes:

– distance de chaque point à l'origine égale à l'unité:

$$\sum_{j=1}^n X_{i,j}^2 = 1, \quad i \leq n \quad (1)$$

– distance entre deux quelconques de ces points égale à l'unité:

$$\sum_{j=1}^n (X_{i,j} - X_{i',j})^2 = 1 \quad \text{pour } i < i' \leq n. \quad (2)$$

Si l'on suppose M_{n-1} construite par récurrence, la relation (1) étant satisfaite quel que soit n , la matrice M_n est triangulaire supérieure:

$$X_{i,j} \equiv 0, \quad i < j. \quad (3)$$

Considérons maintenant la maille compacte à n dimensions, et projetons orthogonalement l'un des $(n+1)$ points la définissant sur l'hyperplan déterminé par les n points restants. Par raison de symétrie, liée au problème posé, ce point de l'hyperplan est équidistant des n points précédents: il s'agit donc de leur barycentre, ces points étant affectés d'un poids identique.

Prenant en compte la relation (3), appliquons ce résultat géométrique au point correspondant au n -ième vecteur colonne de M_n :

$$X_{n-1,j} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=j}^{n-2} X_{i,j} \quad \text{pour } j < n-1.$$

En particulier:

$$X_{n,j} = \frac{1}{n} \sum_{i=j}^{n-1} X_{i,j} \quad \text{pour } j < n \quad (4)$$

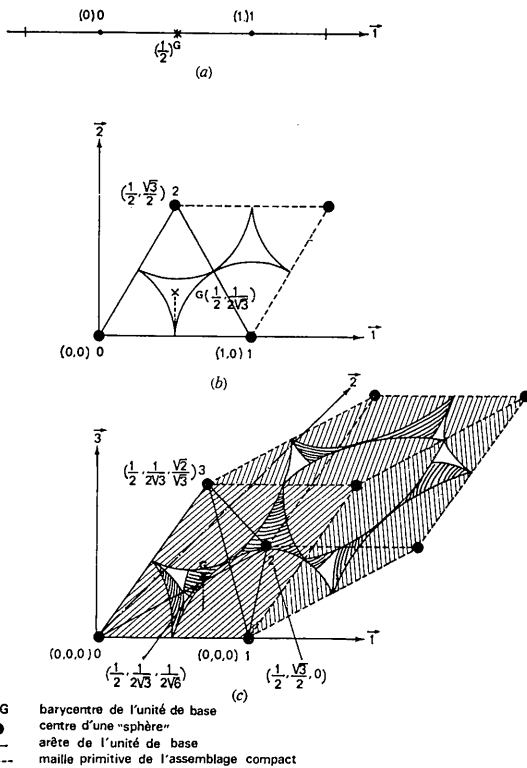


Fig. 1. Mailles compactes définies univoquement par la donnée de l'unité de base, celle-ci se déterminant par récurrence: (a) une dimension; (b) deux dimensions; (c) trois dimensions.

que l'on peut réécrire en distinguant le dernier terme de la somme:

$$X_{n,j} = \frac{1}{n} [(n-1)X_{n-1,j} + X_{n-1,j}]$$

et donc:

$$X_{n,j} = X_{n-1,j} \quad \text{pour } j < n-1. \quad (5)$$

La relation (4) donne encore pour $j = n-1$:

$$X_{n,n-1} = \frac{X_{n-1,n-1}}{n}. \quad (6)$$

Pour déterminer enfin les termes diagonaux $X_{n,n}$, exploitons successivement la relation (2) pour $i = n-1$ et $i = n$ qui d'après (3) et (5) donne:

$$X_{n-1,n-1}^2 = X_{n,n-1}^2 + X_{n,n}^2. \quad (7)$$

La substitution du résultat (6) dans (7) conduit à la formule de récurrence suivante:

$$X_{n,n}^2 = \frac{(n-1)(n+1)}{n^2} X_{n-1,n-1}^2$$

qui a pour solution:

$$X_{n,n}^2 = \frac{n+1}{2n}. \quad (8)$$

La récapitulation des résultats (3), (5), (6) et (8) fournit la forme générale des $X_{i,j}$ (Fig. 2):

$$\begin{cases} X_{i,j} \equiv 0 & \text{pour } i < j \\ X_{i,j} = \pm \sqrt{\frac{j+1}{2j}} & \text{pour } i = j \\ X_{i,j} = \frac{\text{signe}(X_{j,j})}{\sqrt{2j(j+1)}} & \text{pour } i > j. \end{cases} \quad (9)$$

On vérifiera que les expressions obtenues pour $X_{i,j}$ satisfont pleinement (1) et (2) grâce aux identités:

$$\sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{2j(j+1)} + \frac{i+1}{2i} = 1 \quad (10)$$

$$\left(\sqrt{\frac{i+1}{2i}} - \frac{1}{\sqrt{2i(i+1)}} \right)^2 + \sum_{j=i+1}^{i'-1} \frac{1}{2j(j+1)} + \frac{i'+1}{2i'} = 1 \quad \text{pour } i < i'. \quad (11)$$

Notons encore incidemment que des matrices très proches de M_n interviennent, entre autres, dans l'étude des propriétés des vecteurs aléatoires (Basu & Odell, 1974).

La connaissance de la matrice M_n permet alors le calcul de l'hypervolume V_n de la maille compacte:

$$V_n = |\text{déterminant}(M_n)|.$$

Du fait de la forme particulière de M_n , ce déterminant est ici une expression particulièrement simple:

$$V_n = \left| \prod_{i=1}^n X_{i,i} \right|$$

	1	M_1	2	M_2	3	M_3	...	i	...	n-1	n	M_n
1	1		$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$...	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$
2	0		$\frac{\sqrt{3}}{2}$		$\frac{1}{2\sqrt{3}}$...	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$		$\frac{1}{2\sqrt{3}}$		$\frac{1}{2\sqrt{3}}$
3	0	0		$\frac{\sqrt{2}}{3}$...	$\frac{1}{2\sqrt{6}}$		$\frac{1}{2\sqrt{6}}$		$\frac{1}{2\sqrt{6}}$
i	0	0	0				...	$\frac{1}{2\sqrt{j(j+1)}}$		$\frac{1}{2\sqrt{j(j+1)}}$		$\frac{1}{2\sqrt{j(j+1)}}$
n-1	0	0	0				...	0		$\frac{1}{\sqrt{2(n-1)}}$		$\frac{1}{\sqrt{2(n-1)}}$
n	0	0	0				...	0		0		$\sqrt{\frac{n+1}{2n}}$

Fig. 2. Les éléments des colonnes de la matrice M_n sont les coordonnées de chacun des n points définissant, avec l'origine, la maille compacte dans l'espace orthonormé à n dimensions.

qui devient après avoir explicité $X_{i,i}$:

$$V_n = \sqrt{\frac{n+1}{2^n}}. \quad (12)$$

On retrouve notamment, grâce à cette expression, les valeurs bien connues 1, $\sqrt{3}/2$ et $\sqrt{2}/2$ de V_n pour une, deux et trois dimensions.

La matrice M_n , et plus précisément son mode d'élaboration, fournissent aisément par récurrence, le volume v_n de l'unité de base (triangulaire à deux dimensions et tétraédrale à trois dimensions):

$$v_n = v_{n-1} \cdot X_{n,n} \cdot \frac{1}{n}.$$

le terme $1/n$ intervenant pour le calcul du volume de la n -pyramide et donc:

$$v_n = \sqrt{n+1}/(n!\sqrt{2^n}). \quad (13)$$

Le nombre d'unité de base constituant la maille primitive est ainsi:

$$V_n/v_n = n! \quad (14)$$

Soit encore g_n , la distance du barycentre G de l'unité de base à l'origine (ou ce qui est équivalent à chacun des points définissant celle-ci), donnée par:

$$g_n^2 = \sum_{j=1}^{j=n} X_{n+1,j}^2 = 1 - \frac{n+2}{2n+2} \quad (15)$$

toujours d'après la construction même de M_n ; on peut constater que G reste à distance fixe de l'origine, lorsque n croît:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [g_n] = \sqrt{2}/2. \quad (16)$$

2. Taux d'occupation de la maille compacte

Imaginons des sphères de rayon $\frac{1}{2}$, centrées aux noeuds du réseau compact précédemment défini: le réseau cristallin ainsi constitué forme par hypothèse un empilement compact de sphères tangentes, la maille primitive contenant exactement une, et une seule, de ces sphères.

Le taux d'occupation τ_n du réseau compact, quantité sans dimension, nécessairement toujours inférieur ou égal à 1, sera défini comme suit:

$$\tau_n = \Omega_n(\frac{1}{2})/V_n \quad (17)$$

où $\Omega_n(\frac{1}{2})$ désigne le volume de la n -sphère de rayon $\frac{1}{2}$. L'expression de $\Omega_n(R)$, résultat mathématique classique (Boucher, 1917; Huang, 1963):

$$\Omega_n(R) = 2\pi^{n/2} R^n / [n\Gamma(n/2)] \quad (18)$$

prend en fait deux formes distinctes, selon la parité de n , de par la présence de la fonction transcendante Γ :

$$\begin{cases} n \text{ pair} & \Omega_n(\frac{1}{2}) = (\pi/4)^{n/2}/(n/2)! \\ n \text{ impair} & \Omega_n(\frac{1}{2}) = \pi^{(n-1)/2}[(n-1)/2]!/n! \end{cases} \quad (19)$$

D'après les propriétés générales des fonctions factorielle et exponentielle, $\Omega_n(\frac{1}{2})$ et V_n , ainsi que leur rapport τ_n , tendent vers la même limite nulle lorsque n croît:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \left\{ \frac{V_n}{\Omega_n} \right\} = 0. \quad (20)$$

Leur décroissance étant très rapide, la Fig. 3 précise sur une échelle logarithmique les valeurs des trois quantités précédentes pour n croissant de 1 à 25. On pourra constater sur celle-ci que, dès l'espace à cinq dimensions atteint, la n -sphère n'occupe ('paradoxalement') qu'un volume inférieur (0,37988...), au demi-volume de la maille primitive, la situation 'se dégradant' rapidement lorsque n croît. L'étude de la Fig. 3 fournit ainsi en conclusion un résultat non nécessairement intuitif: l'approximation qui consiste à substituer (comme on

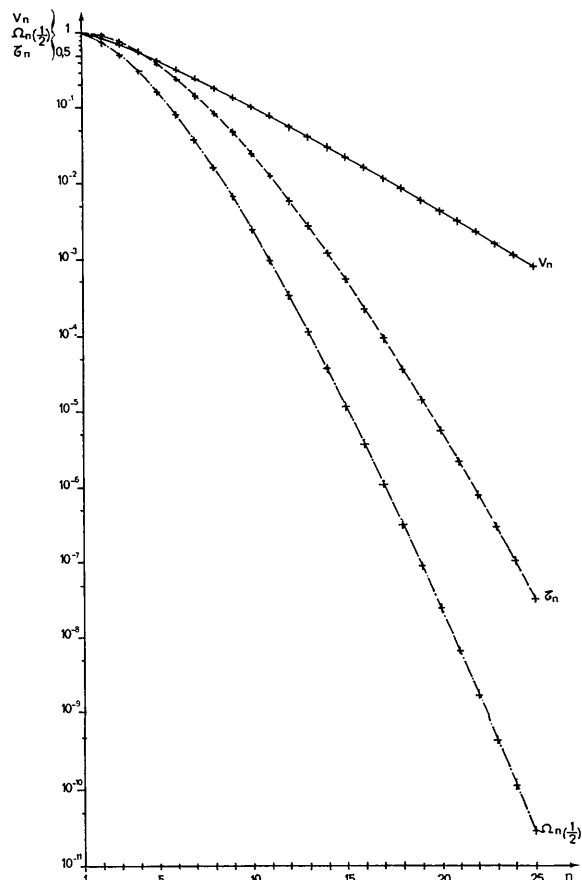


Fig. 3. Représentation logarithmique de V_n , volume de la maille compacte, $\Omega_n(\frac{1}{2})$, volume de la sphère de rayon $\frac{1}{2}$, et τ_n , taux d'occupation de cette maille en fonction de la dimension n de l'espace. Les graphes continus ne figurent ici que pour la clarté de représentation, les trois quantités précédentes ne prenant un sens clair que pour les seules valeurs entières positives de n .

peut être tenté de le faire, généralisant ainsi rapidement le cas tridimensionnel...) au volume total d'un empilement de n -sphères, la somme des volumes de ces dernières, provoque une erreur importante (plusieurs ordres de grandeur) même pour des valeurs encore faibles de n .

Je remercie vivement MM. J. Berthou, H. Lifchitz, A. Rimsky, A. Soulard et Melle E. Volpe pour leurs interventions, toujours appréciées, au cours de ce travail.

Acta Cryst. (1976). A32, 53

Effects of Misplaced Atoms on the Residual R_2 in Space Groups of Higher Symmetry

BY A. J. C. WILSON

Department of Physics, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, England

(Received 27 May 1975; accepted 11 June 1975)

In space groups of symmetry higher than $P1$ misplacement of a single atom implies the misplacement of all those in the same Wyckoff position, and hence the effect on the residual is larger than in $P1$. 'Exact' values of the residual R_2 are obtained, with explicit allowance for dispersion.

1. Introduction

Wilson (1950) considered the values obtained for what was then called the reliability index when none of the atoms was in its right position. Because of the different degrees of dispersion of the intensity distribution functions different values were obtained for space groups $P1$ and $P\bar{1}$. Later Wilson (1969) obtained expressions for the value of three residuals when only one atom and those related to it by symmetry were misplaced. Second approximations were obtained for the space groups $P1$ and $P\bar{1}$, and a first approximation for the space group $P2/m$. He speculated that space groups of higher symmetry would lead to results of the same type, but with larger numerical coefficients. Recently there has been renewed interest in the subject (*e.g.* Parthasarathy & Parthasarathi, 1972; Lenstra, 1974 and private communications; Wilson, 1974*b*; Parthasarathy, 1975). Lenstra, in particular, has approached the subject in a new way, from the coincidence of vectors in the Patterson map, instead of basing his calculations on the intensity distribution functions. The present paper extends the work systematically to space groups of higher symmetry; the approach is through the expressions for the structure factors in *International Tables for X-ray Crystallography* (1952).

In general, the speculations of Wilson (1969) about space groups of higher symmetry are confirmed. In particular, if there are several non-equivalent misplaced

Références

- BASU, J. P. & ODELL, P. L. (1974). *Pattern Recognition*, Vol. 6, p. 13–16. Oxford: Pergamon Press.
BOUCHER, M. (1917). *Introduction à la Géométrie à Quatre Dimensions d'après les Méthodes de la Géométrie Élémentaire*, p. 147. Paris: Librairie scientifique, A. Hermann et fils.
HUANG, K. (1963). *Statistical Mechanics*, p. 152. New York: John Wiley.
SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* 5, 60–65.
SAYRE, D. (1971). *Acta Cryst.* A28, 210–212.

atoms R_2 is given by

$$(1)R_2 = 2\Sigma^{-1} \sum_i p_i f_i^2 \quad (1)$$

for non-centrosymmetric space groups, and by

$$(\bar{1})R_2 = 8(3\Sigma)^{-1} \sum_i p_i f_i^2 \quad (2)$$

for centrosymmetric space groups, where Σ is the sum of the squares of the moduli of the scattering factors of all the atoms, equal to the mean intensity of reflexion (Wilson, 1942), p_i and f_i are respectively the multiplicity and the modulus of the scattering factor of the i th misplaced atom, and the summation is over all misplaced atoms in the asymmetric unit. These expressions are in each case first approximations, valid when the scattering power of the misplaced atoms is small compared with the total scattering power of the unit cell; 'exact' expressions, involving also sums of fourth powers of the scattering factors and making allowance for dispersion, are given in (20) and §3.

A recent paper by Parthasarathi & Parthasarathy (1975) appears at first sight to be dealing with the same questions, but there are two important differences. First, they use a scaling factor that makes the average intensity for a partial structure equal to the average value for the full structure when some of the atoms are omitted because, for example, their positions are unknown. (The relation of this procedure to the scaling