

a temperature factor  $B=3.5 \times 10^{-16}$ , terminated at  $2/(1.54 \times 10^{-8}) \doteq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ . The sampling was done on a square lattice  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  on an edge. It will be seen that the diffraction rings fall to a density less than  $0.1 \text{ e. \AA}^{-2}$  at distances from the centre of the atom greater than about  $2 \text{ \AA}$ . For the lumisterol calculation the hypothetical atoms were simply not produced beyond that point. That this termination introduced no serious error may be seen from Fig. 4(b), in which the scattering curve calculated from the hypothetical atom actually employed agrees closely with the desired scattering curve.

The author here wishes to express his thanks particularly to Dr H. Lipson, to whom the general method is due, to Dr Raymond Pepinsky, at whose laboratory

and with whose encouragement the first part of this work was done, to Mrs D. Crowfoot Hodgkin for her interest and many valuable suggestions, and to the Rockefeller Foundation for a grant of research funds.

### References

- COX, E. G., GROSS, L. & JEFFREY, G. A. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 351.  
 COX, E. G. & JEFFREY, G. A. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 341.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 DONOHUE, J. & SCHOMAKER, V. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 344.  
 GREMS, M. D. & KASPER, J. S. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 347.  
 JAMES, R. W. (1948). *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. London: Bell.  
 PEPINSKY, R. (1947). *J. Appl. Phys.* **18**, 601.  
 VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.

*Acta Cryst.* (1951). **4**, 367

## Sur la Convergence et l'Erreur dans les Structures Non-Centrosymétriques

PAR V. LUZZATI

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

(Reçu le 21 juillet 1950)

Some conclusions obtained by Cruickshank are confirmed by a more direct method: (1) The method of successive applications of the Fourier transform is convergent for non-centrosymmetric structures. (2) Under identical conditions, the error in atomic positions is twice as great for non-centrosymmetric as for centrosymmetric structures.

### Introduction

L'une des méthodes le plus couramment employées dans la détermination des structures cristallines, est l'application réitérée des transformations de Fourier. A partir d'un ensemble de coordonnées voisines des positions atomiques correctes, on détermine les angles des phases, avec ces angles et les  $|F_{\text{observés}}|$  on calcule une transformée de Fourier, qui indique des modifications des positions atomiques. Avec ces coordonnées on répète la même opération, et ainsi de suite, jusqu'à obtenir des positions qui ne sont pas modifiées par la transformation de Fourier: à ce point, on considère qu'on a atteint la limite de convergence de la méthode, et qu'on a obtenu les coordonnées définitives.

Pour démontrer que le processus converge vers les coordonnées correctes, il faut prouver qu'il existe une région autour de chaque atome, à l'intérieur de laquelle les pics des transformées de Fourier successives se déplacent uniformément vers la position vraie.

Dans la plupart des nombreuses communications parues récemment, traitant des erreurs dans les déterminations des structures cristallines, on admet implicitement cette convergence, en supposant que l'on connaisse les modules et les arguments des facteurs de structure, aux erreurs expérimentales près. Booth

(1946) propose de tenir compte des modifications  $\Delta\alpha$  des angles des phases en introduisant dans les séries différentielles un terme correctif; Cruickshank (1950), en établissant une relation entre ce terme et les modifications des coordonnées atomiques, a pu démontrer que la méthode donne une limite de convergence, dans le cas des structures non-centrosymétriques.

Nous avons repris la démonstration d'une manière plus directe (Cruickshank utilise les séries différentielles de Booth et des calculs statistiques), et nous avons traité le cas des structures avec ou sans centre de symétrie. Les deux cas seront traités séparément.

### Structures non-centrosymétriques

Supposons une structure formée par  $i$  atomes;  $|F|$  et  $\alpha$  sont les modules et les arguments des facteurs de structure correspondant aux positions correctes des atomes  $\mathbf{r}_i$ ;  $\mathbf{s}$  est le vecteur de diffusion  $|s| = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $\mathbf{r}$  est le vecteur de position.  $|F|$  et  $\alpha$  sont des fonctions de  $\mathbf{s}$ .

Avec la portion d'espace réciproque contenue dans une sphère de rayon  $|S_0|$  on peut définir une fonction

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{|s| < |S_0|} |F| \cos [2\pi(\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha] dv \quad (1)$$

qui représente la densité électronique, déformée par la limitation de l'intégrale. On peut l'exprimer aussi:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int_{|s| < |S_0|} f_i \cos 2\pi[(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{s}] dv, \quad (2)$$

où les  $f_i$  sont les amplitudes de diffusion atomiques.

Nous définissons un vecteur  $\rho'(\mathbf{r})$  par ses composantes  $\partial\rho/\partial x$ ,  $\partial\rho/\partial y$ ,  $\partial\rho/\partial z$  dans un système d'axes orthogonaux  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Nous admettons que l'emplacement d'un centre atomique coïncide avec le point où  $\rho(\mathbf{r})$  atteint un maximum  $[\rho'(\mathbf{r}) = 0]$ , ce qui serait rigoureusement exact seulement si l'intégrale qui définit  $\rho(\mathbf{r})$  était étendue à tout l'espace réciproque (on pourrait généraliser la démonstration au cas où l'atome est situé à une petite distance du maximum de  $\rho(\mathbf{r})$ ).

Si un atome est situé à une distance  $\Delta\mathbf{r}_1$  de sa position correcte  $\mathbf{r}_1$ , les angles des phases deviennent:

$$\Delta\alpha = \frac{2\pi(\mathbf{s} \times \Delta\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{s} f_1 \cos [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_1) - \alpha]}{|F|} \quad (3)$$

(Booth, 1946) (voir l'Appendice).

Les pics de la nouvelle transformée  $\rho(\mathbf{r})$  définie par les mêmes valeurs de  $|F|$  et par les angles des phases  $\alpha + \Delta\alpha$  se trouveront déplacés. Le déplacement  $\delta\mathbf{r}_n$  d'un pic dont la position correcte est  $\mathbf{r}_n$  doit satisfaire la condition

$$\overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_n)}|_{\alpha + \Delta\alpha} - \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_n)}|_{\alpha} + \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_n + \delta\mathbf{r}_n)}|_{\alpha} = 0. \quad (4)$$

$\overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_n)}|_{\alpha}$  représente la valeur de  $\overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_n)}$  dans le point  $\mathbf{r}_n$  quand les angles des phases sont  $\alpha$ .

Nous allons discuter deux cas différents:

(1) *Effet du déplacement d'un atome sur la position du pic correspondant au même atome*

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_1)} &= -2\pi \int_{|s| < |S_0|} |F| \mathbf{s} \sin [2\pi(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{s}) - \alpha] dv, \\ \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_1)}|_{\alpha + \Delta\alpha} - \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_1)}|_{\alpha} &= 2\pi \int_{|s| < |S_0|} |F| \mathbf{s} \Delta\alpha \cos [2\pi(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{s}) - \alpha] dv \\ &= 4\pi^2 \int_{|s| < |S_0|} (\mathbf{s} \times \Delta\mathbf{r}_1) \mathbf{s} f_1 \cos^2 [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_1) - \alpha] dv. \end{aligned}$$

En partant de (2)

$$\overrightarrow{\rho'(\mathbf{r})} = -2\pi \sum_i \int_{|s| < |S_0|} f_i \mathbf{s} \sin 2\pi[(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{s}] dv.$$

Si les atomes sont séparés, et si  $\delta\mathbf{r}_1$  est petit,

$$\overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}_1)} = -4\pi^2 \int_{|s| < |S_0|} f_1 \mathbf{s} (\mathbf{s} \times \delta\mathbf{r}_1) dv.$$

La condition (4) donne:

$$\int_{|s| < |S_0|} (\mathbf{s} \times \Delta\mathbf{r}_1) \mathbf{s} f_1 \cos^2 [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_1) - \alpha] dv - \int_{|s| < |S_0|} f_1 \mathbf{s} (\mathbf{s} \times \delta\mathbf{r}_1) dv = 0.$$

Si la structure contient un grand nombre d'atomes le terme de phase  $\alpha$  varie très vite avec  $\mathbf{s}$ , et on peut décomposer l'espace réciproque en petits domaines dans lesquels  $f_1 \mathbf{s} (\mathbf{s} \times \Delta\mathbf{r}_1)$  est presque constant et la valeur moyenne de  $\cos^2 [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_1) - \alpha]$  est  $\frac{1}{2}$ . Dans ce cas:

$$\delta\mathbf{r}_1 = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{r}_1.$$

On peut démontrer avec plus de rigueur que la projection de  $\delta\mathbf{r}_1$  sur  $\Delta\mathbf{r}_1$  est toujours positive et plus petite que  $\Delta\mathbf{r}_1$ , et que la composante de  $\delta\mathbf{r}_1$  perpendiculaire à  $\Delta\mathbf{r}_1$  est petite. Pour des structures avec un nombre d'atomes croissant  $\delta\mathbf{r}_1$  tend vers  $\frac{1}{2} \Delta\mathbf{r}_1$ .

(2) *Effet du déplacement d'un atome sur la position d'un pic correspondant à un autre atome*

Dans ce cas:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_2)}|_{\alpha + \Delta\alpha} - \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_2)}|_{\alpha} &= 4\pi^2 \int_{|s| < |S_0|} (\mathbf{s} \times \Delta\mathbf{r}_1) \mathbf{s} f_1 \\ &\times \cos [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_1) - \alpha] \cos [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_2) - \alpha] dv. \end{aligned}$$

De même:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\rho'(\mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}_2)} &= -4\pi^2 \int_{|s| < |S_0|} f_2 \mathbf{s} (\mathbf{s} \times \delta\mathbf{r}_2) dv; \\ \int_{|s| < |S_0|} \mathbf{s} f_1 (\mathbf{s} \times \Delta\mathbf{r}_1) \cos [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_1) - \alpha] \\ &\times \cos [2\pi(\mathbf{s} \times \mathbf{r}_2) - \alpha] dv - \int_{|s| < |S_0|} f_2 \mathbf{s} (\mathbf{s} \times \delta\mathbf{r}_2) dv = 0. \end{aligned}$$

Avec quelques conditions restrictives sur  $f_1$  et  $f_2$ , et par le même raisonnement du cas précédent, on démontre que:

$$\delta\mathbf{r}_2 \ll \delta\mathbf{r}_1.$$

Le résultat de cette analyse montre que à partir d'une distance suffisamment petite des positions correctes des atomes, le procédé habituel de l'application répétée des transformations de Fourier *déplace chaque pic indépendamment vers sa position correcte*. Pour rendre la méthode plus rapidement convergente, à chaque approximation il faudrait déplacer les atomes vers les nouvelles positions, à une distance deux fois plus grande que celle indiquée par la transformée de Fourier. Cet artifice a été déjà signalé par Cruickshank (1950).

### Structures centrosymétriques

Quand une structure a un centre de symétrie qu'on choisit comme origine des coordonnées, les angles des phases deviennent 0 ou  $\pi$ , et les facteurs de structure sont des grandeurs scalaires, positives ou négatives.

Or, puisque le calcul des  $\rho$  se fait avec les  $|F|$  observés et les signes calculés,  $\Delta F = 0$  excepté pour les points de l'espace réciproque auxquels  $F$  est nul. Ici un changement de signe équivaut à  $\Delta F \neq 0$ . La contribution de chacun de ces termes à la valeur intégrale  $\rho(\mathbf{r})$  est de l'ordre de grandeur de  $\Delta\mathbf{r}$ , mais la région où  $F = 0$  a une dimension de moins que l'espace réciproque. Il en résulte donc une variation  $\delta\mathbf{r}$  d'ordre supérieur à  $\Delta\mathbf{r}$ , donc négligeable.

### Conclusion

Cette différence entre les structures avec et sans centre de symétrie suggère quelques remarques à propos de la précision des coordonnées atomiques.

Quand il s'agit d'une structure centrosymétrique, on peut discuter directement la précision, en admettant qu'on connaît les  $|F|$  à une erreur expérimentale près, car pour un petit déplacement  $\Delta r$  d'un atome les phases et la transformée de Fourier ne sont pas modifiées.

Le cas d'une structure non centrosymétrique est différent.

Imaginons une structure dont les positions atomiques  $r_i$  soient connues. Si on calcule la transformée de Fourier de la portion d'espace réciproque contenue dans une sphère limitée, avec les  $|F|$  affectés par les erreurs expérimentales, et avec les angles des phases correspondant aux positions correctes, on retrouve les pics atomiques déplacés aux points  $r_i + \epsilon_i$ .

Si on calculait la transformée de Fourier sans limitation de l'espace réciproque, avec les  $|F|$  corrects, et avec les angles des phases correspondant aux positions atomiques  $r_i + 2\epsilon_i$  les pics devraient se trouver aux points  $r_i + \epsilon_i$ , à moitié chemin entre les positions correctes et les positions pour lesquelles on calcule les angles des phases.

D'autre part, la limitation de l'espace réciproque et les erreurs des  $|F|$  produisent des déplacements  $\epsilon_i$ .

En conséquence la transformée de Fourier calculée avec les  $|F|$  incorrects, avec la limitation de l'espace réciproque, et avec les angles des phases correspondant aux positions  $r_i + 2\epsilon_i$  laisse les pics atomiques aux mêmes points  $r_i + 2\epsilon_i$ . L'application réitérée des transformations de Fourier conduit donc à des positions atomiques situées à des distances  $2\epsilon_i$  des positions

correctes,  $\epsilon_i$  étant l'erreur dans l'emplacement des atomes calculée sans tenir compte de l'incertitude des angles des phases.

Ceci confirme la conclusion de Cruickshank (1950), à savoir que, toutes choses égales d'ailleurs, les positions atomiques déterminées par la méthode des transformations de Fourier dans les structures non-centrosymétriques sont affectées par des erreurs deux fois plus grandes que celles obtenues dans les structures avec centre de symétrie.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance pour M. D. W. J. Cruickshank, dont les critiques nous ont aidé à donner à ce travail la forme définitive.

### APPENDICE

M. le Professeur Mauguin a bien voulu me signaler une démonstration simple de la formule (3):

$$|F(\mathbf{s})| e^{i\alpha} = \sum_{\nu} f_{\nu} \exp [i2\pi(\mathbf{r}_{\nu} \times \mathbf{s})].$$

Donnons à l'atome  $n$  le déplacement  $\Delta r_n$ , il vient:

$$\begin{aligned} e^{i\alpha\Delta} |F(\mathbf{s})| + i |F(\mathbf{s})| e^{i\alpha\Delta} \\ = i2\pi(\Delta r_n \times \mathbf{s}) f_n \exp [i2\pi(\mathbf{r}_n \times \mathbf{s})], \\ \Delta |F(\mathbf{s})| + i |F(\mathbf{s})| \Delta\alpha \\ = i2\pi(\Delta r_n \times \mathbf{s}) f_n \exp [i\{2\pi(\mathbf{r}_n \times \mathbf{s}) - \alpha\}]. \end{aligned}$$

En égalant les coefficients de  $i$  dans les deux membres:

$$|F(\mathbf{s})| \Delta\alpha = 2\pi(\Delta r_n \times \mathbf{s}) f_n \cos [2\pi(\mathbf{r}_n \times \mathbf{s}) - \alpha].$$

### Bibliographie

- BOOTH, A. D. (1946). *Trans. Faraday Soc.* **42**, 617.  
CRUICKSHANK, D. W. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 10.

*Acta Cryst.* (1951). **4**, 369

## The Crystal Structure of 1, 2-Dichloroethane at $-50^{\circ}\text{C}$ .

BY MORTON E. MILBERG AND WILLIAM N. LIPSCOMB

*School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota, U.S.A.*

(Received 4 November 1950 and in revised form 8 December 1950)

Crystals of 1, 2-dichloroethane,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , are monoclinic, space group  $C_{2h}^5-P2_1/c$ , with two molecules in a unit cell of dimensions  $a = 5.04$ ,  $b = 5.56$ ,  $c = 8.00$  Å., and  $\beta = 109\frac{1}{2}^{\circ}$ . The chlorine atoms lie in the general positions with parameters  $x = 0.303$ ,  $y = 0.279$ ,  $z = 0.074$ . The molecule is in the extended configuration with a chlorine-chlorine distance of 4.24 Å., and has a center of symmetry. The  $\text{CH}_2$  groups show nearly free rotation, or almost complete orientational disorder, approximately about the chlorine-chlorine axis.

### Introduction

The heat-capacity curve of 1, 2-dichloroethane (Pitzer, 1940) shows a large peak indicating a transition near  $177^{\circ}\text{K}$ . A nuclear magnetic resonance study (Gutowsky & Pake, 1950) suggests that between the transition and

the melting-point the molecule is rotating about, approximately, the Cl...Cl axis, and that it shows no rotation about an axis perpendicular to the line joining the carbon atoms (presumably an axis perpendicular to the instantaneous plane of the molecule). This latter