The author wishes to thank Prof. C. S. Barrett for helpful suggestions during discussion of the results. This research was supported in part by Army Air Force Contract No. AF33(038)-6534.

### References

BORN, M. & MAYER, J. E. (1932). *Z. Phys.* **75**, 1.
BRIDGMAN, P. W. (1935). *Phys. Rev.* **48**, 893.
BRIDGMAN, P. W. (1937). *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **72**, 63.
HUGGINS, M. L. & MAYER, J. E. (1933). *J. chem. Phys.* **1**, 643.
JACOBS, R. B. (1938). *Phys. Rev.* **54**, 325.
MAY, A. (1937). *Phys. Rev.* **52**, 339.
MAYER, J. E. (1933). *J. Chem. Phys.* **1**, 327.
ROYER, L. (1928). *Bull. Soc. franç. Minér.* **51**, 7.
SCHULZ, L. G. (1948). *J. Opt. Soc. Amer.* **38**, 432.
SCHULZ, L. G. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 1153.
SCHULZ, L. G. (1950*a*). *Phys. Rev.* **77**, 750.
SCHULZ, L. G. (1950*b*). *Phys. Rev.* **78**, 638.
SCHULZ, L. G. (1950*c*). *J. Chem. Phys.* **18**, 996.
SCHULZ, L. G. (1950*d*). *J. Appl. Phys.* **21**, 942.
SLATER, J. C. (1924). *Phys. Rev.* **23**, 488.
WAGNER, G. & LIPPERT, L. (1936). *Z. phys. Chem.* B, **33**, 297.
ZACHARIASEN, W. H. (1950). Spring Meeting of American Crystallographic Association.

*Acta Cryst.* (1951). **4**, 489

# De l'Usage des Inégalités de Harker-Kasper*

PAR EMMANUEL GRISON

*Laboratory for Insulation Research, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, États-Unis*

(*Reçu le* 10 *mars* 1951)

The various limits set by Harker-Kasper inequalities are compared. It is shown that the simple inequality

$$(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant (1 \pm U_{H+H'})\,(1 \pm U_{H-H'})$$

is the most powerful. A table is given for its systematic use.

Harker & Kasper (1948) ont les premiers attiré l'attention sur la possibilité d'établir des limites entre lesquelles doit se trouver le facteur de structure $F_{hkl}$. Ces limites étant fonctions des $F^2_{hkl}$, quantités fourniers par l'expérience, il est possible d'en déduire le signe de $F_{hkl}$ (nous nous limiterons dans tout ce qui suit au seul cas des structures qui ont un centre de symétrie).

Les inégalités de Harker-Kasper, qui fixent ces limites, sont déduites, d'une manière purement formelle, de l'application de l'inégalité de Cauchy:

$$|\sum_i a_i b_i|^2 \leqslant \sum_i |a_i|^2 . \sum_i |b_i|^2.$$

Toutes les inégalités obtenues de cette manière peuvent être ramenées à deux types fondamentaux dont on peut dériver un grand nombre d'autres inégalités, en particulier en appliquant systématiquement les opérations de symétrie du réseau réciproque. Cette dérivation systématique a été mise en lumière par MacGillavry (1950).

Par ailleurs, Karle & Hauptman (1950) ont démontré que la condition nécessaire et suffisante pour que la densité électronique soit positive pouvait être mise sous la forme d'une certaine série d'inégalités; la $n$ème inégalité de la série fait intervenir des déterminants d'ordre $n$; c'est donc une relation entre les puissances d'ordre $\leqslant n$ des $F_{hkl}$. La 2ème inégalité relie les $F_{hkl}$ et leurs carrés.

Goedkoop (1950), approfondissant et précisant la théorie mathématique qui est à leur base, a fait la synthèse de ces divers travaux.

Nous nous limiterons ici à l'examen de celles de ces inégalités qui sont d'un intérêt pratique pour la solution du problème des phases et nous tenterons d'en préciser les meilleures conditions d'utilisation. Nous ne considérons que les inégalités faisant intervenir les facteurs de structure et leurs carrés. Nous nous conformerons à la notation d'usage où l'indice $H$ remplace l'indice triple $hkl$ et où $U_H = F_{hkl}/Z\hat{f}$ ($\hat{f}$ facteur atomique 'unitaire').

Les deux types fondamentaux de Harker-Kasper sont:

$$\left.\begin{aligned}(U_H \pm U_{H'})^2 &\leqslant 2(1 \pm U_{H+H'}),\\ (U_H \pm U_{H'})^2 &\leqslant 2(1 \pm U_{H-H'}),\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant (1 \pm U_{H+H'})\,(1 \pm U_{H-H'}). \quad (2)$$

L'inégalité du 2ème ordre de Karle peut s'écrire:

$$||U_H . U_{H'}| - |U_{H\pm H'}|| \leqslant \sqrt{(1-U^2_H)}\,\sqrt{(1-U^2_{H'})}. \quad (3)$$

(1) Les inégalités du type (1) sont moins strictes que l'inégalité (3). En effet de (1) on déduit:

$$||U_H . U_{H'}| - |U_{H\pm H'}|| \leqslant \tfrac{1}{2}(1-U^2_H) + \tfrac{1}{2}(1-U^2_{H'}). \quad (4)$$

$$\text{Or} \quad \sqrt{(1-U^2_H)}\,\sqrt{(1-U^2_H)} \leqslant \tfrac{1}{2}(1-U^2_H) + \tfrac{1}{2}(1-U^2_{H'}). \quad (5)$$

Mais par addition des deux inégalités (1) on obtient un renseignement supplémentaire qui n'est pas inclus dans (3):

$$U_H . U_{H'} \leqslant \tfrac{1}{2}(U_{H+H'} + U_{H-H'}), \quad (6)$$

* This work has been sponsored jointly by the Office of Naval Research, the Army Signal Corps and the Air Force under O.N.R. contract N5ori 07801.

qu'on peut écrire de façon équivalente:

$$U_{H+H'} \cdot U_{H-H'} \leqslant \tfrac{1}{2}(U_{2H} + U_{2H'}). \quad (7)$$

(2) Karle a noté que si l'on fait $H = H'$—ou si l'on prend pour $H'$ l'un des homologues de $H$ dans le groupe de symétrie, de sorte que $U_H = U_{H'}$—l'inégalité (3) conduit au même résultat que (1). En effet dans ce cas la limite de (3) vient se confondre avec celle de (4) et l'on retrouve l'inégalité bien connue:

$$U_H^2 \leqslant \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} U_{2H}. \quad (8)$$

Il n'empêche que d'une manière générale (3) est plus stricte que (1).

(3) L'inégalité donnée par Harker:

$$(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant 1 + \tfrac{1}{2}(U_{2H} + U_{2H'}) \pm (U_{H+H'} + U_{H-H'}) \quad (9)$$

se déduit simplement des inégalités (1) et est encore moins stricte que celles-ci. En effet, l'inégalité (6), déduite des inégalités (1) peut s'écrire:

$$(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant U_H^2 + U_{H'}^2 \pm (U_{H+H'} + U_{H-H'}). \quad (10)$$

Donc *a fortiori* puisque $U_H^2 \leqslant \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2H}$

$$(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant 1 + \tfrac{1}{2}(U_{2H} + U_{2H'}) \pm (U_{H+H'} + U_{H-H'}). \quad (9)$$

(4) L'inégalité (2), dont on voit immédiatement, en vertu de (7) qu'elle est plus stricte que (9), est aussi plus stricte que l'inégalité (3) de Karle. En effet (2) s'écrit:

$$(U_H - U_{H'})^2 \leqslant (1 - U_{H+H'})(1 - U_{H-H'}).$$

Mais on tire de (8)

$$U^2_{\frac{1}{2}(H+H')} \leqslant \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} U_{H+H'},$$

ou

$$1 - U^2_{\frac{1}{2}(H+H')} \geqslant \tfrac{1}{2}(1 - U_{H+H'}).$$

Donc

$$(1 - U_{H+H'})(1 - U_{H-H'}) \leqslant 4(1 - U^2_{\frac{1}{2}(H+H')})(1 - U^2_{\frac{1}{2}(H-H')}).$$

Or l'inégalité (3) peut s'écrire de manière équivalente:

$$(U_H - U_{H'})^2 \leqslant 4(1 - U^2_{\frac{1}{2}(H+H')})(1 - U^2_{\frac{1}{2}(H-H')}).$$

Donc (3) est moins stricte que (2).

Nous avons donc démontré que, si l'on considère les inégalités faisant intervenir deux ordres $H$ et $H'$ non identiques ni symétriquement équivalents, les inégalités (2) (Harker) assignent des limites plus strictes que l'inégalité (3) (Karle), laquelle à son tour est plus stricte que (1) (Harker).

Si les ordres $H$ et $H'$ sont identiques ou symétriquement équivalents, toutes ces limites différentes tendent vers une valeur commune qui fait intervenir les harmoniques $2H$, ou, selon le groupe de symétrie, les harmoniques du type $U_{2h,0,0}$, $U_{2h,0,2l}$, etc. Ce type d'inégalité peut être inventorié de la manière indiquée par MacGillavry.

Les inégalités (1) (ou celles qu'on en dérive par les opérations de symétrie), outre qu'elles sont moins strictes que les inégalités (2) sont aussi moins maniables en pratique, à cause de leur grande variété, et parce qu'elles font intervenir un plus grand nombre d'ordres différents; les relations qu'on en tire deviennent rapidement compliquées. L'efficacité et la maniabilité supérieures des inégalités (2) a d'ailleurs été reconnue plus ou moins implicitement par les utilisateurs.

L'utilisation systématique de ces inégalités, telle qu'elle a été proposée par Gillis (1948) puis par Burbank (1951) est plus simple et aussi efficace que l'exploitation successive de tous les types possibles d'inégalités. C'est ainsi que dans le cas de la structure de la nitroguanidine, un examen systématique des 102 réflexions de la zone ($hk0$) a permis de déterminer le signe de 49 d'entre elles, y compris toutes les réflexions de quelque importance. Les facteurs unitaires $U_H$ avaient été calculés en donnant à la constante $B$ du facteur de température $\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$ la valeur la plus élevée possible (de manière à relever la valeur moyenne des $U_H$, et à se dégager autant que possible des difficultés indiquées par Hughes (1949)) pour laquelle néanmoins on ne rencontrait aucune incompatibilité. Cette valeur de $B$ s'est trouvée égale à 2,5, notablement plus élevée que la valeur réelle de 1,8 qui a été déterminée par la suite.

Le Tableau 1, qui reprend et complète les indications déjà publiées par Gillis et Burbank, donne le schéma général d'utilisation systématique des inégalités (2).

Tableau 1. *Table pour l'usage de l'inégalité:*

$$(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant (1 \pm U_{H+H'})(1 \pm U_{H-H'})$$

On suppose $|U_{H+H'}| > |U_{H-H'}|$.

Soient

$$A = (1 + |U_{H+H'}|)(1 + |U_{H-H'}|)$$
$$B = (1 + |U_{H+H'}|)(1 - |U_{H-H'}|)$$
$$C = (1 - |U_{H+H'}|)(1 + |U_{H-H'}|)$$
$$D = (1 - |U_{H+H'}|)(1 - |U_{H-H'}|)$$
$$E = (|U_H| + |U_{H'}|)^2, \quad F = (|U_H| - |U_{H'}|)^2,$$
$$A > B > C > D, \qquad E > F.$$

$S_H = +1$ ou $-1$ selon que le signe de $U_H$ est positif ou négatif

| Hypothèse | Conclusion |
|---|---|
| $E > B > D > F$ | $S_H . S_{H'} = S_{H+H'} = S_{H-H'}$ |
| $E > B > F > D$ | Incompatibilité |
| $E > C > D > F$ | $S_H . S_{H'} . S_{H+H'} = +1$ |
| $E > C > F > D$ | $S_H . S_{H'} . S_{H+H'} = +1$ et $S_H . S_{H'} . S_{H-H'} = +1$ |
| $E > F > C > D$ | Incompatibilité |
| $E > D > F$ | L'une de ces deux alternatives doit être réalisée: $S_{H+H'} . S_{H-H'} = -1$ ou $S_H . S_{H'} . S_{H+H'} = +1$ |
| $E > F > D$ | $S_{H+H'} . S_{H-H'} = -1$ |

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à R. D. Burbank, dont les idées et l'expérience sont au point de départ de ce travail, et au professeur von Hippel dont les encouragements et la bienveillance m'ont été précieux.

## Bibliographie

Burbank, R. D. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 140.
Gillis, J. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 76.
Goedkoop, J. A. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 374.
Harker, D. & Kasper, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 70.
Hughes, E. W. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 34.
Karle, J. & Hauptman, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.
MacGillavry, C. H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 214.