

it has a different configuration from other related compounds with respect to the carbon chain. The present investigation is another example of the fact that while the bond distances and valency angles in the carbon chain of different amino acids remain unchanged, each amino acid assumes a different configuration referring to a particular C-C bond. It seems that the rotation about the C-C bond depends more or less on the effect of surrounding molecules, while otherwise keeping the chain approximately in the *trans* or *gauche* configuration. In this connexion, it is highly desirable to determine the structure of the  $\alpha$ -form in order to see if the molecule in this form assumes another configuration as in the cases of methionine (Mathieson, 1952) and D-(-)-isoleucine salts (Trommel & Bijvoet, 1954).

The author is indebted to Prof. I. Nitta and Prof. T. Watanabé for their continued support and encouragement throughout this work. The cost of this investigation was defrayed by the Ministry of Education.

### References

- BERNAL, J. D. (1931). *Z. Kristallogr.* **78**, 363.  
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 531.  
 CARPENTER, G. B. & DONOHUE, J. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2315.  
 COCHRAN, W. & PENFOLD, B. R. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 644.  
 DAWSON, B. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 81.  
 DONOHUE, J. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 949.  
 DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 414.  
 GOLDSCHMIDT, G. H. & LLEWELLYN, F. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 294.  
 HARKER, D. & KASPER, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 70.  
 HIROKAWA, S., KURIBAYASHI, S. & NITTA, I. (1952). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 192.  
 MATHIESON, A. McL. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 332.  
 OKAYA, Y. & NITTA, I. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 687.  
 SHOEMAKER, D. P., BORLEAU, R. E., DONOHUE, J. & LU, C.-S. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 241.  
 SHOEMAKER, D. P., DONOHUE, J., SCHOMAKER, V. & COREY, R. B. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2328.  
 TROMMEL, J. & BIJVOET, J. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 703.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.

*Acta Cryst.* (1955). **8**, 641

## Inégalités de Karle-Hauptman et Géométrie Euclidienne

PAR GÉRARD VON ELLER

*Service de Radiocristallographie, Laboratoire de Chimie C, Sorbonne, Paris, France*

(Reçu le 17 novembre 1954)

Structure-factor inequalities are formulated which are simpler than those of Karle & Hauptman but which are nevertheless rigorously equivalent to them for centro-symmetrical structures. Furthermore, the condensation of the general determinant facilitates the establishment of inequalities of higher order.

### 1. Introduction

Les dernières années ont vu se développer un nombre considérable de techniques, et surtout de théories, tendant à permettre de déterminer les phases des facteurs de structure. Le volume de ces recherches atteste de l'importance du problème, et, en même temps, de la grande difficulté que présente sa résolution. Les inégalités de Harker & Kasper (1948) ont manifestement été utilisées le plus souvent; cependant, grâce à des travaux systématiques (Grisson, 1951; Sakurai, 1952), l'outil qu'elles constituent semble avoir atteint son maximum d'efficacité. Par ailleurs, il appartient encore à l'avenir de réserver aux méthodes statistiques la place qui leur est due.

Mais il est surprenant que, parmi les théories analytiques, l'une des plus élégantes et des plus complètes soit jusqu'à présent restée sans écho dans le domaine de la pratique: en effet nous ne connaissons pas

d'exemple de structure ayant été résolue grâce aux inégalités de Karle & Hauptman (1950). La responsabilité de cet insuccès incombe évidemment à l'aspect rébarbatif de ces inégalités, qui fait reculer devant leur emploi, plutôt qu'à une éventuelle inaptitude à résoudre le problème des phases.

Or il est possible, et de façon naturelle, de substituer aux déterminants de Karle & Hauptman des relations plus simples quoique rigoureusement équivalentes: ainsi l'étude des déterminants positifs d'ordre 3 se ramène à celle d'inégalités linéaires. D'autre part il existe un procédé mathématique commode permettant d'obtenir systématiquement l'ensemble des inégalités de chaque catégorie.

### 2. Géométrie et positivité

Convenons d'abord d'étudier une structure cristalline centrée et unidimensionnelle. La généralisation à 3

dimensions ne présente aucun obstacle pour ce qui sera exposé. Afin d'alléger la terminologie et d'éviter certaines discussions mathématiques, nous admettrons que la densité électronique est *strictement* positive et ne prend en particulier jamais la valeur zéro; cette hypothèse ne change pratiquement rien au problème, puisqu'il suffit d'augmenter  $F_0$  d'une quantité aussi petite que l'on veut pour qu'une densité électronique d'ordinaire localement nulle, mais jamais négative, remplisse la condition requise.

Dans ce cas le critère général de positivité de Karle & Hauptman, devenant en particulier

$$\sum_h^m \sum_{h'}^m Y_h Y_{h'} \hat{F}_{h-h'} > 0 \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

$$(Y_h, \text{ nombre réel arbitraire; } \hat{F}_{h-h'} = F_{h-h'}/F_0)$$

exprime une forme quadratique *définie positive*, c'est-à-dire telle que le déterminant

$$D = \begin{vmatrix} \hat{F}_0 & \hat{F}_{-1} & \hat{F}_{-2} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hat{F}_1 & \hat{F}_0 & \hat{F}_{-1} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hat{F}_2 & \hat{F}_1 & \hat{F}_0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \hat{F}_0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}, \quad (2)$$

ainsi que tous ses mineurs qui ont leur diagonale principale constituée uniquement par des termes  $\hat{F}_0$ , sont positifs. La méthode de Karle & Hauptman consiste à établir la nature positive de la densité électronique en exploitant directement celle de ces déterminants mineurs.

Mais on peut remarquer que  $D$  a précisément la structure symétrique et les autres propriétés du déterminant construit avec les termes d'un tenseur fondamental proprement euclidien  $G$ : chacun de ses éléments équivaut au produit scalaire formé par deux vecteurs de base d'un espace  $E$  à nombre de dimensions théoriquement illimité, égal à l'ordre de  $D$ . Ces vecteurs étant notés  $e_j$ , on a

$$\begin{vmatrix} \hat{F}_0 & \hat{F}_{-1} & \hat{F}_{-2} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hat{F}_1 & \hat{F}_0 & \hat{F}_{-1} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hat{F}_2 & \hat{F}_1 & \hat{F}_0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e_1 \cdot e_1 & e_1 \cdot e_2 & e_1 \cdot e_3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ e_2 \cdot e_1 & e_2 \cdot e_2 & e_2 \cdot e_3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ e_3 \cdot e_1 & e_3 \cdot e_2 & e_3 \cdot e_3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = \det G \quad (3)$$

$$(\text{où } \hat{F}_h = \hat{F}_{-h}).$$

Comme nous avons préféré aux  $F_h$  les  $\hat{F}_h$  dont  $\hat{F}_0 = 1$  (choix d'ailleurs utile mais non indispensable), il s'ensuit que  $e_1 \cdot e_1 = e_2 \cdot e_2 = e_3 \cdot e_3 = \dots = 1$ : tous les vecteurs de base ont même module égal à l'unité. Dès lors les produits  $e_j \cdot e_{j'}$  ont même grandeur que le

cosinus de l'angle  $\varphi_{j-j'}$  formé par les deux vecteurs, et la connaissance de l'ensemble de ces  $\varphi_{j-j'}$  permet d'assumer ' $G$  proprement euclidien' au lieu de ' $|G|$  défini positif' (par abus de langage), ce qui revient strictement au même: les considérations algébriques sont remplacées par des considérations géométriques, chaque mineur symétrique d'ordre  $p$  correspondant à un sous-espace de  $E$  à  $p$  dimensions. Parmi les conditions utiles pratiquement, la plus simple concerne les angles au sommet des trièdres de  $E$  (déterminants d'ordre 3 de Karle & Hauptman), la suivante, déjà nettement plus compliquée, les angles sphériques adjacents définis sur les 'hypertrièdres' à 4 dimensions, etc. Seule celle-là sera retenue pour l'emploi direct, car sa combinaison avec l'opération mathématique que l'on trouvera plus loin permet de réaliser toutes les autres.

### 3. Les trièdres de degré 1 et les critères angulaires

Les angles du trièdre de  $E$  constitué par  $e_j, e_{j'}, e_{j''}$ , sont:

$$\text{angle } (e_j, e_{j'}) = \varphi_{j-j'} = \arccos \hat{F}_h,$$

$$\text{angle } (e_{j''}, e_j) = \varphi_{j''-j} = \arccos \hat{F}_{h'},$$

$$\text{angle } (e_{j''}, e_{j'}) = \varphi_{j''-j'} = \arccos \hat{F}_{h+h'},$$

où  $j-j' = h, j''-j = h', j''-j' = h+h'$ .

Pour que ce trièdre (que nous dirons 'primaire' ou 'de degré 1') soit proprement euclidien, il faut et il suffit (1°) que la somme de ses angles soit comprise entre 0 et  $2\pi$ , (2°) que chacun de ses angles — ou simplement le plus grand — soit inférieur à la somme des deux autres.

Ces conditions s'écrivent:

$$\left. \begin{aligned} 0 < \varphi_h + \varphi_{h'} + \varphi_{h+h'} < 2\pi; \\ 0 < \varphi_h < \varphi_{h'} + \varphi_{h+h'}; \quad 0 < \varphi_{h'} < \varphi_h + \varphi_{h+h'}; \\ & 0 < \varphi_{h+h'} < \varphi_h + \varphi_{h'}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Cependant, au départ, les signes des  $\hat{F}$  sont inconnus; deux valeurs, supplémentaires l'une de l'autre, sont donc possibles pour chacun des  $\varphi$  (et seulement deux valeurs, d'ailleurs, si l'on convient de ne considérer que les angles *saillants* formés par les vecteurs de bases). Désignant par  $\varphi^+$  la solution du 1er quadrant

(elle correspond à  $\hat{F} > 0$ ), par  $\varphi^- = \pi - \varphi^+$  celle du 2e quadrant ( $\hat{F} < 0$ ), et appliquant les inégalités (4) à chacune des 8 associations

$$[\varphi_h^\pm, \varphi_{h'}^\pm, \varphi_{h+h'}^\pm],$$

on parvient aux conclusions suivantes:

(a) les associations considérées sont toutes incompatibles lorsque l'un quelconque (ou, par conséquent, simplement le plus grand) des trois angles  $\varphi^+$  est supérieur à la somme des deux autres (ce

cas n'est normalement pas à prévoir pour les trièdres primaires);

- (b) seules sont compatibles les associations satisfaisant à la condition  $\hat{F}_h \hat{F}_{h'} \hat{F}_{h+h'} > 0$  lorsque la somme de deux quelconques des angles  $\varphi^+$  est inférieure au supplément du troisième (ou encore lorsque la somme des  $\varphi^+$  est inférieure à  $\pi$ );
- (c) toutes les associations considérées sont satisfaites lorsque la somme de deux quelconques des angles  $\varphi^+$  est supérieure au supplément du troisième (ou lorsque la somme des  $\varphi^+$  est supérieure à  $\pi$ ).

Nous appellerons 'critère I' (d'Incompatibilité) la comparaison d'un angle  $\varphi^+$  avec la somme des deux autres; il sera dit 'restrictif' lorsque correspondant au cas (a) ci-dessus, 'stérile' dans le cas contraire.

Nous appellerons 'critère P' (de Positivité) la comparaison de la somme de deux  $\varphi^+$  avec le supplément du troisième (ou bien l'examen de la somme des  $\varphi^+$ ); il sera dit restrictif ou stérile suivant qu'il répond à (b) ou à (c).

Bref, l'examen géométrique des trièdres primaires de l'espace E (ou l'examen algébrique de la positivité des déterminants de troisième ordre de Karle & Hauptman) mène à la détermination des produits  $\hat{F}_h \hat{F}_{h'} \hat{F}_{h+h'}$  pour lesquels la condition de positivité est remplie quelles que soient les valeurs des autres facteurs de structure.

**4. Condensation du déterminant général**

L'application particulière de la méthode du pivot au déterminant (2) permet de mettre en évidence mécaniquement les différents types d'inégalités de Karle & Hauptman. Cette méthode est basée sur un théorème dû à Chio:

'Un déterminant possédant un terme  $t_{lc}$  égal à l'unité est égal à un autre déterminant d'ordre immédiatement inférieur obtenu à partir du premier (1°) en supprimant la ligne l et la colonne c qui se croisent sur l'élément  $t_{lc}$ , (2°) en diminuant chacun des termes restants  $t_{rs}$  du produit  $t_{ls} t_{rc}$  des termes radiés qui se trouvent sur les mêmes ligne et colonne que  $t_{rs}$ , (3°) en multipliant le nouveau déterminant par  $(-1)^{l+c}$ .'

Appliquée au déterminant (2) en choisissant pour pivot — c'est-à-dire pour terme  $t_{lc}$  — l'élément  $\hat{F}_0$  des premières ligne et colonne, cette règle conduit à

$$\begin{vmatrix} 1 - \hat{F}_1 \hat{F}_{-1} & \hat{F}_{-1} - \hat{F}_1 \hat{F}_{-2} & \dots & \dots \\ \hat{F}_1 - \hat{F}_2 \hat{F}_{-1} & 1 - \hat{F}_2 \hat{F}_{-2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = D > 0. \quad (5)$$

Comme on voit, les éléments de la diagonale principale du déterminant symétrique (5) sont constitués par les mineurs positifs d'ordre 2 de (2); les mineurs d'ordre 2 de (5) construits sur la diagonale sont ceux d'ordre 3 de (2), etc.: (5) est donc, lui aussi, défini positif. Après avoir fait apparaître par mise en facteur un nombre 1 sur la diagonale, on peut appliquer une seconde fois le procédé et obtenir un déterminant dont les mineurs de Karle & Hauptman sont d'ordre deux unités supérieur à l'ordre des mineurs analogues tirés de (2), et ainsi de suite. Il y a peut-être là matière à une méthode mécanographique d'exploitation des inégalités.

On peut utilement diviser en (5) chaque élément  $\hat{F}_{h+h'} - \hat{F}_h \hat{F}_{h'}$  par une quantité

$$(1 - \hat{F}_h \hat{F}_{-h})^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - \hat{F}_{h'} \hat{F}_{-h'})^{\frac{1}{2}}$$

conventionnellement positive, ce qui n'altère en rien les propriétés algébriques du déterminant et dégage une diagonale principale dont tous les éléments sont égaux à l'unité.

Soit (5') ce dernier déterminant.

La condition de positivité pour les mineurs d'ordre deux s'écrit alors

$$-1 < \frac{\hat{F}_{h+h'} - \hat{F}_h \hat{F}_{h'}}{\sqrt{\{1 - \hat{F}_h \hat{F}_{-h}\}} \cdot \sqrt{\{1 - \hat{F}_{h'} \hat{F}_{-h'}\}}} < +1, \quad (6)$$

ou, en notation trigonométrique,

$$-1 < \frac{\cos \varphi_{h+h'} - \cos \varphi_h \cos \varphi_{h'}}{\sin \varphi_h \sin \varphi_{h'}} < +1. \quad (7)$$

Le membre central de cette dernière relation n'exprime autre chose que le cosinus de l'angle  $\Phi_{h+h'}$  d'un triangle sphérique ayant pour côtés  $\varphi_{h+h'}$  (opposé à  $\Phi_{h+h'}$ ),  $\varphi_h$  et  $\varphi_{h'}$ . Par ailleurs on se convainc facilement de l'équivalence des relations (7) et (4). Mais surtout, considérant (5') comme déterminant fondamental d'un espace proprement euclidien E' (les conditions algébriques requises sont, on l'a vu, remplies), on peut appliquer les critères du § 3 aux angles  $\Phi$  envisagés alors comme des angles plans, ce qui équivaut à l'examen des mineurs d'ordre 4 de Karle & Hauptman. Nous dirons que les  $\Phi$  appartiennent à des trièdres 'secondaires' ou 'de degré 2'.

**5. Relations angulaires de degré 2**

Cependant, lorsque les signes des  $\hat{F}$  sont inconnus, la déduction des conclusions de degré 2 se trouve compliquée par le fait que les éléments  $\cos \Phi_{h+h'}$  de (5') peuvent prendre non plus 2, mais 4 valeurs différentes  $\Sigma^+, \Sigma^-, \Delta^+, \Delta^-$  opposées deux à deux, savoir:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_{h+h'}^+ &\equiv \cos [\sigma_1(h+h')] \\ &= \frac{|\cos \varphi_{h+h'}| + |\cos \varphi_h| \cdot |\cos \varphi_{h'}|}{\sin \varphi_h \sin \varphi_{h'}} , \\ \Sigma_{h+h'}^- &= -\Sigma_{h+h'}^+ \equiv \cos [\sigma_2(h+h')] \\ &= \cos [\pi - \sigma_1(h+h')] , \\ \Delta_{h+h'}^+ &\equiv \cos [\delta_1(h+h')] \\ &= \frac{-|\cos \varphi_{h+h'}| + |\cos \varphi_h| \cdot |\cos \varphi_{h'}|}{\sin \varphi_h \sin \varphi_{h'}} , \\ \Delta_{h+h'}^- &= -\Delta_{h+h'}^+ \equiv \cos [\delta_2(h+h')] \\ &= \cos [\pi - \delta_1(h+h')] , \end{aligned} \right\} (8)$$

(où les termes tels que  $\sigma_1(h+h')$  sont à lire ' $\sigma_1$  de  $(h+h')$ ', et non pas ' $\sigma_1 \cdot (h+h')$ ').

Ayant, pour alléger les notations, remplacé  $\cos \varphi_{h+h'}/\sin \varphi_h \sin \varphi_{h'}$ ,  $\cos \varphi_h/\cos \varphi_h$ ,  $\cos \varphi_{h'}/\sin \varphi_{h'}$  respectivement par  $L, m, n$ , on observe les corrélations de signes du Tableau 1.

Tableau 1. *Corrélations de signes*

Si:	$L, m, n$	ont pour signes:
$\cos \Phi^{(L)} = \Sigma_L^+$	+ + -	ou + - +
$\cos \Phi^{(L)} = \Sigma_L^-$	- - -	ou - + +
$\cos \Phi^{(L)} = \Delta_L^+$	- - +	ou - + -
$\cos \Phi^{(L)} = \Delta_L^-$	+ + +	ou + - -

Considérons à présent un trièdre de (5'); ses cosinus sont du type:

$$\cos \Phi^{(A)} = A - bc, \quad \cos \Phi^{(B)} = B - ca, \quad \cos \Phi^{(C)} = C - ab,$$

où

$$L - mn = \Sigma_L^+ \text{ ou } \Sigma_L^- \text{ ou } \Delta_L^+ \text{ ou } \Delta_L^-$$

(avec  $L=A, B$  ou  $C$ ;  $m=b, c$  ou  $a$ ;  $n=c, a$  ou  $b$ ),

et où

$$\Phi^{(L)} = \sigma_1^{(L)} \text{ ou } \sigma_2^{(L)} \text{ ou } \delta_1^{(L)} \text{ ou } \delta_2^{(L)}.$$

L'application des critères  $P$  et  $I$  aux différentes associations

$$[(\sigma_{q_1} \text{ ou } \delta_{q_1})_A, (\sigma_{q_2} \text{ ou } \delta_{q_2})_B, (\sigma_{q_3} \text{ ou } \delta_{q_3})_C],$$

( $q_i = 1, 2$ ), permet de conclure pour chacune soit à l'incompatibilité, soit au caractère positif du produit des cosinus de ses éléments, soit à l'absence de restriction.

Indépendamment de ceci, un signe sur deux est par avance exclu pour le produit des cosinus liés à chaque association: ainsi, d'après le Tableau 1, la relation

$$\Sigma_A \cdot \Sigma_B \cdot \Sigma_C = (|A| + |b| \cdot |c|)(|B| + |c| \cdot |a|)(|C| + |a| \cdot |b|) > 0$$

impliquerait pour l'une des grandeurs  $a, b, c$  un signe — si l'on peut dire — simultanément positif et négatif. Il est donc inutile d'appliquer le critère angulaire propre à éprouver  $\Sigma_A \Sigma_B \Sigma_C > 0$ , même lorsque l'une des quantités  $a, b, c$  (disons  $b$ ) est nulle, car alors cette

inégalité s'identifie, par exemple, à  $\Delta_A \Sigma_B \Delta_C > 0$  qui n'est pas exclue 'a priori' et sera examinée.

En résumé, et compte tenu de ces considérations, les conclusions que l'on tire de l'étude des trièdres secondaires portent sur des combinaisons de signes des trois produits  $Abc, Bca, Cab$ ; on obtient également

$$S(ABC) = S(AbcBcaCab).$$

Le Tableau 2 met en regard les associations d'angles du 1er quadrant sur lesquelles doit porter l'examen de validité, et les combinaisons de signes qui leur sont liées.

Tableau 2

$\sigma$ ou $\delta$ de			$Abc$	$Bca$	$Cab$	$ABC$
$A$	$B$	$C$				
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_1$	-	-	-	-
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\delta_w$	-	-	+	+
$\sigma_1$	$\delta_v$	$\sigma_1$	-	+	-	+
$\sigma_1$	$\delta_v$	$\delta_w$	-	+	+	-
$\delta_u$	$\sigma_1$	$\sigma_1$	+	-	-	+
$\delta_u$	$\sigma_1$	$\delta_w$	+	-	+	-
$\delta_u$	$\delta_v$	$\sigma_1$	+	+	-	-
$\delta_u$	$\delta_v$	$\delta_w$	+	+	+	+

(où  $u, v, w = 1$  ou  $2$ )

Une complication dans l'emploi des critères survient du fait que, si les indices de  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  coïncident toujours avec le numéro de leur quadrant, il n'en est pas forcément de même pour  $\delta_1$  et  $\delta_2$ . Néanmoins (étant bien entendu que la première colonne du Tableau 2 ne contient que des valeurs d'angles du 1er quadrant), la notation choisie permet d'établir une règle simple:

Le critère  $P$  sera appliqué aux associations dont la somme des indices '1 ou 2' est Paire, le critère  $I$  aux associations dont la somme des indices est Impaire, une conclusion restrictive entraînant l'exclusion de l'association considérée.

### 6. Dispositions pratiques

Soit d'abord à rechercher les relations existant entre les angles des trièdres primaires pour une structure centrée positive à deux dimensions.

Dans un tableau on attribue à chaque indice cristallographique double  $hk$  une case, de façon que soit conservée l'ordonnance naturelle du réseau réciproque; deux exemplaires identiques de ce tableau sont réalisés sur des feuilles de papier-calque désignées ici par I et II. Les grandeurs  $\varphi_{hk}^+ = \arccos |\hat{F}_{hk}|$  et  $\varphi_{hk}^- = \arccos (-|\hat{F}_{hk}|)$  sont inscrites l'une au-dessous de l'autre dans la moitié gauche de chaque case de I et dans la moitié droite des cases de II. De cette manière, lorsque l'on superpose la case 00 de I à la case  $hk$  de II, toutes les paires d'angles  $\varphi_{h+h', k+k'}, \varphi_{hk'}$  pouvant appartenir au même trièdre que  $\varphi_{hk}$  sont réunies dans la même enclave. Il suffit alors de constater si la somme des  $\varphi^+$  contenus dans chaque case est inférieure à  $\varphi_{hk}^-$  (critère  $P$  restrictif) ou supérieure ( $P$  stérile, pas de conclusion), et, en principe, de répéter l'opération pour

toutes les applications possibles des calques. En fait, désignant par  $[\gamma]$  le numéro d'ordre d'un  $\varphi^+$  dans un classement par valeurs croissantes, on élimine des tableaux les  $\varphi^+$  de valeur supérieure à  $\pi - \varphi^+[1] - \varphi^+[2]$  avant d'examiner les relations angulaires mises en évidence par application de  $00_1$  sur  $hk_{\Pi}[1]$ . Puis on élimine les angles tels que  $\varphi^+ > \pi - \varphi^+[2] - \varphi^+[3]$ , et ainsi de suite.

La façon d'opérer est à peine différente dans le cas d'une structure tridimensionnelle: on réalise, comme ci-dessus, une paire de calques pour chaque strate du réseau réciproque. Mais, lors de la superposition de la case  $00l'$  de  $I_l$ , à la case  $h,k,l+l'$  de  $II_{l+l'}$ , la valeur fixe sera non pas  $\varphi_{h,k,l+l'}$  (qui apparaît dans l'encadrement), mais  $\varphi_{hkl}$  (qu'il faudra relever sur le tableau de la strate  $l$  correspondante).

Mathématiquement, la superposition de deux tableaux correspond à la mise en contact sans décalage de deux colonnes quelconques du déterminant (2). La méthode est applicable également au déterminant (5') avec cette différence qu'ici, les colonnes étant composées de termes distincts, deux tableaux donnés ne pourront être superposés que d'une seule façon: en toute rigueur, une paire de calques devrait être confectionnée pour chaque colonne. Le calcul préliminaire des  $\sigma$  et  $\delta$  par la méthode du pivot se trouve facilité du fait que les éléments des quatre quantités

$$\frac{(-1)^\alpha |\cos \varphi_{h+k'}| + (-1)^\beta |\cos \varphi_h| \cdot |\cos \varphi_k|}{\sin \varphi_h \sin \varphi_k} \quad (\alpha, \beta = 1, 2)$$

peuvent être réunis en appliquant la technique des superpositions aux grandeurs  $\hat{F} = \cos \varphi$  et  $V = \sqrt{1 - \hat{F}^2} = \sin \varphi$ . Bien entendu, en vue de l'emploi combiné du Tableau 2 et des critères  $P$  et  $I$ , les cases des calques définitifs doivent contenir de haut en bas, sauf restriction primaire préalable, au moins les valeurs des angles aigus  $\sigma_1$  et  $\delta_{(1 \text{ ou } 2)}$ .

La méthode des inégalités angulaires peut être élargie à l'étude des structures cristallines non centrées, mais son maniement s'alourdit alors, et nous ne préconisons pas son emploi intégral. Un traitement mixte semble plus indiqué: après avoir relevé les associations d'arc  $\cos \hat{F}_{hkl}$  pour lesquelles le critère  $P$  est restrictif, on effectue pour chacune d'elles la construction géomé-

trique d'intersections de circonférences décrite par Karle & Hauptman; on obtient ainsi par simple mesure d'angle les valeurs extrêmes prises par la somme des phases liées aux indices

$$hkl, h'k'l', -h-h', -k-k', -l-l'.$$

Il est, par ailleurs, à peine besoin de préciser que l'on a tout avantage à utiliser non pas les  $\hat{F}_{hkl}$ , mais les

$$U_{hkl} = F_{hkl} / \sum_j f_{j,hkl} \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2),$$

à condition de ne pas attribuer de valeur excessive au facteur de température  $B$  si l'on a l'intention d'étudier les trièdres secondaires: en effet l'appel à cet artifice aggrave le risque de rencontre d'incompatibilités à mesure que l'on monte dans le degré des trièdres.

## 7. Conclusion

En définitive, l'application des inégalités angulaires aux trièdres de degré 1 constitue actuellement une des opérations les plus faciles à réaliser parmi les techniques de recherche des phases. Le nombre de renseignements qu'elle apporte présente, il est vrai, davantage d'intérêt dans le travail à trois dimensions cristallographiques; mais ces conclusions sont plus précises que celles de Harker & Kasper qui, un peu moins rares, sont par contre plus confuses et nettement plus laborieuses à obtenir.

L'examen des trièdres secondaires, qui fait intervenir les facteurs de structure par groupes de six alors que celui des primaires en nécessite trois et celui des inégalités de Harker & Kasper en général quatre, mais qui n'est guère plus pénible à préparer, permet de récolter un volume important de renseignements, malheureusement assez vagues. Aussi n'avons-nous effectué cet examen que pour des séries de trièdres secondaires impliquant déjà un renseignement de degré 1: le travail est alors deux fois plus simple et les conclusions d'autant moins ambiguës.

## Bibliographie

- GRISON, E. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 489.  
 HARKER, D. & KASPER, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 70.  
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.  
 SAKURAI, K. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 546.