

La Méthode Statistique dans le Cas d'une Structure Partiellement Connue

PAR E. F. BERTAUT

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France

(Reçu le 2 mai 1957)

Expressions are given: (1) for the probability that a structure factor is positive; (2) for the probable value of the structure factor of the unknown part of the structure; (3) for the best Fourier series to solve the unknown part, when a part of the structure is known.

Introduction

Le cas où une ou plusieurs positions atomiques sont connues a été récemment repris par Woolfson (1956). Un des résultats essentiels de Woolfson est l'expression d'un facteur de structure probable, soit R , des atomes restants. Dans cette expression R devient nul lorsque le facteur de structure de la (ou des) position(s) connue(s) est nul.

Dans ce qui suit nous évitons cette conséquence en tenant mieux compte de la contribution due au reste des atomes. Nous utiliserons l'expression de la densité de probabilité que nous avons établie dans un mémoire antérieur pour le cas où une (ou plusieurs) position(s) atomique(s) est (sont) connue(s) (Bertaut, 1955, cf. relation V-13). Nous gardons les notations de ce mémoire.

Probabilité pour qu'un facteur de structure soit positif

Soient t positions atomiques dans la structure. Supposons que les positions x_1, \dots, x_p soient connues, les positions x_{p+1}, \dots, x_i étant inconnues. Le facteur de structure normalisé $E(x_1, \dots, x_i)$ peut s'écrire

$$E(x_1, \dots, x_i) = D(x_1, \dots, x_p) + R(x_{p+1}, \dots, x_i), \quad (1)$$

où D contient la partie connue, R les variables inconnues. On suppose que les variables x_{p+1}, \dots, x_i sont distribuées uniformément*. La densité de probabilité $P(A_1, \dots, A_m; x_{p+1}, \dots, x_i)$ est (Bertaut, 1955)

$$P(A_1, \dots, A_m; x_{p+1}, \dots, x_i) = \left(\prod_k G(\mathcal{A}_k) \right) \times [1 + \sum \mathcal{R}_k \mathcal{A}_k + \sum \mathcal{R}_k \mathcal{R}_l \mathcal{A}_k \mathcal{A}_l + \frac{1}{2} \sum (\mathcal{R}_k^2 - 1) (\mathcal{A}_k^2 - 1) + \frac{1}{2} \sum (\mathcal{R}_k^2 - 1) \mathcal{R}_l (\mathcal{A}_k^2 - 1) \mathcal{A}_l + \sum \mathcal{R}_k \mathcal{R}_l \mathcal{R}_m \mathcal{A}_k \mathcal{A}_l \mathcal{A}_m + \frac{1}{2} \sum (\mathcal{R}_k^2 - 1) \mathcal{R}_l \mathcal{R}_m (\mathcal{A}_k^2 - 1) \mathcal{A}_l \mathcal{A}_m + \dots], \quad (2)$$

où l'on a noté

$$\mathcal{R} = R/r; \quad \mathcal{A} = (A-D)/r, \quad r^2 = \overline{R^2}; \\ G(\mathcal{A}_k) = (1/2\pi)^{-1} \exp(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_k^2). \quad (3)$$

* D'autres hypothèses seront étudiées dans un mémoire en préparation.

Intégrons (2) par rapport à x_{p+1}, \dots, x_i . On obtient la densité de probabilité suivante

$$P(A_1, \dots, A_m) = \left(\prod_k G(\mathcal{A}_k) \right) (1 + \alpha), \quad (4)$$

où

$$\alpha = \frac{1}{2} \sum (\overline{\mathcal{R}_k^2} - 1) \overline{\mathcal{R}_l} (\mathcal{A}_k^2 - 1) \mathcal{A}_l + \sum \overline{\mathcal{R}_k \mathcal{R}_l \mathcal{R}_m} \mathcal{A}_k \mathcal{A}_l \mathcal{A}_m + \frac{1}{2} \sum (\overline{\mathcal{R}_k^2} - 1) \overline{\mathcal{R}_l \mathcal{R}_m} (\mathcal{A}_k^2 - 1) \mathcal{A}_l \mathcal{A}_m + \dots \quad (5)$$

La probabilité P^+ pour que le facteur de structure A_1 soit positif est

$$P^+ = C \exp(-\frac{1}{2} (|A_1| - D_1)^2 / r_1^2) [1 + \alpha^+], \quad (6)$$

où C est une constante de normalisation. De même la probabilité pour que A_1 soit négatif est

$$P^- = C \exp(-\frac{1}{2} (|A_1| + D_1)^2 / r_1^2) [1 + \alpha^-]. \quad (7)$$

On a posé

$$\alpha^+ = \alpha(+|A_1|); \quad \alpha^- = \alpha(-|A_1|). \quad (8)$$

Décomposons α en une partie paire en A_1 , soit p et une partie impaire en A_1 , soit i . On aura

$$\alpha^+ = p + i, \quad \alpha^- = p - i. \quad (9)$$

La condition $P^+ + P^- = 1$ détermine la constante C et son élimination fournit

$$P^+ = \frac{1}{2} (1 + \text{th } q) (1 + i/p) / (1 + (i/p) \text{th } q). \quad (10)$$

Ici on a abrégé

$$q = |A_1| D_1 / r_1. \quad (11)$$

On voit que si i était nul ou négligeable (c'est à ce cas que se limite l'étude de Woolfson) P^+ se réduit à $\frac{1}{2} (1 + \text{th } q)$. Lorsque le facteur de structure des positions connues est nul

$$(D = 0; q = 0), \quad P^+ \text{ se réduit à } \frac{1}{2} (1 + i/p).$$

La similitude de forme de ces deux expressions limites suggère de remplacer i/p par $\text{th } s$. (On a d'ailleurs en première approximation $i/p \approx s$.)

Avec cette substitution de simples manipulations algébriques transforment l'expression (10) en

$$P^+ = \frac{1}{2} (1 + \text{th } (q+s)). \quad (12)$$

Le rôle joué par les positions connues et inconnues devient ainsi parfaitement symétrique. La forme de (12) garantit d'ailleurs que P^+ reste toujours positif et ne peut dépasser l'unité.

Valeur probable du facteur de structure des positions inconnues

La valeur du facteur de structure des positions inconnues est $A_k - D_k$.

Sa valeur probable est:

$$\begin{aligned} \langle A_k - D_k \rangle &= P^+ (+|A_k| - D_k) + P^- (-|A_k| - D_k) \\ &= |A_k| \operatorname{th} (q_k + s_k) - D_k. \end{aligned} \quad (13)$$

Lorsque $D_k = 0$, (13) se réduit à $|A_k| \operatorname{th} s_k$ et non pas à zéro.

La meilleure série de Fourier à construire pour résoudre les positions des atomes inconnus serait dans le cas centrosymétrique

$$\sigma(\mathbf{x}) = \sum_h (|A_h| \operatorname{th} (q_h + s_h) - D_h) \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}. \quad (14)$$

Elle complète l'expression de Woolfson (1956, cf. relation (6)) par le terme en s_h . Pour la justification de la relation (14) nous renvoyons au mémoire de Woolfson.

Références

- BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.
WOOLFSON, M. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 804.

Acta Cryst. (1957). **10**, 671

The Absolute Configuration of Sodium Chlorate

BY G. N. RAMACHANDRAN AND K. S. CHANDRASEKARAN

Department of Physics, University of Madras, Guindy, Madras 25, India

(Received 29 October 1956 and in revised form 5 May 1957)

Measurements are reported of the Bijvoet inequality (difference in intensity between the reflexions hkl and $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) for a number of reflexions in the $[01\bar{1}]$ zone of sodium chlorate. Cu $K\alpha$ radiation was used, and the Bijvoet inequality produced by the small anomalous dispersion of chlorine atoms for this wavelength was accurately measured with a Geiger-counter spectrometer. The absolute configuration of an optically dextro-rotatory crystal was found to be described by the following parameters x, y, z with the atomic positions 12(b) of the *International Tables* for the space group No. 198 ($P2_13$) referred to a right-handed system of coordinates:

$$4 \text{ Na: } 0.064, 0.064, 0.064; \quad 4 \text{ Cl: } 0.417, 0.417, 0.417; \quad 12 \text{ O: } 0.303, 0.592, 0.500.$$

The absolute configuration determined was found to be in agreement with that deduced from the theoretical calculation of its optical activity made by Ramachandran.

1. Introduction

Sodium chlorate belongs to the cubic tetartohedral ($T-23$) class and exhibits optical activity. Its structure was worked out in complete detail by Zachariasen (1929). The space group is $P2_13$ and there are four molecules per cubic unit cell, with $a = 6.570 \text{ \AA}$. The atomic positions are:

$$\begin{aligned} x, y, z; & \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; \\ & \quad y, z, x; \quad \odot; \quad \odot; \quad \odot; \\ & \quad z, x, y; \quad \odot; \quad \odot; \quad \odot. \end{aligned}$$

The values of x, y and z are

	x	y	z
4 Na	0.064	0.064	0.064
4 Cl	0.417	0.417	0.417
12 O	0.303	0.592	0.500

We shall call the structure represented by the above coordinates, referred to a right-hand system of coordinates, structure A . A unit cell of structure A is shown in Fig. 1. Since the crystal has no centre of

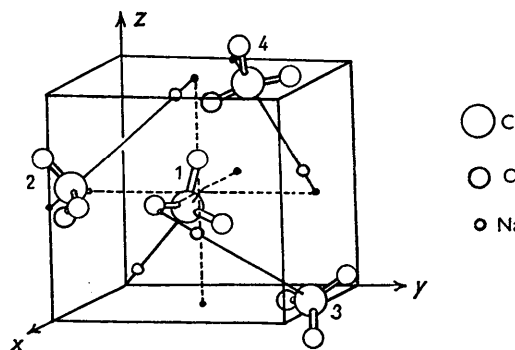


Fig. 1.