

## Pratique des Inégalités Angulaires

PAR GÉRARD VON ELLER

Laboratoire de l'IRCHA, 12, quai Henri IV, Paris IVe, France

(Reçu le 28 octobre 1960 et revu le 13 janvier 1961)

We have developed a method which amounts to solving on a purely geometrical ground the practical problem of Karle & Hauptman's inequalities of all orders. We made use of a Wulff stereographic diagram to test the properly Euclidian character of the 'Structure Factor Space'. As for this character is proved, the electronic density is positive.

### 1. Introduction

Tout déterminant de Karle & Hauptman (1950)  $|U|$  d'ordre  $n$  et d'élément

$$U_{lc} = U(h_{1l} + h_{1c}) \quad (h_{lc} = -h_{cl})$$

( $l, c$ , numéros de ligne et de colonne;  $h$ , indice cristallographique simple, double ou triple;  $U$ , facteur de structure unitaire relatif à une maille cristalline centrosymétrique peuplée d'atomes-points positifs en poids) exprime le carré de l'hypervolume de base d'un espace euclidien  $123 \dots n$  à  $n$  dimensions dont les vecteurs de base,  $1, 2, 3, \dots, 1, \dots, c, \dots, n$ , normés, font entre eux des angles  $12, 13, \dots, ln, 23, \dots, lc, \dots$  tels que

$$lc = \arccos U_{lc}.$$

De ce point de vue  $U_{lc}$  est à considérer comme le produit scalaire des vecteurs  $l$  et  $c$ , et la matrice  $U$  représente le tenseur métrique fondamental qui définit l'espace  $12 \dots n$ .

Le caractère positif de la densité électronique entraîne que  $12 \dots n$  est *proprement* euclidien, et nous nous proposons de décrire une méthode permettant d'ajuster, par hypothèses successives, les signes inconnus des  $U(h)$  fournis par l'expérience en assumant cette conséquence géométrique.

Nous avons déjà établi que l'on peut substituer à l'étude géométrique complète d'un espace à  $n$  dimensions (impossible de façon directe pour  $n > 3$ ) l'étude simplement tridimensionnelle d'une 'chaîne' de  $n-2$  espaces notés  $12 \dots n, 1, 2 \dots n, 12, \dots, n, \dots$  tels que ceux des dièdres du premier qui ont en commun l'arête  $l$  (ils sont notés  $1, jk$ ) ont même mesure que les angles du second (notés également  $1, jk$ ), les dièdres  $12, jk$  d'arête  $1, 2$  du second même mesure que les angles  $12, jk$  du troisième  $\dots$ .

Dès lors, les opérations à effectuer pour le test des hypothèses de signes se décomposent de la façon suivante:

- (1) Construction préliminaire d'un tenseur fondamental qui servira pour de nombreux essais.
- (2) Calcul des dièdres successifs à partir des angles au sommet des trièdres correspondants.

- (3) Tests de constructibilité des trièdres dans les différents espaces de la chaîne.
- (4) En cas d'inconstructibilité, donc d'hypothèse de signes incorrecte, détermination des facteurs de structure 'responsables' et modification conséquente de l'hypothèse.
- (5) Stockage des solutions interdites, orientation éventuelle des hypothèses nouvelles par des considérations statistiques, etc.

Il n'est pas question d'établir la façon d'opérer: différents chemins sont possibles, et celui que nous avons abondamment expérimenté nous paraît simplement commode. Même notre marche à suivre peut être développée suivant différentes techniques, qui ont d'ailleurs été essayées. Nous décrirons non pas la plus rapide, mais celle sur laquelle les éventuelles erreurs de calcul ont le moins de prise.

Les développements du présent mémoire sont entièrement basés sur un article déjà paru (v. Eller, 1960). Nous recommandons au lecteur de s'y reporter.

### 2. Construction du tenseur métrique fondamental

La matrice  $U$  du tenseur métrique fondamental d'ordre  $n$  peut être construite à partir de  $n-1$  facteurs de structure choisis arbitrairement mais sans répétition d'indices cristallographiques *identiques* ( $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ , quoique liés à des facteurs de structure égaux, ne sont pas considérés comme identiques) et disposés dans le même ordre, mais avec des indices de valeurs opposées, suivant les premières ligne et colonne. Les indices cristallographiques des autres facteurs de structure se déduisent alors suivant la loi  $h_{lc} = h_{1l} + h_{1c}$ . Comme  $h=0$  pour  $l=c$ , les cases de la diagonale principale de  $U$  sont obligatoirement occupées par  $U(0)=1$ .

Néanmoins, sans qu'il soit généralement possible de déterminer le 'meilleur' tenseur imaginable (promettant le plus grand volume de restrictions), on laissera trois idées directrices présider à la construction de  $U$ :

- (a) il convient d'éviter l'apparition d'indices cristallographiques extérieurs au domaine réciproque connu;

- (b) il est utile de faire intervenir dans la matrice un nombre minimal de facteurs de structure en multipliant les répétitions;
- (c) également dans le but d'obtenir des restrictions intéressant un nombre minimal de facteurs de structure, il importe d'engager les plus forts d'entre eux.

Ces trois dispositions sont malheureusement peu conciliables en pratique. (a) et (b) se trouvent idéalement réalisés dans le cas d'un examen cristallographiquement unidimensionnel du réseau réciproque si l'on classe les indices  $h$  de la première colonne dans l'ordre naturel; les éléments de chaque sous-diagonale principale de U sont alors identiques.

Commode à deux ou trois dimensions, l'ordonnance lexicale de la première colonne, préconisée par Karle & Hauptman, réalise dans une certaine mesure (a) et (b). Elle engage dans U des facteurs de structure appartenant à un domaine parallélépipédique du réseau réciproque qui doit (condition (a)) rester inscrit dans la sphère de réflexion pour éviter l'apparition d'éléments inconnus mais qui, de ce fait même, interdit l'apparition de la plupart des éléments périphériques de la sphère de réflexion.

Une autre technique praticable consiste à classer les indices  $h$  de la première colonne suivant les valeurs croissantes de  $\sin \theta$ .

Enfin une systématique plus compliquée, que nous ne décrivons pas à présent, permet de faire intervenir constamment les  $U(h)$  les plus forts possible, réalisant (c) et (a) au détriment de (b).

Une incidence utile d'une bonne réalisation de (b) est la réduction des listes de simultanéité qui peuvent ainsi souvent se ramener à un ou deux termes, et en comportent rarement plus de 4.

La pratique, elle, fera usage du fait que U est symétrique. Comme, de plus, tous les éléments de la diagonale principale sont connus et égaux à un, on utilisera les cases de cette dernière pour inscrire les numéros des 'lignes-colonnes', et l'on se bornera à faire figurer les éléments 'sous-diagonaux', pour lesquels  $l > c$ . (Dans un tel tableau triangulaire, l'expression 'ligne-colonne  $j$ ' désigne l'ensemble des éléments ayant  $j$  pour numéro de ligne ou de colonne.)

Sur ce schéma on prépare en premier lieu un tableau  $T'$  des indices cristallographiques de U, superposable au tableau  $T$  correspondant des arccos  $|U(h)|$  exprimés en degrés: en effet, tout le travail sera effectué sur les angles.

Des ordres  $n = 20$  et plus élevés ont été expérimentés. Cependant, à ce niveau, la recherche des restrictions de signes se complique considérablement. Il est probablement plus simple d'élaborer plusieurs matrices non équivalentes d'ordre moins élevé (15, par exemple).

### 3. Listes de simultanéité

Pour obtenir la liste de simultanéité, on cercle en  $T'$  (et aussi, en vue des besoins ultérieurs, en  $T$ ) les

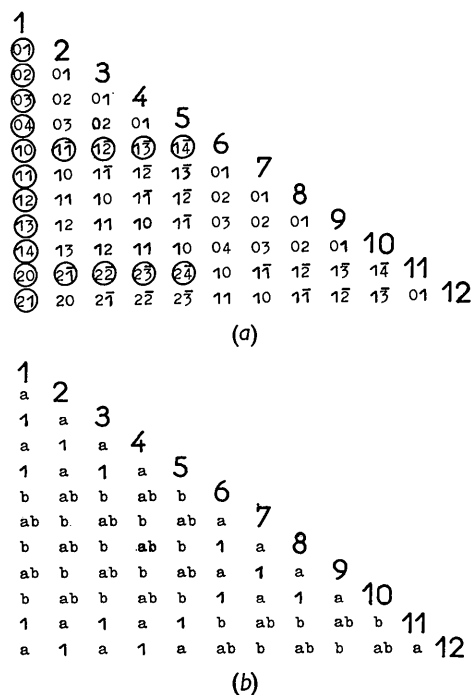


Fig. 1. (a) Tableau  $T'$  des indices cristallographiques. (b) Tableau  $T''$  des présignes.

éléments qui font leur première apparition lorsqu'on lit le tableau comme un texte. La liste comporte alors  $2^p$  termes,  $p$  étant le nombre de lignes de  $T'$  dont tous les éléments se trouvent cerclés. Dans le but de pouvoir passer d'une solution de signe à une autre, simultanée, on construit un tableau  $T''$  de 'présignes'  $L = \pm 1$  et tels que

$$L(h_{ic}) = L(h_{ij}) \cdot L(h_{jc})$$

Les différentes combinaisons de présignes fournissent les solutions simultanées de signes de facteurs de structure. On opère toujours la recherche des signes sur une seule de ces solutions.

Les Figs. 1(a) et 1(b) fournissent un exemple pour un réseau réciproque à deux dimensions et une matrice construite suivant l'ordonnance lexicale. On y discerne que la liste de simultanéité comporte  $2^2 = 4$  termes (éléments tous cerclés des lignes 2 et 6). Or l'origine d'une structure centrée bidimensionnelle peut être placée en l'un quelconque de ses quatre centres de symétrie grâce au choix du signe de deux facteurs de structure d'indices  $h$  n'appartenant pas au même groupe  $ii$ ,  $ip$  ou  $pi$  (ici  $p =$  'pair';  $i =$  'impair'). Si l'on fixe  $S(01)$  et  $S(10)$ , les lettres  $L(01) = a$  et  $L(10) = b$  prennent la valeur  $+1$  et la liste de simultanéité se ramène à un seul terme. Ce cas est fréquent.

### 4. Mesure des dièdres

Les traces des arêtes d'un trièdre  $123$  sur la sphère trigonométrique centrée en son sommet définissent un triangle sphérique dont les côtés ont mêmes mesures que les angles  $12$ ,  $13$ ,  $23$ , et les angles aux sommets

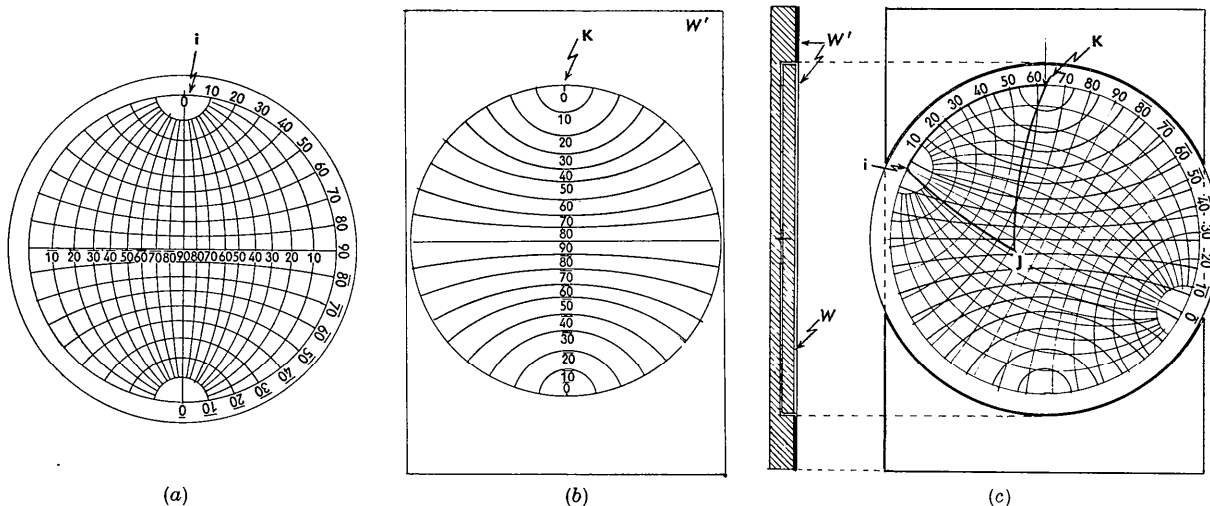


Fig. 2. (a) Réseau de Wulff  $W$ . La graduation est en réalité faite de  $2^\circ$  en  $2^\circ$ . (b) Découpe  $W'$ , sur rhodoïde transparent, des latitudes de  $W$ . (c) Dispositif utilisant la superposition de  $W$  et  $W'$ . Construction, en projection stéréographique, du triangle sphérique  $ijk$  tel que  $ik = 63^\circ$ ,  $ij = 74^\circ$ ,  $jk = 83^\circ (= 98^\circ)$ . On mesure l'angle au sommet  $i$ ,  $jk = 73^\circ$  par la longitude de  $j$ .

mêmes mesures que les dièdres  $1,23$ ,  $2,13$ ,  $3,12$ . Telle est la propriété qui sera utilisée pour le calcul des dièdres.

Il serait possible d'opérer avec une sphère sur laquelle on construirait à l'aide d'un compas, de façon habituelle en géométrie plane, les triangles sphériques  $ijk$  connaissant leurs côtés  $ij$ ,  $ik$ ,  $jk$ , pour relever à l'aide d'un rapporteur convenable la mesure de l'angle au sommet  $i, jk$ . Mais on dispose pour cette construction d'un artifice commode qui permet de travailler dans le plan: la projection stéréographique (voir v. Eller, 1956).

On se sert d'un montage courant, légèrement modifié (Fig. 2(c)), utilisant un réseau de Wulff  $W$  (Fig. 2(a)) de pôle Nord  $i$  gradué de  $2^\circ$  en  $2^\circ$ , collé sur un disque rigide et susceptible de rotation autour de son centre. Il est complètement encastré dans un socle dont la face supérieure lui est coplanaire. Le tout est recouvert d'une feuille de rhodoïde  $W'$  (Fig. 2(b)), fixée au socle, sur laquelle ont été décalquées la trace  $k$  de  $i$  ainsi que les latitudes de  $W$ . Ces dernières sont numérotées suivant  $0^\circ, 10^\circ, \dots, 80^\circ, 90^\circ, 80^\circ, \dots, 10^\circ, 0^\circ$  du Nord au Sud sur le bord Est de  $W$  et le long du méridien central de  $W'$ . Les longitudes sont marquées de la même manière d'Est en Ouest sur l'équateur de  $W$ . (La graduation choisie permet d'exprimer le nombre mesurant un angle obtus au moyen de celui qui mesure son supplément aigu, surmonté d'un signe négatif: on obtient ainsi une correspondance directe entre le 'signe' d'un angle et le signe de son cosinus,  $U(h)$ ).

Pour construire à partir de ses côtés  $ij$ ,  $ik$ ,  $jk$  un triangle sphérique dont on cherche à connaître l'angle au sommet  $i, jk$ , on procède de la façon suivante (Fig. 2(c)):

(1) le côté  $ik$  est placé sur le cercle périphérique par mise en coïncidence de la graduation  $ik$  de  $W$  avec  $k$  de  $W'$ ;

(2) le sommet  $j$  se trouvant à l'intersection des arcs de petits cercles de pôles  $i$  et  $k$  et de rayons sphériques  $ij$  et  $jk$  respectivement, on repère l'intersection  $j$  des latitudes correspondantes  $ij$  et  $jk$  de  $W$  et  $W'$ ;

(3)  $i, jk$  est alors mesuré par la longitude de  $j$  sur  $W$ .

Pour les besoins de l'illustration, la Fig. 2 comporte le tracé de  $ijk$ , mais ce tracé n'est jamais effectué. En cours de travail l'opération conduisant à la mesure de  $i, jk$  ne requiert que quelques secondes.

## 5. Condensation

Les pivots successifs de condensation sont pris dans l'ordre naturel des lignes-colonnes. On calculera donc les dièdres  $1, jk$  qui substitueront à  $T_0$  (dérivé de  $T$  par application d'une hypothèse de signes) un tableau  $T_1$  privé de ligne-colonne 1; on passera de même de  $T_1$  à  $T_2$  (ce dernier sans lignes-colonnes 1 et 2) qui tabulera les valeurs de  $12, jk$  etc.

On peut calculer successivement *tous* les éléments de  $T_1$ , puis *tous* ceux de  $T_2 \dots$ ; néanmoins nous avons préféré procéder par ligne: ligne  $k$  de  $T_1$ , de  $T_2, \dots$ , de  $T_{k-2}$ ; ligne  $k+1$  de  $T_1$ , de  $T_2, \dots$ , de  $T_{k-2}$ , de  $T_{k-1}$ , et ainsi de suite. Avant de passer de la ligne  $k$  de  $T_\alpha$  à celle de  $T_{\alpha+1}$ , on teste rapidement la constructibilité des trièdres  $1 \dots \alpha, ijk$  de  $T_\alpha$  ( $|1 \dots \alpha, ij| + |1 \dots \alpha, ik| + |1 \dots \alpha, jk|$  doit excéder  $180^\circ$  si  $S_{1 \dots \alpha, ijk} = -1$ , le plus grand des trois angles devant en outre, en tout état de cause, être plus petit 'en module' que la somme des deux autres). On ne poursuit la condensation que dans la mesure où aucune inconstructibilité n'est rencontrée. Dans le cas contraire il convient de dégager la cause de cette dernière par réduction.

## 6. Réduction des inconstructibilités

L'inconstructibilité d'un trièdre composé  $1 \dots \alpha, ijk$  de  $T_\alpha$  ne suppose nullement que tous les angles de struc-

ture de  $T_0$  impliqués dans ce trièdre soient 'responsables': seuls le sont nécessairement  $ij$ ,  $ik$ ,  $jk$  dont le fusionnement dans les calculs vient de provoquer l'arrêt des opérations. En effet n'ont été testés au cours de la condensation que les trièdres composés ayant des sommets notés par des indices en succession naturelle sans lacunes (1234, 12345, ...), et il se peut que 125,  $ijk$  ( $i, j, k \neq 3, 4$ ), par exemple, dont on ne sait rien, soit la seule cause de l'inconstructibilité de  $1 \dots \alpha, ijk$ . Il importe donc d'y remonter par le biais d'un sous-programme. Deux chemins sont possibles.

Le plus systématique consiste à intervertir les lignes-colonnes de la partie utile de  $T_0$  de façon à y faire apparaître  $i, j, k$  en tête, puis à condenser dans l'ordre  $i, j, k, 1, 2, \dots$  jusqu'à rencontre d'une inconstructibilité mettant en cause  $m, n, p$ . On reclasse alors le tableau des  $ijk, \dots m \dots n \dots p \dots$  (troisième condensation—donc privée de lignes-colonnes  $i, j, k$ ) en y faisant apparaître les lignes-colonnes  $m, n, p$  en tête, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'inconstructibilité se produise au contact du domaine reclassé.

Le second procédé, moins sûr mais souvent plus rapide, consiste à reprendre la condensation des tableaux  $T_{\alpha-1}, T_{\alpha-2}, \dots$  déjà calculés, en y supprimant la première colonne, puis en opérant de même, si nécessaire, sur les nouveaux tableaux dérivés.

### 7. Rectification des hypothèses de signes

Un groupe de signes ayant été reconnu incompatible avec une densité électronique positive, il convient de

le modifier. Cette modification, opérée sur  $T_0$ , rend caduque une partie des calculs de condensation déjà effectués, qu'il convient alors de recommencer. De la sorte, l'inversion du 'signe' de  $ij$  ( $i < j$ ) oblige à recalculer:

- (1) l'élément  $ji$  dans les tableaux  $T_1$  à  $T_{i-1}$ ,
- (2) la ligne-colonne  $j$  dans les tableaux  $T_i$  à  $T_{j-1}$ ,
- (3) la totalité des tableaux d'indice supérieur à  $j-1$ .

Outil pratique: un cache en rhodoïde permettant de gommer un seul terme et une seule ligne.

### 8. Stockage des incompatibilités

Le stockage des incompatibilités est effectué sur un tableau en tête duquel figurent les indices cristallographiques des angles  $ij$  dans l'ordre de leur intervention dans les calculs. Les signes relatifs à chaque incompatibilité sont inscrits dans les colonnes correspondantes; en regard, les indices tensoriels qui caractérisent le sous-espace inconstructible.

Lors du changement d'hypothèse, il convient évidemment de vérifier que l'on ne va pas reproduire une hypothèse déjà essayée.

### Références

- ELLER, G. VON (1956). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **242**, 149.  
 ELLER, G. VON (1960). *Acta Cryst.* **13**, 628.  
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 961

## The Crystal Structure of Copper(II)*bis*(Benzene Azo- $\beta$ -Naphthol)

BY J. A. J. JARVIS

*Imperial Chemical Industries Ltd. (Dyestuffs Division), Hexagon House, Manchester 9, England*

(Received 26 October 1960)

The monoclinic unit cell has dimensions:

$$a = 17.34, b = 3.90, c = 17.46 \text{ \AA}; \beta = 96.9^\circ.$$

The space group is  $P2_1/n$  and the cell contains 2 Cu (at symmetry centres) and four molecules of  $C_{16}H_{11}N_2O$ . The structure was determined from the intensities of 1807  $hkl$  reflexions by least-squares refinement on Pegasus;  $R = 16\%$ .

The copper atoms have square planar coordination, with two oxygen atoms at 1.93 Å and two nitrogen atoms at 2.01 Å. The next nearest neighbours are oxygen atoms of two adjacent molecules (Cu-O = 3.00 Å) which complete a distorted octahedral coordination group. The structure shows that only one nitrogen atom of each azo group is bonded to the metal atom.

### Introduction

Although the aromatic azo compounds are extremely numerous and of considerable technical importance and theoretical interest, very few have been subjected to structural studies. The crystal structures of the two

isomers of azobenzene have been determined (de Lange, Robertson & Woodward, 1939, Hampson & Robertson, 1941), and more recently benzene diazonium chloride has been studied (Rømming, 1959). Stable metal derivatives are formed by compounds