

Acta Cryst. (1962). 15, 88

**Inégalités entre facteurs de structure.** Par JANINE LAJZEROWICZ, *Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France*

(Reçu le 10 Mai 1961)

Le fait qu'une densité électronique  $\rho(\mathbf{x})$  soit définie non négative entraîne certaines restrictions sur les valeurs des facteurs de structure  $U_{\mathbf{h}}$ . Karle & Hauptman (1950) ont montré que la condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi s'exprime à l'aide d'une infinité d'inégalités. Pratiquement on n'utilise que des conditions nécessaires de positivité (inégalités de Harker & Kasper, 1948, par exemple).

La méthode classique pour écrire de telles inégalités reliant les coefficients de Fourier d'une fonction  $\rho(\mathbf{x})$  définie non négative dans le cube unité (0,1) consiste à écrire:

$$\int_0^1 \rho(\mathbf{x})g(\mathbf{x})d\mathbf{x} \geq 0,$$

$g(\mathbf{x})$  étant une fonction réelle positive quelconque à spectre fini ou non.

Si

$$g(\mathbf{x}) = \sum_{-N}^{+N} A_{\mathbf{h}} \exp 2i\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}$$

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{-N}^{+N} U_{\mathbf{k}} \exp 2i\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$$

alors l'inégalité s'écrit:

$$\sum_{-N}^{+N} A_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^* \geq 0. \quad (1)$$

Tout revient donc à bien choisir le ou les fonctions positives  $g(x)$ . Prenons  $g(x) = 1 + ap(x) + bq(x)$ ,

$p(x)$  et  $q(x)$  étant deux fonctions de  $x$  quelconque (nous traiterons le problème à une dimension).

Nous voulons que  $g(x)$  soit strictement positive: il suffit d'écrire que le minimum minimorum de  $g(x)$  est zéro, c'est-à-dire:

$$g(x_0) = 1 + ap(x_0) + bq(x_0) = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{dg}{dx}\right)_{x=x_0} = \left(a \frac{dp}{dx} + b \frac{dq}{dx}\right)_{x=x_0} \quad (3)$$

$$g(x) - g(x_0) \geq 0 \quad (4)$$

(le point  $x_0$  est le point où la courbe  $y = g(x)$  est tangente à l'axe des  $x$ ).

Les équations (2) et (3) déterminent  $a$  et  $b$ :

$$a = q'(x_0)/p(x_0)q'(x_0) - p'(x_0)q(x_0)$$

$$b = p'(x_0)/p(x_0)q'(x_0) - p'(x_0)q(x_0).$$

L'inégalité (1) s'écrit:

$$1 + a \int_0^1 \rho(x)p(x)dx + b \int_0^1 \rho(x)q(x)dx \geq 0$$

soit en posant:

$$\int_0^1 \rho(x)p(x)dx = P$$

$$\int_0^1 \rho(x)q(x)dx = Q$$

$$1 + aP + bQ \geq 0.$$

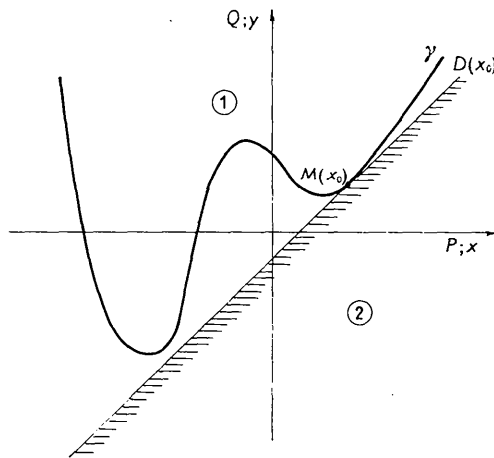


Fig. 1. Représentation de la droite  $D(x_0)$  et de son enveloppe  $\Gamma$ .

Dans le plan  $(P, Q)$ ,  $D(x_0) = 1 + a(x_0)P + b(x_0)Q$  représente une droite qui partage le plan en deux régions (Fig. 1). Seuls les points de la région (1) vérifient l'inégalité. L'enveloppe de la droite  $D(x_0)$  est une courbe  $\Gamma$  décrite en paramétrique par:

$$X = p(x_0), \quad Y = q(x_0).$$

$M(x_0)$  étant le point courant.

Reste la 3ème condition sur  $x_0$ :  $g(x) - g(x_0) \geq 0$ ; elle impose que seules interviennent pour délimiter le domaine d'existence de  $P$  et  $Q$  les tangentes qui ne recoupent pas la courbe  $\Gamma$  (Fig. 2); en effet la relation (4) peut s'écrire:

$$a[p(x) - p(x_0)] + b[q(x) - q(x_0)] \geq 0.$$

Il faut donc rejeter les points de  $\Gamma$  du type  $M_1(x_0)$  et

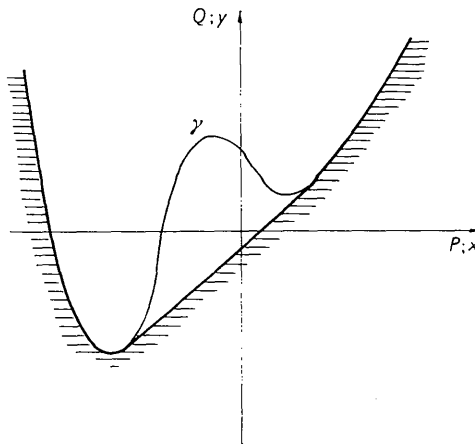


Fig. 2. La courbe  $\Gamma$  étant déterminée, seule la région non hachurée convient.

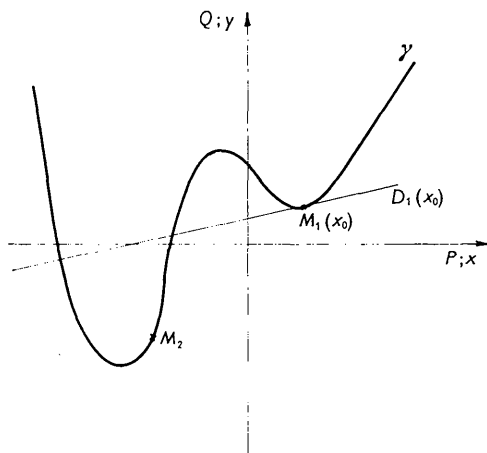


Fig. 3. La droite  $D_1(x_0)$  ne peut servir à délimiter le domaine d'existence car le point  $x_0$  n'est pas un minimum absolu de la fonction  $g(x)$ .

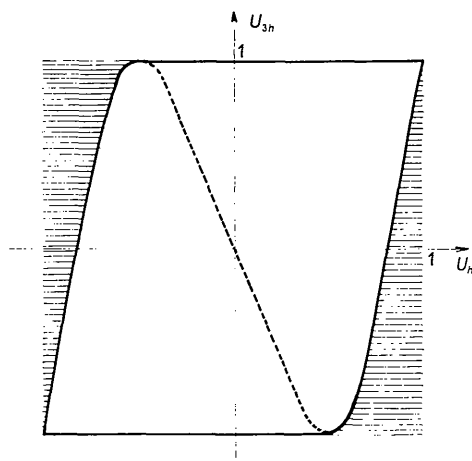


Fig. 4. Le point représentatif:  $U_h, U_{3h}$  se trouve dans la région non hachurée.

les droites  $D_1(x_0)$  (Fig. 3), l'existence de points tels que  $M_2$  infirmant la condition (4).

### Application

#### (1) Cristal centrosymétrique

Prenons:

$$\begin{aligned} p(x) &= \cos 2\pi h x & P &= U_h \\ q(x) &= \cos 2\pi k x & Q &= U_k. \end{aligned}$$

*Acta Cryst.* (1962). **15**, 89

**Unit cell and space group of  $\text{LiBrO}_3$ .** By JOHN H. BURNS, *Reactor Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory,\* Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.*

(Received 19 May 1961 and in revised form 20 September 1961)

The unit-cell dimensions and possible space groups for lithium bromate have been determined by single-crystal Weissenberg and precession methods. Specimens of

\* Operated by Union Carbide Corporation for the U.S. Atomic Energy Commission.

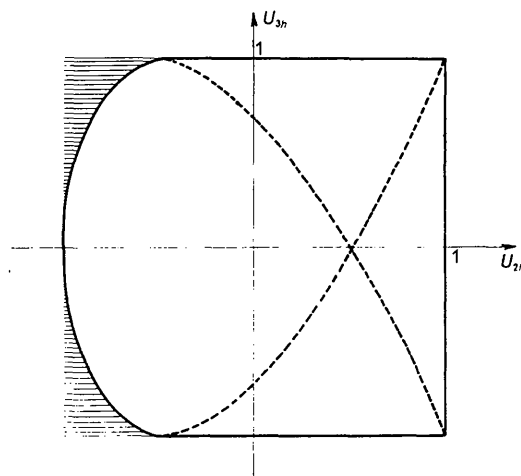


Fig. 5. Le point représentatif:  $U_{3h}, U_{2h}$  se trouve dans la région non hachurée.

$\Gamma$  est une courbe de Lissajous et on trouve ainsi une inégalité entre  $U_h$  et  $U_k$  (cette inégalité n'est pas généralement susceptible d'une représentation algébrique simple).

Par exemple pour  $U_h$  et  $U_{3h}$ ,  $U_{2h}$  et  $U_{3h}$  on a les Figs. (4 et 5).

Pour  $U_h$  et  $U_{2h}$  on retrouve la parabole de Harker & Kasper.

#### (2) Cristal non centrosymétrique

Si on écrit  $U_h = A_h + iB_h$  la méthode permet de trouver des inégalités entre  $B_h$  et  $B_k$ ,  $B_h$  et  $A_k$ ; il suffit de choisir correctement  $p(x)$  et  $q(x)$ .

Cette méthode peut-être généralisée; en prenant:

$$g(x) = 1 + ap(x) + bq(x) + cr(x)$$

on délimite un volume permis dans un espace à trois dimensions convenablement choisi; appliquée à  $U_1, U_2, U_3$  on trouve un volume compris entre les deux cônes d'équations.

$$U_1^2 + U_2^2 + 2U_1U_2 - (1 \pm U_1)(1 \pm U_3) = 0.$$

On reconnaît là certaines des inégalités de Harker & Kasper.

### Références

- HARKER, D. & KASPER, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 70.  
KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.

anhydrous  $\text{LiBrO}_3$  were obtained by recrystallization from an aqueous solution of  $\text{LiBrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  above 52 °C. It was necessary to protect the crystals from moisture during X-ray examination.

Lithium bromate is primitive orthorhombic and has the unit-cell dimensions given in Table 1. Systematic