

The obvious difference in size between the central and peripheral octahedra of Fig. 2(b) is borne out by their computed metal-oxygen distances. The central octahedra have about 2.05 Å, which compares reasonably well with the Mg octahedra in enstatite (2.19 Å) and protoenstatite (2.12 Å). The mean metal-oxygen distances in the peripheral octahedra are 1.93 Å, in exact agreement with the mean for the Al octahedra of andalusite (Burnham & Buerger, 1961).

The edges shared between Al octahedra are 2.43 Å, which compares well with 2.47 Å, the shared edges in andalusite. The edge of the Mg octahedron shared with another Mg octahedron (O₁O₂) is shortened to 2.75 Å; the edge shared with the Al octahedron (O₃O₆) is considerably shorter, 2.58 Å. This feature is expectable because of the larger charge on the Al ion and its smaller radius.

This investigation was supported by a grant from the National Science Foundation. The computations

were carried out on the IBM 709 at the M.I.T. Computation Center.

References

- BELOV, N. V. & BELOVA, E. N. (1949). *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **69**, 185. (Abstracted in *Phys. Abstr.* **53**, (1950) item 3545).
- BELOV, N. V. & BELOVA, E. N. (1950). *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **75**, 807.
- BUERGER, M. J. (1960). *Crystal-structure Analysis*, p. 118. New York: Wiley.
- BURNHAM, C. W. & BUERGER, M. J. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 269.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *A crystallographic least-squares refinement program for the IBM 704*. Oak Ridge, Tennessee. Oak Ridge National Laboratories.
- DONNAY, GABRIELLE & BUERGER, M. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 379.
- DONNAY, GABRIELLE, WYART, J. & SABATIER, G. (1959). *Z. Kristallogr.* **112**, 161.
- HAMBURGER, GABRIELLE E. & BUERGER, M. J. (1948). *Amer. Min.* **33**, 532.
- ITO, T. & SADANAGA, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 385.

Acta Cryst. (1962). **15**, 590

Résolution des Structures Cristallines: Méthode des «Domaines Interdits»

PAR GÉRARD VON ELLER

Laboratoire de Rayons X de l'IRChA, 12, quai Henri IV, Paris IV^e, France

(Reçu le 19 juillet 1961)

The notion of inequality between structure factors has been extended. This leads to associate a Fourier series with each Karle-Hauptman matrix U . The amplitudes and phases of this real positive series, $\rho(\mathbf{x})$, (where \mathbf{x} is the point of the unit cell) are the moduli and arguments of the elements of the matrix U^{-1} to which are attached the crystallographic indices of the corresponding elements of U . Wherever $\rho(\mathbf{x})$ is greater than $1/n_j$ (n_j being the relative weight of the j atom), there is no atom of the j kind present.

1. Introduction

L'examen des déterminants de Karle & Hauptman (1950), ou, de façon équivalente, de l'espace des facteurs de structure (v. Eller, 1955, 1960, 1961), permet d'éliminer les combinaisons de phases $\alpha(\mathbf{h})$ incompatibles avec une répartition de densité électronique positive dans la maille cristalline. De la sorte toutes autres informations, portant par exemple sur la nature des atomes, leur nombre ou sur des données de configuration moléculaire, qui permettraient d'accélérer considérablement l'amorce de la résolution de la structure, restent malheureusement inemployées.

Il a donc paru intéressant de rechercher une voie qui permette de les utiliser. Elle a été trouvée dans une étude plus approfondie des formes hermitiques de Karle & Hauptman ainsi que dans l'interprétation de leurs transformées de Fourier dans l'espace cristallin, et impose l'optique suivante:

Pour une inégalité insatisfaite (déterminant de Karle & Hauptman négatif ou espace des facteurs de structure inconstructible), *il n'y a aucune place dans la maille pour des atomes.*

Pour une inégalité 'inconfortablement' satisfaite, *il n'y a pas de place pour des atomes dans certains domaines de la maille.*

Ces 'domaines interdits' peuvent être déterminés pour chaque application de phases aux $U(\mathbf{h})$ de toute matrice de Karle & Hauptman. Il devient alors possible d'éliminer celles de ces applications qui sont stériquement incompatibles avec les renseignements que l'on possède sur la configuration du motif cristallin.

2. Théorie

Soit dans une maille cristalline, sans symétrie pour plus de généralité, déformée suivant un cube de volume un pour simplifier le traitement mathéma-

tique, une distribution d'atomes ponctuels' de poids positifs n_j tels que $\sum n_j = 1$, atomes dont sont connus le nombre et la nature, mais non les emplacements \mathbf{x}_j .

Soient, dans la même maille, des fonctions complexes $a(\mathbf{x})$ et leurs conjuguées $\bar{a}(\mathbf{x})$, définies respectivement par leurs amplitudes de Fourier $A(\mathbf{h})$ et $\bar{A}(\mathbf{h})$ que l'on se réserve d'imposer nulles pour tous les indices \mathbf{h} que l'on voudra :

$$a(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{h}_c} A(\mathbf{h}_c) \exp[-i2\pi\mathbf{h}_c\mathbf{x}], \quad (1)$$

$$\bar{a}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{h}_l} \bar{A}(\mathbf{h}_l) \exp[i2\pi\mathbf{h}_l\mathbf{x}]; \quad (2)$$

alors :

$$a(\mathbf{x})\bar{a}(\mathbf{x}) = |a(\mathbf{x})|^2 = \sum_{\mathbf{h}_c} \sum_{\mathbf{h}_l} A(\mathbf{h}_c)\bar{A}(\mathbf{h}_l) \times \exp[-i2\pi\mathbf{x}(\mathbf{h}_c - \mathbf{h}_l)] \quad (3)$$

($c, l = 1, 2, \dots, m$, m étant arbitraire).

Après modulation du contenu de la maille par $|a(\mathbf{x})|^2$ et intégration sur \mathbf{x} , on obtient une grandeur positive :

$$\sum_j n_j |a(\mathbf{x}_j)|^2 = \sum_{\mathbf{h}_c} \sum_{\mathbf{h}_l} A(\mathbf{h}_c)U(\mathbf{h}_l - \mathbf{h}_c)\bar{A}(\mathbf{h}_l) \geq 0, \quad (4)$$

($U(\mathbf{h}_l - \mathbf{h}_c)$, amplitude de Fourier de la structure de points, supposée connue, pour les besoins de la présente démonstration, tant en module qu'en phase).

Le second membre de (4), que nous noterons M , n'exprime autre chose que les formes hermitiques de Karle & Hauptman. Cependant il n'avait à notre connaissance pas été relevé que le caractère positif des M pour tous les $A(\mathbf{h})$ imaginables est une condition suffisante, *mais pléonastique*, pour assurer le caractère positif des n_j . En effet, les formes M homothétiques, dont les groupes respectifs d' $A(\mathbf{h})$ ne diffèrent que par un facteur constant, sont équivalentes et il suffit de se borner à celles d'entre elles qui valent, par exemple, un. Posé en écriture matricielle, (4) devient alors :

$$\sum_j n_j |a(\mathbf{x}_j)|^2 = \mathbf{A}\mathbf{U}\mathbf{A}^+ = 1, \quad (5)$$

où \mathbf{A} est une matrice-ligne d'éléments $A_c = A(\mathbf{h}_c)$, \mathbf{A}^+ son associée d'éléments $A_l = \bar{A}(\mathbf{h}_l)$, \mathbf{U} une matrice hermitique de Karle & Hauptman d'ordre m et d'élément $U_{lc} = U(\mathbf{h}_l - \mathbf{h}_c) = \bar{U}_{cl}$.

Le rapprochement des premier et troisième membres de (5) met en évidence qu'en aucun cas $|a(\mathbf{x}_j)|^2$ ne doit excéder $1/n_j$: en effet, tous les termes sous le signe somme étant positifs, aucun d'entre eux ne doit prendre de valeur supérieure à un. S'il existe cependant des régions de la maille dans lesquelles une fonction $|a(\mathbf{x})|^2$ est numériquement plus grande que $1/n_j$, alors ces régions sont nécessairement vides d'atomes de l'espèce j et d'atomes plus lourds.

Dans le but de fixer de tels domaines interdits aussi étendus que possible, il importe de connaître pour chaque point \mathbf{x} de la maille la valeur maximale atteinte dans chaque ensemble de fonctions $|a(\mathbf{x})|^2$

liées à la même matrice \mathbf{U} ; mais il n'est pas pour autant nécessaire d'identifier la fonction qui prend cette valeur. Autrement dit, il s'agit seulement d'établir pour chaque ensemble d' $|a(\mathbf{x})|^2$ appartenant à une même matrice \mathbf{U} la carte $\zeta(\mathbf{x})$ ('cédille de \mathbf{x} ') de la plus forte valeur prise dans cet ensemble au point \mathbf{x} .

Deux constatations vont servir à la résolution de ce problème.

D'une part il convient de remarquer que les second et troisième membres de (5) représentent l'équation d'une sphère à m dimensions de rayon un, de coordonnées A_c et A_l , centrée sur l'origine d'une base hermitique normée qui mesure par \mathbf{U} son tenseur fondamental.

D'autre part (3) s'écrit en notation matricielle :

$$|a(\mathbf{x})|^2 = \mathbf{A}\mathbf{e}\mathbf{A}^+, \quad (6)$$

où \mathbf{e} est une matrice hermitique d'ordre m et d'éléments

$$e_{lc} = \exp[i2\pi\mathbf{x}(\mathbf{h}_l - \mathbf{h}_c)] = \bar{e}_{cl}.$$

Le rapprochement avec (5) permet alors de définir (6) comme l'expression analytique de la figure obtenue en appliquant les coordonnées de la sphère (5) à une base qui admet \mathbf{e} pour tenseur fondamental. Cette figure est en principe un ellipsoïde à m dimensions dont les axes ont pour carrés de leurs longueurs les inverses des valeurs propres de la matrice β telle que

$$\beta = \mathbf{e}^{-1}\mathbf{U}. \quad (7)$$

Le plus petit des axes correspondrait donc à la plus grande valeur de l'ensemble d' $|a(\mathbf{x})|^2$ considéré. Mais \mathbf{e} est singulière de rang un et ne saurait par conséquent être inversée. On tourne la difficulté en calculant la matrice $\beta^{-1} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{e}$ dont la plus grande valeur propre $\zeta(\mathbf{x})$ fournit le maximum au point \mathbf{x} de l'ensemble de fonctions $|a(\mathbf{x})|^2$ considéré. D'ailleurs toutes les autres valeurs propres sont nulles, l'ellipsoïde, infiniment aplati sur toutes ses dimensions sauf une, se réduisant à un seul diamètre axial.

Pour calculer $\zeta(\mathbf{x})$ remarquons que, développée suivant les puissances décroissantes de ses valeurs propres λ , l'équation caractéristique d'une matrice carrée quelconque γ est donnée par :

$$\lambda^0 tr_m \gamma - \lambda^1 tr_{m-1} \gamma + \lambda^2 tr_{m-2} \gamma - \dots + (-1)^m \lambda^m tr_{m-m} \gamma = 0 \quad (8)$$

où $tr_p \gamma$, 'trace d'ordre p de γ ', désigne la somme des mineurs diagonaux d'ordre p de γ ; on admet que $tr_0 \gamma = 1$.

Par ailleurs, le théorème de Sylvester relatif au rang r d'un produit de deux matrices de rangs r_1 et r_2 et d'ordre m , s'énonçant

$$r_1 + r_2 - m \leq r \leq \{r_1 \text{ et } r_2\}, \quad (9)$$

fait conclure sans ambiguïté à un rang un pour β^{-1} ;

toutes les traces d'ordre supérieur à un sont donc nulles, et, dans le cas de β^{-1} , (8) se ramène à

$$-\lambda^{m-1}(-\lambda + tr_1\beta^{-1}) = 0, \quad (10)$$

d'où la racine $\lambda = tr_1\beta^{-1} = \varphi(\mathbf{x})$.

$\varphi(\mathbf{x})$ n'est donc autre chose que la somme des éléments diagonaux C_{ll} de β^{-1} . Si l'on désigne par

$$W_{lc} = |W_{lc}| \exp [i\omega_{lc}] = |W(\mathbf{h}_{lc})| \exp [i\omega(\mathbf{h}_{lc})] \quad (11)$$

(avec $\mathbf{h}_{lc} = \mathbf{h}_l - \mathbf{h}_c$) l'élément de la matrice hermitique $\mathbf{W} = \mathbf{U}^{-1}$, on trouve pour les C_{ll} :

$$C_{ll} = \sum_{c=1}^m W_{lc} e_{cl}, \quad (12)$$

et pour $\varphi(\mathbf{x})$:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{l=1}^m C_{ll} = \sum_c \sum_l W_{lc} e_{cl}. \quad (13)$$

Comme $\varphi(\mathbf{x})$ est réelle, on obtient finalement:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{h}_{lc}} |W(\mathbf{h}_{lc})| \cos [2\pi \mathbf{h}_{lc} \mathbf{x} - \omega(\mathbf{h}_{lc})]. \quad (14)$$

En conclusion, la fonction $\varphi(\mathbf{x})$ des valeurs maximales prises par un ensemble d' $|\alpha(\mathbf{x})|^2$ est donnée par une série de Fourier réelle et positive ayant pour amplitudes et phases les modules et arguments des éléments de \mathbf{U}^{-1} affectés des mêmes indices cristallographiques que les éléments correspondants de \mathbf{U} .

3. Le cas pratique

Le problème du paragraphe précédent a été traité en supposant connues les phases des facteurs de structure, mais sans tenir compte de l'arrangement des atomes dans la maille. Or le problème pratique se présente de différentes manières.

Dans tous les cas, cependant, il est utile de rechercher au préalable s'il n'existe pas des matrices \mathbf{U} qui admettent chacune pour leurs domaines interdits relatifs à toutes les hypothèses de phases acceptables une zone commune. Malheureusement il n'a pas encore été possible de déterminer de telles zones de façon systématique, et il reste nécessaire d'effectuer le calcul séparé des différents domaines interdits, ce qui est exclu, sans équipement de calcul électronique, pour les \mathbf{U} d'ordres élevés dont les combinaisons sont trop nombreuses. Pour la suite, la technique peut différer:

(a) *On ne sait rien, ni des phases, ni de l'arrangement des atomes.* Il convient de procéder par tâtonnements en calculant pour une hypothèse de phases cohérente les $\varphi(\mathbf{x})$ relatives à un certain nombre de matrices \mathbf{U} . Si le domaine interdit résultant, réunion logique des domaines interdits de chaque $\varphi(\mathbf{x})$, en vient à couvrir la totalité de la maille, l'hypothèse est fautive et doit être modifiée.

(b) *On ne sait rien des phases, mais on connaît certains détails de la structure,* par exemple l'existence d'un noyau benzénique. Après formulation d'une

hypothèse de phases et détermination d'un domaine interdit élémentaire ou résultant, on vérifie si ce dernier est stériquement compatible avec l'hexagone benzénique. Sinon, on modifie l'hypothèse.

(c) Bien entendu *une connaissance partielle de la distribution des phases* fournit dans l'espace cristallin des domaines interdits qui constituent une solide base de départ pour la détermination de la structure.

4. Inversion des matrices \mathbf{U}

La méthode des domaines interdits présente sur le simple examen des inégalités (qu'elle implique d'ailleurs comme condition préalable, au moins en partie, car on ne peut opérer utilement que sur des matrices \mathbf{U} vérifiées définies positives) l'inconvénient de nécessiter des calculs numériques beaucoup plus importants, et il est souhaitable de disposer d'une calculatrice électronique de laboratoire pour opérer l'inversion des \mathbf{U} . Cependant, si cette facilité fait défaut, on peut, lorsqu'il s'agit d'une structure centrosymétrique, user d'une technique 'manuelle' plus rapide que celles utilisées communément, et qui fait appel au réseau de Wulff modifié déjà employé pour l'étude des inégalités angulaires (v. Eller, 1961). Le temps de calcul requis est alors légèrement supérieur à m fois celui que nécessite la condensation d'un espace proprement euclidien à m dimensions. La technique de Wulff que nous avons finalement adoptée (valable jusqu'à l'ordre 5*) n'est pas la plus rapide, mais la plus sûre, présentant le programme le plus simple. Sans évoquer la démonstration nous nous bornerons à indiquer la marche à suivre; elle se développe en deux temps:

1) Condensation de l'espace **12345** successivement suivant les 5 chemins **12345**, **23451**, **34512**, ... (on passe d'un tableau T_0 au T_0 du chemin suivant en transposant la première colonne en dernière ligne). Mais chaque condensation doit se terminer par le calcul des *trois* angles aux sommets du triangle sphérique de fin de chaîne, ainsi:

$$23,451 \rightarrow 234,51, \quad 235,14, \quad 231,45. \quad (15)$$

De la sorte la moitié des résultats est obtenue de deux façons différentes (**123,45** \equiv **231,54**, etc.) et une vérification est assurée.

Les angles ..., lc de (15), indices écrits de façon que $l > c$, sont alors assemblés en un tableau $T_0^{(-1)}$ suivant l'ordre naturel de l (ligne) et c (colonne): ce sont les suppléments des angles que font entre eux les vecteurs de base de l'espace (**12345**)⁻¹.

2) Les éléments diagonaux de $\mathbf{W} = \mathbf{U}^{-1}$ sont obtenus à partir des sinus des angles figurant au coin inférieur gauche des tableaux T_α d'une même chaîne. Ainsi la condensation du tableau T_0 dont la dernière ligne est 5, relatif au chemin **12345**, fournira W_{55} :

* A l'instant de la correction des épreuves une technique de validité général vient d'être mise au point. Publication prévue aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

$$W_{55} = [\sin(15) \sin(1,25) \sin(12,35) \sin(123,45)]^{-2}. \quad (16)$$

Les éléments non diagonaux sont ensuite donnés par :

$$W_{lc} = -(W_{ll}W_{cc})^{\frac{1}{2}} \cos(\dots, lc). \quad (17)$$

5. Détermination des domaines interdits

Le calcul par points des valeurs de $\zeta(\mathbf{x})$ est fastidieux et peu utile. En effet, il importe surtout de connaître la ligne de niveau à la cote $1/n_j$. Le calcul optique est alors suffisant.

Au moyen du photosommateur harmonique nous avons réalisé deux clichés pour chaque $\zeta(\mathbf{x})$, l'un représentant la fonction elle-même, l'autre le carré de $[\zeta(\mathbf{x}) - 1/n_j]$. Les lignes de plus faible exposition photographique de la seconde bordent les domaines interdits; la comparaison avec la première permet de distinguer les zones négatives et positives de $[\zeta(\mathbf{x}) - 1/n_j]$, donc de déduire de quel côté de ces lignes se situent les domaines interdits.

6. Remarques

La fonction $\zeta(\mathbf{x})$ liée à une matrice \mathbf{U} ne se superpose pas à elle-même pour les différentes solutions d'un groupe de simultanéité, et il devient nécessaire de distinguer ces solutions les unes des autres.

L'examen des $\zeta(\mathbf{x})$ pour \mathbf{U} d'ordre 2 met en évidence qu'il existe des domaines interdits pour tout $|U(\mathbf{h})|$ excédant $1 - 2n_j$, alors que le déterminant d'ordre 2 de Karle & Hauptman est stérile.

Nous avons, pour clarifier l'exposé, évité de préciser qu'il existe pour chaque $\zeta(\mathbf{x})$ autant de domaines interdits que d'espèces chimiques d'atomes dans la structure, les domaines interdits des atomes lourds contenant ceux des atomes plus légers. Il existe également des domaines interdits où toute superposition d'atomes est impossible ($1/n_j$ remplacé par $1/(n_j + n_k)$), etc.

Les domaines interdits se prêtent particulièrement bien à l'application des égalités de Goedkop et McGillavry (1951) qui permettent alors d'en transférer l'information dans l'espace réciproque.

7. Exemples

La méthode a été éprouvée sur une structure bidimensionnelle centrosymétrique fictive comprenant 12 atomes ponctuels répartis dans une maille carrée. Il n'est pas question ici de conduire la résolution intégrale de cette structure, et on se bornera à une illustration limitée du procédé, en supposant connus les signes des $U(\mathbf{h})$.

1) Ordre deux

Inversée, la matrice d'ordre deux

$$\mathbf{U} = \begin{vmatrix} 1 & U(\mathbf{h}) \\ U(\mathbf{h}) & 1 \end{vmatrix} \quad \text{donne} \quad (18)$$

$$\mathbf{W} = 1/[1 - U^2(\mathbf{h})] \begin{vmatrix} 1 & -U(\mathbf{h}) \\ -U(\mathbf{h}) & 1 \end{vmatrix} \quad (19)$$

d'où l'on tire

$$\zeta(\mathbf{x}) = \{1/[1 - U^2(\mathbf{h})]\} [2 - 2U(\mathbf{h}) \cos 2\pi\mathbf{h}\mathbf{x}] \leq 6 \quad (20)$$

(où $6 = 1/2n$ est pris pour seuil des domaines interdits; en réalité le seuil est de $1/n = 12$; mais, dans le cas présent, cette valeur élevée n'aurait pas permis d'illustrer l'ordre deux).

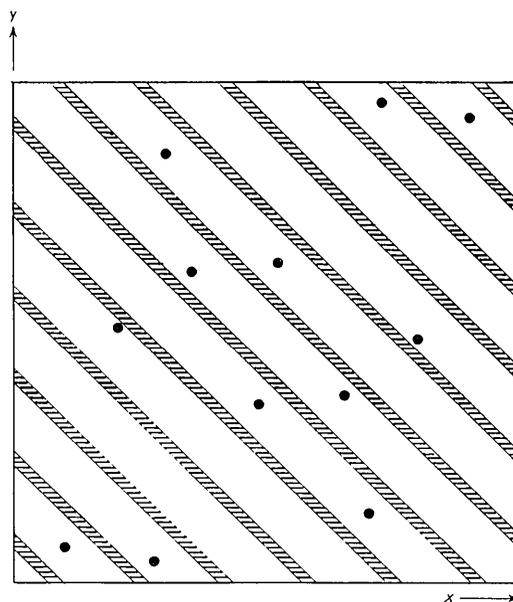


Fig. 1. Domaines interdits pour $U(66) = +0,684$ et $N = 12$ atomes dans une maille centrosymétrique.

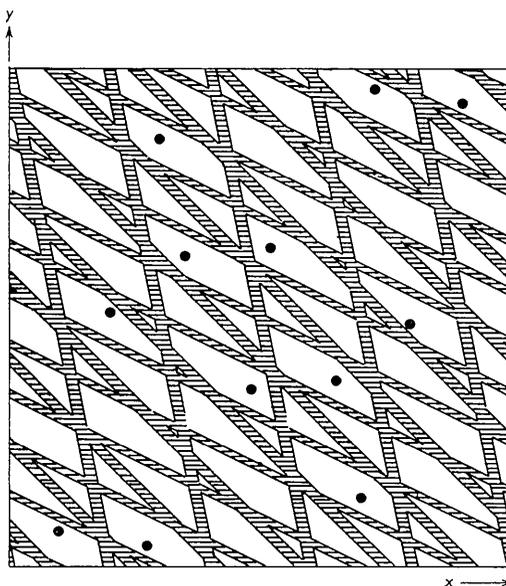


Fig. 2. Réunion des domaines interdits relatifs à : $U(66) = +0,684$, $U(5,10) = +0,682$, $U(51) = -0,675$.

La résolution de (20) par rapport à $\cos 2\pi h x$ permet d'établir des domaines interdits pour

$$\begin{aligned} \cos 2\pi h x &< (3U^2(\mathbf{h}) - 2)/|U(\mathbf{h})| \text{ lorsque } U(\mathbf{h}) > 0 \\ \cos 2\pi h x &> (2 - 3U^2(\mathbf{h}))/|U(\mathbf{h})| \text{ lorsque } U(\mathbf{h}) < 0. \end{aligned}$$

A la limite ($\cos 2\pi h x = \pm 1$), on constate qu'il ne peut pas y avoir de domaine interdit d'ordre deux pour $|U(\mathbf{h})| < 2/3$.

Or, dans la structure proposée, trois U ont un module supérieur à $2/3$, savoir :

$$\begin{aligned} U(66) &= +0,684, \\ U(5.10) &= +0,682, \\ U(51) &= -0,675. \end{aligned}$$

Il leur correspond les domaines interdits suivants :

$$\begin{aligned} \cos 2\pi(6x + 6y) &< -0,875, \\ \cos 2\pi(5x + 10y) &< -0,892, \\ \cos 2\pi(5x + y) &> +0,940. \end{aligned}$$

Le premier domaine est représenté en Fig. 1, la réunion des trois apparaît en Fig. 2.

2) *Ordre cinq*

On a construit avec des $U(\mathbf{h})$ une matrice d'ordre cinq à laquelle correspondent les tableaux T' d'indices cristallographiques et T_0 d'arccos $U(\mathbf{h})$ suivants :

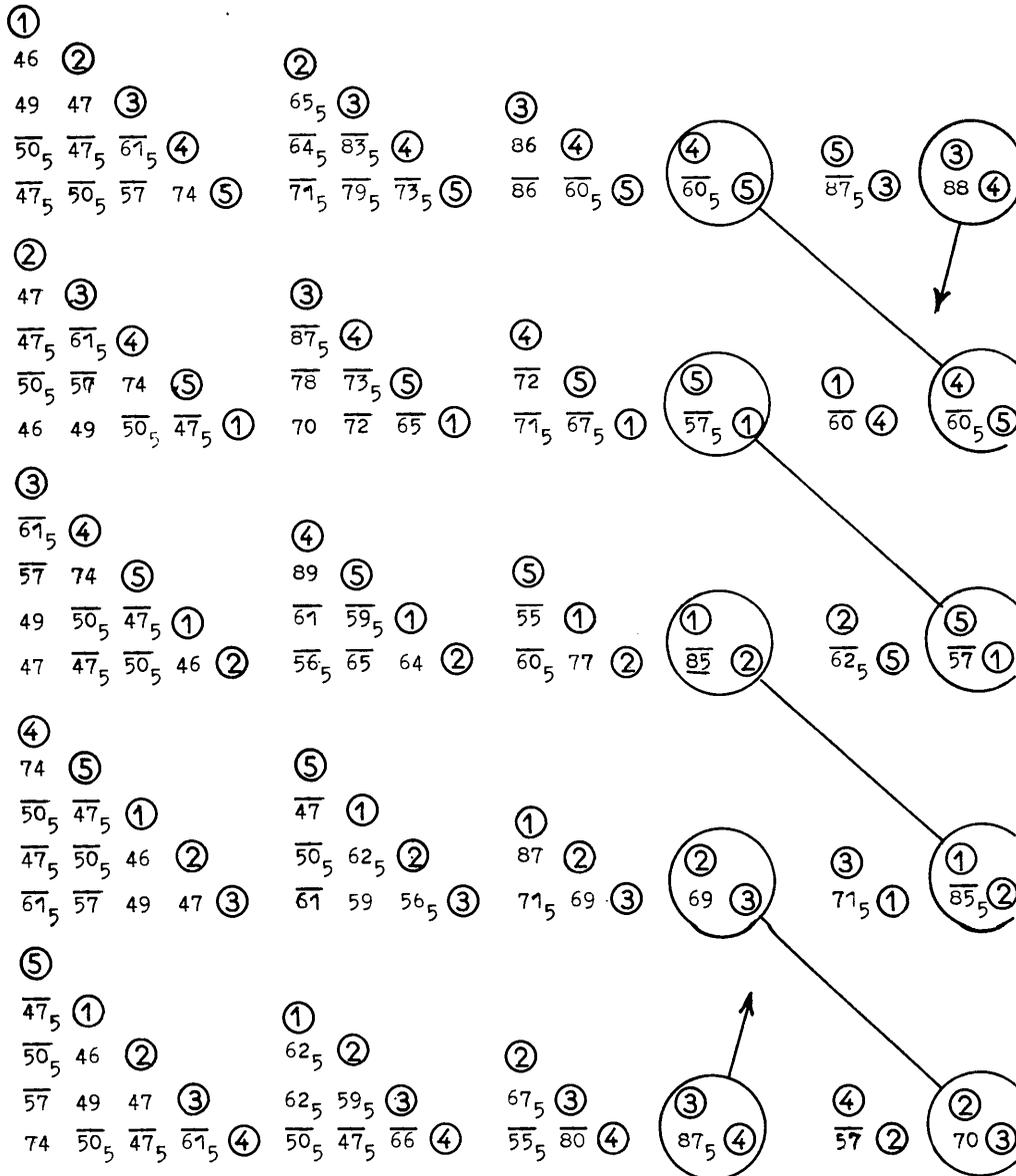


Fig. 3. Inversion de l'espace construit sur les $U(\mathbf{h})$ d'indices $\overline{66}$, $\overline{14}$, $\overline{15}$, $\overline{51}$.

	①				
	$\overline{66}$	②			
$T' =$	$\overline{14}$	5.10	③		
	$\overline{15}$	51	$\overline{09}$	④	
	$\overline{51}$	15	$\overline{45}$	$\overline{44}$	⑤
	①				
	46	②			
$T_0 =$	49	47	③		
	$\overline{50_5}$	$\overline{47_5}$	$\overline{61_5}$	④	
	$\overline{47_5}$	$\overline{50_5}$	$\overline{57}$	74	⑤

(Les éléments de T_0 sont évalués en degrés; $\overline{50_5}$ signifie $180^\circ - 50,5^\circ$, etc.).

Conformément à la technique décrite au § 4, T_0 subit, en vue de l'inversion de U, cinq condensations complétées chacune par le calcul des trois angles aux sommets du dernier triangle sphérique. Le détail des calculs, effectués au moyen du réseau de Wulff, est groupé en Fig. 3.

Rassemblant alors les résultats en un tableau $T_0^{(-1)}$, on obtient:

①					
$\overline{85_5}$	②				
71 ₅	69 ₅	③			
$\overline{60}$	$\overline{57}$	88	④		
$\overline{57_5}$	$\overline{62_5}$	$\overline{87_5}$	$\overline{60_5}$	⑤	

Par ailleurs les cinq condensations de la Fig. 3 fournissent les éléments diagonaux de W:

$$W_{55} = [\sin \overline{47_5} \sin \overline{71_5} \sin 86 \sin \overline{60_5}]^{-2} = 2,710$$

$$W_{11} = [\sin 46 \sin 70 \sin \overline{71_5} \sin \overline{57}]^{-2} = 3,418$$

... .. .

Les éléments non diagonaux sont obtenus d'après (17), ainsi:

$$W_{51} = -(2,710 \cdot 3,418)^{\frac{1}{2}} \cos \overline{57_5} = 1,635,$$

et l'on trouve finalement pour W:

$$W = \begin{vmatrix} +3,418 & -0,030 & -0,859 & \dots & \dots \\ -0,030 & +3,580 & \dots & \dots & \dots \\ -0,859 & -0,969 & +3,140 & \dots & \dots \\ +1,510 & +1,687 & -0,084 & +2,680 & \dots \\ +1,635 & +1,436 & +0,105 & +1,325 & +2,710 \end{vmatrix}.$$

En considérant les éléments de W comme les

amplitudes d'une série de Fourier dont les indices sont fournis par T' , on obtient:

$$\begin{aligned} \zeta(x) = 14,528 & -0,060 \cos 2\pi(6x+6y) \\ & -1,718 \cos 2\pi(x-4y) \\ & -1,938 \cos 2\pi(5x+10y) \\ & +5,892 \cos 2\pi(x+5y) \\ & +6,644 \cos 2\pi(5x+y) \\ & -0,168 \cos 2\pi(9y) \\ & +0,210 \cos 2\pi(4x+5y) \\ & +2,650 \cos 2\pi(4x-4y). \end{aligned}$$

Du calcul de la série ci-dessus on tire la carte $\zeta(x) > 12$ des domaines interdits (zone hachurée de la Fig. 4) relatifs à la matrice de Karle-Hauptman

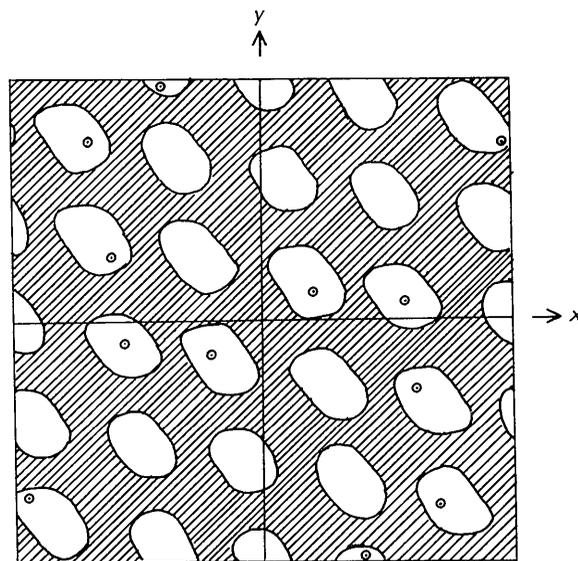


Fig. 4. Domaine interdit pour $U(\overline{66}, \overline{14}, \overline{15}, \overline{51})$.

correctement signaturée admettant 00, $\overline{66}$, $\overline{14}$, $\overline{15}$, $\overline{51}$ comme indices cristallographiques liés aux éléments de sa première colonne.

Références

ELLER, G. VON (1955). *Acta Cryst.* **8**, 641.
 ELLER, G. VON (1960). *Acta Cryst.* **13**, 628.
 ELLER, G. VON (1961). *Acta Cryst.* **14**, 958.
 GOEDKOP, J. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 491.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181.