

SUR L'ADDITION SYMBOLIQUE

par O. DIDEBERG

ABSTRACT

The symbolic addition has been applied with success to the $(hk0)$ synthesis of $C_{18}H_8S_4$. The right solution is obtained after tests examination, particularly that of COCHRAN-DOUGLAS.

Le problème de la phase peut être résolu directement à partir des intensités diffractées suivant une méthode automatique décrite par KARLE (1966) et appelée addition symbolique. Nous l'avons appliquée à la synthèse $(hk0)$ du tétrasulfure de tétracène que nous avons obtenue par la méthode de l'atome lourd.

EXPOSÉ DES RÉSULTATS OBTENUS

Les trois cent quatre-vingts intensités diffractées par la sphère de réflexion du cuivre ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre, sur un cliché de Weissenberg intégré. Cinquante-six nœuds ont des intensités trop faibles pour être observées, nous leur avons attribué le quart de la plus petite intensité mesurable.

Après avoir appliqué les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption, les facteurs de structure sont mis sous forme unitaire. Le programme (1) écrit par ADMED calcule

$$E_h = \left(\frac{K(s)}{a \sum n f(s)} \right)^{1/2} F_h$$

ainsi que les grandeurs statistiques du tableau I.

Nous y avons consigné les valeurs moyennes théoriques et expérimentales de $|E|$, $|E|^2$, $|E^2 - 1|$, ainsi que la répartition des $|E_h|$.

TABLEAU I

	Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales
	$P_{\bar{1}}$	P_1	
$\langle E \rangle$	0.798	0.886	0.7890
$\langle E ^2 \rangle$	1.000	1.000	0.9905
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.968	0.736	0.9596
$ E > 3$	0.3 %	0.01 %	0.45 %
$ E > 2$	5.0 %	1.8 %	3.63 %
$ E > 1$	32.0 %	37.0 %	32.65 %

Présenté par J. Toussaint, le 20 mars 1969.

Le groupe d'espace est P_1^- .

Dans les calculs suivants, seuls les facteurs de structure normalisés vérifiant l'inégalité $|E| > 0.6$ sont repris.

La procédure d'addition symbolique est celle décrite par KARLE (1966). A l'aide du programme (3) écrit par GERMAIN, on calcule la probabilité pour que le produit des signes de $E_h, E_{h'}, E_{h-h'}$

$$S(E_h) \cdot S(E_{h'}) \cdot S(E_{h-h'}) = +1 \quad (1)$$

soit positif

Cette probabilité est donnée par l'expression suivante :

$$P_+(h, h') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3^{3/2}} |E_h E_{h'} E_{h-h'}| \right)$$

En ce qui concerne les facteurs de structure E_{2h} (trois indices pairs) la probabilité que $S(E_{2h}) = +1$ est donnée par (4)

$$P(E_{2h}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\varepsilon_3}{2\varepsilon_3^{3/2}} |E_{2h}| (E_h^2 - 1) \right)$$

Seules les relations (1) dont la probabilité $P_+(h, h')$ est plus grande que 0.8 sont retenues pour les calculs suivants. Un choix judicieux de l'origine peut être fait en respectant les règles de KARLE-HAUPTMAN [5]. Le tableau II reprend les facteurs de structure normalisés par ordre décroissant en fréquence de participation au triple produit.

TABLEAU II

$hk0$	$ E $	Fréquence	Symbole
380	3.00	72	+
5130	3.02	50	+
370	1.92	41	<i>a</i>
4100	1.95	40	<i>b</i>
6120	2.24	37	<i>c</i>
460	1.78	34	<i>d</i>
720	2.29	34	<i>e</i>
480	1.65	33	<i>f</i>

Dans la dernière colonne, nous indiquons les symboles attribués.

Après l'addition symbolique, les relations entre symboles sont reprises dans le tableau III avec leur poids.

TABLEAU III

N°	Poids	Symbole	Signe
1	31	<i>cf</i>	s_1
2	22	<i>b c d f</i>	s_2
3	18	<i>b d f</i>	s_3
4	14	<i>a e f</i>	s_4
5	11	<i>b d</i>	—
6	10	<i>b c f</i>	s_5
7	7	<i>b c d</i>	—
8	6	<i>c</i>	—

Les équations 1, 2, 3, 4, 6 sont indépendantes. La résolution du système donne

$$a = s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 \cdot s_4 \cdot e$$

$$b = s_1 \cdot s_5$$

$$c = s_2 \cdot s_3$$

$$d = s_2 \cdot s_5$$

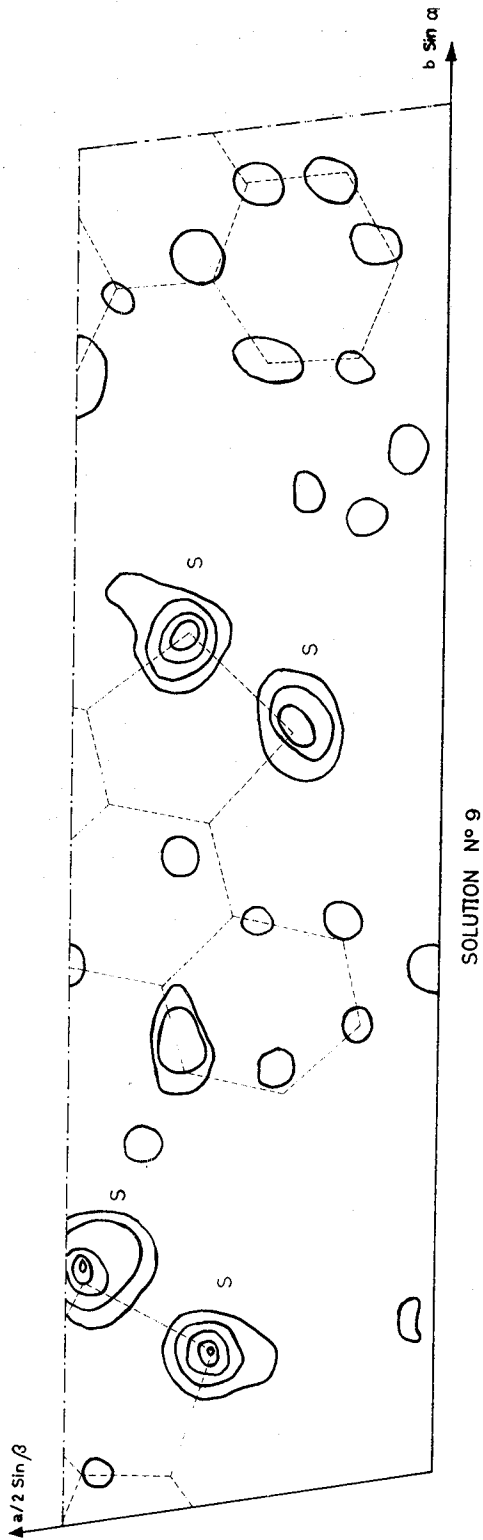
$$e = \text{—}$$

$$f = s_1 \cdot s_2 \cdot s_3$$

Dans l'hypothèse où une seule des relations du tableau III a un signe négatif, douze solutions sont à examiner. Le problème à résoudre est la recherche de la solution exacte. Aucun critère n'a été infallible jusqu'à ce jour et souvent le problème n'est tranché qu'en analysant les séries de Fourier. Cependant certains tests peuvent être appliqués, ils établissent les solutions dans un ordre de confiance décroissant.

TABLEAU VI

N°	ΣP_+	Σs	ψ_{10}	ψ_{20}
1	653	195	4.65	—
2	600	— 9	1.47	—
3	556	— 3	1.73	4.56
4	578	— 3	2.65	5.73
5	575	181	4.	—
6	529	— 3	1.1	5.15
7	498	— 11	1.72	—
8	523	+ 15	1.37	—
9	471	— 5	0.868	2.197
10	467	— 9	—	2.725
11	437	+ 5	—	3.164
12	457	+ 13	—	5.079



a) *Test statistique* (ΣP_+) :

On additionne les probabilités des relations (1) respectivement avec le signe + ou —, suivant que la relation est vérifiée ou non.

b) *Test physique* (Σs) :

La densité électronique à l'origine de la maille est égale à la somme des facteurs de structure. Comme les signes déterminés appartiennent aux facteurs de structure les plus importants, nous pouvons énoncer une règle simple : lorsqu'il n'y a pas d'atome à l'origine, le nombre de signes positifs doit être à peu près égal au nombre de signes négatifs.

c) *Test des zéros* (ψ_n) :

La valeur la plus probable d'un E_h dans le groupe $P_{\bar{1}}$ est

$$E_h = \frac{1}{2} (E_{2h}^2 - 1) + \Sigma_n E_h' E_{h+h}'$$

calculons $\psi_n = \Sigma_h |E_h|$ la somme portant sur des intensités observées nulles. La solution qui minimise ψ_n doit être la plus probable.

Dans le tableau IV, nous avons porté les différents tests a), b), c) sommés sur dix réflexions, e) sommé sur vingt réflexions. Nous remarquons que la solution neuf répond le mieux aux tests.

La comparaison entre les signes trouvés par cette méthode directe et ceux obtenus par une méthode indirecte, à savoir la fonction de Patterson, nous permet de tirer les conclusions suivantes.

L'addition symbolique a déterminé 195 signes, dix de ceux-ci sont erronés soit 5 % de l'ensemble. Cinquante-cinq sont restés indéterminés. La figure 1 montre la projection de Fourier avec la solution neuf ; nous avons tracé en pointillés la solution après affinement.

En terminant cette note, nous tenons à remercier M. le Professeur H. BRASSEUR pour la confiance qu'il nous témoigne, ainsi que M. le Professeur J. TOUSSAINT pour les précieux conseils qu'il ne cesse de nous prodiguer. Nous sommes reconnaissant au Docteur G. GERMAIN, Chef de travaux à l'Université de Louvain, pour les éclaircissements qu'il a eu l'amabilité de nous communiquer. Nous remercions également le Fond de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée au laboratoire.

*Laboratoire de Radiocristallographie
Université de Liège. Sart Tilman*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADMED, F. R., SAUDERSON, C. P., Division of pure Physics, National Research Council, Ottawa.
- [2] KARLE, J. and KARLE, I. L., *Acta Cryst.*, 21, p. 849, 1966.
- [3] GERMAIN, G., Laboratoire de Chimie Physique, Louvain.
- [4] WOOLFSON, M. M., *Direct Methods in Crystallography*, Oxford, At the Clarendon Press, 1961.
- [5] HAUPTMAN and KARLE, *Solution of the phase Problem*. American Crystallographic Association, Monographie 1953.