

This last possibility arises as a consequence of the particular way of preparing the crystals. They grow by slow evaporation of the solvent on an object glass. Suppose that two elementary layers (bimolecular) meet with an orientation difference which is approximately one of the allowed values. A layer which is subsequently deposited in correct position on one of the first layers will eventually grow over the boundary and will impose the same inclination of the chains also on the second crystal where the tilt of the chains is now different from the one in the first layer. Growth around a dislocation in such a crystal will give rise to a polytypic crystal if the Burgers vector is large enough to expose a layer of both orientations.

I wish to thank Prof. Dr W. Dekeyser for his interest in these observations and Prof. F. C. Frank for valuable criticism. This work is part of a research program supported by I.R.S.I.A. (Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture); Comité pour l'étude de l'Etat Solide (Brussels).

Acta Cryst. (1955). **8**, 537

La Méthode Statistique en Cristallographie. I

PAR E. F. BERTAUT

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France

(Reçu le 12 novembre 1954)

Two general theorems are enunciated on the probability of the value of certain functions. From these we deduce a concise mathematical formulation of the statistics of structure factors and of the joint probability of structure factors. By means of a characteristic function we have systematized the correlation between structure factors and have extended the results of Hauptman and Karle.

Introduction et plan

Les méthodes statistiques en cristallographie, inaugurées par Wilson (1949), continuées par Hauptman & Karle (1954), Karle & Hauptman (1952, 1953), Rogers (1950), Luzzati (1953), Cochran (1954), Woolfson (1954), Vand & Pepinsky (1953) et tant d'autres, ont pris une telle extension qu'il nous a paru utile de rechercher une base de départ aussi générale que possible, jointe à une formulation mathématique aussi simple que possible.

Nous avons été amené ainsi à démontrer dans la partie I deux théorèmes très généraux de la théorie des probabilités qui d'ailleurs peuvent s'appliquer à bien d'autres sciences que la cristallographie. Le premier traite de la probabilité de la valeur d'une fonction, le deuxième de la probabilité composée de valeurs de plusieurs fonctions (I-2°). Dotée des résultats concis de la partie I, la méthode devient plus

claire et plus directe que celle de Hauptman & Karle (1954) tout en aboutissant, sans aucune hypothèse supplémentaire, à des résultats essentiellement équivalents.

Dans la partie II la méthode est appliquée à la statistique générale des facteurs de structure (II-1°). On y traite également de la relation avec la statistique de Wilson (II-2°), de l'influence des symétries sur les réflexions générales (II-3°a) et spéciales (II-3°b) et de la valeur moyenne d'une puissance $|F|^p$ d'un facteur de structure où le résultat est particulièrement simple (II-4°).

La partie III considère la probabilité composée, correspondant à un très grand nombre de facteurs de structure. Notre méthode apparaît alors traduire analytiquement les idées de Vand (1954) (III-1°). Grâce à l'introduction d'une fonction caractéristique (III-2° et I-4°), le calcul de la probabilité composée,

References

- AMELINCKX, S. (1951a). *J. Chim. phys.* **48**, 475.
 AMELINCKX, S. (1951b). *Nature, Lond.* **168**, 431.
 AMELINCKX, S. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 971.
 AMELINCKX, S. (1953a). *Naturwissenschaften*, **40**, 620.
 AMELINCKX, S. (1953b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **237**, 1726.
 AMELINCKX, S. (1954). *Naturwissenschaften*, **41**, 356.
 AMELINCKX, S. & DEKEYSER, W. (1952). *Comptes Rendus de la 19^e Session du Congrès Géologique international*, **18**, 9.
 ANDERSON, N. G. & DAWSON, I. M. (1953). *Proc. Roy. Soc. A*, **218**, 255.
 DAWSON, I. M. (1952). *Proc. Roy. Soc. A*, **214**, 72.
 DAWSON, I. M. & VAND, V. (1951). *Proc. Roy. Soc. A*, **206**, 555.
 FORTY, A. J. (1952). *Phil. Mag.* (7), **43**, 72.
 FRANK, F. C. (1949). *Disc. Faraday Soc.* **5**, 48.
 FRANK, F. C. (1951). *Phil. Mag.* (7), **42**, 1014.
 POLYA, G. (1924). *Z. Kristallogr.* **60**, 278.
 VERMA, A. R. (1951). *Phil. Mag.* (7), **42**, 1005.
 VERMA, A. R. & REYNOLDS, P. M. (1953). *Proc. Phys. Soc. B*, **66**, 414.
 WILSON, P. A. & OTT, E. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 231.

qui permet de déterminer le signe probable d'un facteur de structure (III-3°) et la valeur probable d'un facteur de structure inconnu (III-4°), peut être conduit rigoureusement (III-5, 6 et 7). Des termes nouveaux, non mentionnés par Hauptman & Karle (1954) y apparaissent (III-6°).

I. La probabilité de valeurs de fonctions

1°. Définitions

Nous faisons un usage constant de la fonction de Dirac $\partial(z-a)$. Elle a les propriétés suivantes: nulle pour $z \neq a$, infinie pour $z = a$, elle est telle que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \partial(z-a)f(z)dz = f(a). \quad (\text{I-1})$$

En particulier, lorsque $f(z)$ se réduit à la constante 1, on voit que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \partial(z-a)dz = 1. \quad (\text{I-2})$$

Soient alors n variables stochastiques x_1, \dots, x_n (par exemple les coordonnées cristallographiques). Nous définissons la probabilité élémentaire par l'élément de volume $dx_1 \dots dx_n$ que nous normalisons par la condition

$$\int_0^1 \prod_{j=1}^n dx_j = \int_0^1 \dots \int_0^1 dx_1 \dots dx_n = 1. \quad (\text{I-3})$$

Soient enfin des fonctions réelles $F(x_1, \dots, x_n)$ dépendant de n variables $x_j (j = 1, \dots, n)$ et prenant toutes leurs valeurs dans l'intervalle $0 < x_j < 1$. Elles peuvent être zéro à l'extérieur ou encore être des fonctions périodiques.

2°. Théorèmes fondamentaux

Théorème I.—La probabilité $P(A)dA$ pour que la fonction $F(x_1, \dots, x_n)$ dépendant de n variables $x_j (j = 1, \dots, n)$ prenne des valeurs comprises entre A et $A+dA$ est telle que

$$P(A) = \int_0^1 \partial(F-A) \prod_{j=1}^n dx_j. \quad (\text{I-4})$$

Théorème II.—La probabilité composée

$$P(A_1, \dots, A_m) \prod_{k=1}^m dA_k$$

pour que les m fonctions $F_k(x_1, \dots, x_n) (k = 1, \dots, m)$, dépendant de n variables $x_j (j = 1, \dots, n)$ prennent des valeurs respectivement comprises entre A_k et A_k+dA_k est telle que

$$P(A_1, \dots, A_m) = \int_0^1 \prod_{k=1}^m \partial(F_k-A_k) \prod_{j=1}^n dx_j. \quad (\text{I-5})$$

Ces énoncés satisfont aux axiomes usuels de la théorie des probabilités tels que la positivité de la probabilité, son additivité dans des domaines sans point commun. Enfin il est facile de démontrer que la probabilité

intégrée est égale à l'unité, en utilisant (2) et (3). On a par exemple

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(A_1, \dots, A_m) \prod_{k=1}^m dA_k = \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{k=1}^m \partial(F_k-A_k) dA_k \int_0^1 \prod_{j=1}^n dx_j = 1. \quad (\text{I-6})$$

3°. Cas de fonctions complexes

Les théorèmes I et II se généralisent aisément pour des fonctions complexes

$$F = F^R + iF^I. \quad (\text{I-7})$$

On peut remarquer en effet que la fonction de Dirac (8) est équivalente au produit de deux fonctions de Dirac. Il faut alors envisager la probabilité plus générale (9)

$$\partial[F-(A+iB)] = \partial(F^R-A)\partial(F^I-B), \quad (\text{I-8})$$

$$P(A_1, \dots, A_m; B_1, \dots, B_m) = \int_0^1 \prod_{k=1}^m \partial(F_k^R-A_k) \partial(F_k^I-B_k) \prod_{j=1}^n dx_j. \quad (\text{I-9})$$

La formulation concise des probabilités de valeurs de fonctions (4) (5) et (9) présente de nombreux avantages qui apparaîtront clairement dans les sections suivantes. Dans cette étude nous ne traiterons que le cas de fonctions réelles.

4°. Représentation analytique

Il existe une infinité de représentations de la fonction de Dirac. Nous choisissons la suivante:

$$\partial(F-A) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[2\pi i(F-A)u] du. \quad (\text{I-10})$$

Ce choix est particulièrement indiqué lorsque les fonctions F sont des sommes de fonctions d'une seule variable telles que

$$F_k(x_1, \dots, x_n) = g_{1k}(x_1) + g_{2k}(x_2) + \dots + g_{nk}(x_n). \quad (\text{I-11})$$

Car dans les expressions de $P(A)$ (12) et $P(A_1, \dots, A_m)$ (13) on remarque que les fonctions $K(u)$ et $K(u_1, \dots, u_m)$ deviennent des produits d'intégrales dont chacune n'opère que sur une seule variable.

$$P(A) = \int_{-\infty}^{\infty} K(u) \exp(-2\pi i Au) du, \quad \left. \begin{aligned} K(u) &= \prod_{j=1}^n \int_0^1 \exp[2\pi i u g_j(x_j)] dx_j. \end{aligned} \right\} (\text{I-12})$$

$$P(A_1, \dots, A_m) = \int_{-\infty}^{\infty} K(u_1, \dots, u_m) \prod_{k=1}^m \exp(-2\pi i A_k u_k) du_k, \quad \left. \begin{aligned} K(u_1, \dots, u_m) &= \prod_{j=1}^n \int_0^1 \exp[2\pi i \sum_{k=1}^m u_k g_{jk}(x_j)] dx_j. \end{aligned} \right\} (\text{I-13})$$

Notons que $K(u)$ et $K(u_1, \dots, u_m)$ sont les transformées de Fourier de $P(A)$ et $P(A_1, \dots, A_m)$. $K(u)$ et $K(u_1, \dots, u_m)$ sont donc des *fonctions caractéristiques au sens de la théorie des probabilités*. Leur discussion simplifie grandement l'exposé.

II. La statistique des facteurs de structure

Les facteurs de structure $F(h,k,l)$ sont des fonctions du type (I-11). Les variables \mathbf{x}_j sont alors des vecteurs et dx_j dans (I-12) est l'abréviation du volume élémentaire $dv(\mathbf{x}_j) = dx_j dy_j dz_j$ dans lequel pointe le vecteur \mathbf{x}_j .

1°. *Cas du groupe $P\bar{1}$*

Le facteur de structure est de la forme

$$F(h,k,l) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = \sum_{j=1}^{N/2} g_j(x_j). \quad (\text{II-1})$$

La fonction caractéristique $K(u)$ s'écrit explicitement

$$K(u) = \prod_{j=1}^n \int_0^1 \exp(is_j \cos \Theta_j) dv(\mathbf{x}_j). \quad (\text{II-2})$$

Compte tenu du développement suivant de Fourier-Bessel et compte tenu des abréviations (II-4)

$$\exp(is \cos \Theta) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} i^p \exp(-ip\Theta) J_p(s), \quad (\text{II-3})$$

$$s_j = 4\pi f_j u; \quad \Theta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j), \quad (\text{II-4})$$

l'intégration dans (II-2) ne laisse subsister que le terme $p = 0$ d'où

$$P(A) = \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{j=1}^{N/2} J_0(4\pi f_j u) \exp(-2\pi i Au) du. \quad (\text{II-5})$$

Ce résultat est à rapprocher du problème du 'random walk' (Karle & Hauptman, 1952).

2°. *La statistique de Wilson*

L'approximation de Wilson consiste à ne retenir que le premier terme dans le développement de

$$\log J_0(s) = -\frac{s^2}{4} - \frac{s^4}{64} - \frac{s^6}{576} - \frac{11s^8}{49152} - \dots \quad (\text{II-6})$$

On a en effet

$$P(A) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i Au - 2\pi^2 u^2 \Sigma) du = [V(2\pi \Sigma)]^{-1} \exp(-A^2/2\Sigma), \quad (\text{II-7})$$

où

$$\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2. \quad (\text{II-8})$$

3°. *Influence de symétries*

(a) *Réflexions générales*.—Bien que le résultat soit d'une grande généralité nous examinons un cas par-

ticulier pour illustrer les idées, celui du groupe $P2_1/c$ où les positions de points sont $\pm(x, y, z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$. Les fonctions $g(x)$ ont alors la forme

$$g(x) = 2f \{ \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi[hx - ky + lz + \frac{1}{2}(k+l)] \} = 2f (\cos \Theta_1 + \cos \Theta_2). \quad (\text{II-9})$$

Grâce à

$$\exp[is(\cos \Theta_1 + \cos \Theta_2)] = \sum_p i^p J_p(s) \exp(-ip\Theta_1) \sum_q i^q J_q(s) \exp(-iq\Theta_2), \quad (\text{II-10})$$

on obtient

$$\int \exp[2\pi i u g(x)] dv(x) = J_0^2(4\pi f u), \quad (\text{II-11})$$

$$K(u) = \prod_{j=1}^{N/4} J_0^2(4\pi f_j u), \quad (\text{II-12})$$

car pour une réflexion générale (hkl) il n'y a aucune combinaison de p et q qui rende la somme

$$p\Theta_1 + q\Theta_2 = (p+q)(hx + lz) + (p-q)ky + \frac{1}{2}(k+l) \quad (\text{II-13})$$

indépendante de x, y et z , sauf p et q nuls tous deux. Nous dirons encore que les points équivalents par la symétrie 'ne combinent pas'. En généralisant, une position \mathbf{x} de multiplicité n fournira une contribution $J_0^{n/2}(s_j)$ au produit $K(u)$. On en déduit la conséquence suivante en ce qui concerne les réflexions (hkl) générales: *Une position de points de multiplicité $2p$ et de facteur atomique f produit la même répartition du facteur de structure que $2p$ atomes de même pouvoir diffusant et reliés uniquement par un centre de symétrie*. En d'autres mots, il n'y a pas de différence essentielle dans la répartition des réflexions générales du groupe $P\bar{1}$ et de groupes centrosymétriques de symétrie plus élevée.*

(b) *Réflexions spéciales*.—Cela cesse d'être vrai pour des réflexions spéciales. Dans l'exemple choisi du groupe $P2_1/c$ la somme $p\Theta_1 + q\Theta_2$ (II-13) est indépendante de x, y, z pour les réflexions spéciales ($h0l$) quand $p = -q$. Le résultat auquel nous parviendrons peut être obtenu par la théorie des fonctions de Bessel. Mais nous choisissons la méthode suivante qui est plus simple. Les fonctions $g(x)$ ont alors la forme

$$g(x) = 4f \cos 2\pi(hx + lz) \quad \text{avec } l = 2n, \quad (\text{II-14})$$

et la méthode suivie plus haut nous conduit à

$$K(u) = \prod_{j=1}^{N/4} J_0(8\pi f_j u). \quad (\text{II-15})$$

Le lecteur pourra se représenter la différence entre (II-12) et (II-15), donc entre réflexions générales et spéciales, en comparant les approximations suivantes

$$J_0^2(s) \sim \exp(-s^2/2); \quad J_0(2s) \sim \exp(-s^2). \quad (\text{II-16})$$

* On excepte les distributions hypersymétriques (Rogers & Wilson, 1953).

Il établira avec aisance que les réflexions ($0k0$) ont la même répartition que les ($h0l$). La recherche des groupes d'espace par l'étude de la répartition des intensités zonales a fait l'objet d'un certain nombre de travaux (Rogers, 1950). Nous avons simplement voulu montrer qu'il est possible de donner une forme mathématique concise et exacte des répartitions statistiques, la précision pouvant être poussée aussi loin que l'on veut.

4°. Valeur moyenne de $|F|^p$

Connaissant la probabilité $P(A)dA$ pour que F soit compris entre A et $A+dA$ la valeur moyenne de $|A|^p$ est définie par

$$\overline{|A|^p} = \int |A|^p P(A) dA. \quad (\text{II-17})$$

En vertu de (I-1) et (I-4) elle se réduit à

$$\int_{-\infty}^{\infty} |A|^p \partial(F-A) dA \int_0^1 \prod_j dx_j = \int_0^1 |F|^p \prod_j dx_j. \quad (\text{II-18})$$

Cela est évident *a priori* puisque $\prod_j dx_j$ est par définition une probabilité élémentaire. Il n'est point nécessaire de passer par la forme explicite (et souvent approchée) de $P(A)$ pour connaître les valeurs moyennes de $|F|^p$ *. La classification des valeurs de $\overline{|F|^2}$ et $\overline{|F|^4}$ des réflexions générales et spéciales fournit un moyen commode pour reconnaître un groupe.

III. Les probabilités composées des facteurs de structure

1°. Relations avec la théorie de Vand

Vand (1954) a examiné récemment les corrélations entre deux facteurs de structure en portant par exemple $F(1)$ en fonction de $F(2)$ pour un nombre d'atomes égaux. Il est évident, en vertu de la définition de la fonction de Dirac $\partial(F-A)$ que la densité de probabilité $\prod_k \partial(F_k - A_k)$ est nulle dans les régions 'défendues' des cartes dressées par Vand. La densité de probabilité ne diffère de zéro que sur les intersections des surfaces multi-dimensionnelles, envisagées par Vand.

2°. Définitions et généralités

Nous définissons de nouveaux facteurs de structure par

$$E(h) = \sum_{j=1}^t \varphi_j(h) \xi_j(h), \quad (\text{III-1})$$

où les $\xi_j(h)$ sont des formes trigonométriques

* Cela peut cependant être avantageux lorsque l'on veut connaître les termes les plus importants, en particulier pour p impair, car le développement en série de $|F|^{2q+1} = [V(|F|^2)]^{2q+1}$ a une infinité de termes.

$$\xi_j(h) = \sum_{s=1}^{n_j} \exp(2\pi i h C_s x_j). \quad (\text{III-2})$$

C_s est un opérateur de symétrie d'ordre n_j associé à la position x_j . Il n'y a aucun avantage à écrire $\xi_j(h)$ sous forme d'un produit. Le nombre total d'atomes dans la maille est

$$N = \sum_{j=1}^t n_j, \quad (\text{III-3})$$

s'il y a t positions différentes. Les $\varphi_j(h)$ sont des facteurs atomiques modifiés

$$\varphi_j(h) = f_j(h) / (\overline{F_h^2})^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{III-4})$$

où f_j est le facteur atomique et F_h le facteur de structure sous leur forme habituelle. La valeur quadratique moyenne des $E(h)$ sera donc l'unité par définition. Nous utiliserons dorénavant l'approximation simplificatrice suivante

$$f_j(h) = Z_j f(h). \quad (\text{III-5})$$

Comme alors $\varphi_j(h)$ ne dépend plus de h , nous noterons en particulier

$$z_p = \sum_{j=1}^t n_j \varphi_j^p = \sum_{j=1}^N Z_j^p / \left(\sum_{j=1}^N Z_j^2 \right)^{p/2}. \quad (\text{III-6})$$

Lorsque tous les atomes sont égaux, on a

$$z_p = N^{1-p/2}. \quad (\text{III-7})$$

Remarquons qu'on a toujours pour une réflexion générale

$$z_2 = 1. \quad (\text{III-8})$$

Le cas de réflexions spéciales sera examiné plus loin (IV-4°).

La probabilité $P(A_1, \dots, A_m) dA_1 \dots dA_m$ pour que les facteurs de structure E_k ($K=1, \dots, m$) soient compris entre A_k et $A_k + dA_k$ * est donnée par (I-13) où la fonction caractéristique $K(u_1, \dots, u_m)$ a la forme

$$\left. \begin{aligned} K(u_1, \dots, u_m) &= \prod_{j=1}^t q_j, \\ q_j &= \int_0^1 \exp \left[2\pi i \sum_{k=1}^m \varphi_j \xi_j(h_k) u_k \right] dx_j dy_j dz_j. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-9})$$

3°. Recherche du signe d'un facteur de structure

Soit à déterminer le signe probable, noté s_1 , du facteur de structure E_1 .

Notons par P_1^+ la probabilité qu'il soit positif et par P_1^- celle qu'il soit négatif. Avec les abréviations

$$\prod_2^m = \prod_{k=2}^m \exp(-2\pi i A_k u_k) du_k, \quad (\text{III-10})$$

$$H = K(u_1, \dots, u_m) \prod_2^m, \quad (\text{III-11})$$

* Conformément à la définition des E_k (III-1), les valeurs A_k qui les mesurent, sont égales aux F_k observés, divisés par $(\overline{F^2})^{\frac{1}{2}}$.

et en désignant par C une constante de normalisation (nécessairement positive), on a

$$\left. \begin{aligned} P_1^+ &= C \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i |A_1| u_1) du_1 H, \\ P_1^- &= C \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(+2\pi i |A_1| u_1) du_1 H, \end{aligned} \right\} \quad \text{(III-12)}$$

et évidemment

$$P_1^+ + P_1^- = 1 = 2C \times \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi |A_1| u_1) du_1 H. \quad \text{(III-13)}$$

Grâce à (III-13) on peut écrire

$$P_1^+ = \frac{1}{2} - iC \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \sin(2\pi |A_1| u_1) du_1 H. \quad \text{(III-14)}$$

Si P_1^+ dépasse $\frac{1}{2}$, s_1 (signe probable de E_1) est positif. De même si P_1^+ est inférieur à $\frac{1}{2}$, s_1 est négatif. Dans les deux cas, s_1 est le signe du deuxième terme du second membre de (III-14). Comme dans l'intégration sur u_1 entre $-\infty$ et ∞ toute fonction impaire en u_1 disparaît, nous garderons dans (III-14) uniquement la partie de la fonction caractéristique $K(u_1, \dots, u_m)$ impaire en u_1 . Notons-la par K_{i1} . On a donc

$$\begin{aligned} s_1 &= \text{signe de} \left\{ -i \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \sin(2\pi |A_1| u_1) du_1 K_{i1} \prod_2^m \right\} \\ &= \text{signe de} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i |A_1| u_1) du_1 K_{i1} \prod_2^m \right\}. \end{aligned} \quad \text{(III-15)}$$

Supposons qu'aucun des signes des facteurs de structure ne soit connu. La détermination du signe s_1 de E_1 intéresse alors la partie de $K(u_1, \dots, u_m)$ impaire en u_1 et paire en u_k ($k = 2, \dots, m$). En effet, en évaluant alors

$$P_1^+ = P(+|A_1|, \pm A_2, \dots, \pm A_m); \quad \text{(III-16)}$$

c'est à dire en sommant $P(A_1, A_2, \dots, A_m)$ sur toutes les combinaisons possibles des signes des A_k ($k = 2, \dots, m$) on vérifie aisément que l'on obtient des relations de la même forme que (III-11) à (III-15), mais dans lesquelles \prod_2^m (III-10) est remplacé par la fonction paire

$$\prod_{k=2}^m \cos(2\pi A_k u_k) du_k. \quad \text{(III-17)}$$

4°. Valeur probable d'un facteur de structure

Supposons connus tous les facteurs de structure sauf E_1 situé par exemple en dehors de la sphère de réflexion. La fonction de répartition de A_1 est $P(A_1, A_2, \dots, A_m)$ où A_1 est variable et les A_2, \dots, A_m ont leurs valeurs connues. La valeur la plus probable de E_1 est celle qui rend $P(A_1, \dots, A_m)$ maximum. Elle est donc solution de l'équation (voir I-13)

$$\partial P / \partial A_1 = 0,$$

ou

$$\int u_1 k(u_1, \dots, u_m) \prod_{k=1}^m \exp(-2\pi i A_k u_k) du_k = 0. \quad \text{(III-18)}$$

La méthode peut être également employée pour la détermination des signes de facteurs de structure dont on connaît le module. En effet, on peut écrire une équation telle que (III-18) pour chaque facteur de structure. On obtient ainsi un système d'équations dans lequel on peut substituer à chaque facteur de structure E_k sa valeur expérimentale en module $|A_k|$, multipliée par son signe inconnu s_k . Il faut ensuite résoudre le système d'équations par rapport aux signes inconnus. Nous ne faisons qu'effleurer la méthode suggérée dans cette section. Elle nécessite l'intervention de la partie impaire et de la partie paire de $k(u_1, \dots, u_m)$ conjointement.

5°. Forme de la fonction caractéristique

Nous développons les calculs avec quelque détail, le traitement de Hauptman & Karle (1954) ne tenant pas compte de tous les termes possibles. Développons l'exponentielle dans q_j (III-9) en série de Taylor et intégrons chaque terme. Le résultat peut être écrit sous la forme (III-19) où les σ_p sont des polynômes de degré p en u dont la forme est précisée dans la section 6°.

$$q = 1 - \sigma_2 - i\sigma_3 + \sigma_4 + i\sigma_5 + \dots = \sum_{p=0}^{\infty} i^p \sigma_p. \quad \text{(III-19)}$$

Posons

$$q = 1 - \varepsilon \quad \text{(III-20)}$$

et évaluons

$$\log q = -\varepsilon - \varepsilon^2/2 - \varepsilon^3/3 - \dots \quad \text{(III-21)}$$

Sommons sur tous les atomes j de l'unité asymétrique. On obtient un résultat de la forme (III-22) où τ_p est un polynôme de degré p en u

$$\left. \begin{aligned} \log K(u_1, \dots, u_m) &= \sum_{j=1}^t \log q_j \\ &= \sum_{j=1}^t [-\sigma_2 - i\sigma_3 + (\sigma_4 - \frac{1}{2}\sigma_2^2) + i(\sigma_5 - \sigma_2\sigma_3) \\ &\quad - (\sigma_6 - \frac{1}{2}\sigma_3^2 - \sigma_2\sigma_4 + \frac{1}{3}\sigma_2^3) \\ &\quad + i(\sigma_7 - \sigma_3\sigma_4 - \sigma_2\sigma_5 + \sigma_2^2\sigma_3) + \dots]_j \\ &= \sum_{p=2}^{\infty} i^p \tau_p. \end{aligned} \right\} \quad \text{(III-22)}$$

On écrira ensuite

$$K(u_1, \dots, u_m) = \exp(-\tau_2) \exp(-i\tau_3 + \tau_4 + \dots). \quad \text{(III-23)}$$

On développe à nouveau la deuxième exponentielle en série de Taylor, en groupant toujours des polynômes de même degré. On a finalement (III-24) où T_p désigne un polynôme en u de degré p .

$$K(u_1, \dots, u_m) = (\exp -T_2) (1 + \sum_{p=3}^{\infty} i T_p), \quad \text{(III-24)}$$

$$\left. \begin{aligned} T_k &= \tau_k \quad \text{pour } k = 2, 3, 4, 5, \\ T_6 &= \tau_6 + \frac{1}{2}\tau_3^2, \\ T_7 &= \tau_7 + \tau_3\tau_4, \quad \text{etc.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-25})$$

6°. Détermination de σ_p et de T_p

La valeur d'une théorie dépend en grande partie de la rigueur de son développement. C'est pourquoi nous examinons en détail l'évaluation des σ_p (III-19) définis par

$$(\sigma_p)_j = \varphi_j^p \frac{(2\pi)^p}{p!} \int_0^1 \left[\sum_{k=1}^m u_k \xi_j(h_k) \right]^p dx_j dy_j dz_j. \quad (\text{III-26})$$

Le polynôme sous le signe intégrale peut s'écrire

$$p! \sum \frac{u_\alpha^a u_\beta^b \dots u_\kappa^k}{a! b! \dots k!} \xi_\alpha^a \xi_\beta^b \dots \xi_\kappa^k. \quad (\text{III-27})$$

La condition de sommation est

$$a + b + \dots + k = p. \quad (\text{III-28})$$

On a abrégé

$$\xi_\alpha = \xi(h_\alpha). \quad (\text{III-29})$$

L'intégration du polynôme ne conserve que les termes non périodiques. Cela impose *en général* des conditions entre h_α, h_β, \dots . Nous appellerons 'conditions principales' les conditions suivantes qui se retrouvent dans tous les groupes:

$$ah_\alpha + bh_\beta + \dots + kh_\kappa = 0. \quad (\text{III-30})$$

Dans le groupe $P\bar{1}$ on a

$$\xi = t + t^{-1},$$

où

$$t = \exp 2\pi i(hx + ky + lz), \quad (\text{III-31})$$

$$\xi^\nu = \sum_{q=0}^{\nu} \frac{\nu!}{(\nu-q)! q!} t^{\nu-2q}. \quad (\text{III-32})$$

En substituant (III-32) dans (III-27), le coefficient de $u_\alpha^a u_\beta^b \dots$ devient

$$\sum_{q_a, q_b, \dots, q_k} \frac{t_\alpha^{a-2q_a} t_\beta^{b-2q_b} \dots t_\kappa^{k-2q_k}}{(a-2q_a)! q_a! (b-2q_b)! q_b! \dots (k-2q_k)! q_k!}, \quad (\text{III-33})$$

et des termes non périodiques existeront sous la condition

$$(a-2q_a)h_\alpha + (b-2q_b)h_\beta + \dots + (k-2q_k)h_\kappa = 0. \quad (\text{III-34})$$

Les relations (III-34) contiennent les conditions principales (pour $q_\nu = 0, \nu = a, b, \dots, k$) et d'autres conditions que nous appellerons 'subsidiaries', dues à la symétrie du groupe $P\bar{1}$. Nous traiterons dans la partie suivante (section IV-4°) le cas de symétries plus élevées.

Lorsque tous les exposants ν sont pairs, la relation (III-34) a tous ses coefficients nuls pour $q_\nu = \nu/2$; c'est à dire, il n'y a plus de condition entre les

h_α, h_β, \dots . Les termes $u_\alpha^a u_\beta^b \dots$ 'sans condition' sont dus à l'interaction d'un atome avec son homologue. Ils n'interviennent pas dans la recherche des signes d'après la méthode exposée dans la section III-3°. L'exemple le plus simple de tels termes est celui de σ_2 (III-35). Le poids des termes sans condition est la moitié du poids des termes avec condition. En effet à chaque condition (III-34) correspond celle équivalente où tous les signes sont changés. Il suffit donc de faire varier q_ν par valeurs entières dans l'intervalle $0 \leq q_\nu < \nu/2$ pour dénombrer la totalité des cas. Il est commode de représenter les valeurs de $q_\nu, \nu-2q_\nu$ etc. des expressions (III-33; III-34) dans un tableau pour chaque valeur de l'exposant ν . Nous y renonçons pour des raisons d'économie, mais le lecteur pourra les tracer aisément et vérifier par exemple que le terme $u_\alpha u_\beta^2$ est accompagné (a) d'un coefficient $1/4!$ et d'une condition $h_\alpha + 4h_\beta = 0$, (b) d'un coefficient $1/2!$ et d'une condition $h_\alpha + 2h_\beta = 0$.

Compte tenu des conditions (III-30; III-34) on trouve les expressions suivantes dans le groupe $P\bar{1}$:

$$(\sigma_2)_j = (2\pi)^2 \varphi_j^2 \sum_{k=1}^m u_k^2, \quad (\text{III-35})$$

$$(\sigma_3)_j = (2\pi)^3 2\varphi_j^3 \left(\frac{1}{2} \sum_1 u_\alpha^2 u_\beta + \sum_2 u_\alpha u_\beta u_\gamma \right), \quad (\text{III-36})$$

$$\begin{aligned} (\sigma_4)_j &= (2\pi)^4 2\varphi_j^4 \left(\frac{1}{3!} \sum_3 u_\alpha^3 u_\beta + \frac{1}{2} \sum_4 u_\alpha^2 u_\beta u_\gamma + \sum_5 u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta \right) \\ &+ (2\pi)^4 \varphi_j^4 \left(\frac{1}{4} \sum u_\alpha^4 + \sum_{\alpha \neq \beta} u_\alpha^2 u_\beta^2 \right), \end{aligned} \quad (\text{III-37})$$

$$(\sigma_5)_j = (\sigma_5)_{j1} + (\sigma_5)_{j2} + (\sigma_5)_{j3},$$

où

$$\begin{aligned} (\sigma_5)_{j1} &= (2\pi)^5 2\varphi_j^5 \left(\frac{1}{4!} \sum_6 u_\alpha u_\beta^4 + \frac{1}{3! 2!} \sum_7 u_\alpha^3 u_\beta^2 \right. \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_8 u_\alpha^2 u_\beta u_\gamma + \frac{1}{2.2} \sum_9 u_\alpha u_\beta^2 u_\gamma^2 \\ &+ \left. \frac{1}{2} \sum_{10} u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta^2 + \sum_{11} u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta u_\epsilon \right), \\ (\sigma_5)_{j2} &= (2\pi)^5 2\varphi_j^5 \left(\frac{1}{3!} \sum_{12} u_\alpha u_\beta^4 + \frac{1}{2.2} \sum_{13} u_\alpha^3 u_\beta^2 \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta}^* u_\alpha u_\beta^2 u_\gamma^2 \right), \\ (\sigma_5)_{j3} &= (2\pi)^5 2\varphi_j^5 \left(\frac{1}{2} \sum_{14} u_\alpha^3 u_\beta u_\gamma \right. \\ &+ \left. \sum_{\delta \neq \alpha, \beta, \gamma}^* u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta^2 \right). \end{aligned} \quad (\text{III-38})$$

Ici les sommes marquées d'indices 1, 2, ..., 11, correspondent à des conditions principales (III-30) entre h_α, h_β, \dots . Leurs coefficients sont évidemment proportionnels aux 'moments mixtes' de Karle & Hauptman. Les sommes dans $(\sigma_5)_{j2}$ (marquées d'indices 12 et 13) correspondent à la condition subsidiaire

$$h_\alpha + 2h_\beta = 0. \quad (\text{III-39})$$

Les sommes dans $(\sigma_5)_3$ correspondent à la condition subsidiaire

$$h_\alpha + h_\beta + h_\gamma = 0. \quad (\text{III-40})$$

De telles sommes n'ont pas été considérées par Karle & Hauptman.

Les sommes non marquées (dans σ_2 et σ_4) correspondent aux termes 'sans condition'. Les sommes marquées d'un astérisque n'ont pas été numérotées parce qu'elles disparaissent dans l'expression finale des T_p . Les polynômes T_p se construisent aisément grâce à (III-22 à III-25). Dans la sommation sur tous les atomes (indice j) on a évidemment grâce à (III-6)

$$z_p = \sum_{j=1}^{N/2} 2\varphi_j^p = \sum_{j=1}^N \varphi_j^p. \quad (\text{III-41})$$

Dans le cas d'atomes tous égaux la série des z_p converge comme $(1/N)^{2-p}$. Nous donnons ici les expressions explicites des polynômes T_p , car nous nous en servons constamment, même pour des groupes autres que $P\bar{1}$ (les conventions dans les notations sont les mêmes que pour les σ_p):

$$T_2 = (2\pi)^2 \frac{1}{2} \sum u_k^2, \quad (\text{III-42})$$

$$T_3 = (2\pi)^3 z_3 \left(\frac{1}{2} \sum_1 + \sum_2 \right), \quad (\text{III-43})$$

$$T_4 = (2\pi)^4 z_4 \left(\frac{1}{3!} \sum_3 + \frac{1}{2} \sum_4 + \sum_5 - \frac{1}{8} \sum u_k^4 \right), \quad (\text{III-44})$$

$$T_5 = (T_5)_1 + (T_5)_2 + (T_5)_3, \quad (\text{III-45})$$

$$(T_5)_1 = (2\pi)^5 z_5 \left(\frac{1}{4!} \sum_6 + \frac{1}{3!2!} \sum_7 + \frac{1}{3!} \sum_8 + \frac{1}{2.2} \sum_9 + \frac{1}{2} \sum_{10} + \sum_{11} \right),$$

$$(T_5)_2 = -(2\pi)^5 z_5 \left(\frac{1}{6} \sum_{12} + \frac{1}{4} \sum_{13} \right),$$

$$(T_5)_3 = -(2\pi)^5 z_5 \frac{1}{14} \sum_{14}$$

7°. Intégration

La fonction caractéristique $K(u_1, \dots, u_m)$ peut être écrite maintenant sous la forme explicite (III-24) et intégrée terme à terme. En complète analogie avec (II-7) on obtient pour le premier terme

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp -T_2 \prod_{k=1}^m \exp (-2\pi i A_k u_k) du_k = \prod_{k=1}^m G(A_k), \quad (\text{III-46})$$

où

$$G(A_k) = [1/(2\pi)]^{-1} \exp (-A_k^2/2). \quad (\text{III-47})$$

C'est ici qu'apparaît l'avantage des facteurs atomiques modifiés φ_j (III-4). Les A_k deviennent des variables 'normales' dans la représentation normale de la fonction de Gauss $G(A)$. Les intégrations suivantes peuvent se ramener à des dérivations de (III-46), car

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^p \exp -(2\pi^2 u^2 + 2\pi i A u) du = \left(\frac{i}{2\pi} \right)^p \frac{\partial^p}{\partial A^p} G(A). \quad (\text{III-48})$$

De là on déduit les correspondances

$$\left. \begin{aligned} u &\supset \frac{\partial G}{\partial A} = -AG, \\ u^2 &\supset \frac{\partial^2 G}{\partial A^2} = (A^2 - 1)G, \\ u^3 &\supset \frac{\partial^3 G}{\partial A^3} = -(A^3 - 3A)G, \\ u^4 &\supset \frac{\partial^4 G}{\partial A^4} = (A^4 - 6A^2 + 3)G. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-49})$$

Notons en passant que les coefficients de G dans (III-49) sont des polynômes d'Hermite (à une substitution linéaire près).

Il est alors facile d'écrire l'expression explicite de la probabilité composée dans le groupe $P\bar{1}$

$$P(A_1, \dots, A_m) = \prod_{k=1}^m G(A_k) [1 + S_3 + S_4 + S_5 + \dots], \quad (\text{III-50})$$

où

$$S_3 = z_3 \left[\frac{1}{2} \sum (A_\alpha^2 - 1) A_\beta + \sum A_\alpha A_\beta A_\gamma \right]. \quad (\text{III-51})$$

Nous laissons au lecteur le soin d'expliciter les sommes S_4 et S_5 à titre d'exercice, grâce aux relations (III-49) et aux expressions connues de T_4 et T_5 , en appliquant la règle simple suivante: substituer dans les expressions des T_p , A , $A^2 - 1$, $A^3 - 3A$, $A^4 - 6A^2 + 3$ à u , u^2 , u^3 , u^4 , etc. respectivement; supprimer le facteur $(2\pi)^p$; ajouter le résultat.

Références

- COCHRAN, W. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 581.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 369.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 48.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 131.
 LUZZATI, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 142.
 ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 455.
 ROGERS, D. & WILSON, A. J. C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 439.
 VAND, V. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 343.
 VAND, V. & PEPINSKY, R. (1953). *The Statistical Approach to X-ray Structure Analysis*. State College: X-ray and Crystal Analysis Laboratory of the Pennsylvania State University.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.
 WOOLFSON, M. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 61.