

La Méthode Statistique en Cristallographie. II. Quelques Applications

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)

The theory of the joint probability of structure factors (known or unknown) is applied to the following problems: the establishment of a statistical relationship more exact than that of Woolfson; the determination of the signs of structure factors in space group $P\bar{1}$; the effect of higher symmetries and the study of useful relationships arising from additional symmetry elements and not requiring a knowledge of phases.

Introduction et plan

Nous étudions ici les applications de la théorie précédemment établie (Bertaut, 1955). La valeur la plus probable d'un facteur de structure est évaluée (IV-1). On améliore la relation statistique de Woolfson (1954) entre les facteurs de structure U_h , $U_{h'}$ et $U_{h+h'}$ en y associant aussi $U_{h-h'}$ (IV-2°). On énumère les sommes (jusqu'au cinquième ordre des termes) servant à établir les signes des facteurs de structure dans le groupe $P\bar{1}$ (IV-3°). On traite d'un point de vue très général l'effet de symétries supplémentaires (IV-4°) et on en déduit une règle simple permettant d'utiliser directement les résultats obtenus pour le groupe $P\bar{1}$ (IV-5°). Une symétrie supplémentaire accroît le nombre de relations qui ne nécessitent pas la connaissance des phases. On énumère de telles relations pour les réflexions spéciales ($H0L$) et ($0K0$), et pour les réflexions générales (HKL) à indices pairs dans le groupe $P2_1/c$ (IV-6°).

Le nombre de facteurs de structure dont on peut choisir arbitrairement la phase (IV-8°) est mis en relation avec la symétrie (IV-7°). On esquisse enfin la méthode générale de la recherche des phases, mettant l'accent sur la détermination préalable des phases des réflexions spéciales (IV-9°).

IV. Applications

1°. Valeur la plus probable d'un facteur de structure

La valeur la plus probable du facteur de structure* E_1 se déduit de (III-17) et (III-50):

$$\frac{\partial S_3}{\partial A_1} + \frac{\partial S_4}{\partial A_1} + \dots - A_1(1 + S_3 + S_4 + \dots) = 0, \quad (\text{IV-1})$$

d'où en première approximation

$$A_1 = \partial S_3 / \partial A_1. \quad (\text{IV-2})$$

* Note ajoutée à la correction des épreuves, 29 juillet 1955.— Pour faciliter la comparaison avec d'autres mémoires on a noté ici par E_k la valeur observée du facteur de structure. Il serait plus correct de réserver la notation E_k à la forme analytique (III-1) et la notation A_k à la valeur observée.

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

$$A_1 = z_3 \left[\sum_1 \frac{1}{2} (E_\alpha^2 - 1) + \sum_2 E_\alpha E_\beta \right], \quad (\text{IV-3})$$

avec

$$h_1 + 2h_\alpha = 0 \text{ dans } \sum_1; \quad h_1 + h_\alpha + h_\beta = 0 \text{ dans } \sum_2. \quad (\text{IV-4})$$

Nous ne considérons pas ici les approximations suivantes. On note le rôle central joué ici par la relation de Sayre. Remarquons que la 'somme' \sum_1 ne contient qu'un terme. Des éléments de symétrie supplémentaires introduisent d'autres termes quadratiques dont l'importance croît avec la symétrie. Par exemple pour $A_1 = A(0,2k,0)$ dans le groupe $P2_1/c$ il y a une contribution

$$z_3 \sum (E_\gamma^2 - 1) (-1)^{k+l},$$

où

$$h_\gamma = (h, k, l), \quad (\text{IV-5})$$

les indices h et l étant arbitraires. Les réflexions $E_\gamma(h, k, l)$ et $E_{\gamma'}(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ liées par la symétrie du groupe $P2_1/c$ ne doivent plus servir dans la somme \sum_2 dont l'importance décroît donc lorsque la symétrie croît. Ceci deviendra plus clair après lecture de la section IV-5°.

2°. Corrélations particulières: la relation de Woolfson

Notons par s_h le signe d'un facteur de structure et considérons les quatre facteurs de structure suivants, $E_h, E_{h'}, E_{h+h'}, E_{h-h'}$; proposons-nous d'évaluer la probabilité P^+ pour que E_h ait le signe de $E_{h'} E_{h+h'}$, c'est à dire pour que $s_h = s_{h'} s_{h+h'}$. On a d'après (III-38) et (III-39)

$$P^+ = C \prod_k G(A_k) [1 + z_3 |E_h E_{h'}| (|E_{h+h'}| + |E_{h-h'}| s_{h+h'} s_{h-h'})]. \quad (\text{IV-6})$$

La constante de normalisation C est donnée par

$$C^{-1} = 2 \prod_k G(A_k),$$

d'où finalement

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} z_3 |E_h E_{h'}| (|E_{h+h'}| + |E_{h-h'}| s_{h+h'} s_{h-h'}) \quad (\text{IV-7})$$

En utilisant des facteurs de structure unitaires U_h (voir notations de Woolfson, 1954) on trouve un résultat analogue où z_3 est remplacé par $\Sigma n_j^3 / (\Sigma n_j^2)^3$. Cette expression se réduit à N quand tous les atomes sont égaux. La formule (IV-7), plus précise que celle de Woolfson, montre que la probabilité pour que U_h ait le signe de $U_{h'} U_{h+h'}$ est supérieure à $\frac{1}{2}$ seulement lorsque l'on sait que $|U_{h+h'}| > |U_{h-h'}|$ (voir aussi Bertaut & Pepinsky, 1954).

3°. *Signe d'un facteur de structure dans le groupe $P\bar{1}$*

La détermination du signe s_1 de E_1 nécessite l'intégration de la partie impaire en u_1 de la fonction caractéristique $K(u_1, \dots, u_m)$ (III-3°). Le résultat est

$$s_1 = \text{signe de } z_3 \left(\frac{1}{1} \Sigma + \frac{1}{2} \Sigma + \frac{1}{3!} \Sigma + \frac{1}{4} \Sigma + \frac{1}{5} \Sigma \right) + z_5 \left(\frac{1}{4!} \Sigma + \frac{1}{3!2} \Sigma + \frac{1}{3!} \Sigma + \frac{1}{2^2} \Sigma + \frac{1}{10} \Sigma + \frac{1}{11} \Sigma - \frac{1}{8} \Sigma - \frac{1}{4} \Sigma - \frac{1}{2} \Sigma \right) + \dots \quad (\text{IV-8})$$

où les nombres en indices correspondent aux numéros d'ordre marqués dans les relations (III-35-38 et III-42-45). L'énumération s'arrête aux termes d'ordre 5. En continuant jusqu'aux termes d'ordre 7 on rencontrerait des termes d'interaction provenant des conditions d'ordre 4 et 3 associées (cf. $\sigma_3 \sigma_4$ dans (III-22)). Nous n'explicitons que quelques unes des sommes. Cela illustre suffisamment leur loi de formation pour que le lecteur puisse compléter en appliquant la règle de la section III-7°:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_3 &= (E_\alpha^3 - 3E_\alpha) |E_1| \quad \text{avec } 3h_\alpha + h_1 = 0 \\ &+ E_\alpha (E_1^3 - 3E_1) |E_1| \quad \text{avec } h_\alpha + 3h_1 = 0; \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-9})$$

$$\Sigma_9 = \Sigma (E_\alpha^2 - 1) (E_\beta^2 - 1) |E_1| \quad \text{avec } 2h_\alpha + 2h_\beta + h_1 = 0; \quad (\text{IV-10})$$

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_{14} &= \Sigma (E_\alpha^2 - 3E_\alpha) E_\beta |E_1| \quad \text{avec } h_\alpha + h_\beta + h_1 = 0 \\ &+ \Sigma E_\alpha E_\beta (E_1^3 - 3E_1) |E_1|. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-11})$$

Les 'sommes' où n'entrent que deux vecteurs (h_α et h_1) se réduisent à un seul terme; leurs indices sont 1, 3, 6, 7, 12, 13. Le calcul des sommes marquées 1, 6, 7, 9, 12, 13 ne nécessite pas la connaissance des phases.

4°. *Effet de symétries supplémentaires*

Nous considérons un groupe dont la symétrie est d'ordre 4. La généralisation pour des symétries plus élevées est aisée. On a, avec les notations de la section III-2°,

$$\xi = \xi_1 + \xi_2, \quad (\text{IV-12})$$

où

$$\xi_1 = s + s^{-1}; \quad \xi_2 = t + t^{-1}. \quad (\text{IV-13})$$

Par exemple dans $P2_1/c$ on a

$$s = \exp [2\pi i (hx + ky + lz)]; \quad t = \exp [2\pi i (hx - ky + lz)] (-1)^{k+l}. \quad (\text{IV-14})$$

De l'application répétée de la formule du binôme on déduit

$$\xi^v = v! \sum_{r=0}^v \xi_1^{v-r} \xi_2^r / [(v-r)! r!] = v! \sum_{rqq'} s^{v-r-2q} t^{r-2q'} / [(v-r-q)! q! (r-q')! (q')!]. \quad (\text{IV-15})$$

Ici r varie de 0 à v , q de 0 à $v-r$ et q' de 0 à r . Substituant (IV-15) dans (III-27) on a pour le coefficient de $u_\alpha^a u_\beta^b \dots$ dans σ_p

$$\Sigma \frac{s_\alpha^{a-r_a-2q_a} t_\alpha^{r_a-2q'_a} s_\beta^{b-r_b-2q_b} t_\beta^{r_b-2q'_b} \dots}{[(a-r_a-q_a)! q_a! (r_a-q'_a)! (q'_a)!] \times [(b-r_b-q_b)! q_b! (r_b-q'_b)! (q'_b)!] \dots} \quad (\text{IV-16})$$

à un facteur $(2\pi)^p \varphi_j^p$ près. On en déduit des conditions analogues à (III-34)

$$(a-r_a-2q_a) h_{\alpha 1} + (r_a-2q'_a) h_{\alpha 2} + (b-r_b-2q_b) h_{\beta 1} + (r_b-2q'_b) h_{\beta 2} + \dots = 0. \quad (\text{IV-17})$$

Ici $h_{\mu 1}$ et $h_{\mu 2}$ ($\mu = \alpha, \beta, \dots$) sont des vecteurs reliés par la symétrie du groupe. Dans $P2_1/c$ on a par exemple

$$h_{\alpha 1} = (h, k, l); \quad h_{\alpha 2} = (h, \bar{k}, l), \quad (\text{IV-18})$$

et lorsque la condition (IV-17) est vérifiée, le numérateur de (IV-16) est remplacé par

$$\tau = \exp \pi i [r_\alpha (k_\alpha + l_\alpha) + r_\beta (k_\beta + l_\beta) + \dots]. \quad (\text{IV-19})$$

Pour dénombrer tous les cas possibles, il suffit de faire varier r de 0 à $r_{\max.} = \frac{1}{2}v$, q de 0 à $r_{\max.} - r$ et q' de 0 à $r_{\max.}$. Il est pratique de condenser l'information contenue dans les formules (IV-16, IV-17) sous forme de tableaux pour chaque valeur de l'exposant v ($= 1, 2, \dots$).

Ces tableaux sont valables pour tout groupe d'ordre 4. Le Tableau 1 illustre le cas de $v = 4$. Le Tableau 2

Tableau 1. $v = 4$

r	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2
q	0	1	2	0	0	1	1	0	0	0
q'	0	0	0	0	1	0	1	0	1	2
$v-r-2q$	4	2	0	3	3	1	1	2	2	2
$r-2q'$	0	0	0	1	-1	1	-1	2	0	2
$v-r-q$	4	3	2	3	3	2	2	2	2	2
$r-q'$	0	0	0	1	0	1	0	2	1	0
Δ	4!	3!	2!	3!	3!	2!	2!	(2!) ²	2!	(2!) ²

constitue une application particulière, à savoir la détermination dans $P2_1/c$ de toutes les conditions et de tous les coefficients associés au terme $\tau u_\beta^4 u_\alpha$ qui donne lieu à une somme

$$\Sigma (E_\beta^4 - 6E_\beta^2 + 3) \tau E_\alpha. \quad (\text{IV-20})$$

Tableau 2. $\tau u_{\beta}^a u_{\alpha}$ dans $P2_1/c$

$h_{\beta 1}$	$h_{\beta 2}$	$h_{\alpha 1}$	$H K L$	Δ	τ	Indices arbitraires
4	0	1	4h, 4k, 4l	4!	1	—
2	0	1	2h, 2k, 2l	3!	1	—
3	1	1	4h, 2k, 4l	3!	$(-1)^{k+l}$	—
3	-1	1	2h, 4k, 2l	3!	$(-1)^{k+l}$	—
1	1	1	2h, 0, 2l	2!	$(-1)^{k+l}$	k
1	-1	1	0, 2k, 0	2!	$(-1)^{k+l}$	h et l
2	2	1	4h, 0, 4l	$(2!)^2$	1	k
2	0	1	2h, 2k, 2l	2!	1	—
2	-2	1	0, 4k, 0	$(2!)^2$	1	h et l

On pose partout

$$h_{\beta 1} = (h, k, l); h_{\beta 2} = (h, \bar{k}, l); h_{\alpha 1} = (H, K, L). \quad (\text{IV-21})$$

Les trois premières colonnes du Tableau 2 contiennent les coefficients respectifs de $h_{\beta 1}$, $h_{\beta 2}$ et $h_{\alpha 1}$ dans les conditions (IV-17). La 4^e colonne spécifie les composantes du vecteur $h_{\alpha 1}$. La 5^e colonne représente le dénominateur Δ de (IV-16) et la 6^e colonne contient le facteur de phase

$$\tau = \exp [\pi i r_{\gamma} (k_{\beta} + l_{\beta})].$$

La dernière colonne contient les indices arbitraires, c'est à dire qui ne figurent pas dans h_{α} et sur lesquels il faut sommer dans (IV-20). Cette méthode fournit d'un seul trait toutes les conditions et coefficients associés à un terme $u_{\alpha}^a u_{\beta}^b \dots$ de la fonction caractéristique.

Remarque 1.—La condition (IV-17) est en réalité quadruple, car on peut y interchanger tous les indices 1 et 2 dans les vecteurs $h_{\mu 1}$ et $h_{\mu 2}$ ($\mu = \alpha, \beta, \dots$) sans changer la nature de la condition, et enfin on peut changer le signe de tous les vecteurs h_{μ} ce qui double encore le nombre de relations.

En général, lorsque la position des points x_j est d'un ordre de symétrie n_j , il y aura n_j conditions équivalentes, de sorte que dans l'expression des $(\sigma_p)_j$ (III-26) la grandeur φ_j^p sera accompagnée du facteur n_j . Dans la sommation finale sur tous les atomes j on aura donc avec les notations de la section III-2°

$$\sum_{j=1}^i n_j \varphi_j^p = z_p.$$

Remarque 2.—Alors que pour une réflexion générale (hkl) on a $\bar{F}^2(hkl) = \Sigma$, on a pour une réflexion spéciale $h_{\text{spéc.}}$ (Rogers, 1950)

$$\bar{F}^2(h_{\text{spéc.}}) = k\Sigma,$$

où k est un entier. Pour les réflexions $(h0l)$ et $(0k0)$ dans le groupe $P2_1/c$ on a $k = 2$ (cf. partie II). D'après la définition (III-4) on a donc

$$\varphi_j(h_{\text{spéc.}}) = \varphi_j(h, k, l) / \sqrt{k}.$$

On en déduit aisément la modification à apporter aux sommes z_p . z_p accompagne en effet un produit d'ordre

p en u , soit $u_{\alpha}^a u_{\beta}^b \dots$ ($a+b+\dots = p$). Si donc par exemple h_{α} est une réflexion spéciale de poids k , z_p (III-6) doit être remplacé par $z_p / (\sqrt{k})^a$. On généralise aisément lorsque le produit $u_{\alpha}^a u_{\beta}^b \dots$ est relatif à plusieurs réflexions spéciales.

5°. Sur une règle simple

Signalons aussi une méthode alternative qui sans calcul aboutit au même résultat en appliquant la règle suivante aux résultats acquis dans la discussion du groupe $P\bar{1}$.

Soit un terme $Du_{\alpha}^a u_{\beta}^b u_{\gamma}^c \dots$ de $P\bar{1}$ et imposons à h_{β} et h_{γ} une relation de symétrie exprimée par

$$E(h_{\gamma}) = E(h_{\beta})\tau \quad (\text{IV-22})$$

(par exemple $E(h\bar{k}l) = E(hkl)(-1)^{k+l}$ dans $P2_1/c$). La règle en question dit que le terme réduit est

$$Du_{\alpha}^a u_{\beta}^b u_{\gamma}^c \tau^c \dots \quad (\text{IV-23})$$

et que la condition associée est

$$ah_{\alpha} + bh_{\beta} + ch_{\gamma} + \dots = 0. \quad (\text{IV-24})$$

Citons deux exemples.

1^o *exemple*:—réduction de $\frac{1}{4}u_{\beta}^2 u_{\gamma}^2 u_{\alpha}$ dans $P2_1/c$.—

(a) Posons

$$h_{\beta} = (h, k, l); h_{\gamma} = (h, \bar{k}, l). \quad (\text{IV-25})$$

Le terme réduit est $\frac{1}{4}u_{\beta}^2 u_{\alpha}$. Il donne lieu à une somme

$$\frac{1}{4}\Sigma(E_{\beta}^4 - 6E_{\beta}^2 + 3)E_{\alpha} \quad (\text{IV-26})$$

où $h_{\alpha} = 4(h, 0, l)$. L'indice k est arbitraire dans la sommation.

(b) Même résultat en posant

$$h_{\beta} = (h, k, l); h_{\gamma} = (\bar{h}, k, \bar{l}) \quad (\text{IV-27})$$

à la différence près que $h_{\alpha} = 4(0, k, 0)$ et que h et l sont des indices de sommation arbitraires. On retrouve les résultats du Tableau 2 (lignes 7 et 9).

2^o *exemple*:—réduction de $u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma}$ dans le groupe $P4/m$ (origine sur l'axe 4).—On a ici les relations de symétrie

$$E(h, k, l) = E(\bar{k}, h, l) = E(h, k, \bar{l}). \quad (\text{IV-28})$$

(a) Posons

$$h_{\beta} = (h, k, l); h_{\gamma} = (\bar{k}, h, l). \quad (\text{IV-29})$$

Le terme réduit est $u_{\alpha} u_{\beta}^2$ et donne lieu à

$$\Sigma(E_{\beta}^2 - 1)E_{\alpha}, \quad (\text{IV-30})$$

avec

$$h_{\alpha} = (H, K, 2l). \quad (\text{IV-31})$$

Ici la sommation se réduit à un terme:

$$H = h - k; K = h + k.$$

(b) Posons

$$h_{\beta} = (h, k, l); h_{\gamma} = (\bar{k}, h, \bar{l}). \quad (\text{IV-32})$$

On trouve le même résultat (IV-30), mais avec $h_\alpha = (H, K, 0)$. De plus, l'indice de sommation l est arbitraire.

Remarque.—Il serait faux de porter directement la relation de symétrie dans \sum_2 par exemple (rel. (IV-8); cf. IV-1°).

La démonstration de la règle énoncée revient à une simple identification de constantes. En effet, le terme général $u_\alpha^a u_\beta^b u_\gamma^c \dots$ des σ_p dans $P\bar{I}$ a pour coefficient

$$D = [(a-q_a)! q_a! (b-q_b)! q_b! (c-q_c)! q_c! \dots]^{-1}. \quad (IV-33)$$

Il faut que nous puissions démontrer que $D\tau^c$ est un coefficient possible de $u_\alpha^a u_\beta^b \dots$ dans le nouveau groupe. En posant

$$b+c = B \quad (IV-34)$$

cela devient évident comme le montre la comparaison de (IV-24) et

$$u_\alpha^a u_\beta^B \dots \frac{\tau^c}{[(a-q_a)! q_a!][(B-c-q_b)! q_b! (c-q_c)! q_c!]} \quad (IV-35)$$

avec les expressions (IV-16) et (IV-17), à une différence de notation près.

6°. *Relations supplémentaires ne nécessitant pas la connaissance des phases*

Soit par la méthode générale, soit à l'aide de la règle énoncée, on peut facilement énumérer tous les termes $u_\alpha^a u_\beta^b \dots$ nouveaux dans lesquels tous les exposants, sauf un, soient pairs (cf. III-3°). Les symétries supplémentaires accroissent non seulement le nombre de tels termes, mais introduisent le plus souvent des indices de sommation arbitraires. Cela est particulièrement fréquent en ce qui concerne les réflexions spéciales.

Pour illustrer ce point nous énumérons ici toutes les relations supplémentaires qui sans connaissance d'autres phases permettent de déterminer les signes (a) des réflexions spéciales $(H, 0, L)$, $(0, K, 0)$, (b) des réflexions générales (H, K, L) à indices pairs dans le groupe $P2_1/c$. Ces relations s'ajoutent évidemment à celles déjà connues du groupe $P\bar{I}$ (sommés 1, 6, 7, 9, 12, 13, cf. IV-3°).

On pose partout

$$h_\alpha = (H, K, L); \quad h_\beta = (h, k, l); \quad h_\gamma = (h', k', l'). \quad (IV-36)$$

Les indices de sommation arbitraires sont marqués sous les signes Σ . D'autres sommations s'y ajoutent lorsque les indices H, K, L , sont composés (par exemple lorsque $K = k+k'$, il faut sommer sur tous les k et k' tels que leur somme soit constante).

(a) Réflexions spéciales $(H, 0, L)$ (IV-37, 38)

$$T_3 = (2\pi)^3 z_3 \sum_k u_\beta^2 (-1)^{k+l} u_\alpha 2^{-\frac{1}{2}} \quad \text{avec } h_\alpha = 2(h, 0, l);$$

$$T_5 = (2\pi)^5 z_5 \left[\frac{1}{4} \sum_k u_\beta^4 u_\alpha 2^{-\frac{1}{2}} \quad \text{avec } h_\alpha = 4(h, 0, l) \right.$$

$$\left. + \frac{3}{8} \sum_k u_\beta^2 (-1)^{k+l} u_\alpha^3 2^{-\frac{3}{2}} \quad \text{avec } 3h_\alpha = 2(h, 0, l) \right.$$

$$\left. + \sum_{k, k'} u_\beta^2 u_\gamma^2 (-1)^{k+k'+l+l'} u_\alpha 2^{-\frac{1}{2}} \quad \text{avec } h_\alpha = 2(h+h', 0, l+l') \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_k u_\beta^4 (-1)^{k+l} u_\alpha 2^{-\frac{1}{2}} \right] \quad \text{avec } h_\alpha = 2(h, 0, l).$$

Les expressions pour les réflexions complémentaires $(0, K, 0)$ sont les mêmes. Les indices de sommation arbitraires k et k' sont alors simplement remplacés par les couples h, l et h', l' . Les coefficients $2^{-\frac{1}{2}}$ et $2^{-\frac{3}{2}}$ sont dûs au poids des réflexions spéciales (voir remarque 2 de la section IV-4°).

(b) Réflexions générales paires (IV-39)

$$T_5 = (2\pi)^5 z_5 \left[\frac{1}{3!} u_\beta^4 (-1)^{k+l} u_\alpha \quad \text{avec } h_\alpha = (4h, 2k, 4l) \right. \\ \left. \text{ou } (2h, 4k, 2l) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4} u_\beta^2 u_\alpha^3 \quad \text{avec } 3H = 2h; K = 2k; 3L = 2l \right. \\ \left. \text{ou } H = 2h; 3K = 2k; L = 2l \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{k'} u_\beta^2 u_\gamma^2 (-1)^{k+l'} u_\alpha \quad \text{avec } h_\alpha = 2(h+h', k, l+l') \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{h', l'} u_\beta^2 u_\gamma^2 (-1)^{k+l'} u_\alpha \right] \quad \text{avec } h_\alpha = 2(h, k+k', l).$$

On passe des expressions des T_p aux sommes correspondantes des facteurs de structure en appliquant la règle de substitution énoncée dans la section III-7°.

7°. *Nombre de phases arbitraires*

Comme à ce sujet règne encore une considérable confusion, nous croyons utile d'y revenir. Nous traitons uniquement le cas de réseaux primitifs. Celui des réseaux avec base peut s'y ramener grâce aux transformations indiquées dans les *Tables Internationales*.

Les origines possibles étant les sommets, le centre, les centres des faces, des arêtes de la maille élémentaire, le facteur de structure $E(h, k, l)$ est multiplié, dans un changement d'origine, par

$$\psi(h, k, l) = \exp [2\pi i (h\varepsilon_1 + k\varepsilon_2 + l\varepsilon_3)], \quad (IV-40)$$

où $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ sont les coordonnées différences entre l'ancienne et la nouvelle origine (elles sont $\frac{1}{2}$ ou 0 et ψ est $+1$ ou -1).

Il ne peut y avoir plus de phases arbitraires qu'il n'y a d'axes cristallographiques. En effet lorsqu'on sait comment se transformer les facteurs de structure de (100) , (010) , (001) dans un changement d'origine, c'est à dire lorsqu'on connaît $a_1 = \psi(1, 0, 0)$, $b_1 = \psi(0, 1, 0)$, $c_1 = \psi(0, 0, 1)$, on sait transformer tout autre facteur de structure. Par exemple les facteurs de structure E (impair, pair, pair) seront multipliés par a_1 comme (100) , les E (impair, impair, pair) seront multipliés par $a_1 b_1$, etc.

Les phases a_1, b_1, c_1 sont indépendantes dans les systèmes *tricliniques, monocliniques et orthorhombiques* de sorte qu'on peut y choisir *arbitrairement trois phases* pour spécifier l'origine.

Dans le système *quadratique* (100) et (010), donc a_1 et b_1 , ne sont plus indépendants, le signe de l'un déterminant celui de l'autre, de sorte qu'on ne peut choisir arbitrairement que *deux phases*.

Enfin dans les systèmes *ternaires (et hexagonaux) et cubiques* (001), (010) et (100) ne sont plus indépendants de sorte qu'il ne reste qu'*une phase arbitraire*.

8°. Choix des phases

Dans la pratique on a intérêt à choisir arbitrairement non pas les signes des réflexions (001), (010), (100), souvent éteintes, mais celui de certaines réflexions (hkl) particulièrement fortes. La règle générale est alors la double condition suivante:

1°. Les vecteurs (hkl) doivent être indépendants, modulo deux (Hauptman & Karle, 1954).

2°. Les vecteurs associés par la symétrie doivent être indépendants, modulo deux.

Rappelons qu'un vecteur est indépendant, mod. 2, lorsqu'au moins un indice est impair. Deux vecteurs sont indépendants, mod. 2, lorsque la condition précédente est vraie pour chacun d'eux ainsi que pour leur somme. Trois vecteurs sont indépendants, mod. 2, lorsque la condition est vraie pour chacun d'eux, pour leurs sommes deux à deux et pour la somme des trois vecteurs.

Exemple:—(123), (211), (111) sont trois vecteurs indépendants, mod. 2, dans les systèmes tricliniques, monocliniques et orthorhombiques; dans le système quadratique uniquement les couples (123) (111) ou (211) (111) sont indépendants, mod. 2, car (211) équivaut à (121) n'est pas indépendant, mod. 2, de (123). Enfin dans le système cubique, par exemple, une seule phase est arbitraire.

9°. Méthode générale

(1) On détermine d'abord les signes des réflexions spéciales pour lesquels on a préalablement déterminé le plus grand nombre de relations n'exigeant pas la connaissance de phases selon les sections IV-4°5'6° (par exemple les réflexions ($H0L$) et ($OK0$) dans $P2_1/c$).

(2) On détermine ensuite les signes des réflexions paires en utilisant conjointement (a) les sommes déjà connues du groupe $P\bar{1}$ ne nécessitant pas la connaissance de phases, (b) les sommes ne nécessitant pas la

connaissance de phases grâce à l'introduction des symétries supplémentaires (IV-6°), (c) les sommes faisant intervenir les phases des réflexions spéciales déterminées sous (1) (par exemple ($H0L$) et ($OK0$) dans $P2_1/c$ grâce à \sum_2, \sum_4, \dots).

(3) On partage les réflexions impaires en classes, chacune groupant tous les vecteurs h_μ dépendant modulo deux, et l'on spécifie, suivant la symétrie, une, deux ou trois phases arbitraires. On détermine ensuite les signes dans la classe associée à chacune des phases arbitraires (voir Hauptman & Karle, 1954).

(4) On cherche éventuellement les signes dans les classes dépendant modulo deux de la somme de deux ou de trois phases arbitraires précitées.

(5) On calcule si possible toutes les sommes non pleinement utilisées pour s'assurer de la compatibilité des signes trouvés.

Conclusions

La formulation mathématique du problème a pu être rendu concise grâce au choix le plus simple de la probabilité élémentaire, à savoir le produit différentiel des paramètres indépendants. L'auteur espère avoir convaincu le lecteur qu'il n'existe pas deux statistiques possibles et que toute statistique découle nécessairement des théorèmes I et II (I-2), c'est à dire de la théorie très générale des probabilités. Dans le problème particulier une seule voie de salut subsiste, celle d'alléger davantage l'appareil mathématique, celle de systématiser davantage la méthode inaugurée par Hauptman & Karle et dont cette étude constitue finalement la justification.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur R. Pepinsky pour nous avoir initié au problème des phases et nous avoir facilité la documentation. Nous exprimons notre admiration à MM. Hauptman et Karle pour l'œuvre accomplie dont nous nous sommes largement inspirés. Enfin l'auteur tient tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur L. Néel pour l'avoir encouragé à écrire ce mémoire.

Références

- BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* 8, 537.
 BERTAUT, E. F. & PEPINSKY, R. (1954). *Acta Cryst.* 7, 214.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1954). *Acta Cryst.* 7, 369.
 ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 455.
 WOOLFSON, M. M. (1954). *Acta Cryst.* 7, 61.