

## Fonctions de Répartition: Application à l'Approche directe des Structures

PAR E. F. BERTAUT

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

(Reçu le 13 mars 1955)

We consider the general problem of determining the most probable values of parameters  $x_1, x_2, \dots, x_n$  when experimental measurements of functions  $F_k(x_1, \dots, x_n)$  ( $k = 1, \dots, m$ ) depending on these parameters are given. The resulting statistical method is outlined and is used as a method of direct approach to structures on the basis of the information experimentally available.

The distribution function of the parameters  $x_1, \dots, x_n$  is expanded in a series of powers and products of the functions  $F_k$ . A method of linearization is applied when the  $F_k$ 's are structure factors.

The geometrical interpretation of the distribution function reconciles the geometrical viewpoint of Vand & Pepinsky with the analytical viewpoint of Karle & Hauptman.

Other applications of the general method are worthy of mention. It can be shown directly that the distribution of structure factors is very close to the Gaussian distribution given by Wilson. An expansion is given, valid for every centrosymmetrical group, for the joint distribution function of the structure factors, which serves to determine their signs.

### Introduction et plan

On traite dans ce mémoire des densités de probabilité fondamentales  $P(A; x_1, \dots, x_n)$  et  $P(A_1, \dots, A_m; x_1, \dots, x_n)$  à partir desquelles on peut obtenir les fonctions de répartition  $P(A)$ ,  $P(A_1, \dots, A_m)$  et  $P(x_j)$  (§ I).  $P(A)$  est la fonction de répartition des valeurs  $A$  qu'une fonction donnée  $F(x_1, \dots, x_n)$ , dépendant de  $n$  variables  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ), est susceptible de prendre.  $P(A_1, \dots, A_m)$  est la fonction de répartition composée des valeurs  $A_k$  ( $k = 1, \dots, m$ ) que les fonctions données  $F_k(x_1, \dots, x_n)$  dépendant de  $n$  variables  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) sont susceptibles de prendre. Enfin  $P(x_j)$  est la fonction de répartition du paramètre  $x_j$  et ses maxima sont les valeurs les plus probables de  $x_j$ .

Voici les applications à la cristallographie et à la théorie des probabilités:

On montre directement que dans les groupes centrosymétriques la fonction de répartition des facteurs de structure est toujours très voisine de la répartition gaussienne (§ II). La fonction de répartition  $P(A_1, \dots, A_m)$  (§ III) est donnée sous la forme d'un développement où n'interviennent que les produits des fonctions  $F_k$  et de leurs puissances. Ce développement, qui en cristallographie sert à la détermination des signes des facteurs de structure, est valable pour tous les groupes centrosymétriques. La linéarisation des puissances et produits de facteurs de structure que nous y préconisons est indispensable dans le traitement du problème suivant de la théorie des probabilités, problème sur lequel d'ailleurs ce mémoire est centré.

Supposons connues les expressions analytiques de  $m$  fonctions  $F_k$  ( $k = 1, \dots, m$ ) représentant des grandeurs physiques. Chacune dépend de  $n$  paramètres  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) qu'il s'agit de déterminer au moyen

de mesures expérimentales  $A_k$  des fonctions  $F_k$ . L'expérience fournit pour ces mesures  $A_k$  des valeurs imprécises, ou un spectre de valeurs ou plus généralement des renseignements incomplets. La question est alors celle-ci: Comment peut-on déterminer les valeurs les plus probables des paramètres  $x_j$  vue l'information expérimentale que l'on possède des valeurs  $A_k$  des fonctions  $F_k$ ?

La transposition du problème en cristallographie est immédiate. La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  d'un cristal dont les maxima correspondent aux positions atomiques est donnée par la série de Fourier

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_h F_h \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}). \quad (1)$$

Le 'renseignement incomplet' réside en ce que l'expérience fournit les amplitudes  $F_h$  non pas en valeur, mais uniquement par leur module  $|F_h|$ . Le problème est alors celui de remplacer (1) inutilisable au début de l'analyse par une fonction expérimentale dont les maxima fournissent directement les valeurs des paramètres atomiques. Ce sera la fonction de répartition  $P(x_j)$  (§§ I et IV, V, VI).

Nous donnons d'abord une solution générale du problème mathématique (§ I) et nous l'appliquons à la résolution d'une structure simple, celle des quatre points proposée par Vand & Pepinsky (1953) (§ IV). Nous développons ensuite la méthode dans le cas fréquent où chaque fonction  $F_k$  est la somme de fonctions à une seule variable (§ V).

L'application à la cristallographie dans le cas général est discutée dans (§ VI). L'interprétation géométrique que nous donnons fournit le pont entre les méthodes analytiques (détermination statistique des signes) et les méthodes géométriques (diagramme

de Patterson, technique de superpositions). Elle concilie les points de vue de Vand & Pepinsky (1953) d'une part, de Hauptman & Karle (1953) d'autre part.

### I. Densités de probabilité

#### Définitions

Soient  $x_j (j = 1, \dots, n)$  des variables stochastiques astreintes à rester à l'intérieur de l'intervalle  $0 \leq x_j \leq 1$ . Nous définissons la probabilité élémentaire par  $dx_1 \dots dx_n$  de sorte que

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

Soit  $\delta(z-a)$  la fonction de Dirac, infinie en  $z = a$ , nulle partout ailleurs et telle que

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

Nous utilisons la représentation suivante de la fonction de Dirac:

$$\delta(z-a) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp [2\pi i u(z-a)] du. \quad (\text{I-3})$$

Soient enfin des fonctions réelles  $F_k (k = 1, \dots, m)$ , dépendant des  $n$  variables  $x_j (j = 1, \dots, n)$  et prenant toutes leurs valeurs dans l'intervalle  $0 < x_j < 1$ . Les fonctions  $F_k$  ainsi que leurs puissances et produits sont supposées intégrables. Sans restreindre la généralité de l'exposé nous allons substituer aux fonctions  $F_k$  les fonctions  $E_k$  définies par

$$E_k = F_k / \sqrt{F_k^2}, \quad (\text{I-4})$$

et dont la moyenne quadratique est l'unité.

*Remarque.*—La forme de la probabilité élémentaire  $dx_1 \dots dx_n$  exprime l'hypothèse que toutes les positions à l'intérieur de l'hypercube  $0 < x_j < 1$  sont également probables. On peut prévoir que des raffinements ultérieurs de la théorie vont lui substituer la forme plus générale  $\psi(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n$  et dont la valeur intégrée entre les limites 0 et 1 soit l'unité.

De plus remplaçant les limites d'intégration par  $-\infty$  et  $\infty$ , on peut s'affranchir de la restriction initiale  $0 < x_j < 1$  et généraliser les énoncés suivants pour des fonctions  $F_k$  quelconques. Nous n'aurons toutefois pas l'occasion d'utiliser des probabilités aussi générales dans ce mémoire.

#### Densités de probabilité

La probabilité composée  $P(A_1, \dots, A_m) dA_1 \dots dA_m$  pour que les fonctions  $E_k (k = 1, \dots, m)$  dépendant chacune 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

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

Cet énoncé satisfait aux axiomes de la théorie des

probabilités, car (1)  $P(A_1, \dots, A_m)$  est positif; (2) la valeur intégrée dans deux domaines  $\varepsilon(A_j)$  et  $\varepsilon'(A_j)$  sans point commun est additive; (3) la probabilité totale est l'unité grâce à (I-1) et (I-2); et (4)  $P(A_1, \dots, A_m)$  est zéro pour toute valeur  $A_k$  que la fonction  $E_k$  ne peut prendre, en vertu de la définition de la fonction de Dirac (cf. Bertaut, 1955a).

Nous allons maintenant approfondir la signification des grandeurs figurant dans (I-5).  $P(A_1, \dots, A_m)$  est une densité de probabilité dans l'espace des  $A_k$ . De même

$$P(A_1, \dots, A_m; x_1, \dots, x_n) = \prod_{k=1}^m \delta(E_k - A_k) \quad (\text{I-6})$$

est une densité de probabilité dans l'espace des  $(A_k; x_j) (k = 1, \dots, m), (j = 1, \dots, n)$ ; en d'autres termes

$$\prod_{k=1}^m \delta(E_k - A_k) dA_k \prod_{j=1}^n dx_j \quad (\text{I-7})$$

représente la probabilité composée pour que la fonction  $E_k$  soit comprise entre  $A_k$  et  $A_k + dA_k$  lorsque le vecteur de composantes  $x_j (j = 1, \dots, n)$  pointe dans le volume élémentaire  $dx_1 \dots dx_n$ . A partir de ces densités de probabilité fondamentales (I-5) et (I-6) nous pouvons en définir d'autres en effectuant des intégrations sur un certain nombre, soit des  $A_k$ , soit des  $x_j$ .

Une possibilité particulièrement intéressante est la suivante. L'expression analytique des  $E_k$  étant connue par hypothèse, nous pouvons intégrer (I-6) sur toutes les variables  $x_j$ , sauf une, par exemple  $x_1$ . De plus, servons-nous de toute information utile que nous possédons sur les valeurs  $A_k$  des fonctions  $E_k$ , valeurs qui représentent en quelque sorte les mesures expérimentales des fonctions  $E_k$ ; en d'autres mots sommions (I-6) aussi sur toutes les valeurs possibles des  $A_k$ . Le résultat est une fonction  $P(x_1)$ , densité de probabilité de la variable  $x_1$  ou encore fonction de répartition de  $x_1$ . Les maxima de  $P(x_1)$  fournissent les valeurs les plus probables du paramètre  $x_1$  vue l'information que l'on possède des valeurs  $A_k$  des fonctions  $E_k$ .

La densité composée de probabilité (I-6) est le produit de densités de probabilités individuelles (I-8). Nous allons nous attacher d'abord à en donner une représentation analytique convenable. Grâce à la forme (I-3) de la fonction de Dirac on peut écrire

$$P(A_k; x_1, \dots, x_n) = \delta(A_k - E_k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i A_k u_k) du_k \exp(2\pi i E_k u_k). \quad (\text{I-8})$$

Le développement de  $\exp(2\pi i E_k u_k)$  en série de Taylor n'est pas commode pour l'intégration. Aussi allons-nous avoir recours à l'artifice suivant. Écrivons l'identité\*

\* Elle s'inspire évidemment de l'approximation suivante ( $\bar{E} = 0$ );  $\exp 2\pi i E u = 1 - 2\pi^2 \bar{E}^2 u^2 + \dots \approx \exp -2\pi^2 u^2$ . Mais (I-9) est rigoureux.

$$\begin{aligned} \exp 2\pi i E u &= \exp(-2\pi^2 \overline{E^2} u^2) \cdot \exp(2\pi i E u + 2\pi^2 \overline{E^2} u^2) \\ &= \exp(-2\pi^2 u^2) \cdot \exp(2\pi i E u + 2\pi^2 u^2). \quad (\text{I-9}) \end{aligned}$$

Dans le second membre nous allons conserver la première exponentielle et développer la deuxième en série. Regroupons ensuite les termes, coefficients d'une même puissance de  $u$  suivant

$$\exp(2\pi i E u + 2\pi^2 u^2) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(2\pi i u)^p}{p!} H_p(E). \quad (\text{I-10})$$

Il est aisé de voir que les fonctions  $H_p(z)$  introduites ici (voir Appendice I) sont des polynômes d'Hermite, définis par

$$\begin{aligned} H_p(z) &= (-1)^p \exp \frac{z^2}{2} \frac{d^p}{dz^p} \exp -\frac{z^2}{2} \\ &= \sum_{q=0}^{\leq p/2} (-1)^q z^{p-2q} p! / [2^q (p-2q)! q!] \\ &= z^p - \frac{p(p-1)}{2 \cdot 1!} z^{p-2} + \frac{p(p-1)(p-2)(p-3)}{2^2 \cdot 2!} z^{p-4} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

On a

$$\begin{aligned} H_0(z) &= 1; \quad H_1(z) = z; \quad H_2(z) = z^2 - 1; \\ H_3(z) &= z^3 - 3z; \quad H_4(z) = z^4 - 6z^2 + 3. \quad (\text{I-12}) \end{aligned}$$

On peut maintenant écrire (I-8) sous la forme d'une série, intégrable terme à terme

$$\begin{aligned} P(A; x_1, \dots, x_n) &= \int_{-\infty}^{\infty} du \exp(-2\pi i A u + 2\pi^2 u^2) \\ &\quad \times \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(2\pi i u)^p}{p!} H_p(E). \quad (\text{I-13}) \end{aligned}$$

Compte tenu de l'identité suivante (voir Appendice II) où  $G(A)$  est la fonction de Gauss (I-15) sous sa forme dite normale, nous obtenons la représentation (I-16) de la densité de probabilité (I-8)

$$\int_{-\infty}^{\infty} (2\pi i u)^p \exp(-2\pi i A u + 2\pi^2 u^2) du = G(A) H_p(A), \quad (\text{I-14})$$

$$G(A) = \{V(2\pi)\}^{-1} \exp(-\frac{1}{2} A^2), \quad (\text{I-15})$$

$$\begin{aligned} P(A; x_1, \dots, x_n) &= G(A) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} H_p(A) H_p(E) \\ &= \{V(2\pi)\}^{-1} \exp(-\frac{1}{2} A^2) \left[ 1 + A E + \frac{1}{2!} (A^2 - 1)(E^2 - 1) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} (A^3 - 3A)(E^3 - 3E) + \dots \right]. \quad (\text{I-16})^* \end{aligned}$$

La densité de probabilité composée (I-6) sera donc un produit de formes (I-16)

\* (I-16) constitue aussi une représentation de la fonction de Dirac  $\delta(A-E)$ .

$$\begin{aligned} P(A_1, \dots, A_m; x_1, \dots, x_n) &= \prod_{k=1}^m \left[ G(A_k) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} H_p(A_k) H_p(E_k) \right] \\ &= \{V(2\pi)\}^{-m} \exp\left(-\frac{1}{2} (A_1^2 + \dots + A_m^2)\right) \left\{ 1 + \sum_k A_k E_k \right. \\ &\quad + \left[ \frac{1}{2!} \sum_k (A_k^2 - 1)(E_k^2 - 1) + \sum_{k+l} A_k A_l E_k E_l \right] \\ &\quad + \left[ \frac{1}{3!} \sum_k (A_k^3 - 3A_k)(E_k^3 - 3E_k) \right. \\ &\quad + \frac{1}{2!} \sum_{k+l} (A_k^2 - 1) A_l (E_k^2 - 1) E_l \\ &\quad \left. \left. + \sum_{k+l+m} A_k A_l A_m E_k E_l E_m \right] + \dots \right\}. \quad (\text{I-17}) \end{aligned}$$

Le terme général de degré  $p$  est

$$\begin{aligned} \sum_{p_k} H_{p_1}(A_1) H_{p_2}(A_2) \dots H_{p_m}(A_m) H_{p_1}(E_1) H_{p_2}(E_2) \dots \\ \times H_{p_m}(E_m) / (p_1! p_2! \dots p_m!), \quad (\text{I-18}) \end{aligned}$$

où la sommation est étendue sur toutes les valeurs entières et positives des  $p_k$  telles que

$$p_1 + p_2 + \dots + p_m = p. \quad (\text{I-19})$$

Règle simple.—On considère la somme  $a_1 + a_2 + \dots + a_m$ . On l'élève à la puissance  $p$  et on divise par  $p!$ . Cela donne

$$\sum_{p_k} a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_m^{p_m} / (p_1! p_2! \dots p_m!) \quad (\text{I-20})$$

avec la condition (I-19). On remplace  $a_k^{p_k}$  par  $H_{p_k}(A_k) H_{p_k}(E_k)$ .

### Intégration des A

*Spectres discrets.*—Lorsqu'il n'existe qu'une valeur  $A_k$  par fonction  $E_k$ , c'est-à-dire lorsque  $A_k$  est la mesure expérimentale de  $E_k$ , la relation (I-17) représente directement la fonction de répartition\* des  $x_1, \dots, x_n$ .

Supposons que certains  $A_k$  supposés réels ne soient connus qu'en module. On doit alors considérer des sommes telles que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} P(\dots A_k \dots; x_1, \dots, x_n) \\ + \frac{1}{2} P(\dots -A_k \dots; x_1, \dots, x_n). \quad (\text{I-21}) \end{aligned}$$

Cette opération ne conserve que des polynômes d'Hermite d'ordre pair de sorte que la contribution correspondante au produit (I-17) est

$$G(A_k) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p)!} H_{2p}(A_k) H_{2p}(E_k). \quad (\text{I-22})$$

*Spectres continus.*—Lorsque certains  $A_k$  ont un spectre continu,  $A_k$  variant entre les limites  $a_k$  et  $b_k$  (cas d'une mesure imprécise ne permettant que de

\* À une constante de normalisation près.

fixer des limites inférieures et supérieures) on n'a qu'à effectuer une intégration élémentaire, car

$$\int_a^b H_p(A)G(A)dA = (-1)^p [H_{p-1}(b)G(b) - H_{p-1}(a)G(a)]. \quad (\text{I-23})$$

On peut enfin envisager des situations plus complexes dans lesquelles le spectre continu des  $A_k$  dépend d'une fonction 'poids'  $w(A_k)$  en quel cas  $dA_k$  est remplacé par  $w(A_k)dA_k$  (cas où l'erreur de mesure sur la fonction  $E_k$  varie). Nous ne considérons que le cas de spectres discontinus.

### Intégration des $x$

L'intégration de (I-16) par rapport à tous les  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) fournit la fonction de répartition  $P(A)$  des valeurs  $A$  que la fonction  $E$  est susceptible de prendre. L'intégration de (I-17) par rapport à tous les  $x_j$  fournit (dans le cas des spectres discontinus des  $A_k$ ) la probabilité composée  $P(A_1, \dots, A_m)$  des valeurs  $A_k$  ( $k=1, \dots, m$ ) que les fonctions  $E_k$  sont susceptibles de prendre. Enfin, les  $A_k$  étant donnés (plus ou moins parfaitement) par des mesures expérimentales, l'intégration de (I-17) sur toutes les variables  $x_j$  sauf une, soit  $x_1$ , fournit  $P(x_1)$ , fonction de répartition de la variable  $x_1$ . Nous allons étudier successivement ces trois cas et leur application à la cristallographie.

## II. Répartition des modules d'une fonction; application à la statistique des facteurs de structure

Dans la fonction de répartition des modules  $P(|A|)$  seule la partie paire (I-22) du développement (I-16) intervient. On a après des simplifications évidentes

$$\begin{aligned} P(|A|) &= \{V(2\pi)\}^{-1} \\ &\times \exp -\frac{A^2}{2} \left[ 1 + \frac{1}{4!} (A^4 - 6A^2 + 3)(\bar{E}^4 - 3) \right. \\ &+ \frac{1}{6!} (A^6 - 15A^4 + 45A^2 - 15) \\ &\left. \times (\bar{E}^6 - 15\bar{E}^4 + 30) + \dots \right]. \quad (\text{II-1}) \end{aligned}$$

Le trait de moyenne indique l'intégration sur tous les  $x_j$ . Les différences  $\bar{E}^4 - 3$ ,  $\bar{E}^6 - 15\bar{E}^4 + 30$  etc. sont les déviations des moments correspondants d'une répartition gaussienne.

En cristallographie les fonctions  $E$  sont les 'facteurs de structure normalisés', définis par

$$E(h) = \sum_{j=1}^t \varphi_j(h) \xi_j(h); \quad (\text{II-2})$$

$\xi_j(h)$  est la partie trigonométrique, définie par

$$\xi_j(h) = \sum_{s=1}^{n_j} \exp 2\pi i h C_s x_j = 2 \sum_{s=1}^{n_j/2} \cos 2\pi h C_s x_j. \quad (\text{II-3})$$

Ici  $C_s$  est un opérateur de symétrie d'ordre  $n_j$  opérant sur le point  $x_j$ . Le nombre total d'atomes dans la maille est

$$N = \sum_{j=1}^t n_j. \quad (\text{II-4})$$

$t$  est le nombre de positions atomiques indépendantes.  $\varphi_j(h)$  est un facteur atomique 'modifié', défini par

$$\varphi_j(h) = f_j(h)/V(\bar{F}^2), \quad (\text{II-5})$$

où  $F$  et  $f$  sont respectivement les facteurs de structure et atomiques habituels.

*Réflexions générales.*—On peut établir par un calcul direct que

$$\bar{\xi}^2 = n, \quad (\text{II-6})$$

$$\bar{E}^4 = 1.3 + \sum_{j=1}^t \varphi_j^4 \alpha_j, \quad (\text{II-7})$$

$$\bar{E}^6 = 1.3.5 + 15 \sum_{j=1}^t \varphi_j^4 \alpha_j + \sum_{j=1}^t \varphi_j^6 \beta_j, \quad (\text{II-8})$$

où

$$\alpha_j = \bar{\xi}_j^4 - 3(\bar{\xi}_j^2)^2, \quad (\text{II-9})$$

$$\beta_j = \bar{\xi}_j^6 - 15\bar{\xi}_j^2[\bar{\xi}_j^4 - 2(\bar{\xi}_j^2)^2]. \quad (\text{II-10})$$

Lorsque tous les atomes sont égaux et répartis en  $t$  positions de  $n$  atomes chacune ( $nt = N$ ), on a

$$\varphi^2 = N^{-1} \quad (\text{II-11})$$

et

$$\bar{E}^4 = 1.3 + N^{-1} \alpha n^{-1}. \quad (\text{II-12})$$

Dans le groupe  $Pmmm$ , par exemple, on a

$$\bar{E}^4 = 3 + 3N^{-1}. \quad (\text{II-13})$$

Plus généralement, on a

$$\bar{E}^{2m} = 1.3.5 \dots (2m-1) + O(N^{-1}). \quad (\text{II-14})$$

Or les moments d'une répartition de Gauss étant donnés par

$$\begin{aligned} \bar{z}^{2m} &= \{V(2\pi)\}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} z^{2m} \exp -\frac{1}{2}z^2 dz \\ &= 1.3.5 \dots (2m-1), \quad (\text{II-15}) \end{aligned}$$

la statistique des facteurs de structure est gaussienne aux termes en  $N^{-1}$  près.

*Réflexions spéciales.*—D'après Wilson (1949) on a

$$\bar{F}^2 = \sum f^2 = \Sigma \quad \text{pour une réflexion générale} \quad (\text{II-16})$$

et

$$\bar{F}^2 = p \Sigma f^2 = p \Sigma \quad \text{pour une réflexion spéciale,} \quad (\text{II-17})$$

$p$  étant le 'poids' ou le degré de dégénérescence de l'opération de symétrie. On a alors, puisque  $p$  points coïncident dans l'opération,

$$\xi = p \sum_{s=1}^{n/p} \exp 2\pi i h C_s x. \quad (\text{II-18})$$

On a aussi d'après (II-5)

$$\varphi = f/(p\Sigma)^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{II-19})$$

Puisque alors

$$\overline{\xi^2} = p^2 n/p = pn, \quad (\text{II-20})$$

on continue à avoir

$$\overline{E^2} = 1. \quad (\text{II-21})$$

Par contre  $\overline{E^4}$  peut être considérablement inférieur à 3. Par exemple dans le cas d'atomes tous égaux et en position générale, on trouve pour les réflexions ( $h00$ ) du groupe  $Pmmm$  (poids  $p = 4$ )

$$\overline{E^4} = 3(1 - 4N^{-1}). \quad (\text{II-22})$$

La valeur minimum de  $\overline{E^4}$  est 1,5.

### III. La probabilité composée

#### Détermination des signes des facteurs de structure

Lorsque les fonctions  $E_k$  sont des facteurs de structure, et plus généralement des fonctions aléatoires orthogonales, l'intégration de (I-17) fournit

$$\begin{aligned} P(A_1, \dots, A_m) &= \{V/(2\pi)\}^{-m} \exp -\frac{1}{2}(A_1^2 + \dots + A_m^2) \\ &\times [1 + \frac{1}{2} \sum (A_k^2 - 1) A_l (\overline{E_k^2 - 1} \overline{E_l}) \\ &+ \sum A_k A_l A_m \overline{E_k E_l E_m} + \dots]. \end{aligned} \quad (\text{III-1})$$

Le terme général provient de l'intégration de (I-18). Remarquons que cette expression ainsi que les suivantes sont *valables pour tous les groupes centro-symétriques*.

Si nous notons  $P^+$  la probabilité pour que  $A_1$  soit positif et  $P^-$  celle que  $A_1$  soit négatif, nous avons (Bertaut, 1955a)

$$P^+ + P^- = 1, \quad (\text{III-2})$$

$$\begin{aligned} P^+ &= P^+ / (P^+ + P^-) \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \sum_1 (A_k^2 - 1) |A_1| (\overline{E_k^2 - 1} \overline{E_1}) \right. \\ &\left. + \sum_2 A_k A_l |A_1| \overline{E_k E_l E_1} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

Le signe probable de  $A_1$  est donc celui de la somme (III-4), c'est-à-dire du coefficient de  $A_1$  dans  $P(A_1, \dots, A_m)$  (III-1) (l'on n'y considère que les termes où  $A_1$  a un exposant impair; cf. Bertaut, 1955a)

$$s_1 = \frac{1}{2} \sum_1 + \sum_2 + \dots \quad (\text{III-4})$$

Au début de l'analyse cristallographique où l'on ne connaît aucun signe, on a

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{2} \sum (A_k^2 - 1) |A_1| (\overline{E_k^2 - 1} \overline{E_1}) \\ &+ \frac{1}{4!} \sum (A_k^4 - 6A_k^2 + 3) |A_1| (\overline{E_k^4 - 6E_k^2 + 3} \overline{E_1}) \\ &+ \frac{1}{3!2!} \sum (A_k^2 - 1) (|A_1^3| - 3|A_1|) (\overline{E_k^2 - 1} \overline{E_1^3 - 3E_1}) \\ &+ \frac{1}{2!2!} \sum (A_k^2 - 1) (A_l^2 - 1) |A_1| (\overline{E_k^2 - 1} \overline{E_l^2 - 1} \overline{E_1}) + \dots \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

Cette expression permet de trouver les signes des facteurs de structure à indices pairs et dont le signe ne dépend pas du choix de l'origine.

On devra d'abord déterminer les conditions dans lesquelles le terme général de (III-1) diffère de zéro ou

$$\overline{E_\alpha^a E_\beta^b \dots E_\gamma^k} \neq 0. \quad (\text{III-6})$$

Une condition commune à tous les groupes est

$$ah_\alpha + bh_\beta + \dots + kh_\gamma = 0. \quad (\text{III-7})$$

Les autres conditions proviennent des éléments de symétrie. On a, pour citer l'exemple le plus simple,

$$\overline{(E_k^2 - 1)E_l} \neq 0 \text{ pour } h_k = (h, k, l); h_l = 2(h, k, l) \quad (\text{III-8})$$

dans tous les groupes, mais aussi pour  $h_1 = 2(h, 0, l)$  ou  $2(0, k, 0)$  dans le groupe  $P2_1/c$ . On conçoit l'extrême utilité de développer systématiquement l'algèbre des puissances et produits de facteurs de structure.

#### Algèbre des facteurs de structure

Le théorème suivant est facile à démontrer.

'Si  $\xi(h)$  est la partie trigonométrique du facteur de structure (cf. (II-2) et (II-3)), tout produit  $\xi^a(h_\alpha) \xi^b(h_\beta) \dots \xi^k(h_\gamma)$  où  $a + b + \dots + k = r$  peut être représenté par une combinaison linéaire  $\sum_{j=1}^s \xi(H_j)$ . Le nombre de termes est  $s = n^{r-1}$  où  $n$  est l'ordre de symétrie et  $r$  l'ordre du produit'.

Il suffit de montrer que la proposition est vraie pour le produit de deux facteurs  $\xi(h_1) \xi(h_2)$ . On a

$$\begin{aligned} \xi(h_1) \xi(h_2) &= \sum_{j=0}^{n-1} \exp 2\pi i h_1 C_j x \sum_{k=0}^{n-1} \exp 2\pi i h_2 C_k x \\ &= \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=0}^{n-1} \exp 2\pi i (h_1 C_j + h_2 C_k) x. \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

Nous utilisons ici le symbolisme de Zachariasen (1946) (cf. aussi MacGillavry, 1950). Posons

$$h_1 C_j + h_2 C_k = (h_1 I + h_2 C_l) C_j = H_l C_j; \quad (\text{III-10})$$

$$H_l = h_1 I + h_2 C_l; C_l = C_k C_j^{-1}. \quad (\text{III-11})$$

On a finalement\*

$$\xi(h_1) \xi(h_2) = \sum_{l=0}^{n-1} \left( \sum_{j=0}^{n-1} \exp 2\pi i H_l C_j x \right) = \sum_{l=0}^{n-1} \xi(H_l). \quad (\text{III-12})$$

Un produit d'ordre trois pourra se décomposer, grâce à cette relation en une somme de produits d'ordre deux qui à leur tour pourront être représentés par des sommes linéaires. On généralise de proche en proche pour des produits d'ordre  $r$ .

\* Les  $H_l$  peuvent se calculer soit directement, soit par le symbolisme employé par MacGillavry (1950). Nous avons l'intention d'éditer les tables des produits et puissances linéarisées des facteurs de structure.

*Exemples:* Dans le groupe  $P2_1/c$  on a

$$\xi^2(h, k, l) = \xi(0, 0, 0) + \xi(2h, 2k, 2l) \\ + [\xi(2k, 0, 2l) + \xi(0, 2k, 0)](-1)^k. \quad (\text{III-13})$$

Dans le groupe plan  $p4m$  (projection de  $P4/mmm$  selon l'axe 4) on a

$$\xi^2(h, k) = \xi(0, 0) + \xi(2h, 2k) + \xi(h+k, h+k) \\ + \xi(h-k, h-k) + 2\xi(h-k, h+k) \\ + \xi(2h, 0) + \xi(0, 2k). \quad (\text{III-14})$$

Cela signifie que la moyenne de  $E^2(h, k)E(H, K)$  diffère de zéro chaque fois que  $H$  et  $K$  sont des indices qui figurent dans le second membre de (III-14).

A titre d'exercice le lecteur pourra déterminer les phases des réflexions paires de la structure de 4 points, proposée par Vand & Pepinsky (1953) (que l'on ne peut trouver correctement en considérant uniquement la symétrie  $P\bar{1}$ , comme le remarquent Vand & Pepinsky) en tenant compte de la symétrie de l'arrangement qui est celui du groupe plan  $p4m$ . On trouve alors à l'aide de (III-14) que  $\sum_1$  (III-3) seul suffit à déterminer correctement les signes.

*Remarque.*—Dans un mémoire précédent (Bertaut, 1955a) nous avons traité l'influence des symétries supplémentaires au moyen de la fonction caractéristique. Il nous semble que la méthode de linéarisation présentée ici est mieux adaptée au sujet.

#### IV. Fonction de répartition d'une variable; exemple simple d'approche directe d'une structure

La formule (I-17) intégrée sur toutes les variables  $x_i$ , sauf une, soit  $x_1$ , fournit la fonction de répartition  $P(x_1)$ .

Dans le cas où il n'y a qu'une position d'atomes ( $i = 1$ ), (I-17) constitue directement la fonction de répartition cherchée. Les  $E$  sont alors les facteurs de structure et les  $A$  leurs valeurs expérimentales. Quoique dans un tel cas la solution soit en général évidente et puisse s'obtenir plus directement, il est très instructif de l'obtenir par la méthode statistique. Pour fixer les idées, nous considérons la structure des 4 points  $((\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}))$  proposée par Vand & Pepinsky (1953) en supposant uniquement connues les valeurs de  $A$  et la symétrie quadratique.

La position des points est  $\pm((x, y), (\bar{y}, x))$ . On a ici

$$\xi(h) = \exp 2\pi i(hx + ky) + \exp -2\pi i(hx + ky) \\ + \exp 2\pi i(kx - hy) + \exp -2\pi i(kx - hy), \quad (\text{IV-1})$$

$$E(h) = \varphi \cdot \xi(h) = \frac{1}{2}\xi(h) \quad (\text{car } \bar{E}^2 = 1). \quad (\text{IV-2})$$

Les relations de symétrie sont

$$\xi(h, k) = \xi(\bar{k}, h) = \xi(k, \bar{h}) = \xi(\bar{h}, \bar{k}). \quad (\text{IV-3})$$

Les valeurs des  $A$  sont telles que

$$A^2(h, k) = 4 \text{ pour } h = 4n \text{ et } k = 4n \\ = 2 \text{ pour } h = 4n \text{ et } k = 2n+1 \\ = 1 \text{ pour } h = 2n+1; k = 2n+1 \\ = 0 \text{ pour } h \text{ (ou } k) = 2(2n+1).$$

#### Choix de l'origine

Au début on a à sa disposition la partie paire en  $A$ . Dans le plan on peut choisir arbitrairement deux signes dans le cas général pour fixer l'origine (cf. Hauptman & Karle, 1953; Bertaut, 1955a), et un seul dans le système quadratique  $((1, 0)$  et  $(0, 1)$  ne sont plus indépendants!). Nous allons prendre  $(1, 0)$  positif. A une constante près la fonction de répartition  $P(x)$  prend la forme

$$P(x) = 1 + A(1, 0)E(1, 0) + \frac{1}{2}\sum(A_k^2 - 1)(E_k^2 - 1) \\ + \frac{1}{2}\sum(A_k^2 - 1)A(1, 0)(E_k^2 - 1)E(1, 0) + \dots \quad (\text{IV-4})$$

#### Linéarisation

C'est maintenant qu'intervient l'algèbre des facteurs de structure, car pour construire commodément cette série, il faudra d'abord linéariser tous les produits de facteurs de structure. Les relations de linéarisation utiles sont

$$\xi(h, k)\xi(h', k') = \xi(h+h', k+k') + \xi(h-h', k-k') \\ + \xi(h-k', k+h') + \xi(h+k', k-h'), \quad (\text{IV-5})$$

d'où

$$\xi^2(h, k) = \xi(0, 0) + \xi(2h, 2k) + 2\xi(h-k, k+h), \quad (\text{IV-6})$$

$$[\xi^2(h, k) - \xi(0, 0)]\xi(h', k') \\ = \xi(2h+h', 2k+k') + \xi(2h-h', 2k-k') + \\ 2\xi(h-k+h', k+h+k') + 2\xi(h-k-h', k+h-k'). \quad (\text{IV-7})$$

Il faudra ensuite collecter tous les termes qui appartiennent à un même couple d'indices  $(H, K)$ . Nous allons expliquer la procédure d'abord pour les indices  $(H, K)$  de même parité (pair, pair) ou (impair, impair) auxquels la somme  $\sum(A_k^2 - 1)(E_k^2 - 1)$  donne naissance. On voit sur (IV-6) que chaque carré de  $\xi(h, k)$  donne lieu à deux couples d'indices  $(2h, 2k)$  et  $(h-k, k+h)$ . Nous poserons donc d'abord

$$(H, K) = (2h, 2k) \quad (\text{IV-8})$$

et ensuite

$$(H, K) = (h-k, k+h). \quad (\text{IV-9})$$

L'équation (IV-8) a pour solution

$$h = \frac{1}{2}H; \quad k = \frac{1}{2}K \quad (\text{IV-8'})$$

et celle de (IV-9) est

$$h = \frac{1}{2}(H-K); \quad k = \frac{1}{2}(H+K) \quad (\text{IV-9'})$$

de sorte que les contributions au facteur de structure d'indices  $(H, K)$  proviennent des  $(h, k)$  (IV-8') et (IV-9'). Le coefficient de  $\xi(H, K)$  sera donc

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} [a\{\frac{1}{2}H, \frac{1}{2}K\} + 2a\{\frac{1}{2}(H-K), \frac{1}{2}(H+K)\}], \quad (\text{IV-10})$$

où l'on a noté

$$a\{h, k\} = A^2(h, k) - 1. \quad (IV-11)$$

Pour les termes (impairs, pairs) auxquels la dernière somme dans (IV-4) donne naissance, le raisonnement est exactement analogue. On fait alors  $(h', k') = (1, 0)$  dans la relation linéaire (IV-7) ce qui fait apparaître les indices  $(2h+1, 2k)$ ,  $(2h-1, 2k)$ ,  $(h-k+1, h+k)$ ,  $(h-k+1, h+k)$  dans le deuxième membre. En les posant successivement égaux à  $(H, K)$ , on trouve que le coefficient de  $\xi(H, K)$  ( $H$  impair,  $K$  pair) sera

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{2} A(1, 0) [a\{\frac{1}{2}(H-1), \frac{1}{2}K\} + a\{\frac{1}{2}(H+1), \frac{1}{2}K\}] \\ & + 2a\{\frac{1}{2}(H+K-1), \frac{1}{2}(H-K-1)\} \\ & + 2a\{\frac{1}{2}(H+K+1), \frac{1}{2}(H+K+1)\}. \end{aligned} \quad (IV-12)$$

En résumé, nous considérons la série (IV-4) comme une série de Fourier dans laquelle nous cherchons les coefficients de  $\xi(H, K)$ . Le Tableau 1 compare les

Tableau 1

H	K	B(H, K)	A(H, K)	H	K	B(H, K)	A(H, K)
1	0	1,4	1,4	6	2	-0,5	0,0
	1	1,0	1,0		3	-0,2	0,0
2	0	0,25	0,0		4	-0,25	0,0
	1	-0,2	0,0		5	-0,5	0,0
	2	-0,5	0,0		6	-0,5	0,0
3	0	-0,35	-1,4	7	0	1,75	1,4
	1	-1,0	-1,0		1	1,0	1,0
	2	-0,5	0,0		2	-0,5	0,0
	3	1,0	1,0		3	-1,0	-1,0
4	0	-0,75	-2,0		4	-0,7	-1,4
	1	-0,7	-1,4		5	-1,0	-1,0
	2	-0,25	0,0		6	-0,5	0,0
	3	0,7	1,4		7	1,0	1,0
	4	1,25	2,0	8	0	2,25	2,0
5	0	-0,35	-1,4		1	1,75	1,4
	1	-1,0	-1,0		2	0,25	0,0
	2	-0,5	0,0		3	-0,35	-1,4
	3	1,0	1,0		4	-0,75	-2,0
	4	-0,75	-2,0		5	-0,35	-1,4
	5	1,0	1,0		6	0,25	0,0
6	0	0,25	0,0		7	1,75	1,4
	1	-0,2	0,0		8	2,25	2,0

$B(H, K)$  = coefficient calculé de  $\xi(H, K)$ ;

$A(H, K)$  = facteur de structure de la structure réelle.

coefficients de  $\xi(H, K)$  (colonne  $B(H, K)$ ) aux valeurs des facteurs de structure de la structure réelle. On voit que non seulement tous les signes sont corrects, mais encore que l'ordre de grandeur est respecté (abstraction faite des réflexions éteintes qui réapparaissent). On peut évidemment pousser les calculs plus loin en utilisant l'information nouvelle sur certains signes (le signe de (8, 0) par exemple est sûrement positif). Nous ne reproduisons pas le détail de la projection de Fourier qui, malgré le peu d'information utilisée, possède déjà des maxima très prononcés en  $\pm(\frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ ,  $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ .

Jusqu'ici nous n'avons pas tiré parti du fait qu'en cristallographie les facteurs de structure sont des sommes de fonctions à une variable (vectorielle). C'est ce que nous allons faire dans la section suivante.

### V. Cas où les fonctions $E_k$ (ou $F_k$ ) sont des sommes de fonctions à une variable

Les fonctions  $E_k$  sont supposées être de la forme

$$\begin{aligned} E_k(x_1, \dots, x_n) &= D_{k1}(x_1) + D_{k2}(x_2) + \dots + D_{kn}(x_n) \\ &= \sum_{j=1}^n D_{kj}(x_j). \end{aligned} \quad (V-1)$$

Dans ce cas l'intégration sur les  $x_j$  peut être séparée par factorisation d'intégrales (cf. Bertaut, 1955a, b, c). Notons  $R_k$  la partie comprenant les variables  $x_2, \dots, x_n$  sur lesquelles on intègre

$$E_k = D_{k1}(x_1) + R_k. \quad (V-2)$$

Nous écrirons par la suite  $D_{k1}$  ou  $D_k$  au lieu de  $D_{k1}(x_1)$ , cela ne donnant lieu à aucune confusion possible.

On écrit la fonction de répartition sous la forme

$$\begin{aligned} P(x_1) &= \int_{-\infty}^{\infty} du_1 \dots du_m \exp(-2\pi i \sum_k A_k u_k) \\ &\times [\exp(2\pi i \sum_k D_k u_k) \int_0^1 \exp(2\pi i \sum_k R_k u_k) dx_2 \dots dx_n]. \end{aligned} \quad (V-3)$$

On notera

$$\begin{aligned} \overline{R^2} &= r^2, \quad \overline{D^2} = d^2, \\ \mathcal{R} &= R/r, \quad \mathcal{D} = D/d. \end{aligned} \quad (V-4)$$

On a évidemment

$$d^2 + r^2 = 1 = \overline{E^2}. \quad (V-5)$$

Nous indiquons uniquement la marche des calculs (explicités dans l'Appendice III). On développe

$\exp(2\pi i \sum_k D_k u_k)$  et  $\exp(2\pi i \sum_k R_k u_k)$  comme plus haut

(relations (I-9, 10) et Appendice I) en série de polynômes d'Hermite. Dans leur produit on cherche le polynôme en  $u$  degré  $p$  et l'on intègre par rapport à  $u$ . (L'intégration par rapport à  $x_j$  est indiquée par un trait de moyenne.) Le résultat est

$$P(x) = \left[ \prod_{k=1}^m G(A_k) \right] \sum_{p=0}^{\infty} V_p, \quad (V-6)$$

où

$$\begin{aligned} V_p &= \sum_{a_k, b_k} d_1^{a_1} d_2^{a_2} \dots d_m^{a_m} H_{a_1}(\mathcal{D}_1) H_{a_2}(\mathcal{D}_2) \dots H_{a_m}(\mathcal{D}_m) \\ &\times r^{b_1} r^{b_2} \dots r^{b_m} \overline{H_{b_1}(\mathcal{R}_1) H_{b_2}(\mathcal{R}_2) \dots H_{b_m}(\mathcal{R}_m)} \\ &\times H_{a_1+b_1}(A_1) H_{a_2+b_2}(A_2) \dots H_{a_m+b_m}(A_m) / \\ &\times (a_1! b_1! a_2! b_2! \dots a_m! b_m!) \end{aligned} \quad (V-6')$$

avec la condition de sommation

$$\begin{aligned} a_1 + b_1 + a_2 + b_2 + \dots + a_m + b_m &= p \\ (a_k, b_k \text{ entiers positifs ou nuls}). \end{aligned} \quad (V-7)$$

Malgré sa complexité apparente, la formule (V-6) est simple à manier. En effet, dans  $\sum_p V_p$  on peut distinguer trois parties

$$\sum_p V_p = t_1 + t_2 + t_3. \quad (V-8)$$

$t_1$  ne dépend que de  $x_1$  et non pas du reste  $R(b_k = 0, k = 1, \dots, m)$ .

$$\begin{aligned} t_1 &= \sum d_1^{a_1} d_2^{a_2} \dots d_m^{a_m} H_{a_1}(\mathcal{D}_1) H_{a_2}(\mathcal{D}_2) \dots H_{a_m}(\mathcal{D}_m) \\ &\quad \times H_{a_1}(A_1) H_{a_2}(A_2) \dots H_{a_m}(A_m) / (a_1! a_2! \dots a_m!) \\ &= 1 + \sum_1 A_k d_k \mathcal{D}_k + \sum_2 \frac{1}{2} (A_k^2 - 1) d_k^2 (\mathcal{D}_k^2 - 1) \\ &\quad + \sum_3 A_k A_l d_k d_l \mathcal{D}_k \mathcal{D}_l + \frac{1}{3!} \sum_4 (A_k^3 - 3A_k) d_k^3 (\mathcal{D}_k^3 - 3\mathcal{D}_k) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \sum_5 (A_k^2 - 1) A_l d_k^2 d_l (\mathcal{D}_k^2 - 1) \mathcal{D}_l \\ &\quad + \sum_6 A_k A_l A_m d_k d_l d_m \mathcal{D}_k \mathcal{D}_l \mathcal{D}_m + \dots \end{aligned} \quad (V-9)$$

La partie  $t_2$  provient de l'interaction de  $D(x)$  avec le 'reste'  $R$ . Si les fonctions  $R$  sont aléatoires et orthogonales, le premier terme significatif est d'ordre 3 en  $\mathcal{R}$  et d'ordre 4 en  $A$  et l'on aura (en faisant successivement  $b_k$  ou  $b_l$  ou  $b_m$  égal à 1)

$$\begin{aligned} t_2 &= \frac{1}{2} \sum_{k,l,m} r_k^2 r_l r_m \overline{(\mathcal{R}_k^2 - 1)} \mathcal{R}_l [d_k \mathcal{D}_k (A_k^3 - 3A_k) A_l \\ &\quad + d_l \mathcal{D}_l (A_l^2 - 1) (A_l^2 - 1) + d_m \mathcal{D}_m (A_m^2 - 1) A_l A_m] \\ &\quad + \sum_{k,l,m,n} r_k r_l r_m r_n \overline{\mathcal{R}_k \mathcal{R}_l \mathcal{R}_m} [d_k \mathcal{D}_k (A_k^2 - 1) A_l A_m \\ &\quad + d_l \mathcal{D}_l A_k (A_l^2 - 1) A_m + d_m \mathcal{D}_m A_k A_l (A_m^2 - 1) \\ &\quad + d_n \mathcal{D}_n A_k A_l A_m A_n] + \dots \end{aligned} \quad (V-10)$$

Enfin  $t_3$  ne dépend que du reste  $R$ , ne contient pas  $x_1$  et n'introduit qu'un fond continu, ici sans intérêt ( $a_k = 0, k = 1, \dots, m$ ).

(Remarque.—On aurait trouvé le même résultat par l'intégration directe de (I-17) sur  $x_2, \dots, x_n$ . Mais la séparation des parties  $t_1, t_2$  et  $t_3$  aurait été bien plus difficile.)

Les formules (V-9) et (V-10) se rapportent au paramètre  $x_1$  et au 'reste'  $R_{k1} = E_k - D_{k1}$  ne contenant pas  $x_1$  et que nous noterons plus brièvement  $R_1$ . On peut, de même, envisager la fonction de répartition  $P(x_2)$  et écrire des formules analogues avec  $x_2$  et  $R_2$ . Enfin on peut former la fonction

$$P(x_1) + \dots + P(x_n) = \sum_{j=1}^n P(x_j) \quad (V-11)$$

dont les maxima sont les valeurs les plus probables des paramètres lorsque l'on n'a pas d'intérêt à les différencier.

*Cas où un paramètre a une valeur connue*

Supposons que  $x_1$ , donc  $D_k(x_1)$  soit connu. On peut alors former les différences  $A_k - D_k = A'_k$  qui constituent de nouvelles valeurs expérimentales des fonctions  $R_k$  opérant sur les  $n-1$  variables  $x_2, \dots, x_n$ . Introduisons les grandeurs normalisées

$$\mathcal{R}_k = R_k / r_k, \quad \mathcal{A}_k = (A_k - D_k) / r_k. \quad (V-12)$$

On peut alors raisonner sur les  $\mathcal{R}$  et les  $\mathcal{A}$  comme on l'a fait sur les  $E$  and  $A$  dans la première partie et les

formules (I-16) et (I-17) sont valables à condition de substituer  $\mathcal{R}$  à  $E$  et  $\mathcal{A}$  à  $A$ . La densité de probabilité composée est explicitement

$$\begin{aligned} P(A_1 - D_1, \dots, A_m - D_m; x_2, \dots, x_n) \\ = \left( \prod_{k=1}^m G[(A_k - D_k) / r_k] \right) \left[ 1 + \sum_k \mathcal{R}_k (A_k - D_k) / r_k + \dots \right]. \end{aligned} \quad (V-13)$$

Un terme analogue au premier terme de cette série a été proposé par Karle & Hauptman (1954) pour la recherche de la position  $x_1$ . Il nous semble plus correct d'employer la formule (V-13) uniquement quand  $x_1$  est connu et aussi, en cristallographie, quand  $x_1$  est une position spéciale ne dépendant d'aucun paramètre.

## VI. Application à la cristallographie; cas général

Les formules de la section précédente, en particulier (V-9) et (V-10), sont directement applicables en posant avec les notations de II

$$D_k(x_1) = \varphi_1 \xi_1(h_k); \quad d_k^2 = \varphi_1^2 \overline{\xi_1^2(h_k)}; \quad \mathcal{D}^2 = \xi^2 / \overline{\xi^2}. \quad (VI-1)$$

Comme  $\overline{\xi_1^2(h_k)} = n_1 p_k$

pour une réflexion spéciale de poids  $p_k$ , on a toujours

$$\begin{aligned} r_k^2 = 1 - d_k^2 = 1 - p_k n_1 \varphi_1^2 \\ (p_k = 1 \text{ pour une réflexion générale}). \end{aligned} \quad (VI-2)$$

*Interprétation géométrique de  $t_1$*

La partie  $t_1$  est susceptible d'une intéressante interprétation géométrique en termes de densités, de leurs puissances et produits de composition.

La somme  $\sum_1$  contenant les facteurs de structure de signes connus est proportionnelle à une densité partielle, soit  $\rho_1$ .

La somme  $\sum_2$  est la partie aléatoire d'une fonction de Patterson, écrite avec des facteurs de structure normalisés.

La somme  $\sum_3$  est le 'terme de Sayre' qui complète  $\sum_2$  pour former le carré d'une densité.

La somme  $\sum_5$  est le produit de composition de la densité partielle  $\rho_1$  avec la partie aléatoire de la fonction de Patterson.\* C'est l'expression analytique (Bertaut, 1950, 1951, 1952) des méthodes de superposition (Buerger, 1950; Gay & Clastre, 1950a, b; Garrido 1950a, b; McLachlan, 1951). Les autres termes d'ordre 3 viennent compléter  $\sum_5$  pour former le cube d'une densité (à des termes correctifs près, provenant de ce

\* Celle-ci est de plus débarrassée de la fonction de Patterson partielle, due à  $\rho_1$  puisque dans  $\sum_5$  les indices  $k$  et  $l$  sont nécessairement différents.

que  $H_p(z) = z^p + \text{polynôme 'correctif' en } z$ ; cf. la règle énoncée p. 8).

Tandis que la contribution des termes paires en  $A$  ('termes de Patterson') reste toujours la même pendant l'analyse, le nombre des termes impairs augmente au fur et à mesure que l'information sur les signes progresse, de sorte que finalement le développement de  $t_1$  tend en première approximation vers

$$1 + \varrho + \varrho^2/2! + \varrho^3/3! + \dots \approx \exp \varrho. \quad (\text{VI-3})$$

Ici  $\varrho$  est la somme complète  $\sum_k A_k d_k \mathcal{D}_k$ .

$t_2$  est d'une interprétation plus difficile. Les moyennes qui y interviennent se calculent aisément. On a par exemple

$$\overline{\mathcal{R}_k \mathcal{R}_l \mathcal{R}_m} = (r_k r_l r_m)^{-1} \times \sum_{j=2}^l \varphi_j(h_k) \varphi_j(h_l) \varphi_j(h_m) \overline{\xi_j(h_k) \xi_j(h_l) \xi_j(h_m)}. \quad (\text{VI-4})$$

On peut prendre (cf. Bertaut, 1955a),  $h_k, h_l, h_m$  étant des réflexions générales,

$$\varphi_j(h_k) = \varphi_j(h_l) = \varphi_j(h_m) = Z_j / \sqrt{\left( \sum_{i=1}^N Z_i^2 \right)}, \quad (\text{VI-5})$$

et aussi

$$r_k = r_l = r_m = r, \quad (\text{VI-6})$$

d'où lorsque

$$h_k + h_l + h_m = 0, \quad (\text{VI-7})$$

$$\overline{\mathcal{R}_k \mathcal{R}_l \mathcal{R}_m} = r^{-3} \sum_{j=2}^l n_j \varphi_j^3. \quad (\text{VI-8})$$

Le lecteur trouvera lui-même les modifications à apporter aux valeurs de  $\varphi(h_k)$  et  $r_k$  dans le cas de réflexions spéciales.

Les moyennes de produits plus compliqués se calculent comme sous § III, c'est-à-dire après linéarisation des produits et puissances des  $\xi(h_k)$ .

### Marche à suivre dans le cas général

Elle diffère peu de celle suivie dans le cas particulier déjà traité (§ IV). On normalise d'abord les valeurs expérimentales des facteurs de structure observés  $F$  en posant

$$A^2 = F^2 / \sum f^2$$

pour une réflexion générale et

$$A^2 = F^2 / (p \sum f^2) \quad (\text{VI-9})$$

pour une réflexion spéciale de poids  $p$ . La courbe des valeurs de  $\sum f^2$  peut être elle-même expérimentale. On forme les grandeurs réduites  $\mathcal{R}$  et  $\mathcal{D}$  (V-4, VI-1). On transforme les produits des  $\xi(h, k, l)$  (et  $\mathcal{D}(h, k, l)$ ) et de leurs puissances en sommes linéaires de  $\xi(H, K, L)$ . On évalue les moyennes des produits des  $\mathcal{R}$  dans la série  $t_2$ . On fixe l'origine par un choix convenable du signe de certains facteurs de structure (cf. Hauptman & Karle, 1953; Bertaut, 1955a). En utilisant ces

signes, on calcule ensuite tous les termes possibles de  $t_1$  et de  $t_2$ . On somme ensuite  $t_1$  et  $t_2$  sur tous les atomes ce qui produit une expression proportionnelle à  $P(x_1) + P(x_2) + \dots + P(x_n)$ .

On traite cette expression comme une série de Fourier en  $y$  cherchant le coefficient de  $\xi(H, K, L)$ , soit  $B(H, K, L)$

$$\Sigma(t_1 + t_2) = \sum_{H, K, L} B(H, K, L) \xi(H, K, L). \quad (\text{VI-10})$$

Certains  $B(H, K, L)$  seront suffisamment importants pour qu'on puisse identifier leur signe avec celui de  $A(H, K, L)$  et cette information supplémentaire permet d'ajouter, si besoin est, de nouveaux termes à  $t_1$  et  $t_2$ , de sorte que finalement on puisse faire apparaître au moyen de (VI-10) la ou les positions atomiques cherchées et procéder au 'refinement' de la structure par les procédés usuels.

Nous avons appliqué les méthodes développées dans cette étude, avec succès, à un composé dont nous ignorions même la formule chimique! Ce travail fait en collaboration avec Monsieur Pierre Blum paraîtra prochainement.

### APPENDICE I

Soit  $R$  une fonction dont la moyenne quadratique est  $r^2$ . Ecrivons

$$\exp(2\pi i u R) = \exp(-2\pi^2 u^2 r^2) \exp(2\pi i u R + 2\pi^2 u^2 r^2). \quad (1)$$

On a

$$\begin{aligned} L(u) &= \exp(2\pi i u R + 2\pi^2 u^2 r^2) \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(2\pi i u r)^p}{p!} H_p, \end{aligned} \quad (2)$$

où  $H_p$  est un polynôme en  $R$  à déterminer. On a aussi

$$L(u) = \exp\left[\frac{1}{2}\mathcal{R}^2 - \frac{1}{2}(\mathcal{R} - 2\pi i u r)^2\right], \quad (3)$$

où l'on a noté

$$\mathcal{R} = R/r. \quad (4)$$

Dérivons  $L(u)$   $p$  fois par rapport à  $u$  dans (2) et (3)

$$\begin{aligned} \frac{d^p}{du^p} L(u) &= (2\pi i)^p H_p(\mathcal{R}) + \text{polynôme en } u \\ &= \exp\frac{1}{2}\mathcal{R}^2 \frac{\delta^p}{\delta u^p} \exp -\frac{1}{2}(\mathcal{R} - 2\pi i u r)^2 \\ &= (-2\pi i)^p \exp\frac{1}{2}\mathcal{R}^2 \frac{\delta^p}{\delta \mathcal{R}^p} \exp -\frac{1}{2}(\mathcal{R} - 2\pi i u r)^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Faisons tendre  $u$  vers zéro. Le résultat est

$$H_p(\mathcal{R}) = (-1)^p \exp\frac{1}{2}\mathcal{R}^2 \frac{d^p}{d\mathcal{R}^p} \exp -\frac{1}{2}\mathcal{R}^2. \quad (6)$$

C'est le polynôme d'Hermite d'ordre  $p$ .

## APPENDICE II

Soit à calculer

$$N_p = \int_{-\infty}^{\infty} (2\pi i u r)^p \exp(-2\pi i A u - 2\pi^2 u^2 r^2) du$$

$$= r^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (2\pi i U)^p \exp(-2\pi i \mathcal{A} U - 2\pi^2 U^2) dU, \quad (1)$$

où l'on a posé

$$\mathcal{A} = A/r; \quad U = ur. \quad (2)$$

On a

$$N_0 = r^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i \mathcal{A} U - 2\pi^2 U^2) dU \quad (3)$$

et

$$N_p = (-1)^p \frac{\delta^p}{\delta \mathcal{A}^p} N_0. \quad (4)$$

Or  $N_0$  est une intégrale classique dont la valeur est la fonction de Gauss  $G(\mathcal{A})$ :

$$N_0 = G(\mathcal{A}) = \{r\sqrt{2\pi}\}^{-1} \exp -\frac{1}{2} \mathcal{A}^2. \quad (5)$$

On a donc

$$N_p = (-1)^p \frac{d^p}{d \mathcal{A}^p} G(\mathcal{A}), \quad (6)$$

et en vertu de la définition de la fonction d'Hermite (Appendice I)

$$N_p = G(\mathcal{A}) H_p(\mathcal{A}). \quad (7)$$

## APPENDICE III

On a (cf. relation (I-16), Appendice I et notations (V-4)):

$$\exp(2\pi i u D) = \exp(-2\pi^2 u^2 d^2) \sum \frac{(2\pi i u d)^p}{p!} H_p(\mathcal{D}) \quad (1)$$

et

$$\exp(2\pi i \sum_{k=1}^m u_k D_k) = \exp(-2\pi^2 \sum_k u_k^2 d_k^2) \sum_{q=0}^{\infty} (2\pi i)^q$$

$$\times \sum_{a_k} (d_1 u_1)^{a_1} (d_2 u_2)^{a_2} \dots (d_m u_m)^{a_m} H_{a_1}(\mathcal{D}_1) H_{a_2}(\mathcal{D}_2) \dots$$

$$\times H_{a_m}(\mathcal{D}_m) / (a_1! a_2! \dots a_m!), \quad (2)$$

avec la condition de sommation

$$a_1 + a_2 + \dots a_m = q. \quad (3)$$

De même

$$\exp(2\pi i \sum_k u_k R_k) = \exp(-2\pi^2 \sum_k u_k^2 r_k^2) \sum_{s=0}^{\infty} (2\pi i)^s$$

$$\times \sum_{b_k} (r_1 u_1)^{b_1} (r_2 u_2)^{b_2} \dots (r_m u_m)^{b_m} H_{b_1}(\mathcal{R}_1) H_{b_2}(\mathcal{R}_2) \dots$$

$$\times H_{b_m}(\mathcal{R}_m) / (b_1! b_2! \dots b_m!), \quad (4)$$

avec la condition

$$b_1 + b_2 + \dots b_m = s. \quad (5)$$

Compte tenu de  $d_k^2 + r_k^2 = 1$ , le terme général d'ordre  $p$  en  $u$  de leur produit est

$$\exp(-2\pi^2 \sum_{k=1}^m u_k^2) (2\pi i)^p \sum_{a_k, b_k} (u_1^{a_1+b_1} \dots u_m^{a_m+b_m})$$

$$\times (d_1^{a_1} \dots d_m^{a_m}) (r_1^{b_1} \dots r_m^{b_m}) (H_{a_1}(\mathcal{D}_1) \dots H_{a_m}(\mathcal{D}_m))$$

$$\times (H_{b_1}(\mathcal{R}_1) \dots H_{b_m}(\mathcal{R}_m)), \quad (6)$$

avec la condition de sommation

$$a_1 + b_1 + a_2 + b_2 + \dots a_m + b_m = p. \quad (7)$$

L'intégration sur les  $u$ , effectuée selon Appendice II fournit la formule (V-6) du texte.

## Références

- BERTAUT, E. F. (1950). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **231**, 1320.
- BERTAUT, E. F. (1951). *J. Phys. Radium*, **12**, 65.
- BERTAUT, E. F. (1952). *Bull. Soc. franç. Minér.* **75**, 401.
- BERTAUT, E. F. (1955a). *Acta Cryst.* **8**, 537.
- BERTAUT, E. F. (1955b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 152.
- BERTAUT, E. F. (1955c). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 272.
- BUERGER, M. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 87.
- GARRIDO, J. (1950a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 1878.
- GARRIDO, J. (1950b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **231**, 297.
- GAY, R. & CLASTRE, J. (1950a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 1876.
- GAY, R. & CLASTRE, J. (1950b). *Bull. Soc. franç. Minér.* **73**, 202.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A. C. A. Monograph No. 3. Brooklyn: Polycrystal Book Service.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 375.
- MACGILLAVRY, C. H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 214.
- McLACHLAN, D. (1951). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **37**, 115.
- VAND, V. & PEPINSKY, R. (1953). *The Statistical Approach to X-ray Structure Analysis*. State College: X-ray and Crystal Analysis Laboratory.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.
- ZACHARIASEN, W. H. (1946). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.