Acta Cryst. (1959). **12**, 541

IV. Algèbre des Facteurs de Structure

PAR E. F. BERTAUT

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France

(*Reçu le* 12 *novembre* 1958)

The derivation of relations between structure factors in the case of equal atoms is systematized from a purely algebraic standpoint. Relations given by Cochran (1954) and Hauptman & Karle (1955) are particular cases of more general equations valid in each space group.

Introduction

Dans ce travail nous montrons que la méthode appelée 'unified algebraic approach' (Hauptman & Karle, 1957*a*, *b*) constitue une application de l'algèbre des facteurs de structure (Bertaut, 1955, abrégé (I); Bertaut, 1956*b*, abrégé (II); Bertaut & Waser, 1957, abrégé (III)) au cas d'atomes égaux.

La méthode de Hauptman & Karle, valable pour les groupes $P1$ et $P\bar{1}$ est assez lourde et se prête difficilement à une généralisation à d'autres groupes d'espace. L'algèbre des facteurs de structure, par la technique de linéarisation de produits et puissances des facteurs de structure trigonométriques (Bertaut & Dulac, 1955), constitue un moyen par excellence pour trouver des relations entre facteurs de structure dans tout groupe.*

Nous rappelons dans un premier chapitre les résultats élémentaires de l'algèbre des facteurs de structure dont la compréhension est indispensable à la lecture des chapitres suivants. Dans un deuxième chapitre nous montrons que l'on peut obtenir des relations approchées entre facteurs de structure pourvu que l'on néglige des corrélations entre atomes différents.

Dans les chapitres suivants, on dérive des relations rigoureuses entre facteurs de structure. La méthode fait intervenir des moyennes (dans l'espace réciproque) de produits de facteurs de structure. Au chapitre III on retrouve sous une forme algébrique des résultats dont l'équivalent géométrique est la relation entre la densité électronique et les sections de Patterson–Harker (cf. Cochran, 1954). Dans le chapitre IV on aboutit à une expression générale et nouvelle, abrégée M_{22} (cf. IV–1)), valable dans tout groupe d'espace et dont la relation de Cochran (1954) est un cas particulier. De nombreux exemples illustrent les formules principales du mémoire (cf. (III–6); (IV–12) et (IV–24)). Toutefois, leur application à des cas concrets présuppose la connaissance des rudiments sur les opérations de symétrie (cf. le magistral exposé de Zachariasen, 1946) ainsi que la lecture préalable des références (I), (II) et (III) citées.

* La méthode d'approche de Cochran (1958) est géométrique; elle fournit les conditions de validité géométrique que nous ne reproduisons pas dans ce mémoire.

Nous avons relégué dans l'appendice III le cas de groupes de translation non primitifs et dans l'appendice IV celui d'atomes tous différents, ce dernier cas ne donnant lieu qu'à des relations approchées.

Rappel de définitions et de résultats

Soit $\mathbf{C}_s$ une opération de symétrie du groupe d'ordre n. On a

$$\mathbf{C}_s\mathbf{x} = \mathbf{A}_s\mathbf{x}+\mathbf{t}_s \tag{I–1}$$

où $\mathbf{A}_s$ est la composante dyadique, $\mathbf{t}_s$ la composante translative de $\mathbf{C}_s$ (Zachariasen, 1946). La transformée de Fourier de la distribution de points de masse unité, situés en $\mathbf{C}_s\mathbf{x}$ ($s = 1, \ldots, n$) (= facteur de structure trigonométrique) est

$$\begin{aligned}\xi(\mathbf{H}) &= \sum_{s=1}^{n} \exp\,(2\pi i\mathbf{H}\mathbf{C}_s\mathbf{x}) \\ &= \sum_{s=1}^{n} a_s(\mathbf{H}) \exp\,(2\pi i\mathbf{H}\mathbf{A}_s\mathbf{x})\end{aligned} \tag{I–2}$$

où

$$a_s(\mathbf{H}) = \exp\,(2\pi i\mathbf{H}\mathbf{t}_s)\,. \tag{I–3}$$

On a les relations de symétrie ((I), (II), (III))

$$\xi(\mathbf{H}) = \xi(\mathbf{H}\mathbf{A}_s)a_s(\mathbf{H}) \tag{I–4}$$

et la relation de linéarisation ((I), (III))

$$\xi(\mathbf{H})\xi(\mathbf{H}') = \sum_{s=1}^{n} a_s(\mathbf{H}')\xi(\mathbf{K}_s) \tag{I–5}$$

où

$$\mathbf{K}_s = \mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{A}_s\,. \tag{I–6}$$

En particulier, si l'on pose $\mathbf{H}' = -\mathbf{H}$, (5) devient

$$|\xi(\mathbf{H})|^2 = \sum_{s=1}^{n} a_s(\mathbf{H})\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s))\,. \tag{I–7}$$

Les $\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s))$ et les facteurs de structure usuels $F(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s))$ qui leur correspondent sont invariants, c'est à dire ne dépendent pas du choix de l'origine. On obtient toutes les réflexions invariantes réelles par cette seule relation.

Considérons d'abord le cas d'une réflexion ($\mathbf{H}$) générale. Les facteurs de structure du second membre de (7) ne sont pas nécessairement distincts et peuvent être liés par des relations de symétrie (cf. appendice I). Leur coefficient en valeur absolue sera appelé plus brièvement 'coefficient absolu' et noté γ_s. On écrira donc

$$|\xi(\mathbf{H})|^2 = \sum_s a_s(\mathbf{H})\gamma_s\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})) \qquad \text{(I–8)}$$

où la sommation est faite sur les $\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s}))$ distincts. γ_s peut prendre la valeur 1 ou 2. Dans les groupes ne contenant que des éléments de symétrie d'ordre 2 on a $\gamma_s = 1$. On a

$$\sum_s \gamma_s = n\,. \qquad \text{(I–9)}$$

On a toujours

$$\begin{aligned}\overline{\xi(\mathbf{H})} &= 0 \quad \text{si} \quad \mathbf{H} \neq 0\\ &= n \quad \text{si} \quad \mathbf{H} = 0\,.\end{aligned} \qquad \text{(I–10)}$$

Considérons une réflexion quelconque, générale ou spéciale. On peut alors mettre en évidence le terme non aléatoire dans (I–7) et écrire

$$|\xi(\mathbf{H})|^2 = p\xi(0)+\ldots\,. \qquad \text{(I–11)}$$

p est le poids statistique et $p = 0$ fournit une règle d'extinction (cf. (II)).

Notations

Pour la commodité de l'écriture nous utiliserons souvent le symbolisme de (I). La relation de linéarisation (5) sera écrite

$$\xi(\mathbf{H})\xi(\mathbf{H}') = \sum_{s=1}^{n} \xi(\mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{C_s})\,. \qquad \text{(I–12)}$$

Ici $\mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{C_s}$ n'est plus un vecteur, mais un opérateur et il est entendu que

$$\xi(\mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{C_s}) = \xi(\mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{A_s}) \exp(2\pi i\mathbf{H}'.\mathbf{t_s})\,. \qquad \text{(I–13)}$$

De même la relation de symétrie (4) s'écrira

$$\xi(\mathbf{H}) = \xi(\mathbf{HC_s})\,. \qquad \text{(I–14)}$$

Convention

On fera la convention que dans la sommation sur les opérations de symétrie, le premier opérateur, correspondant à $s = 1$, est l'identité $\mathbf{I}$ et, dans les groupes centrosymétriques, que l'opérateur correspondant à $s = 2$ est $\bar{\mathbf{I}}$. $\sum_s$ opère sur tous les s; $\sum_s'$ opère sur tous les s sauf $s = 1$.

Facteurs de structure normalisés

Les facteurs de structure normalisés sont écrits

$$E(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^{t} \varphi_j\xi_j(\mathbf{H}) \qquad \text{(I–15)}$$

où l'indice j caractérise l'atome de coordonnées x_j, y_j, z_j; j varie sur tous les atomes de l'unité asymétrique au nombre de t. Dans le cas d'atomes tous égaux que nous envisageons ici on a $N = \sum_{j=1}^{t} n_j$ atomes dans la maille. Pour une réflexion $(\mathbf{H})$ générale dans un groupe de translation primitif P on a

$$\varphi_j = \varphi = N^{-\frac{1}{2}}\,. \qquad \text{(I–16)}$$

Pour une réflexion spéciale de poids statistique p et dans un groupe de translation d'ordre τ on a (Bertaut, 1956*a*)

$$\varphi_j = (Np\,\tau)^{-\frac{1}{2}}\,. \qquad \text{(I–17)}$$

Dans ce qui suit nous écrirons toujours

$$E(\mathbf{H}) = \varphi \sum_{j=1}^{t} \xi_j(\mathbf{H}) \qquad \text{(I–18)}$$

quitte à signaler les modifications dans le cas de réflexions spéciales. On a en particulier

$$E(0) = N\varphi = N^{\frac{1}{2}}\,. \qquad \text{(I–19)}$$

C'est la valeur maximum de $E(\mathbf{H})$.

RELATIONS ENTRE FACTEURS DE STRUCTURE

Dans un premier stade nous linéarisons aussi loin que possible des produits de facteurs de structure. Dans un deuxième stade nous formons des moyennes en imposant certaines conditions aux vecteurs réciproques.

Linéarisation

Relations d'ordre 2. — On a

$$E(\mathbf{H})E(\mathbf{H}') = \varphi^2 \sum_{j=1}^{t} \xi_j(\mathbf{H})\xi_j(\mathbf{H}')+\varphi^2 \sum_{j\neq k}^{t} \xi_j(\mathbf{H})\xi_k(\mathbf{H}') \qquad \text{(II–1)}$$

d'où, compte tenu de (I–5) et (I–6):

$$E(\mathbf{H})E(\mathbf{H}') = \varphi \sum_{s=1}^{n} a_s'(\mathbf{H}')E(\mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{A_s}) + \varphi^2 \sum_{j\neq k}^{t} \xi_j(\mathbf{H})\xi_k(\mathbf{H}')\,. \qquad \text{(II–2)}$$

De même

$$|E(\mathbf{H})|^2 = 1+\varphi \sum_{s=2}^{n} a_s'(\overline{\mathbf{H}})E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})) + \varphi^2 \sum_{j\neq k}^{t} \xi_j(\mathbf{H})\xi_k(\overline{\mathbf{H}})\,. \qquad \text{(II–3)}$$

On a noté a_s' au lieu de a_s pour marquer que ces coefficients sont différents dans le cas de réflexions spéciales. On a

$$a_s' = a_s\sqrt{P_s} \qquad \text{(II–4)}$$

quand $E(\mathbf{H}+\mathbf{H}'\mathbf{A_s})$ ou $E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s}))$ ont le poids P_s.

Si l'on néglige les corrélations entre atomes différents, on obtient les relations approchées

$$E(\mathbf{H})E(\mathbf{H}') \approx \varphi \sum_s a_s'E(\mathbf{K_s}) \qquad \text{(II–5)}$$

$$E(\mathbf{H})^2-1 \approx \varphi \sum_s{}' a_s' E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s}))\,. \tag{II–6}$$

Des relations similaires ont été utilisées dans la méthode d'approche directe (Bertaut & Blum, 1956).

EXEMPLE. — Groupe $P2_12_12_1(D_2^4)$. De

$$|\xi(h, k, l)|^2 = \xi(000)+(-1)^{h+l}\xi(2h, 2k, 0) + (-1)^{h+k}\xi(0, 2k, 2l)+(-1)^{k+l}\xi(2h, 0, 2l) \tag{II–7}$$

on déduit

$$|E(h, k, l)|^2-1 = \varphi((-1)^{h+l}E(2h, 2k, 0)+(-1)^{h+k}E(0, 2k, 2l) + (-1)^{k+l}E(2h, 0, 2l))+\text{terme mixte}\,. \tag{II–8}$$

Relations d'ordre 3. — On a

$$E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) = S_j+S_{jk}+S_{jkl} \tag{II–9}$$

où les sommes

$$S_j = \varphi^3 \sum_j \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3}) \tag{II–10}$$

$$S_{jk} = \varphi^3 \sum_{j \neq k} (\xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})\xi_k(\mathbf{H_3})+\xi_j(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3})\xi_k(\mathbf{H_1}) + \xi_j(\mathbf{H_3})\xi_j(\mathbf{H_1})\xi_k(\mathbf{H_2})) \tag{II–11}$$

$$S_{jkl} = \varphi^3 \sum_{j,k,l} \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_k(\mathbf{H_2})\xi_l(\mathbf{H_3}) \tag{II–12}$$

dépendent respectivement d'un atome, de deux atomes et de trois atomes différents. La linéarisation de S_j (II–10) va donner lieu à une somme linéaire de facteurs de structure. Dans S_{jk} on linéarisera des produits tels que $\xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})$ selon (I–5), transformant ainsi les produits de trois facteurs de (II–11) en produits de deux facteurs, relatifs à deux atomes différents j et k. On éliminera ces produits en j, k grâce à (II–2). S_{jk} pourra donc s'exprimer comme une somme de produits de deux facteurs de structure et d'une somme linéaire de facteurs de structure de sorte que

$$E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) = \varphi^2 \sum_p A_p E(\mathbf{K_p})+\sum_{qr} B_{qr}E(\mathbf{K_q})E(\mathbf{K_r})+S_{jkl} \tag{II–13}$$

où A_p, B_{qr} sont des coefficients, $\mathbf{K_p}$, $\mathbf{K_q}$ et $\mathbf{K_r}$ des vecteurs que nous n'explicitons pas. Grâce à l'identité

$$\begin{aligned}\varphi^3 \sum_{j \neq k} \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})\xi_k(\mathbf{H_3}) &= \varphi^3 \sum_j \xi_j(\mathbf{H_3}) \sum_j \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2}) \\ &\quad -\varphi^3 \sum_j \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3}) \\ &= E(\mathbf{H_3})\varphi^2 \sum_j \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})-S_j\end{aligned} \tag{II–14}$$

on écrira la forme plus commode

$$\begin{aligned}E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) &= -2\varphi^3 \sum_j \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3}) \\ &\quad +\varphi^2(E(\mathbf{H_1}) \sum_j \xi_j(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3}) \\ &\quad +E(\mathbf{H_2}) \sum_j \xi_j(\mathbf{H_3})\xi_j(\mathbf{H_1}) \\ &\quad +E(\mathbf{H_3}) \sum_j \xi_j(\mathbf{H_1})\xi_j(\mathbf{H_2}))+S_{jkl}\,.\end{aligned} \tag{II–15}$$

Le nombre de termes dans le second membre de (II–15) croit considérablement avec l'ordre n du groupe. Quand $\mathbf{H_1}$, $\mathbf{H_2}$, $\mathbf{H_3}$ sont des réflexions générales, il y aura après linéarisation n^2 termes linéaires, $3n$ produits de deux termes plus le terme S_{jkl}. (Dans $P2_12_12_1$ par exemple on aura ainsi $16+12+1 = 29$ termes).

L'exemple le plus simple est fourni par $P1$ où l'on a

$$\xi(\mathbf{H})\xi(\mathbf{H'}) = \xi(\mathbf{H}+\mathbf{H'})\,. \tag{II–16}$$

De (II–15) on déduit alors

$$E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) = -2\varphi^2E(\mathbf{H_1}+\mathbf{H_2}+\mathbf{H_3})+\varphi(E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2}+\mathbf{H_3}) +E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}+\mathbf{H_1})+E(\mathbf{H_3})E(\mathbf{H_1}+\mathbf{H_2}))+S_{jkl}\,. \tag{II–17}$$

En particulier si $\mathbf{H_1}+\mathbf{H_2}+\mathbf{H_3} = 0$, (II–17) se réduit à

$$E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) = \varphi(|E(\mathbf{H_1})|^2+|E(\mathbf{H_2})|^2+|E(\mathbf{H_3})|^2-2)+S_{jkl}\,. \tag{II–18}$$

Relations d'ordre supérieur. — Si l'on traitait de la même façon un produit d'ordre 4 tel que (II–19), on pourrait tenir compte des corrélations entre deux atomes grâce à (II–2), des corrélations entre trois atomes différents grâce à (II–13) et écrire

$$\begin{aligned}E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})E(\mathbf{H_4}) &= \varphi^3 \sum_p A_pE(\mathbf{K_p})+\varphi^2 \sum_{qr} B_{qr}E(\mathbf{K_q})E(\mathbf{K_r}) \\ &\quad +\varphi \sum_{stu} C_{stu}E(\mathbf{K_s})E(\mathbf{K_t})E(\mathbf{K_u})+S_{jklm}\end{aligned} \tag{II–19}$$

où S_{jklm} est un terme analogue à (II–12), relatif à quatre atomes différents. D'une manière générale, un produit de m facteurs de structure pourra s'exprimer par une somme de produits de facteurs de structure d'ordres $m-1, m-2, \ldots, 1$, plus un terme mixte relatif à m atomes différents. En négligeant ce dernier terme, on obtient une relation approchée entre facteurs de structure. Pour obtenir des relations rigoureuses, nous allons éliminer le terme relatif aux atomes différents, soit en formant des moyennes qui l'annulent, soit en l'exprimant par des moyennes statistiques.

Formation de moyennes

Rappelons qu'il ne s'agit pas d'une méthode absolument nouvelle. Dans la statistique de facteurs de structure (Bertaut, 1955) on est amené à évaluer des moyennes d'un produit M de facteurs de structure trigonométriques tel que (III–1), produit que l'on peut linéariser selon

$$M = \xi^{p_1}(\mathbf{h}_1)\xi^{p_2}(\mathbf{h}_2)\dots\xi^{p_m}(\mathbf{h}_m)$$
$$= c_1\xi(\mathbf{H}_1)+c_2\xi(\mathbf{H}_2)+\dots c_q\xi(\mathbf{H}_q)+\dots . \quad \text{(III–1)}$$

Ici les c_q sont des coefficients dépendant du groupe et les composantes des vecteurs $\mathbf{H_q}$ sont des combinaisons linéaires des composantes des vecteurs $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \dots, \mathbf{h_m}$. Or, en vertu de (I–10) la moyenne sur les coordonnées de (III–1) ne peut être différente de zéro que si l'un des vecteurs $\mathbf{H_q}$ s'annulle. La condition

$$\mathbf{H_q} = 0 \quad \text{(III–2)}$$

impose une condition entre les composantes des vecteurs $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \dots, \mathbf{h_m}$. Il y aura autant de conditions différentes qu'il y aura des vecteurs $\mathbf{H_q}$ différents. Supposons qu'au lieu d'une moyenne sur les coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j avec des vecteurs fixes $\mathbf{h_k}$ $(k = 1, \dots, m)$, on évalue une moyenne sur les vecteurs réciproques $\mathbf{h_k}$ en maintenant les coordonnées fixes. Le résultat sera exactement le même si les vecteurs $\mathbf{h_k}$ $(k = 1, \dots, m)$ restent assujettis à la condition (III–2). Mais cette fois-ci nous pouvons aller plus loin et soumettre les vecteurs $\mathbf{h_k}$ à la nouvelle condition

$$\mathbf{H_q} = \text{vecteur constant} . \quad \text{(III–3)}$$

On obtiendra maintenant

$$\langle M\rangle = c_q\xi(\mathbf{H_q}) . \quad \text{(III–4)}$$

En sommant (III–4) sur toutes les positions atomiques $j = 1, \dots, t$, on fait apparaître au deuxième membre un facteur de structure $E(\mathbf{H_q})$.

Moyennes qui annulent le terme mixte

Effectuons dans (II–2) une moyenne sur tous les vecteurs $\mathbf{H}$ et $\mathbf{H}'$, compatibles avec la constance de $\mathbf{K_s}$ (I–6). On obtient ainsi

$$\varphi E(\mathbf{K_s}) = \langle E(\mathbf{H})E(\mathbf{H}')/a_s'(\mathbf{H}')\rangle . \quad \text{(III–5)}$$

De même, variant $\mathbf{H}$, tout en maintenant constant $\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$, dans (II–3), on obtient:

$$\varphi E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})) = \langle(|E(\mathbf{H})|^2-1)/a_s'(\overline{\mathbf{H}})\rangle \quad \text{(III–6)}$$

(III–5) est la généralisation évidente de la relation de Sayre (1952). Quant à (III–6), il n'est pas toujours possible d'isoler au premier membre un seul facteur de structure. Cette possibilité existe cependant quand le processus de moyenne fait intervenir un élément de symétrie translatif.

Exemples

1°. $P2_12_12_1$. On déduit de (II–8)

$$E(2H, 2K, 0) = (-1)^H\langle(-1)^l(E(H, K, l)^2-1)\rangle . \quad \text{(III–7)}$$

2°. Dans $P4/n$ on a

$$\varphi\sqrt{(2)}(E(2H, 2K, 0)(-1)^{H+K}+2E(H+K, K-H, 0))$$
$$= \langle(E^2(H, K, l)-1)\rangle \quad \text{(III–8)}$$

tandis que dans $P4_2/m$ on a séparément

$$\varphi\sqrt{(2)}E(2H, 2K, 0) = \langle(E^2(H, K, l)-1)\rangle \quad \text{(III–9)}$$

$$\varphi 2\sqrt{(2)}E(H+K, K-H, 0) = \langle(-1)^l(E^2(H, K, l)-1)\rangle . \quad \text{(III–10)}$$

Dans les exemples 1° et 2° H et K sont fixes, l est variable.

3°. *La relation de Bullough et Cruickshank* (1955) (III–12).

Soient $\pm(x, y, z;\ x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ les 4 points équivalents du groupe $P2_1/b$. On aura

$$E(h, k, l)^2-1$$
$$= E(2h, 2k, 2l)+(-1)^{k+l}2(E(0, 0, 2l)+E(2h, 2k, 0))$$
$$+ \text{terme mixte} . \quad \text{(III–11)}$$

Multiplions (III–11) par $E(H-2h, K-2k, L-2l)$ et évaluons la moyenne sur h, k et l. On obtient la relation suivante (III–12) qui est valable dans tout groupe centrosymétrique, car elle est liée à l'existence du terme $E(2h, 2k, 2l)$, c'est à dire à l'opération $\bar{\mathbf{I}}$.

$$\langle(E^2(h, k, l)-1)E(H-2h, K-2k, L-2l)\rangle$$
$$= \varphi^2E(H, K, L) . \quad \text{(III–12)}$$

Cette équation n'est pas strictement équivalente à l'équation de Sayre, puisque $E(h, k, l)^2-1$ n'est pas équivalent à $\varphi E(2h, 2k, 2l)$.

Multiplions (III–11) aussi par $(-1)^{k+l}E(H,K,L-2l)$ et formons à nouveau une moyenne sur les indices h, k et l. Le résultat sera $\sqrt{(2)}\varphi^2E(H, K, L)$. Mais cette fois-ci on a une équivalence stricte avec l'équation de Sayre, puisqu'on peut d'abord effectuer la moyenne sur h et k

$$\langle(-1)^{k+l}(E^2(h, k, l)-1)\rangle = \varphi\sqrt{(2)}E(0, 0, 2l) \quad \text{(III–13)}$$

et ensuite sur l selon la relation de Sayre.

4°. On pose dans (II–9) $\mathbf{H_1}+\mathbf{H_2}+\mathbf{H_3} = \mathbf{K}$, $\mathbf{K}$ étant un vecteur constant. La moyenne sur $\mathbf{H_1}$, $\mathbf{H_2}$ et $\mathbf{H_3}$ de (II–9) fournit dans tout groupe d'espace

$$\langle E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})\rangle = \varphi^2E(\mathbf{K})\ (= \langle S_j\rangle) . \quad \text{(III–14)}$$

Il est aisé de voir que cette relation (Simerska, 1956) résulte de la double application de l'équation de Sayre en posant $\mathbf{H_2} = \mathbf{K}-\mathbf{H}$ et $\mathbf{H_3} = \mathbf{H}-\mathbf{H_1}$ et en effectuant d'abord la moyenne sur le vecteur variable $\mathbf{H}$ et ensuite sur $\mathbf{H_1}$.

Elimination des termes mixtes

Etude de

$$\langle(|E(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})|^2-1)(|E(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})|^2-1)\rangle \equiv M_{22}\,. \quad \text{(IV–1)}$$

Compte tenu des conventions de l'introduction on a dans tout groupe

$$|E(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})|^2-1 = \varphi^2 \sum_{j_1=1}^{t} \sum_s{}' \gamma_s \xi_{j1}((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)) + \varphi^2 \sum_{j_1 \neq k_1} \xi_{j_1}(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})\xi_{k_1}(\overline{\mathbf{h}}_1+\overline{\mathbf{h}})\,. \quad \text{(IV–2)}$$

Nous écrivons la même relation avec un vecteur $\mathbf{h}_2+\mathbf{h}$ (avec une légère différence de notation du premier terme du second membre).

$$|E(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})|^2-1 = \varphi^2 \sum_{j_2=1}^{t} \sum_s{}' \gamma_s \xi_{j_2}((\overline{\mathbf{h}}_2+\overline{\mathbf{h}})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)) + \varphi^2 \sum_{j_2 \neq k_2} \xi_{j_2}(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})\xi_{k_2}(\overline{\mathbf{h}}_2+\overline{\mathbf{h}})\,. \quad \text{(IV–3)}$$

Ici $\mathbf{h}$ est un vecteur variable, $\mathbf{h}_1$ et $\mathbf{h}_2$ sont des vecteurs constants, liés par

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}_1-\mathbf{h}_2\,. \quad \text{(IV–4)}$$

Multiplions (IV–2) et (IV–3) membre à membre et évaluons la moyenne sur $\mathbf{h}$.

Groupes centrosymétriques

Examinons d'abord les termes mixtes. Posons

$$j_1 = k_2 = j;\;\; k_1 = j_2 = k\,. \quad \text{(IV–5)}$$

On a, $(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})$ et $(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})$ étant des réflexions générales

$$\langle\xi(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})\xi(\overline{\mathbf{h}}_2+\overline{\mathbf{h}})\rangle = \xi(\mathbf{h}_1-\mathbf{h}_2) = \xi(\mathbf{H})\,. \quad \text{(IV–6)}$$

Le produit des termes mixtes fournit donc une première contribution

$$\varphi^4 \sum_{j \neq k} \xi_j(\mathbf{H})\xi_k(\mathbf{H}) = \varphi^4 \left(\left|\sum_{j=1}^{t} \xi_j(\mathbf{H})\right|^2 - \sum_{j=1}^{t} |\xi_j(\mathbf{H})|^2\right)\cdot \quad \text{(IV–7)}$$

Comme on a

$$\xi(\mathbf{h}_2+\mathbf{h}) = \xi(\overline{\mathbf{h}}_2+\overline{\mathbf{h}}) \quad \text{(IV–8)}$$

posons aussi

$$j_1 = j_2 = j;\;\; k_1 = k_2 = k\,. \quad \text{(IV–9)}$$

On obtient encore (IV–7) ce qui finalement double le résultat.

La seule contribution non nulle des termes en s vient des facteurs $\xi((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ et $\xi((\overline{\mathbf{h}}_2+\overline{\mathbf{h}})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ avec le même s, c'est à dire correspondant à une même opération de symétrie. Il faut faire attention à ce que $\xi((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ et plus simplement $\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ peut avoir un poids statistique supérieur à l'unité. Nous noterons dorénavant par p_s le poids statistique de $\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$, $(\mathbf{h})$ étant une réflexion générale. On doit alors écrire (cf. appendice II)

$$\langle\xi((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))\,\xi((\overline{\mathbf{h}}_2+\overline{\mathbf{h}})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))\rangle = p_s\xi((\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))\,. \quad \text{(IV–10)}$$

Compte tenu de (IV–7) (à doubler) et de (IV–1) (IV–10), on a dans tout groupe centrosymétrique primitif

$$M_{22} \equiv \langle(E^2(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})-1)(E^2(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})-1)\rangle = 2\varphi^4\left(\left|\sum_{j=1}^{t}\xi_j(\mathbf{H})\right|^2 - \sum_{j=1}^{t}\xi_j(0)\right) + \varphi^4 \sum_{j=1}^{t}\sum_s{}'\gamma_s(\gamma_s p_s-2)\xi_j(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))\,. \quad \text{(IV–11)}$$

Cette relation contient au deuxième membre les facteurs de structure qui résultent de la linéarisation de $|\xi(\mathbf{H})|^2$ sauf ceux pour lesquels $p_s\gamma_s = 2$ (soit $p_s = 2$ et $\gamma_s = 1$, soit $p_s = 1$ et $\gamma_s = 2$). Au lieu de discuter 2 cas selon que $(\mathbf{H})$ est une réflexion générale ou spéciale, nous abordons tout de suite le cas le plus général où $\xi(\mathbf{H})$ a le poids statistique P. Notons par P_s le poids de $\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s))$. On a dans tout groupe centrosymétrique primitif

$$M_{22} = 2\varphi^2(PE^2(\mathbf{H})-1) + \varphi^3 \sum_s{}' \gamma_s(\gamma_s p_s-2)\sqrt{(P_s)}a_s(\overline{\mathbf{H}})E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s))\,. \quad \text{(IV–12)}$$

Cette formule* comprend comme cas particulier celui où $(\mathbf{H})$ est une réflexion générale; on a alors $P = 1$ et $P_s = p_s$. Il n'est pas nécessaire de traiter à part le cas où $(\mathbf{H})$ est une réflexion défendue, c'est à dire quand $\xi(\mathbf{H}) = 0$ tandis que $\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s)) \neq 0$. Dans ce cas (IV–7) se réduit à zéro. Mais (IV–12) reste toujours valable. On n'a qu'à y poser $E(\mathbf{H}) = 0$.

Malgré son aspect compliqué, (IV–12) est simple à manier, comme les exemples suivants le montrent

1°. $P\overline{1}$. $\sum_s{}'$ ne contient qu'un terme $\mathbf{A}_2 = \overline{\mathbf{I}}$. On a $P = p_s = \gamma_s = P_s = 1$ et

$$M_{22} = 2\varphi^2(E^2(\mathbf{H})-1)-\varphi^3E(2\mathbf{H})\,. \quad \text{(IV–13)}$$

C'est la relation de Cochran (1954).

2°. $P2_1/b$. $\sum_s{}'$ contient 3 termes. Les réflexions correspondantes sont (cf. (III–11)) $(2H, 2K, 2L)$, $(2H, 2K, 0)$ et $(0, 0, 2L)$. Les coefficients absolus sont $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = 1$; les poids correspondants sont $p_2 = 1$; $p_3 = p_4 = 2$. Quand $(\mathbf{H}) = (H, K, L)$, M_{22} se réduit encore à la relation de Cochran.

Remarque. Il est assez surprenant de constater que la relation de Cochran n'a pas de validité générale. En fait elle n'est valable que dans $P\overline{1}$ (No. 2 des *Tabl. Int.*), dans les 6 groupes isomorphes de $P2/m$ (No. 10 à 15) et dans $P\overline{3}$ (No. 147 et 148 où l'on a $p_s = 1$ pour tout s et $\gamma_2 = 1$; $\gamma_3 = \gamma_4 = 2$), soit dans

* $\sum_s{}'$ dans (IV–11) et (IV–12) peut contenir $\xi(0)$ dont on prendra le poids égal à 1. Comme $\sum_s{}'$ ne contient pas l'opérateur $\mathbf{C_s} = \mathbf{I}$, cette éventualité ne peut avoir lieu que si $\mathbf{H}$ est perpendiculaire au dyadique $\mathbf{I}-\mathbf{A_s}$.

Tableau 1

	$\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$	p_s	γ_s	$\gamma_s(p_s\gamma_s-2)$	$(H, K, 0)(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$	P_s	$a(\overline{\mathbf{h}})$
A_2	$2h, 2k, 2l$	1	1	-1	$2H, 2K, 0$	2	1
A_3	$0, 0, 2l$	4	1	2	$0, 0, 0$	1	$(-1)^{h+k}$
A_4	$2h, 2k, 0$	2	1	0	—	—	—
$A_{5,6}$	$h+k, k-h, 0$	2	2	4	$H+K, K-H, 0$	2	$(-1)^k$
$A_{7,8}$	$h+k, k-h, 2l$	1	2	0	—	—	—

9 groupes sur un total de 92 groupes centrosymétriques.

Dans tout autre groupe (même dans les groupes ne contenant que des éléments de symétrie d'ordre 2 tels que *Pmmm* et les groupes isomorphes No. 47–74) des termes supplémentaires apparaissent venant de ce que pour plusieurs facteurs de structure on a $p_s\gamma_s \neq 2$.

3°. Considérons l'exemple instructif de $P4/n$. (Les groupes isomorphes (No. 83–88 se traitent de la même façon). On a

$$\xi^2(h, k, l) = \xi(0)+\xi(2h, 2k, 2l)+(-1)^{h+k}(\xi(0, 0, 2l) +\xi(2h, 2k, 0))+2(-1)^k\xi(h+k, k-h, 0) +2(-1)^h\xi(h+k, k-h, 2l)\,. \quad \text{(IV–14)}$$

On dresse un tableau où figurent dans la première colonne les opérateurs $\mathbf{A_s}$, dans la deuxième colonne les composantes de $\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$, lues sur (IV–14), dans la troisième colonne les 'coefficients absolus' γ_s, lus sur (IV–14), dans la quatrième colonne les poids p_s, c'est à dire les coefficients de $\xi(0)$ que l'on déduit de (IV–14) en y remplaçant $(\mathbf{h}) = (h, k, l)$ par $\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$. Dans la cinquième colonne on inscrit la valeur de $\gamma_s(p_s\gamma_s-2)$. La signification des colonnes suivantes est expliquée plus loin.

(*a*) $(\mathbf{H}) = (H, K, L)$. On obtient, compte tenu de $P_s = p_s$ et de (IV–12) grâce au Tableau 1.

$$M_{22} = 2\varphi^2(E^2(H, K, L)-1) +\varphi^3(-E(2H, 2K, 2L)+4\,(-1)^{H+K}E(0, 0, 2L) +4\sqrt{(2)}(-1)^KE(H+K, K-H, 0))\,. \quad \text{(IV–15)}$$

(*b*) $(\mathbf{H}) = (H, K, 0)$. On a $P = 2$. Les réflexions $(H, K, 0)(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$ et leur poids P_s sont dans la 6^e^ et 7^e^ colonne du Tableau 1. Dans la dernière colonne on trouve les coefficients $a(\overline{\mathbf{h}})$ de la relation de linéarisation (IV–14). Il est inutile d'inscrire ces quantités quand $(p_s\gamma_s-2) = 0$. On a ici

$$M_{22} = 2\varphi^2(2E^2(H, K, P)-1+(-1)^{H+K}) +\varphi^3\sqrt{(2)}(-E(2H, 2K, 0) +4(-1)^KE(H+K, K-H, 0))\,. \quad \text{(IV–16)}$$

(*c*) $(\mathbf{H}) = (0, 0, L)$. On a $P = 4$. Opérant de même, on trouve

$$M_{22} = 2\varphi^2(4E^2(0, 0, 2L)+1)+2\varphi^3E(0, 0, 2L)\,. \quad \text{(IV–17)}$$

Détermination de réflexions invariantes.

Le problème est de savoir lesquelles des réflexions invariantes d'une relation de linéarisation (I–8) peuvent être déterminés à l'aide de M_{22} et de M_2 si nous abrégeons par M_2 les moyennes du type (III–6) $\langle(E^2(hkl)-1)/a_s'\rangle$. Dans l'exemple ci-dessus on voit que $E(0, 0, 2L)$ peut être déduit de (IV–17), mais aussi de

$$\langle(E^2(h, k, L)-1)(-1)^{h+k}\rangle = 2\varphi E(0, 0, 2L) \quad \text{(IV–18)}$$

de sorte que l'on dispose de deux formules indépendantes pour le calcul de $E(0, 0, 2L)$. $E(2H, 2K, 0)$ et $E(H+K, K-H, 0)$ figurent dans (IV–16) et dans (III–8), mais avec des coefficients différents de sorte qu'ils sont calculables. $E(2H, 2K, 2L)$ peut ensuite être déduit de (IV–15). Finalement tous les facteurs de structure de la relation de linéarisation (IV–14) peuvent être déterminés grâce à M_2 et M_{22} sauf $E(H+K, K-H, 2L)$ quand H et K sont de parité différente. (Quand H et K sont de même parité, il n'y a pas de problème, car alors $(H+K, K-H, 2L)$ est du type (pair, pair, pair)). Nous en déduisons qu'en général M_2 et M_{22} permettent de déterminer tous les facteurs de structure réels de (I–8) sauf ceux de poids $P = p_s = 1$ et de coefficient absolu $\gamma_s = 2$.

REMARQUE. Par contre les facteurs de structure $E(H)$ de poids $P = 2$ et de coefficient $\gamma_s = 1$ sont toujours calculables, car ce qui importe, n'est pas la valeur de $P\gamma_s$, mais celle de $p_s\gamma_s$. Illustrons ce point par l'exemple de $P2_1/b$ où nous avons déjà calculé $E(2H, 2K, 2L)$ (cf. (IV–13) et exemple 2°), en posant $(\mathbf{H}) = (H, K, 0)$. On a $P = 2$, mais le terme correspondant à $p_2 = \gamma_2 = 1$ subsiste et

$$M_{22} = \varphi^2(2E^2(H, K, 0)-1)-\sqrt{(2)}\varphi^3E(2H, 2K, 0)\,. \quad \text{(IV–19)}$$

Ajoutons encore que $E(2H, 2K, 0)$ peut aussi être déduit de

$$\langle(E^2(H, K, l)-1)\rangle_l = (-1)^K\sqrt{(2)}\varphi E(2H, 2K, 0)\,. \quad \text{(IV–20)}$$

On a des formules analogues pour déterminer $E(0, 0, 2L)$ dans ce groupe. Laquelle des deux relations, tirées de M_2 (III–6) ou de M_{22} est préférable, ne peut être décidé que par des méthodes statistiques que nous ne discuterons pas ici.

Groupes sans centre de symétrie

L'équation (IV–8) cesse d'être valable et la seule

Tableau 2

$(h,k,i,l)(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$	γ_s	p_s	$\sqrt{(p_s)}\gamma_s(p_s\gamma_s-1)$	$(0,0,0,L)(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$	P_s	$\sqrt{(P_s)}\gamma_s(p_s\gamma_s-1)$
$0,0,0,2l$	1	3	$2\sqrt{3}$	$0,0,0,2L$	3	$2\sqrt{3}$
$h-k,k-i,i-h,0$	1	2	$\sqrt{2}$	$0,0,0,0$	1	1
$h-k,k-i,i-h,2l$	1	1	0	—	—	—

contribution du 'terme mixte' est (IV–7). L'on obtient

$$M_{22} = \varphi^4\left(\left|\sum_{j=1}^{t}\xi_j(\mathbf{H})\right|^2 - \sum_{j=1}^{t}\xi_j(0)\right) + \varphi^4\sum_{j=1}^{t}\sum_s{}'\gamma_s(p_s\gamma_s-1)\xi_j(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))\,. \quad \text{(IV–21)}$$

Notons P le poids de $\xi(\mathbf{H})$ et P_s le poids de $\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s}))$. On aura dans tout groupe primitif sans centre de symétrie

$$M_{22} = \varphi^2(P|E(\mathbf{H})|^2-1) + \varphi^3\sum_s{}'\gamma_s(p_s\gamma_s-1)\sqrt{(P_s)}a(\overline{\mathbf{H}})E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s}))\,. \quad \text{(IV–22)}$$

Exemples. 1°. Groupe $P1$. Le dernier terme en $\sum_s{}'$ n'existe pas, car la seule opération de symétrie est $\mathbf{I}$ que $\sum_s{}'$ ne contient pas.

2°. Le terme $\sum_s{}'$ disparaît dans tous les groupes pour lesquels on a simultanément $p_s \equiv 1$ et $\gamma_s \equiv 1$, c'est à dire dans tous les groupes d'ordre 2 (Pm, $P2$ etc. cf. No. 3 à 9, *Tabl. Int.*) et dans les groupes ne contenant que des axes d'ordre 2 ($P2_\alpha 2_\alpha 2_\alpha$ avec $\alpha = 0$ ou 1, cf. No. 16 à 24). Dans ces $1+7+9 = 17$ groupes d'espace, l'équation (IV–23), prouvée par Hauptman & Karle (1955) pour $P1$ est valable, c'est à dire aucune détermination de phases par M_{22} n'est possible, quand $\mathbf{h}$ balaie tout l'espace réciproque.

$$M_{22} = \varphi^2(|E(\mathbf{H})|^2-1)\,. \quad \text{(IV–23)}$$

Remarque. Dans les groupes cités et dans beaucoup d'autres groupes sans centre de symétrie, il y a cependant des projections centrosymétriques. Dans $P2_12_12_1$ par exemple, les 3 projections selon $0x$, $0y$ et $0z$ sont centrosymétriques. Les sections correspondantes de l'espace réciproque sont $0, k, l$; $h, 0, l$ et $h, k, 0$. Aux facteurs de structure correspondants on doit alors appliquer la formule (IV–12) du cas centrosymétrique, le vecteur $\mathbf{h}$ ne balayant qu'une section de l'espace réciproque. On a ainsi dans $P2_12_12_1$

$$M_{22} = 2\varphi^2(E^2(H,K,0)-1) - \varphi^3E(2H,2K,0)(-1)^{H+L} \quad \text{(IV–24)}$$

où $\mathbf{h}$ dans M_{22} (IV–1) est un vecteur à deux composantes ($(\mathbf{h}) = (h, k, 0)$). Remarquons que les équations (IV–24) et (III–7) sont indépendantes.

3°. *Autres groupes sans centre de symétrie.* — Dans tout autre groupe il y a des termes pour lesquels $p_s\gamma_s \neq 1$. Nous discutons les cas de $P\overline{6}$ et de $P4mm$.

$P\overline{6}$. On a ici

$$|\xi(h,k,i,l)|^2 = \xi(0)+\xi(0,0,0,2l)+\xi(h-k,k-i,i-h,0) + \xi^*(h-k,k-i,i-h,0)+\xi(h-k,k-i,i-h,2l) + \xi^*(h-k,k-i,i-h,2l)\,. \quad \text{(IV–25)}$$

On dresse un tableau (2) comme dans le cas centrosymétrique dans lequel on rassemble toute l'information nécessaire pour l'application de (IV–22), c'est à dire $(h,k,i,l)(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$ (1e colonne), γ_s et p_s (2e et 3e colonne), $p_s^{\frac{1}{2}}\gamma_s(p_s\gamma_s-1)$ (4e colonne). Dans les colonnes suivantes on inscrit $(\mathbf{H})(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$, P_s et $P_s^{\frac{1}{2}}\gamma_s(p_s\gamma_s-1)$ quand $(\mathbf{H})$ est une réflexion spéciale. On établit ainsi les relations suivantes.

Pour $(\mathbf{H}) = (H,K,I,L)$; $P = 1$

$$M_{22} = \varphi^2(|E(H,K,I,L)|^2-1)+\varphi^3(2\sqrt{(3)}E(0,0,0,2L) + \sqrt{(2)}E(H-K,K-I,I-H,0) + \sqrt{(2)}E^*(H-K,K-I,I-H,0))\,. \quad \text{(IV–25)}$$

Pour $(\mathbf{H}) = (0,0,0,L)$; $P = 3$

$$M_{22} = \varphi^2(3E^2(0,0,0,L)-1) + \varphi^3(2\sqrt{(3)}E(0,0,0,2L)+E(0) = 3\varphi^2E^2(0,0,0,L)+2\sqrt{(3)}\varphi^3E(0,0,0,2L)\,. \quad \text{(IV–26)}$$

Pour $(\mathbf{H}) = (H,K,I,0)$; $P = 2$ (non explicité sur le tableau)

$$M_{22} = 2\varphi^2|E(H,K,I,0)|^2+\varphi^2 + \sqrt{(2)}\varphi^3(E(H-K,K-I,I-H,0) + E^*(H-K,K-I,I-H,0))\,. \quad \text{(IV–27)}$$

$P4mm$ (et groupes isomorphes No. 99–110). On a ici

$$|\xi(hkl)|^2 = \xi(0)+\xi(2h,2k,0)+s(\xi(0,2k,0) + \xi(2h,0,0))+st(\xi(h+k,h+k,0) + \xi(k-h,h-k,0))+2t\xi(h+k,k-h,0)\,. \quad \text{(IV–28)}$$

Les lettres s et t dans (IV–28) sont des facteurs de phases (explicitées dans les tables de linéarisation, cf. Bertaut & Dulac (1955)). Dans $P4mm$ on a $s = t = 1$. Les facteurs de structure $E(h,k,l)$ sont complexes, mais $E(h,k,0)$ est réel. On construit un tableau analogue au précédent. Nous ne donnons que les résultats. Quelque soit L on a pour $(\mathbf{H}) = (H,K,L)$

$$M_{22} = \varphi^2(|E(H,K,L)|^2-1) + \varphi^3(\sqrt{(2)}[E(0,2K,0)+E(2H,0,0) + E(H+K,H+K,0)+E(K-H,H-K,0)] + 2E(H+K,K-H,0))\,. \quad \text{(IV–29)}$$

De même, pour $(\mathbf{H}) = (H, 0, 0)$ (facteur de structure réel!) on a

$$M_{22} = 2\varphi^2 E^2(H, 0, 0) + \varphi^3 \sqrt{(2)}(E(2H, 0, 0) + 4E(H, H, 0)) \tag{IV-30}$$

et une relation analogue quand $(\mathbf{H}) = (0, K, 0)$.

Enfin pour $(\mathbf{H}) = (H+K, K-H, 0)$ on a

$$\begin{aligned} M_{22} = \varphi^2(&E^2(H+K, K-H, 0)-1) \\ &+\varphi^3(2[E(0, 2K-2H, 0)+E(2H+2K, 0, 0) \\ &+E(2H, 2H, 0)+E(2K, 2K, 0)] \\ &+2E(2K, 2\bar{H}, 0)) . \end{aligned} \tag{IV-31}$$

Dans (IV-28) à (IV-31) $\mathbf{h}$ balaie tout l'espace réciproque. La projection selon $0z$ étant centrosymétrique, on peut encore appliquer (IV-12) à la condition que $\mathbf{h}$ ne balaie que la section $(h, k, 0)$. On trouve alors

$$M_{22}(h, k, 0) = 2\varphi^2(E^2(H, K, 0)-1) - \varphi^3 E(2H, 2K, 0) \tag{IV-32}$$

et des relations analogues pour $E(H, 0, 0)$ resp. $E(0, K, 0)$.

Groupes de translation d'ordre τ

Les égalités des chapitres précédents ont été dérivées pour les groupes primitifs. Leur généralisation pour des groupes de translation d'ordre τ est facile. Cela a été illustré par l'exemple de M_{22} dans l'appendice III.

Cas d'atomes différents

Nous avons également illustré par l'exemple de M_{22} (appendice IV) le cas d'atomes différents. Il faut remarquer cependant que dans ce cas les relations obtenues n'ont qu'un caractère approché.

Conclusion

Le mécanisme de dérivation de relations entre facteurs de structure est considérablement simplifié par l'algèbre des facteurs de structure. Nous espérons que les exemples donnés dans ce mémoire permettront au lecteur d'utiliser à son profit des relations entre facteurs de structure dans tout groupe désiré. La valeur statistique des relations reste à discuter (cf. Klug, 1958).

APPENDICE I

Le coefficient absolu

Soit

$$|\xi(\mathbf{h})|^2 = \sum_{s=1}^{n} \xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)) . \tag{1}$$

Pour que l'on ait

$$\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)) = \xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_q)) \tag{2}$$

quelque soit $\mathbf{h}$ et avec $\mathbf{C}_s \neq \mathbf{C}_q$, il suffit que (cf. (I–14))

$$(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)\mathbf{C}_x = \mathbf{I}-\mathbf{C}_q . \tag{3}$$

Posant

$$\mathbf{C}_q = \mathbf{C} \tag{4}$$

on voit qu'une solution évidente de (3) est

$$\mathbf{C}_x = -\mathbf{C} = \bar{\mathbf{I}}\mathbf{C};\ \ \mathbf{C}_s = \mathbf{C}^{-1} . \tag{5}$$

Lorsque $\mathbf{C}$ et $\mathbf{C}^{-1}$, donc $\mathbf{C}_q$ et $\mathbf{C}_s$ coincident (éléments de symétrie d'ordre 2), le coefficient absolu γ_s de $\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ sera 1. Lorsque $\mathbf{C} \neq \mathbf{C}^{-1}$ et que $\bar{\mathbf{I}}$ fait partie des éléments de symétrie du groupe, l'équation (2) est certainement vérifiée. On a alors $\gamma_s = 2$. Cette condition est cependant trop restrictive. Il est simplement nécessaire que $\mathbf{C} \neq \mathbf{C}^{-1}$ et que l'existence de $\bar{\mathbf{I}}$ soit vraie 'en projection'. Cela est dû au fait que la partie dyadique de $\mathbf{I}-\mathbf{C}_s$ ne constitue pas un dyadique complet. Dans ces conditions on a $\gamma_s = 2$ même dans des groupes non centrosymétriques (cf. $P4mm$).

Exemples. $P3$. On a $\mathbf{A}_1 = \mathbf{I}$; $\mathbf{A}_2 = \mathbf{C}$; $\mathbf{A}_3 = \mathbf{C}^2 = \mathbf{C}^{-1}$ et

$$(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_2)) = (h-k, k-i, i-h, 0) = (\text{abrégé})(h', k', i', 0)$$
$$(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_3)) = (h-i, k-h, i-k, 0) = (\text{abrégé})(\bar{i}', \bar{h}', \bar{k}', 0)$$

On a les relations de symétrie

$$\xi(h', k', i', 0) = \xi(i', h', k', 0)$$

d'où

$$\begin{aligned} |\xi(h, k, i, l)|^2 &= \xi(0) + \xi(h-k, k-i, i-h, 0) \\ &\quad + \xi^*(h-k, k-i, i-h, 0) . \end{aligned}$$

L'élément $\bar{\mathbf{I}}$ n'existe pas, même pas en projection, donc ici $\gamma_s = 1$.

$P\bar{3}$. $\bar{\mathbf{I}}$ fait partie du groupe et l'on a avec les mêmes abréviations que sous $P3$

$$\xi(h', k', i, l) = \xi(\bar{i}', \bar{h}', \bar{k}', l)$$

et

$$\begin{aligned} \xi^2(h, k, i, l) &= \xi(0) + \xi(2h, 2k, 2i, 2l) \\ &\quad + 2\xi(h-k, k-i, i-h, 2l) + 2\xi(h-k, k-l, i-h, 0) . \end{aligned}$$

$P4mm$. $\bar{\mathbf{I}}$ ne fait pas partie du groupe, mais existe dans la projection $0xy$, perpendiculaire à l'axe $\mathbf{4}$ (plan du dyadique $(\mathbf{I}-\mathbf{4})$) cf. (IV–28).

APPENDICE II

Linéarisation et poids statistique

Soient $(\mathbf{h}')$ une réflexion générale de poids 1 et $(\mathbf{h}'')$ une réflexion spéciale de poids p. Il y aura n opérateurs distincts $\mathbf{h}'\mathbf{C}_q(q = 1, \ldots, n)$ tandis qu'il n'y aura que n/p opérateurs distincts $\mathbf{h}''\mathbf{C_s}(s = 1, \ldots, n/p)$. Les n/p opérations de symétrie $\mathbf{C_s}$ forment un groupe par rapport à l'opérateur $\mathbf{h}''\mathbf{C_s}$, c'est à dire $\mathbf{h}''\mathbf{C_r}\mathbf{C_t}$ appartient aux éléments de $\mathbf{h}''\mathbf{C_s}$. Cela reste encore vrai si $r = 1, \ldots, n$ et $t = 1, \ldots, n$. On a:

$$\xi(\mathbf{h}'') = p \sum_{s=1}^{n/p} \exp 2\pi i \mathbf{h}''\mathbf{C_s}.\mathbf{r} \tag{6}$$

$$\xi(\mathbf{h}')\xi(\mathbf{h}'') = p \sum_{s=1}^{n/p} \sum_{q=1}^{n} \exp 2\pi i(\mathbf{h}'+\mathbf{h}''\mathbf{C_s}\mathbf{C_q^{-1}})\mathbf{C_q}.\mathbf{r}\,. \tag{7}$$

Si l'on fixe q, s variant de 1 à n/p, $\mathbf{h}''\mathbf{C_s}\mathbf{C_q^{-1}}$ reproduira encore les opérateurs $\mathbf{h}''\mathbf{C_s}$, mais dans un autre ordre, d'où:

$$\xi(\mathbf{h}')\xi(\mathbf{h}'') = p \sum_{m=1}^{n/p} \xi(\mathbf{H_m}) \tag{8}$$

où $\mathbf{H}_m$ est l'opérateur

$$\mathbf{H_m} = \mathbf{h}'+\mathbf{h}''\mathbf{C_m} \quad (m = 1, \ldots, n/p)\,. \tag{9}$$

La même démonstration est valable si $\xi(\mathbf{h}')$ et $\xi(\mathbf{h}'')$ sont deux facteurs de structure de même poids p_s et de même espèce.

Exemple $\mathbf{h}' = \mathbf{h_1}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$; $\mathbf{h}'' = \mathbf{h_2}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s})$, $(\mathbf{h_1})$ et $(\mathbf{h_2})$ étant des réflexions générales. Dans ce cas $\xi(\mathbf{H_m})$ (8) a aussi le poids p_s (ou un poids supérieur).

APPENDICE III

Groupes de translation d'ordre τ

Nous avons montré antérieurement que l'ordre d'un groupe de translation T joue le même rôle que le poids statistique (Bertaut, 1956a). Si nous continuons à poser $\varphi = N^{-\frac{1}{2}}$ nous devons remplacer (I–18) par

$$E(\mathbf{h}) = (\varphi/\sqrt{\tau}) \sum_{j=1}^{t} \xi_{jT}(\mathbf{h}) \tag{10}$$

$(\mathbf{h})$ étant une réflexion générale. Ici ξ_T est le facteur trigonométrique du groupe de translation T. Il est commode d'employer toujours les facteurs $\xi(\mathbf{h})$ du groupe de translation primitif, liés à ξ_T par

$$\xi_T = \tau\xi\,. \tag{11}$$

On écrira donc

$$E(\mathbf{h}) = \varphi\sqrt{(\tau)} \sum_{j=1}^{t} \xi_j(\mathbf{h})\,. \tag{12}$$

Compte tenu de cette relation, il est facile de montrer que (IV–12) et (IV–22) restent valables à condition de remplacer M_{22} par M_{22}/τ. p_s, P et P_s continuent à être les poids statistiques des facteurs de structure respectifs $\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))$, $\xi(\mathbf{H})$ et $\xi(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))$ du *groupe P*. $E(\mathbf{H})$ et $E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A_s}))$ sont les facteurs de structure normalisés dans le *groupe de translation T*.

APPENDICE IV

Cas d'atomes différents

Si l'on note

$$E_q(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{t} \varphi_j^q \xi_j(\mathbf{h}) \tag{13}$$

et

$$z_q = \sum_{j=1}^{t} n_j \varphi_j^q \tag{14}$$

on trouve à la place de (IV–12)

$$M_{22} = 2(E_2(\mathbf{H})^2 - z_4) + \sum_s{}' \gamma_s(p_s\gamma_s - 2)E_4(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))\,. \tag{15}$$

En cherchant la meilleure approximation au sens des moindres carrés

$$E_q(\mathbf{h}) \approx K_q \sum_{j=1}^{t} \varphi_j \xi_j(\mathbf{h}) \tag{16}$$

on trouve qu'il faut poser

$$K_q = z_{q+1} \tag{17}$$

d'où dans le cas centrosymétrique

$$M_{22} \approx 2(Pz_3^2E(\mathbf{H})^2 - z_4) + \sum_s{}' \gamma_s(p_s\gamma_s - 2)(\sqrt{(P_s)}z_5E(\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))\,. \tag{18}$$

On a une relation analogue dans le cas sans centre de symétrie.

Références

BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.
BERTAUT, E. F. (1956*a*). *Acta Cryst.* **9**, 322.
BERTAUT, E. F. (1956*b*). *Acta Cryst.* **9**, 769.
BERTAUT, E. F. & BLUM, P. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 121.
BERTAUT, E. F. & DULAC, J. (1955). *Tables de linéarisation de produits et puissances de facteurs de structure.* Grenoble: Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier.
BERTAUT, E. F. & WASER, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 606.
BULLOUGH, R. K. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 29.
COCHRAN, W. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 581.
COCHRAN, W. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 579.
HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 355.
HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1957*a*). *Acta Cryst.* **10**, 267.
HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1957*b*). *Acta Cryst.* **10**, 515.
KLUG, A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 515.
SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.
SIMERSKÁ, M. (1956). *Czech. J. Phys.* **6**, 1.
ZACHARIASEN, W. H. (1946). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals.* New York: Wiley.