We have had a stimulating correspondence on this subject with Prof. A. J. C. Wilson and Dr E. R. Pike, University College, Cardiff, Wales.

References

BEARDEN, J. A. & SHAW, C. H. (1935). *Phys. Rev.* **48**, 18.
HOYT, A. (1932). *Phys. Rev.* **40**, 477.
LADELL, J., PARRISH, W. & TAYLOR, J. (1957). Am. Cryst. Assn. Pittsburgh Meeting, Paper No. 46, Nov. 8.
LADELL, J., PARRISH, W. & TAYLOR, J. (1959*a*). *Acta Cryst.* **12**, 253.
LADELL, J., PARRISH, W. & TAYLOR, J. (1959*b*). *Acta Cryst.* **12**, 561.
LANG, A. R. (1956). *J. Appl. Phys.* **27**, 485.
PARRATT, L. G. (1936). *Phys. Rev.* **50**, 1.
PARRISH, W. & WILSON, A. J. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 622.
PARRISH, W. & WILSON, A. J. C. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 2, 216.
PIKE, E. R. (1957). *J. Sci. Instrum.* **34**, 355.
PIKE, E. R. (1959). *Acta Cryst.* **12**. 87.
PIKE, E. R. & WILSON, A. J. C. (1959). *Brit. J. Appl. Phys.* **10**, 57.
WILSON, A. J. C. (1950). *J. Sci. Instrum.* **27**, 321.

Acta Cryst. (1959). **12**, 570

V. 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 possibility of writing the structure invariant $|E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)|\cos\alpha$ as a function of absolute values of structure factors is investigated in each space group. Hauptman & Karle's affirmative result (1957) in $P1$ may be extended to non-centrosymmetric space groups of order 2. In the present status of structure factor algebra it is not possible to generalize this result to further space groups.

Introduction

La méthode suivie et les notations sont celles du mémoire précédent (Bertaut, 1959), abrégé (IV). On étudie la relation entre le triple produit $E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)$ et la moyenne M_{222} (V–1) du texte.

Des relations générales sont données dans le cas de groupes sans centre (V–27) et avec centre de symétrie (V–32). Elles se réduisent aux relations données par Hauptman & Karle (1957*a*, *b*) dans les groupes $P1$ et $P\bar{1}$.

Etude du triple produit

$$M_{222} = \langle(|E(\mathbf{h}_1+\mathbf{h})|^2-1)(|E(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})|^2-1) \times (|E(\mathbf{h}_3+\mathbf{h})|^2-1)\rangle\,. \quad \text{(V–1)}$$

Groupes sans centre de symétrie

$P1$. Nous envisageons d'abord le groupe $P1$ où l'on a

$$|E(\mathbf{h}_1)|^2-1 = \varphi^2 \sum_{j_1 \neq k_1} \xi_{j_1}(\mathbf{h}_1)\xi_{k_1}(\bar{\mathbf{h}}_1)\,. \quad \text{(V–2)}$$

Ecrivons la même relation (V–2) avec un vecteur $\mathbf{h}_2$, puis avec un vecteur $\mathbf{h}_3$. Appelons les indices de sommation respectifs j_2, k_2 et j_3, k_3. Multipliant les trois relations membre à membre, on obtiendra des termes dépendant de 2, 3, 4, 5 et 6 atomes différents. Nous n'envisagerons que ceux des termes qui font apparaître les différences suivantes de vecteurs

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{h}_1-\mathbf{h}_2;\quad \mathbf{H}_2 = \mathbf{h}_2-\mathbf{h}_3;\quad \mathbf{H}_3 = \mathbf{h}_3-\mathbf{h}_1\,. \quad \text{(V–3)}$$

Entre les vecteurs $\mathbf{H}_j$ ($j = 1, 2, 3$) on a la relation suivante

$$\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_2+\mathbf{H}_3 = 0\,. \quad \text{(V–4)}$$

Les termes correspondants dépendent de trois atomes différents. On les obtient en posant d'abord

$$j_1 = k_2;\quad j_2 = k_3;\quad j_3 = k_1 \quad \text{(V–5)}$$

ce qui donne lieu à (cf. (II–12), (IV))

$$A = \varphi^6 \sum_{j_1 j_2 j_3} \xi_{j_1}(\mathbf{H}_1)\xi_{j_2}(\mathbf{H}_2)\xi_{j_3}(\mathbf{H}_3)\ (= \varphi^3 S_{jkl}) \quad \text{(V–6)}$$

et en posant ensuite

$$j_1 = k_3;\quad j_2 = k_1;\quad j_3 = k_2 \quad \text{(V–7)}$$

ce qui donne lieu au terme complexe conjugué A^* de (V–6). Tout autre terme dépendra en plus soit de sommes de vecteurs $\mathbf{h}_j$ ($j = 1, 2, 3$), soit des vecteurs $\mathbf{h}_j$ seuls. L'interêt de cette remarque réside en ce que les relations (V–3) à (V–7) subsistent si l'on remplace $\mathbf{h}_j$ ($j = 1, 2, 3$) par $\mathbf{h}_j+\mathbf{h}$ de sorte qu'en faisant une moyenne sur $\mathbf{h}$ et en maintenant fixes $\mathbf{h}_j$ ($j = 1,2,3$) tous les termes autres que A et A^* (V–6) disparaissent. On obtient donc finalement dans le groupe $P1$

$$M_{222} = A+A^* \quad \text{(V–8)}$$

où A est donné par (V–6), $\mathbf{H}_j$ par (V–3) et M_{222} par

(V–1). Ajoutons à (II–15) (IV) la relation complexe conjuguée. Eliminant les termes mixtes $A+A^*$ grâce à (V–8) on obtient la relation de Hauptman & Karle (1957)

$$2|E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)|\cos\alpha = 2\varphi(|E(\mathbf{H}_1)|^2 + |E(\mathbf{H}_2)|^2+|E(\mathbf{H}_3)|^2-2)+\varphi^{-3}M_{222}\,. \quad \text{(V–9)}$$

Ici α est l'angle de phase de l'invariant

$$E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)\,.$$

Autres groupes sans centre de symétrie

Considérons la relation (IV–2) (IV) et deux relations analogues écrites avec des vecteurs $\mathbf{h}_2+\mathbf{h}$, puis $\mathbf{h}_3+\mathbf{h}$. Notons les indices de sommation respectifs dans ces trois relations j_1, k_1, j_2, k_2 et j_3, k_3. La multiplication des termes en $\xi_{j_1}((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ de la première relation avec les termes mixtes en j_2, k_2 et j_3, k_3 de la deuxième et troisième relation fournira un produit Π_{123} qui contribue à M_{222}. On a

$$\Pi_{123} = \varphi^6 \sum_s{}' \sum_{j_1} \xi_{j_1}((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)) \times \sum_{j_2 \neq k_2} \xi_{j_2}(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})\xi_{k_2}(\bar{\mathbf{h}}_2+\bar{\mathbf{h}}) \sum_{j_3\neq k_3} \xi_{j_3}(\mathbf{h}_3+\mathbf{h})\xi_{k_3}(\bar{\mathbf{h}}_3+\bar{\mathbf{h}})\,. \quad \text{(V–10)}$$

Posons

$$j_2 = k_3 = j\,; \quad k_3 = j_2 = k\,. \quad \text{(V–11)}$$

On a

$$\xi_j(\mathbf{h}_2+\mathbf{h})\xi_j(\bar{\mathbf{h}}_3+\bar{\mathbf{h}}) = \xi_j(\mathbf{h}_2-\mathbf{h}_3) + \sum_s{}' \xi_j((\mathbf{h}_2+\mathbf{h}-(\mathbf{h}_3+\mathbf{h})\mathbf{C}_s)\,. \quad \text{(V–12)}$$

Dans Π_{123} cette expression se trouve multipliée par la quantité conjuguée, mais avec l'indice k. Dans le produit des termes en jk, nous ne gardons que la partie suivante

$$\sum_s{}' \sum_{j\neq k} \xi_j^*(\mathbf{h}_2+\mathbf{h}-(\mathbf{h}_3+\mathbf{h})\mathbf{C}_s)\xi_k(\mathbf{h}_2-\mathbf{h}_3) + \text{quantité conjuguée} \quad \text{(V–13)}$$

les autres termes ne contribuant pas à $\langle \Pi_{123}\rangle$. Posons alors $j_1 = j$ dans (V–10). La seule contribution ne dépendant plus des composantes de $\mathbf{h}$ vient des produits de facteurs (cf. premier membre de (V–14)) avec le même indice s, correspondant à la même opération de symétrie.

$$\langle \xi_j((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))\xi_j^*((\mathbf{h}_2+\mathbf{h}-(\mathbf{h}_3+\mathbf{h})\mathbf{C}_s)\rangle = p_s\xi_j(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s)\,. \quad \text{(V–14)}$$

Il faut noter ici que $\xi((\mathbf{h}_1+\mathbf{h})(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$ a le poids p_s (cf. appendice II (IV)). La moyenne de (V–10) se réduit finalement à

$$\langle \Pi_{123}\rangle = \varphi^6 \sum_{j\neq k}\sum_s{}' p_s\xi_j(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s)\xi_k(\mathbf{H}_2) + \text{quantité conjuguée}\,. \quad \text{(V–15)}$$

Ajoutons à (V–15) les permutations circulaires. Nous noterons

$$\langle \Pi_{123}+\Pi_{231}+\Pi_{312}\rangle = B+B^*\,. \quad \text{(V–16)}$$

On a donc finalement

$$M_{222} = A+A^*+B+B^* \quad \text{(V–17)}$$

et l'élimination de A (V–6) entre (V–17) et (II–15) (IV) fournira une relation intéressante entre $E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)$ et d'autres facteurs de structure.

Groupes à poids simple

Le nombre de groupes pour lesquels $p_s = 1$, *quelque soit* s, est assez considérable pour justifier une distinction entre groupes 'à poids simple' ($p_s \equiv 1$) et groupes 'à poids multiple'. En effet, parmi les 138 groupes d'espace sans centre de symétrie, il y a 81 groupes à poids simple. Nous donnons ici leur numéros d'ordre d'après les *Tables Internationales*: No. 1; 3 à 9; 16 à 24; 75 à 82; 89 à 98; 143 à 146; 149 à 161; 168 à 173; 177 à 186; 195 à 199; 207 à 214. Dans le cas de groupes à poids simple le calcul de B est simple aussi. On a en effet

$$\sum_s{}' \xi(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s) = \xi(\mathbf{H}_1)\xi(\mathbf{H}_3)-\xi(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3)\,. \quad \text{(V–18)}$$

Utilisant de plus les identités

$$\xi(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_2) = \xi^*(\mathbf{H}_3) \quad \text{(V–19)}$$

et

$$\sum_j a_j \sum_j b_j - \sum_j a_j b_j = \sum_{j\neq k} a_j b_k \quad \text{(V–20)}$$

on déduit de (V–15) et (V–16)

$$B_1 = \varphi^6\left\{\sum_{\mu=1}^{3}\left(\sum_{j=1}^{t}|\xi_j(\mathbf{H}_\mu)|^2 - \left|\sum_{j=1}^{t}\xi_j(\mathbf{H}_\mu)\right|^2\right) - 3\sum_{j=1}\xi_j(\mathbf{H}_1)\xi_j(\mathbf{H}_2)\xi_j(\mathbf{H}_3) + \left[\sum_{j=1}\xi_j(\mathbf{H}_1)\sum_{j=1}\xi_j(\mathbf{H}_2)\xi_j(\mathbf{H}_3)+\circlearrowleft\right]\right\} \quad \text{(V–21)}$$

où la flèche signifie 'permutation circulaire' et la notation B_1 'B quand $p_s = 1$'. L'élimination de $A+A^*$ entre (II–15) (IV) et (V–17) fournit alors

$$|E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)|\cos\alpha = \varphi+\varphi\sum_{\mu=1}^{3}(|E(\mathbf{H}_\mu)|^2-1)+\tfrac{1}{2}\varphi^{-3}M_{222} - \varphi^3\sum_j^t\sum_{\mu=1}^{3}(|\xi_j(\mathbf{H}_\mu)|^2-\xi_j(0)) + \tfrac{1}{2}\varphi^3\sum_j^t(\xi_j(\mathbf{H}_1)\xi_j(\mathbf{H}_2)\xi_j(\mathbf{H}_3) + \xi_j^*(\mathbf{H}_1)\xi_j^*(\mathbf{H}_2)\xi_j^*(\mathbf{H}_3)-2\xi_j(0))\,. \quad \text{(V–22)}$$

Dans le deuxième membre de (V–22) nous avons mis en évidence un terme non aléatoire $\varphi = N^{-\frac{1}{2}}$ qui représente l'espérance mathématique de

$$|E(\mathbf{H}_1)E(\mathbf{H}_2)E(\mathbf{H}_3)|\cos\alpha.$$

Du point de vue purement algébrique, tous les autres termes sont de l'ordre $\varphi^3 = N^{-3/2}$. En effet, $E = 0(\varphi)$; $|E|^2-1 = 0(\varphi^2)$; $E_j E_k = 0(\varphi^2)$; $M_{222} = 0(\varphi^6)$. *Il n'y a donc à priori aucune raison de préférer un ensemble de termes à un autre dans* (V–22). La détermination de $\cos\alpha$ dépendra donc en général d'un certain nombre de phases.

Nombre de phases inconnues

Nous démontrons d'abord le lemme suivant.

LEMME. 'Dans tout groupe d'espace (sans ou avec centre de symétrie) C (V–23) contient D (V–24) quand $\mathbf{H_1}+\mathbf{H_2}+\mathbf{H_3} = 0$.'

$$C \equiv \xi(\mathbf{H_1})\xi(\mathbf{H_2})\xi(\mathbf{H_3})-\xi(0) \qquad \text{(V–23)}$$

$$D \equiv \sum_{\mu=1}^{3}(|\xi(\mathbf{H}_\mu)|^2-\xi(0)) \,. \qquad \text{(V–24)}$$

En effet, la linéarisation de $\xi(\mathbf{H_1})\xi(\mathbf{H_2})$ contient certainement $\xi(\mathbf{H_1}+\mathbf{H_2}) = \xi^*(\mathbf{H_3})$. Donc C contient $|\xi(\mathbf{H_3})|^2-\xi(0)$. On raisonne de même en permutant les indices 1, 2, 3 ce qui complète la démonstration. Une démonstration purement algébrique est donnée dans l'appendice I. La linéarisation de C (V–23) donne lieu à n^2-1, celle de D (V–24) à $3(n-1)$ facteurs de structure. Or (V–22) contient la combinaison $\frac{1}{2}(C+C^*)-D$, de sorte que les $3(n-1)$ facteurs de structure invariants réels, provenant de D se compensent exactement avec ceux de même nature, contenus dans $\frac{1}{2}(C+C^*)$. On aura donc au deuxième membre de (V–22) $m = n^2-1-3(n-1) = (n-1)(n-2)$ facteurs de structure différents $E(L_\nu)$ ($\nu = 1, \ldots, m$) pour lesquels on doit préalablement déterminer les quantités invariantes $\cos\beta_\nu$ (β_ν = angle de phase de $E(L_\nu)$) si l'on veut calculer $\cos\alpha$. On en déduit la conclusion suivante. Ce n'est que *dans les groupes d'ordre* 1 (cas trivial $P1$ déjà étudié, cf. (V–9)) *et d'ordre* 2 *sans centre de symétrie* où $m = 0$ que $|E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})|\cos\alpha$ *peut être déterminée par la seule connaissance des modules de facteurs de structure*; c'est à dire (V–22) se réduit alors strictement à (V–9). Dans les groupes à poids simple et d'ordre supérieur à 2, m valeurs $\cos\beta_\nu$ interviennent de plus.

EXEMPLE. $P222$; $n = 4$; $m = (n-1)(n-2) = 6$. On a

$$\begin{aligned}
|E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})|\cos\alpha \\
&= \varphi+\varphi(|E(\mathbf{H_1}|)^2+|E(\mathbf{H_2})|^2+|E(\mathbf{H_3})|^2-3) \\
&\quad +\tfrac{1}{2}\varphi^{-3}M_{222}+\tfrac{1}{2}\varphi^2[E(2H_1, 2K_1, 2L_2) \\
&\quad +E(2H_1, 2K_2, 2L_1)+E(2H_2, 2K_1, 2L_1) \\
&\quad +E(2H_2, 2K_2, 2L_1)+E(2H_2, 2K_1, 2L_2) \\
&\quad +E(2H_1, 2K_2, 2L_2)+\text{quantité conjuguée}]\,. \qquad \text{(V–25)}
\end{aligned}$$

La quantité du dernier crochet provient (cf. appendice I) de

$$\tfrac{1}{2}(C+C^*)-D = \tfrac{1}{2}\sum_{q\neq s}{}'\sum{}'\,\xi(\mathbf{H_1}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s})+\mathbf{H_2}(\mathbf{I}-\mathbf{C_q})) + \text{quantité conjugée}\,. \qquad \text{(V–26)}$$

Les 6 phases inconnues du deuxième membre ne peuvent être déduites ni de M_{22} ni de M_2 (IV).

Cas général. Groupes à poids multiple.

Nous avons relégué dans l'appendice II le calcul de B (V–16). On trouve alors par élimination de A entre (V–17) et (II–15) (IV)

$$\begin{aligned}
|E(\mathbf{H_1})&E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})|\cos\alpha \\
&= \varphi+\varphi\sum_{\mu=1}^{3}(|E(\mathbf{H}_\mu)|^2-1)+\tfrac{1}{2}\varphi^{-3}M_{222} \\
&\quad +\tfrac{1}{2}\varphi^3\sum_j\sum_{q\neq s}{}'\sum{}'\,(p(C_s)+p(C_q^{-1})+p(C_qC_s^{-1})-2) \\
&\quad \times[\xi_j(\mathbf{H_1}(\mathbf{I}-\mathbf{C_q})+\mathbf{H_2}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s})) \\
&\quad +\xi_j^*(\mathbf{H_1}(\mathbf{I}-\mathbf{C_q})+\mathbf{H_2}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))] \\
&\quad +2\varphi^3\sum_s{}'\sum_j\sum_\mu^3(p_s-1)\,\xi_j(\mathbf{H}_\mu(\mathbf{C_s}-\mathbf{I})) \\
&\quad -\tfrac{1}{2}\varphi^2\sum_s{}'\sum_j(p_s-1)[E(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3C_s}+\mathbf{H_1}) \\
&\quad +E^*(\mathbf{H_2})\xi_j^*(\mathbf{H_3C_s}+\mathbf{H_1})+\circlearrowleft]\,. \qquad \text{(V–27)}
\end{aligned}$$

On a posé ici $p(C_s)$ au lieu de p_s. Soit n' le nombre de facteurs de structure $\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C_s}))$ dont le poids $p(C_s)$ est supérieur à 1. Aux $m = (n-1)(n-2)$ facteurs phases inconnues de la discussion précédente, il faut alors ajouter encore $3n'$ facteurs de structure invariants et $3n'$ produits de facteurs de structure (cf. les derniers termes de (V–27)).

EXEMPLE. Pmm. On a $n = 4$ et $n' = 2$. On a $m+3n' = 12$ facteurs de structure et $3n' = 6$ produits de facteurs de structure au second membre de (V–27). On trouve (cf. appendice II)

$$\begin{aligned}
|E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})|\cos\alpha &= \varphi+\varphi\sum_\mu^3(|E(\mathbf{H}_\mu)|^2-1) \\
&\quad +\tfrac{1}{2}\varphi^{-3}M_{222}+3\varphi^2(E(2H_1, 2K_2, 0)+E(2H_2, 2K_3, 0) \\
&\quad +E(2H_3, 2K_1, 0)+E(2H_1, 2K_3, 0)+E(2H_2, 2K_1, 0) \\
&\quad +E(2H_3, 2K_2, 0))+2\sqrt{(2)}\varphi^2\sum_\mu^3(E(2H_\mu, 0, 0) \\
&\quad +E(0, 2K_\mu, 0)-\tfrac{1}{2}\varphi[E(H_1)E(H_3-H_2, \overline{K}_1, \overline{L}_1) \\
&\quad +E(H_1)E(\overline{H}_1, K_3-K_2, \overline{L}_1) \\
&\quad +E(H_2)E(H_1-H_3, \overline{K}_2, \overline{L}_2)+E(H_2)E(\overline{H}_2, K_1-K_3, \overline{L}_2) \\
&\quad +E(H_3)E(H_2-H_1, \overline{K}_3, \overline{L}_3)+E(H_3)E(\overline{H}_3, K_2-K_1, \overline{L}_3) \\
&\quad +\text{quantité conjuguée}]\,. \qquad \text{(V–28)}
\end{aligned}$$

Les quantités réelles

$$E(2H_\alpha, 2K_\beta, 0),\quad E(2H_\mu, 0, 0),\quad E(0, 2K_\mu, 0)$$

du second membre de (V–28) peuvent être exprimées par des moyennes statistiques M_{22} ou M_2 (IV). *Mais on ne voit pas de moyen simple d'exprimer les produits de facteurs de structure en fonction de moyennes statistiques.*

Groupes centrosymétriques

On a dans tout groupe centrosymétrique

$$M_{222} = 8A+4B \qquad \text{(V–29)}$$

où A et B sont données par (V–6) et appendice II (relation 12) respectivement. Le facteur 8 dans (V–29) vient de ce qu'en dehors de (V–5) et (V–7) on doit aussi envisager les 6 solutions suivantes

$$(j_1 = j_2, k_1 = k_3, k_2 = j_3); \ (j_1 = j_2, k_1 = j_3, k_2 = k_3);$$
$$(j_2 = j_3, k_1 = k_3, j_1 = k_2); \ (j_2 = j_3, k_1 = k_2, j_1 = k_3);$$
$$(j_3 = j_1, k_2 = k_1, j_2 = k_3); \ (j_3 = j_1, k_2 = k_3, j_2 = k_1). \qquad \text{(V–30)}$$

Le facteur 4 dans (V–29) vient de ce que dans (V–15) le premier terme et la quantité conjuguée sont égales (cela fournit un facteur 2) et qu'ensuite on a en plus de la relation (V–11) aussi la possibilité suivante

$$j_2 = j_3 = j; \ \ k_2 = k_3 = k \qquad \text{(V–31)}$$

ce qui double encore le résultat. L'élimination de A entre (V–29) et (II–15) (IV) donne lieu à la relation suivante, valable dans tout groupe centrosymétrique primitif

$$\begin{aligned} E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) = {} & \varphi+\varphi\sum_{\mu}^{3}(E^2(\mathbf{H}_\mu)-1)+\tfrac{1}{8}\varphi^{-3}M_{222} \\ & +\tfrac{1}{2}\varphi^3\sum_j\sum_{s\neq q}{}'\sum{}'\,\xi_j(\mathbf{H_1(I-C_q)+H_2(I-C_s)})(p(C_s) \\ & +p(C_q^{-1})+p(C_qC_s^{-1})-4) \\ & +\varphi^3\sum_\mu\sum_j\sum_s{}'\,(p_s-2)\,\xi_j(\mathbf{H}_\mu(\mathbf{I-C_s})) \\ & -\tfrac{1}{2}\varphi^2\sum_j\sum_s{}'\,(p_s-2)[E(\mathbf{H_2})\xi_j(\mathbf{H_3C_s+H_1})+\circlearrowleft]\,. \end{aligned} \qquad \text{(V–32)}$$

Soit n l'ordre du groupe et n' le nombre de poids p_s différents de 2. On aura comme dans le cas de groupes à poids multiple $(n-1)(n-2)+3n'$ facteurs de structure et $3n'$ produits de facteurs de structure de phases inconnues au second membre de (V–32).

Exemple. 1° $P\bar{1}$. $n = 2$, $n' = 1$. Il y a 3 produits et 3 facteurs de structure. (V–32) se réduit à

$$\begin{aligned} & E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3}) \\ & = \varphi+\varphi\sum_{\mu}^{3}(E^2(\mathbf{H}_\mu)-1)+\tfrac{1}{8}\varphi^{-3}M_{222} \\ & \quad -\varphi^2\sum_{\mu}^{3}E(2\mathbf{H}_\mu)+\tfrac{1}{2}\varphi[E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2-H_3})+\circlearrowleft] \end{aligned} \qquad \text{(V–33)}$$

expression, déjà donnée par Hauptman & Karle (1957).

2°. $P2/m$. $n = 4$, $n' = 1$. On obtient une expression identique à la précédente, mais il y a $(n-1)(n-2)$ facteurs de structure de plus, soit

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2}\varphi^2(&E(2H_1, 2K_1, 2L_2)+E(2H_1, 2K_1, 2L_3) \\ & +E(2H_2, 2K_2, 2L_1)+E(2H_3, 2K_3, 2L_1) \\ & +E(2H_3, 2K_3, 2L_2)+E(2H_2, 2K_2, 2L_3)) \end{aligned} \qquad \text{(V–34)}$$

à ajouter au second membre de (V–33). Si dans (V–32), (V–33) et (V–34) on peut remplacer les facteurs de structure invariants par M_{22} ou M_2 (IV), *il ne semble pas y avoir de moyen simple d'exprimer les produits invariants tels que* $E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2-H_3}) = E(\mathbf{H_2+H_3})E(\mathbf{H_2-H_3})$ *en fonction des seuls modules de facteurs de structure.* (Exemple: Si $(\mathbf{H_1}) = (1, 0, 1)$; $(\mathbf{H_2}) = (0, 1, \bar{1})$; $(\mathbf{H_3}) = (\bar{1}, \bar{1}, 0)$, aucun des facteurs de structure $E(\mathbf{H_j\pm H_k})$ n'est invariant, mais le produit $E(\mathbf{H_j+H_k})E(\mathbf{H_j-H_k})$ l'est toujours).

Conclusion

Ce n'est que dans les groupes sans centre de symétrie d'ordre 1 et 2 que $|E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})|\cos\alpha$ est déterminé par la connaissance des modules de facteurs de structure.

Dans les groupes sans centre de symétrie à poids simple et d'ordre n, la connaissance préalable de $m = (n-1)(n-2)$ valeurs $\cos\beta_\nu$ $(\nu = 1, \ldots, m)$ est requise. Ici les β_ν sont les phases de certains facteurs de structure invariants. Les $\cos\beta_\nu$ ne peuvent être déterminés par des procédés algébriques simples.

Dans les groupes sans centre de symétrie à poids multiple et dans les groupes avec centre de symétrie, on rencontre de plus des produits invariants de facteurs de structure. Les phases de ces produits ne semblent pas être calculables par des procédés algébriques simples. En conclusion, dans la recherche de relations exactes entre $|E(\mathbf{H_1})E(\mathbf{H_2})E(\mathbf{H_3})|\cos\alpha$ et les valeurs absolues de facteurs de structure, on se heurte à des difficultés algébriques, à présent non résolues.

APPENDICE I

Démontrer que C (V–23) contient D (V–24).

Envisageons

$$\xi(\mathbf{H_3})\xi(\mathbf{H_1}) = \sum_{s=1}^{n}\xi(\mathbf{H_3+H_1C_s})\,. \qquad (1)$$

Multiplions par $\xi(\mathbf{H_2})$, linéarisons à nouveau et posons $\mathbf{H_3} = \overline{\mathbf{H}}_1+\overline{\mathbf{H}}_2$ pour obtenir

$$\xi(\mathbf{H_1})\xi(\mathbf{H_2})\xi(\mathbf{H_3}) = \sum_{s=1}^{n}\sum_{r=1}^{n}\xi(\mathbf{H_1(C_s-I)+H_2(C_r-I)})\,. \qquad (2)$$

1°. Posons $s = 1$ et sommons sur r. On a

$$\sum_{r=1}^{n}\xi(\mathbf{H_2(C_r-I)}) = |\xi(\mathbf{H_2})|^2\,. \qquad (3)$$

2°. Posons dans (2) $r = 1$ et sommons sur s. On obtient de la même façon $|\xi(\mathbf{H_1})|^2$.

3°. Posons $r = s$ et sommons à nouveau. On retrouve les termes de $|\xi(\mathbf{H_3})|^2$. On a finalement

$$\begin{aligned} C-D & = \xi(\mathbf{H_1})\xi(\mathbf{H_2})\xi(\mathbf{H_3})-\xi(0)-\sum_\mu(|\xi(\mathbf{H}_\mu)|^2-\xi(0)) \\ & = \sum_{r\neq s}{}'\sum{}'\,\xi(\mathbf{H_1(C_s-I)+H_2(C_r-I)}) \\ & = \sum_{r\neq s}{}'\sum{}'\,\xi(\mathbf{H_1(A_s-I)+H_2(A_r-I)})a_s(\mathbf{H_1})a_r(\mathbf{H_2})\,. \end{aligned} \qquad (4)$$

APPENDICE II

Evaluation de B

Avec des transformations évidentes (cf. (V–19) et (V–20)), on peut écrire

$$B = \varphi^5[E(\mathbf{H}_2) \sum_s{}' \sum_j p_s \xi_j(\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1)+\circlearrowleft]$$
$$+\varphi^6 \sum_\mu^3 \sum_j |\xi_j(\mathbf{H}_\mu)|^2$$
$$-\varphi^6 \sum_s{}' \sum_j p_s[\xi_j(\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1)\xi_j(\mathbf{H}_2)+\circlearrowleft] \,. \quad (5)$$

On notera

$$\sum_1 \equiv \sum_{s_1} p_{s_1}\xi(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s)\xi(\mathbf{H}_2)$$
$$= \sum_{s_1}\sum_{q_1} p_{s_1}\xi(\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_{s_1}+\mathbf{H}_2\mathbf{C}_{q_1}) \,. \quad (6)$$

De même, les permutations indiquées par la flèche du dernier terme de (5) sont notées

$$\sum_2 \equiv \sum_{s_2, q_2} p_{s_2}\xi(\mathbf{H}_2+\mathbf{H}_1\mathbf{C}_{s_2}+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_{q_2})$$
$$\sum \equiv \sum_{s,q} p_s\xi(\mathbf{H}_3+\mathbf{H}_2\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1\mathbf{C}_q) \,. \quad (7)$$

Les sommes $\sum_1$, $\sum_2$ et $\sum$ contiennent les mêmes facteurs de structure que la linéarisation de

$$\xi(\mathbf{H}_1)\xi(\mathbf{H}_2)\xi(\mathbf{H}_3),$$

mais avec des coefficients différents. On doit donc avoir des relations de symétrie (cf. (I–14) (IV)), d'où

$$\mathbf{H}_1+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_{s_1}+\mathbf{H}_2\mathbf{C}_{q_1} = (\mathbf{H}_3+\mathbf{H}_2\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1\mathbf{C}_q)\mathbf{C}_x$$
$$\mathbf{H}_2+\mathbf{H}_1\mathbf{C}_{s_2}+\mathbf{H}_3\mathbf{C}_{q_2} = (\mathbf{H}_3+\mathbf{H}_2\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1\mathbf{C}_q)\mathbf{C}_y \,. \quad (8)$$

En comparant les coefficients des $\mathbf{H}_\mu$, on trouve les solutions

$$\mathbf{C}_{s_1} = \mathbf{C}_x = \mathbf{C}_q^{-1}; \quad \mathbf{C}_{q_1} = \mathbf{C}_s\mathbf{C}_q^{-1}$$
$$\mathbf{C}_{q_2} = \mathbf{C}_y = \mathbf{C}_s; \quad \mathbf{C}_{s_2} = \mathbf{C}_q\mathbf{C}_s^{-1} \,. \quad (9)$$

Ce qui nous intéresse surtout, c'est la correspondance entre s_1, s_2 et s et q. Pour plus de clarté, on écrira $p(\mathbf{C}_s)$ au lieu de p_s, en rappelant que $p(\mathbf{C}_s)$ est le poids statistique de $\xi(\mathbf{h}(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s))$, $(\mathbf{h})$ étant une réflexion générale. On déduit de (9)

$$p_{s_1} = p(\mathbf{C}_q^{-1}); \quad p_{s_2} = p(\mathbf{C}_q\mathbf{C}_s^{-1}) \,. \quad (10)$$

On a donc finalement

$$\sum_1+\sum_2+\sum = \sum_s\sum_q (p(\mathbf{C}_s)+p(\mathbf{C}_q^{-1})$$
$$+p(\mathbf{C}_q\mathbf{C}_s^{-1}))\xi(\mathbf{H}_3+\mathbf{H}_2\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1\mathbf{C}_q) \,. \quad (11)$$

Posant $\mathbf{H}_3 = \overline{\mathbf{H}}_1+\overline{\mathbf{H}}_2$, on opère ensuite comme dans l'appendice I. Faisons $s = 1$ et varions q dans (11). On obtient

$$\sum_q (2p(\mathbf{C}_q)+1)\xi(\mathbf{H}_1(\mathbf{C}_q-\mathbf{I}))$$

qui contient les mêmes termes que la linéarisation de $|\xi(\mathbf{H}_1)|^2$, mais avec des coefficients $2p(\mathbf{C}_q)+1$. Opérant comme sous 2° et 3°, appendice I, on obtient des termes analogues en $\mathbf{H}_2$ et $\mathbf{H}_3$. On les réunit avec les termes $|\xi(\mathbf{H}_\mu)|^2$ de (5) de sorte que finalement

$$B = \varphi^5[(E(\mathbf{H}_2) \sum_s{}' \sum_j p_s\xi_j(\mathbf{H}_3\mathbf{C}_s+\mathbf{H}_1)+\circlearrowleft]$$
$$-\varphi^6 \sum_{q\neq s}{}' \sum_j (p(\mathbf{C}_s)+p(\mathbf{C}_q^{-1})+p(\mathbf{C}_q\mathbf{C}_s^{-1})$$
$$\times\xi(\mathbf{H}_1(\mathbf{C}_q-\mathbf{I})+\mathbf{H}_2(\mathbf{C}_s-\mathbf{I}))$$
$$-2\varphi^6 \sum_s{}' \sum_\mu^3 \sum_j p_s\xi_j(\mathbf{H}_\mu(\mathbf{I}-\mathbf{C}_s)) \,. \quad (12)$$

Exemple. *Pmm.* Les éléments (dyadiques) $\mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3, \mathbf{A}_4$ sont d'ordre 2 (car $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}$). On a $\mathbf{A}_2\mathbf{A}_3 = \mathbf{A}_4$ (cf. tableau) et d'une façon générale, le produit de 2 opérations engendre la troisième, de sorte que $p(\mathbf{C}_s)+p(\mathbf{C}_q^{-1})+p(\mathbf{C}_q\mathbf{C}_s^{-1}) = p_2+p_3+p_4 = 1+2+2 = 5$.

Connaissant $\mathbf{HA}_s$, il est facile de calculer les $(n-1)(n-2)$ quantités $\mathbf{H}_1(\mathbf{I}-\mathbf{A}_q)+\mathbf{H}_2(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s)$ (avec $s \neq q$; $q = 2, 3, 4$; $s = 2, 3, 4$).

Tableau

	H	K	L	$\mathbf{H}(\mathbf{I}-\mathbf{A}_s)$	p_s
$\mathbf{HA}_2$	−	−	+	$2H, 2K, 0$	1
$\mathbf{HA}_3$	−	+	+	$2H, 0, 0$	2
$\mathbf{HA}_4$	+	−	+	$0, 2K, 0$	2

Références

Bertaut, E. F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 541.
Hauptman, H. & Karle, J. (1957*a*). *Acta Cryst.* **10**, 267.
Hauptman, H. & Karle, J. (1957*b*). *Acta Cryst.* **10**, 515.