

(Herzberg, 1945). Therefore, the N-H bonds in the ligands are not largely affected by the bifurcated hydrogen bond. This is reasonable, since the interaction due to the bifurcated hydrogen bond is generally quite small in comparison with the usual hydrogen bond. However, more precise infra-red study using a single crystal would be of great value in revealing the detailed nature of the interaction.

References

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- HERZBERG, G. (1945). *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. New York: Van Nostrand.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Birmingham: Kynoch Press.
- LONSDALE, K. (1945). *Miner. Mag.* **27**, 112.
- NAKAHARA, A., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1952). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **25**, 331.
- NAKATSU, K., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1956). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **29**, 428.
- NAKATSU, K., SHIRO, M., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **30**, 158.
- PAULING, L. (1948). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.
- SAITO, Y., NAKATSU, K., SHIRO, M. & KUROYA, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **30**, 795.
- SCOULOUDI, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 651.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.
- TUTTON, A. E. H. (1922). *Crystallography and Practical Crystal Measurement*. London: MacMillan.
- WATANABE, T. & ATOJI, M. (1951). *Kagaku*, **21**, 301.

Acta Cryst. (1960). **13**, 643

Ordre Logarithmique de Densités de Repartition. II. Quelques Applications

PAR E. F. BERTAUT

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

(Reçu le 17 juin 1959, revu le 25 novembre 1959)

Several examples of logarithmic ordering of joint distribution functions of structure factors are given. The introduction of the notion of 'statistical chains' combined with logarithmic ordering allow the determination of the sign of a triple product and of an invariant reflexion.

The maximal properties of logarithmically ordered joint distribution functions serve to establish a new criterion for selecting the 'right' set of signs for combinatorial procedures.

Introduction et plan

Pour illustrer la théorie que nous venons de développer (Bertaut, 1959, 1960), nous allons étudier d'abord les problèmes classiques des densités de répartition de deux et de trois facteurs de structure (III). La théorie gagne de l'intérêt dans l'étude de l'ensemble de quatre triple produits, correspondant à six facteurs de structure (IV). Mais c'est surtout l'introduction de la notion de 'chaîne statistique', c'est-à-dire d'un ensemble de facteurs de structure, lié par certaines conditions qui nous permet de rendre la théorie réellement statistique, et de l'appliquer à la détermination de signes d'un triple produit ou d'un facteur de structure invariant. (V).

Enfin nous étudions quelques propriétés maximales de la densité de répartition de plusieurs facteurs de structure. Nous déterminons le niveau de probabilité de la structure la plus probable et nous présentons un nouveau critère pour le choix de la 'bonne' solution quand on emploie des méthodes combinatoires pour la détermination des signes (VI).

Cas de 2 facteurs de structure

On posera :

$$E_1 = E(2h); \quad E_2 = E(h). \quad (\text{III-1})$$

La fonction caractéristique est donnée par (II-25) avec

$$T_3 = \frac{1}{2} \kappa_{12} v_1 v_2^2; \quad T_4 = (1/4!) (\kappa_{40} v_1^4 + \kappa_{04} v_2^4); \\ T_5 = 1/(3!2!) \kappa_{32} v_1^3 v_2^2 + (1/4!) \kappa_{14} v_1 v_2^4. \quad (\text{III-2})$$

Les polynômes $K_p(q)$ (II-30) servant à déterminer Q_i (II-29) s'évaluent aisément (cf. Appendice C). On a

$$K_3(1) = (1/2!) \kappa_{12} A_1 (A_2^2 - 1); \\ K_3(2) = -(\kappa_{12}/2!)^2 (2A_1^2 (2A_2^2 - 1) + H_4(A_2)); \\ K_3(3) = \kappa_{12}^3 A_1 (A_1^2 (3A_2^2 - 1) + \frac{3}{2} f_4); \\ K_{3,4}(1,1) = -(1/3!2!) \kappa_{12} (\kappa_{40} H_3(A_1) H_2(A_2) + \kappa_{04} A_1 f_4); \\ K_5(1) = (1/3!2!) \kappa_{32} H_3(A_1) H_2(A_2) + (1/4!) \kappa_{14} A_1 H_4(A_2). \quad (\text{III-3})$$

Ici on a introduit l'abréviation (III-4). La proba-

bilité P^+ pour que A_1 soit positif est donnée par (II-41) avec la valeur de Q_i (III-5)

$$f_4 = 2A_2^4 - 9A_2^2 + 3. \quad (\text{III-4})$$

$$Q_i = |A_1| \left\{ \frac{1}{2} z_3 \kappa_{12} (A_2^2 - 1) + (1/3!) z_3^2 \kappa_{12}^2 A_1^2 (3A_2^2 - 1) + \frac{1}{4} z_3 \kappa_{12} f_4 (z_3^2 \kappa_{12}^2 - \frac{1}{3} z_4 \kappa_{04}) + (1/2! 3!) (z_5 \kappa_{32} - z_3 z_4 \kappa_{40} \kappa_{12}) (A_1^2 - 3) (A_1^2 - 1) + (1/4!) \kappa_{14} z_5 (A_2^2 - 6A_2^2 + 3) \right\}. \quad (\text{III-5})$$

On établit de la même manière que :

$$Q_p = -(1/2!) z_3^2 (\kappa_{12}/2!)^2 2A_1^2 (2A_2^2 - 1) + z_4 (\kappa_{04}/4! - \frac{1}{2} z_3^2 (\kappa_{12}/2!)^2) H_4(A_2) + z_4 (\kappa_{40}/4!) H_4(A_1). \quad (\text{III-6})$$

Exemple d'application: $P\bar{I}$. Atomes égaux.

On a alors :

$$\kappa_{12} = 1; \quad \kappa_{04} = \kappa_{40} = -3 = \kappa_{32}; \quad \kappa_{14} = -8.$$

$$Q_i = N^{-\frac{1}{2}} A_1 \left\{ \frac{1}{2} (A_2^2 - 1) + (1/3!) N^{-1} \times (A_1^2 (3A_2^2 - 1) + 4A_2^2 - 15A_2^2 + 3) \right\}. \quad (\text{III-7})$$

Le terme en $N^{-3/2}$ n'apporte une contribution notable que lorsque A_1 et A_2 sont grands (Exemple: $A_1 = 2; A_2 = 3; N = 36; Q_i$ croît de 1,33 sans le terme en $N^{-3/2}$ à 1,79 et th Q_i de 0,87 à 0,95). De même Q_p (III-6) se simplifie en :

$$Q_p = -\frac{1}{2} N^{-1} (A_1^2 (2A_2^2 - 1) + H_4(A_2) + \frac{1}{2} H_4(A_1)). \quad (\text{III-8})$$

La connaissance de Q_i et de Q_p permet de construire la densité de répartition complète. Nous ne développons pas davantage le sujet de deux facteurs de structure, déjà discuté chez Klug (1958). Nous mentionnons cependant une fois de plus qu'à tout terme d'ordre de grandeur $(N^{-\frac{1}{2}})^{s-2}$ est associé un polynôme de degré s dans Q_i et Q_p alors que chez Klug (1958; cf. rel. (3-4)), on trouve des polynômes de degré 5, 7 et 9 associés à l'ordre de grandeur $N^{-3/2}$. La discussion analytique est donc ici plus simple.

Cas de trois facteurs de structure

Considérons les facteurs de structure $E(h_k) = E_k$ ($k = 1, 2, 3$) assujettis à la condition $h_1 + h_2 + h_3 = 0$. On envisage le cas d'atomes non égaux, mais tous en position générale. La fonction caractéristique est donnée par (II-25) avec

$$T_3 = \kappa_{111} v_1 v_2 v_3; \quad T_4 = (\kappa_{400}/4!) (v_1^4 + v_2^4 + v_3^4); \\ T_5 = (\kappa_{311}/3!) (v_1^3 v_2 v_3 + \text{c.}). \quad (\text{III-9})$$

On détermine ensuite selon les formules (II-30) les polynômes $K_p(q)$ qui contribuent à Q_i . A titre d'exemple le calcul de $K_3(3)$ est donné dans l'appendice C.

$$K_3(1) = \kappa_{111} Y_1; \quad K_3(3) = 6\kappa_{111}^3 Y_1 (\alpha^+ - 4); \\ K_5(1) = (\kappa_{311}/3!) Y_1 (\alpha^+ - 9); \\ K_{3,4}(1,1) = -(1/3!) \kappa_{111} \kappa_{400} Y_1 (\alpha^+ - 9). \quad (\text{III-10})$$

Ici on a abrégé

$$Y_1 = A_1 A_2 A_3; \quad \alpha^+ = A_1^2 + A_2^2 + A_3^2. \quad (\text{III-11})$$

Finalement, la probabilité pour que le triple produit Y_1 (III-11) soit positif est donnée dans tout groupe par P^+ (II-41) avec :

$$Q_i = Y_1 (z_3 \kappa_{111} + z_3^2 \kappa_{111}^2 (\alpha^+ - 4) + (z_5 \kappa_{311} - z_3 z_4 \kappa_{111} \kappa_{400}) (\alpha^+ - 9)). \quad (\text{III-12})$$

Q_i contient tous les termes jusqu'à l'ordre $N^{-3/2}$.

Exemple d'application: $P\bar{I}$. Atomes égaux.

On a :

$$\kappa_{111} = 1; \quad \kappa_{311} = \kappa_{111} \kappa_{400}; \quad z_5 = z_3 z_4. \quad (\text{III-13})$$

Q_i se réduit simplement à :

$$Q_i = Y_1 N^{-\frac{1}{2}} (1 + N^{-1} (\alpha^+ - 4)). \quad (\text{III-14})$$

Dès que $\alpha^+ > 4$, la probabilité de positivité du triple produit Y_1 augmente d'après (III-14). Par exemple si $A_1 = A_2 = A_3 = 2$ dans une structure de $N = 36$ atomes par maille, Q_i croîtrait de 1,33 sans le terme en $N^{-3/2}$ à 1,63 et th Q_i de 0,87 à 0,93. Pour être complet nous donnons ici aussi la partie paire Q_p (III-15) d'ordre N^{-1} et de degré 4 et dont la connaissance, jointe à celle de Q_i permet de construire la densité de répartition complète (II-31). Notons toujours que Q_p n'intervient pas dans la détermination de signes.

$$Q_p = z_4 K_4(1) + (1/2!) z_3^2 K_3(2) \\ = z_4 (\kappa_{400}/4!) \sum_k H_4(A_k) + \frac{1}{2} z_3^2 \kappa_{111}^2 ((H_2(A_1) H_2(A_2) H_2(A_3) - A_1^2 A_2^2 A_3^2)). \quad (\text{III-15})$$

Cas de quatre triple produits

Envisageons les trois facteurs de structure $E_k = E(h_k)$ ($k = 1, 2, 3$) et aussi les trois facteurs de structure $E_q = E(H_q)$ ($q = I, II, III$) tels que :

$$H_I = h_2 - h_3; \quad H_{II} = h_3 - h_1; \quad H_{III} = h_1 - h_2. \quad (\text{IV-1})$$

Considérons les quatre triple produits correspondants :

$$Y_1 = A_1 A_2 A_{III}; \quad Y_2 = A_2 A_3 A_I; \\ Y_3 = A_3 A_1 A_{II}; \quad Y_4 = A_I A_{II} A_{III}. \quad (\text{IV-2})$$

Nous noterons leurs signes respectifs s_1, s_2, s_3 et $s_4 = s_1 s_2 s_3$. De plus nous noterons par π_j ($j = 1, 2, 3$) les trois quadruple produits suivants (correspondants à $h_1 - h_2 + H_I + H_{II} = 0$ etc.)

$$\pi_1 = A_1 A_2 A_I A_{II}; \quad \pi_2 = A_2 A_3 A_{II} A_{III}; \\ \pi_3 = A_3 A_1 A_{III} A_I. \quad (\text{IV-3})$$

La fonction caractéristique est donnée par (II-25) avec

$$T_3 = (v_1 v_2 v_{III} + v_2 v_3 v_I + v_3 v_1 v_{II} + v_1 v_{II} v_{III}) \kappa_{111}; \\ T_4 = \sum_1^6 v_j^4 \kappa_{400}/4! + (v_1 v_2 v_{II} v_{III} + v_2 v_3 v_{II} v_{III} + v_3 v_1 v_{III} v_I) \kappa_{1111}; \\ T_5 = (v_1^3 v_2 v_{III} + \text{c.} + \dots + v_1^2 v_{II} v_{III} + \text{c.}) \kappa_{311}/3!. \quad (\text{IV-4})$$

$$|\mathcal{A} - \mathcal{B}|/(\mathcal{A} + \mathcal{B}) < 1. \quad (\text{IV-20})$$

$$\text{th } \eta = (\mathcal{A} - \mathcal{B})/(\mathcal{A} + \mathcal{B}). \quad (\text{IV-21})$$

P^+ (IV-19) se simplifie alors en

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } (a_4 + \eta). \quad (\text{IV-22})$$

Ordre de grandeur de η

Première approximation. — Nous négligeons dans Q_i tous les termes autres que ceux en $N^{-\frac{1}{2}}$, en notant*

$$a_j^0 s_j = N^{-\frac{1}{2}} Y_j. \quad (\text{IV-23})$$

On obtient alors par un calcul élémentaire

$$\text{th } \eta = \text{th } a_1^0 \text{th } a_2^0 \text{th } a_3^0. \quad (\text{IV-24})$$

Cela montre déjà que η ne sera appréciable que si simultanément a_1^0, a_2^0, a_3^0 sont grands. Si de plus un signe, par exemple $s_1 = +1$ est connu, on doit remplacer dans (IV-24) $\text{th } a_1^0$ par l'unité. Enfin si l'on sait que $s_1 = s_2 = +1$, on doit remplacer $\text{th } a_1^0$ et $\text{th } a_2^0$ par l'unité et alors $\eta = a_3^0$.

Supposons maintenant a_1^0, a_2^0, a_3^0 petits; selon (IV-24) η serait alors petit, mais positif, c'est-à-dire renforcerait toujours la probabilité pour que s_4 soit positif. Ce résultat ne résiste pas à un examen attentif.

Deuxième approximation. — Nous utilisons d'abord tous les termes. On obtient alors la relation rigoureuse (IV-25) où l'on a introduit des paramètres $\beta_j (j = 1, 2, 3)$; β_1 est défini par (IV-26), β_2 et β_3 s'en déduisent par permutation circulaire des indices.

$$\text{th } \eta =$$

$$\frac{\text{th } a_1 \text{th } a_2 \text{th } a_3 + \text{th } a_1 \text{th } \beta_1 + \text{th } a_2 \text{th } \beta_2 + \text{th } a_3 \text{th } \beta_3}{1 + \text{th } a_2 \text{th } a_3 \text{th } \beta_1 + \text{th } a_3 \text{th } a_1 \text{th } \beta_2 + \text{th } a_1 \text{th } a_2 \text{th } \beta_3}. \quad (\text{IV-25})$$

$$\text{th } \beta_1 = (\text{th } b_1 + \text{th } b_2 \text{th } b_3) / (1 + \text{th } b_1 \text{th } b_2 \text{th } b_3). \quad (\text{IV-26})$$

(La définition de β_j se justifie de la façon suivante: on peut toujours définir un paramètre b_{23} tel que $\text{th } b_{23} = \text{th } b_2 \text{th } b_3$. Le second membre de (IV-26) est alors:

$$(\text{th } b_1 + \text{th } b_{23}) / (1 + \text{th } b_1 \text{th } b_{23}) = \text{th } (b_1 + b_{23}) = \text{th } \beta_1.)$$

Lorsque a_1, a_2, a_3 sont suffisamment petits pour que les approximations $\text{th } a_j \sim a_j$, $\text{th } \beta_j \sim \beta_j$, $\text{th } \eta \sim \eta$ soient valables, η se réduit alors (en ne gardant que les termes d'ordre $N^{-3/2}$) à

$$\eta \sim a_4^0 N^{-1} (A_1^2 A_2^2 A_3^2 - A_1^2 A_2^2 - A_2^2 A_3^2 - A_3^2 A_1^2). \quad (\text{IV-27})$$

Or cette expression est le plus souvent négative (pour $A_1^2 \sim A_2^2 \sim A_3^2 < 3$). η n'est donc positif que pour les valeurs exceptionnellement grandes de A_1^2, A_2^2, A_3^2 .

* Le suffixe 0 dans a_j^0 n'est pas un exposant, mais indique la première approximation de a_j .

Explicitons aussi a_4 jusqu'aux termes d'ordre $N^{-3/2}$. On a intérêt à scinder a_4 en 2 parties, a_4' (IV-28) et γ (IV-29) et à réunir ensuite γ et η en δ (cf. (IV-8); (IV-11); (IV-23); $a_4 = a_4' + \gamma$)

$$a_4' = a_4^0 (1 + N^{-1} (\alpha_4^+ - 4)) \quad (\text{IV-28})$$

$$\gamma = a_4^0 N^{-1} (\alpha_4^- - 1) \quad (\text{IV-29})$$

de sorte que

$$a_4 + \eta = a_4' + (\gamma + \eta) = a_4' + \delta. \quad (\text{IV-30})$$

Ici a_4' ne contient que les facteurs de structure A_I, A_{II}, A_{III} du triple produit Y_4 tandis que δ contient (à part le facteur a_4^0) les modules des 3 facteurs de structure A_1, A_2, A_3 n'intervenant pas dans Y_4 . δ traduit donc l'effet d'interaction des 3 triples produits Y_1, Y_2, Y_3 avec Y_4 . On a explicitement (quand $\text{th } \eta \sim \eta$)

$$\delta = \gamma + \eta = a_4^0 N^{-1} (A_1^2 - 1)(A_2^2 - 1)(A_3^2 - 1). \quad (\text{IV-31})$$

On a finalement

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } (a_4' + \delta). \quad (\text{IV-32})$$

(IV-30) montre que δ est de l'ordre de N^{-1} par rapport à a_4^0 , donc le plus souvent négligeable. Le lecteur aura l'impression que l'on s'est donné beaucoup de mal pour un résultat assez mince. L'intérêt de cette discussion n'apparaîtra qu'au chapitre suivant.

Remarque: La formule (IV-25) ne sert ici que de base de discussion. Pour le calcul pratique de δ dans le cas général, on calculera d'abord \mathcal{A} (IV-17) et \mathcal{B} (IV-18) par addition d'exponentielles, puis η selon (IV-21) et γ selon (IV-29) et enfin la somme $\delta = \gamma + \eta$.

La chaîne statistique

Envisageons les vecteurs de l'espace réciproque $\mathbf{H}_I, \mathbf{H}_{II}, \mathbf{H}_{III}$ fixes liés par $\mathbf{H}_I + \mathbf{H}_{II} + \mathbf{H}_{III} = 0$ et donnés par (IV-1). Considérons aussi les vecteurs variables* $\mathbf{h}_1 + \mathbf{k}, \mathbf{h}_2 + \mathbf{k}, \mathbf{h}_3 + \mathbf{k}$. Nous dirons que l'ensemble des facteurs de structure correspondant au triplet fixe $\mathbf{H}_I, \mathbf{H}_{II}, \mathbf{H}_{III}$ et à l'ensemble des vecteurs variables $\mathbf{h}_1 + \mathbf{k}, \mathbf{h}_2 + \mathbf{k}, \mathbf{h}_3 + \mathbf{k}$ constitue une *chaîne statistique*. Nous dirons que les six facteurs de structure A_I, A_{II}, A_{III} et A_{1k}, A_{2k}, A_{3k} (A_{jk} signifie $A(\mathbf{h}_j + \mathbf{k})$) correspondant à une valeur fixe de \mathbf{k} constituent un *maillon de la chaîne*. Comme dans le chapitre précédent on peut alors définir pour chaque maillon 4 produits $a_{1k}, a_{2k}, a_{3k}, a_{4k}$ de signes respectifs $s_{1k}, s_{2k}, s_{3k}, s_{4k} = s_{1k}s_{2k}s_{3k}$, 3 produits b_{1k}, b_{2k}, b_{3k} et un paramètre η_k tel que

$$\text{th } \eta_k = (\mathcal{A}_k - \mathcal{B}_k) / (\mathcal{A}_k + \mathcal{B}_k). \quad (\text{V-1})$$

\mathcal{A}_k et \mathcal{B}_k continuent à être donnés par (IV-17) et (IV-18) où l'on remplace simplement a_j et b_j par a_{jk} et b_{jk} respectivement. On forme de même a_4' selon (IV-28), γ_k (V-2) en analogie avec (IV-29) et enfin δ_k (V-3)

* k variable, h_1, h_2, h_3 fixes.

$$\gamma_k = a_4^0 N^{-1} (\alpha_{4k}^- - 1) \quad (\text{V-2})$$

$$\delta_k = \gamma_k + \eta_k. \quad (\text{V-3})$$

Ici

$$\alpha_{4k}^- = A_{1k}^2 + A_{2k}^2 + A_{3k}^2. \quad (\text{V-4})$$

On s'attend alors à ce que (IV-32) soit remplacé par

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th} (a_4^+ + \sum_k \delta_k). \quad (\text{V-5})$$

Cela est effectivement le cas si nous négligeons les interactions entre maillons. (Nous ne reproduisons pas le calcul assez élémentaire). Bien que les valeurs individuelles de δ_k puissent être faibles (de l'ordre de $N^{-3/2}$), leur somme peut être assez conséquente pour permettre de fixer le signe s_4 . Inversement, si par exemple a_4^+ est fortuitement assez grand pour que l'on soit enclin à considérer $s_4 = +1$ comme probable et si $\sum_k \delta_k$ reste petit, malgré un grand nombre de maillons envisagés, on doit alors considérer $s_4 = +1$ comme douteux.

Remarque 1: L'usage de quatre triple produits (IV-2) a déjà été préconisé par Vaughan (1956, 1958) et repris par Hauptman & Karle (1957, 1958) à d'autres occasions. Quand $\text{th} \eta_k \sim \eta_k$ on a (cf. (V-6) et (IV-31))

$$\delta_k \sim a_4^0 N^{-1} \times (A(\mathbf{h}_1 + \mathbf{k})^2 - 1)(A(\mathbf{h}_2 + \mathbf{k})^2 - 1)(A(\mathbf{h}_3 + \mathbf{k})^2 - 1). \quad (\text{V-6})$$

Cela est à rapprocher de l'intervention de la moyenne*

$$\langle (A(\mathbf{h}_1 + \mathbf{k})^2 - 1)(A(\mathbf{h}_2 + \mathbf{k})^2 - 1)(A(\mathbf{k})^2 - 1) \rangle$$

dans l'essai de Hauptman & Karle (1958) d'évaluer le produit $A(\mathbf{H}_I)A(\mathbf{H}_{II})A(\mathbf{H}_{III})$ statistiquement (cf. leur formule 2.1.3 pour $p=q=r=2$). Remarquons que ces auteurs n'utilisent pas le fait que

$$|A(\mathbf{H}_I)A(\mathbf{H}_{II})A(\mathbf{H}_{III})|$$

est connu alors que notre formule (V-5) fait intervenir explicitement la valeur absolue du triple produit.

Remarque 2: Woolfson (1958) considère des relations entre signes qui dans nos notations s'écrivent

$$s_{1k}s_{2k}s_{3k}s_4 = 1. \quad (\text{V-7})$$

Dans tous les cas énumérés par Woolfson (1958), il s'agit de triple produits de la forme (IV-2), c'est-à-dire des maillons d'une chaîne au sens de notre définition. Lorsqu'on peut trouver p relations de la forme (V-7) ($k=1, \dots, p$) associés avec de grands triples produits Y_{jk} , Woolfson raisonne de la façon suivante qui est élégante, mais qualitative. 'Si s_4 était négatif, il y aurait au moins p autres triples produits de signes négatifs pour que (V-7) subsiste. Si d'autre part on

* Chez Hauptman & Karle on a $\mathbf{h}_3 = 0$.

sait que tout au plus q triples produits peuvent être négatifs et que $q < p$ alors nécessairement $s_4 = +1$. La formule (V-5) par contre est quantitative. Dans les exemples, cités par Woolfson, $\sum_k \delta_k$ aurait été très grand.

Nous avons appliqué avec succès les considérations de ce chapitre à l'étude de la structure du vanadate V_2O_5 , 3 MO ($M = \text{Ni, Co, Mg}$) (Durif & Bertaut, 1959). Nous ne prétendons pas pour autant que cette structure n'ait pu être résolue par d'autres méthodes. Ce qui est certain c'est que les signes des triples produits ont pu être déterminés sans ambiguïté grâce à (V-5).

Deuxième exemple

Détermination du signe de réflexions invariantes. — Nous considérons le groupe $P\bar{1}$ et le cas d'atomes égaux. Soit h_1 un vecteur fixe. $E(2h_1)$ est alors invariant dans un changement d'origine. Nous noterons s_1 le signe de $A(2h_1)$. Considérons aussi le vecteur variable \mathbf{k} et les quantités suivantes:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2} z_3 (A^2(h_1) - 1) |A(2h_1)|; \\ b_k &= \frac{1}{2} z_3 (A^2(k) - 1) |A(2k)|; \\ c_k^+ &= \frac{1}{2} z_3 (A^2(h_1 + k) - 1) |A(2h_1 + 2k)|; \\ c_k^- &= \frac{1}{2} z_3 (A^2(h_1 - k) - 1) |A(2h_1 - 2k)|; \\ d_k^+ &= z_3 |A(2h_1)A(2k)A(2h_1 + 2k)|; \\ d_k^- &= z_3 |A(2h_1)A(2k)A(2h_1 - 2k)|. \end{aligned} \quad (\text{V-8})$$

a_1, b_k, c_k^+ et c_k^- peuvent être positifs ou négatifs; d_k^+ et d_k^- sont positifs. On appellera les signes de $A(2h_1), A(2k), A(2h_1 + 2k)$ et $A(2h_1 - 2k)$ s_1, s_k, s_k^+ et s_k^- respectivement. On est alors amené à considérer la quantité:

$$Q_i = a_1 s_1 + \sum_k ((b_k s_k + c_k^+ s_k^+ + c_k^- s_k^-) + s_1 s_k (d_k^+ s_k^+ + d_k^- s_k^-)). \quad (\text{V-9})$$

En étudiant P^+ , probabilité pour que $A(2h_1)$ soit positif, on trouve en permutant tous les signes de s_k, s_k^+, s_k^- , une expression telle que (IV-19) avec

$$\mathcal{A} = C \prod_k q_k^+; \quad \mathcal{B} = C \prod_k q_k^- \quad (\text{V-10})$$

où C est une constante de proportionnalité et:

$$\begin{aligned} q_k^+ &= 1 + \text{th} b_k (\text{th} c_k^+ \text{th} d_k^+ + \text{th} c_k^- \text{th} d_k^-) \\ &\quad + \text{th} c_k^+ \text{th} d_k^+ \text{th} c_k^- \text{th} d_k^-. \end{aligned} \quad (\text{V-11})$$

q_k^- s'obtient en remplaçant dans (V-11) $\text{th} b_k$ par $-\text{th} b_k$. On peut simplifier cette expression en définissant d'abord deux paramètres ε_k^+ et ε_k^- tels que:

$$\text{th} \varepsilon_k^+ = \text{th} c_k^+ \text{th} d_k^+; \quad \text{th} \varepsilon_k^- = \text{th} c_k^- \text{th} d_k^- \quad (\text{V-12})$$

et finalement un paramètre η_k tel que:

$$\text{th} \eta_k = \text{th} b_k \text{th} (\varepsilon_k^+ + \varepsilon_k^-). \quad (\text{V-13})$$

Grâce à ces définitions P^+ devient:

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th} (a_1 + \sum_k \eta_k). \quad (\text{V-14})$$

En résumé, pour déterminer s_1 , signe de $A(2\mathbf{h}_1)$ dans le groupe $P\bar{1}$, on calcule d'abord les quantités $a_1, b_k, c_k^+, c_k^-, d_k^+, d_k^-$ (V-8) et leurs tangentes hyperboliques. On détermine ε_k^+ et ε_k^- selon (V-12). On forme $\text{th}(\varepsilon_k^+ + \varepsilon_k^-)$ et l'on évalue η_k selon (V-13). Enfin, on forme $a_1 + \sum_k \eta_k$ pour le calcul de P^+ (V-14).

Remarque: Une étude plus approfondie montre l'existence d'un terme d'ordre N^{-1} provenant de $(\frac{1}{2}z_3^2 K_3(2) + z_4 K_4(1))$, mais dont l'influence sur la formule finale se révèle négligeable. De plus, des calculs longs et fastidieux permettent d'établir que des termes d'interactions, analogues au terme γ_k du premier exemple étudié, sont ici négligeables. C'est pourquoi nous nous sommes contentés de l'approximation ((V-8), (V-9)).

Naturellement, les considérations de ce chapitre peuvent être étendues à d'autres groupes et aussi à l'étude d'autres chaînes statistiques à maillons contenant 3, 4, 5, 6 et plus de produits triples par maillon. De tels maillons ont certes été envisagés dans le passé (Woolfson, 1958; Douglas & Cochran, 1955; Vand & Pepinsky, 1956), mais leur utilisation systématique dans une chaîne statistique par les méthodes indiquées ici, reste à explorer.

Propriétés maximales de $P(A_1, A_2, \dots, A_m)$. Niveau de probabilité. Sélection de signes

La valeur la plus probable d'un facteur de structure, notée (A_k) , est solution de l'équation:

$$\frac{\delta P}{\delta A_k} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\delta \log P}{\delta A_k} = 0. \quad (\text{VI-1})$$

On a (cf. (II-31) et (II-39))

$$\log P = -\frac{1}{2}m \log 2\pi - \frac{1}{2} \sum_k^m A_k^2 + Q_i + Q_p \quad (\text{VI-2})$$

où nous explicitons Q_i jusqu'aux termes d'ordre $N^{-\frac{1}{2}}$.

$$Q_i = z_3 \sum_{kst} \kappa_{kst} A_k A_s A_t + \frac{1}{2} z_3 \sum_{pq} \kappa_{p^2q} (A_p^2 - 1) A_q. \quad (\text{VI-3})$$

Quand A_k est un facteur de structure invariant, la relation (VI-1) fournit:

$$(A_k) = z_3 \sum_{st} \kappa_{kst} A_s A_t + \frac{1}{2} z_3 \sum_p \kappa_{p^2k} (A_p^2 - 1) + z_3 \sum_q \kappa_{k^2q} A_k A_q. \quad (\text{VI-4})$$

Si A_p désigne un facteur de structure non invariant, on obtient de même:

$$(A_p) = z_3 \sum_{st} \kappa_{pst} A_s A_t + z_3 \sum_q \kappa_{p^2q} A_p A_q. \quad (\text{VI-5})$$

Il est réconfortant de constater que la *valeur moyenne* ou espérance mathématique de A_k , soit $\langle A_k \rangle$, définie par (VI-6) soit égale, dans notre approximation à la *valeur la plus probable* (VI-7)

$$\langle A_k \rangle = \frac{\int A_k P(A_1, \dots, A_k, \dots) dA_k}{\int P(A_1, \dots, A_k, \dots) dA_k} \quad (\text{VI-6})$$

$$\langle A_k \rangle = (A_k); \quad \langle A_p \rangle = (A_p). \quad (\text{VI-7})$$

Démontrons (VI-7) pour A_p (VI-5). On abrège par α (VI-8) le coefficient de A_p dans les triples produits et par β (VI-9) le coefficient de $\frac{1}{2}(A_p^2 - 1)$

$$\alpha = z_3 \sum_{st} \kappa_{pst} A_s A_t. \quad (\text{VI-8})$$

$$\beta = z_3 \sum_q \kappa_{p^2q} A_q. \quad (\text{VI-9})$$

On a alors d'après (VI-6)

$$\langle A_p \rangle = \frac{\delta \log \Phi}{\delta \alpha} \quad (\text{VI-10})$$

où

$$\begin{aligned} \Phi &= (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\frac{1}{2}A_p^2(1-\beta) + A_p \alpha\} dA_p \\ &= (1-\beta)^{-\frac{1}{2}} \exp \frac{1}{2} \alpha^2 / (1-\beta). \end{aligned} \quad (\text{VI-11})$$

De là on déduit que:

$$\begin{aligned} \langle A_p \rangle &= \alpha / (1-\beta) \approx \alpha(1+\beta) \\ &\approx z_3 \sum_{st} \kappa_{pst} A_s A_t + z_3 \sum_q \kappa_{p^2q} A_p A_q. \end{aligned} \quad (\text{VI-12})$$

Dans le second terme du deuxième membre de (VI-12) on a utilisé le fait que α (VI-8) est déjà une approximation de A_p . (VI-12) est identique à (VI-5).

Niveau de probabilité

Multiplions (VI-4) au premier et au second membre par (A_k) . Confondons par la suite A_k observé, (A_k) et $\langle A_k \rangle$. Opérons de même sur (VI-5) en multipliant par A_p . Ajoutons toutes les relations obtenues. On obtient finalement:

$$\begin{aligned} \sum_k^m A_k^2 &= 3z_3 \sum_{kst} \kappa_{kst} A_k A_s A_t \\ &+ \frac{3}{2} z_3 \sum_{pq} \kappa_{p^2q} (A_p^2 - 1) A_q + z_3 \sum_{pq} \kappa_{p^2q} A_q. \end{aligned} \quad (\text{VI-13})$$

Le dernier terme du second membre de (VI-13) contient la somme des facteurs de structure invariants. En la supposant nulle, on déduit de (VI-13) et de la définition de Q_i (VI-3) que la valeur probable de Q_i est:

$$Q_i = \frac{1}{3} \sum_k^m A_k^2 = \frac{1}{3} m. \quad (\text{VI-14})$$

m étant le nombre de réflexions utilisées dans la normalisation des facteurs de structure.

La détermination d'un niveau de probabilité, caractérisé par la valeur la plus probable de Q_i (VI-3) a suscité quelque intérêt dans le passé (Cochran & Douglas, 1955; Vand & Pepinsky, 1956). L'utilité pratique du résultat théorique (VI-14) est cependant

faible, car en général, on ne cherche pas à déterminer tous les m signes, mais les signes des A_k les plus grands. De plus, le travail de Cochran & Douglas (1955) a montré qu'un assez grand nombre de jeux de signes optimalisent $z_3 \sum_{kst} \kappa_{kst} A_k A_s A_t$ au même degré (et même mieux) que la solution vraie.

Sélection de signes

Dans le cas de méthodes combinatoires (Cochran & Douglas, 1955) où l'on a le choix entre plusieurs jeux de signes pour les facteurs de structure les plus grands, nous recommandons le critère suivant, basé sur les équations (VI-4) et (VI-5) pour caractériser la solution la plus probable. Nous proposons en effet que :

$$R = \sum_k |A_k^2 - z_3 \sum_{st} \kappa_{kst} A_k A_s A_t - \frac{1}{2} z_3 \sum_p \kappa_{p^2k} (A_p^2 - 1) A_k| \quad (\text{VI-15})$$

doit être un minimum pour la solution vraie. Nous ne doutons pas que le critère R (VI-15) aurait permis d'élaguer un grand nombre de solutions dans le cas discuté par Cochran & Douglas.

Conclusion

Les applications données montrent quelques-unes des possibilités de l'ordre logarithmique des densités de répartition. Nous espérons étendre prochainement la théorie au cas des groupes non centro-symétriques.

APPENDICE C

Evaluation de $K_3(3)$ de la formula III-10

Selon (II-30) on a

$$K_3(3) = [T_3^3] - 3[T_3^2][T_3] + 2[T_3]^3. \quad (\text{C-1})$$

Si

$$T_3 = \kappa_{111} v_1 v_2 v_3 \quad (\text{C-2})$$

on a

$$\begin{aligned} [T_3] &= \kappa_{111} H_1(A_1) H_1(A_2) H_1(A_3); \\ [T_3^2] &= \kappa_{111}^2 H_2(A_1) H_2(A_2) H_2(A_3); \\ [T_3^3] &= \kappa_{111}^3 H_3(A_1) H_3(A_2) H_3(A_3). \end{aligned} \quad (\text{C-3})$$

L'évaluation de (C-1) fournit alors simplement :

$$K_3(3) = 6\kappa_{111}^3 A_1 A_2 A_3 (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 - 4). \quad (\text{C-4})$$

APPENDICE D

Cas de 4 triple produits

Dans le cas de réflexions quelconques, on trouve :

$$\begin{aligned} Q_i &= z_3 \sum_j \kappa_j Y_j (1 + \kappa_j^2 z_3^2 (\alpha_j^+ - 4)) \\ &+ z_3^3 (\kappa_2 \kappa_3 \kappa_4 Y_1 (\alpha_1^- - 1) + \text{permutations}) \\ &+ z_3 Y_1 (\kappa_2 (\kappa_1 \kappa_2 z_3^2 - \nu_3 z_4) (A_3^2 + A_1^2 - 1) \\ &+ \kappa_3 (\kappa_1 \kappa_3 z_3^2 - \nu_2 z_4) (A_{II}^2 + A_3^2 - 1) \\ &+ \kappa_4 (\kappa_1 \kappa_4 z_3^2 - \nu_1 z_4) (A_I^2 + A_{II}^2 - 1)) + \text{permutations} \\ &+ (1/3!) Y_1 ((z_5 \chi_{1,1} - z_3 z_4 \kappa_1 \rho_{I1}) (A_I^2 - 3) \\ &+ (z_5 \chi_{1,2} - z_3 z_4 \kappa_1 \rho_{22}) (A_2^2 - 3) \\ &+ (z_5 \chi_{1,III} - z_3 z_4 \kappa_1 \rho_{III}) (A_{III}^2 - 3) + \text{permutations} \\ &+ (z_4 \nu_1 - z_3^2 (\kappa_4 \kappa_1 + \kappa_2 \kappa_3)) \pi_1 \\ &+ (z_4 \nu_2 - z_3^2 (\kappa_3 \kappa_1 + \kappa_2 \kappa_4)) \pi_2 \\ &+ (z_4 \nu_3 - z_3^2 (\kappa_1 \kappa_2 + \kappa_3 \kappa_4)) \pi_3). \end{aligned} \quad (\text{D-1})$$

Les abréviations suivantes ont été utilisées

$$\kappa_j = (\kappa_{111})_j; \quad (j = 1, 2, 3, 4); \quad (\text{D-2})$$

$$\nu_j = (\kappa_{1111})_j; \quad (j = 1, 2, 3); \quad (\text{D-3})$$

$$\rho_k = (\kappa_{400})_k; \quad (k = 1, 2, 3, I, II, III); \quad (\text{D-4})$$

$$\begin{aligned} \chi_{j,k} &= (\kappa_{311})_{j,k}; \\ &(j = 1, 2, 3, 4; \quad k = 1, 2, 3, I, II, III); \end{aligned} \quad (\text{D-5})$$

où $(\kappa_{311})_{j,k}$ d'ordre composé 3, 1, 1 est d'ordre 3 par rapport à la variable repérée par l'indice k , tandis que l'indice j rappelle que les variables sont les mêmes que dans $(\kappa_{111})_j$. Dans le cas de réflexions générales (D-1) se réduit à la relation (IV-6) du texte.

Références

- BERTAUT, E. F. (1959). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **249**, 27.
 BERTAUT, E. F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 546.
 COCHRAN, W. & DOUGLAS, A. S. (1955). *Proc. Roy. Soc. A*, **227**, 486.
 DURIF, A. & BERTAUT, E. F. (1959). *J. Phys. Radium*, **20**, 54S.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 515.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 149.
 KLUG, A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 515.
 VAND, V. & PEPINSKY, R. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 3.
 VAUGHAN, PH. A. (1956). American Crystallographic Association, Annual Meeting, French Lick, Ind.
 VAUGHAN, PH. A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 111.
 WOLFSON, M. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 4.