



Fig. 11. Valeurs du maximum du profil de réflexion total obtenues expérimentalement pour diverses valeurs du gradient thermique. — courbe théorique dont l'échelle a été ajustée pour correspondre aux valeurs expérimentales. ○, △, valeurs expérimentales.

### Références

- ANDO, Y. & KATO, N. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 284.  
 AUTHIER A., (1961). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **84**, 51.

- AUTHIER, A., MALGRANGE, C. & TOURNARIE, M. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 126.  
 BRENNER, A. & RIDDELL GRACE, E. J. (1946). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **37**, 31.  
 BRENNER, A. & RIDDELL GRACE, E. J. (1947) *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **39**, 385.  
 GIBBONS, D. F. (1958). *Phys. Rev.* **112**, 136.  
 HART, M. (1966). *Z. Phys.* **189**, 268.  
 HILDEBRANDT, G. (1959). *Z. Kristallogr.* **112**, 312.  
 KATO, N. (1963). *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1785.  
 KATO, N. (1964a). *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 67.  
 KATO, N. (1964b). *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 971.  
 KATO, N. & ANDO, Y. (1966). *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 964.  
 OKKERSE, B. & PENNING, P. (1963). *Philips Res. Repts.* **18**, 82.  
 PENNING, P. & POLDER, D. (1961). *Philips Res. Repts.* **16**, 419.  
 TAKAGI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1311.  
 TAUPIN, D. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 469.

*Acta Cryst.* (1969). **A25**, 363

## Propriétés des Groupes d'Espace de Classe et de Réseau Donnés. Construction des Groupes d'Espace et des Groupes Magnétiques

PAR J. SIVARDIÈRE

Centre d'Etudes Nucléaires, Rue des Martyrs 38, Grenoble, France

(Reçu le 8 juillet 1968)

Space groups having the same translation subgroup and the same point group form an Abelian finite group. This property is used to simplify the construction of space groups. The case of magnetic groups is examined too, and the results are interpreted in Fourier space.

### Propriété d'additivité des groupes d'espace

Soit  $G_e$  un groupe d'espace de réseau  $T$  et de classe  $G$ ,  $(\alpha|\tau_\alpha)$  et  $(\beta|\tau_\beta)$  deux éléments de  $G_e$ :

$$\begin{aligned} (\alpha|\tau_\alpha) (\beta|\tau_\beta) &= (\alpha\beta|\alpha\tau_\beta + \tau_\alpha) \\ &= (\varepsilon|\mathbf{T}_{\alpha, \beta}) (\alpha\beta|\tau_{\alpha\beta}). \end{aligned} \quad (1)$$

On voit que  $G_e$  est une extension de  $G$  par  $T$ , définie par une application  $A$  de  $G \times G$  dans  $T$ : à tout couple de rotations ponctuelles  $\alpha$  et  $\beta$ , on associe une translation entière  $\mathbf{T}_{\alpha, \beta}$ . [Si on ajoute aux translations  $\tau_\alpha$  et  $\tau_\beta$  des translations entières arbitraires, on obtient une application  $A'$  équivalente, définissant le même groupe  $G_e$  (Ascher & Janner, 1965.)]

L'application  $A$  satisfait la relation fonctionnelle suivante exigée par l'associativité du produit  $(\alpha|\tau_\alpha) (\beta|\tau_\beta) (\gamma|\tau_\gamma)$ :

$$\mathbf{T}_{\alpha, \beta} + \mathbf{T}_{\alpha\beta, \gamma} = \mathbf{T}_{\alpha, \beta\gamma} + \alpha\mathbf{T}_{\beta, \gamma}, \quad (2)$$

soit au total  $g^2 - g$  relations.

Réciproquement soit  $A$  une application de  $G \times G$  dans  $T$  satisfaisant ces  $g^2 - g$  relations, elle définit un groupe d'espace de réseau  $T$  et de classe  $G$ . On peut en effet déterminer  $g$  vecteurs  $\tau_\alpha$  satisfaisant les  $g^2$  relations linéaires:

$$\alpha\tau_\beta + \tau_\alpha = \mathbf{T}_{\alpha, \beta} + \tau_{\alpha\beta}. \quad (3)$$

Considérons alors deux groupes  $G_e^1$  et  $G_e^2$  de réseau  $T$  et de classe  $G$ , définis par les applications  $A_1$  et  $A_2$  (à une équivalence près). Soit  $A$  l'application somme de  $A_1$  et  $A_2$ , définie par:

$$\mathbf{T}_{\alpha, \beta} = \mathbf{T}_{\alpha, \beta}^1 + \mathbf{T}_{\alpha, \beta}^2. \quad (4)$$

L'application  $A$  satisfait la même relation fonctionnelle que  $A_1$  et  $A_2$  et par suite elle définit un groupe d'espace  $G_e$  de même réseau  $T$  et de même classe  $G$ , que nous appellerons somme de  $G_e^1$  et  $G_e^2$ .

Plus précisément, si  $\tau_\alpha^1$  et  $\tau_\alpha^2$  sont les translations non primitives associées à  $\alpha$  dans  $G_e^1$  et  $G_e^2$ ,  $\tau_\alpha = \tau_\alpha^1 + \tau_\alpha^2$  est la translation associée à  $\alpha$  dans  $G_e$ .

En effet:

$$\begin{aligned}\alpha\tau_\beta^1 + \tau_\alpha^1 &= \mathbf{T}_{\alpha, \beta}^1 + \tau_{\alpha\beta}^1, \\ \alpha\tau_\beta^2 + \tau_\alpha^2 &= \mathbf{T}_{\alpha, \beta}^2 + \tau_{\alpha\beta}^2, \\ \alpha(\tau_\beta^1 + \tau_\beta^2) + (\tau_\alpha^1 + \tau_\alpha^2) &= \mathbf{T}_{\alpha, \beta} + \tau_{\alpha\beta}.\end{aligned}$$

Si:

$$\tau_i = \tau_i^1 + \tau_i^2, \quad (5)$$

on a bien:

$$T_{\alpha, \beta} = T_{\alpha, \beta}^1 + T_{\alpha, \beta}^2.$$

Connaissant deux groupes d'espace de réseau  $T$  et de classe  $G$ , on en construit ainsi simplement un troisième en additionnant les translations non primitives associées à une même rotation. On écrit symboliquement, par exemple:

$$Pba2 + Pmc2_1 = Pbn2_1.$$

Les groupes d'espace de réseau  $T$  et de classe  $G$  forment donc un groupe  $(T, G)$ , abélien puisque  $T$  est abélien. Dans certains cas, il peut être nécessaire de préciser la position des éléments de  $G$  par rapport au réseau: ainsi les groupes  $P321$  et  $P312$ ,  $P2mm$  et  $Pmm2$  n'appartiennent pas au même groupe; au contraire  $Pnc2$  et  $Pcn2$  appartiennent au même groupe. D'autre part il peut être nécessaire de changer l'origine choisie dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) pour pouvoir constater la propriété d'additivité (c'est le cas si on veut vérifier que:  $P222_1 + P2_12_1 = P2_12_1$ ).

Le groupe  $(T, G)$  est fini; l'élément unité est le groupe symmorphique  $T \wedge G$ ; l'ordre d'un élément de  $(T, G)$  est au plus égal à l'ordre maximum des éléments de  $G$ .

Exemple:  $T$ : réseau orthorhombique primitif,  
 $G$ : groupe ponctuel  $mm2$ .

L'ordre de  $(T, G)$  est 16. Ses éléments sont:

<u><math>Pmm2</math></u>	<u><math>Pma2</math></u>	<u><math>Pbm2</math></u>	<u><math>Pba2</math></u>
<u><math>Pcc2</math></u>	<u><math>Pcn2</math></u>	<u><math>Pnc2</math></u>	<u><math>Pnn2</math></u>
<u><math>Pmc2_1</math></u>	<u><math>Pmn2_1</math></u>	<u><math>Pbc2_1</math></u>	<u><math>Pbn2_1</math></u>
<u><math>Pcm2_1</math></u>	<u><math>Pca2_1</math></u>	<u><math>Pnm2_1</math></u>	<u><math>Pna2_1</math></u>

Les éléments soulignés sont seuls décrits dans les *International Tables*, les autres s'en déduisent par des permutations d'axes (plus généralement, deux éléments de  $(T, G)$  peuvent être isomorphes, c'est-à-dire équivalents en tant que groupes d'espace). On peut choisir comme générateurs du groupe  $(T, G)$  ci-dessus les groupes  $G_e$  suivants:  $Pmm2$ ,  $Pma2$ ,  $Pbm2$ ,  $Pcc2$ ,  $Pmc2_1$ .

Les groupes  $G_e$  dans lesquels à un élément  $\alpha$ , par exemple un élément générateur, de la classe  $G$  sont associées des translations nulles ou parallèles à un axe ou un plan donnés, forment un sous-groupe de  $(T, G)$ . Ainsi dans l'exemple ci-dessus, les 8 groupes dans lesquels l'axe 2 n'est pas hélicoïdal forment un sous-groupe d'ordre 8. Plus généralement, les groupes hémi-

symmorphiques\* de  $(T, G)$  forment un sous-groupe: ainsi  $Pmm2$ ,  $Pnn2$ ,  $Pcc2$ ,  $Pba2$  et les groupes isomorphes forment un sous-groupe de l'ensemble des groupes  $D_{2h}$  (un autre sous-groupe est constitué par les groupes précédents,  $Pmma$ ,  $Pcca$  et les groupes isomorphes: ces groupes possèdent un seul axe hélicoïdal). De plus tout couple d'éléments isomorphes engendre un sous-groupe ( $Pma2$  et  $Pbm2$  engendrent le sous-groupe  $Pmm2$ ;  $Pma2$ ;  $Pbm2$ ;  $Pba2$ ). Enfin un élément engendre le sous-groupe de ses puissances:  $P4_12_12$  engendre le sous-groupe  $P422$ ;  $P4_12_12$ ;  $P4_222$ ;  $P4_32_12$ .

*Remarque:* Soit  $\mathbf{k}$  un vecteur de la première zone tel que  $G_{\mathbf{k}} = G$  ( $\mathbf{k}$  dépend de  $G$ , non de  $G_e$ ). Grâce à la relation (1), on peut associer à  $\mathbf{k}$  une représentation avec poids de  $G$  telle que le facteur poids soit:

$$\lambda(\alpha, \beta) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\alpha, \beta}). \quad (6)$$

Fixons alors  $\mathbf{k}$  et envisageons tous les groupes  $G_e$  de l'ensemble  $(T, G)$ . A chacun d'eux correspond un poids; à la somme de deux groupes correspond le produit des deux poids correspondants. Quand  $G_e$  décrit  $(T, G)$  on engendre un sous-groupe  $M'$  du groupe multiplicateur  $M$  de  $G^\dagger$ . Considérons les éléments  $(T, G)'$  de  $(T, G)$  tels que  $\tau_\alpha \perp \mathbf{k}, \forall \alpha$ ; ils donnent le poids unité, élément identité de  $M'$ . Donc l'ordre de  $M'$  est en général inférieur à celui de  $(T, G)$ .

#### Application à l'énumération des groupes d'espace

La propriété, suivant laquelle les groupes d'espace de réseau et de classe donnés forment un groupe, permet de simplifier la construction des groupes d'espace.

Soit  $\alpha$  un générateur de  $G$ ; on suppose  $\tau_\alpha$  parallèle à une direction ou à un plan donnés, les translations associées aux autres générateurs étant supposées nulles (les valeurs possibles de  $\tau_\alpha$  dépendent de l'ordre de  $\alpha$  dans la classe  $G$ ). On en déduit un sous-groupe  $(T, G)_\alpha$  de  $(T, G)$ , puis on 'libère' les translations associées à chacun des autres générateurs de  $G$ .

Autrement dit, soit un jeu de générateurs de  $G$ : à chaque générateur  $\alpha$ , on associe un générateur de  $(T, G)$ , ou plusieurs générateurs équivalents géométriquement si  $\alpha$  peut prendre plusieurs positions équivalentes par rapport au réseau.  $(T, G)_\alpha$  est d'ordre fini; il en est de même de  $(T, G)$ , produit direct des différents groupes  $(T, G)_\alpha$ .

Exemple 1. Groupe  $(P, mm2_2)$ . On choisit les générateurs:  $m_{xz}$  et  $2_z$ . On fixe d'abord  $\tau(2_z) = 0$  et on choisit à titre d'essai:  $\tau(m_{yz}) = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ ; on vérifie qu'on forme ainsi le groupe  $Pma2$ . D'où les groupes:  $Pmm2$ ,  $Pma2$  et  $Pbm2$  équivalents, et leur somme  $Pba2$ .

On peut choisir aussi  $\tau(m_{yz}) = (0, 0, \frac{1}{2})$  d'où les groupes:  $Pcc2$ ,  $Pnc2$ ,  $Pcn2$ ,  $Pnn2$ .

\* Un groupe d'espace hémisymmorphique ne possède pas d'axe hélicoïdal.

† On appelle groupe multiplicateur  $M$  d'un groupe  $G$  le groupe abélien formé par les facteurs poids non-équivalents des différentes représentations avec poids de  $G$ .

On cherche ensuite un groupe d'espace dans lequel  $2_z$  est hélicoïdal, et  $m_{xz}$  sans glissement; on construit aisément  $Pmc2_1$ , d'où 8 autres groupes par addition aux précédents.

Exemple 2. Groupe  $(P, 4mm)$ . On choisit les générateurs  $4_z$  et  $m_{yz}$ . On suppose d'abord:  $\tau(4_z)=0$ ;  $\tau(m_{yz})\neq 0$ , et on essaie:  $\tau(m_{yz})=(0, \frac{1}{2}, 0)$ ;  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . D'où les groupes:  $P4mm, P4bm, P4cc, P4nc$ .

Puis on suppose:  $\tau(m_{yz})=0, \tau(4_z)\neq 0$ . On ne peut former aucun groupe avec  $\tau(4_z)=(0, 0, \frac{1}{2})$ ; d'où les seuls groupes:  $P4_2mc, P4_2bc, P4_2cm, P4_2nm$ .

Si maintenant le réseau est  $I$ , les 8 groupes précédents fournissent les groupes  $I4mm$  et  $I4cm$  (le caractère hélicoïdal de  $4_z$  disparaît à cause de la translation  $I$ ). On doit alors chercher des groupes tels que  $\tau(4_z)\neq 0$ . La translation  $I$  rend possible l'existence d'un axe  $4_1$  d'où les solutions  $I4_1md$ , et  $I4_1cd$ . Notons que:

$$\begin{aligned} 2(I4_1md) &= I4_2mn \equiv I4mc, \\ 3(I4_1md) &= I4_3md \equiv I4_1md. \end{aligned}$$

Exemple 3. Groupe  $(P, m3m)$ . Les générateurs de la classe  $m3m$  sont les suivants:

$2x, 2y, 3_{111}, 2_{\bar{x}\bar{y}}, \bar{I}$ , puisque:  $m3m = 432 \times \bar{I}$  et:

$$432 = (2x2y2z \wedge 3_{111}) \wedge 2_{\bar{x}\bar{y}} = 23 \wedge 2_{\bar{x}\bar{y}}.$$

On construit aisément les groupes:  $Pm3m$  symmorphique,  $Pm3n$  et  $Pn3m$ , d'où on déduit l'existence de  $Pn3n$ .

Si le réseau est  $I$ , les groupes suivants existent évidemment:  $Im3m, Im3n, In3m, In3n$ ; tous se ramènent à  $Im3m$  en tenant compte de la translation  $I$ ,  $Ia3d$  est un groupe nouveau.

Si le réseau est  $F$ ,  $Fm3m, Fm3n, Fn3m$  et  $Fn3n$  fournissent:  $Fm3m$  et  $Fm3c$ . Une solution nouvelle est  $Fd3m$ , d'où l'existence de  $Fd3c$ .

*Remarque:* On peut déduire de ce qui précède un ordre logique de description des groupes d'espace de classe donnée.

(1) On choisit un ordre arbitraire d'énumération des réseaux  $(P, A, B, C, I, F)$ .

(2) On choisit un jeu de générateurs  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  de la classe (ex. 432:  $2x, 2y, 3_{111}, 2_{\bar{x}\bar{y}}$ ). On décrit d'abord les groupes d'espace où  $\tau_\alpha \neq 0$  puis ceux où  $\tau_\beta \neq 0$  puis ceux où  $\tau_\alpha \neq 0, \tau_\beta \neq 0$ , et ainsi de suite.

### Propriété d'additivité des groupes magnétiques

Nous allons montrer que les groupes magnétiques possèdent une propriété d'additivité analogue à celle des groupes d'espace.

*Remarque préliminaire:* Les classes magnétiques  $G_j$  associées à une classe cristallographique  $G$  donnée forment un groupe abélien. A chaque classe  $G_j$  correspond en effet une représentation  $\Gamma_j$  réelle de dimension 1 de  $G$ , et ces représentations forment un groupe abélien (Sivardière, 1968; Bertaut, 1968).

De la même manière, à chaque représentation  $\Gamma_{kj}$  d'un groupe d'espace  $G$ , réelle de dimension 1, correspond un groupe magnétique  $G_{kj}$ . Ces représentations forment un groupe abélien, on a ainsi:

$$\begin{aligned} \Gamma_{kj} \cdot \Gamma_{k'j'} &= \Gamma_{k+k', j}, \\ \Gamma_{oj} \cdot \Gamma_{oj'} &= \Gamma_{oj}, \\ \Gamma_{kj} &= \Gamma_{oj} \cdot \Gamma_{k1}. \end{aligned} \tag{7}$$

( $\Gamma_{oj}$  est une représentation engendrée par la représentation  $\Gamma_j$  du groupe ponctuel; dans  $\Gamma_{k1}$  toutes les rotations ont le caractère +1).

Par suite les groupes magnétiques  $G_{kj}$  associés à un même groupe d'espace  $G$  forment un groupe abélien. Les groupes tels que  $k=0$  (réseau non magnétique) forment un sous-groupe. Le groupe des  $G_{kj}$  peut contenir des groupes géométriquement équivalents.

Exemples:  $Pm'a2' + Pma'2' = Pm'a'2,$   
 $P_{2b}ma2 + Pm'a'2' = P_{2b}m'a'2',$   
 $P_{2b}ma2 + P_{2c}ma2 = A_cma2.$

### Structure des groupes magnétiques (Janner, 1966)

(1) Un groupe  $G_{oj}$  est l'extension d'une classe magnétique  $G_j$  par un réseau de Bravais  $T$ , défini par une application de  $G_j \times G_j$  dans  $T$ .

(2) Un groupe  $G_{kj}$  est l'extension de la classe magnétique  $G_j$  par un réseau magnétique  $T_M$ , définie par une application de  $G_j \times G_j$  dans  $T_M$ .

Si le groupe magnétique est du type  $G_{k1}$  l'application se fait seulement sur des translations; si le groupe est du type  $G_{kj}$ , l'application fait intervenir aussi des translations.

### Propriétés d'additivité

(1) Les groupes  $G_{oj}$ , de classe  $G_j$  et de réseau  $T$  donnés, forment un groupe abélien  $(T, G_j)$ , dont le groupe symmorphique de classe  $G_j$  est l'élément unité.

D'après la remarque préliminaire, les groupes  $G_{oj}$ ,  $j$  variable, forment un groupe  $(T, G)$  comprenant les groupes  $G_{oj}$ , dont le groupe symmorphique de classe  $G$  est l'élément unité.

Ainsi:

$$\begin{aligned} Pm'a2' + Pc'a2'_1 &= Pc'm2'_1, \\ Pma'2' + Pc'a2'_1 &= Pc'm'2_1. \end{aligned}$$

(2) De même les groupes  $G_{k1}$ , de classe  $G$  et de réseau magnétique  $T_M$  donnés, forment un groupe  $(T_M, G)_1$ . L'élément unité est le groupe symmorphique  $T_M \wedge G$ . Ainsi:

$$\begin{aligned} P_{2b}ma2 + P_{2b}mc2_1 &= P_{2b}mn2_1, \\ P_{2b}4_22 + P_{2c}4_22 &= P_{2c}4_22. \end{aligned}$$

(Éléments unités:  $P_{2b}mm2$  et  $P_{2c}422$  respectivement.)

(3) Les groupes  $G_{kj}$ ,  $k$  fixe et  $j$  variable, de classe  $G$  et de réseau  $T_M$  donnés, forment un groupe dont un

sous-groupe est formé par les  $G_{\mathbf{k}l}$ , et dont l'élément unité est  $G_{\mathbf{k}l}$  avec  $G$  symmorphique :

$$P_{2b}m'a2' + P_{2b}mc2_1 = P_{2b}m'n2'_1,$$

$$P_{2b}ma2 + P_{2b}m'c'2_1 = P_{2b}m'n'2_1 (\equiv P_{ana}2_1).$$

Les groupes magnétiques de classe cristallographique et de réseau magnétique  $T_M$  donnés, forment un groupe abélien  $(T_M, G)$ . Cette propriété peut simplifier la recherche des groupes magnétiques.

### Interprétation

Soient  $G_1$  et  $G_2$  deux groupes d'espace de même classe et de même réseau. Si pour  $\mathbf{k}$  donné, tous deux ont au moins une représentation réelle de dimension 1, il en est de même de leur somme.

Si  $\mathbf{k}$  est perpendiculaire à toutes les translations  $\tau_{\mathbf{a}}^1$  et  $\tau_{\mathbf{a}}^2$  (et alors il existe des représentations  $\Gamma_{\mathbf{k}l}$  et  $\Gamma_{\mathbf{k}l}$  de  $G_1$  et  $G_2$  réelles de dimension 1), il est perpendiculaire aux translations  $\tau_{\mathbf{a}}^1$  et  $\tau_{\mathbf{a}}^2$ . Par conséquent si à  $G_1$  et  $G_2$  sont associés des groupes magnétiques  $G_{\mathbf{k}}^1$  et  $G_{\mathbf{k}}^2$ , à  $G_1 + G_2$  sera associé un groupe magnétique de même réseau.

Si  $\mathbf{k}$  n'est pas perpendiculaire à toutes les translations  $\tau_{\mathbf{a}}^1$  et  $\tau_{\mathbf{a}}^2$ , soit  $(\alpha|\tau_{\mathbf{a}}^1)$  un élément de  $G_1$  tel que  $\tau_{\mathbf{a}}^1$  ait une composante sur  $\mathbf{k}$ ,  $n_{\alpha}$  l'ordre de  $\alpha$ . Si  $G_1$  possède au moins une représentation  $\Gamma_{\mathbf{k}l}$  de dimension 1, la translation  $\mathbf{T}_{\mathbf{a}}^1 = n_{\alpha}\tau_{\mathbf{a}}^1$  y a le caractère  $\chi_{\mathbf{k}l}(\varepsilon|\mathbf{T}_{\mathbf{a}}^1) = \pm 1$  (Olbrychski, 1963);  $\Gamma_{\mathbf{k}l}$  n'est réelle que si  $(\alpha|\tau_{\mathbf{a}}^1)$  est un axe  $3_1, 3_2, 4_2, 6_2$  ou  $6_4$ .

De même si  $G_2$  possède au moins une représentation  $\Gamma_{\mathbf{k}l}$  réelle de dimension 1,  $(\alpha|\tau_{\mathbf{a}}^2)$  est aussi un axe  $3_1, 3_2, 4_2, 6_2$  ou  $6_4$ . Il en est alors de même de  $(\alpha|\tau_{\mathbf{a}}^1 + \tau_{\mathbf{a}}^2)$ , élément de  $G = G_1 + G_2$ , et par suite il existe une représentation  $\Gamma_{\mathbf{k}\varphi}$  de  $G$  réelle de dimension 1, on peut donc définir la somme  $G_{\mathbf{k}\varphi}$  des groupes magnétiques  $G_{\mathbf{k}l}^1$  et  $G_{\mathbf{k}l}^2$ .

### Interprétation dans l'espace de Fourier

#### Groupes d'espace

Puisque les groupes d'espace  $G_e$  de réseau  $T$  et de classe  $G$  forment un groupe, il en est de même des groupes ponctuels complexes (isomorphes de  $G$ ), introduits par Bienenstock & Ewald (1962), qui représentent ces groupes d'espace dans l'espace de Fourier: l'élément unité est le groupe  $G$ , il est associé au groupe symmorphique  $T \wedge G$ .

Plus précisément, si  $\mathbf{K}$  est un noeud de réseau réciproque (ce réseau dépend de  $T$  et non de  $G_e$ ), le facteur de structure trigonométrique  $\zeta(\mathbf{K})$  se transforme de la manière suivante quand on fait subir au cristal l'opération  $(\alpha|\tau_{\mathbf{a}})$  (Bertaut, 1955):

$$\zeta(\mathbf{K}\alpha) = \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_{\mathbf{a}}) \zeta(\mathbf{K}). \quad (8)$$

L'espace de Fourier, noeuds  $\mathbf{K}$  affectés des poids  $\zeta(\mathbf{K})$ , n'est donc invariant dans  $G$  que si  $G_e$  est symmorphique; si  $G_e$  n'est pas symmorphique, la rotation de cet espace s'accompagne d'une rotation des phases

des facteurs de structure. Par conséquent les quantités  $\exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_{\mathbf{a}})$  ( $\mathbf{K}$  fixe,  $\alpha$  variable) forment une représentation  $\Gamma_{\mathbf{K}}$  (sans poids) de  $G$  puisque les rotations de phase doivent former un groupe homomorphe de  $G$ ; on a en effet:

$$\begin{aligned} & \exp[-2\pi i \mathbf{K} \cdot (\tau_{\mathbf{a}} + \alpha\tau_{\mathbf{b}})] \\ &= \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{T}_{\alpha\beta}) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_{\alpha\beta}) \quad (9) \\ &= \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_{\alpha\beta}). \end{aligned}$$

En particulier le noyau de  $\Gamma_{\mathbf{K}}$ , ensemble des éléments  $\alpha$  de  $G$  tels que  $\tau_{\mathbf{a}} = 0$ , forme un sous-groupe invariant de  $G$ .

A la somme  $G_e$  de deux groupes  $G_e^1$  et  $G_e^2$  correspond le produit de deux représentations  $\Gamma_{\mathbf{K}}^1$  et  $\Gamma_{\mathbf{K}}^2$ , à une dimension, de  $G$  puisque:  $\tau_{\mathbf{a}} = \tau_{\mathbf{a}}^1 + \tau_{\mathbf{a}}^2$ . On peut donc associer à  $(T, G)$  un sous-groupe du groupe des représentations de dimension un de  $G$ .

Exemple: Groupe  $(P, mm2)$ ;  $\mathbf{K} = 101$ :

$\epsilon$	$m_{yz}$	$m_{zx}$	$2_z$	$G_e$			
				$Pmm2$	$Pbm2$	$Pcn2$	$Pnn2$
1	1	1	1	$Pmm2$	$Pbm2$		$Pcn2$
1	-1	-1	1	$Pma2$	$Pba2$	$Pcc2$	$Pnc2$
1	1	-1	-1	$Pca2_1$	$Pna2_1$		
1	-1	1	-1	$Pbc2_1$	$Pbc2_1$		
1	-1	1	-1	$Pbn2_1$	$Pnm2_1$	$Pcm2_1$	

### Groupes magnétiques

Soit  $G_{\mathbf{k}l}$  un groupe magnétique associé au groupe d'espace  $G_e$ . Considérons l'espace réciproque magnétique, c'est-à-dire l'ensemble des points réciproques  $\mathbf{K} \pm \mathbf{k}$  affectés des facteurs de structure magnétique  $\zeta_m(\mathbf{K} \pm \mathbf{k}) = \sum_i S_i \exp[2\pi i (\mathbf{K} \pm \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i]$  (cet espace ne

dépend que du réseau magnétique direct, donc de  $\mathbf{k}$ ). Si  $\mathbf{k} = 0$ :

$$\mathbf{r}_i = \alpha_i \mathbf{r} + \tau_{\alpha i} \text{ modulo } T. \quad (10)$$

$$S_i = \pm \alpha_i(S) = \chi_j(\alpha_i) \alpha_i(S). \quad (11)$$

[ $\chi_j(\alpha_i) = \pm 1$  suivant que  $(\alpha|\tau_{\mathbf{a}})$  est un opérateur ou un antiopérateur.]

Donc:

$$\zeta_m(\mathbf{K}\alpha) = \pm \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_{\mathbf{a}}) \zeta_m(\mathbf{K}). \quad (12)$$

Pour un vecteur  $\mathbf{K}$  donné et un groupe d'espace  $G_e$  donné, les quantités  $\chi_j(\alpha_i) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_{\mathbf{a}})$  forment une représentation  $\Gamma$  à une dimension de  $G$ ; si  $G_e$  est symmorphique, cette représentation est  $\Gamma_j$ , qui définit la classe magnétique  $G_j$ . Donc le groupe des groupes magnétiques  $G_{0j}$  de réseau  $T$  et de classe cristallographique  $G$  engendre un sous-groupe du groupe des représentations de dimension un de  $G$ .

Si  $\mathbf{k} \neq 0$  ( $k_i = 0, \frac{1}{2}$ ): voyons comment se transforme le facteur de structure  $\zeta_m(\mathbf{K} \pm \mathbf{k})$ . Ici les opérateurs à en-

visager sont:

$$A_i = (\alpha_i | \boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{T}_i), \quad \mathbf{r}_i = \alpha_i \boldsymbol{\Gamma} + \boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{T}_i$$

modulo une translation  $T_{\mathbf{k}}$  (en effet  $\exp(2\pi i \mathbf{K} \pm \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{k}}) = +1$ ) d'où:

$$\xi_m[(\mathbf{K} \pm \mathbf{k}) \cdot \alpha_i] = \chi_{kj}^{-1}(A_i) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \pm \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i) \alpha_i^{-1} [\xi_m(\mathbf{K} \pm \mathbf{k})].$$

$\chi_{kj}(A_i) = \pm 1$  suivant que  $A_i$  est un opérateur ou un anti-opérateur. Les quantités  $\chi_{ki}^{-1}(A_i) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \pm \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i)$  forment une représentation  $\Gamma$  à une dimension du groupe  $G_e/T_{\mathbf{k}}$  ( $T_{\mathbf{k}}$ : noyau de  $\Gamma_{\mathbf{k}j}$ ).

Par conséquent si on choisit des vecteurs  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{k}$  (c'est-à-dire le réseau magnétique et son orientation dans le réseau cristallographique), quand le groupe magnétique décrit ( $T_M, G$ ),  $\Gamma$  engendre un sous-groupe

du groupe des représentations de dimension un de  $G_e/T_{\mathbf{k}}$ .

Ce qui précède montre bien qu'on ne peut pas définir la somme de deux groupes magnétiques associés à deux éléments distincts de  $(T, G)$  et possédant des réseaux magnétiques différents.

#### Références

- ASCHER, E. & JANNER, A. (1965). *Helv. Phys. Acta*, **38**, 551.  
 BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.  
 BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 217.  
 BIENENSTOCK, A. & EWALD, P. P. (1962). *Phys. Rev.* **15**, 1253.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.  
 JANNER, A. (1966). *Helv. Phys. Acta*, **39**, 665.  
 OLBRYCHSKI, K. (1963). *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1868.  
 SIVARDIÈRE, J. (1968). À paraître.

*Acta Cryst.* (1969). **A25**, 367

## The Extraction of the Weighted Periodic Vector Set from the Patterson Function

BY G. R. GOLDAK

*College of Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada*

(Received 29 January 1968 and in revised form 20 August 1968)

A new method is presented for the extraction of the weighted periodic vector set from the Patterson function. The method depends on the determination of a generalized polynomial which approximates the Patterson function. The coefficients of this polynomial indirectly establish the weighted periodic vector set. The method is completely independent of symmetry and the resolution of the Patterson function. In practice, the value of the results obtained is indirectly limited by the number of atoms per unit cell.

It is now well-known that a weighted periodic vector set (Buerger, 1959) can be associated with the Patterson function of an arbitrary crystal. In many Patterson methods of structure analysis, the Patterson function is regarded as a rather blurred representation of the weighted periodic vector set. In the following discussion, weighted periodic vector sets will be referred to simply as periodic vector sets. For a crystal containing  $N$  atoms per unit cell, the periodic vector set consists of  $N$  periodic weighted images of the crystal structure. The essence of the phase problem lies in the separation of the various points of the periodic vector set into these images. This separation can be accomplished for periodic vector sets by the image-seeking method of Buerger (1959). Tokonami & Hosoya (1965) have also developed a procedure for unravelling periodic vector sets, and their method depends explicitly on certain periodic characteristics of the periodic vector set. These considerations indicate that, if the weighted periodic vector set could be determined from the Patterson func-

tion in some way, the crystal structure could be obtained, at least in principle, by means of the above vector-set methods.

The problem of recovering the periodic vector set from the Patterson function has been approached mainly *via* Patterson sharpening procedures, but these methods do not appear to be capable of yielding the periodic vector set in general cases. This communication presents a preliminary account of a new method for the extraction of the periodic vector set from the Patterson function. The method is based on the theory of approximation in generalized polynomials (Cheney, 1966). It provides an approach which can be applied to the problems of crystal-structure analysis in several different ways, but this note will deal only with the most straightforward of these, which involves the Patterson function.

For simplicity, the case of a Patterson function projected onto some crystal axis will be considered first. An expansion of its Fourier coefficients shows that the