values of α's (Table 2), the ratios of strain-optical constants are obtained and given in Table 3. The experimental data on p_{12}/p_{11} is available only for NH_4Cl.

Table 3. *Ratios of strain-optical constants*

Crystal	Calculated p_{12}/p_{11}	Observed p_{12}/p_{11}
NH_4Cl	1·217	1·560*
CsCl	1·225	–
CsBr	1·267	–
CsI	1·099	–

* Krishna Rao & Krishnamurty (1961).

Both polarizabilities and strain-optical constants are found to be in satisfactory agreement with the observed values.

References

BANSIGIR, K. G. & IYENGAR, K. S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 670–674.
BRAYBORN, J. E. H. (1953). *Proc. Phys. Soc.* B**66**, 617.
BORN, M. & HEISENBERG, W. (1924). *Z. Phys.* **23**, 388–410.
FAJANS, K. & JOOS, G. (1924). *Z. Phys.* **23**, 1–46.
FRÖHLICH, H. (1949). *Theory of Dielectrics.* Oxford: Clarendon Press.
HAVELOCK, T. H. (1908). *Proc. Roy. Soc.* A**80**, 28–44.
KITTEL, C. (1953). *Introduction to Solid State Physics.* New York: McGrave-Hill
KRISHNA RAO, K. V. & KRISHNAMURTY, V. G. (1961). *Ind. J. Phys.* **41**, 150–151.
LAIHO, R. & KORPELA, A. (1968). *Ann. Acad. Sci.* A**6**, 272–276.
MUELLER, H. (1935). *Phys. Rev.* **47**, 947–957.
PAULING, L. (1927). *Proc. Roy. Soc.* A**114**, 191–199.
POCKELS, F. (1906). *Lehrbuch der Kristalloptik.* Berlin: Teubner.
SHOCKLEY, W. (1946). *Phys. Rev.* **70**, 105.

Acta Cryst. (1973). A**29**, 639

Groupes Magnétiques Associés aux Groupes d'Espace de Réseau Non Primitif

PAR J. SIVARDIÈRE

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Département de Recherche Fondamentale, B. P. 85 *Centre de Tri,* 38041 *Grenoble Cedex, France*

(*Reçu le* 19 *février* 1973, *accepté le* 7 *mai* 1973)

In order to enumerate the magnetic groups with a non-primitive lattice, the real one-dimensional representations of space groups G_e with a non-primitive lattice are sought; it is possible to come back to primitive lattices by considering the factor group $G'=G_e/P$, where P is the subgroup of primitive translations of G_e. The introduction of G' makes it possible to simplify the construction of the irreducible representations of G_e.

Introduction

Dans un travail récent (Sivardière, 1969*a*), nous avons indiqué une méthode nouvelle d'énumération des groupes magnétiques, basée sur la correspondance suivante déjà signalée par d'autres auteurs (Indenbom, 1960; Niggli, 1960; Bertaut, 1968): soit Γ_{kj} une représentation réelle de dimension 1 d'un groupe d'espace G_e; si on remplace les éléments de G_e ayant le caractère -1 par les antiopérateurs correspondants, on obtient un groupe magnétique isomorphe de G_e.

La méthode des représentations, équivalente à celle d'Opechowsky & Guccione (1961), a été développée seulement pour les groupes d'espace de réseau primitif: elle est étendue ici aux groupes d'espace de réseau non primitif. En principe, cette méthode est applicable quel que soit le type de réseau; nous avons cherché cependant à nous ramener au cas plus simple d'un réseau primitif.

Nous utilisons les notations suivantes:

- G_e: groupe d'espace,
- G: groupe ponctuel, d'ordre g: $G=G_e/T$;
- $\mathbf{T}_l$: translations du réseau;
- $\mathbf{P}_l$: translations entières;
- $\mathbf{t}_l$: translations C,I,F non entières;
- $(\alpha|\tau_\alpha)$: rotation de G_e;
- $\mathbf{k}$: vecteur de l'espace réciproque (maille primitive);
- $\mathbf{k}'$: vecteur de l'espace réciproque (maille multiple).

I. Structure algèarique des groupes d'espace de réseau non primitif

Les translations $\mathbf{P}$ forment un sous-groupe invariant de T et de G_e; on peut donc définir les groupes facteurs:

$\mathbf{t}=T/P$ et $G'=G_e/P$ (d'ordre $2g$ ou $4g$ suivant que $\mathbf{t}=C$, I ou $\mathbf{t}=F$).*

Même si G_e est symmorphique ($T\wedge G$), G_e est une extension de G' par P qui ne se réduit pas à un produit semi-direct puisque G' et P ont en commun d'autres éléments que l'identité: $\mathbf{t}_l^2=\mathbf{P}_l$ (Sivardière & Bertaut, 1970). Nous allons préciser la structure algébrique du groupe G'; la considération de ce groupe ramène en effet au cas d'un réseau primitif et évite l'utilisation de la maille simple qui ne possède pas toute la symétrie du groupe ponctuel (il existe de même des vecteurs réciproques $\mathbf{k}$ invariants dans G à un vecteur $\mathbf{k}'$ près et non à un vecteur $\mathbf{k}$ près, $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ étant des vecteurs des réseaux réciproques relatifs aux mailles directes simple et multiple).

$\mathbf{t}$ est un sous-groupe de G', voyons s'il est invariant dans G':

$$(\alpha|\tau_\alpha)\,(\varepsilon|t)\,(\alpha|\tau_\alpha)^{-1}=(\varepsilon|\alpha t)\,.$$

1 – $\mathbf{t}=C$ ou I. $\alpha t=t+P_l$ donc dans G', $(\alpha|\tau_\alpha)$ et $(\varepsilon|t)$ commutent, par suite $(\varepsilon|\varepsilon)$ et $(\varepsilon|t)$ appartiennent au centre de G'. G' est soit le produit direct $G\times t$, soit une extension de G par t [cette structure est analogue à celle d'un groupe d'espace non symmorphique de groupe ponctuel G ou à celle du groupe double G^+ (Sivardière, 1968)].

La deuxième circonstance apparaît si on peut trouver dans G_e un élément $(\alpha|\tau_\alpha)$ tel que: $(\alpha|\tau_\alpha)=(\varepsilon|t_l)$; examples:

$$I\tfrac{4}{a},\ I4_1cd,\ I4_1md,\ I\bar{4}2d,\ I\tfrac{4}{a}cd,\ I\tfrac{4}{a}md,\ I\bar{4}3d,\ Ia3d;$$

dans ces groupes apparaissent des axes hélicoïdaux et des miroirs avec glissement qui n'existent pas dans les groupes d'espace de même classe et de réseau primitif: les groupes $P4_1/a$, $P4cd$, $\cdots$ n'existent pas; on ne peut supprimer les translations t dans G_e sans réduire du même coup la symétrie ponctuelle.

2 – $t=F$. Posons: $t_1=(\varepsilon|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2})$, $t_2=(\varepsilon|\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2})$, $t_3=(\varepsilon|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0)$. t est isomorphe du groupe 222, c'est le produit direct: $(\varepsilon,t_1)\times(\varepsilon,t_2)$.

Si G est orthorhombique, $\alpha\mathbf{t}_1=\mathbf{t}_1+\mathbf{P}_l$; si G est cubique, $\alpha\mathbf{t}_1=\mathbf{t}_1$ ou $\mathbf{t}_2$ ou $\mathbf{t}_3+\mathbf{P}_l$; donc quel que soit G, t est invariant dans G'.

Si G est orthorhombique, G' est le produit direct $G\times t=G\times t_1\times \mathbf{t}_2$ ou une extension de G par t (*Fdd*2, *Fddd*). Si G est cubique, G' est le produit semi-direct $G\wedge t$ (puisque 2 éléments $(\alpha|\tau_\alpha)$ et $(\varepsilon|t_i)$ ne commutent pas nécessairement), ou une extension de G par t (*Fd*3, *Fd*3*m*, *Fd*3*c*).

En conclusion, $G'=G_e/P$ admet toujours $t=T/P$ comme sous-groupe invariant.

Si $t=C$, on a toujours: $G'=G\times t$ (mais on ne peut jamais considérer G_e comme le produit direct d'un groupe d'espace de classe G et de réseau primitif par le groupe t).

Si $t=I$, $G'=G\times t$ sauf pour les groupes possédant un miroir d et le groupe $I4_1/a$, G' est alors une extension de G par t.

Si $t=F$, G' est une extension de G par t si G_e possède un miroir d; sinon G' est le produit direct $G\times t$ ou le produit semi direct $G\wedge t$ suivant que G est orthorhombique ou cubique.

II. Représentations des groupes d'espace de réseau non primitif

Si on considère un groupe d'espace G_e, de réseau non primitif, comme extension du groupe ponctuel G par le groupe T des translations réticulaires, on utilise la méthode de Seitz (Lomont, 1959) complétées par les méthodes de Kovalev-Liubarski, Herring ou Olbrychski (1963) qui fournissent les représentations admissibles du groupe du vecteur $\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}$ appartient à la première zone de Brillouin relative à la maille simple).

Considérons au contraire G_e comme extension de G' par le groupe P des translations entières, nous allons en déduire une autre méthode de construction des représentations de G_e (dans la suite, les vecteurs réciproques appartiennent à la première zone de Brillouin relative à la maille multiple et sont alors notés $\mathbf{k}'$).

En remplaçant G par G' et T par P, nous nous ramenons au cas d'un groupe d'espace non symmorphique de réseau primitif; la maille multiple étant plus symétrique que la maille simple, nous augmentons ainsi le nombre des vecteurs réciproques ayant une propriété d'invariance ponctuelle.

Remarquons au passage que si G_e possède un sous-groupe de même classe et de réseau primitif, il est intéressant d'utiliser la méthode de Zak (1960) pour trouver les représentations de G_e; on peut d'ailleurs simplifier cette méthode par des identifications (Sivardière, 1969*b*).

Cherchons tout d'abord les représentations Γ_{0j} ($k'=0$). Puisque $G'=G_e/P$, elles sont engendrées par les représentations de G', que G_e soit ou non symmorphique. Trois cas sont à distinguer.

1 – G' est un produit direct ($t=C$, I ou $t=F$, classe orthorhombique, pas de miroirs d): $G'=G\times t$ ou $G'=G\times t_1\times t_2$. Les représentations de G', donc de G_e, s'obtiennent immédiatement à partir de celles de G, elles sont paires ou impaires en t (ou t_1, ou t_2); si elles sont impaires en t, on a en fait $k\neq 0$ si on utilise la maille simple, avec $\exp 2\pi i\mathbf{k}\,.\,\mathbf{P}_l=+1$: tout se passe comme si $\mathbf{k}=0$ pour les translations entières seules envisagées ici.

2 – Le réseau est F, la classe est cubique; en l'absence de miroirs d, $G'=F\wedge G=(t_1\times t_2)\wedge G$ (structure d'un groupe d'espace symmorphique).

Les représentations de G engendrent des représentations de G' dans lesquelles les éléments de F sont représentés par la matrice unité; les trois représentations de F distinctes de l'identité se groupant en une même orbite; les représentations induites de G' correspondantes sont de dimension 3 au moins.

---

* Le groupe G' a été envisagé indépendamment par H. Wondratchek et J. Neubüser: '*A proposal for the listing of general positions in International Tables*' (1968). Non publié.

Exemple

$G' = F\wedge 432$, d'ordre $4g = 96$. A la représentation identité de F correspondent les représentation engendrées par celles de 432. Le petit groupe de l'orbite des 3 autres représentations est 422; ce groupe possède 4 représentations de dimension 1 et une représentation de dimension 2; d'où les représentations induites: 4 de dimension 3 et une dimension 6. On a bien (théorème de Burnside): $4g = 96 = (24) + (3^2 + 3^2 + 3^2 + 3^2 + 6^2)$.

3 – G' ne se réduit ni à un produit direct, ni à un produit semidirect, c'est une extension de G par t (en particulier s'il existe des miroirs d). Les représentations de G engendrent des représentations de G'; les autres représentations s'obtiennent par la méthode d'induction, simplifiable par des identifications, car on connaît la dimension des représentations.

Cherchons maintenant les représentations $\Gamma_{k'j}$ du groupe G_e. Nous supposons ici que le vecteur $\mathbf{k}'$ est invariant dans G (le vecteur $\mathbf{k}$ correspondant ne l'est pas nécessairement; ainsi, pour le groupe *Imma*, le vecteur $k' = [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$). Désignons par P_k, l'ensemble des translations entières telles que:

$$\exp 2\pi i\mathbf{k}' \,.\, P_{k'} = +1 \,.$$

(1) Nous pouvons appliquer la méthode de Kovalev-Liubarski; les représentations admissibles se déduisent des représentations avec poids du groupe G'; nous en déduisons en particulier:

$$\sum_j d_{k'j}^2 = \text{ordre de } G'$$

$d_{k'j}$ étant la dimension de $\Gamma_{k'j}$.

(2) Nous pouvons utiliser la méthode de Herring: les représentations de G_e, se déduisent de celles du groupe G_e/P_k, mais il est difficile d'éliminer les représentations non admissibles.

(3) Nous utilisons la méthode d'identification d'Olbrychski: nous transcrivons matricellement, dans la représentation $\Gamma_{k'j}$, les relations entre générateurs du groupe G' (et non du groupe G); les matrices représentant les translations *entières* sont sphériques; les translations de $P_{k'}$ sont représentées par la matrice unité.

Considérons par exemple le groupe *Imma*, avec $\mathbf{k}' = [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, on obtient aisément 4 représentations $\Gamma_{k'j}$ de dimension 2 (Bacmann, 1969):

Générateur de G'	Matrices de $\Gamma_{k'j}$
$(2x\|000)$	$\begin{pmatrix}01\\10\end{pmatrix}$
$(2_y\|0\frac{1}{2}0)$	$\begin{matrix}+\\-\end{matrix}\begin{pmatrix}10\\01\end{pmatrix}$
$(\bar{1}\|000)$	$\begin{matrix}+\\-\end{matrix}\begin{pmatrix}10\\01\end{pmatrix}$
$(\varepsilon\|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$\begin{pmatrix}10\\0\bar{1}\end{pmatrix}$.

Ce résultat est susceptible d'une interprétation algébrique si on utilise la maille simple du groupe *Imma*: le vecteur $\mathbf{k} = \mathbf{k}' = [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$ ne possède pas toute la symétrie du groupe ponctuel ($G_{k'} = 2_y/m$) car $k = k'$ et $k_1 = k'_1 = [\frac{1}{2}0-\frac{1}{2}]$ ne sont pas équivalents. Les représentations admissibles de G_k (G_k est un groupe d'espace) se déterminant par la méthode d'Olbrychski, elles sont de dimension 1:

γ_j	$(\alpha\|\tau_\alpha)$ ε	2_y	$\bar{1}$	$\tilde{m}_{xz}$
γ_1	1	1	1	1
γ_2	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
γ_3	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
γ_4	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1 .

A chaque représentation γ_j correspond une représentation Γ_{kj} de G_e, de dimension 2 car l'étoile du vecteur $\mathbf{k}$ comprend deux branches. Les éléments de G_k sont représentés par des matrices diagonales, les éléments de $G_e - G_k$ par des matrices antidiagonales; la matrice représentant $(\varepsilon|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, n'est pas sphérique, mais diagonale et connue puisqu'on connaît les différents vecteurs de l'étoile; les matrices des éléments de $G - G_k$ se déterminent donc par identification.

Cette simplification de la méthode d'induction par des identifications a également été exploitée indépendamment par Bertaut (1969), nous la justifions ici par la considération du groupe G'; nous l'avons appliquée par ailleurs à l'étude des représentations des groupes doubles (Sivardière, 1969), et des groupes d'espace par la méthode de Zak. Cette simplification n'est effective que si l'indice du petit groupe dans le groupe complet est 2 ou 3.

Remarque: Dans les cas où G' est le produit direct $G \times t$ ou $G \times t_1 \times t_2$ (réseau F, classe orthorhombique), les relations entre générateurs de G' se déduisent immédiatement des relations entre générateurs de G: t (ou t_1 et t_2) commute avec tous les générateurs de G, puisque G' est un produit direct, et les relations entre générateurs de G se conservent dans G'. (Si G' n'est pas un produit direct (ex. *Fdd*2), on a: $d^2 = \varepsilon$ dans G, $d^2 = t$ dans G'; $d^4 = \varepsilon$ dans G et G', $d^4 = (\varepsilon|001)$ dans G_e; la même notation d désigne les éléments correspondants des groupes G_e, G' et G.)

Remarquons, par ailleurs, que les relations entre générateurs de G', transcrites matriciellement, sont les relations entre générateurs de $G_e/P_{k'}$.

III. Représentations réelles de dimension 1

Rappelons tout d'abord les résultats obtenus pour les groupes d'espace de réseau primitif. Il existe au moins une représentation Γ_{kj} réelle de dimension 1 dans les conditions suivantes:

(1) $\mathbf{k}$ est un vecteur invariant dans le groupe ponctuel de coordonnées 0 ou $\frac{1}{2}$.

(2) k n'est pas parallèle à un axe 2_1, 4_1, 4_3, 6_1, 6_3, 6_5, ou au glissement d'un miroir avec glissement, ou n'a pas de composante suivant un axe hélicoïdal ou un miroir avec glissement si G est centrosymétrique.

Supposons maintenant que le groupe G_e ait un réseau non primitif et cherchons à quelles conditions il existe au moins une représentation $\Gamma_{k'j}$ réelle de dimension 1, en nous ramenant au cas d'un réseau primitif par la considération du groupe G'.

Pour qu'il en soit ainsi, $\mathbf{k}'$ doit être invariant dans G et $\exp 2\pi i\mathbf{k}\,.\,\mathbf{P}_l=\pm 1$, soit $\mathbf{k}_i=0,\frac{1}{2}$; mais on doit avoir aussi: $\exp 2\pi i\mathbf{k}'\,.\,\mathbf{t}=\pm 1$, condition qui élimine par exemple les vecteurs $\mathbf{k}=[\frac{1}{2}00]$ ou $[00\frac{1}{2}]$ pour *Imma* (on en déduit les réseaux magnétiques, voir plus loin).

$\mathbf{k}'=0$

Si G' est un produit direct, les représentations $\Gamma_{k'j}$ réelles de dimension 1 sont engendrées par les représentations du même type de G', elles se déduisent donc de celles de G.

Si G' n'est pas un produit direct, les seules représentations $\Gamma_{k'j}$ réelles de dimension 1 sont engendrées par celles de G (les représentations de G' non engendrées par celles de G étant de dimension supérieure à 1 si G est cubique, ou éventuellement complexes de dimension 1 si G n'est pas cubique); le caractère $\Gamma_{k'j}(t)$ est alors nécessairement $+1$ si $\Gamma_{k'j}$ est de dimension 1, réelle puisqu'il existe dans G_e au moins un élément $(\alpha|\tau_\alpha)$ tel que $(\alpha|\tau_\alpha)^2=t$(G' est une extension, exemple: *Fdd*2 ou *Fddd*, il faut choisir $\mathbf{k}'=0$).

$\mathbf{k}'\neq 0$

La méthode d'Olbrychski montre que $\Gamma_{k'j}$ peut être de dimension 1 si les translations du groupe commutateur de G_e ont le caractère $+1$, puisqu'alors les matrices représentant deux générateurs quelconques de G' commutent (Bertaut, 1968; Sivardière, 1969*a*).

Si G' est un produit direct, il existe au moins un sous-groupe H_e de G_e, d'indice 2 ou 4, symmorphique ou non, dont le réseau est formé des translations entières de G_e. Il existe au moins une $\Gamma_{k'j}$ réelle de dimension 1 si H_e possède au moins une représentation $\Delta_{k'i}$ réelle de dimension 1, on peut donc utiliser les limitations sur k obtenues lors de l'étude des groupes de réseau primitif.

Lorsqu'il existe au moins une $\Gamma_{k'j}$ réelle de dimension 1, il en existe autant que de représentations du même type de G'; le poids de Kovalev-Liubarski est alors égal à l'unité; d'autre part, les représentations $\Gamma_{k'j}$ sont engendrées par les représentations de $G_e/P_{k'}$ telles que les éléments de $P-P_{k'}$ soient représentés par la matrice -1, G_e peut donc être considére comme une extension de G' par $P_{k'}$.

IV. Groupes magnétiques de réseau non primitif

A chaque représentation $\Gamma_{k'j}$ réelle de dimension 1 d'un groupe d'espace G_e, de réseau non primitif ici, nous associons un groupe magnétique isomorphe de G_e. Retrouvons tout d'abord les réseaux magnétiques non primitifs. Un réseau magnétique est décrit par un vecteur $\mathbf{k}'$ invariant dans l'holoédrie du réseau et tel que:

$$\exp 2\pi i\mathbf{k}'\,.\,\mathbf{P}_l=\pm 1 \text{ et } \exp 2\pi i\mathbf{k}'\,.\,\mathbf{t}=\pm 1\,.$$

La première condition relative au caractère de P_l dans P, exprime que P_l est une translation ou une antitranslation. La seconde condition est relative au caractère de t_m dans $\mathbf{T}$ ($\exp 2\pi i\mathbf{k}'\,.\,\mathbf{t}_m$ n'est pas le caractère de $\mathbf{t}_m$ dans $\Gamma_{k'j}$ puisque t_m est un élément de G').

Nous conservons donc certains des vecteurs $\mathbf{k}$ décrivant des réseaux magnétiques primitifs isomorphes de P. Deux cas sont à distinguer en fait, suivant que $\mathbf{t}$ est une translation ou une antitranslation: si $\mathbf{t}$ est une antitranslation, tout se passe comme si le réseau était primitif, la classe étant $G'=(\varepsilon,t)$ et si $\mathbf{k}=0$; le réseau est alors associé à la représentation impaire de G'.

$\mathbf{t}=\mathbf{C}$

Si $\mathbf{C}$ est une translation, on peut choisir: $\mathbf{k}'=[000]$ ou $\mathbf{k}'=[00\frac{1}{2}]$, les réseaux correspondants sont notés C et C_{2c}; si $\mathbf{C}$ est une antitranslation, on peut choisir: $\mathbf{k}'=[000]$ ou $\mathbf{k}'=[00\frac{1}{2}]$, les réseaux correspondants sont notés C_P et C_I. Remarquons que le réseau C_P n'est pas décrit par $\mathbf{k}'=[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$.

$\mathbf{t}=\mathbf{I}$

On doit choisir $\mathbf{k}'=[000]$, d'où les réseaux I et I_P suivant que $\mathbf{I}$ est une translation ou une antitranslation. Le vecteur $\mathbf{k}'=[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ doit être écarté dans la recherche des groupes magnétiques; en effet le commutateur des éléments $(2_x|\tau_{2x})$ et $(\varepsilon|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ou $(\varepsilon|\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ est $(\varepsilon|100)$ qui n'a pas le caractère $\exp 2\pi i\mathbf{k}'\,.\,(100)=+1$.

$\mathbf{t}=\mathbf{F}$

Si les 3 translations intérieures à la maille $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$ et $\mathbf{t}_3$ sont des translations, on ne peut choisir que $\mathbf{k}'=[000]$ (réseau F). Si $\mathbf{t}_2$ et $\mathbf{t}_3$ sont des antitranslations, il en est de même (réseau F_c, décrit habituellement par le vecteur [001]): ce dernier réseau n'existe pas si le système est cubique, les 3 translations $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$ et $\mathbf{t}_3$ devant jouer le même rôle. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Résaux magnétiques pour* $\mathbf{t}=\mathbf{F}$

t	k'	Réseau
C	000	C
	$00\frac{1}{2}$	C_{2c}
C'	000	C_P
	$00\frac{1}{2}$	C_I
I	000	I
I'	000	I_P
F	000	F
	000	F_A, F_B, F_C

La méthode des représentations permet de retrouver aisément les résultats d'Opechowsky & Guccione. Un groupe d'espace G_e de réseau T non primitif pouvant être considéré comme une extension de $G'=G_e/P$ par P, on peut distinguer 2 types de sous groupes invariants d'indice 2:

(1) les sous-groupes H_e de mêmes translations primitives P que G_e, dont le groupe facteur H_e/P est un sous-groupe de G' ($\mathbf{k}'=0$).

(2) les sous-groupes caractérisés par le même facteur G' que G_e, et dont le réseau est un sous-groupe de P ($\mathbf{k}' \neq 0$).

Etudions plus spécialement les sous-groupes de réseau P, qui sont des extensions, équivalentes ou non, des sous-groupes invariants d'indice 2 de G' par P.

Supposons G_e symmorphique et $G' = G \times t$: les éléments $(\alpha|0)$ forment un sous-groupe invariant de G', isomorphe de G, associé à la représentation identité de G et à la représentation impaire de t (type D_T) les autres sous-groupes invariants d'indice 2 de G' comprennent des éléments de t (type D_R).

Exemple: $Immm \rightarrow Pmmm \quad (D_T)$

$$\left.\begin{array}{l} Pmmn \\ Pnnm \\ Pnnn \end{array}\right\} (D_R)$$

Remarquons que $Immm$ n'est pas le produit direct $Pmmm \times I$ (car $I^2 \neq \varepsilon$), bien que: $G' = G \times I$, mais tout se passe comme s'il en était ainsi pour $\mathbf{k}' = 0$.

Remarquons que seul le sous-groupe $Pmmm$ est symmorphique. Dans un groupe F orthorhombique, on obtient, en supprimant les translations F, un sous-groupe invariant d'indice 4; il existe des sous-groupes invariants d'indice 2 de réseau I ou C, car $G' = G \times t_1 \times t_2$.

Exemple: $Fmmm \rightarrow$

$$\left.\begin{array}{l} Pmmm\ (D_T) \\ Pban\ (D_R) \end{array}\right\} \text{indice } 4$$

$$\left.\begin{array}{l} Cmmm,\ Ccca,\ Cccm \\ Immm,\ Ibam \end{array}\right\} \begin{array}{l} (D_R) \\ \text{indice } 2\,. \end{array}$$

Dans un groupe F cubique, $t = t_1 \times t_2$ est invariant dans G', mais t_1 n'est pas invariant dans G'; par suite, il n'existe pas de sousgroupe invariant d'indice 2 de G' comprenant tous les éléments de G.

Exemple: $Fm3m \rightarrow F\,432,\ F\bar{4}3m\ (D_T)$.

Supposons maintenant que G_e ne soit pas symmorphique, et cherchons les sous-groupes d'indice 2 tels que $\mathbf{k}' = 0$, donc de réseau $\mathbf{P}$. Si G_e ne contient pas de miroir d, ou n'est pas de type I avec un axe 4_1, $G' = G \times t$; il existe des sous-groupes de réseau primitif et de classe G, mais aucun choix des τ_α ne s'impose ici, et on n'a pas à distinguer les sous-groupes D_T ou D_R.

Exemple: $Imma \rightarrow Pmma,\ Pnna,\ Pmma$

Dans les groupes tels que $Fdd2$, $I4_1/a \cdots G'$ est une extension de G par $\mathbf{t}$; il n'existe pas de sous-groupe invariant de réseau primitif et de classe G, même si G n'est pas cubique.

Nous allons maintenant appliquer la méthode des représentations à quelques exemples.

Exemple 1. $G_e = Cmm2$

Ici $G' = mm2 \times C$. Les vecteurs $\mathbf{k}'$ à retenir sont [000] et $[00\frac{1}{2}]$($\mathbf{k}' = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ est éliminé par la méthode d'Olbrychski).

$\mathbf{k}' = [000]$ $\chi(t) = +1\ Cmm2,\ Cm'm'2,\ Cm'm2'$
$\chi(t) = -1\ C_Pmm2,\ C_Pm'm'2,\ C_Pm'm2'$
$\mathbf{k}' = [00\frac{1}{2}]$ $\chi(t) = +1\ C_{2c}mm2,\ C_{2c}m'm'2,\ C_{2c}m'm2'$
$\chi(t) = -1\ C_Imm2,\ C_Im'm'2,\ C_Im'm2'$.

(Mêmes résultats pour les groupes $Amm2$, $Abm2$: $\mathbf{k}' = [000]$ ou $[\frac{1}{2}00]$.)

Exemple 2. $G_e = Cmc2_1$

On doit éliminer $\mathbf{k}' = [00\frac{1}{2}]$ à cause de l'axe 2_1 et du miroir c, d'où 8 groupes magnétiques tels que: $\mathbf{k}' = 0$, $\chi(t) = \pm 1$ (mêmes résultats pour les groupes $Ccc2$, $Ama2$, $C222_1$, $Aba2$).

Exemple 3. $G_e = Fmm2$

On peut choisir $\mathbf{k}' = [000]$ ($Fm'm'2$, $Fm'm2'$), $\mathbf{k}' = [\frac{1}{2}00]$ (F_Amm2, F_Amm2, $F_Am'm'2$, $F_Am'm2'$) et $\mathbf{k}' = [00\frac{1}{2}]$ (F_Cmm2, $F_Cm'm'2$, $F_Cm'm2'$ et $F_Cmm'2'$). Pour $G_e = Fdd2$ ou $I4_1/a$ on a nécessairement $\mathbf{k}' = [000]$, $\chi(t) = +1$; pour $G_e = I2_12_12_1$, $I4_122$, $I4/m$, ou $Ia3$, $\mathbf{k}' = [000]$, $\chi(t) = \pm 1$ (réseaux I et I_p).

Remarque: Considérons les groupes d'espace G_e de réseau non primitif et de classe mmm, et cherchons les groupes à antisymétrie multiple associés (Sivardière, 1971).

Nous devons, pour trouver le nombre maximum l d'opérations d'antisymétries indépendantes compatibles avec G_e, rechercher les n représentations réelles de dimension 1 de G_e: $n = 2^l$. La direction des translations non primitives τ_α permet de limiter le nombre des vecteurs $\mathbf{k}'$ à envisager. S'il existe au moins une représentation $\Gamma_{k'j}$ réelle de dimension 1, il en existe 32,16 ou 8 (Tableau 2).

Tableau 2. *Les représentations réelles de dimension* 1 *des* G_e *orthorhombiques*

G_e	Directions des τ_α	Vecteurs $\mathbf{k}$ admissibles	n	$l_{\max}$
$Cmcm$	**Z**	[000]	16	4
$Cmca$	**XZ**	[000]	16	4
$Cmmm$		[000] $[00\frac{1}{2}]$	32	5
$Cccm$	**Z**	[000]	16	4
$Cmma$	**X**	[000] $[00\frac{1}{2}]$	32	5
$Ccca$	**XZ**	[000]	16	4
$Fmmm$		[000] $[00\frac{1}{2}]$	32	5
$Fddd$	**XYZ**	[000]	8	3
$Immm$		[000]	16	4
$Ibam$	**XY**	[000]	16	4
$Ibca$	**XYZ**	[000]	16	4
$Imma$	**X**	[000]	16	4

V. Methode algébrique de construction de ces groupes magnétiques

Repronons le cas des groupes d'espace de réseau primitif. D'après Herring, les Γ_{kj} réelles de dimension 1, si elles existent, sont engendrées par certaines représentations réelles de dimension 1 de G_e/T. Ces représentations existent si on peut considérer G_e comme défini par une application de $G \times G$ dans T_k.

De même si G_e a un réseau non primitif, il existe des représentations $\Gamma_{k'j}$ réelles de dimension un si on peut définir G_e par une *application de* $\mathrm{G}' \times \mathrm{G}'$ *dans* $T_{k'}$.

D'où une méthode algébrique de construction des groupes magnétiques associés à G_e: on recherche les extensions inéquivalentes de G' par $T_{k'}$, on utilise dans ce but les relations entre générateurs de G'. On doit naturellement imposer: $T_{t,t}=2t$.

Cette méthode permet en particulier de construire les groupes d'espace de réseau non primitif en les considérant comme extensions d'un groupe G' par un groupe de translations entières. Si on considère G_e comme extension de G par T, l'application de $G\times G$ dans T peut faire intervenir des translations de $(T-P)$; alors il n'existe pas de sous-groupe de G_e de réseau P et de classe G (en particulier s'il existe des miroirs d).

Conclusion

La méthode des représentations et la méthode directe de construction des groupes magnétiques s'appliquent au cas des groupes d'espace de réseau non primitif. On peut simplifier ces méthodes en se ramenant au cas des réseau primitifs par la considération du groupe facteur $G'=G_e/P$.

Je remercie Monsieur le Professeur E. F. Bertaut des conseils qu'il m'a donnés au cours de la rédaction de ce travail.

Références

BACMANN, M. (1969). Thèse d'Etat, Grenoble.
BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* A**24**, 217–231.
BERTAUT, E. F. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 281–284.
INDENBOM, V. L. (1960). *Sov. Phys. Crystallogr.* **5**, 493–496.
LOMONT, J. S. (1959). *Applications of Finite Groups*. New York: Academic Press.
NIGGLI, A. (1960). *Z. Kristallogr.* **111**, 288–300.
OLBRYCHSKI, K. (1963). *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1868–1875.
OPECHOWSKI, W. & GUCCIONE, R. (1961). *Magnetism* II. Edité par G. T. RADO & H. SUHL. New York: Academic Press.
SIVARDIÈRE, J. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 453–455.
SIVARDIÈRE, J. (1969*a*). *Acta Cryst.* A**25**, 658–665.
SIVARDIÈRE, J. (1969*b*). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1174–1176.
SIVARDIÈRE, J. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 30–37.
SIVARDIÈRE, J. & BERTAUT, E. F. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 515–526.
ZAK, J. (1960). *J. Math. Phys.* **1**, 165–171.

Acta Cryst. (1973). A**29**, 644

Van der Waals, Hydrogen Bonding, Ion–Dipole and Coulomb Energies in Crystals

BY C. DOSI, E. GIGLIO, V. PAVEL AND C. QUAGLIATA

Laboratorio di Chimica-fisica, Istituto Chimico, Università di Roma, 00185 *Roma, Italy*

(*Received* 4 *June* 1973; *accepted* 6 *June* 1973)

Some potentials describing electrostatic and ion–dipole interactions have been tested in known crystal structures for use in a general solution of the phase problem. Sodium tetrazolate monohydrate ($Na^+HCN_4^-.H_2O$) has been considered to assess qualitatively the contribution of the various forces stabilizing the crystal lattice. In spite of the competitive effect among different energy terms the actual structure agrees satisfactorily with the deepest energy minimum. Sodium, potassium and rubidium azides (NaN_3, KN_3 and RbN_3) have been investigated to obtain qualitative potentials for alkali ions and charged nitrogen atoms.

Introduction

Some potentials were previously verified in known crystal structures in order to assess the qualitative validity of semi-empirical functions for solving the phase problem. These potentials were used in calculations of packing energy which were performed by considering van der Waals, hydrogen bonding and electrostatic interactions (Coiro, Giglio & Quagliata, 1972, and references quoted therein).

The aim of this paper is to study further the use of potentials suitable to describe ion–dipole and ion–ion interactions. Sodium tetrazolate monohydrate (NaTW) and sodium, potassium and rubidium azides have been investigated. Electrostatic potentials between alkali ions and charged nitrogen atoms have been tested to continue a research programme concerning alkali ions and charged oxygen atoms (Capaccio, Giacomello & Giglio, 1971). Moreover the potential energy between sodium and tetrazolate ions and the permanent dipoles of the water molecules has been calculated neglecting the ion-induced dipole and ion–quadrupole terms, which are generally less important.

The semi-empirical potentials

The following interactions have been considered: NaTW: van der Waals, hydrogen bonding, ion–dipole, electrostatic; NaN_3, KN_3, RbN_3: van der Waals, electrostatic.

The dipole–dipole energy among water molecules of NaTW has been computed in preliminary calculations by means of the relationship

$$V(r_{ab},\theta_a,\theta_b,\varphi)=-14{\cdot}393\mu_a\mu_b r_{ab}^{-3}\,(2\cos\theta_a\cos\theta_b-\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\varphi)$$