For a noncentrosymmetric structure the phases but not the numerical values of all structure factors change if we alter certain cumulants by arbitrary amounts. This means that the shapes of peaks on a Fourier map can be changed in an arbitrary way. In the case of the tellurium structure mentioned above, the peaks in the Fourier map were changed from round to triangular shape in this way.

This is another reason, apart from that given by Coppens (1974), why electron density maps for noncentrosymmetric structures may not be meaningful.

References

BIRSS, R. R. (1964). *Symmetry and Magnetism*. Amsterdam: North-Holland.

COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* B**30**, 255–261.

DUCKWORTH, J. A. K., WILLIS, B. T. M. & PAWLEY, G. S. (1970). *Acta Cryst.* A**26**, 263–271.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 324–330. Birmingham: Kynoch Press.

LARSEN, F. K., HAZELL, R. G., PAWLEY, G. S. & MACKENZIE, G. A. (1978). To be published.

WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge Univ. Press.

Acta Cryst. (1978). A**34**, 811–819

L'Association des Familles de Wyckoff dans les Changements de Repère Conventionnel des Groupes Spatiaux et les Passages aux Sous-groupes Spatiaux*

PAR YVES BILLIET†

Faculté des Sciences et Techniques, Boîte Postale W, Sfax, Tunisie

ET ABDELHAMID SAYARI ET HÉDI ZARROUK

Faculté des Sciences Mathématiques Physiques et Naturelles, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

(*Reçu le* 3 *janvier* 1977, *accepté le* 24 *avril* 1978)

This paper is the continuation of another paper devoted to the systematic derivation of space subgroups and changes in standard setting of space groups. In the present paper, the correspondence of the sets of equivalent positions in such transitions is examined. Any set W_G of general positions of the space group G splits up into $i_{g/G}$ sets W_g of general positions of the space subgroup g ($i_{g/G}$ is the index of subgroup g): there is a one-to-one correspondence between the W_g sets and the complexes of g in the partition of G; the coordinates of each W_g are obtained, as a function of coordinates of W_G, from generating the symmetry operation of the corresponding complex. Miscellaneous examples of splitting of the W_G set are investigated in the transitions: $I422$–$P222$, $Fddd$–Bb, $P\bar{1}$–$P\bar{1}$, $I23$–$F23$, $P6_222$–$P222$. Any set W_G^P of special positions of G is the result of the superposition of general positions on particular points of point symmetry P. Such superpositions arise in the connected sets of g; there are three ways of grouping the positions in these sets: superposition in one set which turns into one special set W_g^p, superposition of several general sets which become one general set W_g, and mixed inner–outer superposition which leads to one special set of positions W_g^p, their point groups being any subgroup p of P. These properties are illustrated by example of the transition $P6_222$–$P222$ (10 types of special sets W_G^P). In the changes in standard setting in a given space group, each general or special set is connected with only one set; if the change of setting is associated with any symmetry operation of the space group, each set of positions is applied to itself.

Dans un mémoire précédent (Billiet, Sayari & Zarrouk, 1978), nous avons développé une méthode qui traite la dérivation systématique des changements de repère cristallographique; il s'agit des passages qui conduisent d'un repère conventionnel d'un groupe spatial donné G à n'importe quel repère conventionnel d'un sous-groupe spatial quelconque g du groupe G; le passage d'un repère conventionnel à un autre repère conventionnel du même groupe spatial n'est qu'un cas particulier où g se confond avec G.

Il convient de compléter cette étude par l'association des familles de Wyckoff dans de tels changements de repère cristallographique. L'intérêt expérimental est immédiat car l'on est alors en mesure de proposer des

* English translations, not 'warranted', may be obtained from Y. Billiet, Chimie et Symétrie, Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire, 6 avenue le Gorgeu, 29283 Brest, France.

† Adresse actuelle: Chimie et Symétrie, Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire, 6 avenue le Gorgeu, 29283 Brest, France.

modèles structuraux pour de nombreuses transitions cristallines conduisant à des structures ordonnées, des structures déformées localement ou globalement, des structures pseudosymétriques et autres types de surstructure. L'association des familles de Wyckoff ne semble pas avoir fait l'objet de nombreuses études systématiques (Billiet, 1969; Billiet & Michel, 1969; Sayari & Billiet, 1975; Zarrouk & Billiet, 1975; Bertaut, 1976).

I. Rappels des conventions utilisées

Nous désignons par **(O,A,B,C)** une maille conventionnelle, d'origine **O** et de vecteurs-arêtes **A**, **B** et **C**, d'un groupe spatial G de symbole cristallographique $\mathscr{S}$; Γ est le sous-groupe des translations de G; H est le groupe de symétrie d'orientation d'ordre R; il est isomorphe du groupe quotient G/Γ; M est la multiplicité de **(O,A,B,C)**. Par **(o,a,b,c)**, $\mathscr{s}$, γ, $h \simeq g/\gamma$, r et m, nous entendons des entités analogues pour un autre groupe g.

Si g est un sous-groupe, au sens large, de G, γ et h sont des sous-groupes, au sens large, respectivement de Γ et H et l'on a, en désignant par $i_{g/G}$, $i_{\gamma/\Gamma}$ et $i_{h/H} = R/r$ les indices respectifs de g, γ et h par rapport à G, Γ et H:

$$i_{i/G} = i_{\gamma/\Gamma}\, i_{h/H}.$$

Si $i_{\gamma/\Gamma} = 1$, γ est confondu avec Γ, g est dit sous-groupe 'translationengleich' de G; si $i_{h/H} = 1$, h est confondu avec H, g est dit sous-groupe 'klassengleich' de G. Parmi les sous-groupes 'klassengleich' de G, on peut distinguer ceux pour lesquels $\mathscr{s}$ se confond avec $\mathscr{S}$: ils sont appelés sous-groupes isosymboliques.* Si $i_{\gamma/\Gamma} = 1$ et $i_{h/H} = 1$, g est alors confondu avec G; le passage de **(O,A,B,C)** à **(o,a,b,c)** est un changement de repère conventionnel à l'intérieur de G.

Nous désignons par S la matrice de passage du repère **(O,A,B,C)** au repère **(o,a,b,c)**: **(a,b,c)** = **(A,B,C)**.S; les coefficients de S sont des nombres rationnels; detS, le déterminant de S, est un nombre rationnel strictement positif car les repères **(O,A,B,C)** et **(o,a,b,c)** sont directs; on a la propriété:

$$i_{\gamma/\Gamma} = (\det \mathrm{S})\, M/m.$$

Nous entendons par (X_P,Y_P,Z_P) les coordonnées d'un point P par rapport au repère **(O,A,B,C)** et par (x_P,y_P,z_P) les coordonnées du même point P par rapport au repère **(o,a,b,c)**; on peut démontrer sans difficulté les relations matricielles:

$$\begin{vmatrix} X_P \\ Y_P \\ Z_P \end{vmatrix} = \mathrm{S} \begin{vmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} X_o \\ Y_o \\ Z_o \end{vmatrix} \text{[I]}; \begin{vmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{vmatrix} = \mathrm{S}^{-1} \begin{vmatrix} X_P - X_o \\ Y_P - Y_o \\ Z_P - Z_o \end{vmatrix} \text{[II]};$$

(X_o,Y_o,Z_o) désignant les coordonnées de l'origine **o** du repère **(o,a,b,c)** par rapport au repère **(O,A,B,C)**.

II. Association des familles de Wyckoff générales de *G*

Une famille générale de positions de Wyckoff W_G résulte de la répétition, par toutes les opérations de symétrie du groupe spatial G, d'un point de coordonnées (X,Y,Z) relatives à **(O,A,B,C)** situé en dehors des supports des opérations de symétrie ponctuelle de G, c'est-à-dire, de symétrie ponctuelle réduite à l'identité. Cette restriction étant satisfaite, le choix des coordonnées (X,Y,Z) reste arbitraire et il existe, bien sûr, une infinité de familles générales. C'est un fait bien connu que la maille **(O,A,B,C)** contient MR positions d'une famille W_G donnée. De la même façon, la maille **(o,a,b,c)** contient mr positions de toute famille générale W_g du groupe spatial g. Or la maille **(o,a,b,c)** doit contenir (detS)MR positions d'une famille W_G donnée; il en résulte que toute famille W_G se scinde en $i_{g/G}$ familles W_g dans le passage de G à g, car:

$$(\det \mathrm{S})\, MR/mr = (\det \mathrm{S})(M/m)(R/r) = i_{\gamma/\Gamma}\, i_{h/H} = i_{g/G}.$$

A chacune de ces $i_{g/G}$ familles W_g correspond, et réciproquement, un complexe de la partition de G en complexes à droite associés à g:

$$G = g1^1 + ga_2^1 + ga_3^1 + \ldots + ga_n^1; \quad n = i_{g/G}.$$

Remarque. Dans les produits, le sens de la succession des opérations de symétrie est de la droite vers la gauche. En d'autres terms, l'opération de symétrie a_j^1 de G, génératrice du $j$ème complexe ga_j^1,* appliquée a la position de coordonnées (X,Y,Z) donne les coordonées relatives à **(O,A,B,C)** d'une des positions de la

* Hermann (1929) distinguait les sous-groupes 'klassengleich' et les sous-groupes 'zellengleich'. Le Xème Congrès International de Cristallographie a préféré désigner ces derniers par l'expression 'translationengleich'. Neubüser & Wondratschek (1966) ont dressé des tables de sous-groupes maximaux 'translationengleich' et 'klassengleich' non isosymboliques. Billiet (1973) a établi des tables de sous-groupes isosymboliques.

* On sait d'ailleurs, par la théorie des groupes, que le choix du générateur d'un complexe n'est pas unique et que tout élément contenu dans un complexe est générateur de son complexe ($b_j^1 \in ga_j^1 \Leftrightarrow gb_j^1 = ga_j^1$). On pourrait donc choisir l'opération génératrice la mieux adaptee, soit parce qu'elle est simple, soit surtout parce qu'elle conduit à des expressions simples des coordonnées (x,y,z), par la suite. En particulier, l'identité n'est pas toujours le générateur le plus adapté à la famille W_g associée au complexe $g1^1$. Nous n'avons pas traité cette question pour faciliter la compréhension du texte.

$j$ème famille w_g issue de W_G; pour obtenir les coordonnées relatives à (**o**,**a**,**b**,**c**), il suffit d'appliquer les formules de transformation [II]; les autres positions de la $j$ème famille W_g résultent évidemment de l'application des opérations de g, dans le repère (**o**,**a**,**b**,**c**).

Remarque. Pour un changement de repère conventionnel à l'intérieur d'un même groupe G, W_G correspond à une seule famille W_g.

Exemple 1. Passage $I422$–$P222$. Dans cet exemple très simple, les repères conventionnels des deux groupes G et g sont superposés; ce qui met en évidence, de manière aisée, la correspondance détaillée entre les familles W_g et la famille W_G dont elles proviennent.

$G(I422)$; origine **O** en 422; maille (**O**,**A**,**B**,**C**).*

$$W_G(16\,K\,1) = (0,0,0;\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}) + (X,Y,Z;\bar{X},\bar{Y},Z;\bar{X},Y,\bar{Z};X,\bar{Y},\bar{Z};Y,X,\bar{Z};\bar{Y},\bar{X},\bar{Z};\bar{Y},X,Z;Y,\bar{X},Z)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

$g(P222)$; origine **o** en 222; maille (**o**,**a**,**b**,**c**); $\mathbf{a} = \mathbf{A}$, $\mathbf{b} = \mathbf{B}$, $\mathbf{c} = \mathbf{C}$; $X_o = Y_o = Z_o = 0$.

$$W(4\,u\,1) = (x,y,z;\bar{x},\bar{y},z;x,\bar{y},\bar{z};\bar{x},y,\bar{z})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

Le groupe $g(P222)$ est sous-groupe du groupe $G(I422)$, on peut le vérifier (*cf.* Billiet *et al.*, 1978); detS $= 1$; $M = 2$; $m = 1$; $i_{\gamma/\Gamma} = 2$; $i_{h/H} = 2$; $i_{g/G} = 4$; chaque famille W_G se divisera donc en quatre familles W_g. Voici la partition de $G(I422)$ en quatre complexes associés à $g(P222)$:

$$(I422) = (P222)1^1 + (P222)4^1 + (P222)I^1 + (P222)I^4 4^1.$$

Remarque. Le support de l'opération 4^1 est l'axe **C** $(0,0,Z)$ et I^1 représente la translation de vecteur $(\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C})/2$.

Faisons apparaître les quatre familles de Wyckoff W_g qui correspondent aux quatre complexes:

$$\begin{aligned} W_G = {} & (X,Y,Z;\bar{X},\bar{Y},Z;X,\bar{Y},\bar{Z};\bar{X},Y,\bar{Z}) \\ & + (\bar{Y},X,Z;Y,\bar{X},Z;\bar{Y},\bar{X},\bar{Z};Y,X,\bar{Z}) \\ & + (\tfrac{1}{2}+X,\tfrac{1}{2}+Y,\tfrac{1}{2}+Z;\tfrac{\bar{1}}{2}-X,\tfrac{\bar{1}}{2}-Y,\tfrac{1}{2}+Z; \\ & \quad \tfrac{1}{2}+X,\tfrac{\bar{1}}{2}-Y,\tfrac{\bar{1}}{2}-Z;\tfrac{\bar{1}}{2}-X,\tfrac{1}{2}+Y,\tfrac{\bar{1}}{2}-Z) \\ & + (\tfrac{1}{2}-Y,\tfrac{1}{2}+X,\tfrac{1}{2}+Z;\tfrac{\bar{1}}{2}+Y,\tfrac{\bar{1}}{2}-X,\tfrac{1}{2}+Z; \\ & \quad \tfrac{1}{2}-Y,\tfrac{\bar{1}}{2}-X,\tfrac{\bar{1}}{2}-Z;\tfrac{\bar{1}}{2}+Y,\tfrac{1}{2}+X,\tfrac{\bar{1}}{2}-Z) \\ & (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3). \end{aligned}$$

On peut encore écrire ce résultat sous la forme du Tableau 1 qui reprend la présentation habituelle aux *International Tables for X-ray Crystallography*.

* *Cf. International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Les positions indiquées dans l'expression de W_G correspondent au contenu d'une maille conventionnelle; les autres positions de W_G se déduisent des précédentes en appliquant toutes les translations $n_1\mathbf{A} + n_2\mathbf{B} + n_3\mathbf{C}$ (n_j étant un entier quelconque). C'est ce que résume la notation (mod $\mathbb{Z}^3$).

Tableau 1. *Passage du groupe spatial I422 au sous-groupe spatial P222*

Familles de Wyckoff générales du sous-groupe issues d'une famille générale du groupe de départ. Tout ce qui concerne le groupe de départ est indiqué en lettres majuscules; tout ce qui concerne le sous-groupe figure en minuscules. En face de chaque famille du sous-groupe figure l'opération génératrice appartenant au groupe de départ. L'écriture $I^1.4^1$ signifie l'opération I faite une fois précédée de l'opération 4 faite une fois.

$I422$, origine en 422	→	$P222$, origine en 222, $\mathbf{a} = \mathbf{A}$, $\mathbf{b} = \mathbf{B}$, $\mathbf{c} = \mathbf{C}$, $X_o = Y_o = Z_o = 0$
$16\,K\,1\ X,Y,Z;\ldots$		
1^1		$4\,u\,1\ x,y,z;\ldots\ x = X, y = Y, z = Z$
$4^1(0,0,Z)$		$4\,u\,1\ x,y,z;\ldots\ x = \bar{Y}, y = X, z = Z$
I^1		$4\,u\,1\ x,y,z;\ldots\ x = \frac{1}{2} + X, y = \frac{1}{2} + Y, z = \frac{1}{2} + Z$
$I^1 4^1(0,0,Z)$		$4\,u\,1\ x,y,z;\ldots\ x = \frac{1}{2} - Y, y = \frac{1}{2} + X, z = \frac{1}{2} + Z$

Dans la plupart des cas, les mailles conventionnelles de G et g ne sont pas superposables mais il est toujours possible de trouver les opérations a_j^1 génératrices des familles W_g et d'exprimer les coordonnées des positions de ces dernières en fonction des coordonnées d'une position de la famille W_G correspondante.

II.1. *Cas des sous-groupes 'translationengleich'*

Etant donné qu'un sous-groupe 'translationengleich' garde le sous-groupe Γ des translations de G, les opérations a_j^1 génératrices des complexes différents de g ne seront jamais des translations; ces opérations correspondront une à une aux générateurs des complexes du groupe de symétrie d'orientation h dans la partition du groupe de symétrie d'orientation H:

$$\mathrm{H} = h\,1^1 + h\alpha_2^1 + \ldots + h\alpha_n^1;\quad n = i_{h/H} = i_{g/G}.$$

Remarque. α_j^1 est l'opération de symétrie d'orientation correspondant à a_j^1, c'est-à-dire, en quelque sorte, 'a_j^1 privée de toute composante translation et se faisant autour de l'origine'.

Exemple 2. Passage *Fddd*–*Bb*.

$G(Fddd)$, origine **O** en 222, maille (**O**, **A**, **B**, **C**)

$$\begin{aligned} W_G(32\,H\,1) = {} & (0,0,0;0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0) \\ & + (X,Y,Z;\bar{X},Y,\bar{Z};\tfrac{1}{4}-X,\tfrac{1}{4}-Y,\tfrac{1}{4}-Z; \\ & \tfrac{1}{4}+X,\tfrac{1}{4}-Y,\tfrac{1}{4}+Z;X,\bar{Y},\bar{Z};\bar{X},\bar{Y},Z; \\ & \tfrac{1}{4}-X,\tfrac{1}{4}+Y,\tfrac{1}{4}+Z;\tfrac{1}{4}+X,\tfrac{1}{4}+Y,\tfrac{1}{4}-Z) \\ & (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3). \end{aligned}$$

$g(Bb)$, origine **o** sur le plan de glissement b; maille (**o**,**a**,**b**,**c**); '1st setting'; $\mathbf{a} = -\mathbf{B}$, $\mathbf{b} = (\mathbf{B} - \mathbf{C})/2$, $\mathbf{c} = \mathbf{A}$; $X_o = \frac{1}{8}$, $Y_o = Z_o = 0$.

$$W_g(4\,a\,1) = (0,0,0;\tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2}) + (x,y,z;x,\tfrac{1}{2}+y,\bar{z})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

On peut vérifier les propriétés suivantes: $g(Bb)$ est sous-groupe de $G(Fddd)$, $\det\mathsf{S} = \frac{1}{2}$, $M = 4$, $m = 2$, $i_{\gamma/\Gamma} = 1$, $\gamma = \Gamma$, $H = mmm$, $R = 8$, $h = m_A$, $r = 2$, $i_{h/H} = i_{g/G} = 4$. Chaque famille W_G se partagera donc en quatre familles W_g. Réalisons la partition de H suivant les complexes associés à h:

$$(mmm) = (m_A)1^1 + (m_A)2^1_A + (m_A)^1_B + (m_A)m^1_C.$$

Les quatre opérations d'orientation 1^1, 2^1_A, m^1_B, m^1_C transforment le point de coordonnées (X,Y,Z) relatives à $(\mathbf{O,A,B,C})$ en les points de coordonnées (X,Y,Z), $(X,\bar{Y},\bar{Z})$, $(X,\bar{Y},Z)$, $(X,Y,\bar{Z})$. Pour trouver les positions génératrices des quatre familles W_g, il faut 'compléter la composante symétrie d'orientation par la composante translation adéquate'; pour cela, reportons-nous à l'expression de W_G; les positions suivantes sont bien génératrices des quatre familles W_g:

$$(X,Y,Z),\ (X,\bar{Y},\bar{Z}),\ (\tfrac{1}{4}+X,\tfrac{1}{4}-Y,\tfrac{1}{4}+Z),\ (\tfrac{1}{4}+X,\tfrac{1}{4}+Y,\tfrac{1}{4}-Z);$$

elles correspondent respectivement aux opérations de G: 1^1, 2^1 (support X,0,0), d^1(support $X,\frac{1}{8},Z$; translation $\mathbf{A}/4 + \mathbf{C}/4$), d^1(support $X,Y,\frac{1}{8}$; translation $\mathbf{A}/4 + \mathbf{B}/4$).

Pour trouver l'expression de ces coordonnées dans le repère $(\mathbf{o,a,b,c})$, il suffit d'utiliser la formule de transformation [II] en remarquant que les matrices S et S^{-1} ont pour expression:

$$\mathsf{S} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\bar{1}}{2} & 0 \end{vmatrix};\quad \mathsf{S}^{-1} = \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 0 & \bar{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \mathsf{S}^{-1}\begin{vmatrix} X-\frac{1}{8} \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{Y}-Z \\ 2\bar{Z} \\ X-\frac{1}{8} \end{vmatrix};$$

$$\begin{vmatrix} X \\ \bar{Y} \\ \bar{Z} \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Y+Z \\ 2Z \\ X-\frac{1}{8} \end{vmatrix};\quad \begin{vmatrix} \frac{1}{4}+X \\ \frac{1}{4}-Y \\ \frac{1}{4}+Z \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Y-Z-\frac{1}{2} \\ 2\bar{Z}-\frac{1}{2} \\ X+\frac{1}{8} \end{vmatrix};$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{4}+X \\ \frac{1}{4}+Y \\ \frac{1}{4}-Z \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{Y}+Z-\frac{1}{2} \\ 2Z-\frac{1}{2} \\ X+\frac{1}{8} \end{vmatrix}.$$

Ces résultats sont transcrits dans le Tableau 2.

II.2. *Cas des sous-groupes 'klassengleich'*

Puisque la symétrie d'orientation est totalement conservée par un sous-groupe 'klassengleich', les opérations a^1_j génératrices des complexes de g pourront

Tableau 2. *Association d'une famille de Wyckoff générale du groupe Fddd aux familles générales correspondantes du sous-groupe Bb*

Fddd, origine en 222 →	*Bb*, origine sur le plan de glissement *b* $\mathbf{a}=-\mathbf{B}$, $\mathbf{b}=(\mathbf{B}-\mathbf{C})/2$, $\mathbf{c}=\mathbf{A}$, $X_o=\frac{1}{8}$, $Y_o=Z_o=0$
$32\,H\,1\,X,Y,Z;\ldots$	
1^1	$4\,a\,1\,x,y,z;\ldots\ x=\bar{Y}-Z,\ y=2\bar{Z},\ z=X-\frac{1}{8}$
$2^1(X,0,0)$	$4\,a\,1\,x,y,z;\ldots\ x=Y+Z,\ y=2Z,\ z=X-\frac{1}{8}$
$d^1(X,\frac{1}{8},Z;\ \mathbf{A}/4+\mathbf{C}/4)$	$4\,a\,1\,x,y,z;\ldots\ x=Y-Z-\frac{1}{2},\ y=2\bar{Z}-\frac{1}{2},\ Z=X+\frac{1}{8}$
$d^1(X,Y,\frac{1}{8};\ \mathbf{A}/4+\mathbf{B}/4)$	$4\,a\,1\,x,y,z;\ldots\ x=\bar{Y}+Z-\frac{1}{2},\ y=2Z-\frac{1}{2},\ z=X+\frac{1}{8}$

être choisies uniquement parmi les translations de Γ et correspondront alors à la partition de Γ suivant les complexes de γ:

$$\Gamma = \gamma 1^1 + \gamma a^1_2 + \ldots + \gamma a^1_n;$$
$$G = g1^1 + ga^1_2 + \ldots + ga^1_n;\quad n = i_{\gamma/\Gamma} = i_{g/G}.$$

Ceci veut dire que l'on pourra choisir comme générateurs des familles W_g issues de la famille W_G les 'noeuds' de Γ contenu dans une maille élémentaire de g; si $(\mathbf{o}',\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}')$ désigne le repère de cette maille élémentaire, les noeuds situés à l'intérieur sont, bien entendu, ceux dont les coordonnées (u',v',w') relatives à $(\mathbf{o}',\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}')$ vérifient à la fois les relations:

$$0 \le u' < 1,\quad 0 \le v' < 1,\quad 0 \le w' < 1\ \text{[III]}.$$

Remarque. La maille $(\mathbf{o}',\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}')$ contient toujours le noeud origine (0,0,0) correspondant à 1^1.

Exemple 3. Passage $P\bar{1}$–$P\bar{1}$. La recherche est particulièrement facilitée quand la maille conventionnelle de g est élémentaire:

$G(P\bar{1})$; origine $\mathbf{O}$ en $\bar{1}$, maille $(\mathbf{O,A,B,C})$
$W_G(2\,I\,1) = (X,Y,Z;\ \bar{X},\bar{Y},\bar{Z})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3)$
$g(P\bar{1})$; origine $\mathbf{o}$ en 1, maille $(\mathbf{o,a,b,c})$;
$\mathbf{a} = \mathbf{A}-\mathbf{B}$, $\mathbf{b} = \mathbf{B}-\mathbf{C}$, $\mathbf{c} = \mathbf{A}+\mathbf{B}+\mathbf{C}$;
$X_o = \frac{1}{2}$, $Y_o = Z_o = \frac{\bar{1}}{2}$.
$W_g(2\,i\,1) = (x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},\bar{z})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3)$.

Le groupe $g(P\bar{1})$ est sous-groupe du groupe $G(P\bar{1})$: $\det\mathsf{S} \equiv 3$, $M = 1$, $m = 1$, $i_{\gamma/\Gamma} = 3 = i_{g/G}$ car $h = H$. Chaque famille W_G se scindera donc en trois familles W_g qui correspondront aux trois noeuds de Γ situés dans la maille $(\mathbf{o,a,b,c})$. Ce sont les trois noeuds de coordonnées (U,V,W) relatives à $(\mathbf{O,A,B,C})$:

$$(U,V,W) = (0,0,0),\ (1,0,0),\ (1,1,0).$$

En effet, la formule de transformation [IV] permet de trouver les coordonnées (u,v,w) relatives à $(\mathbf{o,a,b,c})$ et de constater qu'elles vérifient bien les relations [III]:

$$\begin{vmatrix} u \\ v \\ w \end{vmatrix} = \mathrm{S}^{-1} \begin{vmatrix} U \\ V \\ W \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{2}{3} & \frac{\bar{1}}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{\bar{2}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} U \\ V \\ W \end{vmatrix} \quad \text{[IV]};$$

$$(u,v,w) = (0,0,0),\ (\tfrac{2}{3},\tfrac{1}{3},\tfrac{1}{3}),\ (\tfrac{1}{3},\tfrac{2}{3},\tfrac{2}{3}).$$

En conséquence, les positions génératrices des trois familles W_g ont pour coordonnées, dans le repère $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$:

$$(X,Y,Z),\ (1 + X,\ Y,\ Z),\ (1 + X,\ 1 + Y,\ Z).$$

Par application de la formule de transformation [II], on aboutit aux coordonnées relatives au repère conventionnel de g; les résultats ont été transcrits sous forme définitive dans le Tableau 3.

Tableau 3. *Association d'une famille générale du groupe $P\bar{1}$ aux familles générales correspondantes du sous-groupe isosymbolique $P\bar{1}$*

Le symbole + $(\mathbf{V})^q$ représente la translation de vecteur $\mathbf{V}$ réalisée q fois.

$P\bar{1}$, origine en $\bar{1}$ →	$P\bar{1}$, origine en $\bar{1}$, $\mathbf{a} = \mathbf{A} - \mathbf{B}$, $\mathbf{b} = \mathbf{B} - \mathbf{C}$, $\mathbf{c} = \mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C}$, $X_o = \frac{1}{2}$, $Y_o = Z_o = \frac{\bar{1}}{2}$
$2\ I\ 1\ X,Y,Z;\ldots$	
1^1	$2\ i\ 1\ x,y,z;\ldots$ $x = (2X - Y - Z - 2)/3$ $y = (X + Y - 2Z - 1)/3$ $z = (X + Y + Z + \frac{1}{2})/3$
$+(\mathbf{A})^1$	$2\ i\ 1\ x,y,z;\ldots$ $x = (2X - Y - Z)/3$ $y = (X + Y - 2Z)/3$ $z = (X + Y + Z + \frac{3}{2})/3$
$+(\mathbf{A} + \mathbf{B})^1$	$2\ i\ 1\ x,y,z;\ldots$ $x = (2X - Y - Z - 1)/3$ $y = (X + Y - 2Z + 1)/3$ $z = (X + Y + Z + \frac{5}{2})/3$

Quand la maille conventionnelle de g n'est pas élémentaire, il est toujours possible de construire une maille élémentaire $(\mathbf{o}',\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}')$ de g et de rechercher les noeuds intérieurs à cette maille. Dans la plupart des cas, cette construction n'est même pas nécessaire.

Exemple 4: Passage $I23$–$F23$.
$G(I23)$; origine $\mathbf{O}$ en 23, maille $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$.
$W_G(24\ F\ 1) = (0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) + (X,Y,Z;\ldots)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3)$
$g(F23)$; origine $\mathbf{o}$ en 23, maille $(\mathbf{o},\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$;
$\mathbf{a} = -2\mathbf{A}$, $\mathbf{b} = 2\mathbf{C}$, $\mathbf{c} = 2\mathbf{B}$; $X_o = Y_o = Z_o = \frac{1}{2}$.
$W_g(48\ h\ 1) = (0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
$+ (x,y,z;\ldots)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3)$.

$g(F23)$ est sous-groupes de $G(I23)$; on a de plus: $\det\mathrm{S} = 8$, $M = 2$, $m = 4$, $i_{\nu/\Gamma} = 4 = i_{g/G}$ et $h = H$. Les quatre familles W_g issues de W_G seront associées aux noeuds, de coordonnées relatives à $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$: $(0,0,0)$, $(\frac{\bar{1}}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\bar{1},1,1)$, $(\frac{\bar{3}}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2})$. En effet, les seize noeuds de Γ contenus dans la maille $(\mathbf{o},\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$ se déduisent sans difficulté de ces quatre noeuds en remarquant que le réseau de $g(F23)$ est à faces centrées. Voici donc, dans le repère $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$, les coordonnées des quatre positions génératrices des familles W_g: (X,Y,Z), $(\frac{\bar{1}}{2} + X, \frac{1}{2} + Y, \frac{1}{2} + Z)$, $(\bar{1} + X, 1 + Y, 1 + Z)$, $(\frac{\bar{3}}{2} + X, \frac{3}{2} + Y, \frac{3}{2} + Z)$.

Il suffit d'appliquer la formule [II] pour obtenir les coordonnées de ces positions dans le repère $(\mathbf{o},\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$; le Tableau 4 donne la correspondance entre une famille W_G et les quatre familles W_g qui en sont issues.

Tableau 4. *Association d'une famille générale du groupe $I23$ aux familles générales correspondantes du sous-groupe $F23$*

$I23$, origine en 23 →	$F23$, origine en 23, $\mathbf{a} = -2\mathbf{A}$, $\mathbf{b} = 2\mathbf{C}$, $\mathbf{c} = 2\mathbf{B}$, $X_o = Y_o = Z_o = \frac{1}{2}$
$24\ F\ 1\ X,Y,Z;\ldots$	
1^1	$48\ h\ 1\ x,y,z;\ldots\ x = \bar{X}/2 + \frac{1}{4}$, $y = Z/2 - \frac{1}{4}$, $z = Y/2 - \frac{1}{4}$.
$+(-\mathbf{A}/2 + \mathbf{B}/2 + \mathbf{C}/2)^1$	$48\ h\ 1\ x,y,z;\ldots\ x = \bar{X}/2 + \frac{1}{2}$, $y = Z/2$, $z = Y/2$.
$+(-\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C})^1$	$48\ h\ 1\ x,y,z;\ldots\ x = \bar{X}/2 + \frac{3}{4}$, $y = Z/2 + \frac{1}{4}$, $z = Y/2 + \frac{1}{4}$.
$+(-\mathbf{A}/2 + \mathbf{B}/2 + \mathbf{C}/2)^3$	$48\ h\ 1\ x,y,z;\ldots\ x = \bar{X}/2 + 1$, $y = Z/2 + \frac{1}{2}$, $z = Y/2 + \frac{1}{2}$.

II.3. *Cas général*

Quand le groupe g n'est ni 'translationengleich', ni 'klassengleich', on procèdera en deux temps: (i) on recherchera $i_{h/H}$ opérations de symétrie de G qui correspondent aux opérations d'orientation génératrices de la décomposition en complexes de H associés à h; (ii) chacune de ces $i_{h/H}$ opérations de G sera composée avec les $i_{\nu/\Gamma}$ noeuds de Γ contenus dans une maille élémentaire de g. On aboutira donc bien à $i_{g/G}$ opérations de G génératrices des familles W_g provenant de W_G. C'est bien ce qui a été fait dans l'exemple 1 du passage de $I422$ à $P222$. Voici un exemple plus complexe.

Exemple 5. Passage $P6_222$–$P222$.
$G(P6_222)$, origine en 6_222, maille $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$.

$$\begin{aligned} W_G(12\ K\ 1) = (&X,Y,Z;\ \bar{Y},X - Y,\tfrac{2}{3} + Z;\\ &Y - X,\bar{X},\tfrac{1}{3} + Z;\\ &\bar{X},\bar{Y},Z;\ Y,\ Y - X,\tfrac{2}{3} + Z;\\ &X - Y,X,\tfrac{1}{3} + Z;\\ &Y,X,\tfrac{2}{3} - Z;\ \bar{X},\ Y - X,\tfrac{1}{3} - Z;\\ &X - Y,\bar{Y},\bar{Z};\\ &\bar{Y},\bar{X},\tfrac{2}{3} - Z;\ X,X - Y,\tfrac{1}{3} - Z;\\ &Y - X,\ Y,\bar{Z})\\ &(\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3). \end{aligned}$$

$g(P222)$, origine en 222, maille $(\mathbf{o},\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$; $\mathbf{a} = \mathbf{C}$, $\mathbf{b} = 2\mathbf{A} + \mathbf{B}$, $\mathbf{c} = \mathbf{B}$; $X_o = 0$, $Y_o = \frac{1}{2}$, $Z_o = \frac{1}{6}$.
$W_g(4\ u\ 1) = (x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ x,\bar{y},\bar{z};\ \bar{x},y,\bar{z})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3)$.

Tableau 5. *Association des familles de Wyckoff générales et speciales dans le passage du groupe $P6_222$ au sous-groupe $P222$*

Les familles du groupe de départ sont rangées selon l'ordre des *International Tables for X-ray Crystallography*; pour chaque famille du groupe de départ les familles correspondantes du sous-groupe sont rangées selon ce même ordre.

$P6_222$, origine en 6_222 →	$P222$, origine en 222, $\mathbf{a} = \mathbf{C}$, $\mathbf{b} = 2\mathbf{A} + \mathbf{B}$, $\mathbf{c} = \mathbf{B}$, $X_o = 0$, $Y_o = \frac{1}{2}$, $Z_o = \frac{1}{6}$
$12\ K\ 1\ X,Y,Z; \ldots$	
1^1	(i) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z - \frac{1}{6}, y = X/2, z = \bar{X}/2 + Y - \frac{1}{2}$
$6_2^1(0,0,Z)$	(ii) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z + \frac{1}{6}, y = X/2 - Y/2, Z = X/2 + Y/2 - \frac{\bar{1}}{2}$
$3_2^1(0,0,Z)$	(iii) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z + \frac{1}{2}, y = \bar{Y}/2, z = X - Y/2 - \frac{1}{2}$
$+(\mathbf{A} + \mathbf{B})^1$	(iv) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z - \frac{1}{6}, y = X/2 + \frac{1}{2}, z = \bar{X}/2 + Y$
$+(\mathbf{A} + \mathbf{B})^1\ 6_2^1(0,0,Z)$	(v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z + \frac{\bar{1}}{6}, y = X/2 - Y/2 + \frac{1}{2}, z = \bar{X}/2 + Y/2$
$+(\mathbf{A} + \mathbf{B})^1\ 3_2^1(0,0,Z)$	(vi) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z + \frac{1}{2}, y = \bar{Y} + \frac{1}{2}, z = X - Y/2.$
$6\ J\ 2\ X,2X,\frac{1}{2}; \ldots$	(i). (ii) $4\ u\ 1\ x,y,z \ldots x = \frac{1}{3}, y = X/2, z = 3X/2 - \frac{1}{2}$ (iv), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{1}{3}, y = X/2 + \frac{1}{2}, z = 3X/2$ (iii) $2\ n\ 2\ 0,y,\frac{1}{2}; \ldots y = \bar{X}.$ (vi) $2\ m\ 2\ 0,y,0; \ldots y = \bar{X} + \frac{1}{2}$
$6\ I\ 2\ X,2X,0; \ldots$	(i), (ii) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}, y = X/2, z = 3X/2 - \frac{1}{2}$ (iv), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}, y = X/2 + \frac{1}{2}, z = 3X/2$ (iii) $2\ p\ 2\ \frac{1}{2},y,\frac{1}{2}; \ldots y = \bar{X}$ (vi) $2\ o\ 2\ \frac{1}{2},y,0; \ldots y = \bar{X} + \frac{1}{2}$
$6\ H\ 2\ X,0,\frac{1}{2}; \ldots$	(i), (ii) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{1}{3}, y = X/2, z = \bar{X}/2 - \frac{1}{2}$ (iv), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{1}{3}, y = X/2 + \frac{1}{2}, z = \bar{X}/2$ (vi) $2\ s\ 2\ 0,\frac{1}{2},z; \ldots z = X$ (iii) $2\ q\ 2\ 0,0,z; \ldots z = X - \frac{1}{2}$
$6\ G\ 2\ X,0,0; \ldots$	(i), (ii) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}, y = X/2, z = \bar{X}/2 - \frac{1}{2}$ (iv), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}, y = X/2 + \frac{1}{2}, z = \bar{X}/2$ (vi) $2\ t\ 2\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},z; \ldots z = X$ (iii) $2\ r\ 2\ \frac{1}{2},0,z; z = X - \frac{1}{2}$
$6\ F\ 2\ \frac{1}{2},0,Z; \ldots$	(i), (iv) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z - \frac{1}{6}, y = \frac{1}{4}, z = \frac{\bar{3}}{4}$ (ii), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = Z + \frac{1}{6}, y = \frac{1}{4}, z = \frac{\bar{1}}{4}$ (vi) $2\ l\ 2\ x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}; \ldots x = Z + \frac{1}{2}$ (iii) $2\ i\ 2\ x,0,0; \ldots x = Z + \frac{1}{2}$
$6\ E\ 2\ 0,0,Z; \ldots$	(iv) $2\ k\ 2\ x,\frac{1}{2},0 \ldots x = Z - \frac{1}{6}$ (v) $2\ k\ 2\ x,\frac{1}{2},0; \ldots x = Z + \frac{1}{6}$ (vi) $2\ k\ 2\ x,\frac{1}{2},0; \ldots x = Z + \frac{1}{2}$ (i) $2\ j\ 2\ x,0,\frac{1}{2}; \ldots x = Z - \frac{1}{6}$ (ii) $2\ j\ 2\ x,0,\frac{1}{2}; \ldots x = Z + \frac{1}{6}$ (ii) $2\ j\ 2\ x,0,\frac{1}{2}; \ldots x = Z + \frac{1}{2}$

Tableau 5 (*suite*)

$3\ D\ 222\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; \ldots$	(i), (ii), (iv), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{1}{3}, y = \frac{1}{4}, z = \frac{\bar{3}}{4}$ (vi) $1\ g\ 222\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (iii) $1\ a\ 222\ 0,0,0$
$3\ C\ 222\ \frac{1}{2},0,0; \ldots$	(i), (ii), (iv), (v) $4\ u\ 1\ x,y,z; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}, y = \frac{1}{4}, z = \frac{\bar{3}}{4}$ (vi) $1\ h\ 222\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (iii) $1\ b\ 222\ \frac{1}{2},0,0$
$3\ B\ 222\ 0,0,\frac{1}{2}; \ldots$	(iv), (v) $2\ k\ 2\ x,\frac{1}{2},0; \ldots x = \frac{1}{3}$ (i), (ii) $2\ j\ 2\ x,0,\frac{1}{2}; \ldots x = \frac{1}{3}$ (iii) $1\ d\ 222\ 0,0,\frac{1}{2}$ (vi) $1\ c\ 222\ 0,\frac{1}{2},0$
$3\ A\ 222\ 0,0,0; \ldots$	(iv), (v) $2\ k\ 2\ x,\frac{1}{2},0; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}$ (i), (ii) $2\ j\ 2\ x,0,\frac{1}{2}; \ldots x = \frac{\bar{1}}{6}$ (iii) $1\ f\ 222\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ (vi) $1\ e\ 222\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0$

On peut vérifier que $g(P222)$ est bien sous-groupe de $G(P6_222)$, ce qui entraîne les propriétés suivantes: detS $= 2$, $M = 1$, $m = 1$, $i_{\nu/\Gamma} = 2$, $H = 622$, $R = 12$, $h = 222$, $r = 4$, $i_{h/H} = 3$, $i_{g/G} = 6$. Toute famille W_G se partagera donc en six familles W_g. Recherchons d'abord trois opérations de G correspondant à la partition de H:

$$(622) = (222)1^1 + (222)6^1 + (222)3^1.$$

Il s'agit de l'identité 1^1, de la rotation hélicoïdale 6_2^1, faite autour de l'axe $\mathbf{C}$ et de translation $+\mathbf{C}/3$, et de la rotation hélicoïdale 3_2^1, faite autour de l'axe $\mathbf{C}$ et de translation $+2\mathbf{C}/3$: ces opérations sont associées aux trois positions de W_G qui ont pour coordonnées relatives à $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$:

$$(X,Y,Z),\ (X - Y,\ X,\ \tfrac{1}{3} + Z),\ (\bar{Y},\ X - Y,\ \tfrac{2}{3} + Z).$$

La maille $(\mathbf{o},\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$ de $g(P222)$ est élémentaire et contient les deux noeuds de Γ, de coordonnées relatives à $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$:

$$(0,0,0),\ (1,1,0).$$

Les positions génératrices des six familles W_g ont donc pour coordonnées, dans le repère $(\mathbf{O},\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C})$:

$$(X,Y,Z),\ (X - Y,\ X,\ \tfrac{1}{3} + Z),\ (\bar{Y},\ X - Y,\ \tfrac{2}{3} + Z),$$
$$(1 + X,\ 1 + Y,\ Z),\ (1 + X - Y,\ 1 + X,\ \tfrac{1}{3} + Z),$$
$$(1 - Y,\ 1 + X - Y,\ \tfrac{2}{3} + Z).$$

Le haut du Tableau 5 donne la correspondance entre W_G et les six familles W_g après conversion des coordonnées dans le repère $(\mathbf{o},\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$ selon la formule [II].

Lors d'un changement de repère conventionnel à l'intérieur d'un même groupe G, la famille W_g issue de la famille W_G est unique mais les coordonnées des positions de W_g sont différentes de celles de W_G, par rapport à leurs repères respectifs (**o,a,b,c**) et (**O,A,B,C**), dans la plupart des cas. Si le passage de la maille (**O,A,B,C**) à la maille (**o,a,b,c**) est le résultat d'une opération de symétrie de G, les deux familles W_g et W_G sont toujours congruentes, c'est-à-dire, ont globalement les mêmes coordonnées; on peut encore dire, dans ce cas-là, que le changement de repère conduit à une permutation des positions de la famille W_G ou que la famille W_G s'applique sur elle-même.

Exemple 6. Changements de repère conventionnel à l'intérieur de $P2_1/m$.

1*er repère*: origine en $\bar{1}$, maille (**O,A,B,C**), '1st setting'.

$$W_G(4\,F\,1) = (X,Y,Z;\bar{X},\bar{Y},\bar{Z};\bar{X},\bar{Y},\tfrac{1}{2}+Z;X,Y,\tfrac{1}{2}-Z)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

2*ème repère*: origine en $\bar{1}$, maille (**o,a,b,c**), '1st setting'; $\mathbf{a}=\mathbf{B}$, $\mathbf{b}=\mathbf{A}$, $\mathbf{c}=-\mathbf{C}$; $X_o=Y_o=Z_o=0$.

$$W_g(4\,f\,1) = (x,y,z;\bar{x},\bar{y},\bar{z};\bar{x},\bar{y},\tfrac{1}{2}+z;x,y,\tfrac{1}{2}-z)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

L'association des familles de Wyckoff conduit à $x=Y$, $y=X$, $z=\bar{Z}$. Les coordonnées des positions de W_g sont différentes de celles de W_G et il est impossible de passer du repère (**O,A,B,C**) au repère (**o,a,b,c**) par une opération de $G(P2_1/m)$.

3*ème repère*: origine en $\bar{1}$, maille (**o′,a′,b′,c′**), '1st setting'; $\mathbf{a}'=-\mathbf{A}$, $\mathbf{b}'=-\mathbf{B}$; $\mathbf{c}'=\mathbf{C}$, $X_{o'}=Y_{o'}=1$, $Z_o=\tfrac{1}{2}$.

$$W_{g'}(4\,f'\,1) = (x',y',z';\bar{x}',\bar{y}',\bar{z}';\bar{x}',\bar{y}',\tfrac{1}{2}+z';x',y',\tfrac{1}{2}-z')\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3)$$

Le repère (**O,A,B,C**) est transformé en le repère (**o′,a′,b′,c′**) par la rotation hélicoïdale 2_1^1 [support parallèle à **C** passant par le centre de la base (**O,A,B**), composante translation $+\mathbf{C}/2$]; cette opération appartient à $G(P2_1/m)$. L'association des familles de Wyckoff conduit à $x'=1-X$, $y'=1-y$, $z'=Z-\tfrac{1}{2}$; ainsi qu'on peut le vérifier, les familles $W_{g'}$ et W_G ont des coordonnées globalement identiques: la famille W_G s'applique sur elle-même à une permutation près de ses positions.

III. Association des familles de Wyckoff spéciales de *G*.

Une famille spéciale W_G^P du groupe spatial G résulte du regroupement des positions d'une famille générale W_G de G en des points particuliers de l'espace situés sur des supports d'opérations de symétrie ponctuelle de G; les groupes ponctuels P de ces points particuliers sont des sous-groupes conjugués de G et peuvent être plongés comme sous-groupes dans le groups de symétrie d'orientation H. Si ρ désigne l'ordre des groupes ponctuels P, ρ positions de W_G vont se confondre sur chacun de ces points particuliers pour donner une position de W_G^P: ceci est un fait bien établi. La maille conventionnelle (**O,A,B,C**) va donc contenir MR/ρ positions de W_G^P.

Au niveau du sous-groupe g, ce regroupement par ρ positions à la fois va se retrouver et la maille (**o,a,b,c**) contiendra $(\det S)MR/\rho$ positions provenant de la famille W_G^P; chacune de ces dernières sera caractérisée par un groups ponctuel qui devra être sous-groupe du groupe ponctuel P de la position correspondante de W_G^P, et 'sous-groupe' du groupe h; ce regroupement peut se faire de plusieurs façons différentes:

(i) soit, comme dans G, par regroupement de ρ positions à la fois à l'intérieur d'une même famille W_g qui devient alors une famille spéciale W_g^P; les groupes ponctuels de cette famille sont nécessairement des groupes P car ils doivent être sous-groupes des groupes P et doivent en avoir le même ordre ρ. Ceci n'est évidemment possible que si les groupes P sont 'sous-groupes' de h;

(ii) soit par regroupement de ρ familles générales de g qui deviennent alors, en se superposant, une seule et même famille générale W_g;

(iii) soit par regroupement mixte, c'est-à-dire, superposition de σ familles générales de g en une seule famille et regroupement à l'intérieur de celle-ci de τ positions à la fois pour donner une famille spéciale W_g^p de groupes ponctuels p (p sous-groupes propres de P); l'ordre des groupes ponctuels p est égal à τ et l'on a, bien entendu, $\sigma\tau=\rho$.

Puisque ce regroupement dans g peut faire intervenir la superposition de plusieurs familles W_g, le nombre de familles générales ou spéciales de g qui sont issues de W_G^P sera au plus égal à $i_{g/G}$; ce nombre peut se réduire à 1 dans certains cas; si on désigne par ρ_k l'ordre des groupes ponctuels de la $k$ème famille provenant de W_G^P, le nombre des positions contenues dans la maille (**o,a,b,c**) est donné par:

$$(\det S)\,MR/\rho = m\sum_k r/\rho_k \qquad [\mathrm{V}];$$

la sommation porte sur toutes les familles de g issues de W_G^P, y compris les familles W_g^P et W_g.

L'association des familles spéciales de G n'offre aucune difficulté particulière car elle se déduit aisément de l'association des familles générales de G; il suffit de conférer à (X,Y,Z) les valeurs caractéristiques de W_G^P et de procéder sur les familles W_g aux regroupements et aux simplifications qui en découlent pour obtenir les familles de g qui proviennent de W_G^P.

Exemple 7. Passage $P6_222$–$P222$. (suite). Nous avons vu (Tableau 5) qu'une famille générale (K) de $G(P6_222)$ se scinde en six familles générales (u) de $g(P222)$, notées i, ii, iii, iv, v, vi. Une famille spéciale (J) de G résulte du regroupement, deux à deux, des positions de (K) sur des axes binaires, c'est-à-dire, lorsque l'on donne aux coordonnées les valeurs particulières $(X,2X,\frac{1}{2})$. Reportons ces valeurs particulières dans l'expression des coordonnées des familles i et ii (*cf.* W_g, *Exemple* 5):

$$\mathrm{i} = \left(\frac{1}{3},\frac{X}{2},\frac{3X}{2}-\frac{1}{2};\ \frac{\bar{1}}{3},\frac{\bar{X}}{2},\frac{3X}{2}-\frac{1}{2};\right.$$
$$\left.\frac{1}{3},\frac{\bar{X}}{2},\frac{3\bar{X}}{2}+\frac{1}{2};\ \frac{\bar{1}}{3},\frac{X}{2},\frac{3\bar{X}}{2}+\frac{1}{2}\right)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$
$$\mathrm{ii} = \left(\frac{2}{3},\frac{\bar{X}}{2},\frac{3X}{2}-\frac{1}{2};\ \frac{\bar{2}}{3},\frac{X}{2},\frac{3X}{2}-\frac{1}{2};\right.$$
$$\left.\frac{2}{3},\frac{X}{2},\frac{3\bar{X}}{2}-\frac{1}{2};\ \frac{\bar{2}}{3},\frac{\bar{X}}{2},\frac{3\bar{X}}{2}+\frac{1}{2}\right)\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

En tenant compte des translations de g, nous constatons que les deux familles i et ii se superposent, c'est-à-dire, se regroupent pour donner la famille générale unique $(u;\ x=\frac{1}{3},\ y=X/2,\ z=3X/2-\frac{1}{2})$. De la même façon reportons les coordonnées particulières $(X,2X,\frac{1}{2})$ dans l'expression de la famille iii:

$$\mathrm{iii} = (1,\bar{X},\tfrac{1}{2};\ \bar{1},X,\tfrac{\bar{1}}{2};\ 1,X,\tfrac{1}{2};\ \bar{1},\bar{X},\tfrac{1}{2})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3).$$

En tenant compte du réseau de g, nous nous apercevons que les positions de iii se regroupent, deux à deux, et donnent la fammille de positions:

$$(0,\bar{X},\tfrac{\bar{1}}{2};\ 0,X,\tfrac{1}{2})\ (\mathrm{mod}\ \mathbb{Z}^3),$$

c'est-à-dire la famille spéciale $(n;\ y=\bar{X})$.*

De même, les deux familles iv et v se regroupent pour donner la famille générale $(u;\ x=\frac{1}{3},\ y=X/2+\frac{1}{2},\ z=3X/2)$ et les positions de la famille vi se rassemblent deux à deux pour donner la famille spéciale $(m;\ y=\bar{X}+\frac{1}{2})$.

A la famille spéciale (J) correspondent donc deux familles générales (u) et deux familles particulières (n) et (m); les propriétés de groupes ponctuels signalées plus haut et la relation [V] sont bien vérifiées. Des regroupements tout à fait analogues ont lieu pour les familles de g issues des familles (I), (H), (G) et (F). Pour les familles provenant de la famille (E), les regroupements ont lieu uniquement à l'intérieur des familles de g: il correspond donc six familles spéciales de g à (E). La famille (D) qui résulte du regroupement des positions de (K), quatre par quatre, donne une famille générale de g par superposition de quatre familles générales et deux familles spéciales par regroupement interne des positions, quatre à quatre. Il en est de même pour la famille (C). La famille (B) donne deux familles spéciales par regroupement interne des positions, quatre par quatre, et deux familles spéciales correspondant, chacune, au regroupement externe de deux familles composé avec le regroupement interne des positions, deux à la fois. Un regroupement mixte semblable caractérise la famille A et les familles de g qui en proviennent.

Ce qui a été fait pour l'association des familles de Wyckoff dans le passage $P6_222$–$P222$ peut être fait pour n'importe quel passage de groupe spatial à sous-groupe spatial (Sayari, 1976).

S'il s'agit du passage d'un repère conventionnel à un autre repère conventionnel du même groups spatial, chaque famille générale ou spéciale s'applique sur une famille unique ayant, bien sûr, 'le' même groupe ponctuel (Zarrouk, 1976); pour de nombreux changements de repère, les familles associées ne sont pas forcément congruentes (Tableau 6);* si le changement de repère est le résultat d'une opération de symétrie du groupe d'espace, il y a congruence pour toutes les familles associées; on peut alors dire que chaque famille, générale ou particulière, s'applique sur elle-même à une permutation près de ses positions.

Tableau 6. *Groupe* $P2_1/m$ (*'1st setting', origine en* $\bar{1}$)

Passage du repère conventionnel (**O,A,B,C**) au repère conventionnel (**o,a,b,c**): $\mathbf{a}=\mathbf{B}$, $\mathbf{b}=\mathbf{A}$, $\mathbf{c}=-\mathbf{C}$, $X_o=Y_o=Z_o=0$. Le changement de repère n'est pas associé à une opération de $P2_1/m$: il y a seulement congruence pour les familles D et A.

$4\ F\ 1\ X,Y,Z;\ \ldots$	$4\ f\ 1\ x,y,z;\ \ldots\ x=Y,\ y=X,\ z=\bar{Z}$
$2\ E\ m\ X,Y,\frac{1}{4};\ \ldots$	$2\ e\ m\ x,y,\frac{1}{4};\ \ldots\ x=\bar{Y},\ y=\bar{X}$
$2\ D\ \bar{1}\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ \ldots$	$2\ d\ \bar{1}\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ \ldots$
$2\ C\ \bar{1}\ 0,\frac{1}{2},0;\ \ldots$	$2\ b\ \bar{1}\ \frac{1}{2},0,0;\ \ldots$
$2\ B\ \bar{1}\ \frac{1}{2},0,0;\ \ldots$	$2\ c\ \bar{1}\ 0,\frac{1}{2},0;\ \ldots$
$2\ A\ \bar{1}\ 0,0,0;\ \ldots$	$2\ a\ \bar{1}\ 0,0,0;\ \ldots$

* Par réarrangement des positions, on aurait pu et on aurait dû écrire $(n;\ y=X)$ au lieu de $(n;\ y=\bar{X})$; l'écriture $(n;\ y=X)$ aurait alors correspondu à un générateur du complexe $(P222)3_2^1$ différent de l'opération 3_2^1. C'est pour ne pas nuire à la compréhension du texte que nous n'avons procédé dans le Tableau 5 qu'au minimum de réarrangements des positions. De tels réarrangements – qui seraient liés à la recherche systématique du générateur le mieux adapté à chaque famille générale ou spéciale de g – seraient certainement souhaitables dans un recueil définitif de tables de correspondance entre familles de Wyckoff. C'est ce qui a été fait dans le Tableau 6, pour la famille $(m,\ x=\bar{Y},\ y=\bar{X})$, où le générateur du complexe $(P2_1/m)1^1$ est l'opération $+\ (-\mathbf{C})^1 2_1^1\ (0,0,Z)$.

* Il apparaît clairement que la notion de famille de Wyckoff est attachée d'une part à la nature des points particuliers de l'espace mais aussi au repère utilisé: la même famille de points peut être représentée, dans des repères différents, par des familles de positions différentes ayant parfois des notations différentes mais ayant toujours 'le' même groupe ponctuel. Cette question abordée ici relève de l'étude des automorphismes des groupes spatiaux.

Références

BERTAUT, E. F. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 380–387.

BILLIET, Y. (1969). Thèse d'Etat, Orsay (France).

BILLIET, Y. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 327–334.

BILLIET, Y. & MICHEL, A. (1969). *C. R. Acad. Sci.* **268**, 1129–1131.
BILLIET, Y., SAYARI, A. & ZARROUK, H. (1978). *Acta Cryst.* A**34**, 414–421.
HERMANN, C. (1929). *Z. Kristallogr.* **69**, 533–541.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1966). *Liste de Sous-Groupes Maximaux des Groupes Spatiaux.* Communication privée.
SAYARI, A. (1976). Thèse de Spécialité, Tunis (Tunisie).
SAYARI, A. & BILLIET, Y. (1975). *Acta Cryst.* A**31**, S4.
ZARROUK, H. (1976). Thèse de Spécialité, Tunis (Tunisie).
ZARROUK, H. & BILLIET, Y. (1975). *Acta Cryst.* A**31**, S4.

Acta Cryst. (1978). A**34**, 819–823

$X - N$ and Multipole Deformation Electron Density Maps for the Non-centrosymmetric Structure Lithium Formate Monohydrate, $LiHCOO.H_2O$*

BY JOHN O. THOMAS

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, 751 21 *Uppsala, Sweden*

(*Received* 24 *January* 1978; *accepted* 13 *April* 1978)

Room temperature $X - N$ difference electron density maps are calculated for the non-centrosymmetric lithium formate monohydrate, a potential ferroelectric, by taking the phases appropriate to $\mathbf{F}_{o,X}$ as those calculated from a multipole deformation density refinement [Hirshfeld (1971). *Acta Cryst.* B27, 769–781]. Both $X - N$ and multipole deformation density maps are presented, and compared with earlier $X - N$ maps derived using less rigorous procedures.

Introduction

The $X - N$ difference electron density ρ_{X-N} at a point **r** in the unit cell is given, following the notation of Coppens (1974), by the expression

$$\rho_{X-N}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{H}}[k\mathbf{F}_{o,X}(\mathbf{H}) - F_{c,N}(\mathbf{H})]\exp(-2\pi i\mathbf{H}.\mathbf{r}).$$

In an earlier room-temperature determination of the $X - N$ difference density in $LiHCOO.H_2O$ (Thomas, Tellgren & Almlöf, 1975) (hereinafter: TTA), a partial solution was attempted by assigning to $\mathbf{F}_{o,X}$ the phases calculated from a conventional refinement of the X-ray data (using spherical free-atom form factors and individual second-rank thermal vibration tensors). The maps obtained in this way were found to contain more detailed features than those obtained by simply allowing $\mathbf{F}_{o,X}$ to take the phases of $\mathbf{F}_{c,N}$ (see below).

This method is not beyond reproach, however. The use of only spherical free-atom form factors biases the phases calculated from the refinement, since the model takes no explicit account of aspherical stationary charge distributions for the atoms. This inadequacy is here removed, at least in part, by calculating the phases following the refinement of a multipole deformation density function model (Hirshfeld, 1971; Harel & Hirshfeld, 1975).

* Hydrogen Bond Studies. CXXXIII. Part CXXXII: Tegenfeldt, Tellgren, Pedersen & Olovsson (1978). *Acta Cryst.* To be published.

Calculation of the maps

The multipole deformation density refinement is here made using fixed atomic positional and thermal parameters obtained from the earlier neutron diffraction study (Tellgren, Ramanujam & Liminga, 1974). This is tantamount to expanding the $X - N$ difference density in a basis of deformation density functions centred on the nuclei of the structure (Fig. 1). The deformation model used (Table 1) is described in detail by Hirshfeld (1971). Fixing the neutron-diffraction-determined nuclear positional and thermal parameters eliminates the possibility for correlation effects between bonding and vibrational smearing (Hirshfeld, 1976). It is important that the deformation model should not be constrained in such a way as to impose a significant bias on the calculated phases, and hence on the subsequent appearance of the $X - N$ maps. The latter will clearly still be affected by systematically incorrect positional and thermal parameters from the neutron study, but this is true for centro- and non-centrosymmetric structures alike; it can be combatted only by careful attention to all sources of systematic experimental error, particularly the treatment of extinction.