

direction. Consequently, the longitudinal deformation along **c** will be more compared with that along **a** and **b** for the same magnitude of longitudinal stress in the three directions. Thus, from the structural point of view one would expect that $C_{33} < C_{11}$ or $< C_{22}$ and the experimentally determined values of the elastic constants are thus consistent with the structure of the crystal. Magnitudes of the shearing deformation are expected to be larger in comparison with the longitudinal deformation. Consequently, the values of C_{44} , C_{55} and C_{66} should be much lower than the values of C_{11} , C_{22} and C_{33} . This has actually been obtained in the present investigation. The values of the constants are thus estimated to be accurate within 5% for the constants C_{ij} when $i = j$ and 10% for the constants where $i \neq j$.

References

- CHAKRABORTY, S. C. (1958). DPhil Thesis. Allahabad Univ., India.
- CHAKRABORTY, S. C. & SEN, R. K. (1958). *Bull. Natl Inst. Sci. India*, **14**, 20–35.
- CHANDRA, S. & HEMKAR, M. P. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 25–28.
- EHRlich, H. W. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 699–705.
- JOSHI, S. K. & KASHYAP, B. M. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 629–632.
- PRASAD, S. C. & WOOSTER, W. A. (1955a). *Acta Cryst.* **8**, 361.
- PRASAD, S. C. & WOOSTER, W. A. (1955b). *Acta Cryst.* **8**, 506–507.
- PRASAD, S. C. & WOOSTER, W. A. (1955c). *Acta Cryst.* **8**, 682–686.
- PRASAD, S. C. & WOOSTER, W. A. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 35–37.
- PRASAD, S. C. & WOOSTER, W. A. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 38–42.
- PRASAD, S. C. & WOOSTER, W. A. (1956c). *Acta Cryst.* **9**, 169–173.
- PRINCE, E. & WOOSTER, W. A. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 191.
- PRINCE, E. & WOOSTER, W. A. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 450–454.
- RAMACHANDRAN, G. N. & WOOSTER, W. A. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 335–344.
- RAMACHANDRAN, G. N. & WOOSTER, W. A. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 437–440.
- ROBINSON, B. W. (1933). *J. Sci. Instrum.* **10**, 233–242.
- SRIVASTAVA, R. C. & CHAKRABORTY, S. C. (1962). *J. Phys. Soc. Jpn*, **17**, 1967–1970.

Acta Cryst. (1981). **A37**, 649–652

Des Dangers d'Utiliser sans Précaution des Tables de Sous-Groupes Maximum; Retour au Théorème d'Hermann*†

PAR YVES BILLIET

Chimie et Symétrie, Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire, Université de Bretagne Occidentale, 6 avenue Le Gorgeu, 29283 Brest, France

(Reçu le 12 novembre 1980, accepté le 26 février 1981)

Abstract

Most tables of space subgroups of space groups are devoted to maximal subgroups. Although available tables of maximal subgroups are complete with regard to *translationgleich* subgroups, they are inaccurate concerning *klassengleich* subgroups. As a matter of fact, these tables do not show that several *klassengleich* subgroups relevant to the same set of basis vectors may be distinguished by non-congruous origins.

Moreover, these tables do not give any information about isosymbolic subgroups. These failures are prejudicial to phase-transition applications. The paper is illustrated by several examples. For instance, *thirteen intermediate subgroups* between space group $Pm\bar{3}m$ (A, B, C) and its subgroup $P4/m$ (A – B, A + B, 2C) result from repeated use of maximal-subgroup tables; actually there are *four distinct subgroups* $P4/m$ (A – B, A + B, 2C) with origins $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (referred to the standard setting of $Pm\bar{3}m$) and *forty-six intermediate subgroups*. Another example is connected with perovskite-derivative structures: the tilt system $a^0a^0c^-$ of Glazer [*Acta Cryst.* (1972), **B28**, 3384–3392] is not the only model associated with the subgroups $I4/mcm$ (A – B, A + B, 2C) of $Pm\bar{3}m$; there are three other models.

* English translations, not 'refereed' may be obtained from the author on request.

† Dédicé à Marie-Paule Nybelen pour ses encouragements constants et affectueux.

Depuis une vingtaine d'années, un grand nombre de travaux ont été consacrés aux tables de sous-groupes spatiaux des groupes spatiaux (Peiser, Wachtmann & Dickson, 1963; Neubüser & Wondratschek, 1966a,b; Ascher, 1968; Boyle & Lawrenson, 1972a,b; Billiet, 1973; Bärnighausen, 1975; Bertaut, 1976a,b; Sayari & Billiet, 1977; Sayari, Billiet & Zarrouk, 1978; Bertaut & Billiet, 1979; *etc.*). Pour une grande part, ce sont des tables de sous-groupes maximum. Leur principale utilité se situe au niveau de la construction de modèles structuraux pour les transitions de phase.

En principe on peut accéder à n'importe quel sous-groupe spatial d'un groupe d'espace par un usage itératif des tables de sous-groupes maximum; on est ainsi amené à construire des arbres de sous-groupes, plus ou moins étendus selon la nécessité, montrant quelles relations ils présentent. Par exemple, la Fig. 1 a été construite à partir des tables de sous-groupes maximum existant actuellement; elle représente l'arbre 'du' sous-groupe $P4/m$ de maille conventionnelle (a,b,c) du groupe d'espace $Pm3m$ de maille conventionnelle (A,B,C) défini par les relations vectorielles $\mathbf{a} = \mathbf{A} - \mathbf{B}$, $\mathbf{b} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$, $\mathbf{c} = 2\mathbf{C}$; figurent sur cet arbre les 'treize' sous-groupes intermédiaires et les relations groupe-sous-groupe maximum qu'ils présentent entre eux.

En réalité, les arbres de sous-groupes, obtenus à partir des tables actuellement disponibles, sont rarement justes. Ils sont cependant corrects en ce qui concerne les sous-groupes *translationengleich* du groupe de départ (ceux qui conservent les translations); tous les sous-groupes de ce type y figurent. Ainsi (Fig. 1) les sous-groupes $P4/mmm$ (A,B,C) et $P4/m$ (A,B,C) sont les seuls sous-groupes *translationengleich* de $Pm3m$ (A,B,C) conduisant à $P4/m$ (A - B, A + B, 2C).

Par contre, les tables de sous-groupes maximum actuelles ne donnant que des renseignements fragmentaires sur les sous-groupes *klassengleich* (ceux qui conservent la classe de symétrie d'orientation du groupe

de départ), les arbres de sous-groupes construits à partir de ces tables sont tout à fait imprécis pour ce qui est des sous-groupes non *translationengleich*. Ces tables de sous-groupes omettent le fait que plusieurs sous-groupes *klassengleich* de même symbole et dont les mailles conventionnelles répondent aux mêmes conditions vectorielles se distinguent par des origines différentes de leur maille conventionnelle; ces tables ne font figurer qu'un seul d'entre eux sans spécification d'origine. Par exemple (Figs. 1 et 2), il n'y a pas un sous-groupe $Fm3m$ (2A,2B,2C) mais deux sous-groupes $Fm3m$ (2A,2B,2C) se distinguant par la position respective de leur origine \mathbf{o} par rapport au repère (O,A,B,C) de la maille conventionnelle du groupe $Pm3m$ de départ: (1) $X_0 = 0, Y_0 = 0, Z_0 = 0$ et (2) $X_0 = \frac{1}{2}, Y_0 = \frac{1}{2}, Z_0 = \frac{1}{2}$; il n'y a pas un sous-groupe $P4/mbm$ (A - B, A + B, C) mais deux sous-groupes $P4/mbm$ (A - B, A + B, C) d'origine respective (1) $X_0 = 0, Y_0 = 0, Z_0 = 0$ et (2) $X_0 = \frac{1}{2}, Y_0 = \frac{1}{2}, Z_0 = 0$; *etc.* Et finalement, il n'y a pas un sous-groupe $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) mais quatre sous-groupes $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) d'origine respective (1) $X_0 = 0, Y_0 = 0, Z_0 = 0$, (2) $X_0 = \frac{1}{2}, Y_0 = \frac{1}{2}, Z_0 = 0$, (3) $X_0 = 0, Y_0 = 0, Z_0 = \frac{1}{2}$ et (4) $X_0 = \frac{1}{2}, Y_0 = \frac{1}{2}, Z_0 = \frac{1}{2}$. Par ailleurs, les tables actuelles de sous-groupes maximum ne donnent aucun renseignement sur les sous-groupes isosymboliques (sous-groupes *klassengleich* de même symbole que le groupe de départ) (Billiet, 1973); les branches où interviennent de tels sous-groupes ne figurent donc pas dans les arbres obtenus à partir de ces tables. Ainsi les sous-groupes $P4/mbm$ (A - B, A + B, 2C) sont sous-groupes des sous-groupes $P4/mbm$ (A - B, A + B, C) (Fig. 2), ce que ne révèle pas la Fig. 1. Il existe des sous-groupes intermédiaires $P4/mmm$ (A - B, A + B, C), $P4/mmm$ (A,B,2C), $P4/m$ (A - B, A + B, C) et $P4/m$ (A,B,2C) (Fig. 2) mais comme ils figurent dans des branches où existent des relations groupe-sous-groupe maximum isosymbolique, ces sous-groupes n'apparaissent pas dans la Fig. 1. L'arbre de la Fig. 1 est donc grossièrement incomplet: il n'y a pas treize sous-groupes intermédiaires entre le groupe $Pm3m$ (A,B,C) et le sous-groupe $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) mais quarante six sous-groupes intermédiaires entre le groupe $Pm3m$ (A,B,C) et les quatre sous-groupes $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) (Fig. 2). Non seulement les arbres construits à partir des tables actuelles sont souvent incomplets mais ils risquent de comporter des relations groupe-sous-groupe maximum qui n'existent pas réellement pour tous les sous-groupes. On pourrait croire, à examiner la Fig. 1, que chacun des sous-groupes $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) est à la fois sous-groupe d'un sous-groupe intermédiaire $Fm3m$ (2A,2B,2C) et d'un sous-groupe intermédiaire $Fm3c$ (2A,2B,2C); en réalité, chacun des sous-groupes $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) est sous-groupe soit d'un sous-groupe intermédiaire $Fm3m$ (2A,2B,2C), soit d'un sous-groupe inter-

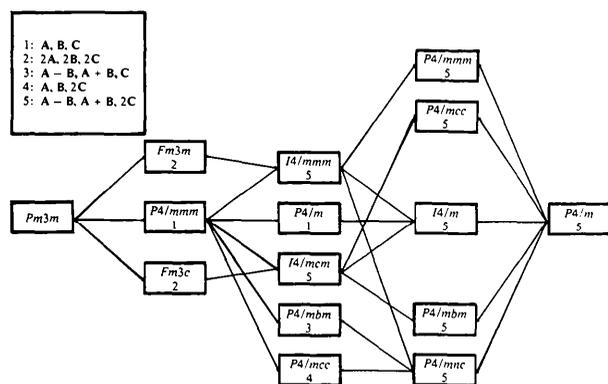


Fig. 1. Arbre des sous-groupes intermédiaires conduisant au sous-groupe $P4/m$ (A - B, A + B, 2C) du groupe $Pm3m$ (A,B,C). Pour chaque sous-groupe, les vecteurs de la maille conventionnelle sont exprimés en fonction de ceux de $Pm3m$. Cet arbre a été composé à partir des renseignements figurant dans les tables de sous-groupes maximum actuelles.

médiaire $Fm3c$ ($2A, 2B, 2C$). C'est ce que montre la Fig. 3 où n'ont été repris que les seuls sous-groupes conduisant à l'unique sous-groupe $P4/m$ ($A - B, A + B, 2C; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$):

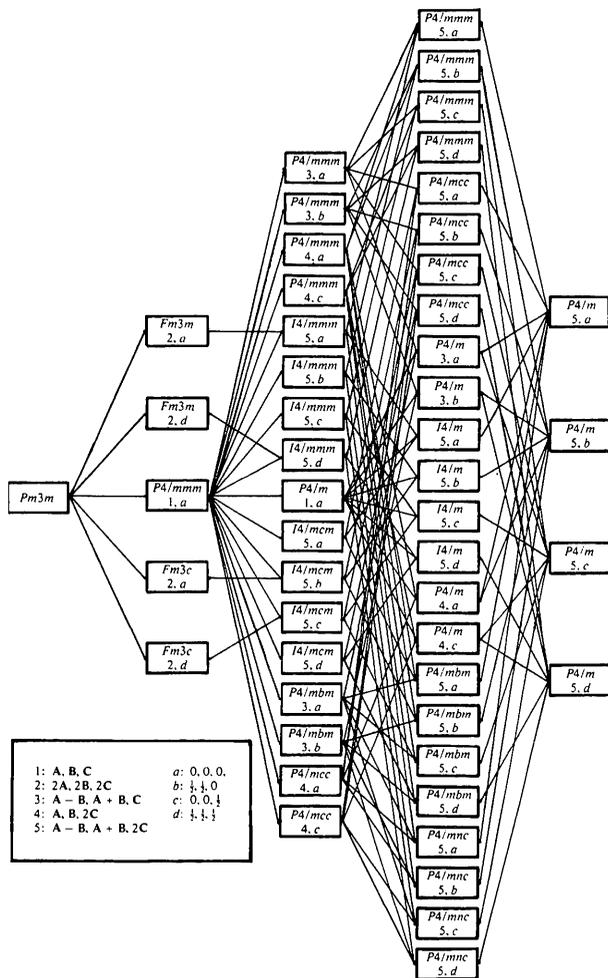


Fig. 2. Arbre complet des sous-groupes intermédiaires conduisant aux quatre sous-groupes $P4/m$ ($A - B, A + B, 2C$). Pour chaque sous-groupe, sont exprimés les vecteurs de la maille conventionnelle et les coordonnées de l'origine par rapport à la maille conventionnelle de $Pm3m$.

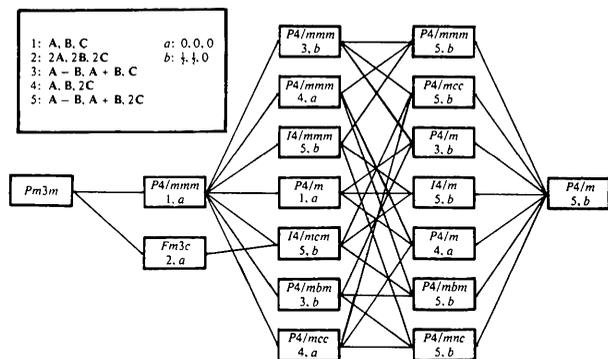


Fig. 3. Arbre complet des sous-groupes intermédiaires conduisant à l'unique sous-groupe $P4/m$ ($A - B, A + B, 2C; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$).

parmi ces sous-groupes, on remarque le sous-groupe $Fm3c$ ($2A, 2B, 2C; 0,0,0$) mais aucun sous-groupe intermédiaire $Fm3m$ ($2A, 2B, 2C$).^{*} On pourrait également croire, à regarder la Fig. 1, que chacun des sous-groupes $I4/mcm$ est sous-groupe d'un sous-groupe $Fm3c$. Pour les deux sous-groupes $I4/mcm$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) et $I4/mcm$ ($0,0, \frac{1}{2}$), le fait est vérifié (Fig. 2); par contre les deux sous-groupes $I4/mcm$ ($0,0,0$) et $I4/mcm$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ne sont sous-groupes d'aucun sous-groupe intermédiaire $Fm3c$. Ce fait remarquable est à relier au théorème d'Hermann (1929): 'Tout sous-groupe spatial g du groupe spatial G est d'une manière unique, au sens large, sous-groupe *klassengleich* d'un groupe g^0 lui-même sous-groupe *translationengleich* de G ' (g^0 : groupe d'Hermann du sous-groupe g).[†] Ainsi chacun des sous-groupes $I4/mcm$ admet comme groupe d'Hermann le sous-groupe $P4/mmm$ ($A, B, C; 0,0,0$), chacun des sous-groupes $P4/m$ ($A - B, A + B, 2C$) admet le sous-groupe $P4/m$ ($A, B, C; 0,0,0$) comme groupe d'Hermann. Mais par contre la propriété 'réciproque' est fautive: g n'est pas forcément sous-groupe *translationengleich* d'un sous-groupe *klassengleich* de G ; la propriété 'réciproque' n'est vraie que pour les deux sous-groupes $I4/mcm$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) et $I4/mcm$ ($0,0, \frac{1}{2}$). Aussi y-a-t-il intérêt, pour exhiber à coup sûr tous les sous-groupes spatiaux, à opérer impérativement dans le sens *translationengleich*-*klassengleich* et non pas dans le sens contraire sous peine 'd'oublier' certains sous-groupes.

Cet 'oubli' serait fâcheux pour la construction des modèles structuraux applicables aux transitions de phase. A titre d'exemple, considérons la structure pérovskite idéale de groupe d'espace $Pm3m$ (A, B, C) (cf. *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952).

- O 3 (d) $4/mmm$ $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$.
- A 1 (b) $m3m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.
- B 1 (a) $m3m$ $0, 0, 0$.

A chacun des quatre sous-groupes $I4/mcm$ ($A - B, A + B, 2C$) correspond un modèle de structure dérivée.

1er modèle: origine en $0,0,0$.

- O'' 8 (h) mm $x, \frac{1}{2} + x, 0; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0; \frac{1}{2} - x, x, 0. (x \simeq \frac{1}{4})$
- B 4 (c) $4/m$ $0,0,0; 0,0, \frac{1}{2}$.
- A 4 (b) $42m$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$.
- O' 4 (a) 42 $0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}$.

^{*} A partir de la Fig. 2, le lecteur pourra construire sans difficulté trois figures analogues à la Fig. 3, une pour chacun des trois autres sous-groupes $P4/m$ ($A - B, A + B, 2C$) d'origine respective $(0,0,0)$, $(0,0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$: le groupe intermédiaire analogue à $Fm3c$ ($2A, 2B, 2C; 0,0,0$) est respectivement $Fm3m$ ($2A, 2B, 2C; 0,0,0$), $Fm3c$ ($2A, 2B, 2C; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et $Fm3m$ ($2A, 2B, 2C; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

[†] Lorsque g est sous-groupe *klassengleich* de G , g^0 est confondu avec G . Si g est sous-groupe *translationengleich* de G , g^0 est confondu avec g .

2ème modèle: origine en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.

O'' 8 (h) mm	$x, \frac{1}{2} + x, 0; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0;$ $\frac{1}{2} - x, x, 0. (x \simeq \frac{1}{4})$
B 4 (d) mmm	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$
O' 4 (b) $42m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}.$
A 4 (a) 42	$0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}.$

3ème modèle: origine en $0, 0, \frac{1}{4}$.

O'' 8 (e) $2/m$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$
A 4 (d) mmm	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$
O' 4 (c) $4/m$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$
B 4 (a) 42	$0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}.$

4ème modèle: origine en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$.

O'' 8 (e) $2/m$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$
O' 4 (d) mmm	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$
A 4 (c) $4/m$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$
B 4 (b) $42m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}.$

Ces modèles décrivent quatre types d'ordre 1:3 entièrement différents* affectant les positions des anions. Le premier modèle est l'un des célèbres modèles à *tilt* de Glazer (1972) avec rotation alternée des octaèdres de coordination des cations B autour de leurs axes verticaux (notation de Glazer: $a^0 a^0 c^-$). Le second modèle correspond à une déformation alternée des octaèdres de coordination par allongement le long d'un des axes horizontaux et écrasement le long de l'autre axe horizontal. Le troisième et le quatrième modèle ont pour origine deux déformations différentes des nuages électroniques (Billiet, 1977). Notons que la plupart des travaux expérimentaux concernant les pérovskites déformées de groupe d'espace $I4/mcm$ ($A - B, A + B, 2C$), leur ont attribué la structure cristalline à *tilt* $a^0 a^0 c^-$ de Glazer; cette attribution a généralement été faite sans calcul d'intensités de diffraction de rayons X, après simple indexation des clichés. Cette attribution rapide, et donc imprudente, est probablement due à la méconnaissance des autres modèles $I4/mcm$ ($A - B, A + B, 2C$).

L'exemple des sous-groupes de $Pm3m$ et des structures dérivées de la pérovskite idéale n'est pas unique. FeS stoechiométrique a une structure dérivée de celle de NiAs [$P6_3/mmc$ (O, A, B, C)] relevant d'un sous-groupe spatial $P6_2c$ ($A - B, A + B, 2C$); or trois modèles $P6_2c$ ($A - B, A + B, 2C$) sont possibles, ils se distinguent par la position de leur origine (1) $0, 0, \frac{1}{4}$ (2) $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ et (3) $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$; ce n'est qu'après un calcul d'intensités

de diffraction de rayons X très précis que Bertaut (1956, 1979) a pu éliminer deux des possibilités et attribuer sûrement à FeS la structure dérivée relevant du sous-groupe $P6_2c$ ($A - B, A + 2B, 2C; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$). [Voir aussi Evans (1970).]

Pour terminer signalons un récent article consacré au choix des origines dans la description des groupes d'espace (Burzlaff & Zimmermann, 1980); les méthodes utilisées dans cet article peuvent certainement aider à la détermination des sous-groupes d'un groupe spatial donné. Très récemment, deux auteurs (Billiet, 1980; Senechal, 1980) ont mis au point des méthodes permettant la dérivation *complète* et *univoque* des sous-groupes spatiaux. Quoiqu'assez différentes dans leur conception, ces méthodes aboutissent aux mêmes résultats, tout au moins au vu de quelques comparaisons rapides que nous avons pu faire.

Références

- ASCHER, E. (1968). *Lattices of Equi-Translation Subgroups of the Space Groups*. Communication privée.
- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.
- BERTAUT, E. F. (1956). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **79**, 276–292.
- BERTAUT, E. F. (1976a). *Acta Cryst.* **A32**, 380–387.
- BERTAUT, E. F. (1976b). *Acta Cryst.* **A32**, 976–983.
- BERTAUT, E. F. (1979). *Pure Appl. Chem.* **52**, 73–92.
- BERTAUT, E. F. & BILLIET, Y. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 733–745.
- BILLIET, Y. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 327–334.
- BILLIET, Y. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 1007–1008.
- BILLIET, Y. (1980). *Match*, **9**, 177–190.
- BOYLE, L. L. & LAWRENSON, J. E. (1972a). *Acta Cryst.* **A28**, 485–489.
- BOYLE, L. L. & LAWRENSON, J. E. (1972b). *Acta Cryst.* **A28**, 489–493.
- BURZLAFF, H. & ZIMMERMANN, H. (1980). *Z. Kristallogr.* **153**, 151–170.
- EVANS, H. T. (1970). *Science*, **167**, 621–623.
- GLAZER, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3384–3392.
- HERMANN, C. (1929). *Z. Kristallogr.* **69**, 533–555.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1966a). *Lists of Subgroups of Space Groups*. Communication privée.
- NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1966b). *Krist. Tech.* **1** (4), 529–543.
- PEISER, H. S., WACHTMANN, J. B. & DICKSON, R. W. (1963). *J. Res. Natl Bur. Stand. Sect. A*, **67**, 5, 395–401.
- SAYARI, A. & BILLIET, Y. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 985–986.
- SAYARI, A., BILLIET, Y. & ZARROUK, H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 553–555.
- SENECHAL, M. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 845–850.

* C'est seulement dans le cas où les sous-groupes sont conjugués que les structures dérivées correspondantes sont équivalentes, c'est-à-dire, superposables. Aucun sous-groupe de la Fig. 2 n'est conjugué d'un autre sous-groupe de la Fig. 2.