LIPPMAA, E., MÄGI, M., SAMOSON, A., ENGELHARDT, G. & GRIMMER, A.-R. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4889–4893.
LIPPMAA, E., MÄGI, M., SAMOSON, A., TARMAK, M. & ENGELHARDT, G. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4992–4996.
LODGE, E. A., BURSILL, L. A. & THOMAS, J. M. (1980). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 875–876.
MCCUSKER, L. B. & SEFF, K. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3441–3446.
MEIER, W. M. (1973). *Adv. Chem. Ser.* **121**, 39–51.
NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1966). *Krist. Tech.* **1**, 529–543.
PLUTH, J. J. & SMITH, J. V. (1979). *J. Phys. Chem.* **83**, 741–749.
PLUTH, J. J. & SMITH, J. V. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4704–4708.
SMITH, J. V. & PLUTH, J. J. (1981). *Nature (London)*, **291**, 265.
STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
THOMAS, J. M., BURSILL, L. A., LODGE, E. A., CHEETHAM, A. K. & FYFE, C. A. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 276–277.
THOMAS, J. M., KLINOWSKI, J., FYFE, C. A., HARTMAN, J. S. & BURSILL, L. A. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 678–679.

Acta Cryst. (1982). A**38**, 825–826

Remarques sur la Symétrie Ponctuelle des Structures Modulées

PAR JEAN SIVARDIÈRE

Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85*X,* 38041 *Grenoble CEDEX, France*

ET ALEX WAINTAL

Laboratoire Louis Néel, CNRS, 166*X,* 38042 *Grenoble CEDEX, France*

(*Reçu le* 19 *janvier* 1982, *accepté le* 27 *mai* 1982)

Abstract

The symmetry of solid modulated phases can be described by generalized four-dimensional groups, as proposed initially by de Wolff [*Acta Cryst.* (1974), A**30**, 777–785]. In this note alternative derivations of the point symmetries of these phases are given.

La description des phases solides modulées exige une généralisation de la notion de symétrie cristallographique: l'introduction d'une quatrième dimension t décrivant la phase de la modulation et ayant dans certains cas la signification d'un temps, et l'utilisation de super-groupes d'espace (de Wolff, 1974, 1977*a*,*b*; Janner & Janssen, 1977).

La supersymétrie ponctuelle des structures modulées a été discutée par de Wolff (1974). Les matrices d'un super-groupe ponctuel G_4 à quatre dimensions sont de la forme:

$$\left(\begin{array}{c|c} S_l & \\ \hline & \varepsilon_l \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c|c|c} Q_l & & \\ \hline & \varepsilon_l & \\ \hline & & \varepsilon_l \end{array}\right)$$

où S_l est une matrice 3×3, Q_l une matrice 2×2 et $\varepsilon_l = \pm 1$. Un point $\mathbf{r}$ de phase t est transformé suivant: $\mathbf{r}' = S_l\mathbf{r}$ et $t' = \varepsilon_l t$. Les matrices S_l forment le groupe ponctuel G_3 de la structure de base non modulée. G_4 est isomorphe de G_3, et du groupe magnétique G_3' obtenu à partir de G_3 en conservant les opérateurs S_l tels que $\varepsilon_l = +1$, et en remplaçant les S_l tels que $\varepsilon_l = -1$ par les antiopérateurs $S_l' = \varepsilon_l S_l$ correspondants.

Enfin, comme l'a montre De Wolff (1977*a*), une structure modulée est décrite par un vecteur $\mathbf{k}$ de coordonnées irrationnelles tel que, pour tous les S_l de G_3, $S_l\mathbf{k} = \varepsilon_l\mathbf{k}$, c'est-à-dire: $S_l'\mathbf{k} = \mathbf{k}$. Cette relation exprime l'invariance de $\mathbf{k}$ dans le groupe G_3'.

Nous rediscutons ci-après l'énumération des groupes G_3' et l'orientation du vecteur $\mathbf{k}$.

1. Dans une opération S_l, $\mathbf{k}$ se comporte comme un vecteur polaire ordinaire. En particulier:

$\bar{1}\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ (centrosymétrie)
$n\mathbf{k} = \mathbf{k}$ (axe d'ordre n parallèle à $\mathbf{k}$)
$m\mathbf{k} = \mathbf{k}$ (miroir m parallèle à $\mathbf{k}$)
$m\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ (miroir perpendiculaire à $\mathbf{k}$).

Dans le renversement du temps $1'$, $\mathbf{k}$ change de signe

0567-7394/82/060825-02$01.00

Tableau 1. *Représentations des groupes isomorphes* 422, 4*mm*, $\bar{4}2m$ *et groupes* G_3'

422	E	4^2	4	$2_x, 2_y$	$2_{xy}, 2_{x\bar{y}}$	422	4*mm*	$\bar{4}2m$	G_3'
4*mm*			4	m_x, m_y	$m_{xy}, m_{x\bar{y}}$				
$\bar{4}2m$			$\bar{4}$	$2_x, 2_y$	$m_{xy}, m_{x\bar{y}}$				
Γ_1	1	1	1	1	1		k_z		4*mm*
Γ_2	1	1	1	−1	−1	k_z			42′2′
Γ_3	1	1	−1	1	−1				
Γ_4	1	1	−1	−1	1			k_z	$\bar{4}'2'm$
Γ_5	2	−2	0	0	0	$\begin{pmatrix} k_y \\ -k_x \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} k_y \\ k_x \end{pmatrix}$	

Tableau 2. *Représentations du groupe* 2/*m et des groupes* G_3' *correspondants*

2/*m*	E	2_x	$\bar{1}$	m	**k**	G_3'
Γ_{1g}	1	1	1	1		
Γ_{2g}	1	−1	1	−1		
Γ_{1u}	1	1	−1	−1	k_z	$2/m'$
Γ_{2u}	1	−1	−1	1	k_x, k_y	$2'/m$

(de Wolff, 1977*b*). **k** est donc invariant dans les opérations suivantes: $\bar{1}'$, n (axe d'ordre quelconque parallèle à **k**), m (miroir contenant **k**), m' (antimiroir perpendiculaire à **k**). Par suite, sa symétrie magnétique est celle du groupe limite $\infty/m'\ m = \infty m \times \bar{1}'$ (de même un vecteur **r** ordinaire est invariant dans $\infty m \times 1'$, et un vecteur magnétique **M** dans $\infty/m\ m' = \infty m' \times \bar{1}$).

D'après le principe de Curie, les groupes G_3' sont donc les 31 sous-groupes de $\infty/m'\ m$ analogues aux 31 sous-groupes ferromagnétiques G_m de $\infty/m\ m'$.

2. L'ensemble des ε_i forme une représentation ε de G_4 donc de G_3. ε n'est autre que la représentation alternante qui définit le groupe magnétique G_3' (Niggli & Wondratschek, 1960; Bertaut, 1968): son noyau est un sous-groupe invariant d'indice 2 de G_3. Comme l'a noté de Wolff (1977*a*), cette représentation est contenue au moins une fois dans la représentation vectorielle V de G_3. On en déduit une deuxième méthode d'énumération des groupes G_3'.

Ainsi (voir Tableau 1) la représentation vectorielle de $G_3 = 422$ est $V = \Gamma_2 + \Gamma_5$; le seul groupe G_3' isomorphe de G_3 est donc défini par la représentation alternante $\varepsilon = \Gamma_2$, c'est le groupe 42′2′ (si $G_3 = 432$, $V = \Gamma_4$ irréductible, il n'existe pas de groupe G_3' isomorphe de G_3).

3. Le vecteur **k** se transforme dans la représentation vectorielle V de G_3. Soit k_i la composante de **k** se transformant dans ε (k_z dans l'exemple ci-dessus): k_i est invariante dans G_3', puisque εV, représentation vectorielle de G_3', contient une fois la représentation identité Γ_1. Le Tableau 2 fournit les groupes G_3' isomorphes de $G_3 = 2/m$ et les directions des vecteurs **k** qu'ils laissent invariants ($V = \Gamma_{1u} + 2\Gamma_{2u}$).

4. Comme le montre le Tableau 1, on peut rechercher aisément les groupes G_3' isomorphes de tous les groupes G_3 isomorphes d'un même groupe, par exemple 422, 4*mm* et $\bar{4}2m$. Ces groupes G_3 ont les mêmes représentations, mais la représentation V dépend du groupe.

5. Comparons les 31 groupes G_3' et les 31 groupes ferromagnétiques G_m. **k** se transforme suivant V de G_3 et εV de G_3'; un vecteur magnétique **M** se transforme suivant la représentation vectorielle axiale $\tilde{V}$ de G_3 et suivant la représentation $\varepsilon\tilde{V}$ du groupe magnétique G_m associé à ε. Un groupe G_3' est tel que V contient ε, un groupe ferromagnétique est tel que $\tilde{V}$ contient ε.

Par suite si G_3 est propre, $\tilde{V} \equiv V$ et les groupes G_3' et G_m associés à G_3 sont identiques. Si G_3 est impropre ou centrosymétrique, comme V et $\tilde{V}$ ont la même réductibilité, on obtient autant de groupes G_3' que de groupes G_m isomorphes de G_3. On a ainsi les correspondances:

G_3	G_3'	G_m
422	42′2′	42′2′
4*mm*	4*mm*	$4m'm'$
$\bar{4}2m$	$\bar{4}'2'm$	$\bar{4}'2m'$

6. Dans les opérations $\bar{1}$ et 1′, **k** se comporte comme un courant électrique **j**. Effectivement les groupes de symétrie G_3' énumérés par de Wolff sont identiques aux groupes 'pyroconductifs' (Ascher, 1965) décrivant la symétrie des cristaux porteurs de courants électriques spontanés.

Références

ASCHER, E. (1965). *Helv. Phys. Acta*, **39**, 40–48.

BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* A**24**, 217–231.

JANNER, A. & JANSSEN, T. (1977). *Phys. Rev. B*, **15**, 643–658.

NIGGLI, A. & WONDRATSCHEK, H. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 215–225.

WOLFF, P. M. DE (1974). *Acta Cryst.* A**30**, 777–785.

WOLFF, P. M. DE (1977*a*). *Acta Cryst.* A**33**, 493–497.

WOLFF, P. M. DE (1977*b*). *Symmetry Classification of Modulated Structures*. En *Electron–Phonon Interactions and Phase Transitions*, edité par T. RISTE, pp. 153–169. New York: Plenum Press.