We thank our colleagues G. David Smith and Zdzisław Wawrzak for the use of their unpublished data. The porcine insulin data were courtesy of Professor Guy Dodson, University of York, England, *via* David Smith. We are grateful for the support of our work by USDHHS PHS NIH grants GM34073 and DK19856 (RHB) and HL32303 (DAL).

References

BLESSING, R. H. (1987). *Crystallogr. Rev.* **1**, 3-58.
FRENCH, S. & WILSON, K. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 517-525.
GIACOVAZZO, C. (1980). *Direct Methods in Crystallography*, pp. 5-56. London: Academic Press.
HALL, S. R. & SUBRAMANIAN, V. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 590-598; 598-608.
IWASAKI, H. & ITO, T. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 227-229.
JOHNSON, C. K. & LEVY, H. A. (1974). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, edited by J. A. IBERS & W. C. HAMILTON, p. 314. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 473-476.
LADD, M. F. C. (1978). *Z. Kristallogr.* **147**, 279-296.
LEVY, H. A., THIESSEN, W. E. & (in part) BROWN, G. M. (1970). Am. Crystallogr. Assoc. Meeting, New Orleans, Louisiana, March 1970. Abstract No. B6.
MAIN, P. (1976). In *Crystallographic Computing Techniques*, edited by F. R. AHMED, pp. 97-105. Copenhagen: Munksgaard.
MASLEN, E. N. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 945-946.
PATTERSON, A. L. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 517-542.
ROGERS, D. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. ROLLETT, pp. 117-148. Oxford: Pergamon Press.
ROGERS, D. (1980). In *Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography*, edited by M. F. C. LADD & R. A. PALMER, pp. 83-92. London: Plenum Press.
SHERIFF, S. & HENDRICKSON, W. A. (1987). *Acta Cryst.* **A43**, 118-121.
SUBRAMANIAN, V. & HALL, S. R. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 577-590.
WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 152.

Acta Cryst. (1988). A**44**, 735-740

Groupes d'Espace à Quatre et Six Couleurs

PAR JEAN SIVARDIÈRE

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

(*Reçu le* 21 *octobre* 1987, *accepté le* 6 *mai* 1988)

Abstract

A direct algebraic method is discussed which enumerates subgroups of index four and six of three-dimensional space groups, and the four- and six-coloured space groups. There are three types of four-coloured space groups, since the lattice can be one-, two- or four-coloured, and four types of six-coloured space groups, since the lattice can be one-, two-, three- or six-coloured.

Notations

G	Groupe ponctuel ordinaire.
H	Sous-groupe invariant de G.
$G_4(G_6)$	Groupe ponctuel à quatre (six) couleurs, isomorphe de G.
G_e	Groupe d'espace ordinaire, de classe G.
T	Réseau de G_e.
$T_4(T_6)$	Réseau à quatre (six) couleurs, isomorphe de T.
$T_{\mathbf{k}}$	Réseau des translations monocolores de T_4 ou T_6.
H_e	Sous-groupe invariant de G_e, d'indice 4 ou 6.
$G_{e4}(G_{e6})$	Groupe d'espace à quatre ou six couleurs, isomorphe de G_e.

Introduction

Les groupes d'espace à deux couleurs, ou groupes magnétiques, et à trois couleurs sont bien connus (Opechowski & Guccione, 1965; Harker, 1981). Les groupes d'espace à quatre et six couleurs ont été moins étudiés (Jarratt & Schwarzenberger, 1980; Sénéchal, 1983; Roth, 1985). Un cas particulier intéressant est celui où les permutations des quatre ou six couleurs associées aux opérations géométriques sont cycliques: les groupes ponctuels colorés correspondants ont été énumérés à partir des représentations cycliques des groupes ponctuels ordinaires (Indenbom, Belov & Neronova, 1960; Niggli & Wondratschek, 1960); les réseaux colorés ont été énumérés par Zamorzaev (1969); la méthode des représentations cycliques a été étendue aux groupes d'espace (Koptsik & Kuzhukeev, 1973).

Nous discutons dans cet article une méthode algébrique directe de recherche des groupes d'espace à quatre et six couleurs, équivalente à la méthode des

0108-7673/88/050735-06$03.00

représentations cycliques, comme nous l'avons déjà fait pour les groupes d'espace à trois couleurs (Sivardière, 1984).

Groupes ponctuels à quatre et six couleurs

Nous envisageons uniquement le cas où les permutations des quatre ou six couleurs associées aux opérations géométriques sont cycliques. Alors un groupe coloré G_4 ou G_6 isomorphe d'un groupe ponctuel G est associé à un sous-groupe invariant H de G, non maximal, d'indice 4 ou 6, tel que G/H est cyclique d'ordre quatre ou six. H est le noyau d'une représentation cyclique, d'ordre quatre ou six, de G. Remarquons que, connaissant les groupes colorés G_4 ou G_6 cycliques, on peut construire d'autres groupes G_4 ou G_6 par induction en leur adjoignant un nouveau générateur conservant leurs éléments (Sivardière & Bertaut, 1970) et qui ne peut être ici que l'inversion $\bar{1}$ ou $\bar{1}^{(2)}$, ou un miroir m ou $m^{(2)}$. Partant des groupes $4^{(4)}$ et $\bar{4}^{(4)}$, on construit ainsi

$$4^{(4)}\times\bar{1}=\frac{4^{(4)}}{m^{(2)}}$$

et

$$4^{(4)}\times\bar{1}^{(2)}=\frac{4^{(4)}}{m}.$$

Partant de $6^{(6)}$, $\bar{6}^{(6)}$ et $\bar{3}^{(6)}$ on construit de même

$$6^{(6)}\times\bar{1}=\frac{6^{(6)}}{m^{(2)}}$$

et

$$6^{(6)}\times\bar{1}^{(2)}=\frac{6^{(6)}}{m}.$$

Partant enfin des groupes à trois couleurs $6^{(3)}$ et $23^{(3)}$ on construit

$$6^{(3)}\times\bar{1}^{(2)}=\frac{6^{(3)}}{m^{(2)}}$$

et

$$23^{(3)}\times\bar{1}^{(2)}=\frac{2}{m^{(2)}}\bar{3}^{(6)}=m^{(2)}\bar{3}^{(6)}$$

d'où au total quatre groupes G_4 à quatre couleurs et sept groupes G_6 à six couleurs.

Groupes d'espace à quatre couleurs

Pour dénombrer les groupes d'espace G_{e4} à quatre couleurs, on doit rechercher les sous-groupes H_e des groupes d'espace G_e tels que le groupe quotient G_e/H_e soit cyclique d'ordre quatre. Nous étudions donc les sous-groupes H_e d'indice 4 des groupes d'espace G_e: trois cas sont à envisager.

Premier cas

H_e est un sous-groupe isotranslation ('*translationengleich*') de G_e: son réseau T est celui de G_e, sa classe H un sous-groupe d'indice 4 de G, classe de G_e. Plusieurs situations se rencontrent:

(a) H n'est pas invariant dans G (par exemple $G=4_z22$, $H=2_x$ non maximal, ou $G=432$, $H=32$ maximal); comme H n'est pas invariant, le quotient G/H n'est pas un groupe;

(b) H est invariant non maximal, G/H est isomorphe de 222 (par exemple $G=mmm$, $H=\bar{1}$); H est alors le noyau commun de trois représentations alternantes Γ_i, Γ_j et Γ_l de G_e telles que $\Gamma_i\otimes\Gamma_j=\Gamma_l$.

(c) H est invariant non maximal, G/H est cyclique d'ordre quatre; H est le noyau d'une représentation de G cyclique d'ordre quatre. H_e est le noyau d'une représentation Γ_{0j} de G_e induite par une représentation Γ_j cyclique d'ordre quatre de G et caractérisée par un vecteur $\mathbf{k}=0$.

Dans le cas (c) seulement, un groupe G_{e4} correspond à H_e, il est de réseau T monocolore, sa classe G_4 est isomorphe de G. G_{e4} est dit de type I. En pratique, G est l'un des groupes 4, $\bar{4}$ et $4/m$.

Deuxième cas

H_e est un sous-groupe isoclasse ('*klassengleich*') de G_e. Ici encore plusieurs situations se rencontrent:

(a) le réseau de H_e s'obtient à partir de celui de G_e par suppression de translations internes à la maille conventionnelle. Par exemple $G_e=F23$ et $H_e=P23$ ou $P2_13$: H_e est alors maximal non invariant; ou bien $G_e=F222$ et $H_e=P222$ ou $P2_12_12_1$: H_e est alors invariant, mais non maximal, G_e/H_e est isomorphe de 222;

(b) la maille conventionnelle H_e est plus grande que celle de G_e, et H_e est invariant (non maximal) tel que G_e/H_e soit isomorphe de 222. Par exemple $G_e=P222$, $H_e=I222$ ou $I2_12_12_1$; ou $G_e=I222$, $H_e=F222$: H_e est le noyau commun de trois représentations alternantes de G_e;

(c) le réseau $T_{\mathbf{k}}$ de H_e s'obtient à partir de réseau T de G_e en considérant un réseau T_4 à quatre couleurs isomorphe de T et en retenant seulement les translations monocolores. Les réseaux T_4 considérés ici sont tels que $T/T_{\mathbf{k}}=C_4$ et ont été énumérés par Zamorzaev (1969): les réseaux T_4 tels que $T/T_{\mathbf{k}}=C_2\times C_2$ (Harker, 1978) ne conviennent pas.

Dans ce cas, H_e n'est pas nécessairement invariant: par exemple si $G_e=P222$, $H_e=P222$ (a, b, $4c$) n'est pas invariant. Si H_e est invariant, c'est le noyau d'une représentation $\Gamma_{\mathbf{k}i}$ cyclique d'ordre quatre de G_e, le vecteur $\mathbf{k}$ est invariant dans G et a une composante égale à 1/4: T_4 est invariant dans les opérations de G. Alors, sauf si T est un réseau I, G est nécessairement pyroélectrique. Le groupe G_{e4} correspondant est dit de type II. Le Tableau 1 donne les vecteurs $\mathbf{k}$ qui caractérisent les différents réseaux à quatre

Tableau 1. *Les 27 réseaux à quatre couleurs*

G est un groupe ponctuel qui laisse T_4 invariant. Les réseaux T_4 sont notés de la manière suivante: un indice $2a$ indique un doublement de la maille du réseau T correspondant suivant a; un indice $4c$, un quadruplement suivant c. B_4, C_2, ... sont des réseaux non primitifs colorés. Les composantes du vecteur **k** sont données dans la maille conventionnelle du réseau T.

Système	Réseau T	Réseau T_4	G	**k**		
Triclinique	P	P_{4c}	1	0	0	$\frac{1}{4}$
Monoclinique	P	P_{4c}	2	0	0	$\frac{1}{4}$
		$P_{2a,4c}$	2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$
		P_{4a}	m	$\frac{1}{4}$	0	0
		$P_{4a,2c}$	m	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$
	B	B_4	2	0	0	$\frac{1}{2}$
		$B_{4,2b}$	2	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
		B_{4b}	m	0	$\frac{1}{4}$	0
		$B_{4,2a}$	m	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
Orthorhombique	P	P_{4c}	$mm2$	0	0	$\frac{1}{4}$
		$P_{2a,4c}$	$mm2$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$
		$P_{2a,2b,4c}$	$mm2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	C	C_{4c}	$mm2$	0	0	$\frac{1}{4}$
		$C_{2,4c}$	$mm2$	1	0	$\frac{1}{4}$
		C_4	$mm2$	0	$\frac{1}{2}$	0
		$C_{4,2c}$	$mm2$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	I	I_4	$mm2$	0	0	$\frac{1}{2}$
		$I_{4,2a,2b}$	222	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	F	B_4	$mm2$	0	0	$\frac{1}{2}$
		C_2B_4	$mm2$	1	0	$\frac{1}{2}$
Quadratique	P	P_{4c}	$4, 4\,mm$	0	0	$\frac{1}{4}$
		$P_{2a,2b,4c}$	$4, 4\,mm$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	I	I_4	$4, 4\,mm$	0	0	$\frac{1}{2}$
		$I_{4,2a,2b}$	$4, 4\,2\,m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Rhomboédrique	R	$R_{4a,4b,4c}$	$3, 3\,m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Hexagonal	P	P_{4c}	$3, 3\,m, 6, 6\,mm$	0	0	$\frac{1}{4}$
Cubique	I	$I_{4,2a,2b}$	$23, 43\,m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

couleurs, et les groupes G admissibles, qui les laissent invariants.

Troisième cas

H_e est un sous-groupe de G_e qui n'est ni isotranslation, ni isoclasse: son groupe ponctuel H est un sous-groupe d'indice 2 de G, son réseau $T_{\mathbf{k}}$ est un sous-groupe invariant d'indice 2 de T, défini par un vecteur **k** de coordonnées $k_i = 0, 1/2, 1$. Les trois cas suivants sont à envisager:

(a) H_e n'est pas invariant dans G_e. C'est le cas si le vecteur **k** n'est pas invariant dans les opérations de G. Par exemple $G_e = P422$ et $H_e = P_{2a}222$: $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}\,0\,0]$.

(b) H_e est invariant dans G_e (**k** est invariant dans les opérations de G) et le groupe quotient G_e/H_e est isomorphe de 222. Par exemple $G_e = P422$ et $H_e = P_{2c}4$, ou $G_e = P422$ et $H_e = P_{2c}222$, ou encore $G_e = I432$ et $H_e = P23$ ($\mathbf{k} = [001]$). H_e est l'intersection des noyaux de trois représentations alternantes $\Gamma_{0j}, \Gamma_{\mathbf{k}l}, \Gamma_{\mathbf{k}j}$. De tels groupes se rencontrent dans la théorie des groupes bicolores (Opechowski & Guccione, 1965; Sivardière, 1969, 1981).

(c) H_e est invariant dans G_e (**k** est invariant dans les opérations de G) et G_e/H_e est cyclique d'ordre quatre. H_e est le noyau d'une représentation cyclique d'ordre quatre. Par exemple $G_e = P2_1$, $\mathbf{k} = [0\,0\,\frac{1}{2}]$ ou $G_e = Pba2$ et $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]$. Le groupe G_{e4} correspondant possède un réseau à deux couleurs, il est dit de type III.

Tableau 2. *Possibilité de quadruplement de la maille de G_e parallèlement à un élément de symétrie (α/τ_α)*

Axe (α/τ_α)	$n_\alpha\tau_\alpha = 4t$	P	α dans G_e	α dans H_e
2	$2\tau_\alpha = 4t$	0,4	2	2
		2	2	2_1
3	$3\tau_\alpha = 4t$	0,4	3	3
		$\frac{4}{3}$	3_1	3_1
		$\frac{8}{3}$	3_2	3_2
4	$4\tau_\alpha = 4t$	0,4	4	4
		1	4	4_1
		2	4	4_2
		3	4	4_3
6	$6\tau_\alpha = 4t$	0,4	6	6
		$\frac{2}{3}$	6_4	6_1
		$\frac{4}{3}$	6_2	6_2
		2	6	6_3
		$\frac{8}{3}$	6_4	6_4
		$\frac{10}{3}$	6_2	6_5

Dénombrement direct des groupes d'espace à quatre couleurs

Groupes du type I

Des 14 groupes d'espace de classe $G = 4$, $\bar{4}$ et $4/m$ on déduit immédiatement les 20 groupes G_{e4} de ce type: six de classe $4^{(4)}$, deux de classe $\bar{4}^{(4)}$, six de classe $4^{(4)}/m$ et six de classe $4^{(4)}/m^{(2)}$.

Groupes du type II

Pour chercher les sous-groupes H_e d'indice 4 isoclasse des groupes d'espace G_e, nous utilisons une méthode déjà utilisée pour les sous-groupes d'indice 2 (Bertaut, 1976) et 3 (Sivardière, 1984). Nous supposons connus les réseaux à quatre couleurs (Zamorzaev, 1969), et nous recherchons la possibilité de ne conserver du réseau T de G_e que les translations monoclores $T_{\mathbf{k}}$ d'un réseau T_4 isomorphe de T et invariant dans G. Alors, si H_e est un sous-groupe d'indice 4 isoclasse de G_e, G_e se décompose suivant:

$$G_e = H_e + (\varepsilon\,|\,t)H_e + (\varepsilon\,|\,2t)H_e + (\varepsilon\,|\,3t)H_e,$$

la translation $(\varepsilon\,|\,t)$ n'appartenant pas à $T_{\mathbf{k}}$.

n_α étant l'ordre d'une rotation α de G et p la composante de τ_α suivant α, un élément $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ de G_e ne peut appartenir à H_e que si la translation $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)^{n_\alpha} = (\varepsilon\,|\,n_\alpha p)$ appartient à $T_{\mathbf{k}}$ et est donc de la forme $(\varepsilon\,|\,0, 0, 4\,t)$ modulo une translation de $T_{\mathbf{k}}$. Le Tableau 2 montre que la décomposition de G_e ci-dessus est possible si $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ est un axe non hélicoïdal ou un miroir sans glissement $(\alpha\,|\,0)$, ou bien un axe $3_1, 3_2, 6_2$ ou 6_4. Elle est impossible si $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ est un miroir avec glissement ou un axe $2_1, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_3$ ou 6_5.

Tableau 3. *Groupes du type* III, *relations entre* G_e, K_e *et* H_e

Groupe d'espace	Classe	Réseau
G_e	G	T
K_e	H	T
H_e	H	$T_{\mathbf{k}}$

Si le réseau T_4 implique un doublement de la maille de G_e suivant une certaine direction, il ne peut y avoir de sous-groupe H_e ayant un axe $2_1, 4_1, 4_3, 6_1, 6_3$ ou 6_5, ou un miroir avec glissement, parallèle à cette direction (Sivardière, 1969; Bertaut, 1976). Partant du groupe $G_e = P2$, on obtient ainsi les sous-groupes $P2$ et $P2_1$ invariants d'indice 4 (maille a, b, $4c$ ou $2a$, b, $4c$) et le sous-groupe $P2$ non invariant (maille $4a$, b, c ou $4a$, b, $2c$). Partant du groupe $P2$, on n'obtient aucun sous-groupe invariant d'indice 4 et le seul sous-groupe non invariant $P2$ (maille $4a$, b, c).

Groupes du type III

On sait (Hermann, 1929) que si H_e est un sous-groupe général de G_e, il existe un sous-groupe isotranslation K_e de G_e, qui contient H_e comme sous-groupe isoclasse. Si H_e est invariant d'indice 4 dans G_e, K_e est invariant d'indice 2 dans G_e, et H_e invariant d'indice 2 dans K_e. H, groupe ponctuel de K_e et H_e, est invariant d'indice 2 dans G. $T_{\mathbf{k}}$, réseau de H_e, est invariant d'indice 2 dans T (Tableau 3). G_e se décompose en complexes suivant:

$$G_e = K_e + (\alpha\,|\,\tau_\alpha)K_e$$

où $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ est une opération 'binaire'. De même, K_e se décompose en complexes suivant:

$$K_e = H_e + (\varepsilon\,|\,t)H_e$$

où $(\varepsilon\,|\,t)$ est un élément de $T - T_{\mathbf{k}}$.

Pour que le groupe quotient G_e/H_e soit isomorphe de 4 (et non 222), on doit avoir $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)^2 = (\varepsilon\,|\,\tau_\alpha + \alpha\tau_\alpha) = (\varepsilon\,|\,t)$, d'ou

$$G_e = H_e + (\alpha\,|\,\tau_\alpha)H_e + (\varepsilon\,|\,t)H_e + (\alpha\,|\,\tau_\alpha)^3 H_e.$$

Par suite H_e est bien le noyau d'une représentation cyclique $\Gamma_{\mathbf{k}j}$ d'ordre 4 de G_e, dans laquelle $\Gamma_{\mathbf{k}j}(\alpha\,|\,\tau_\alpha) = i$. Les éléments de $K_e - H_e$, et en particulier la translation $(\varepsilon\,|\,t)$, ont pour caractère -1, les éléments de $G_e - K_e$ ont le caractère i ou $-i$ suivant le complexe auquel ils appartiennent.

G_e est nécessairement non symmorphe, $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ est un axe 2_1, ou un miroir avec glissement. Partant d'un groupe G_e et recherchant un groupe à quatre couleurs de type III isomorphe de G_e, on doit donc déterminer tout d'abord tous les groupes K_e possibles, ce qui revient à trouver tous les groupes magnétiques G_{em} isomorphes de G_e et de réseau non magnétique. Puis, pour un groupe K_e donné, on doit déterminer tous les groupes H_e possibles, c'est-à-dire tous les groupes magnétiques K_{em} isomorphes de K_e et de réseau magnétique caractérisé pour un vecteur $\mathbf{k}$ non nul, invariant dans G, et tel que la translation $\tau_\alpha + \alpha\tau_\alpha$ appartienne à $T - T_{\mathbf{k}}$.

Partant ainsi du groupe $G_e = Pbam$, on obtient immédiatement le groupe $P_{4c}bam$ de type II. Pour obtenir un groupe de type III, il faut rechercher un sous-groupe K_e isotranslation de G_e et d'indice 2: $K_e = P2/b$, $P2/a$ ou $P2/m$. Seul $K_e = P2/m$ est à retenir puisque $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ doit être un axe 2_1 ou un miroir avec glissement. $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)$ est ici l'axe $(2_x\,|\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ou l'axe $(2_y\,|\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, G_{em} est le groupe magnétique $Pb'a'm$.

Par ailleurs: $(2_x\,|\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)^2 = (\varepsilon\,|\,100)$ et $(2_y\,|\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)^2 = (\varepsilon\,|\,010)$ donc H_e est nécessairement de groupe $P2/m$ de maille $(2a, 2b, c)$ ou $(2a, 2b, 2c)$. Effectivement le groupe $Pbam$ possède des représentations irréductibles $\Gamma_{\mathbf{k}j}$ complexes de dimension 1 pour chacun des vecteurs $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ et $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, et seulement pour ces vecteurs (Kovalev, 1961).

Partons de même de $G_e = P42_12$. Nous avons alors $K_e = P4$, $(\alpha\,|\,\tau_\alpha) = 2_{1x}$ ou 2_{1y}, et $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ ou $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$. Si nous partons de $G_e = P4_12_12$, nous avons de même $K_e = P4_1$, $(\alpha\,|\,\tau_\alpha) = 2_{1x}$ ou 2_{1y}, mais seul le vecteur $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ est à retenir. Pour $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ayant une composante non nulle parallèle à l'axe 4_1, il n'existe pas en effet de groupe magnétique K_{em} isomorphe de K_e.

D'après ce qui précède, on peut aussi considérer un groupe G_{e4} de type III comme une extension du groupe magnétique K_{em} par le groupe ponctuel 2, puisque $(\alpha\,|\,\tau_\alpha)^2 = (\varepsilon\,|\,t)$. D'ou une méthode possible de construction des groupes G_{e4} par induction.

Ainsi partant du groupe $K_{em} = P_c2$ ou P_F2 et en lui adjoignant l'élément $(2_x\,|\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ on obtient un groupe G_{e4} de type III isomorphe de $P2_12_12$.

Groupes d'espace à six couleurs

Pour dénombrer les groupes d'espace G_{e6} à six couleurs, on doit rechercher les sous-groupes invariants d'indice 6 des 230 groupes d'espace G_e, tels que le groupe quotient G_e/H_e soit cyclique d'ordre six. Nous étudions donc les sous-groupes H_e d'indice 6 des groupes d'espace.

Premier cas

H_e est un sous-groupe isotranslation de G_e, son réseau T est celui de G_e, sa classe H un sous-groupe d'indice 6 de G. Plusieurs situations se recontrent: (a) H n'est pas invariant dans G (par exemple $G = 6_z22$, $H = 2_x$ non maximal); (b) H est invariant, G/H est isomorphe de 32 (par exemple $G = 6_z22$, $H = 2_z$, $G/H = 32$); (c) H est invariant, G/H est isomorphe de 6 (par exemple $G = 6$, $H = 1$). H_e est alors le noyau d'une représentation cyclique Γ_j d'ordre six de G et caractérisée par un vecteur $\mathbf{k} = 0$.

Dans le cas (c) seulement, un groupe G_{e6} correspond à H_e, il est de réseau T monocolore, sa classe G_6 est isomorphe de G. G_{e6} est dit de type I.

Tableau 4. *Les 32 réseaux à six couleurs*

G est un groupe ponctuel qui laisse T_6 invariant. Les notations sont analogues à celles du Tableau 1.

Système	Réseau T	Réseau T_6	G	$\mathbf{k}$		
Triclinique	P	P_{6a}	1	$\frac{1}{6}$	0	0
Monoclinique	P	P_{6c}	2	0	0	$\frac{1}{6}$
		$P_{2a,3c}$	2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{3}$
		$P_{2a,6c}$	2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{6}$
		P_{6a}	m	$\frac{1}{6}$	0	0
		$P_{3a,2c}$	m	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{2}$
		$P_{6a,2c}$	m	$\frac{1}{6}$	0	$\frac{1}{2}$
	B	B_6	2	0	0	$\frac{1}{3}$
		$B_{3,2b}$	2	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
		B_{6b}	m	0	$\frac{1}{6}$	0
		$B_{2,3b}$	m	0	$\frac{1}{3}$	1
Orthorhombique	P	P_{6c}	$mm2$	0	0	$\frac{1}{6}$
		$P_{2a,3c}$	$mm2$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{3}$
		$P_{2a,2b,3c}$	$mm2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
		$P_{2a,6c}$	$mm2$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{6}$
		$P_{2a,2b,6c}$	$mm2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$
	C	C_{6c}	$mm2$	0	0	$\frac{1}{6}$
		$C_{2,3c}$	$mm2$	1	0	$\frac{1}{3}$
		$C_{2,6c}$	$mm2$	1	0	$\frac{1}{6}$
		C_6	$mm2$	0	0	$\frac{1}{3}$
		$C_{6,2c}$	$mm2$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
	I	I_6	$mm2$	0	0	$\frac{1}{3}$
	F	B_6	$mm2$	0	0	$\frac{1}{3}$
		C_2B_2	$mm2$	1	0	$\frac{1}{3}$
Quadratique	P	P_{6c}	$4, 4\,mm$	0	0	$\frac{1}{6}$
		$P_{2a,2b,3c}$	$4, 4\,mm$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
		$P_{2a,2b,6c}$	$4, 4\,mm$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$
	I	I_6	$4, 4\,mm$	0	0	$\frac{1}{3}$
Rhomboédrique	R	$R_{6a,6b,6c}$	$3, 3\,m$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$
Hexagonal	P	P_{6c}	$3, 3m, 6, 6\,mm$	0	0	$\frac{1}{6}$
		$P_{3a,3b,2c}$	$3, 31m, 321, 6, \bar{6}2m$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
		$P_{3a,3b,6c}$	$3, 31\,m$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$

Deuxième cas

H_e est un sous-groupe isoclasse de G_e, invariant ou non. Si H_e est invariant et si G_e/H_e est isomorphe de 6, il lui correspond un groupe G_{e6}. Dans ce cas, le réseau $T_{\mathbf{k}}$ de H_e s'obtient à partir du réseau T de G_e en considérant un réseau T_6 à six couleurs et en en retenant seulement les translations monocolores. H_e est le noyau d'une représentation $\Gamma_{\mathbf{k}i}$ de G_e cyclique d'ordre six, le vecteur $\mathbf{k}$ est invariant dans G et a une composante égale à $\frac{1}{6}$ ou $\frac{1}{3}$. T_6 est invariant dans les opérations de G, G est nécessairement pyroélectrique. Le groupe G_{e6} correspondant est dit de type II. Le Tableau 4 donne les vecteurs $\mathbf{k}$ qui caractérisent les différents réseaux à six couleurs, et les groupes G admissibles, qui les laissent invariants.

Troisième cas

Le réseau $T_{\mathbf{k}}$ de H_e est un sous-groupe d'indice 2, du réseau T de G_e, son groupe ponctuel H est un sous-groupe invariant d'indice 3 de G. Par suite G est nécessairement l'un des groupes 3, $\bar{3}$, 6, $6/m$, 23, $m3$. H_e est le noyau d'une représentation $\Gamma_{\mathbf{k}i}$ de G_e qui s'obtient en combinant une représentation alternante $\Gamma_{\mathbf{k}}$ de T et une représentation Γ_i cyclique d'ordre 3 de G. $\mathbf{k}$ est invariant dans G et a au moins une composante égale à $\frac{1}{2}$, ce qui exclut les groupes G cubiques. Le groupe G_{e6} correspondant possède un réseau bicolore.

Tableau 5. *Possibilité de sextuplement de la maille de G_e parallèlement à un élément de symétrie (α/τ_α)*

Axe (α/τ_α)	$n_\alpha\tau_\alpha=6t$	p	α dans G_e	α dans H_e
2	$2\tau_\alpha=6t$	0,6	2	2
		3	2	2_1
	$3\tau_\alpha=6t$	0,6	3	3
		2	3	3_1
		4	3	3_2
	$4\tau_\alpha=6t$	0,6	4	4
		$\frac{3}{2}$	4_2	4_1
		3	4	4_2
		$\frac{9}{2}$	4_2	4_3
	$6\tau_\alpha=6t$	0,6	6	6
		1	6	6_1
		2	6	6_2
		3	6	6_3
		4	6	6_4
		5	6	6_5

Quatrième cas

Le réseau $\mathbf{T}_k$ de H_e est un sous-groupe d'indice 3 du réseau T de G_e, son groupe ponctuel H est un sous-groupe invariant d'indice 2 de G. H_e est le noyau d'une représentation $\Gamma_{\mathbf{k}i}$ de G_e qui s'obtient en combinant une représentation $\Gamma_{\mathbf{k}}$ cyclique d'ordre 3 de T et une représentation Γ_i alternante de G. $\mathbf{k}$ est invariant dans G et a au moins une composante égale à $\frac{1}{3}$. Ceci exige que G soit pyroélectrique sauf si le réseau est hexagonal, alors G peut être l'un des groupes 32, $\bar{6}$ ou $\bar{6}2m$ (Harker, 1981). Le groupe G_{e6} correspondant possède un réseau à trois couleurs.

Dénombrement des groupes d'espaces à six couleurs

Groupes du type I

Des 18 groupes d'espace de classe $G=6, \bar{6}, \bar{3}, 6/m$ et $m3$, on déduit immédiatement les 22 groupes d'espace G_{e6} de ce type: six de classe $6^{(6)}$, un de classe $\bar{6}^{(6)}$, deux de classe $\bar{3}^{(6)}$, deux de chacune des classes $6^{(6)}/m$, $6^{(6)}/m^{(2)}$ et $6^{(3)}/m^{(2)}$, enfin sept de classe $m^{(2)}\,\bar{3}^{(6)}$.

Groupes du type II

Nous supposons connus les réseaux à six couleurs (Zamorzaev, 1969) et, afin de trouver les sous-groupes H_e d'indice 6 isoclasse des groupes d'espace G_e, nous recherchons la possibilité de ne conserver du réseau T de G_e que les translations monocolores $T_{\mathbf{k}}$ d'un réseau T_6 isomorphe de T et invariant dans G. H_e étant un sous-groupe d'indice 6 isoclasse de G_e, G_e se décompose suivant:

$$G_e=H_e+(\varepsilon\,|\,t)H_e+(\varepsilon\,|\,2t)H_e+(\varepsilon\,|\,3t)H_e+(\varepsilon\,|\,4t)H_e+(\varepsilon\,|\,5t)H_e,$$

$(\varepsilon|t)$ n'appartenant pas à $T_{\mathbf{k}}$. Un élément $(\alpha|\tau_\alpha)$ d'ordre n_α de G_e ne peut appartenir à H_e que si la translation $(\alpha|\tau_\alpha)^{n_\alpha}$ est de la forme $(\varepsilon|0,0,6t)$ modulo une translation de $T_{\mathbf{k}}$. Le Tableau 5, analogue au Tableau 2, montre que la décomposition de G_e ci-dessus est possible si $(\alpha|\tau_\alpha)$ est un axe non hélicoïdal ou un miroir sans glissement, ou bien un axe 4_2. Elle est impossible si $(\alpha|\tau_\alpha)$ est un axe 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5. Ces résultats sont en accord avec ceux de la méthode des représentations cycliques.

Si le réseau T_6 implique un doublement ou un triplement de la maille de G_e suivant une certaine direction, d'autres conditions apparaissent (Sivardière, 1969; Bertaut, 1976; Sivardière 1984).

Partant du groupe $G_e = P4_2$, on obtient ainsi les sous-groupes $P4_1$ et $P4_3$ invariants d'indice 6, de mailles $(a, b, 6c)$ ou $(2a, 2b, 6c)$.

Groupes du type III

D'après le théorème de Hermann, il existe dans ce cas un sous-groupe isotranslation K_e invariant d'indice 3 de G_e, dont le groupe ponctuel K est un sous-groupe invariant d'indice 3 de G. H_e est alors un sous-groupe isoclasse, invariant d'indice 2, de K_e. Par suite on a les décompositions suivantes en complexes:

$$G_e = K_e + (\alpha|\tau_\alpha)K_e + (\alpha|\tau_\alpha)^2 K_e$$
$$K_e = H_e + (\varepsilon|t)H_e$$

où $(\alpha|\tau_\alpha)$ est une opération 'ternaire' et $(\varepsilon|t)$ une translation de $T - T_{\mathbf{k}}$ telles que: $(\alpha|\tau_\alpha)^3 = (\varepsilon|t)$. Si $(\varepsilon|t)$ appartenait à $T_{\mathbf{k}}$, et non à $T - T_{\mathbf{k}}$, le groupe quotient G_e/H_e serait isomorphe de 3×2 et non de 6, par exemple si $G_e = P6$ et $H_e = P_{a,b,2c}2$. Finalement G_e se décompose en complexes suivant:

$$G_e = H_e + (\alpha|\tau_\alpha)H_e + (\alpha|\tau_\alpha)^2 H_e + (\varepsilon|t)H_e + (\alpha|\tau_\alpha)^4 H_e + (\alpha|\tau_\alpha)^5 H_e.$$

Par suite H_e est bien le noyau d'une représentation cyclique $\Gamma_{\mathbf{k}j}$ d'ordre 6 de G_e, dans laquelle $\Gamma_{\mathbf{k}j}(\alpha|\tau_\alpha) = e^{i\pi/3}$ et $\Gamma_{\mathbf{k}j}(\varepsilon|t) = -1$.

Partant d'un groupe G_e et recherchant un groupe à six couleurs de type III isomorphe de G_e ($G = 3, \bar{3}, 6, \bar{6}$ ou $6/m$), on doit donc déterminer les groupes K_e possibles par suppression d'un élément $(\alpha|\tau_\alpha)$, ce qui revient à trouver tous les groupes à trois couleurs isomorphes de G_e et de réseau monocolore. Puis pour un groupe K_e donné, on doit déterminer tous les groupes H_e possibles, c'est-à-dire tous les groupes bicolores K_{em} isomorphes de K_e et de réseau bicolore caractérisé par un vecteur $\mathbf{k}$ non nul, invariant dans G, et tel que la translation $(\alpha|\tau_\alpha)^3$ appartienne à $T - T_{\mathbf{k}}$.

Partant ainsi du groupe $G_e = P3_1$, nous obtenons: $K_e = P1$ et $\mathbf{k} = [0\,0\,\tfrac{1}{2}]$. De même partant de $G_e = P6_2$, nous obtenons $K_e = P2$ et $\mathbf{k} = [0\,0\,\tfrac{1}{2}]$.

Groupes du type IV

D'après le théorème de Hermann, il existe dans ce cas un sous-groupe isotranslation K_e invariant d'indice 2 de G_e, dont le groupe ponctuel K est un sous-groupe isoclasse, invariant d'indice 3, de K_e. On a donc les décompositions suivantes en complexes:

$$G_e = K_e + (\alpha|\tau_\alpha)K_e$$
$$K_e = H_e + (\varepsilon|t)H_e + (\varepsilon|2t)H_e$$

où $(\alpha|\tau_\alpha)$ est une opération 'binaire' et $(\varepsilon|t)$ une translation de $T - T_{\mathbf{k}}$, telles que $(\alpha|\tau_\alpha)^2 = (\varepsilon|t)$. Finalement G_e se décompose suivant:

$$G_e = H_e + (\alpha|\tau_\alpha)H_e + (\varepsilon|t)H_e + (\alpha|\tau_\alpha + t)H_e + (\alpha|2t)H_e + (\alpha|\tau_\alpha + 2t)H_e.$$

Par suite H_e est bien le noyau d'une représentation cyclique $\Gamma_{\mathbf{k}j}$ d'ordre 6 de G_e, dans laquelle $\Gamma_{\mathbf{k}j}(\alpha|\tau_\alpha) = e^{i\pi/3}$ et $\Gamma_{\mathbf{k}j}(\alpha|\tau_\alpha) = e^{i2\pi/3}$.

Partant d'un groupe G_e et recherchant un groupe à six couleurs de type IV isomorphe de G_e, on doit donc déterminer les groupes K_e possibles par suppression d'un élément $(\alpha|\tau_\alpha)$, ou encore les groupes G_{em} isomorphes de G_e et de réseau monocolore. Puis, pour chaque groupe K_e, on doit déterminer tous les groupes H_e possibles, c'est-à-dire tous les groupes K_{e3} à trois couleurs isomorphes de K_e et de réseau coloré caractérisé par un vecteur $\mathbf{k}$ non nul, invariant dans G, et tel que la translation $(\alpha|\tau_\alpha)^2$ appartienne à $T - T_{\mathbf{k}}$. Partant ainsi du groupe $G_e = P4_1$, nous obtenons $K_e = P2_1$ et $\mathbf{k} = [0\,0\,\tfrac{1}{3}]$.

Références

Bertaut, E. F. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 976–983.
Harker, D. (1978). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **75**, 5264–5267.
Harker, D. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 286–292.
Hermann, C. (1929). *Z. Kristallogr.* **69**, 533–555.
Indenbom, V. L., Belov, N. V. & Neronova, N. N. (1960). *Sov. Phys. Crystallogr.* **5**, 477–481.
Jarratt, J. D. & Schwarzenberger, R. L. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 884–888.
Koptsik, V. A. & Kuzhukeev, Zh. (1973). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 622–627.
Kovalev, O. V. (1961). *Irreducible Representations of the Space Groups.* New York: Gordon and Breach.
Niggli, A. & Wondratschek, H. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 215–225.
Opechowski, W. & Guccione, R. (1965). En *Magnetism* II, édité par G. T. Rado & H. Suhl. New York: Academic Press.
Roth, L. R. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 484–490.
Sénéchal, M. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 505–511.
Sivardière, J. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 658–665.
Sivardière, J. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 775–778.
Sivardière, J. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 573–580.
Sivardière, J. & Bertaut, E. F. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 515–526.
Zamorzaev, A. M. (1969). *Sov. Phys. Crystallogr.* **14**, 155–159.