

Détermination du Groupe d'Espace des Phases Quadratiques de RbCdF_3 et TlCdF_3 par l'Analyse des Symétries des Modes de Vibration en Centre de Zone de Brillouin

PAR M. ROUSSEAU ET J. NOUET

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 le Mans Cedex, France

(Reçu le 4 juillet 1975, accepté le 25 septembre 1975)

The fluoroperovskites RbCdF_3 and TlCdF_3 undergo, at low temperature, a phase transition associated with small rotations of CdF_6 octahedra. It is shown how both experimental and theoretical study of the modes of vibration appearing at the Brillouin zone centre allows one to attribute the space group D_{4h}^{18} to ($I4/mcm$) to the quadratic phase.

Introduction

Les composés fluorés RbCdF_3 et TlCdF_3 de structure perovskite à température ambiante (groupe d'espace O_h^1 , $Pm3m$) subissent une déformation quadratique caractérisée par $c/a > 1$ respectivement à 124 K et 191 K (Rous-

seau, Gesland, Julliard, Nouet, Zarembowitch & Zarembowitch, 1975a). L'étude des constantes de forces microscopiques qui assurent la cohésion de ces matériaux montre que l'approche de la transition par températures décroissantes s'accompagne d'un ramollissement de la force de rappel qui s'oppose à la rotation des octaédres MF_6 autour d'un axe quaternaire du cristal (Rousseau *et al.*, 1975b). Dans l'hypothèse où ces rotations deviennent effectives, conformément à l'analyse de Glazer & Megaw (1972), deux types de distorsions sont à envisager selon que deux octaédres consécutifs suivant l'axe de rotation tournent en sens inverse ou dans le même sens. Le premier cas, noté ($a^0a^0c^-$) dans la notation de Glazer (1972), conduit à une phase quadratique de symétrie D_{4h}^{18} [Fig. 1(a)]; le second cas, noté ($a^0a^0c^+$), conduit à une phase quadratique de symétrie D_{4h}^{5} $P4/mbm$ [Fig. 1(b)].

Dans la phase cubique, la maille élémentaire, de dimensions (a, a, a) contient cinq atomes. Alors que le réseau de la phase quadratique D_{4h}^{5} peut être décrit à partir d'une maille simple $(a/\sqrt{2}, a/\sqrt{2}, c)$ contenant dix atomes, celui de la phase quadratique D_{4h}^{18} est décrit à partir d'une maille centrée $(a/\sqrt{2}, a/\sqrt{2}, 2c)$ contenant dix atomes par motif. Au cours de l'étude des vibrations de ces réseaux cristallins, nous aurons donc à considérer 3×5 modes dans la phase cubique et 3×10 modes dans les deux phases quadratiques envisagées. Dans l'optique d'un passage continu de la phase cubique à la phase quadratique, nous étudierons plus particulièrement les 15 modes supplémentaires, provenant du bord de la zone de Brillouin cubique, qui apparaissent au centre de la zone de Brillouin de la phase distordue. Ces vibrations pouvant alors être étudiées expérimentalement par la diffusion Raman et la spectrométrie infrarouge, l'analyse de leurs symétries présente donc un intérêt particulier.

Ainsi, de nombreux auteurs ont analysé les corrélations entre ces modes dans les deux phases (Dvorak, 1963; Cowley, 1964; Lockwood & Torrie, 1974); ces résultats n'ayant jamais été justifiés, nous présentons en Appendice la méthode que nous avons utilisée. Par ailleurs, des ambiguïtés de notations pouvant naître du choix de l'origine, nous avons systématiquement traité

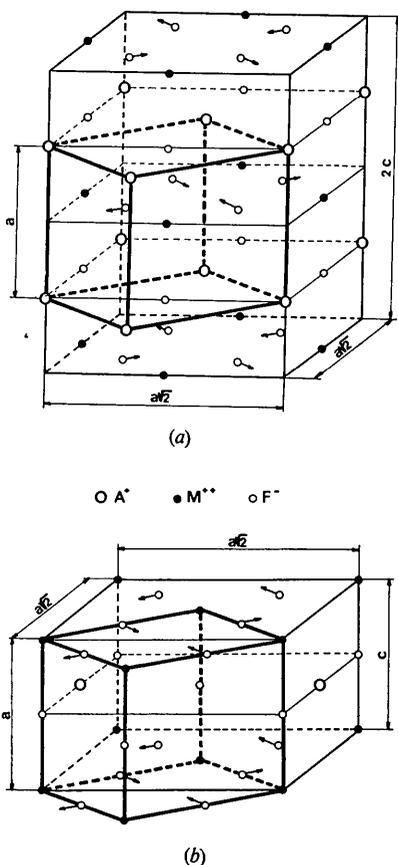


Fig. 1. (a) Maille élémentaire de la phase quadratique de symétrie D_{4h}^{18} . (b) Maille élémentaire de la phase quadratique de symétrie D_{4h}^5 . (Les flèches indiquent les déplacements des ions F^- ; la maille cubique initiale est représentée en traits épais).

le problème avec les deux choix d'origine possibles. En fonction de ces résultats théoriques, nous montrons comment l'étude expérimentale du spectre de diffusion Raman de ces composés permet de déterminer leur groupe d'espace dans la phase quadratique.

Analyse des modes de vibration en centre de zone de Brillouin

(i) Transition $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$

Pour la distorsion envisagée, nous avons représenté sur la Fig. 2(a) les deux zones de Brillouin associées respectivement à un réseau cubique simple et au réseau quadratique centré qui en est déduit. Il est important de remarquer que, contrairement à l'analyse de Popkov, Eremenko & Fomin (1972), seul le point R de la zone de Brillouin initiale, extrémité d'un vecteur d'onde $\mathbf{q}_R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$, devient noeud du réseau réciproque dans la phase finale. Les 15 modes supplémentaires qui apparaissent au point γ , centre de la nouvelle zone de Brillouin, proviennent donc du point R .

Pour les vibrations associées au point R de la zone de Brillouin, le groupe du vecteur d'onde $(i)G_q$ est le groupe symmorphique O_h^1 . Tous les éléments du groupe ponctuel $(i)g_q = O_h$ laissent invariant les sites des ions A^+ et M^{2+} que nous prendrons successivement pour origine. Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les caractères des représentations réductibles, associées aux vibrations des atomes du cristal, aux points Γ et R ainsi que les représentations irréductibles du groupe O_h .

En utilisant la formule (4) de l'Appendice, nous obtenons les décompositions suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{au point } \Gamma & 4\Gamma_{15} + \Gamma_{25} \\ \text{au point } R & \\ - \text{ origine en } A^+ & R'_{25} + R'_2 + R'_{12} + 2R'_{15} + R_{25} \\ - \text{ origine en } M^{2+} & R_{15} + R_1 + R_{12} + 2R'_{25} + R'_{15}. \end{array}$$

Après la distorsion, le groupe $(j)G_q$ du vecteur d'onde \mathbf{q}_R est le groupe D_{4h}^{18} . Pour les deux choix d'origine pos-

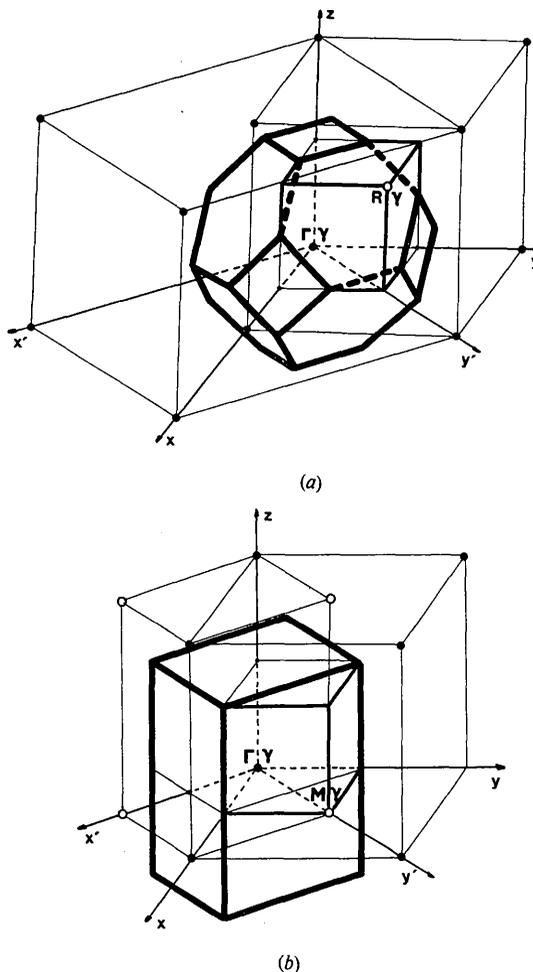


Fig. 2. (a) Première zone de Brillouin de la phase de symétrie D_{4h}^{18} . (b) Première zone de Brillouin de la phase de symétrie O_h^1 .
 — Première zone de Brillouin de la phase quadratique.
 - Portion ($\frac{1}{8}$) de la première zone de Brillouin de la phase cubique.
 ● Noeud du réseau réciproque de la phase cubique.
 ○ Noeud supplémentaire apparu après distorsion.

Tableau 1. Table de caractères du groupe O_h

Notations de: *Koster (1964), †Kahan (1971), ‡Poulet & Mathieu (1970).

*	O_h^\dagger	‡	E	$6C_4$	$3C_2^2$	$6C_2$	$8C_3$	I	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8S_6$
Γ_1	Γ_1^+	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	Γ_2^+	A_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
Γ_{12}	Γ_3^+	E_g	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1
Γ_{15}	Γ_4^+	T_{1g}	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0
Γ_{25}	Γ_5^+	T_{2g}	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
Γ_1^-	Γ_1^-	A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_2^-	Γ_2^-	A_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_{12}	Γ_{31}^-	E_u	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1
Γ_{15}	Γ_4^-	T_{1u}	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0
Γ_{25}	Γ_5^-	T_{2u}	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0
χ_Γ			15	3	-5	-3	0	-15	-3	5	3	0
χ_R (origine en A^+)			15	-1	-1	-1	0	-9	-1	-1	3	0
χ_R (origine en M^{2+})			15	1	-1	1	0	9	-1	1	3	0

sibles, nous avons regroupé dans le Tableau 2 les caractères des représentations réductibles $(\gamma)\Gamma_q^m$ du groupe $(\gamma)G_q$ isomorphe de D_{4h} . En décomposant ces représentations en représentations irréductibles de D_{4h} , nous obtenons les corrélations entre les vibrations associées respectivement au point R de la phase cubique

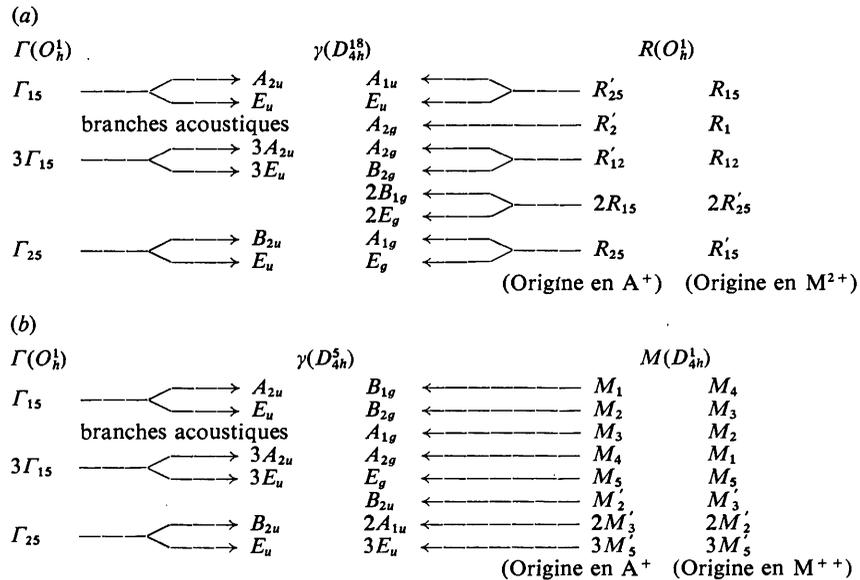
et au point γ de la phase quadratique. Il est alors aisé de déduire les assignations des nouveaux modes de vibration permis en infrarouge et en Raman. Les résultats que nous obtenons (Tableau 3) sont en accord avec ceux de Fleury, Scott & Worlock (1968) et de Lockwood & Torrie (1974).

Tableau 2. Modification des caractères lors du passage du groupe du vecteur d'onde G_q de O_h^1 à D_{4h}^{1b}

Origine en A^+	E	$6C_4$	$3C_2'$	$6C_2$	$8C_3$	I	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8S_6$	
	(E, O)	$2(C_4, \tau_1)$	(C_2', O)	$2(C_2, \tau_1)$	$2(C_2'', O)$	(I, τ_1)	$2(S_4, O)$	(σ_h, τ_1)	$2(\sigma_d, O)$	$2(\sigma_d, \tau_1)$	
$\chi'_{25'}$	3	1	-1	1	1	-3	-1	1	-1	-1	χ'_{15}
$\chi'_{2'}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$\chi'_{1'}$
$\chi'_{12'}$	2	0	2	-2	0	2	0	2	-2	0	χ'_{12}
χ'_{15}	3	-1	-1	1	-1	3	-1	-1	1	-1	$\chi'_{25'}$
$\chi'_{15'}$	3	1	-1	1	1	3	1	-1	1	1	$\chi'_{15'}$
	(E, O)	$2(C_4, O)$	(C_2', O)	$2(C_2, \tau_1)$	$2(C_2'', \tau_1)$	(I, O)	$2(S_4, O)$	(σ_h, O)	$2(\sigma_d, \tau_1)$	$2(\sigma_d, \tau_1)$	Origine en M^{2+}
	E	$6C_4$	$3C_2'$	$6C_2$	$8C_3$	I	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8S_6$	

$\tau_1(0,0,c)$

Tableau 3. Analyse des symétries des modes de vibration de grande longueur d'onde pour les transitions (a) $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{1b}$ et (b) $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^5$



(ii) Transition $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^5$

Comme le montre la Fig. 2(b), le point M de la zone de Brillouin initiale, extrémité d'un vecteur d'onde $q_M(\pi/a, \pi/a, 0)$ devient noeud du réseau réciproque dans

la phase finale. Les 15 modes supplémentaires qui apparaissent au point γ , centre de la zone de Brillouin d'un réseau quadratique simple, proviennent alors du point M .

Tableau 4. Table de caractères du groupe D_{4h}

D_{4h}			E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
*	†	‡										
Γ_1	Γ_1^+	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	Γ_2^+	A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	Γ_3^+	B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
Γ_4	Γ_4^+	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
Γ_5	Γ_5^+	E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
Γ_1'	Γ_1^-	A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_2'	Γ_2^-	A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_3'	Γ_3^-	B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
Γ_4'	Γ_4^-	B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_5'	Γ_5^-	E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
χ_M (origine en A ⁺)			15	-1	-1	1	-3	-3	1	5	-1	3
χ_M (origine en M ²⁺)			15	1	-1	-1	-3	-3	-1	5	1	3

* † ‡ Voir Tableau 1.

Tableau 5. Modification des caractères lors du passage du groupe du vecteur d'onde G_q de D_{4h}^1 à D_{4h}^5

Origine en M ²⁺	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
	(E, \mathbf{O})	$2(C_4, \mathbf{O})$	$2(C_4^2, \mathbf{O})$	$2(C_2', \tau_2)$	$2(C_2'', \tau_2)$	(I, \mathbf{O})	$2(S_4, \mathbf{O})$	(σ_h, \mathbf{O})	$2(\sigma_v, \tau_2)$	$2(\sigma_d, \tau_2)$
χ_4'	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
χ_3'	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
χ_2'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
χ_1'	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
χ_5'	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
χ_3''	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
χ_2''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
χ_5''	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

$\tau_2(a, 0, 0)$

Pour les vibrations associées à ce point M dans la phase cubique, le groupe du vecteur d'onde est le groupe symmorphique D_{4h}^1 ($P4/mmm$). Le Tableau 4 donne les caractères des représentations réductibles associées à ces vibrations ainsi que les représentations irréductibles du groupe D_{4h} .

Nous déduisons alors la décomposition suivante au point M .

- Origine en A^+
 $M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5 + M'_2 + 2M'_3 + 3M'_5$
- Origine en M^{2+}
 $M_4 + M_3 + M_2 + M_1 + M_5 + M'_3 + 2M'_2 + 3M'_5$.

Le groupe $(^s)G_q$ du vecteur d'onde q_M devient D_{4h}^5 après la distorsion. Les caractères des représentations réductibles $(^s)\Gamma_q^m$ du groupe $(^s)g_q$ isomorphe de D_{4h} (origine en M^{2+}) sont donnés dans le Tableau 5. Nous en déduisons les symétries des nouveaux modes de vibration apparus en centre de zone; ces résultats sont regroupés dans le Tableau 3.

Diffusion Raman

(i) Conditions expérimentales.

Les spectres de diffusion Raman des monocristaux de $RbCdF_3$ et $TlCdF_3$ ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Coderg à double monochromateur. Les échantillons étudiés étaient taillés en forme de parallélépipèdes rectangles avec des couples de faces perpendiculaires respectivement aux directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ de la phase cubique que l'on notera xyz . Dans tous les cas, le vecteur d'onde k_i du faisceau incident est parallèle à Ox alors que le vecteur d'onde k_s du faisceau diffusé est parallèle à Oy . Au dessous de la transition, on peut s'attendre à observer l'existence de domaines dont les axes quaternaires sont distribués suivant les directions Ox , Oy et Oz . Compte tenu des règles de sélection pour la diffusion Raman du premier ordre, nous avons regroupé dans le Tableau 6 les polarisations qui permettent d'observer les raies permises en fonction de l'orientation des domaines.

Tableau 6. Polarisation des raies permises en diffusion Raman pour le groupe ponctuel D_{4h} en fonction de l'orientation du cristal

	Axe quaternaire perpendiculaire au plan de diffusion		Axe quaternaire parallèle au plan de diffusion	
			$\parallel k_i$	$\parallel k_s$
A_{1g}	(Z, Z)		(Z, Z)	(Z, Z)
B_{1g}	—		(Z, Z)	(Z, Z)
B_{2g}	(Y, X)		(Y, Z)	(Z, X)
E_g	(Y, Z) (Z, X)		(Z, X) (Y, X)	(Y, Z) (Y, X)

(ii) Attribution des modes de vibration

Dans la phase cubique, aucun des modes de vibration n'est actif en diffusion Raman. Par contre, dans la phase quadratique, on observe l'apparition de sept

raies dont les fréquences à 40 K et les polarisations sont notées dans le Tableau 7 (Rousseau *et al.*, 1975a). Les conclusions étant les mêmes pour les deux composés nous ne présentons que la discussion relative à $TlCdF_3$.

La raie à 317 cm^{-1} qui n'apparaît qu'en polarisation (Z, X) peut-être due soit à un mode de symétrie E_g dans un domaine dont l'axe quaternaire est perpendiculaire au plan de diffusion, soit à un mode de symétrie B_{2g} dans un domaine d'axe quaternaire parallèle à k_s .

Dans le premier cas, les trois autres raies observées en polarisation (Z, X) ne peuvent être associées qu'à des modes de symétrie B_{2g} . Cette hypothèse est à rejeter puisque ces raies sont également observées en polarisation (Y, X) .

Dans le deuxième cas, les trois raies observées simultanément en polarisation (Z, X) et (Y, X) doivent avoir la symétrie E_g et provenir de domaines dont l'axe quaternaire est parallèle au plan de diffusion.

L'examen de ces raies permet donc de conclure que l'axe quaternaire des domaines est dirigé préférentiellement suivant Ox et Oy . Cette anisotropie peut être attribuée au gradient de température (perpendiculaire au plan de diffusion) existant dans le cristal lors du changement de phase.

A la lumière de ces premiers résultats, nous pouvons éliminer le groupe d'espace D_{4h}^2 pour lequel un seul mode de symétrie E_g serait apparu. En fait, les trois raies observées en polarisation (Z, Z) vont nous permettre de confirmer l'attribution du groupe D_{4h}^{18} à la phase quadratique. En effet, ces raies respectivement à 47, 101 et 153 cm^{-1} ne peuvent être associées qu'à des modes de symétrie A_{1g} ou B_{1g} . En fonction des résultats du Tableau 3, la raie à 101 cm^{-1} qui présente comme la raie E_g à 16 cm^{-1} un comportement de 'mode mou' doit être associée à un mode de symétrie A_{1g} . Par ailleurs, le couple des raies à 153 et 139 cm^{-1} voit l'écart de ses fréquences diminuer quand la température se rapproche de la température de transition. Il s'agit donc d'un couple E_g, B_{1g} issu d'un mode triplement dégénéré en bord de zone de la phase cubique. Il en va de même pour le couple de raies de fréquences 46 et 47 cm^{-1} qui sont également de type E_g, B_{1g} .

Ainsi, dans l'hypothèse où la transition s'effectue par un mécanisme de rotation d'octaèdres, nous pouvons retenir le groupe d'espace D_{4h}^{18} pour la phase quadratique. Ce résultat a été confirmé par l'étude, sur poudre, des raies de surstructure qui apparaissent dans le spectre de rayons X au dessous de la température de transition (Rousseau *et al.*, 1975b).

Tableau 7. Polarisation et fréquence (cm^{-1}) des raies de diffusion Raman observées dans la phase quadratique de $RbCdF_3$ et $TlCdF_3$

	$RbCdF_3$				$TlCdF_3$		
	72	82	196	324	47	101	153
ZZ							
ZX	27	78	189	324	16	46	139
YX	27	78	189		16	46	139

Nous adressons nos vifs remerciements à MM J. P. Mathieu et H. Poulet pour la lecture critique de la partie théorique de notre manuscrit, ainsi que Mme J. Zarembowitch et M. A. Zarembowitch pour leur collaboration efficace.

APPENDICE

Nous nous proposons d'étudier, au cours d'un changement de phase, les vibrations de réseau pilotées par un vecteur d'onde \mathbf{q} dont l'extrémité est à la surface de la zone de Brillouin de la phase initiale notée (*i*) et vient au centre de la zone de Brillouin de la phase finale notée (*f*). La méthode proposée est applicable si les conditions suivantes sont vérifiées: (a) le groupe d'espace ${}^{(i)}G_E$ de la phase initiale est symmorphique, (b) la transition ne s'accompagne d'aucune variation discontinue des paramètres cristallins, (c) la transition provoque un abaissement de symétrie tel que le groupe ponctuel ${}^{(f)}g$ du cristal dans la phase finale est un sous groupe de ${}^{(i)}g$.

En utilisant les notations de Poulet & Mathieu (1970), pour une origine donnée, les caractères ${}^{(i)}\chi_q(R, \mathbf{t}_n)$ de la représentation réductible ${}^{(i)}\Gamma_q$ du groupe du vecteur d'onde ${}^{(i)}G_q$ associée à ces vibrations ont pour expression:

$${}^{(i)}\chi_q(R, \mathbf{t}_n) = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n) (2 \cos \theta_R \pm 1) \times \sum_{j=1}^s n_j(R) \exp[i\mathbf{K}_q(R) \cdot \mathbf{x}(j)], \quad (1)$$

où R est une rotation propre ou impropre et \mathbf{t}_n un élément du groupe ${}^{(i)}T$ des translations du réseau. La sommation sur j s'effectue sur les s atomes de la maille initiale. $n_j(R)$ est nul sauf quand l'opération (R, \mathbf{t}_n) amène l'atome j sur un atome congruent; dans ce cas, $n_j(R)$ est égal à 1. $\mathbf{K}_q(R)$ est un vecteur du réseau réciproque tel que: $R^{-1}\mathbf{q} = \mathbf{q} + \mathbf{K}_q(R)$; $\mathbf{x}(j)$ caractérise la position de l'ion j dans la maille.

Le groupe du vecteur d'onde ${}^{(i)}G_q$ est symmorphique comme le groupe spatial ${}^{(i)}G_E$. D'après Poulet (1965) les caractères ${}^{(i)}\chi_q^m(R, \mathbf{t}_n)$ des représentations irréductibles de ${}^{(i)}G_q$ ont alors pour expression:

$${}^{(i)}\chi_q^m(R, \mathbf{t}_n) = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n) {}^{(i)}\chi^m(R) \quad (2)$$

où ${}^{(i)}\chi^m(R)$ est le caractère de la m ème représentation irréductible du groupe quotient ${}^{(i)}G_q/{}^{(i)}T$ isomorphe du groupe ponctuel ${}^{(i)}g_q$ constitué par l'ensemble des opérations (R, \mathbf{O}) de ${}^{(i)}G_q$.

Le nombre de fois ${}^{(i)}n_q^m$ où la m ème représentation irréductible ${}^{(i)}\Gamma_q^m$ de ${}^{(i)}G_q$ apparaît dans ${}^{(i)}\Gamma_q$, s'exprime sous la forme usuelle:

$${}^{(i)}n_q^m = \frac{1}{g_N} \sum_{R, \mathbf{t}_n} {}^{(i)}\chi_q^m(R, \mathbf{t}_n) {}^{(i)}\chi_q(R, \mathbf{t}_n) \quad (3)$$

où g est l'ordre du groupe ponctuel ${}^{(i)}g_q$ et N l'ordre du groupe des translations. En utilisant les expressions

(1) et (2), il vient:

$${}^{(i)}n_q^m = \frac{1}{g} \sum_R {}^{(i)}\chi^m(R) {}^{(i)}\chi_q(R) \quad (4)$$

où nous avons posé

$${}^{(i)}\chi_q(R) = (2 \cos \theta_R \pm 1) \sum_{j=1}^s n_j(R) \exp[i\mathbf{K}_q(R) \cdot \mathbf{x}(j)].$$

Soit ${}^{(f)}G_q$ le groupe (symmorphique ou non) du vecteur d'onde de la phase finale, la transition provoquant un abaissement de symétrie du cristal, chaque opération de symétrie $(R', \mathbf{t}'_n + \tau_{R'})$ de ${}^{(f)}G_q$ provient par continuité d'une opération (R', \mathbf{t}'_n) de ${}^{(i)}G_q$.

Les caractères ${}^{(f)}\chi_q(R', \mathbf{t}'_n + \tau_{R'})$ de la représentation ${}^{(f)}\Gamma_q$ du groupe du vecteur d'onde ${}^{(f)}G_q$ associée aux vibrations de vecteur d'onde \mathbf{q} sont donnés par:

$${}^{(f)}\chi_q(R', \mathbf{t}'_n + \tau_{R'}) = \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{t}'_n + \tau_{R'})] (2 \cos \theta_{R'} \pm 1) \times \sum_{j=1}^s n_j(R') \exp[i\mathbf{K}_q(R') \cdot \mathbf{x}(j)].$$

En tenant compte de la relation (1), on peut écrire:

$${}^{(f)}\chi_q(R', \mathbf{t}'_n + \tau_{R'}) = \exp[i\mathbf{q} \cdot \tau_{R'}] {}^{(i)}\chi_q(R', \mathbf{t}'_n).$$

Dans la phase finale, l'extrémité du vecteur d'onde \mathbf{q} se trouvant sur un centre de zone de Brillouin, \mathbf{q} est égal à un vecteur \mathbf{K}' du réseau réciproque de cette phase d'où:

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}'_n) = \exp(i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{t}'_n) = 1 \quad (\mathbf{t}'_n \in {}^{(f)}T). \quad (5)$$

Dans la phase initiale, nous avons établi que:

$${}^{(i)}\Gamma_q = \sum_m {}^{(i)}n_q^m {}^{(i)}\Gamma_q^m$$

d'où:

$${}^{(i)}\chi_q(R', \mathbf{t}'_n) = \sum_m {}^{(i)}n_q^m \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}'_n) {}^{(i)}\chi^m(R').$$

Dans la phase finale, en tenant compte de (5), cette relation devient

$${}^{(f)}\chi_q(R', \mathbf{t}'_n + \tau_{R'}) = \sum_m {}^{(i)}n_q^m {}^{(f)}\chi_q^m(R', \tau_{R'})$$

où les éléments $(R', \tau_{R'})$ appartiennent au groupe quotient ${}^{(f)}G_q/{}^{(f)}T$ isomorphe du groupe ponctuel ${}^{(f)}g_q$. Nous avons posé dans cette expression:

$${}^{(f)}\chi_q^m(R', \tau_{R'}) = \exp(i\mathbf{q} \cdot \tau_{R'}) {}^{(i)}\chi_q^m(R').$$

La méthode que nous utiliserons peut donc se résumer de la façon suivante:

(1°) On décompose ${}^{(i)}\Gamma_q$ en représentations irréductibles ${}^{(i)}\Gamma_q^m$ de ${}^{(i)}g_q$.

(2°) A chaque représentation ${}^{(i)}\Gamma_q^m$ associée à un mode de vibration en bord de zone de Brillouin du cristal dans sa phase initiale, on fait correspondre une représentation ${}^{(f)}\Gamma_q^m$ dont les caractères ${}^{(f)}\chi_q^m(R', \tau_{R'})$ sont obtenus en multipliant les ${}^{(i)}\chi_q^m(R')$ par $\exp(i\mathbf{q} \cdot \tau_{R'})$.

(3°) On décompose, par la méthode usuelle, les ${}^{(f)}\Gamma_q^m$ en représentations irréductibles ${}^{(f)}\Gamma_q^m$ de ${}^{(f)}g_q$.

Références

- COWLEY, R. A. (1964). *Phys. Rev. A* **134**, 981–997.
 DVORAK, V. (1963). *Phys. Stat. Sol.* **3**, 2235–2240.
 FLEURY, P. A., SCOTT, J. F. & WORLOCK, J. M. (1968).
Phys. Rev. Lett. **21**, 16–19.
 GLAZER, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3384–3392.
 GLAZER, A. M. & MEGAW, H. D. (1972). *Phil. Mag.* **25**,
 1119.
 KAHAN, TH. (1971). *Théorie des Groupes en Physique Clas-
 sique et Quantique*, tome 3. Paris: Dunod.
 KOSTER, G. F. (1964). *Space Groups and their Representa-
 tions*, New York: Academic Press.
 LOCKWOOD, D. J. & TORRIE, B. H. (1974). *J. Phys. C: Solid
 State*, **7**, 2729–2744.
 POPKOV, YU. A., EREMENKO, V. V. & FOMIN, V. I. (1972).
Sov. Phys. Solid State **13**, 1701–1708.
 POULET, H. (1965). *J. de Phys.* **26**, 684–688.
 POULET, H. & MATHIEU, J. P. (1970). *Spectres de Vibration
 et Symétrie des Cristaux*. Paris: Gordon et Breach.
 ROUSSEAU, M., GESLAND, J. Y., JULLIARD, J., NOUET, J.,
 ZAREMBOWITCH, J. & ZAREMBOVITCH, A. (1975a). *J. de
 Phys. Lett.* **36**, 121–124.
 ROUSSEAU, M., GESLAND, J. Y., JULLIARD, J., NOUET, J.,
 ZAREMBOWITCH, J. & ZAREMBOVITCH, A. (1975b). *Phys.
 Rev. A* paraître.

Acta Cryst. (1976). **A32**, 271

Direct Calculation of Dynamic Densities

BY C. SCHERINGER

Fachbereich Geowissenschaften, Universität Marburg, Germany (BRD)

AND H. REITZ

Fachbereich Physikalische Chemie, Universität Marburg, Germany (BRD)

(Received 1 October 1975; accepted 3 October 1975)

It will be shown that, in the convolution approximation, dynamic densities of molecules can be calculated directly from temperature factors and quantum-chemically calculated (static) densities, *i.e.* without recourse to numerical integration and without calculating Fourier coefficients and series. The application of the proposed method to the case of density units, derived from two-centre orbital products, is discussed in detail.

In calculating dynamic densities one intends thermally to smear out static densities, which were calculated by quantum chemical methods, in order to compare static density distributions with those obtained by diffraction experiments on crystals. In quantum chemical calculations of the density distribution of polyatomic molecules the atomic orbitals, and hence the density units, are in most cases represented by Gaussian functions and their derivatives (Boys, 1950; Stewart, 1969). Gaussian functions are used, *e.g.*, in the programs *IBMOL*, *POLYATOM*, and *GAUSSIAN 70* (QCPE, 1974). Let the static density in the position \mathbf{x} of the molecule be represented by

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{x})_{\text{stat}} &= \sum P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\mathbf{x}) \varphi_{\nu}(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{\mu, \nu=1}^N P_{\mu\nu} \sum_{i, j=1}^n d_{\mu i} d_{\nu j} q_{\mu i}(\mathbf{x}) q_{\nu j}(\mathbf{x}), \quad (1) \end{aligned}$$

where the $P_{\mu\nu}$ are the population parameters, the $d_{\mu i}$, $i=1 \dots n$, expansion coefficients for the orbital φ_{μ} , and $q_{\mu i}(\mathbf{x})$ the respective Gaussian functions or their partial derivatives. The basic density unit in (1) is a product $P_{\mu\nu} d_{\mu i} d_{\nu j} q_{\mu i}(\mathbf{x}) q_{\nu j}(\mathbf{x})$. Let both the orbitals μ and ν be of s type and both $q_{\mu i}$ and $q_{\nu j}$ be Gaussian, then the product $q_{\mu i} q_{\nu j}$ is also Gaussian and may be

written in a general and normalized form as

$$g(\mathbf{x})_{\text{stat}} = (2\pi)^{-3/2} (\det \mathbf{G})^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{c})^T \mathbf{G} (\mathbf{x} - \mathbf{c}) \right]. \quad (2)$$

\mathbf{G} is a 3×3 symmetric, positive definite matrix, \mathbf{c} is a 3×1 column matrix representing the point in the molecule where the Gaussian is centred; and the superscript T indicates the transpose matrix. Products $q_{\mu i} q_{\nu j}$ containing higher orbitals (p , d , or f) will be considered below. The average thermal motion of a density unit, in the harmonic approximation, is described by a smearing function of the form

$$f(\mathbf{u}) = (2\pi)^{-3/2} (\det \mathbf{U}^{-1})^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{u} \right). \quad (3)$$

\mathbf{U} is the anisotropic vibration tensor of the density unit, $f(\mathbf{u})$ is known to be the Fourier transform of the temperature factor, and the displacement vector \mathbf{u} is measured from the equilibrium position \mathbf{c} of the density unit. The dynamic density, generated by thermal displacement of the static (rigid) unit (convolution approximation of Coulson & Thomas, 1971), is then given by the convolution integral

$$g(\mathbf{x})_{\text{dyn}} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathbf{x} - \mathbf{c} - \mathbf{u})_{\text{stat}} f(\mathbf{u}) d\mathbf{u}. \quad (4)$$