Acta Cryst. (1988). A**44**, 124-127

Etude des Représentations des Groupes Ponctuels Bicolores Cristallographiques Sous-Tendues par des Familles de Points Equivalents*

PAR JAMIL BELGUITH ET YVES BILLIET†

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie

(*Reçu le* 17 *décembre* 1985, *accepté le* 4 *septembre* 1987)

Abstract

The representations spanned by sets of equivalent (general or special) positions of the crystallographic coloured point groups are reduced to irreducible representations using a property proposed by Bates [Labarre (1978). *Théorie des Groupes.* Paris: Presses Universitaires de France]. The derivation has been carried out fully for the 32 one-coloured point groups, for the 58 true two-coloured point groups and the 32 grey point groups. Examples of groups $\bar{4}\,2\,m$, $2/m\,2/m\,2/m$; $2'/m\,2'/m\,2/m'$; $2'/m'\,2'/m'\,2/m$; $2/m'\,2/m'\,2/m'$ and $2/m\,2/m\,2/m\,1'$ are given.

I. Introduction

La représentation sous-tendue par les vecteurs joignant le point central‡ d'un groupe ponctuel aux positions d'une famille générale de points équivalents est bien connue: c'est la représentation régulière. Cette représentation a pour dimension l'ordre du groupe et dans sa réduction figure chaque représentation irréductible affectée d'un poids égal à sa dimension. Ainsi la représentation sous-tendue par une famille générale de positions du groupe ponctuel monocolore $\bar{4}\,2\,m$ est de dimension 8 et sa réduction selon les représentations irréductibles de $\bar{4}\,2\,m$ est $A_1+A_2+B_1+B_2+2E$. Les représentations A_1, A_2, B_1, B_2 sont de dimension 1 et la représentation E est de dimension 2. A l'exception de quelques tentatives antérieures, notamment celles de Bertaut (1968, 1981), il ne semble pas que les représentations sous-tendues par les vecteurs joignant le point central aux positions des familles spéciales aient fait l'objet d'étude complète ni pour les groupes ponctuels ordinaires (monocolores) ni pour les groupes ponctuels colorés (bicolores et gris).* Cette étude est systématiquement faite ici. Rappelons que les groupes ponctuels magnétiques sont isomorphes des groupes colorés à 2 couleurs au plus; il existe donc une correspondance biunivoque entre les représentations de ces groupes (*cf.* Bertaut, 1968).

II. Méthode employée

La méthode classique de réduction d'une représentation a été étendue sans difficulté aux représentations sous-tendues par les familles spéciales. Rappelons le principe sur l'exemple du groupe monocolore $\bar{4}\,2\,m$.

Considérons la famille spéciale $4\,n$ comprenant quatre positions

$$4\,n\,.\,.\,m \quad (1)\ x,x,z,t;\ (2)\ x,\bar{x},\bar{z},t;$$
$$(3)\ \bar{x},x,\bar{z},t;\ (4)\ \bar{x},\bar{x},z,t.$$

On est amené dans le cas des groupes colorés, à 2 couleurs au plus, à donner quatre coordonnées x,y,z,t aux positions des familles générales et spéciales; les trois premières sont les coordonnées géométriques habituelles, la quatrième donne la couleur. Dans le cas d'un groupe monocolore la quatrième coordonnée ne prend qu'une valeur dans chaque famille, tandis que dans le cas d'un groupe bicolore vrai ou gris, cette coordonnée peut prendre deux valeurs opposées dans chaque famille de Wyckoff. L'opération $\bar{4}^3$ transforme les vecteurs définissant les positions comme suit:

$$(1)\ x,x,z,t \rightarrow (3)\ \bar{x},x,\bar{z},t$$
$$(2)\ x,\bar{x},\bar{z},t \rightarrow (1)\ x,x,z,t$$
$$(3)\ \bar{x},x,\bar{z},t \rightarrow (4)\ \bar{x},\bar{x},z,t$$
$$(4)\ \bar{x},\bar{x},z,t \rightarrow (2)\ x,\bar{x},\bar{z},t.$$

* An English translation 'not refereed' may be obtained from the authors upon request.

† A qui doit être adressée toute correspondance.

‡ Par définition, un groupe ponctuel laisse invariant au moins un point de l'espace; pour certains groupes (par exemple $6/m'$) ce point est unique; pour d'autres les points invariants sont en nombre infini situés sur une droite (par exemple $6m'm'$) ou sur un plan (par exemple m'). On appelle point central, le point invariant origine du repère conventionnel.

* On trouvera dans Bertaut (1968) un procédé très simple de construction des groupes bicolores à partir de la table des caractères du groupe monocolore dont ils dérivent: il existe une correspondance biunivoque entre les représentations irréductibles unidimensionnelles alternées du groupe monocolore et celles des groupes bicolores associés.

0108-7673/88/020124-04$03.00

La matrice de $\bar{4}^3$ aura donc pour coefficients

$$\bar{4}^3\colon \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

On peut procéder de la même façon pour les sept autres opérations du groupe. On obtient ainsi une représentation constituée par huit matrices de permutation de dimension 4. Les coefficients de ces matrices sont nuls à l'exception d'un seul égal à 1 par ligne et par colonne. Le caractère de cette représentation est constitué par l'ensemble des traces de ces matrices. Selon un théorème dû à Bates (Labarre, 1978), la trace d'une matrice de permutation est égale au nombre de vecteurs laissés invariants par l'opération de symétrie en question. Le caractère de la représentation de permutation Γ sous-tendue par la famille 4 n est donc:

	1^1	$(\bar{4}, \bar{4}^3)$	2_c	$(2_a, 2_b)$	(m_{a+b}, m_{a-b})
Γ	4	0	0	0	2.

Rappelons au passage que les opérations conjuguées ont même trace. Le poids a_i de chaque représentation irréductible Γ_i est donné par

$$a_i = (1/h) \sum_{x \in G} \chi[\Gamma(x)] \chi[\Gamma_i(x)]$$

en entendant par h l'ordre du groupe G, par x l'élément courant, par $\chi[\Gamma(x)]$ la trace de la matrice de x dans la représentation Γ et par $\chi[\Gamma_i(x)]$ la trace de la matrice de x dans la représentation Γ_i.

		1	$2 . \bar{4}$	2_c	$2 . 2_a$	$2 . m_{a+b}$
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	1	1	1	−1	−1
Γ_3	B_1	1	−1	1	1	−1
Γ_4	B_2	1	−1	1	−1	1
Γ_5	E	2	0	−2	0	0

Dans le cas présent de la famille 4 n, on aboutit au résultat suivant:

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

ou encore en utilisant la notation de Mulliken

$$\Gamma = A_1 + B_2 + E.$$

En procédant de même pour les autres familles spéciales du groupe $\bar{4}\,2\,m$ on obtient:

8 o 1	x, y, z, t; $y, \bar{x}, \bar{z}, t$; $\bar{y}, x, \bar{z}, t$; $\bar{x}, \bar{y}, z, t$;
	$x, \bar{y}, \bar{z}, t$; $\bar{x}, y, \bar{z}, t$; $\bar{y}, \bar{x}, z, t$; y, x, z, t.
	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E$.
4 n .. m	x, x, z, t; $x, \bar{x}, \bar{z}, t$; $\bar{x}, x, \bar{z}, t$; $\bar{x}, \bar{x}, z, t$.
	$A_1 + B_2 + E$.
4 i . 2 .	$x, 0, 0, t$; $0, \bar{x}, 0, t$; $0, x, 0, t$; $\bar{x}, 0, 0, t$.
	$A_1 + B_1 + E$.
2 g 2.mm	$0, 0, z, t$; $0, 0, \bar{z}, t$.
	$A_1 + B_2$.
1 a $\bar{4}2m$	$0, 0, 0, t$.
	A_1.

Tableau 1. *Caractères des groupes associés à $2/m\,2/m\,2/m$*

a b c								
$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	1	2_c	2_a	2_b	$\bar{1}$	m_c	m_a	m_b
$\frac{2'}{m}\frac{2'}{m}\frac{2}{m'}$	1	2_c	$2'_a$	$2'_b$	$\bar{1}'$	m'_c	m_a	m_b
$\frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}\frac{2}{m}$	1	2_c	$2'_a$	$2'_b$	$\bar{1}$	m_c	m'_a	m'_b
$\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}$	1	2_c	2_a	2_b	$\bar{1}'$	m'_c	m'_a	m'_b
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{3g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{3u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

Le procédé est exactement le même pour tous les groupes ponctuels colorés. Il a été appliqué aux 32 groupes ponctuels monocolores, aux 58 groupes ponctuels bicolores vrais et aux 32 groupes ponctuels gris. Dans chaque cas, comme travail préliminaire, on a dressé la table des familles de positions équivalentes et la table des caractères des représentations irréductibles. Notons que ces deux types de table ne semblent pas avoir fait l'objet de publication en ce qui concerne les groupes bicolores vrais et gris.

Pour ce qui est de la table de caractères d'un groupe bicolore vrai, nous avons utilisé sans la modifier la notation de Mulliken du groupe monocolore correspondant; par exemple la notation des représentations irréductibles des groupes $\bar{4}'\,2'\,m$, $\bar{4}'\,2\,m'$, $\bar{4}\,2'\,m'$ est la même que celle du groupe $\bar{4}\,2\,m$. En ce qui concerne les groupes gris qui sont des produits directs d'un groupe monocolore par le groupe $(1, 1')$ de l'opération d'antisymétrie, nous avons ajouté à la notation de Mulliken habituelle un astérisque lorsque la représentation irréductible en question est symétrique par rapport à l'opération $1'$ et deux astérisques lorsqu'elle est antisymétrique.

III. Résultats

Nous tenons à la disposition des lecteurs intéressés les résultats concernant les 122 groupes précités. En ce qui concerne la notation des familles de positions équivalentes, nous avons utilisé un symbolisme dérivé de celui des groupes d'espace (*International Tables for Crystallography*, 1983); dans les groupes bicolores vrais et gris apparaissent des familles grises (notées *) et incolores (notées $\overset{*}{*}$). Pour chaque famille grise

Tableau 2. *Caractères du groupe gris* $2/m\ 2/m\ 2/m\ 1'$

	1	2_c	2_a	2_b	$\bar{1}$	m_c	m_a	m_b	$1'$	$2'_c$	$2'_a$	$2'_b$	$\bar{1}'$	m'_c	m'_a	m'_b
$^*A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$^*B_{3g}$	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
$^*B_{1g}$	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
$^*B_{2g}$	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
$^*A_u$	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
$^*B_{3u}$	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
$^*B_{1u}$	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
$^*B_{2u}$	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1
$^*_*A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
$^*_*B_{3g}$	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1
$^*_*B_{1g}$	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1
$^*_*B_{2g}$	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1
$^*_*A_u$	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	1	1
$^*_*B_{3u}$	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1
$^*_*B_{1u}$	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1
$^*_*B_{2u}$	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1

Tableau 3. *Positions et réductions des représentations du groupe ponctuel monocolore* $2/m\ 2/m\ 2/m$

$8\ \alpha\ 1$	$x, y, z, t;\ \bar{x}, \bar{y}, z, t;\ x, \bar{y}, \bar{z}, t;\ \bar{x}, y, \bar{z}, t;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, t;\ x, y, \bar{z}, t;\ \bar{x}, y, z, t;\ x, \bar{y}, z, t.$ $A_g + B_{3g} + B_{1g} + B_{2g} + A_u + B_{3u} + B_{1u} + B_{2u}.$
$4\ y\ ..\ m$	$x, y, 0, t;\ \bar{x}, \bar{y}, 0, t;\ x, \bar{y}, 0, t;\ \bar{x}, y, 0, t.$ $A_g + B_{1g} + B_{3u} + B_{2u}.$
$4\ w\ .\ m.$	$x, 0, z, t;\ \bar{x}, 0, z, t;\ x, 0, \bar{z}, t;\ \bar{x}, 0, \bar{z}, t.$ $A_g + B_{2g} + B_{3u} + B_{1u}.$
$4\ u\ m..$	$0, y, z, t;\ 0, \bar{y}, z, t;\ 0, \bar{y}, \bar{z}, t;\ 0, y, \bar{z}, t.$ $A_g + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u}.$
$2\ q\ mm2$	$0, 0, z, t;\ 0, 0, \bar{z}, t.$ $A_g + B_{1u}.$
$2\ m\ m2m$	$0, y, 0, t;\ 0, \bar{y}, 0, t.$ $A_g + B_{2u}.$
$2\ i\ 2mm$	$x, 0, 0, t;\ \bar{x}, 0, 0, t.$ $A_g + B_{3u}.$
$1\ a\ mmm$	$0, 0, 0, t.$ $A_g.$

Tableau 4. *Positions et réductions des représentations du groupe ponctuel bicolore* $2'/m\ 2'/m\ 2/m'$

$8\ \alpha\ 1$	$x, y, z, t;\ \bar{x}, \bar{y}, z, t;\ x, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t};\ \bar{x}, y, \bar{z}, \bar{t};$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t};\ x, y, \bar{z}, \bar{t};\ \bar{x}, y, z, t;\ x, \bar{y}, z, t.$
$8(4)\ y^*\ 1(..m')$	$x, y, 0, t;\ \bar{x}, \bar{y}, 0, t;\ x, \bar{y}, 0, \bar{t};\ \bar{x}, y, 0, \bar{t};$ $\bar{x}, \bar{y}, 0, \bar{t};\ x, y, 0, \bar{t};\ \bar{x}, y, 0, t;\ x, \bar{y}, 0, t.$ $\Gamma(\alpha).$
$4\ y^*_*\ ..m'$	$x, y, 0, 0;\ \bar{x}, \bar{y}, 0, 0;\ x, \bar{y}, 0, 0;\ \bar{x}, y, 0, 0.$
$4\ w\ .m.$	$x, 0, z, t;\ \bar{x}, 0, z, t;\ x, 0, \bar{z}, \bar{t};\ \bar{x}, 0, \bar{z}, \bar{t}.$
$4\ u\ m..$	$0, y, z, t;\ 0, \bar{y}, z, t;\ 0, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t};\ 0, y, \bar{z}, \bar{t}.$
$2\ q\ mm2$	$0, 0, z, t;\ 0, 0, \bar{z}, \bar{t}.$
$4(2)\ m^*\ m..(m2'm')$	$0, y, 0, t;\ 0, \bar{y}, 0, t;\ 0, \bar{y}, 0, \bar{t};\ 0, y, 0, \bar{t}.$ $\Gamma(u).$
$2\ m^*_*\ m2'm'$	$0, y, 0, 0;\ 0, \bar{y}, 0, 0.$
$4(2)\ i^*\ .m.(2'mm')$	$x, 0, 0, t;\ \bar{x}, 0, 0, t;\ x, 0, 0, \bar{t};\ \bar{x}, 0, 0, \bar{t}.$ $\Gamma(w).$
$2\ i^*_*\ 2'mm'$	$x, 0, 0, 0;\ \bar{x}, 0, 0, 0.$
$2(1)\ a^*\ mm2\left(\frac{2'}{m}\frac{2'}{m}\frac{2}{m'}\right)$	$0, 0, 0, t;\ 0, 0, 0, \bar{t}.$ $\Gamma(q).$
$1\ a^*_*\ \frac{2'}{m}\frac{2'}{m}\frac{2}{m'}$	$0, 0, 0, 0.$

figurent deux symboles de groupe ponctuel: le groupe ponctuel vrai (monocolore) et le groupe ponctuel apparent (bicolore ou gris); nous renvoyons le lecteur à une publication précédente pour tout détail concernant ces concepts (Belguith, Billiet & Weigel, 1984).

A titre d'exemple, on a fait figurer ici les résultats concernant le groupe monocolore $2/m\ 2/m\ 2/m$, les groupes bicolores vrais $2'/m\ 2'/m\ 2/m'$, $2'/m'\ 2'/m'\ 2/m$, $2/m'\ 2/m'\ 2/m'$ et le groupe gris $2/m\ 2/m\ 2/m\ 1'$ (Tableaux 1 à 7). Pour les groupes $2/m\ 2/m\ 2/m$ et $2/m\ 2/m\ 2/m\ 1'$ les réductions des représentations, sous-tendues par les familles de points équivalents, sont données *in extenso*. Pour les groupes $2'/m\ 2'/m\ 2/m'$, $2'/m'\ 2'/m'\ 2/m$ et $2/m'\ 2/m'\ 2/m'$, les représentations, sous-tendues par des familles ayant les mêmes lettres de Wyckoff que celles de $2/m\ 2/m\ 2/m$, admettent les mêmes réductions, à l'exception des familles grises; ces réductions sont en conséquence omises dans les Tableaux 4, 5 et 6 pour gagner de la place. Pour les familles grises, la réduction est indiquée *in extenso* quand elle ne figure pas dans le Tableau 3. Si elle figure dans ce tableau, alors il est fait référence à la famille de Wyckoff *ad hoc*: ainsi pour le groupe $2'/m\ 2'/m\ 2/m'$ la représentation sous-tendue par m^* est la même que celle sous-tendue par u dans $2/m\ 2/m\ 2/m$, ce qui est noté $\Gamma(u)$.

Nous avons remarqué au cours de cette étude les points suivants: (1) La représentation totalement symétrique figure dans la réduction de chaque représentation une fois et une seule. (2) Figurent obligatoirement dans la réduction de chaque représentation, les représentations irréductibles symétriques par rapport à chaque élément du groupe ponctuel de la position génératrice avec un poids égal à leur dimension. (3) Figurent aussi éventuellement d'autres représentations irréductibles non symétriques par rapport à tous les éléments du groupe ponctuel de la position génératrice. Cette question sera reprise ultérieurement (Masmoudi & Billiet, 1988).

Tableau 5. *Positions et réductions des représentations du groupe ponctuel bicolore* $2'/m'\,2'/m'\,2/m$

$8\ \alpha\ 1$	$x, y, z, t; \bar{x}, \bar{y}, z, t; x, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}; \bar{x}, y, \bar{z}, \bar{t}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, t;$ $x, y, \bar{z}, t; \bar{x}, y, z, \bar{t}; x, \bar{y}, z, \bar{t}.$
$4\ y\ ..m$	$x, y, 0, t; \bar{x}, \bar{y}, 0, t; x, \bar{y}, 0, \bar{t}; \bar{x}, y, 0, \bar{t}.$
$8(4)\ w^*\ 1(.m'.)$	$x, 0, z, t; \bar{x}, 0, z, t; x, 0, \bar{z}, \bar{t}; \bar{x}, 0, \bar{z}, \bar{t}; \bar{x}, 0, \bar{z}, t;$ $x, 0, \bar{z}, t; \bar{x}, 0, z, \bar{t}; x, 0, z, \bar{t}.$ $\Gamma(\alpha).$
$4\ w^*_*\ .m'.$	$x, 0, z, 0; \bar{x}, 0, z, 0; x, 0, \bar{z}, 0; \bar{x}, 0, \bar{z}, 0.$
$8(4)\ u^*\ 1(m'..)$	$0, y, z, t; 0, \bar{y}, z, t; 0, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}; 0, y, \bar{z}, \bar{t}; 0, \bar{y}, \bar{z}, t;$ $0, y, \bar{z}, t; 0, y, z, \bar{t}; 0, \bar{y}, z, \bar{t}.$ $\Gamma(\alpha).$
$4\ u^*_*\ m'..$	$0, y, z, 0; 0, \bar{y}, z, 0; 0, \bar{y}, \bar{z}, 0; 0, y, \bar{z}, 0.$
$4(2)\ q^*\ ..2(m'm'2)$	$0, 0, z, t; 0, 0, \bar{z}, \bar{t}; 0, 0, \bar{z}, t; 0, 0, z, \bar{t}.$ $A_g + B_{1g} + A_u + B_{1u}.$
$2\ q^*_*\ m'm'2$	$0, 0, z, 0; 0, 0, \bar{z}, 0.$
$4(2)\ m^*\ ..m(m'2'm)$	$0, y, 0, t; 0, \bar{y}, 0, t; 0, \bar{y}, 0, \bar{t}; 0, y, 0, \bar{t}.$ $\Gamma(y).$
$2\ m^*_*\ m'2'm$	$0, y, 0, 0; 0, \bar{y}, 0, 0.$
$4(2)\ i^*\ ..m(2'm'm)$	$x, 0, 0, t; \bar{x}, 0, 0, t; x, 0, 0, \bar{t}; \bar{x}, 0, 0, \bar{t}.$ $\Gamma(y).$
$2\ i^*_*\ 2'm'm$	$x, 0, 0, 0; \bar{x}, 0, 0, 0.$
$2(1)\ a^*\left(\frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}\frac{2}{m}\right)$	$0, 0, 0, t; 0, 0, 0, \bar{t}.$ $A_g + B_{1g}.$
$1\ a^*_*\frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}\frac{2}{m}$	$0, 0, 0, 0.$

Tableau 6. *Positions et réductions des représentations du groupe ponctuel bicolore* $2/m'\,2/m'\,2/m'$

$8\ \alpha\ 1$	$x, y, z, t; \bar{x}, \bar{y}, z, t; x, \bar{y}, \bar{z}, t; \bar{x}, y, \bar{z}, t;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}; x, y, \bar{z}, \bar{t}; \bar{x}, y, z, \bar{t}; x, \bar{y}, z, \bar{t}.$
$8(4)\ y^*\ 1(..m')$	$x, y, 0, t; \bar{x}, \bar{y}, 0, t; x, \bar{y}, 0, t; \bar{x}, y, 0, t;$ $x, y, 0, \bar{t}; \bar{x}, \bar{y}, 0, \bar{t}; x, \bar{y}, 0, \bar{t}; \bar{x}, y, 0, \bar{t}.$ $\Gamma(\alpha).$
$4\ y^*_*\ ..m$	$x, y, 0, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0, 0; x, \bar{y}, 0, 0; \bar{x}, y, 0, 0.$
$8(4)\ w^*1(.m'.)$	$x, 0, z, t; \bar{x}, 0, z, t; x, 0, \bar{z}, t; \bar{x}, 0, \bar{z}, t;$ $x, 0, z, \bar{t}; \bar{x}, 0, z, \bar{t}; x, 0, \bar{z}, \bar{t}; \bar{x}, 0, \bar{z}, \bar{t}.$ $\Gamma(\alpha).$
$4\ w^*_*\ .m'.$	$x, 0, z, 0; \bar{x}, 0, z, 0; x, 0, \bar{z}, 0; \bar{x}, 0, \bar{z}, 0.$
$8(4)\ u^*\ 1(m'..)$	$0, y, z, t; 0, \bar{y}, z, t; 0, \bar{y}, \bar{z}, t; 0, y, \bar{z}, t;$ $0, y, z, \bar{t}; 0, \bar{y}, z, \bar{t}; 0, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}; 0, y, \bar{z}, \bar{t}.$ $\Gamma(\alpha).$
$4\ u^*_*\ m'..$	$0, y, z, 0; 0, \bar{y}, z, 0; 0, \bar{y}, \bar{z}, 0; 0, y, \bar{z}, 0.$
$4(2)\ q^*\ ..2(m'm'2)$	$0, 0, z, t; 0, 0, \bar{z}, t; 0, 0, z, \bar{t}; 0, 0, \bar{z}, \bar{t}.$ $A_g + B_{1g} + A_u + B_{1u}.$
$2\ q^*_*\ m'm'2$	$0, 0, z, 0; 0, 0, \bar{z}, 0.$
$4(2)\ m^*\ .2.(m'2m')$	$0, y, 0, t; 0, \bar{y}, 0, t; 0, y, 0, \bar{t}; 0, \bar{y}, 0, \bar{t}.$ $A_g + B_{2g} + A_u + B_{2u}.$
$2\ m^*_*\ m'2m'$	$0, y, 0, 0; 0, \bar{y}, 0, 0.$
$4(2)\ i^*\ 2..(2m'm')$	$x, 0, 0, t; \bar{x}, 0, 0, t; x, 0, 0, \bar{t}; \bar{x}, 0, 0, \bar{t}.$ $A_g + B_{3g} + A_u + B_{3u}.$
$2\ i^*_*\ 2m'm'$	$x, 0, 0, 0; \bar{x}, 0, 0, 0.$
$2(1)\ a^*\ 222\left(\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}\right)$	$0, 0, 0, t; 0, 0, 0, \bar{t}.$ $A_g + A_u.$
$1\ a^*_*\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}$	$0, 0, 0, 0.$

Indiquons pour terminer une application, signalée par Bertaut (1981), à l'étude des petits déplacements (vibrations, transitions displacives): la représentation

Tableau 7. *Positions et réductions des représentations du groupe ponctuel gris* $2/m\,2/m\,2/m\,1'$

$16(8)\ \alpha^*\ 1(1')$	$x, y, z, \pm t; \bar{x}, \bar{y}, z, \pm t; x, \bar{y}, \bar{z}, \pm t; \bar{x}, y, \bar{z}, \pm t;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \pm t; x, y, \bar{z}, \pm t; \bar{x}, y, z, \pm t; x, \bar{y}, z, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{3g} + {}^*B_{1g} + {}^*B_{2g} + {}^*A_u + {}^*B_{3u}$ $+ {}^*B_{1u} + {}^*B_{2u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{3g} + {}^*_*B_{1g} + {}^*_*B_{2g}$ $+ {}^*_*A_u + {}^*_*B_{3u} + {}^*_*B_{1u} + {}^*_*B_{2u}.$
$8\ \alpha^*_*\ 1'$	$x, y, z, 0; \bar{x}, \bar{y}, z, 0; x, \bar{y}, \bar{z}, 0; \bar{x}, y, \bar{z}, 0;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, 0; x, y, \bar{z}, 0; \bar{x}, y, z, 0; x, \bar{y}, z, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{3g} + {}^*B_{1g} + {}^*B_{2g} + {}^*A_u + {}^*B_{3u}$ $+ {}^*B_{1u} + {}^*B_{2u}.$
$8(4)\ y^*\ ..m(..m1')$	$x, y, 0, \pm t; \bar{x}, \bar{y}, 0, \pm t; x, \bar{y}, 0, \pm t; \bar{x}, y, 0, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{1g} + {}^*B_{2u} + {}^*B_{3u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{1g}$ $+ {}^*_*B_{3u} + {}^*_*B_{2u}.$
$4\ y^*_*\ ..m1'$	$x, y, 0, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0, 0; x, \bar{y}, 0, 0; \bar{x}, y, 0, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{1g} + {}^*B_{3u} + {}^*B_{2u}.$
$8(4)\ w^*\ .m.(.m.1')$	$x, 0, z, \pm t; \bar{x}, 0, z, \pm t; x, 0, \bar{z}, \pm t; \bar{x}, 0, \bar{z}, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{2g} + {}^*B_{3u} + {}^*B_{1u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{2g}$ $+ {}^*_*B_{3u} + {}^*_*B_{1u}.$
$4\ w^*_*\ .m.1'$	$x, 0, z, 0; \bar{x}, 0, z, 0; x, 0, \bar{z}, 0; \bar{x}, 0, \bar{z}, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{2g} + {}^*B_{3u} + {}^*B_{1u}.$
$8(4)\ u^*\ m..(m..1')$	$0, y, z, \pm t; 0, \bar{y}, z, \pm t; 0, \bar{y}, \bar{z}, \pm t; 0, y, \bar{z}, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{3g} + {}^*B_{1u} + {}^*B_{2u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{3g}$ $+ {}^*_*B_{1u} + {}^*_*B_{2u}.$
$4\ u^*_*m..1'$	$0, y, z, 0; 0, \bar{y}, z, 0; 0, \bar{y}, \bar{z}, 0; 0, y, \bar{z}, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{3g} + {}^*B_{1u} + {}^*B_{2u}.$
$4(2)\ q^*\ mm2(mm21')$	$0, 0, z, \pm t; 0, 0, \bar{z}, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{1u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{1u}.$
$2\ q^*_*\ mm21'$	$0, 0, z, 0; 0, 0, \bar{z}, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{1u}.$
$4(2)\ m^*\ m2m(m2m1')$	$0, y, 0, \pm t; 0, \bar{y}, 0, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{2u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{2u}.$
$2\ m^*_*\ m2m1'$	$0, y, 0, 0; 0, \bar{y}, 0, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{2u}.$
$4(2)\ i^*\ 2mm(2mm1')$	$x, 0, 0, \pm t; \bar{x}, 0, 0, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*B_{3u} + {}^*_*A_g + {}^*_*B_{3u}.$
$2\ i^*_*\ 2mm1'$	$x, 0, 0, 0; \bar{x}, 0, 0, 0.$ ${}^*A_g + {}^*B_{3u}.$
$2(1)\ a^*\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\left(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}1'\right)$	$0, 0, 0, \pm t.$ ${}^*A_g + {}^*_*A_g.$
$1\ a^*_*\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}1'$	$0, 0, 0, 0.$ ${}^*A_g.$

à réduire est le produit direct:

$$\Gamma_0 = \Gamma \otimes V$$

où Γ désigne la représentation sous-tendue par la famille de points équivalents et V la représentation sous-tendue par les vecteurs polaires de déplacement.

Références

BELGUITH, J., BILLIET, Y. & WEIGEL, D. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 631-635.

BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 217-231.

BERTAUT, E. F. (1981). *C. R. Acad. Sci.* **293**, 253-256.

International Tables for Crystallography (1983). Tome A. Dordrecht: Reidel.

LABARRE, J. F. (1978). *Théorie des Groupes.* Paris: Presses Universitaires de France.

MASMOUDI, K. & BILLIET, Y. (1988). À paraître.

Acta Cryst. (1988). A44, 128–135

Short-Range-Order Correlations in the Orientationally Disordered Phase of Hexachloroethane. I. Diffuse X-ray Scattering

By P. Gerlach* and W. Prandl

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, Charlottenstrasse 33, *D*-7400 *Tübingen, Federal Republic of Germany*

(*Received* 15 *September* 1986; *accepted* 17 *September* 1987)

Abstract

Diffuse X-ray scattering has been measured in the orientationally disordered phase of C_2Cl_6 at 453 K. A model structure, which was generated in a Monte Carlo program, reproduces the dominant single-molecule part of the diffuse scattering. In addition the existence of a one-dimensional orientational order along the body diagonals of the cubic lattice is demonstrated. The related planes of diffuse scattering are calculated in terms of the Naya model [Naya (1974). *J. Phys. Soc. Jpn*, **37**, 340–347].

1. Introduction

Rotational excitations in molecular crystals are in most cases described as single-particle rotations (Press, 1981). The complex picture of the rotational degrees of freedom is in this approximation restricted to the description of the motion of a single molecule in its surroundings. There are two principal reasons why this approximation is widely used: (i) in cases where the intermolecular interactions are relatively weak, the description of the molecular motion occurring without phase relationship with its neighbours seems intuitively to be a good approximation, and (ii) incoherent neutron scattering provides an experimental probe which can observe single-particle motions directly (Bee, 1985). In order, however, to detect collective phenomena, which play an essential role in the understanding of structural phase transitions, one has to analyse the coherent diffuse scattering.

This paper is the first part of a report about a combined X-ray and neutron scattering study of the coherent diffuse scattering in the orientationally disordered phase of hexachloroethane. The analysis of the X-ray data gives a static description of the disorder, while in the second part elastic and quasielastic neutron scattering will reveal dynamic aspects of the disorder.

From a symmetry point of view, one can distinguish two different types of orientationally disordered molecular crystals: the molecular symmetry is (i) lower than or (ii) equal to the lattice site symmetry. In the first case a number of symmetry-related equilibrium orientations are necessary to satisfy the site symmetry. The disorder in the latter case is given by large-amplitude librational and translational motions around the single equilibrium orientation. Hexachloroethane falls between these two categories. It crystallizes between 344·1 K and the melting point at 458 K in a cubic body-centred structure with space group $Im3m$ ($a = 7{\cdot}50$ Å, $Z = 2$). The molecular symmetry is $\bar{3}m$ and therefore lower than the cubic site symmetry $m3m$, but the distortion from a regular octahedron, which would have the full cubic symmetry, is small. Two phase transitions have been observed at 316·6 and 344·1 K. The low-temperature phase is ordered and has the orthorhombic space group *Pnma* (Hohlwein, Nägele & Prandl, 1979), while the intermediate phase is monoclinic with a still unknown space group.

The outline of the present paper is as follows. A brief summary of the relations needed to describe the X-ray and energy-integrated coherent neutron scattering is contained in § 2. The experimental results are given in § 3. In order to establish the existence and nature of correlations the data are first analysed in terms of various single-molecule models (§ 4). As part of this a model structure is generated in a Monte Carlo program which takes into account the hard-core interactions between neighbouring molecules. This simulation method has been used previously in the analysis of the neutron Bragg scattering data (Gerlach, Prandl & Lefebvre, 1983). The advantage of this analysis is its universality, which allows us to include continuous scattering density functions, translational–orientational correlation effects and non-harmonic types of motion. Semi-empirical atom–atom potentials are used in § 5 to describe the short-range interaction between the non-polar C_2Cl_6 molecules so that the orientational correlations in the Naya model can be determined (Naya, 1974). The results are summarized in § 6 where a consistent picture of the disorder is formulated. This view will be used as the basis for the inelastic neutron study to be described in paper II.

* Present address: Physikalisches Institut der Universität Kiel, Olshausenstrasse 40, D-2300 Kiel 1, Federal Republic of Germany.

0108-7673/88/020128-08$03.00