

50376
1981
106

50376
1981
106

N° d'ordre 898

THESE

de 3eme cycle

présentée à

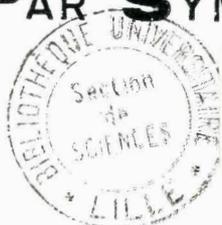
L'Université des Sciences et Techniques de Lille I

par

GIANNI PASCOLI

LES TRANSITIONS DU 1ER ORDRE

PREDITES PAR SYMETRIE



0300107914

soutenue le 3 juin 1981 devant la commission d'Examen

Président	R. FOURET	Professeur, Université de Lille I
Examineurs	N. BOCCARA	Directeur de recherche C.N.R.S.
	J. LAJZEROWICZ	Professeur, université de Grenoble
	G. LEBEGUE	Professeur, Université de Picardie
Rapporteur	P. TOLEDANO	Maître-Assistant, Université de Picardie

REMERCIEMENTS

Monsieur R. FOURET, Professeur à l'Université de Lille I a bien voulu présider le Jury de cette thèse et montrer un intérêt actif à mon travail, je lui en suis profondément reconnaissant.

Je remercie vivement Madame G. LEBEGUE, Professeur à l'Université de Picardie qui, après m'avoir accueilli comme membre du Groupe de Physique théorique qu'elle dirige, a permis, par la confiance qu'elle m'a accordée, que ce travail soit mené à bien.

Monsieur N. BOCCARA, Maître de recherche au C.N.R.S. et Monsieur J. LAJZEROWICZ, Professeur à l'Université de Grenoble, ont bien voulu examiner ce travail et accepté de participer au Jury. Je les en remercie respectueusement.

C'est Monsieur P. TOLEDANO qui, après m'avoir proposé le sujet de cette thèse, m'a initié à la théorie des groupes et à la physique des transitions de phase. Il a su instaurer entre nous, une collaboration dont ce travail est le fruit. Qu'il accepte, à travers ces lignes, toute la gratitude que je lui dois.

J'exprime enfin ma sincère reconnaissance à Madame COIRET, Secrétaire au département de physique, qui s'est chargée, avec talent et diligence, de la frappe du manuscrit.

S O M M A I R E

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Transitions de phases induites par une représentation irréductible qui ne vérifie pas le critère de Landau	
I. Le critère de Landau	5
II. Résultats concernant les représentations irréductibles qui ne satisfont pas le critère de Landau pour les 230 groupes spatiaux	7
III. Comparaison avec les données expérimentales	16
<u>CHAPITRE II</u> : Transitions du premier ordre induites par une représentation irréductible qui ne vérifie pas le critère de Lifshitz	
I. Le critère de Lifshitz	21
II. Résultats	24
III. Comparaison avec les résultats expérimentaux	56
<u>CHAPITRE III</u> : Transitions induites par une représentation réductible	
I. Position du problème	60
II. Changements de symétrie associés aux représentations réductibles	61
III. Energies libres associées aux représentations réductibles	64
IV. Exemples expérimentaux de transitions déclenchées	69
<u>CHAPITRE IV</u> : Transitions entre des phases qui ne sont pas reliées par une relation de groupe à sous-groupe	
I. Position du problème	72
II. Transitions sans rupture des liaisons atomiques	73
III. Les transitions reconstructives	76
<u>CHAPITRE V</u> : Transitions qui ne possèdent pas de points fixes stables dans leur hamiltonien de Landau-Wilson	
I. Introduction	79
II. Points fixes stables avec $n \geq 4$	81
III. Conclusion	84
<u>CONCLUSION</u>	
Annexe 1 : Energies libres des représentations irréductibles inactives	
Annexe 2 : Images des représentations irréductibles inactives	
Annexe 3 : Les invariants de Lifshitz	

I N T R O D U C T I O N

Les critères expérimentaux qui permettent de reconnaître qu'une transition de phases est du 1^{er} ordre (discontinue) sont nombreux : existence d'une chaleur latente de changement de phases, coexistence des phases, discontinuité du paramètre d'ordre et d'autres grandeurs physiques associées aux dérivées premières du potentiel thermodynamique, saut fini au point critique de la susceptibilité diélectrique ou des constantes élastiques et, plus généralement, comportement typique des grandeurs liées aux dérivées secondes de ce potentiel etc... En dépit de ces caractéristiques communes, les transitions du 1^{er} ordre forment cependant une famille très hétérogène. Ainsi si l'on se borne aux seuls exemples de transitions structurales, on peut citer comme transitions du 1^{er} ordre des phénomènes aussi différents que la transition "reconstructive" graphite-diamant, la transition "explosive" du tetrabromure de carbone, ou la transition "proche du second ordre" de KDP.

Cette diversité aussi bien quantitative que qualitative des phénomènes mis en jeu a suscité un certain nombre de tentatives de classifications des transitions du 1^{er} ordre après l'introduction explicite par Ehrenfest¹ puis Landau², de ce concept. Ainsi Winkler³ a-t-il proposé de prendre comme référence les variations d'enthalpie et d'entropie à la transition. Pour sa part, Buerger⁴ a classifié les transitions suivant le type de modification structurale, distinguant en particulier celles où se produit une reconstruction du réseau, de celles n'impliquant qu'un simple déplacement atomique ou moléculaire.

L'objet de cette thèse est de clarifier la distinction qui peut être faite entre les diverses familles de transitions du 1^{er} ordre sur la base de considérations de symétrie ; et plus précisément en exploitant a contrario les arguments de symétrie utilisés dans la théorie de Landau. Dans cette théorie, il est établi qu'une transition du deuxième ordre (continue) entre deux phases doit nécessairement être associée à une représentation irréductible (RI) unique du groupe d'invariance G_0 de la phase la plus symétrique. Lorsque cette RI satisfait à deux critères de symétrie (dits de Landau et de Lifshitz) elle est susceptible d'induire

une transition continue vers la phase la moins symétrique. Le groupe d'invariance G_1 de cette phase est un sous-groupe de G_0 qui coïncide avec les opérations de symétrie appartenant à G_0 qui laissent invariants un vecteur $\delta\rho$ de l'espace vectoriel support \mathcal{E} de la RI considérée. Les composantes η_i de ce vecteur dans la base de la RI constituent la valeur du paramètre d'ordre correspondant au minimum absolu de l'énergie libre de Landau associée à la transition de phase.

Des considérations précédentes peuvent être déduites deux catégories de transitions du le ordre

A. Une première catégorie réunit les transitions dont le caractère discontinu peut être déduit de pures considérations de symétrie. Pour ces transitions un certain nombre de résultats généraux peuvent donc être établis indépendamment du mécanisme microscopique responsable de la transition et compte tenu exclusivement de la structure des deux phases stables de part et d'autre du point de Curie. Plusieurs classes de transitions du le ordre ainsi prédites par symétrie peuvent être distinguées :

1. Les transitions induites par une RI unique qui ne satisfait pas le critère de Landau
2. Les transitions entre phases strictement périodiques induites par une RI violant le critère de Lifshitz.
3. Les transitions induites par une représentation réductible
4. Les transitions entre phases n'ayant pas de relation de groupe à sous-groupe.

Nous avons effectué une étude systématique des RI des 230 groupes spatiaux éliminés par les critères de Landau et de Lifshitz, en vue d'estimer l'importance de ces conditions dans l'interprétation des transitions du le ordre observées expérimentalement. Les résultats de cette étude, qui sont donnés aux chapitres 1 et 2, complètent un travail similaire⁵ consacré aux représentations "actives"⁶ des groupes spatiaux cristallographiques. Peu de travaux avaient été consacrés aux transitions des classes 3 et 4. Pour les transitions associées à une représentation réductible nous avons précisé les restrictions imposées aux changements de symétrie et aux énergies libres correspondantes (chapitre 3). Pour les transitions de la classe 4 nous

montrons que dans la plupart des cas une description phénoménologique est possible, en dépit de l'absence de relation de symétrie simple entre les phases (chapitre 4).

B. Une deuxième catégorie de transitions du 1^{er} ordre contient les transitions dont le caractère discontinu dépend des valeurs des coefficients dans l'Energie libre de Landau, la phase de basse symétrie étant instable si l'on se borne à un développement au quatrième degré du paramètre d'ordre, mais stable pour un degré supérieur. Ces transitions sont reliées à une RI active du groupe spatial de la phase la plus symétrique et correspondent dans un diagramme pression-température, à une ligne de transitions qui s'achève ou non en un point multicritique, selon la variation des coefficients de l'Energie libre en fonction des variables extérieures.

Bien que l'ordre de cette catégorie de transitions apparaisse comme essentiellement lié aux particularités du mécanisme microscopique responsable du changement de phase, la question se pose de savoir si quelque mécanisme fondamental ne force pas certaines transitions à être toujours du 1^{er} ordre. Ceci est suggéré par le fait qu'une très large majorité des transitions structurales observées expérimentalement, et prédites par la théorie de Landau comme pouvant être du 2^e ordre, sont discontinues, parfois même fortement. Ce fait d'observation dénoterait ainsi une insuffisance dans les restrictions imposées par la théorie de Landau, et traduirait l'existence d'une restriction supplémentaire. C'est dans ce sens qu'une condition suffisante pour qu'une transition soit du 1^{er} ordre a été proposée parallèlement par Brazowski et Dzialoshinskii⁷, Bak et al⁸ et Korzhenevskii⁹. Utilisant les concepts du Groupe de Renormalization, ces auteurs ont avancé l'hypothèse que les transitions ne possédant pas de point fixe stable dans leur développement de Landau-Wilson, seraient nécessairement du 1^{er} ordre. Au chapitre 5 nous discutons brièvement cette conjecture en regard des résultats expérimentaux connus.

La méthode utilisée pour établir les changements de symétrie spatiale induits par une RI, la forme de l'énergie libre associée, la symétrie du paramètre d'ordre etc... est déduite de la théorie de Landau. Elle a été décrite en détail dans les références^{5,6}. Aussi nous sommes nous dispensés de la reproduire dans cette thèse afin de ne pas alourdir sa présentation. Notons enfin que la notation des représentations employée dans les divers tableaux de résultats se réfère aux tables de Zak et al¹⁰.

Références

1. P. Ehrenfest, Collected Scientific papers, Ed.M.J. Klein, North-Holland 1959
2. L. Landau et E. Lifshitz, Physique statistique, Editions Mir, Moscou 1967
3. H.G.F. Winkler, Zeitz.anorg.allgem.Chem. 276, 169 (1954)
4. M.J. Buerger, Phase transformations in solids, Ashley, New-York (1951)
5. P. Tolédano, Thèse de Doctorat (Université de Picardie) 1979
6. G.Ya.Lyubarkii, the application of group theory in physics, Pergamon Press (1960)
7. S.A. Brasorvkii et I.E. Dzyaloshinskii, Sov.Phys. JETP Lett. 21, 164 (1975)
8. P. Bak, S. Krinsky and D. Mukamel, Phys. Rev. Letters 36, 52 (1976)
9. A.L. Korzhenevskii, Sov. Phys. JETP, 44, 751 (1976).
10. J. Zak, A. Cacher, M. Glück, Y. Gur, The irreducible representation of space groups, W.A. Benjamin Inc (N.Y. 1969)

C H A P I T R E I

TRANSITIONS DE PHASES INDUITES PAR UNE REPRESENTATION IRREDUCTIBLE QUI NE VERIFIE PAS LE CRITERE DE LANDAU

I. Le critère de Landau

Rappelons brièvement les arguments qui conduisent Landau¹ à introduire ce critère de sélection des RI pouvant induire une transition du 2eme ordre. Pour P et T donnés, l'état d'équilibre du cristal correspond au minimum de l'Energie libre : $F(P,T,\eta_i)$, où les η_i sont les composantes du paramètre d'ordre. Si l'on postule qu'il est possible de développer F en fonction des puissances des η_i , au voisinage du point de transition, on peut écrire (en prenant pour simplifier l'écriture une seule composante pour le paramètre d'ordre) :

$$F(P,T,\eta) = F_0(P,T) + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (1)$$

Si l'on fait l'hypothèse que les deux phases stables de part et d'autre du point de transition, ont une symétrie distincte, il en découle que $\alpha = 0$. Cette absence de terme linéaire dans l'expression de F provient en fait de ce que l'on a exclu au préalable de l'énergie libre la représentation totalement symétrique¹. Le fait que F doit être minimum pour les phases situées de part et d'autre du point de transition impose, d'autre part que A est positif dans la phase la plus symétrique, négatif dans la phase la moins symétrique, et donc nul au point de transition :

$$A = 0 \quad \text{pour } T = T_c$$

Pour que le point de transition soit lui-même stable, il faut donc que

$$B(P,T) = 0 \quad \text{et} \quad C(P,T) > 0$$

En effet, pour $T = T_c$ on peut écrire

$$F(\eta) = B\eta^3 + C\eta^4 + \dots$$

et la non nullité de B ne permet pas à $F(\eta)$ de posséder un minimum

REMARQUES :

1. On peut avoir $B = 0$ par suite des propriétés de symétrie du

cristal. Le point de transition est alors déterminé par la seule condition : $A(P,T) = 0$ condition vérifiée dans le plan pression-température par une ligne de points de transitions du second ordre. Si B n'est pas identiquement nul, les points de transitions sont déterminés par les deux conditions simultanées $A(P,T) = 0$, $B(P,T) = 0$ correspondant à des points isolés dans le plan (P,T) (points de Landau). Landau considère que ces cas ne peuvent se produire qu'accidentellement et ne retient que le cas où B s'annule par symétrie. La nullité du coefficient du terme cubique dans l'expression de F constitue le critère de Landau. L'absence de terme cubique est donc une condition nécessaire, mais non suffisante, d'une transition du 2eme ordre. Par contre l'existence d'un terme cubique dans F est une condition suffisante pour qu'une transition soit du 1er ordre. On peut aisément montrer que si $B \neq 0$ la transition se produit alors pour une température $T_1 = T_c + \frac{B^2}{4ca} > T_c$ (avec $A = a (T - T_c)$) ce qui implique donc un domaine de coexistence des deux phases compris entre T_c et T_1

2. Lorsqu'aucun changement de symétrie ne se produit à la transition, il peut exister un terme linéaire dans l'expression de F. Comme un terme du deuxième degré figure toujours dans F, il y aura donc également un terme cubique. Les transitions isomorphes (sans changement de symétrie) sont donc décrites par un potentiel de la forme (1) dans lequel les quatre coefficients α , A, B, C sont non nuls. Il est clair que ces transitions sont induites par les représentations totalement symétriques correspondant au centre de la zone de Brillouin pour chacun des 230 groupes spatiaux.

3. L'absence de terme cubique s'exprime en termes de théorie des groupes par le fait que : la partie symétrisée du cube de la RI qui induit la transition (appelons la τ) ne contient pas la représentation totalement symétrique (Γ) du groupe G_0 de la phase la plus symétrique :

$$[\tau]^3 \not\supset \Gamma \quad (2)$$

4. L'expression des caractères du cube symétrisé $[\tau]^3$ d'une RI d'un groupe G_0 a été explicitée par Lyubarskii² :

$$[\chi]^3(g) = \frac{1}{3} \chi(g^3) + \frac{1}{2} \chi(g^2)\chi(g) + \frac{1}{6} \chi^3(g) \quad (3)$$

où g est un élément quelconque de G_0 .

La vérification pratique du critère de Landau revient donc à calculer les caractères de la représentation $[\tau]^3$ à l'aide de (3) et à décomposer cette représentation réductible pour s'assurer que la condition (2) est satisfaite. Remarquons cependant que la formule (3) n'est utilisable que lorsque l'étoile du vecteur \vec{k} associé à la représentation τ possède une seule branche¹. Dans le cas contraire, la vérification du critère de Landau s'effectue directement en construisant le potentiel thermodynamique associé à τ et en déterminant si celui-ci contient ou non un terme cubique.

Un certain nombre de règles simplificatrices peuvent également être utilisées pour vérifier à priori le critère de Landau. En particulier, ce critère est satisfait si l'on ne peut former de combinaison $\vec{k}_i + \vec{k}_j + \vec{k}_l$ de vecteurs de l'étoile \vec{k} qui s'annule. La vérification du critère de Landau pour les 230 groupes spatiaux, a été effectué dans la référence 3.

II. Résultats concernant les représentations irréductibles qui ne satisfont pas le critère de Landau, pour les 230 groupes spatiaux

Les résultats concernant les représentations qui ne vérifient pas le seul critère de Landau (et qui vérifient donc le critère de Lifshitz) sont réunis dans les tableaux II à I7. Ne sont pas indiquées dans ces tableaux les 230 représentations identiques qui n'induisent aucun changement de symétrie. Pour chaque RI les tableaux fournissent les données suivantes :

- Groupes spatiaux de basse symétrie possibles (colonne 3) avec la multiplication de la maille élémentaire correspondante (colonne 5)
- Dimension du paramètre d'ordre associé à la transition (colonne 4)
- Symétrie du paramètre d'ordre donnée par l'image de la représentation (colonne 6) et les orbites stables (colonne 8)
- Type d'énergie libre (colonne 7)

Les énergies libres et les images sont données explicitement dans les annexes 1 et 2 de cette thèse. Rappelons que l'image d'une RI est l'ensemble de ses matrices distinctes. Cet ensemble forme un groupe qui à deux et trois dimensions s'identifie avec l'un des groupes cristallographiques de dimension 2 et 3. Les orbites stables sont les directions de l'espace de la représentation correspondant aux valeurs du paramètre d'ordre qui minimisent l'énergie libre de la transition.

On peut résumer les résultats obtenus comme suit :

1. Un peu plus de 200 RI sont concernées associées à 88 groupes spatiaux qui appartiennent aux dix huit classes cristallines des seuls systèmes rhomboédrique, hexagonal et cubique. On trouve des représentations du centre de la zone de Brillouin pour les classes cristallines $\bar{3}$, $3m$, $\bar{3}m$, $6/m$, $6mm$, $\bar{6}m2$, $6/mmm$, 23 , $m\bar{3}$, 432 , $\bar{4}3m$ et $m\bar{3}m$. Les autres représentations appartiennent à un point du réseau rhomboédrique (X), deux points du réseau hexagonal (K et M) et trois points du réseau cubique (M réseau P, X réseau F et N réseau I). Ces résultats expriment donc le fait que le critère de Landau a une importance théorique marginale : il élimine moins de 5 % des représentations susceptibles d'être associées à une transition du 2e ordre et ne concerne qu'un nombre très limité de représentations des centres et des surfaces des zones de Brillouin. Ces représentations correspondent d'autre part à un nombre très limité de situations théoriques.

2. Les paramètres d'ordre des transitions éliminées par le critère de Landau sont en majorité de dimension 2, 3 et dans un petit nombre de cas de dimension 6. Les paramètres d'ordre à deux dimensions correspondent aux images C_3 et C_{3V} . Ceux à trois dimensions aux images T et T_d . Enfin on peut recenser 9 images à 6 dimensions. Ces images sont données dans l'annexe 2. Aux images précédentes correspondent des potentiels thermodynamiques distincts dont la forme est donnée dans l'annexe 1. Notons que si l'on se borne au développement au quatrième degré du paramètre d'ordre, on obtient deux potentiels à deux composantes, un potentiel à trois composantes et 6 potentiels à six composantes. Remarquons également que les potentiels du type d_4 et d_5 comportent deux invariants cubiques et par suite, les transitions décrites par ces potentiels ne peuvent se produire en un point de Landau, mais seulement sur une ligne de transitions du 1er ordre.

Groupe spatial haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Basse symétrie	Dim. param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbités stables
P3	M	(P1,P3) (τ_1)	} 3	2,4	T	e_1	I,II
P3 ₁	M	(P1,P3 ₁) (τ_1)					
P3 ₂	M	(P1,P3 ₂) (τ_1)					
R3	X	(P1,R3) (τ_1)					
P3	Γ	P1 ($\tau_2 + \tau_3$)	2	1	C ₃	d ₄	I
	M	(P1,P3) (τ_1)	3	2,4	T	e_1	I,II
R3	Γ	P1 ($\tau_2 + \tau_3$)	2	1	C ₃	d ₄	I
	X	(P1,R3) (τ_1)	3	2,4	T	e_1	I,II
P312	M	(P2,P312) (τ_1)	} 3	2,4	Td	e_2	I,II
P321	M	(P2,P321) (τ_1)					
	K	(P312) (τ_1)					
P3 ₁ 12	M	(P2,P3 ₁ 12) (τ_1)	} 3	2,4	Td	e_2	I,II
P3 ₁ 21	M	(P2,P3 ₁ 21) (τ_1)					
P3 ₂ 12	M	(P2,P3 ₂ 12) (τ_1)					
P3 ₂ 21	M	(P2,P3 ₂ 21) (τ_1)					
R32	X	(P2,R32) (τ_1)					
P3m1	Γ	(P1,Bm) (τ_3)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pm,P3m1) (τ_1)	3	2,4	Td	e_2	I,II
	K	(P3,P31m) (τ_1, τ_2, τ_3)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P31m	Γ	(P1,Bm) (τ_3)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pm,P31m) (τ_1)	3	2,4	Td	e_2	I,II
P3c1	Γ	(P1,Bb) (τ_3)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pm,P3c1) (τ_1)	3	2,4	Td	e_2	I,II
	K	(P3,P31c) (τ_1)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P31c	Γ	(P1,Bb) (τ_3)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pb,P31c) (τ_1)	3	2,4	Td	e_2	I,II
R3m	Γ	(P1,Bm) (τ_3)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	X	(Pm,R3m) (τ_1)	3	2,4	Td	e_2	I,II
R3c	Γ	(P1,Bb) (τ_3)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	X	(Pb,R3c) (τ_1)	3	2,4	Td	e_2	I,II

Tableau I 1



groupe spatial de symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Basse symétrie	Dim. param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbités stables
$P\bar{3}1m$	Γ	$(P\bar{1}, B2/m)(\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(P2/m, P\bar{3}1m)(\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
$P\bar{3}1c$	Γ	$(P\bar{1}, B2/b)(\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(P2/b, P\bar{3}1c)(\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
$P\bar{3}m1$	Γ	$(P\bar{1}, B2/m)(\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(P2/m, P\bar{3}m1)(\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P312, P\bar{3}1m)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P\bar{3}c1$	Γ	$(P\bar{1}, B2/b)(\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(P2/b, P\bar{3}c1)(\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P312, P\bar{3}1c)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$R\bar{3}m$	Γ	$(P\bar{1}, B2/m)(\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(P2/m, R\bar{3}m)(\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
$R\bar{3}c$	Γ	$(P\bar{1}, B2/b)(\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	X	$(P2/b, R\bar{3}c)(\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_1	I, II
P6	M	$(P2, P6)(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$(P3, P6)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6_1$	M	$(P2_1, P6_1)(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$(P3_1, P6_1)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6_5$	M	$(P2_1, P6_5)(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$(P3_2, P6_5)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6_2$	M	$(P2_1, P6_2)(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$(P3_2, P6_2)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6_4$	M	$(P2, P6_4)(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$(P3_1, P6_4)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6_3$	M	$(P2_1, P6_3)(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$(P3, P6_3)(\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P\bar{6}$	Γ	$Pm(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(Pm, P\bar{6})(\tau_1)$	3	2, 4	T	e_1	I, II
	K	$P\bar{6}(\tau_1)$	2	3	C_3	d_4	I

Tableau I 2



Groupe spatial haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Basse symétrie	Dim. param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbitas stables
P6/m	Γ	P2/m(τ ₃ +τ ₄)	2	1	C ₃	d ₄	I
	M	(P2/m,P6/m)(τ ₁)	3	2,4	T	e ₁	I,II
	K	(P6̄,P6/m)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₃ /m	Γ	P2 ₁ /m(τ ₃ +τ ₄)	2	1	C ₃	d ₄	I
	M	(P2 ₁ /m,P6 ₃ /m)(τ ₁)	3	2,4	T	e ₁	I,II
	K	(P6̄,P6 ₃ /m)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P622	M	(P222,P622)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P312,P622)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₁ 22	M	(P222 ₁ ,P6 ₁ 22)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3 ₁ 12,P6 ₁ 22)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₅ 22	M	(P222 ₁ ,P6 ₅ 22)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3 ₂ 12,P6 ₅ 22)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₂ 22	M	(P222,P6 ₂ 22)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3 ₂ 12,P6 ₂ 22)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₄ 22	M	(P222,P6 ₄ 22)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3 ₁ 12,P6 ₄ 22)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₃ 22	M	(P222 ₁ ,P6 ₃ 22)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P312,P6 ₃ 22)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6mm	Γ	(P2,Cmm2)(τ ₆)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pmm2,P6mm)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3m1,P6mm)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6cc	Γ	(P2,Ccc2)(τ ₆)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pcc2,P6cc)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3c1,P6cc)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II
P6 ₃ cm	Γ	(P2 ₁ ,Cmc2 ₁)(τ ₆)	2	1	C _{3v}	d ₅	I,II
	M	(Pmc2 ₁ ,P6 ₃ cm)(τ ₁)	3	2,4	Td	e ₂	I,II
	K	(P3m1,P6 ₃ mc)(τ ₁)	2	3	C _{3v}	d ₅	I,II

Tableau I 3



Groupe spatial haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Basse symétrie	Dim. param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbitas stables
$P6_3mc$	Γ	$(P2_1, Cmc2_1) (\tau_6)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(P3c1, P6_3cm) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(Pmc2_1, P6_3mc) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P\bar{6}m2$	Γ	$(Pm, Amm2) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pmm2, P\bar{6}m2) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P\bar{6}, P\bar{6}2m) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P\bar{6}c2$	Γ	$(Pm, Ama2) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pma2, P\bar{6}c2) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P\bar{6}, P\bar{6}2c) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P\bar{6}2m$	Γ	$(Pm, Amm2) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pmm2, P\bar{6}2m) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$P\bar{6}m2 (\tau_1)$	2	3	C_3	d_4	I
$P\bar{6}2c$	Γ	$(Pm, Ama2) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pma2, P\bar{6}2c) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$P\bar{6}c2 (\tau_1)$	2	3	C_3	d_4	I
$P6/mmm$	Γ	$(P2/m, Cmmm) (\tau_6)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pmmm, P6/mmm) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P\bar{6}2m, P6/mmm) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6/mcc$	Γ	$(P2/m, Cccm) (\tau_6)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pccm, P6/mcc) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P\bar{6}2c, P6/mcc) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P6_3/mmc$	Γ	$(P2_1/m, Cmc2_1) (\tau_6)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pmma, P6_3/mmc) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P\bar{6}m2, P6_3/mmc) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II
$P\bar{6}3/mmc$	Γ	$(P2_1/m, Cmc2_1) (\tau_6)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
	M	$(Pmma, P\bar{6}3/mmc) (\tau_1)$	3	2, 4	Td	e_2	I, II
	K	$(P\bar{6}c2, P\bar{6}3/mmc) (\tau_1)$	2	3	C_{3v}	d_5	I, II

Tableau I.4



Groupe spatial haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Basse symétrie	Dim. param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbités stables
23	Γ	$P222(\tau_2+\tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(I23, C222)(\tau_1, \tau_4),$ $(I2_1 3, C222)(\tau_2, \tau_3)$	3	4,2	T	e_1	II, I
23	Γ	$F222(\tau_2+\tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	X	$(P23, C222)(\tau_1, \tau_3),$ $(P2_1 3, C222_1)(\tau_2, \tau_4)$	3	4,2	T	e_1	II, I
23	Γ	$I222(\tau_2+\tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	N	$(I23, R3, C222, B2, P2_1)(\tau_1)$ $(I2_1 3, R3, C222, B2, P2_1)(\tau_2)$	6	8,8,4,2, 2	L_6		
1 ³	Γ	$P2_1 2_1 2_1(\tau_2+\tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(R3, P2_1)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	6				
1 ³	Γ	$I2_1 2_1 2_1(\tau_2+\tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	N	$(R3, R3, C222, B2, P2)(\tau_1, \tau_2)$	6	8,8,4,2, 2	L_4		
3	Γ	$Pmmm(\tau_2+\tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(P2/m, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II
	M	$(Cmmm, Im3)(\tau_1, \tau_4),$ $(Cmma, Ia3)(\tau_2, \tau_3)$	3	2,4	T	e_1	I, II
3	Γ	$Pnnn(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(P2/b, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II
3	Γ	$Fmmm(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(B2/m, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II
	X	$(Cmmm, Pm3)(\tau_1),$ $(Cmca, Pa3)(\tau_2, \tau_4)$ $(Cccm, Pm3)(\tau_3)$	3	2,4	T	e_1	I, II
3	Γ	$Fddd(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(B2/b, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II
3	Γ	$Immm(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(B2/m, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II
	N	$(B2/m, Cmmm, Imma, R\bar{3}, Im3)$ (τ_1) $(B2/b, Cmma, Ibam, R\bar{3}, Ia3)$ (τ_2)	6		L_6		
3	Γ	$Pbca(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(P2_1/b, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II
3	Γ	$Ibca(\tau_2 + \tau_3)$	2	1	C_3	d_4	I
	M	$(B2/b, R\bar{3})(\tau_4)$	3	1	T	e_1	I, II

Tableau I 5



sp. S.	Pt de la ZDB	Groupe spatial Basse symétrie	Dim. param. d'ordre	V X	Image	Energie	Orbites stables
32	Γ	(P222, P422) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	M	(P422, I432) (τ ₁), (P4 ₂ 2, I432) (τ ₄)	3	2, 4	Td	e ₂	I, II
2 ³²	Γ	(P222, P4 ₂ 22) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	M	(P4 ₂ 2 ₁ 2, I4 ₁ 32) (τ ₂ , τ ₅)	3	2, 4	Td	e ₂	I, II
32	Γ	(F222, I422) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	X	(P422, P432) (τ ₁), (P4 ₂ 22, P4 ₂ 32) (τ ₄)	3	2, 4	Td	e ₂	I, II
1 ³²	Γ	(F222, I4 ₁ 22) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	X	(P4 ₁ 22, P4 ₁ 32) (τ ₂), (P4 ₃ 22, P4 ₃ 32) (τ ₅)	3	2, 4	Td	e ₂	I, II
32	Γ	(I222, I422) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	N	(R32, P222, P422, I422, I432) (τ ₁) (R32, P222 ₁ , P4 ₂ 22, I4 ₁ 22, I4 ₁ 32) (τ ₂)	6	4, 4, 4, 8, 8			
3 ³²	Γ	(P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , P4 ₃ 2 ₁ 2) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	M	(P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , P4 ₃ , R3, B2, R32) (τ ₁) (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , R32, B2, R3) (τ ₂ +τ ₂ [†] , τ ₄ +τ ₄ [†] , τ ₃ +τ ₃ [†] , τ ₅ +τ ₅ [†])	6	2, 2, 4, 4, 4			
1 ³²	Γ	(P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , P4 ₁ 2 ₁ 2) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	M	(P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , P4 ₁ , R3, R32, B2, R3) (τ ₁) (P4 ₁ , R3, B2) (τ ₂ +τ ₃ , τ ₄ +τ ₅)	6	2, 2, 4, 4, 4			
32	Γ	(I2 ₁ 2 ₁ 2, I4 ₁ 22) (τ ₃)	2	1	C _{3v}	d ₅	I, II
	N	(P222, P4 ₁ 22, R32) (τ ₁) (P222, P4 ₃ 22, R32) (τ ₂)	6	4, 4, 8, 8			
3m	Γ	(P222, P42m) (τ ₃), (Cmm2, R3m) (τ ₄)	2, 3	1	C _{3v} , Td	d ₅ , e ₂	I, II
	M	(P4m2, I43m) (τ ₁ , τ ₄), (C222, Pma2, P4b2, R3m, I2 ₁ 3) (τ ₅)	3 6	2, 4 2, 2, 4, 4	Td	e ₂	I, II
3m	Γ	(F222, I4m2) (τ ₃), (Imm2, R3m) (τ ₄)	2, 3	1	C _{3v} , Td	d ₅ , e ₂	I, II
	X	(P4m2, P43m) (τ ₁ , τ ₄), (C222 ₁ , Pmn2 ₁ , P42 ₁ m, R3m, P2 ₁ 3) (τ ₅)	3 6	2, 4	Td	e ₂	I, II
3m	Γ	(I222, I42m) (τ ₃), (Fmm2, R3m) (τ ₄)	2, 3	1	C _{3v} , Td	d ₅ , e ₂	I, II
	N	(Pmm2, I42m, R3m, I43m) (τ ₁) (Pmn2 ₁ , I42d, R3c, I43d) (τ ₂)	6 6				
3n	Γ	(P222, P42c) (τ ₃), (Ccc2, R3c) (τ ₄)	2, 3	1	C _{3v} , Td	d ₅ , e ₂	I, II
	M	(P4n2, I43d) (τ ₂ , τ ₅), (C222, Pnc2, P4c2, R3m, I23) (τ ₁)	3 6	2, 4	Td,	e ₂	I, II
3c	Γ	(F222, I4c2) (τ ₃), (Iba2, R3c) (τ ₁)	2, 3	1	C _{3v} , Td	d ₅ , e ₂	I, II
	X	(C222 ₁ , Pca2 ₁ , Bb, R3, R3c, P2 ₁ 3) (τ ₁)	6	2, 2, 4, 4, 4			

Figure I.6



Groupe spatial haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial basse symétrie	Dim Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbités stables
$\bar{4}3d$	Γ	$(I2_1 2_1 2_1, \bar{4}2d) (\tau_3), (Fdd2, R3c) (\tau_4)$	2,3	1	C_{3v}, Td	d_5, e_2	I, II
$m3m$	Γ	$(Pmmm, P4/mmm) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Cmmm, R\bar{3}m) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	M	$(P4/mmm, Im3m) (\tau_1, \tau_4)$	3	2,4	Td	e_2	I, II
		$(Pmma, Cmma, Ibca, R\bar{3}m, Ia3) (\tau_5)$	6	2,2,4, 4,4			
$n3n$	Γ	$(Pnnn, P4/nnc) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Ccca, R\bar{3}c) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	M	$(Punn, P422, I422, R32, R\bar{3}c, I432) (\tau_1)$	6	2,2,4			
$m3n$	Γ	$(Pmmm, P4_2/mmc) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Cccm, R\bar{3}c) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	M	$(P4_2/nm, Ia3d) (\tau_2, \tau_5)$	3	2,4	Td	e_2	I, II
		$(Pmna, Cmmm, Immm, I4_1/amd, R\bar{3}c, Im3) (\tau_1)$	6				
$n3m$	Γ	$(P4_2/nm, Pnnn) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Cmma, R\bar{3}m) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	M	$(Pccm, P4_22, I4_122, R32, R\bar{3}m, I4_132) (\tau_3)$	6				
$m3m$	Γ	$Fmmm, I4/mmm) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$Immm, R\bar{3}m) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	X	$(P4/mmm, Pm3m) (\tau_1), (P4_2/mmc, Pn3m) (\tau_2)$	3	2,4	Td	e_2	I, II
		$(P\bar{1}, Pbca, Pmna, Cmca, R\bar{3}m, Pa3) (\tau_5)$	6				
$m3c$	Γ	$(Fmmm, I4/mcm) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Ibam, R\bar{3}c) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	X	$(P4/mcc, Pn3n) (\tau_2), (P4_2/mcm, Pm3n) (\tau_3)$	3	2,4	Td	e_2	I, II
		$(Pbcn, Pbca, Cmca, R\bar{3}c, Pa3) (\tau_5)$	6				
$d3m$	Γ	$(Fddd, I4_1/amd) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Imma, R\bar{3}m) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	X	$(Pmna, P4_21m, P4_322, P4_332) (\tau_3)$	6				
$d3c$	Γ	$(Fddd, I4_1/acd) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Ibca, R\bar{3}c) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	X	$(Pcca, P4_21c, P4_322, Pn3, P4_332) (\tau_3)$	6				
$m3m$	Γ	$(Immm, I4/mmm) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Fmmm, R\bar{3}m) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II
	N	$(P\bar{1}, Pmmm, P4/mmm, R\bar{3}m, Im3m) (\tau_1)$	6				
		$(P\bar{1}, Pmna, P4_2/nm, R\bar{3}c, Ia3d) (\tau_2)$	6				
$a3d$	Γ	$(Ibca, I4_1/acd) (\tau_3)$	2	1	C_{3v}	d_5	I, II
		$(Fddd, R\bar{3}c) (\tau_4)$	3	1	Td	e_2	I, II

Tableau I.7

III. Comparaison avec les données expérimentales

Sur le tableau I.8 nous avons réunis le petit nombre d'exemples connus de transitions isomorphes. Par suite de l'absence de changement de symétrie qui les caractérise, ces transitions peuvent avoir dans leur diagramme pression-température, un point critique qui termine la ligne d'équilibre entre les deux phases isostructurales. Un tel point -semblable au point critique de la transition liquide gaz- a été effectivement observé pour certains des matériaux du tableau. Ces matériaux peuvent être subdivisés en deux groupes : un premier groupe est constitué par les substances qui possèdent une transition obtenue sous pression et caractérisée par une modification structurale accompagnant une modification des propriétés électroniques. De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour expliquer la transition de valence dans Ce, Cs, V_2O_3 dopé au chrome et dans les monochalcogénures de terres rares⁴⁻⁶. Quoiqu'il en soit la brusque discontinuité des paramètres des mailles au point de Curie indique bien que les transitions structurales sont du 1^{er} ordre. Les autres transitions contenues dans le tableau I.8 sont obtenues par variation de la température. Parmi elles les transitions dans $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ et dans son homologue deutérié sont les seuls exemples confirmés de transitions isomorphes. Un point critique n'a pas été déterminé pour ces deux composés qui possèdent une transition faiblement du 1^{er} ordre et une anomalie de chaleur spécifique très symétrique⁷. Pour les doubles propionates au strontium et au plomb un point critique a été trouvé⁸ mais des résultats divergents existent quant à la symétrie de la phase basse température⁹. Le caractère isomorphe de la transition dans la boracite nickel-iodé n'est encore qu'une interprétation¹⁰. Dans l'annexe 1 nous avons noté F_0 l'énergie libre associée aux transitions isomorphes. Le terme linéaire qu'elle contient n'a pas été pris en compte dans les modèles phénoménologiques proposés pour ce type de transitions¹¹⁻¹².

Les autres transitions de phases qui possèdent un changement de symétrie qui peut être relié à une RI ne vérifiant pas le critère de Landau ont été réunies dans le tableau I.9. En accord avec les résultats théoriques, la plupart de ces transitions correspondent à une représentation du centre de la zone de Brillouin. D'autre part elles possèdent pour une très large majorité un caractère discontinu. Trois composés ne semblent pas toutefois confirmer cette prédiction théorique. Ainsi dans la Proustite Ag_3AsS_3 un point tricritique a été trouvé¹³ ce qui implique une absence

Substances	or Pc (kbar)	Tc (°C)	Order	Symmetry change	Curie critical point observed at T _{cr} = , P _{cr} =	
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		-56	(1)	}	-	
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$		-40	(1)		$\text{C}_{2h}^5 \rightarrow \text{C}_{2h}^5$	-
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2$		170	1			-
$\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$		-169	1	}	-35° C ; 3,35 kbar	
$\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$		-88	1		$\text{C}_4^{2-4} \rightarrow \text{C}_4^{2-4}$	-41° C ; 1,73 kbar
$(1-x)\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$		-80 (10kbar)	1	$\text{D}_{3d}^6 \rightarrow \text{D}_{3d}^6$	117° C ; 12,5 kbar (x=0,0375)	
$\text{B}_3\text{O}_7\text{I}_{13}$		-153	-	$\text{Td}^5 \rightarrow \text{Td}^5$	-	
	8 kbar		1	}	247° C ; 17,5 kbar	
	42,2 kbar		1			-
S	6,5 kbar		1		$\text{O}_H^5 \rightarrow \text{O}_H^5$	670° C ; 6,8 kbar
O	300 kbar		1			-
$(1-x)\text{Gd}_x$		-	1		x = 0,27 ; -183° C	

Tableau I.8



Substances	Tc (°C)	Order	Symmetry change	Unit-cell multiplication	O.P dim	BZ point (I.R)	Free Energy typ
Ag_3AsS_3	-245	(1)	$C_{3v}^6 \rightarrow (C_1^1 \text{ or } C_s^4)$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
NaN_3	20	2	$D_{3d}^5 \rightarrow C_{2h}^3$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	-63	1	$D_{3d}^6 \rightarrow C_{2h}^6$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
YMnO_3	1000	-	$D_{6h}^4 \rightarrow D_{6h}^3$	3	2	$K(\tau_1)$	F_1
Mg_3Cd	150	1	$D_{6h}^4 \rightarrow D_{6h}^4$	4	3	$M(\tau_1)$	F_3
Ti_3Al	1150	1					
$\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	-73	1	$T^4 \rightarrow D_2^4$	1	2	$\Gamma(\tau_2 + \tau_3)$	F_2
NH_4CN	-	1	$O_H^1 \rightarrow D_{4h}^1$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
V_3Si	-252	2	$O_H^3 \rightarrow D_{4h}^9$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
Nb_3Sn	-230	1					
KCN	-103	1	$O_H^5 \rightarrow D_{2h}^{25}$	1	3	$\Gamma(\tau_4)$	F_3
NaCN	15	1					
InTl	47	1	$O_H^5 \rightarrow D_{4h}^{17}$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
KNO_2	-	1	$O_H^5 \rightarrow D_{3d}^5$	1	3	$\Gamma(\tau_4)$	F_3
EuO	400 k bar	1	$O_H^5 \rightarrow O_H^1$	4	3	$X(\tau_1)$	F_3
SmTe	110 k bar	1					
Cu_3AuI	394	1					
$\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$	$x \sim 0,50$	1					
CrN	0	1	$O_H^5 \rightarrow D_{2h}^{16}$	2	6	$X(\tau_5)$	F_4
NiCr_2O_4	1	1	$O_H^7 \rightarrow D_{4h}^{19}$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1
$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{GeO}_{12}$	-	1	$O_H^{10} \rightarrow D_{4h}^{20}$	1	2	$\Gamma(\tau_3)$	F_1

Tableau I.9



d'invariant cubique, mais d'autres résultats expérimentaux montrent que le changement de symétrie rhomboédrique-triclinique rapporté pour ce matériau se produirait en fait en plusieurs étapes¹⁴. Pour NaN_3 le caractère continu indiqué pour sa transition à 20° C nécessite d'autres confirmations expérimentales¹⁵. A l'inverse V_3Si a été l'objet de nombreuses études d'une grande précision qui ont confirmé le caractère continu de sa transition à basse température (21 K). Depuis la proposition d'Anderson et Blount¹⁶ d'introduire un paramètre d'ordre "caché, un certain nombre d'interprétations ont été proposées qui peuvent préserver la validité du critère de Landau. Citons les trois interprétations suivantes : i) Bien que la phase basse-température de V_3Si soit sans conteste quadratique, le groupe D_{4h}^9 a été attribué à cette phase par analogie avec la phase basse température d'un autre composé A-15, Nb_3Sn , dont la transition est connue pour être faiblement du 1^{er} ordre¹⁷. D'autres groupes spatiaux quadratiques pourraient cependant décrire la phase basse température de V_3Si qui, à la différence de D_{4h}^9 , n'impliqueraient pas une violation du critère de Landau, ce sont¹⁸ D_4^5 , D_{2d}^2 , D_{2d}^5 ou C_{4h}^2 .

ii) La transition dans V_3Si se produit en un point de Landau. Cette hypothèse faite par Achar et Barsch¹⁹ est théoriquement possible puisque l'énergie libre F_1 associée à la transition ne possède qu'un seul invariant cubique. Toutefois cette hypothèse suppose qu'une légère variation de la pression modifierait l'ordre de la transition dans V_3Si . Ceci n'a pas encore été confirmé expérimentalement.

iii) La transition se produit au voisinage d'un point critique où quatre phases se rejoignent. Cette suggestion de Sakhnenko et Talanov²⁰ doit également être confirmée expérimentalement.

Si, cependant les hypothèses précédentes se trouvent toutes infirmées, V_3Si serait un exemple contredisant la validité du critère de Landau. Il serait alors nécessaire de prendre en compte les arguments avancés par Alexander²¹ et plus récemment par Korzhenevskii et Shal'ev²² qui ont montré que lorsque des fluctuations importantes se produisent, si le terme cubique est faible. Une transition dont l'énergie libre possède un terme cubique pourrait être néanmoins du second ordre. A l'exception du cas de V_3Si qui reste à trancher les résultats de notre étude montrent cependant que la non-vérification au critère de Landau peut être prise comme une excellente condition suffisante pour qu'une transition soit du 1^{er} ordre.

References :

1. L. Landau et E. Lifshitz, Physique statistique, Editions Mir, Moscou 1967.
2. G.Ya.Lyubarskii, the application of group theory in physics, Pergamon Press (1960)
3. P. Toledano, Thèse de Doctorat (Université de Picardie) 1979
4. I.M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP 11, 1130 (1960)
5. V.L. Pokrovskii et G.V. Uimin, Sov. Phys. JETP 28, 814 (1969)
6. M. Barma, T.A. Kaplan et S.D. Mahauti, Phys. Letters, 57 A, 168 (1976)
7. T. Matsuo, M. Tatsumi, H. Suga et S. Seki, Sol.State Comm. 13,1829 (1973)
8. K. Gesi et K. Ozawa, J. Phys. Soc. Japan 39, 1026 (1975)
9. T. Hosokawa, J. Kobayashi, Y. Vesu et H. Miyazaki, Ferroelectrics 20, 201 (1978)
10. J. Holakovsky et F. Smutny, J. Phys. C11, L 611 (1978)
11. V. Dvorak et Y. Ishibashi, J.Phys.Soc. Japan 41, 548 (1976)
12. Yu.M. Gufan et E.S. Larin, Sov. Phys. Dokladay 23, 754 (1978)
13. A.V. Bondar, A.Ya.Gordon et S.V. Mal'tsev, Preprint n°21 de l'Institut de Physique, Académie des Sciences d'Ukraine, Kiev (1978)
14. G.A. Smolenskii, I.O. Sinii, E.G. Kuz'minov et A.A. Gidovikov, Sov Phys. Solid State 21, 1343 (1979)
15. G.J. Simonis et C.E. Hathaway, Phys. Rev. B10, 4419 (1974)
16. P.W. Anderson et E.I. Blount, Phys. Rev. Letters 14, 217 (1965)
17. G. Shirane et J.D. Axe, Phys. Rev. B4 , 2957 (1971)
18. J.C. Toledano et P. Toledano, Phys. Rev. B21, 1139 (1980)
19. B.N.N. Achar et G.R. Barsch, Phys. Rev. B19, 3761 (1979)
20. V.P. Sakhnenko et V.M. Talanov, Sov. Phys. Solid state 21, 1401 (1979)
21. S. Alexander, Solid state comm. 14, 1069 (1974)
22. A.L. Korzhenevskii et B.N. Shalaev, Sov. Phys. Solid state 21, 1311 (1979)

C H A P I T R E II

TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE INDUITES PAR UNE REPRESENTATION IRREDUCTIBLE QUI NE VERIFIE PAS LE CRITERE DE LIFSHITZ

I. Le critère de Lifshitz

Dans la théorie de Landau des transitions du 2e ordre¹, le coefficient A de l'invariant quadratique du paramètre d'ordre, ne dépend que de la variable extérieure, la température T par exemple, et non du vecteur d'onde \vec{k} . \vec{k} possède en effet une valeur fixée qui correspond soit au centre, soit à un point de haute symétrie de la surface de la zone de Brillouin de la phase la plus symétrique. Parmi les coefficients associés aux différentes RI du groupe spatial de cette dernière phase, le coefficient A est celui qui s'annule le premier à la température de Curie T_c , alors que les coefficients associés aux représentations inactives demeurent strictement positifs¹.

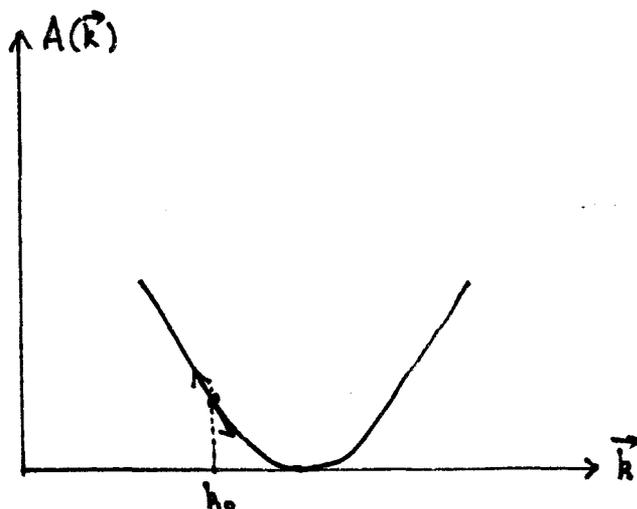
La constance du vecteur \vec{k} assure la stricte périodicité de translation² de la phase stable en dessous de T_c . Si, cependant on fait l'hypothèse que cette phase est inhomogène (incommensurable) et donc non strictement périodique, il faut également tenir compte de la variation de \vec{k} avec la température. La valeur de \vec{k} qui correspond à l'apparition de la phase (inhomogène) basse-température est celle, appelons-la \vec{k}_1 , qui minimise $A(\vec{k})$ en $T = T_c$. Cependant \vec{k}_1 ne correspond à un minimum de l'énergie libre F qu'au voisinage de T_c . Lorsque la température est abaissée, d'autres valeurs $\vec{k}_2, \vec{k}_3, \dots$ seront associées aux minima successifs de F et détermineront les valeurs d'équilibre successives du paramètre d'ordre de la phase inhomogène. Ainsi, à chaque \vec{k}_i correspond un ensemble de composantes n_i^j du paramètre d'ordre, dont les propriétés de symétrie déterminent les formes successives F_j de l'énergie libre du cristal inhomogène. La théorie phénoménologique développée par Dzialoshinskii³ et plus tard par Levanyuk et Sannikov⁴ pour décrire les phases incommensurables consiste à choisir parmi les \vec{k}_i , un vecteur particulier \vec{k}_0 qui correspond à l'énergie libre F la plus symétrique. En général \vec{k}_0 est associée au point d'ancrage (lock-in) du vecteur d'onde qui accompagne l'apparition d'une phase strictement périodique, stable au-dessous de la phase incommensurable. Mais comme \vec{k}_0 ne détermine pas un minimum de $A(\vec{k})$ dans tout l'intervalle de température dans lequel la phase inhomogène est stable,

Le paramètre d'ordre réel apparaît donc comme une fonction lentement modulée des η_0^J qui sont les composantes du paramètre d'ordre pour $\vec{k} = \vec{k}_0$.

L'avantage de la description phénoménologique précédente est que, pour n'importe quelle température et valeur de \vec{k} , une seule énergie libre est utilisée pour décrire l'ensemble de la phase inhomogène. Comme le vecteur \vec{k} varie en général peu dans cette phase, on peut faire un développement limité de $A(\vec{k})$ au voisinage de la valeur référence \vec{k}_0 :

$$A(\vec{k}) = A_0(T) + \left(\frac{\partial A}{\partial \vec{k}}\right)_{k_0} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial k^2}\right)_{k=k_0} \cdot (k-k_0)^2 + \dots$$

L'existence d'un terme linéaire dans le développement limité de $A(\vec{k})$ au voisinage de \vec{k}_0 traduit l'existence d'une tangente oblique en \vec{k}_0 (Fig. 1) et le fait que \vec{k}_0 ne détermine pas le minimum de $A(\vec{k})$.



L'existence d'un terme linéaire $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ dans l'espace réciproque correspond, dans l'espace réel, à l'existence de gradients du paramètre d'ordre dans l'énergie libre. La prise en compte de ces gradients qui expriment l'inhomogénéité du paramètre d'ordre oblige à utiliser une densité d'énergie libre. L'énergie libre totale du cristal F s'écrit donc comme la somme sur le volume V du cristal d'une densité locale f qui dépend non seulement des composantes du paramètre d'ordre $\eta_0^J(x_j)$ mais également des dérivées du paramètre d'ordre $\frac{\partial \eta_0^J}{\partial x_j}$ par rapport aux coordonnées spatiales :

$$F = \int_V f \left(\eta_i, \frac{\partial \eta_i}{\partial x_j} \right) dv$$

Les états stables du cristal sont donnés par les minima de F. Si l'on tient compte que l'intégration sur tout le volume du cristal d'expressions symétriques de la forme :

$$\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x} + \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \quad \text{ou} \quad \sum_i \frac{\partial \eta_i}{\partial x}$$

fournit des constantes que l'on peut négliger dans l'expression des conditions de minimas (elles concernent des effets de surface), il apparaît donc que seuls jouent un rôle déterminant dans la description de l'inhomogénéité cristalline, les termes antisymétriques de la forme :

$$\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \quad (1)$$

L'existence d'invariants antisymétriques du type (1) dans f (invariants de Lifshitz) est donc une condition nécessaire pour qu'apparaisse une phase inhomogène dans un cristal. Réciproquement l'absence de termes du type (1) est une condition nécessaire pour qu'une transition du 2e ordre se produise vers une phase homogène. Cette condition d'homogénéité introduite par Lifshitz en 1942² s'exprime dans le langage de la théorie des groupes par le fait que le carré antisymétrisé de la RI qui induit la transition de phases n'intersecte pas la représentation vectorielle du groupe ponctuel de la phase la plus symétrique :

$$\{\tau\}^2 \cap \vec{v} = \emptyset \quad (2)$$

Toutefois, si la condition (2) n'est pas satisfaite une phase inhomogène n'apparaîtra pas nécessairement. Une condition suffisante d'apparition de la phase inhomogène est que la contribution à l'énergie libre des invariants de Lifshitz prédomine sur la partie anisotrope de cette énergie (anisotrope dans l'espace support de la représentation) qui favorise une structure strictement périodique⁴. Pour de faibles valeurs du paramètre d'ordre, c'est à dire pour des transitions du 2e ordre ou faiblement du 1er ordre, cette condition suffisante sera généralement satisfaite. En effet, les invariants de Lifshitz sont proportionnels au carré du paramètre d'ordre alors que la partie anisotrope de l'énergie libre est en général au moins de degré 3 ou 4 en η_i .

Si, par contre, le paramètre d'ordre prend des valeurs importantes à $T = T_c$, c'est-à-dire pour des transitions fortement du 1er ordre, alors, la structure inhomogène n'apparaît pas et le cristal subit une transition du 1er ordre

directement vers une phase strictement périodique.

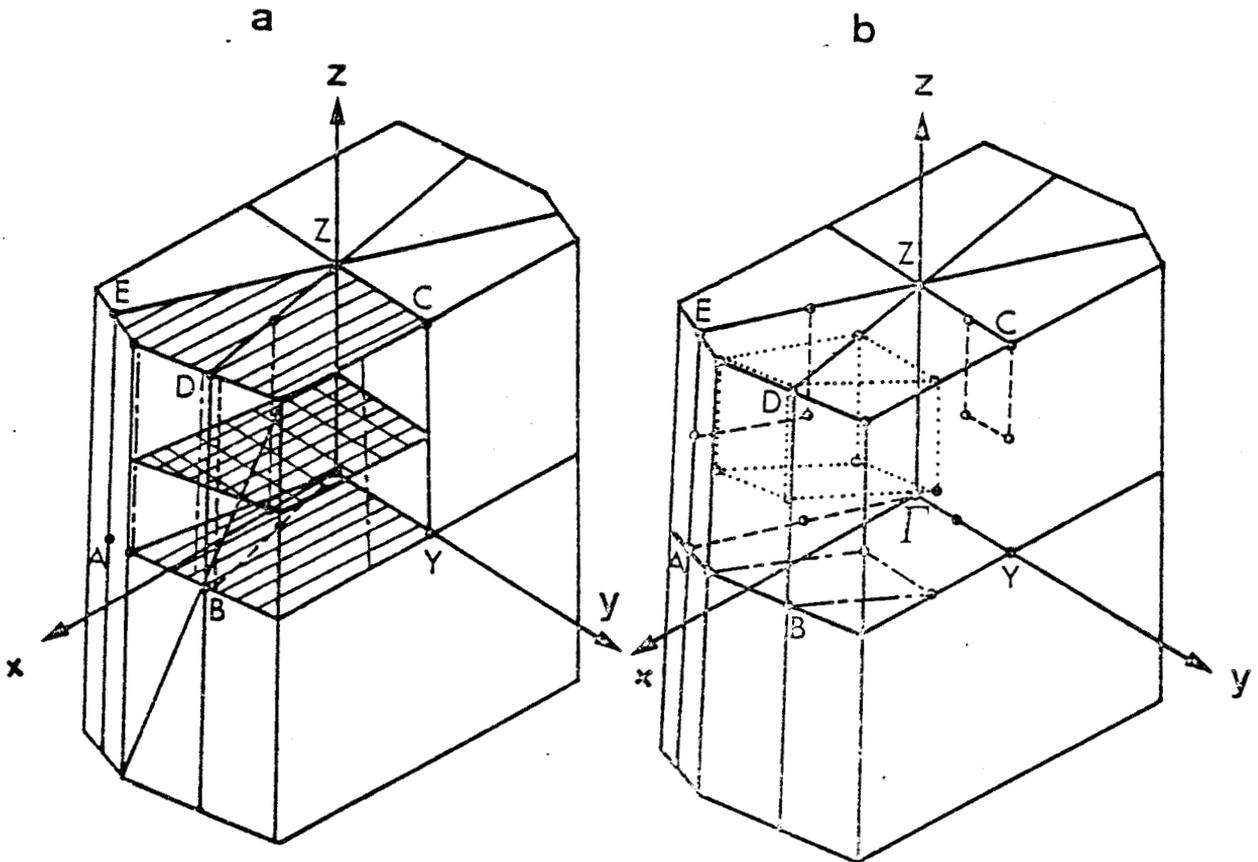
Pour des transitions entre phases strictement périodiques, la non-vérification du critère de Lifshitz est donc une condition suffisante pour qu'une transition soit du 1^{er} ordre. C'est cet aspect du critère de Lifshitz que nous avons voulu vérifier dans cette thèse sans oublier toutefois l'autre signification de ce critère qui est de prévoir l'apparition de phases inhomogènes pour les transitions du 2^e ordre ou faiblement du 1^{er} ordre.

II. Résultats

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats d'une étude systématique des RI ne vérifiant pas le critère de Lifshitz. Au préalable, il nous faut justifier la règle de sélection qui nous a conduit à limiter à un peu plus d'un millier le nombre de représentations à examiner, parmi l'infinité de représentations qui violent la condition de Lifshitz.

Dans l'extension de la théorie de Landau présentée ci-dessus⁴ et adaptée à la description de phases inhomogènes, l'existence d'un point d'ancrage du vecteur d'onde \vec{k} est justifiée par la prédominance, à partir de ce point, de l'énergie associée aux termes anisotropes figurant dans la densité d'énergie libre, sur celle correspondant aux invariants de Lifshitz. Parmi les points de la zone de Brillouin, les points d'ancrage pourront donc être distingués en ce qu'ils correspondent à l'apparition de termes anisotropes additionnels de degré peu élevés, susceptibles de fournir l'énergie nécessaire à l'apparition de la phase strictement périodique stable à basse température. La sélection des points d'ancrage revient donc à la détermination des points de la zone de Brillouin pouvant correspondre à l'apparition de termes anisotropes de degré 3, 4, 5, 6, ... Pour les matériaux actuellement connus pour lesquels un point d'ancrage a été observé, ce degré est en général 3(TaSe_2), 4(NH_4BeF_4), 6(K_2SeO_4), 7, 9($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ou 12(Na_2CO_3). Comme ces termes doivent être invariants par les translations primitives de la phase homogène basse-température il suffit donc, pour un degré donné, si l'on veut déterminer tous les vecteurs d'ancrage possibles, de trouver les vecteurs associés aux termes anisotropes du degré choisi, invariants par les translations primitives précédentes. Il est clair que le nombre de points d'ancrage possibles sera d'autant plus réduit que le degré des termes anisotropes sera plus bas. D'autre part, ce nombre sera également réduit par la condition que les termes anisotropes devront être également invariants par les opérations de symétrie du groupe spatial de la phase basse-température, autres que les translations.

Les "cartes" de points d'ancrage ont été établies systématiquement pour les quatorze zones de Brillouin, pour des termes anisotropes de degré 3, 4 et 6⁵. A titre d'exemple nous reproduisons ci-dessous les "cartes d'ancrage" dans la zone de Brillouin monoclinique P, pour des termes anisotropes de degré 4. Sur la figure 2a nous pouvons constater que pour des termes du types $\eta_i^2 \eta_j^2$ et $\eta_i^2 \eta_j \eta_k$ des lignes et des surfaces de lock-in apparaissent, alors que la figure 2b montre que des invariants de la forme $\eta_i^4 + \eta_j^4$ ne peuvent apparaître qu'en des points particuliers.



Parmi les points, lignes et surfaces d'ancrage obtenus dans la ref.5 il apparaît que les points d'ancrage de haute symétrie de la surface de la zone de Brillouin et le centre jouent un rôle particulier. Dans la plupart des cas, en effet, le changement de symétrie qu'ils déterminent reste valable pour les autres points d'ancrage intérieurs à la zone de Brillouin, au changement de symétrie de translation près. En d'autres termes, à la symétrie de translation près ils fournissent la totalité des données nécessaires (modification de symétrie ponctuelle, forme des invariants de Lifshitz, forme de l'énergie libre...) pour la description des phases inhomogènes et homogènes induites à partir d'une RI donnée. Nous nous sommes donc bornés dans cette étude à considérer l'ensemble des RI correspondant à des points d'ancrage de haute symétrie de la surface des zones de Brillouin et du centre. Ces RI qui violent la condition de Lifshitz avaient été déterminées dans le Ref. 6. Leur nombre est un peu supérieur à un millier pour les RI éliminées par le seul critère de Lifshitz et de près d'une centaine pour les RI éliminées simultanément par les critères de Lifshitz et de Landau. Les résultats correspondants sont respectivement présentés dans les tableaux II.1 à II.24 et III.1 à III.4 de ce chapitre. Ces tableaux fournissent les données suivantes :

- groupe spatial de la phase commensurable basse-température (colonne 3) avec la multiplication de la maille élémentaire associée (col. 5)
- dimension du paramètre d'ordre et orbites stables (col. 4 et 6)
- forme de l'énergie libre "homogène" (col. 7) en référence à l'annexe 1 et type d'invariants de Lifshitz (colonne 8) en références à l'annexe 3

Remarquons que comme nous nous bornons dans cette thèse à ne considérer que le cas des transitions du 1^{er} ordre se produisant directement entre 2 phases strictement périodiques, la donnée des invariants de Lifshitz est superflue puisqu'elle n'intervient pas dans la discussion de l'énergie libre. Nous avons cependant tenu à la faire figurer car elle constitue une information précieuse pour la description des phases incommensurables^{7,8}. La forme explicite des invariants de Lifshitz est donnée dans l'annexe 3.

Effectuons un bilan des résultats théoriques contenus dans les tableaux II.1 à II.24 et III.1 à III.4

1. Plus de mille RI violant le critère de Lifshitz sont analysées dans les tableaux II, qui correspondent à 191 groupes spatiaux répartis dans l'ensemble des systèmes cristallins à l'exception du système triclinique. Ces représentations correspondent à 52 points de la surface de la zone de Brillouin

et aux centres des zones de Brillouin associés aux classes cristallines 4, 422, 6, 622 et 432. Les paramètres d'ordre qu'elles engendrent ont une dimension égale à 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16 et 24 et sont associés à 61 énergies libres distinctes (voir annexe 1) : 9 relatives à un paramètre d'ordre à 2 composantes, 3 à 3 composantes, 29 à 4 composantes, 5 à 6 composantes, 10 à 8 composantes, 2 à 12 et à 16 composantes, enfin 1 énergie libre à 24 composantes. L'importance et la complexité de ces résultats démontrent d'une part que le critère de Lifshitz joue un rôle sélectif essentiel dans la théorie de Landau, et correspondent d'autre part à une richesse théorique qui dépasse celle rencontrée dans le cas des représentations actives^{6,9,10,11}. La variété de ces résultats nous impose de faire une analyse détaillée des résultats par système cristallin.

2. Le système monoclinique révèle une situation théorique unique, avec un paramètre d'ordre bidimensionnel qui engendre l'énergie libre notée b (image C_{4v}). Dans le système orthorhombique la quasi totalité des cas correspondent à un paramètre d'ordre de dimension 2 et 4 avec deux énergies libres bidimensionnelles et 3 énergies libres à 4 dimensions. Une exception est constituée par la représentation à 8 dimensions du point R au groupe $Ibca$ qui est associée au potentiel k_3 possédant 9 invariants de Lifshitz. La situation dans le système quadratique est similaire mais plus variée puisque l'on compte 4 énergies libres à 2 composantes, 19 à 4 composantes et 4 à 8 composantes (point R du réseau P et points N et A du réseau I). Dans les systèmes rhomboédrique et hexagonal, en plus de paramètres d'ordre à 2 composantes (8), 4 (17) et 8 (3) on voit apparaître des RI à 6 dimensions. Enfin la centaine de représentations considérées dans le système cubique correspond à des cas dont l'analyse théorique est extrêmement difficile avec des paramètres d'ordre de dimension 3, 4, 6, 8, 12, 16 et 24. Remarquons que les paramètres d'ordre de dimension 12, 16 et 24 rencontrés aux points W, P et L sont typiques des représentations éliminées par le critère de Lifshitz, puisque les représentations actives possèdent des dimensions inférieures à 8.¹¹

3. Dans les tableaux III.1 à III.4, nous avons séparé le cas des RI éliminées simultanément par les critères de Landau et de Lifshitz. Elles correspondent aux centres des zones de Brillouin des groupes spatiaux des classes 3, 32, 6, 622, 23 et 432, et à seulement trois points de haute symétrie de la surface : K (rhomboédrique, hexagonal), M (cubique P) et X (cubique F). 10 énergies libres sont engendrées associées à des paramètres d'ordre de dimension 2, 3, 4, 6 et 12. Ces potentiels contiennent donc simultanément des invariants cubiques et des invariants de Lifshitz.

groupe spatial de phase prototype	Points de la zone de Brillouin	Groupe spatial de la phase commensurable basse temperature	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Orbites stables	Energie libre	Invariants de Lifshitz
2_1	ZEDC	$P1(\tau_1 + \tau_2)$	2	2	(I, II)	b	L_{1z}
b	ABED	$P1(\tau_1 + \tau_2)$	2	2	(I, II)	b	L_{1u}
b	BYC	$P1(\tau_1)$	2	2	(I, II)	b	L_{1u}
$2_1/m$	Z	$(Pm, P\bar{1})(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	EDC	$(Bm, P\bar{1})(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
$2/b$	BY	$(P\bar{1}, P2)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1u}
	DC	$(P\bar{1}, B2)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1u}
$2_1/b$	BY	$(P\bar{1}, P2_1)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	Z	$(P\bar{1}, Pm)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1u}
	E	$(P\bar{1}, Bb)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1u}
$2/b$	BYC	$(P\bar{1}, B2)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1u}
222_1	Z	$(P2_y, P2_x)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1y}
	R	$(B2_y, B2_x)(\tau_1)$					
	U	$(P2_y, B2_x)(\tau_1)$					
	T	$(B2_y, P2_x)(\tau_1)$					
$2_1 2_1 2$	X	$(P2_z, P2_{1y})(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(P2_z, P2_{1x})(\tau_1)$					L_{1y}
	U	$(B2_z, P2_{1y})(\tau_1)$					L_{1x}
	T	$(B2_z, P2_{1x})(\tau_1)$					L_{1y}
$2_1 2_1 2_1$	Z	$(P2_{1y}, P2_{1x})(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	X	$(P2_{1y}, P2_{1z})(\tau_1)$					L_{1x}
	Y	$(P2_{1z}, P2_{1x})(\tau_1)$					L_{1y}
222_1	ZT	$(B2_x, B2_y)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	R	$(P_1, B2_x)(\tau_1 + \tau_1^*, \tau_2 + \tau_2^*)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2z}
$2_1 2_1 2_1$	R	$(B2_x, B2_z)(\tau_1)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	$L_{2x-}, L_{3y+}, L_{4z-}$



Tableau II 1

Groupe spatial de la phase prototype	Points de la zone de Brillouin	Groupe spatial de la phase commensurable basse température	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Orbites stables	Energie libre	Invariants de Lifshitz
Pmc2 ₁	ZT	$Pm_x(\tau_1+\tau_2), Pb_x(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	UR	$Bm_x(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
Pcc2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	UTR	$B2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
Pma2	X	$(P2_z, Pm_x)(\tau_1)$					
	S	$(P2_z, Bm_x)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	UR	$(B2_z, Bm_x)(\tau_1)$					
Pca2 ₁	Z	$Pb_y(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$			I	c	L_{1z}
	T	$Bb_y(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2	2			
	UR	$(B2_z, Bb_x)(\tau_1)$					
	XS	$(P2_{1z}, Bb_x)(\tau_1)$			I, II	b	L_{1x}
Pnc2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	U	$B2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
	Y	$(P2_z, Pb_y)(\tau_1)$					L_{1y}
	T	$(Pb_x, B2_z)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	S	$(P2_z, Bb_y)(\tau_1)$					L_{1y}
	R	$(Bb_x, B2_z)(\tau_1)$					L_{1x}
Pmn2 ₁	ZT	$Pm_x(\tau_1+\tau_2), Pb_x(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	X	$(P2_{1z}, Pm_x)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	S	$(P2_{1z}, Bm_x)(\tau_1)$					
Pba2	R	$B2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	S	$P2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
	Y	$(P2_z, Pb_y)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1y}
	T	$(B2_z, Bb_y)(\tau_1)$					
	X	$(P2_z, Pb_x)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	U	$(B2_z, Pb_x)(\tau_1)$					
Pna2 ₁	Z	$Pb_y(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	R	$Bb_x(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
	S	$P2_{1z}(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
	X	$(P2_{1z}, Pb_x)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(P2_{1z}, Pb_y)(\tau_1)$					L_{1y}
	U	$P1(\tau_1)$	4	2	I	f_{13}	$L_{2z}+L_{3z}^-$, $L_{3x}+L_{4z}^+$, L_{4y}^-



Tableau II 2

Groupe spatial de la phase rototype	Points de la zone de Brillouin	Groupe spatial de la phase commensurable basse température	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Orbites stables	Energie libre	Invariant de Lifshitz
Pnn2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	S	$P2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
	Y	$(P2_z, Pb_y)(\tau_1)$					L_{1y}
	U	$(B2_z, Pb_y)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	
	X	$(B2_z, Pb_x)(\tau_1)$					L_{1x}
	T	$(P2_z, Pb_x)(\tau_1)$					
Cmc2 ₁	ZT	$Bm_x(\tau_1+\tau_2), Bb_x(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	R	$(P1, Bm_x)(\tau_1+\tau_1, \tau_2+\tau_2)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2z}^+
Ccc2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	T	$B2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$					
Abm2	RS	$(P1, B2_y)(\tau_1+\tau_1, \tau_2+\tau_2)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2y}^+, L_{2x}^-
Ama2	Z	$(Pm_z, B2_x)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	T	$(Bm_z, B2_x)(\tau_1)$					
Aba2	RS	$(P1, B2_y)(\tau_1+\tau_1, \tau_2+\tau_2)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2y}^+, L_{2x}^-
Fdd2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	I	c	L_{1z}
	XT	$(Pb_x, B2_z)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(Pb_y, B2_z)(\tau_1)$	2	2	I, II	b	L_{1y}
Iba2	UT	$(P1, B2_z)(\tau_1, \tau_2)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2z}^+, L_{2x}^-
	R	$B2_z(\tau_1, \tau_2)$	4	4	I	f_{13}	L_{2z}^+, L_{3z}^- L_{4z}^+
Ima2	U	$(P1, B2_z)(\tau_1, \tau_2)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2z}^+, L_{2x}^-
	R	$(B2_z, Bb_x)(\tau_1, \tau_2)$	4	2, 4	I, II	f_{12}	L_{2z}^+, L_{3x}^- L_{4x}^+

Tableau II 3



Groupe spatial de la phase prototype Points de la zone de Brillouin Groupe spatial de la phase commensurable basse température Dim. du param. d'ordre Mult. de la maille élém. Orbites stables Energie libre Invariants de Lifshitz

Pnmm	X	$(P2_{x/b}, P222)(\tau_1),$ $(P2_{1x/b}, P222_{1x})(\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(P2_{y/b}, P222)(\tau_1),$ $(P2_{1y/b}, P222_{1y})(\tau_2)$					L_{1y}
	Z	$(P2_{z/b}, P222)(\tau_1),$ $(P2_{1z/b}, P222_{1z})(\tau_2)$					L_{1z}
	T	$(C222_x, P2_{x/b})(\tau_1, \tau_2)$					L_{1x}
	U	$(C222_y, P2_{y/b})(\tau_1, \tau_2)$					L_{1y}
	S	$(C222_z, P2_{z/b})(\tau_1, \tau_2)$					L_{1z}
Pccm	Z	$(P2_{z/m}, P222)(\tau_1),$ $(P2_{1z}, P222_{1z})(\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	T	$(B2_{z/m}, C222_x)(\tau_1, \tau_2)$					
	U	$(B2_{z/m}, C222_y)(\tau_1, \tau_2)$					
	R	$(B2_{z/m}, F222)(\tau_1, \tau_2)$					
Pban	X	$(P2_{x/b}, P222)(\tau_1),$ $(P2_{1x/b}, P222_{1x})(\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(P2_{y/b}, P222)(\tau_1),$ $(P2_{1y/b}, P222_{1y})(\tau_2)$					L_{1y}
	U	$(B2_{x/b}, C222_y)(\tau_1, \tau_2)$					L_{1x}
	T	$(B2_{y/b}, C222_x)(\tau_1, \tau_2)$					L_{1y}
	S	$(C222, P2_{z/b})(\tau_1, \tau_2)$					L_{1z}
	R	$(F222, B2_{z/b})(\tau_1, \tau_2)$					L_{1z}
Pmma	X	$(P2_{y/m}, Pmm2)(\tau_1),$ $(P2_{y/b}, Pma2_y)(\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1z}
	U	$(P2_{y/m}, Amm2)(\tau_1),$ $(P2_{y/b}, Abm2_y)(\tau_2)$					
	S	$(B2_{y/m}, Cmm2_y)(\tau_1, \tau_2)$					
	R	$(B2_{y/m}, Fmm2_z)(\tau_1, \tau_2)$					
Pnna	X	$(P2_{x/b}, P222_{1z})(\tau_1),$ $(P2_{1x/b}, P2_{1z}, P2_{1z}, P2_{1z})(\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(P2_{x/b}, Pn2_y)(\tau_1),$ $(P2_{x/b}, Pnn2_y)(\tau_2)$					L_{1z}
	Z	$(P2_{y/b}, P222_{1z})(\tau_1),$ $(P2_{1y/b}, P2_{1z}, P2_{1z}, P2_{1z})(\tau_2)$					L_{1y}
	R	$(B2_{y/b}, Fdd2_x)(\tau_1, \tau_2)$					L_{1z}
	S	$(C222_1, P2_{1z/b})(\tau_1, \tau_2)$					L_{1z}
	U	$(B2_x, P\bar{1})(\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$					f_{12}
Pmma	X	$(P2_{x/m}, P222_{1y})(\tau_1),$ $(P2_{1x/m}, P2_{1z}, P2_{1z}, P2_{1z})(\tau_2)$	2	2	I, II		L_{1x}
	Z	$(P2_{x/m}, Pma2_y)(\tau_1),$ $(P2_{x/b}, Pba2_y)(\tau_2)$					L_{1z}
	T	$(P2_{x/m}, Ama2_y)(\tau_1),$ $(P2_{x/b}, Aba2_y)(\tau_2)$					L_{1z}
	S	$(B2_{x/m}, C222)(\tau_1, \tau_2)$					L_{1x}



Tableau II.4

groupe spatial de phase prototype	Points de la zone de Brillouin	Groupe spatial de la phase basse température commensurable	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Orbitales stables	Energie libre	Invariants de Lifshitz
'cca	X	(P2 _{y/b} , Pcc2 _z)(τ ₁), (P2 _{y/b} , Pnc2 _z)(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1z}
	Z	(P2 _{/b} , P222 _{1x}), (P2 _{1z/b} , P2 _{11y})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
	T	(B2 _{y/b} , C222 _{1x})(τ ₁ , τ ₂)					L _{1y}
	S	(B2 _{y/b} , CCC2 _z)(τ ₁ , τ ₂)					L _{1z}
	U	(P2 _x , P1)(τ ₁ + τ ₁ , τ ₂ + τ ₂)					L _{2x} -, L _{3y} +, L _{3z} -, L _{4z} +
							L _{1x}
'bam	X	(P2 _{z/m} , Pmc2 _{1y})(τ ₁), (P2 _{z/b} , Pca2 _{1y})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
	Y	(P2 _{z/m} , Pmc2 _{1x})(τ ₁), (P2 _{z/b} , Pca2 _{1x})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
	T	(B2 _{z/m} , Cmc2 _{1x})(τ ₁ , τ ₂)					L _{1y}
	U	(B2 _{z/m} , Cmc2 _{1y})(τ ₁ , τ ₂)					L _{1y}
	X	(Pcc2 _z , P2 _{1y})(τ ₁), (Pnc2 _z , P2 _{1y/b})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1x}
	Y	(Pcc2 _z , P2 _{1x/b})(τ ₁), (Pnc2 _z , P2 _{1x/b})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
'ccn	Z	(P2 _{z/b} , P2 ₁₂₁₂)(τ ₁) (P2 _{1z/b} , P2 ₁₂₁₂)(τ ₂)	4	2	I, II	f ₁₂	L _{1z}
	T	(P2 _{1x} , P1)(τ ₁ + τ ₁ , τ ₂ + τ ₂)					L _{3x} -, L _{4x} +, L _{2y} -, L _{3z} +
	U	(P2 _{1y} , P1)(τ ₁ + τ ₁ , τ ₂ + τ ₂)					L _{3y} -, L _{4y} +, L _{2x} -, L _{3z} +
	Z	(P2 _{1z/m} , Pmc2 _{1y})(τ ₁), (P2 _{1z/m} , Pmm2 _{1y})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
	Y	(Pma2 _x , P2 _{1z/m})(τ ₁), (Pba2 _x , P2 _{1z/b})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
	S	(Amal _x , P2 _{1z/m})(τ ₁) (Aba2 _x , P2 _{1z/b})(τ ₂)					L _{1x}
'bcm	U	(B2 _{x/b} , Cmc2 _{1y})(τ ₁ , τ ₂)	4	2	I, II	f ₁₂	L _{3x} -, L _{4x} +, L _{4y} -
	R	(B2 _z , Bm _x)(τ ₁ + τ ₁ , τ ₂ + τ ₂)					L _{1x}
	T	(P2 _x , Bm _y)(τ ₁ + τ ₁ , τ ₂ + τ ₂)					L _{1y}
	X	(P2 _{z/m} , Pmm2 _{1y})(τ ₁), (P2 _{z/b} , Pna2 _{1y})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1x}
	Y	(P2 _{z/m} , Pmm2 _{1x})(τ ₁), (P2 _{z/b} , Pna2 _{1x})(τ ₂)	2	2	I, II	b	L _{1y}
	Z	(P2 _{z/m} , P2 ₁₂₁₂)(τ ₁), (P2 _{1z/m} , P2 ₁₂₁₂)(τ ₂)					L _{1z}
'mmm	X	(Pmm2 _z , P2 _{1y/m})(τ ₁), (Pma2 _z , P2 _{1y/b})(τ ₂)					L _{1x}
	Y	(Pmm2 _z , P2 _{1x/m})(τ ₁), (Pma2 _z , P2 _{1x/b})(τ ₂)					L _{1y}
	Z	(Pmm2 _z , P2 ₁₂₁₂)(τ ₁), (P2 _{1z/m} , P2 ₁₂₁₂)(τ ₂)					L _{1z}
	X	(Pmm2 _z , P2 _{1y/m})(τ ₁), (Pma2 _z , P2 _{1y/b})(τ ₂)					L _{1x}
	Y	(Pmm2 _z , P2 _{1x/m})(τ ₁), (Pma2 _z , P2 _{1x/b})(τ ₂)					L _{1y}
	Z	(Pmm2 _z , P2 ₁₂₁₂)(τ ₁), (P2 _{1z/m} , P2 ₁₂₁₂)(τ ₂)					L _{1z}



T	$(Amm^2_z, P2_{1x/m}) (\tau_1),$ $(Abm^2_z, P2_{1x/b}) (\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1y}
U	$(Amm^2_z, P2_{1y/m}) (\tau_1),$ $(Abm^2_z, P2_{1y/b}) (\tau_2)$					L_{1x}

Tableau II 5



Pointe de la zone Brillouin	Groupe spatial de la phase commensurable basse température	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Orbitales stables	Energie libre	Invariants de Lifshitz
cn	X	$(Pbca2_{1z}, P2_{y/b}) (\tau_1),$ $(Pna2_{1z}, P2_{y/b}) (\tau_2)$				L_{1x}
	Y	$(P2_{1z}/b, Pna2_{1x}) (\tau_1),$ $(P2_{1z}/b, Pca2_{1x}) (\tau_2)$	2	2	I, II	b L_{1y}
	Z	$(P2_{1z}/b, P2_{2,2}) (\tau_1),$ $(P2_{1z}/b, P222_1) (\tau_2)$				L_{1z}
	T	$(P2_{1x}, B2_y) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$				$L_{3x-}, L_{3z+}, L_{4x-}$
	U	$(P2_{1y}, P\bar{1}) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$	4	2	I, II	f_{12} $L_{3x-}, L_{3y+}, L_{4x+}$
	R	$(B2_z, P\bar{1}) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$				$L_{3y-}, L_{3x+}, L_{4y-}$
ca	X	$(P2_{1y}/b, Pca2_{1z}) (\tau_1),$ $(P2_{1y}/b, Pna2_{1z}) (\tau_2)$				L_{1x}
	Y	$(P2_{1z}/b, Pca2_{1x}) (\tau_1),$ $(P2_{1z}/b, Pna2_{1x}) (\tau_2)$	2	2	I, II	b L_{1y}
	Z	$(P2_{1x}/b, Pca2_{1y}) (\tau_1),$ $(P2_{1x}/b, Pna2_{1y}) (\tau_2)$				L_{1z}
	T	$(P2_{1x}, P\bar{1}) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$				$L_{3z-}, L_{4z+}, L_{3y+}$
	U	$(P2_{1y}, P\bar{1}) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$	4	2	I, II	f_{12} $L_{3x-}, L_{4x+}, L_{3z+}$
	S	$(P2_{1z}, P\bar{1}) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$				$L_{3y-}, L_{4y+}, L_{3x+}$
ma	X	$(Pna2_{1y}, P2_{1z}/b) (\tau_1),$ $(Pmn2_{1y}, P2_{1z}/m) (\tau_2)$				L_{1x}
	Y	$(Pmn2_{1z}, P2_{1x}/b) (\tau_1),$ $(Pmc2_{1z}, P2_{1x}/b) (\tau_2)$	2	2	I, II	b L_{1y}
	Z	$(P2_{1x}/b, Pna2_{1y}) (\tau_1),$ $(P2_{1x}/b, Pca2_{1y}) (\tau_2)$				L_{1z}
	S	$(P2_{1z}, P1) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$				$L_{3x-}, L_{3y+}, L_{4x+}$
	R	$(Bm_y, P1) (\tau_1 + \tau_1, \tau_2 + \tau_2)$	4	2	I, II	f_{12} L_{2x-}, L_{3y+}
cm	Z	$(Amm2_y, P2_x/m) (\tau_1),$ $(Ama2_y, P2_x/b) (\tau_2)$	2	2	I, II	b L_{1z}
	T	$(Imm2_x, B2_x/m) (\tau_1),$ $(Ima2_x, B2_x/b) (\tau_2)$				
	R	$(P\bar{1}, B2_y/b, B2_x/b, Fdd2, Fmm2) (\tau_1)$	4	4	I, II III, IV, V, VI	f_5 L_{2z-}
ca	Z	$(Abm2_x, P2_x/m) (\tau_1),$ $(Aba2_x, P2_x/b) (\tau_2)$	2	2	I, II	b L_{1z}
	T	$(Iba2_x, B2_x/b) (\tau_1),$ $(Ima2_x, B2_x/m) (\tau_2)$				
	S	$P\bar{1}, P2_{1z}, B2/m, B2/b, C222_{1x}, Cmc2_1) (\tau_1)$	4	4	I, II III, IV, V, VI	L_{2x-} L_{2y+}



ccm	Z	(P2/m, C222) (τ_1), (P2 _{1z} /m, C222 _{1z}) (τ_2)	2	2	I, II	b	L _{1z}
mma	T	(B2/m, I222) (τ_1), (B2 _z /m, I2 ₁ 2 ₂) (τ_2)	4	2	I, II	f5	L _{2x} - L _{2y} +
	R	P $\bar{1}$, B2 _z ^z , B2 _x ^x /m, F222, (τ_1) Fmm2	4	2	III, IV, V, VI		
cca	S	P $\bar{1}$, P2 _z ^z , B2 _x ^x /m, C222, (τ_1) Cmm2	4	2	I, II		
	Z	(P2/b, C222) (τ_1), (P2 _{1z} ^z /b, C222 _{1z}) (τ_2)	2	2	I, II	b	L _{1z}
cca	T	(B2/b, I2 ₂ 2 ₂) (τ_1), (B2 _z ^z /b, I2 ₁ 2 ₂) (τ_2)	4	2	I, II		
	R	B2, P $\bar{1}$ F222, Fdd2, B2 _x ^x /b, (τ_1) B2 _y ^y /b	4	2	III, IV, V, VI		
cca	S	P $\bar{1}$, P2 _z ^z , B2 _x ^x /b, C222, (τ_1) Ccc2	4	2	I, II	f5	L _{2x} - L _{2y} +

Tableau II 6



Groupe spatial de la phase prototype	Points de la zone de Brillouin	Groupe spatial de la phase commensurable basse température	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Orbites stables	Energie libre	Invariants de Lifshitz
Fddd	Z	$(P2_{z/b}, C222_z)(\tau_1),$ $(P2_{1z/b}, C222_{1z})(\tau_2)$					L_{1z}
	XT	$(P2_{x/b}, C222_x)(\tau_1),$ $(P2_{1x/b}, C222_{1x})(\tau_2)$	2	2	I, II	b	L_{1x}
	Y	$(P2_{y/b}, C222_y)(\tau_1),$ $(P2_{1y/b}, C222_{1y})(\tau_2)$					L_{1y}
Fbam	R	$(F222, B2_{z/m})(\tau_1, \tau_4)$ $(F222, B2_{z/b})(\tau_2, \tau_3)$	4	4	I, II	f_{12}	L_{3z+}, L_{3z-}
	T	$P\bar{1}, B2_x,$ $B2_{z/m}, B2_{y/b}, A222, (\tau_1)$ $CmC2_{1x}$	4	4	I, II III, IV, V, VI	f_5	L_{2y-}, L_{2z+}
	U	$P\bar{1}, B2_y,$ $B2_{z/m}, B2_{x/b}, B222, (\tau_1)$ $CmC2_{1y}$	4	4	I, II III, IV, V, VI	f_5	L_{2x-}, L_{2z+}
Fbca	T	$B2_x, P\bar{1}$ $A222_1, Ccc2_x, B2_{z/b}, (\tau_1)$ $B2_{y/b}$		2 4	I, II III, IV, V, VI		L_{2y-}, L_{2z+}
	U	$B2_y, P\bar{1}$ $B222_1, Ccc2_y, B2_{z/b}, (\tau_1)$ $B2_{x/b}$	4	4	I, II III, IV, V, VI	f_5	L_{2x-}, L_{2z+}
	S	$B2_x, P\bar{1}$ $C222_1, Ccc2_z, B2_{y/b}, (\tau_1)$ $B2_{x/b}$		2 4	I, II III, IV, V, VI		L_{2x-}, L_{2y+}
	R	$(B2_x, B2_z, P\bar{1}, B2_y) (\tau_1)$	8	4	I, II, III, IV	k_3	$L_{12}^x - L_{56}^x + L_{78}^x - L_{34}^x$ $L_{14}^x + L_{58}^x - L_{23}^x - L_{67}^x$ $L_{13}^x + L_{24}^x + L_{57}^x + L_{68}^x$ $L_{17}^y - L_{35}^y + L_{28}^y - L_{46}^y$ $L_{18}^y - L_{27}^y + L_{36}^y - L_{45}^y$ $L_{15}^y + L_{26}^y + L_{37}^y + L_{48}^y$ $L_{16}^z - L_{47}^z + L_{38}^z - L_{25}^z$ $L_{18}^z - L_{27}^z + L_{45}^z - L_{36}^z$ $L_{17}^z + L_{28}^z + L_{35}^z + L_{46}^z$
Fmma	S	$B2_z, P\bar{1}$ $Cmm2_z, C222_1, B2_{x/m}, (\tau_1)$ $B2_{y/m}$	4	4	I, II III, IV, V, VI	f_5	L_{2x-}, L_{2y+}
	R	$B2_{x/m}, B2_{x/b}$ $Fmm2, B2_{y/b}, Fdd2, (\tau_1)$ $B2_{y/m}$	4	4	I, II III, IV, V, VI	f_5	L_{2x-}, L_{3y+}

Tableau II 7



pe ial a e otype	Points de la zone de Brillouin	Groupe spatial de la phase commensu- rable basse tempé- rature	Dim. du param. d'ordre	Mult. de la maille élém.	Image de la rep.	Energie libre	Orbite stable	Invariants de Lifshitz
4	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2	1	C_4	C	I	L_{1z}
	M	$P2_z(\tau_3+\tau_4)$						
	A	$B2_z(\tau_3+\tau_4)$	2	2	C_4	C	I	L_{1z}
	Z	$P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$						
4 ₁	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2	1	C_4	C	I	L_{1z}
	M	$P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	C_4	C	I	L_{1z}
	A	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2	2	C_8	d_2	I	L_{1z}
	Z	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$						
	R	$P1(\tau_1+\tau_2)$	4	2	31.1	f_{14}	I	L_{2z+}
4 ₂	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2	1	C_4	C	I	L_{1z}
	M	$P2_z(\tau_3+\tau_4)$						
	A	$P2_z(\tau_1+\tau_2)$	2	2	C_4	C	I	L_{1z}
	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2)$						
4 ₃	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2	1	C_4	C	I	L_{1z}
	M	$P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2	2	C_4	C	I	L_{1z}
	A	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2	2	C_8	d_2	I	L_{1z}
	Z	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$						
	R	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	4	2	31.1	f_{14}	I	L_{2z+}
	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2	1	C_4	C	I	L_{1z}
	Z,M	$P2_1(\tau_3+\tau_4)$	2	2	C_4	C	I	L_{1z}
4 ₁	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2	1	C_4	C	I	L_{1z}
	Z,M	$P2(\tau_3+\tau_4)$	2	2	C_4	C	I	L_{1z}
4 _{2/m}	Z	$(P\bar{4}, P2_z/m)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I,II	L_{1z}
	A	$(I4, B2_z/m)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I,II	L_{1z}
4 _{3/n}	M	$(P2_z/b, P\bar{4})(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I,II	L_{1z}
	A	$(B2/b, I\bar{4})(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I,II	L_{1z}
	R	$(P\bar{1}, B2, I4, P\bar{1}, I4)(\tau_1)$	4	2,2,4,	52.1	f_{15}	I,II,III,	L_{12x}^- L_{34y}
	X	$(P\bar{1}, P2, P4, P\bar{1}, P4)(\tau_1)$		4,4			IV,V	L_{12y}^+ L_{34x}

Tableau II 8



Groupe spatial haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbitales stables	Invariants de Lifshitz
2/n	Z	$(P\bar{4}, P2_z/b)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	M	$(P2/b, P\bar{4})(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	R	$(B2, P\bar{1}, I\bar{4}, I4, P\bar{1})(\tau_1)$	4	2, 2, 4, 4, 4	58.01	f_4	I, II, III, IV, V	$L_{12x} - L_{34y}$
	X	$(P\bar{1}, P2, P4_2, P\bar{1}, P4_2)(\tau_1)$	4	2, 2, 4, 4, 4	52.1	f_{15}	I, II, III, IV, V	$L_{12y} + L_{34x}$
/m	A	$B2/m(\tau_3, \tau_4)$	4	4	13.1	f_{13}	I	$L_{13z} - L_{24z}$ $L_{23z} + L_{14z}$
1/a	Z, M	$(P\bar{4}, P2/b)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	X	$(P\bar{1}, B2, P\bar{1}, P\bar{1}, P4_1)(\tau_1)$	4	2, 2, 4, 4, 4	52.1	f_{15}	I, II, III, IV, V	$L_{12x} - L_{34y}$ $L_{12y} + L_{34x}$
	A	$I\bar{4}, I\bar{4}, B2/b, P\bar{1}$ τ_1, τ_2 τ_3, τ_4	4	4	59.1	f_2	I, II, III, IV, V	$L_{13x} - L_{24x} + L_{14y} + L_{23y}$ $L_{13y} - L_{24y} - L_{14x} - L_{23x}$ $L_{13x} - L_{24x} - L_{14y} - L_{23y} + L_{13y} - L_{24y} + L_{14x} + L_{23x}$
22	Γ	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	Z	$(P222_{1z}, C222_{1z})(\tau_5)$						
	A	$(F222, I2_1^2 I2_1^2 I_{xy})(\tau_5)$						
	M	$(C222, P222_{1xy})(\tau_5)$						
2_1^2	Γ	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_5)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	Z	$(P2_1^2 I2_1^2, C222_{1z})(\tau_5)$	4	2, 2, 4, 4, 4	58.01	f_4	I, II, III, IV, V	$L_{34x} - L_{34y}$
	R	$(B2_z, P2_{1x}, I4, F222_{xy}, B2_{xy})(\tau_1)$						
	X	$(P2_z, P2_{1x}, P4, C222, P2_{xy})(\tau_1)$						
1^2 2	Γ	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	Z	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$						
	A	$(B2_x, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$						
	M	$(C222_1, P2_1^2 I2_1^2_{xy})(\tau_5)$						
	R	$(P2_y, B2_x, B2_x, B2_{xy})(\tau_1)$						
1^2 1^2	Γ	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_5)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L_{1z}
	Z	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2	2	C_{8v}	d_3	I, II	L_{1z}
	A	$B2_{xy}(\tau_1, \tau_2)$	4	4	C_{8v}	d_3	I, II	L_{1z}
	X	$(P2_{1z}, P2_{1x}, P4_1, C222_1, P2_{xy})(\tau_1)$	4	2, 2, 4, 4, 4	58.01	f_4	I, II, III, IV, V	$L_{2z} + L_{12y} - L_{12x}$ $L_{12z} - L_{34z}$ $L_{13x} + L_{24x} + L_{23y} - L_{14y}$ $L_{12y} - L_{12x}$ $L_{34x} - L_{34y}$

Tableau II.9



Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbites stables	Invariants de Lifshitz
4 ₂ 22	Γ (P2 _x , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z (P222, C222 _z) (τ ₁)						
	A (F222, I222) (τ ₁)						
	M (C222, P222 _{1xy}) (τ ₅)						
4 ₂ 2 ₁ 2	Γ (P2 _{1x} , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z (P2 ₁ 2 ₁ 2 _z , C222 _z) (τ ₁)						
	R (B2 _z , P2 _{1x} , I4 ₁ , F222, B2 _{xy}) (τ ₁)						
	X (P2 _z , P2 _x , P4 ₂ , C222, P2 _{xy}) (τ ₁)						
4 ₃ 22	Γ (P2 _x , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z (P2 _x , B2 _{xy}) (τ ₁ , τ ₂)						
	A (B2 _x , B2 _{xy}) (τ ₁ , τ ₂)						
	M (C222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2 _{xy}) (τ ₅)						
	R (B2 _{xy} , P2 _x , B2 _{xy} , B2 _{xy}) (τ ₁)						
4 ₃ 2 ₁ 2	Γ (P2 _{1x} , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z (P2 _{1x} , B2 _{xy}) (τ ₁ , τ ₂)						
	A B2 _{xy} (τ ₁ , τ ₂)						
	X (P2 _{1x} , P2 _{1x} , P4 ₃ , C222 ₁ , P2 _{xy}) (τ ₁)						
4 ₂ 22	Γ (B2 _x , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z=Γ (P2 ₁ 2 ₁ 2 _x , C222 _{1z}) (τ ₅)						
4 ₁ 22	Γ (B2 _x , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z=Γ (P222 _{1x} , C222 _z) (τ ₁)						
4 ₁ 22	Γ (B2 _x , B2 _{xy}) (τ ₅)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z=Γ (P222 _{1x} , C222 _z) (τ ₁)						
	A (B2, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁) (τ ₁)						
4bm	A Imm2(τ ₂ +τ ₅), Iba2(τ ₃ +τ ₄)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	M Pmm2(τ ₂ +τ ₅), Pba2(τ ₃ +τ ₄)						
	R (Bb, B2, Bm, I4) (τ ₁)						
	X (Pb, P2, Pm, P4) (τ ₁)						
4 ₂ cm	Z Cmm2(τ ₂ +τ ₃), Ccc2(τ ₄ +τ ₅)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	A Imm2(τ ₂ +τ ₃), Iba2(τ ₄ +τ ₅)						
	R (B2, I4 ₁) (τ ₁ +τ ₂)						
	(B2, B2, I4 ₁ , Fmm2, I4 ₁ , I4 ₁) (τ ₃ +τ ₄)	4	2, 4	26.1	f ₁₂	I, II	L _{12z} +L _{34z}
			2, 2, 4, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I, II, III, IV, V, VI	

Tableau II.10



Groupe spatial Haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie	Orbites stables	Invariants de Lifshitz
P4 ₂ nm	M	Pmm2($\tau_2+\tau_3$), Pba2($\tau_4+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	Z	Cmm2($\tau_2+\tau_3$), Ccc2($\tau_4+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	R	(B2, Pb, Fmm2, I4 ₁ , 3m) (τ_1)	4	2,2,4, 4,4	58.01	f ₄	I, II, III, IV, V	
	X	(Pb, P2, Pm, P4 ₂) (τ_1)	4	2,2,4, 4	X ₁	f ₁₅	I, II, III, IV	L _{12y} +L _{34x}
P4cc	Z	P2 ₁ (τ_1) P4($\tau_2+\tau_3$), P4 ₂ ($\tau_4+\tau_5$)	4	2,4	56.1	f ₅	I - I	L _{12z} +L _{34z} , L _{14z} +L _{23z} , L _{13z} -L _{24z}
			2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	A	B2(τ_1) I4($\tau_2+\tau_3, \tau_4+\tau_5$)	4	2,4	56.1	f ₅	I - VI	L _{12z} +L _{34z} , L _{14z} +L _{23z} , L _{13z} -L _{24z}
			2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	R	(B2, B2, I4, Fdd2, I4) ($\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4$)	4	2,2,4, 4,4	56.1	f ₅	I - V	L _{12z} +L _{34z}
P4nc	Z	P2 ₁ (τ_1) P4($\tau_2+\tau_3$), P4 ₂ ($\tau_4+\tau_5$)	4	2,4	56.1	f ₅	I - VI	L _{12z} +L _{34z} , L _{14z} +L _{23z}
			2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	A	Fdd2($\tau_2+\tau_4, \tau_3+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	M	Pcc2($\tau_2+\tau_5$), Pnn2($\tau_3+\tau_4$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	R	(B2, Pb, I4, Fdd2, Bb) (τ_1)	4	2,2,4, 4,4	58.01	f ₄	I - V	L _{1z}
	X	(Pb, P2, Bb, I4)	4	2,4	X ₁	f ₁₅	I + IV	L _{12y} +L _{34x}
P4 ₂ mc	Z	Pmc2 ₁ ($\tau_2+\tau_3, \tau_4+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	A	Fmm2($\tau_2+\tau_3, \tau_4+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
P4 ₂ bc	Z	Pba2($\tau_2+\tau_4$), Pnn2($\tau_3+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	M	Pcc2($\tau_2+\tau_5$), Pnn2($\tau_3+\tau_4$)	2	2	C ₄	c	I	L _{12z} +L _{34z} , L _{13z} -L _{24z}
	A	B2(τ_1) I4 ₁ ($\tau_2+\tau_3, \tau_4+\tau_5$)	4	2,4	56.1	f ₁₅	I IV	L _{14z} +L _{23z}
			2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	R	(Bb, B2, Bb, I4 ₁) (τ_1)	4	2,2,4, 4	X ₁	f ₁₅	I IV	L _{12y} , L _{34x}
	X	(Pb, P2, Bb, P4 ₂) (τ_1)	4	2,2,4, 4	X ₁	f ₁₅	I IV	L _{12y} , L _{34x} L _{12z} , L _{34z}
I4cm	A	(Imm2, I4) (τ_1) (B2, Iba2, I4 ₁ , Ima2) (τ_3)	4		26.1	f ₁₂		L _{12z} +L _{34z}
			4		56.1	f ₅		L _{13z} -L _{24z}
	N	(τ_1, τ_2)	8			k ₄		L _{14z} +L _{23z}
I4 ₁ md	Z=M	Pmm2($\tau_2+\tau_3$), Pnn2($\tau_4+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	A	(B2, Fmm2, Fdd2) (τ_1)	4		X ₂			L _{13x} +L _{24x} - L _{23y} +L _{14y} + L _{23x} -L _{14x} + L _{13y} +L _{24y}
	X	(Pb, P2 ₁ , P4 ₁ , P4 ₃ , Bb) (τ_1)	4		X ₁			
I4 ₁ cd	Z=M	Pba2($\tau_2+\tau_4$), Pcc2($\tau_3+\tau_5$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	A	(B2, Fmm2) (τ_1)	4		X ₂			L _{13x} +L _{24x} - L _{23y} +L _{14y}
	N	(Bb, B2) ($\tau_1+\tau_2$)	8		k ₄			
	X	(Pb, P2 ₁ , P4, P4 ₃ , Bb)	4		X ₁			

Tableau II 11



- 39 -								
Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbites stables	Invariants de Lifshitz	
2c	Z	(P222, P $\bar{4}$) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(F222, I $\bar{4}$) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
2 _{1m}	R	(B2, P2 ₁ , I $\bar{4}$, Fmm2, Bm) (τ_1)	4	2, 2, 4,	58.01	f ₄	I → V	L _{12y} -L _{34x}
	X	(P2, P2 ₁ , P $\bar{4}$, Cmm2, Pm) (τ_1)	4	4, 4				
2 _{1c}	Z	(P2 ₁ 2 ₁ 2, P $\bar{4}$) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	X	(P2 ₁ , P2, Bb, P $\bar{4}$) (τ_1)	4	2, 2, 4,	X ₁	f ₁₅	I → IV	L _{12y} -L _{34x}
	R	(P2 ₁ , B2, Bb, I $\bar{4}$) (τ_2)	4	4				
c2	Z	(C222, P $\bar{4}$) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(I222, I $\bar{4}$) (τ_1)						
	R	(B2, I $\bar{4}$) ($\tau_1 + \tau_2$) (B2, B2, I $\bar{4}$, F222, I $\bar{4}$) ($\tau_3 + \tau_4$)	4	2, 4 2, 2, 4, 4, 4	26.1 56.1	f ₁₂ f ₅	I, II I → V	L _{12z} -L _{34z}
b2	M	(P222 ₁ , P $\bar{4}$) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(I222, I $\bar{4}$) (τ_1)						
	R	(Bb, B2, B2, I $\bar{4}$) (τ_1)	4	2, 2, 4,	X ₁	f ₁₅	I → IV	L _{12y} -L _{34x}
	X	(Pb, P2, B2, P $\bar{4}$) (τ_1)	4	4				
n2	M	(P222 ₁ , P $\bar{4}$) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z	(C222, P $\bar{4}$) (τ_1)						
	R	(B2, Pb; I $\bar{4}$, F222, B2) (τ_1)	4	2, 2, 4, 4, 4	58.01	f ₄	I → V	L _{12x} +L _{34y}
	X	(Pb, P2, B2, P $\bar{4}$) (τ_1)	4	2, 2, 4, 4	X ₁	f ₁₅	I → IV	L _{12y} , L _{34x}
c2	A	(B2, I $\bar{4}$, B2, I222, B2, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁) ($\tau_3 + \tau_4$)	4	2, 2, 4, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → VI	L _{13z} -L _{24z} L _{23z} +L _{14z}
	N		8			k ₄		L _{12z} -L _{34z} -L _{56z} +L _{78z} L _{12x} -L _{34x} +L _{56y} -L _{78x}
2m	A	(B2, Ima2, B2, B2, F222)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → V	L _{12z} -L _{34z}
42d	Z	(P $\bar{4}$, P222 ₁) (τ_1)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	X	(Pb, B2, B2, P $\bar{4}$) (τ_1)	4	2, 2, 4,	X ₁	f ₁₅	I → IV	
	A	(I $\bar{4}$, B2) (τ_1, τ_2)	4	4 2, 4	X ₃		I, II	L _{13x} +L _{24x} +L _{23x} -L _{14x} +L _{14y} -L _{13y} -L _{24y} -L _{23y}

Tableau II 12

Point de la Haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbites stables	Invariants de Lifshitz
P4/mcc	Z	(P2 ₁ /m, P2 ₁ /m, P222 ₁ , C222 ₁ , B2) (τ ₃ , τ ₄)	4					
	A	(B2/m, B2/m, F222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , B2) (τ ₃ , τ ₄)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → VI	L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺
	R	(B2/m, C222, I4/m, Fddd, I422, I42d) (τ ₁ , τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → VI	L _{12z} + L _{34z}
					80.01 (64)	f ₄ + I ₄	I → VI	
P4/nbm	M	(P4m2, Pbcm) (τ ₃), (P4b2, Pcca) (τ ₄)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(I4m2, Imma) (τ ₃), (I4c2, Ibca) (τ ₄)						
	R	(B2/b, C222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , B2/m, I422) (τ ₁ , τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01 (64)	f ₂ + I ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
	X	(P2/b, P222, B2/m, P422) (τ ₁) (P2 ₁ /b, P222 ₁ , B2/m, P42 ₁ 2) (τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4				
P4/nnc	M	(P4n2, Pnna) (τ ₁), (P4c2, Pcca) (τ ₂)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	Z	(P4/nP422) (τ ₁), (P4 ₂ /n, P4 ₂ 22) (τ ₂)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(P2 ₁ /b, P2 ₁ /b, P222 ₁ , C222 ₁) (τ ₃ , τ ₄)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → IV	L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺
	R	(Fddd, I42d) (τ ₁ , τ ₂)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	R	(C222, P2/b, I422, I42d, B2/b) (τ ₁ , τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12x} , L _{34y}
	X	(P2/b, P222, B2/b, P422) (τ ₁) (P2 ₁ /b, P222 ₁ , B2/b, P42 ₁ 2) (τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	80.01	f ₂ + I ₄	I → IV	L _{12y} , L _{34x}
P4/mbm	R	(B2/m, Cmc2 ₁ , I4/m, Fmmm, B2/b) (τ ₁ , τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
	X	(P2/m, Pmc2 ₁ , P4/m, Cmmm, Amm2) (τ ₁) (P2/b, Pca2 ₁ , P4/n, Cmma, Ama2) (τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
P4/mnc	Z	(P4/m, P42 ₁ 2) (τ ₁), (P4 ₂ /m, P4 ₂ 2 ₁ 2) (τ ₂)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(P2 ₁ /m, P2 ₁ /m, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁) (τ ₃ , τ ₄)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → V	L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺
	A	(I222, I222, Fdd2, B2/m, Fdd2) (τ ₃ , τ ₄)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → V	L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺
	X	(P2/m, Pmn2 ₁ , P4/m, Cccm, Abm2) (τ ₁) (P2/b, Pna2 ₁ , P4/n, Ccca, Aba2) (τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
P4/nmm	R	(Amm2, P2 ₁ /m, I4/m, I4m2, B2/m) (τ ₁) (Abm2, P2 ₁ /b, I4cm, I4c2, B2/m) (τ ₁)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
	X	(Pmm2, P2 ₁ /m, P4mm, P4m2, B2/m) (τ ₁) (Pma2, P2 ₁ /b, P4bm, B4b2, B2/m) (τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
P4/ncc	Z	(P4/n, P42 ₁ 2) (τ ₁), (P4 ₂ /n, P4 ₂ 2 ₁ 2) (τ ₂)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(P2 ₁ /b, P2 ₁ /b, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁) (τ ₃ , τ ₄)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → V	L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺
	A	(I222, I222, I4, B2/b, I4) (τ ₁) (I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , I4, B2/b, I4) (τ ₂) (I4, I222) (τ ₃ , τ ₄)	4	2, 2, 4, 4, 4	56.1	f ₅	I → V	L _{12z} - L _{24z} L _{14z} + L _{23z}
	X	(Pcc2, P2 ₁ /b, P4cc, B2/b, P4c2, B2/b) (τ ₁) (Pnc2, P2 ₁ /b, P4nc, B2/b, P4n2, B2/b) (τ ₂)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → VI	L _{12y} + L _{34x}
	R		8			k ₅		



Tableau II 13

Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V	Image	Energie libre	Orbites stables	Invariants de Lifshitz
2/mmc	Z (Pmmm, P $\bar{4}$ m2) (τ_1), (Pccm, P $\bar{4}$ c2) (τ_2) A (Fmmm, I $\bar{4}$ 2m) (τ_1, τ_2)	2	2	C _{4v}		I, II	L _{1z}
2/mcm	Z (P $\bar{4}$ 2m, Cmmm) (τ_1), (P $\bar{4}$ 2c, Cccm) (τ_2) A (I $\bar{4}$ 2m, Immm) (τ_1), (I $\bar{4}$ 2c, Ibam) (τ_2) R (B2/m, C222, I4 ₁ /a, Fmmm, I4 ₁ 22) (τ_1, τ_2)	2 2 4	2 2 2,2,4,4,4	C _{4v}	b 82.01	I, II f ₄ +I ₄	L _{1z} L _{12z} +L _{34z}
2/nbc	M (P $\bar{4}$ n2, Pnna) (τ_1), (P $\bar{4}$ c2, Pcca) (τ_2) Z (Pbam, P $\bar{4}$ b2) (τ_1), (Pnnn, P $\bar{4}$ n2) (τ_2) A (I4 ₁ 22, I4 ₁ /a) (τ_1, τ_2) (B2/b, I222) (τ_3, τ_4) R (B2/b, C222, B2/b, I4 ₁ 22) (τ_1, τ_2) X (P2/b, P222, B2/b, B2/b, P4 ₂ 22) (τ_1) (P2 ₁ /b, P222 ₁ , B2/b, B2/b, P4 ₂ 2 ₁ 2) (τ_2)	2 2 4 4 4	2 2 2,4 2,2,4,4,4 2,2,4,4,4	C _{4v}	b 26.1 80.01 80.01	I, II f ₁₂ f ₂ +I ₄ f ₂ +I ₄	L _{1z} L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺ L _{12y} +L _{34x} L _{12y} +L _{34x}
2/nmm	M (P $\bar{4}$ b2, Pcca) (τ_1), (P $\bar{4}$ m2, Pmma) (τ_2) Z (P $\bar{4}$ 2m, Cmma) (τ_1), (P $\bar{4}$ 2c, Ccca) (τ_2) R (C222, P2/b, I4 ₁ 22, I $\bar{4}$ 2m, B2/m) (τ_1, τ_2) X (P2/b, P222, B2/m, P4 ₂ 22) (τ_1) (P2 ₁ /b, P222 ₁ , B2/m, P4 ₂ 2 ₁ 2) (τ_2)	2 2 4 4	2 2 2,2,4,4 2,2,4,4	C _{4v}	b 82.01 80.01	I, II f ₄ f ₂ +I ₄	L _{1z} L _{12x} , L _{34y} L _{12y} , L _{34x}
2/mbc	Z (Pbam, P $\bar{4}$ b2) (τ_1), (Pnnm, P $\bar{4}$ n2) (τ_2) A (I222, B2/m) (τ_1, τ_2) (I4 ₁ , I4 ₁ , B2/m, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , B2/m) (τ_3, τ_4) R (B2/m, Cmc2 ₁ , I4 ₁ /a, Fddd, B2/m) (τ_1, τ_2) X (P2/m, Pmc2 ₁ , P4 ₂ /m, Cccm, Ama2) (τ_1) (P2/b, Pca2 ₁ , P4 ₂ /n, Ccca, Aba2) (τ_2)	2 4 4 4 4	2 2,4 2,2,4,4,4 2,2,4,4,4 2,2,4,4,4	C _{4v}	b 26.1 56.1 82.01 82.01	I, II f ₁₂ f ₅ f ₄ f ₄	L _{1z} L _{3z} ⁻ , L _{4z} ⁺ L _{2z} L _{12y} , L _{34x} L _{12y} , L _{34x}
4 ₂ /mnm	Z (P $\bar{4}$ 2 ₁ m, Cmmm) (τ_1), (P $\bar{4}$ 2 ₁ c, Cccm) (τ_2) X (P2/m, Pmn2 ₁ , P4 ₂ /m, Cmmm, Amm2) (τ_1) (P2/b, Pna2 ₁ , P4 ₂ /n, Cmma, Abm2) (τ_2)	2 4	2 2,2,4,4,4	C _{4v}	b 82.01	I, II f ₄	L _{1z} L _{12y} , L _{34x}

Tableau II 14



coupe tial ute étrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbites stables	Invariants de Lifshitz
2/nmc	Z	(Pmmn, P4m2) (τ_1), (Pccn, P4c2) (τ_2)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	A	(I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , B2/b) (τ_3, τ_4)	4	2, 4	26.1	f ₁₂	I, II	L _{3z} ⁺
	R	(Amm2, P2 ₁ /m, I4 ₁ md, I4m2, B2/b) (τ_1)						
	X	(Abm2, P2 ₁ /b, I4 ₁ cd, I4c2, B2/b) (τ_2) (Pmm2, P2 ₁ /m, P4 ₂ mc, P4m2, B2/b) (τ_1) (Pma2, P2 ₁ /b, P4 ₂ bc, P4b2, B2/b) (τ_2)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
2/ncm	Z	(P4 ₂ 1m, Cmma) (τ_1), (P4 ₂ 1c, Ccca) (τ_2)	2	2	C _{4v}	b	I, II	L _{1z}
	R		8			k ₅		
	X	(Pcc2, P2 ₁ /b, P4 ₂ cm, P4c2, B2/m) (τ_1) (Pnc2, P2 ₁ /b, P4 ₂ nm, P4n2, B2/m) (τ_2)	4	2, 2, 4, 4, 4	82.01	f ₄	I → V	L _{12y} , L _{34x}
/mmm	A	(I4 ₂ d, Ibam, Imma,) (τ_5) (I4m2, I422, Imma) (τ_1, τ_3)	4	2, 2, 4, 4	82.01	f ₄ +I ₄	I	L _{14z} +L _{23z} L _{13z} -L _{24z}
	/mcm	A	(I4c2, I4 ₁ 22, Ibam) (τ_2, τ_4) (I4/m) (τ_5)	4	2,	82.01	f ₄ +I ₄	I
		N		8		k ₄		
1/amd	Z							
	X	(P2/b, C222, B2/m, P4 ₁ 22) (τ_1) (P2 ₁ /b, C222 ₁ , B2/m, P4 ₃ 2 ₁ 2) (τ_2)	4	2, 2, 4, 4	80.01	f ₂ +I ₄	I	L _{12x} -L _{34x} +L _{12y} +L _{34y}
	A							
1/acd	Z							
	X	(P2/b, C222, P4 ₁ 22, B2/b) (τ_1) (P2 ₁ /b, C222 ₁ , P4 ₃ 2 ₁ 2, B2/b) (τ_2)	4	2, 2, 4, 4	80.01	f ₂ +I ₄	I	L _{12x} -L _{34x} +L _{12y} +L _{34y}
	A							
	N		8			k ₆		

Tableau II 15



Groupe spatial Haute symétrie	Point de la ZDB	Groupe spatial Haute symétrie	Dim. Param. d'ordre	V X	Image	Energie libre	Orbites stables	Invariants de Lifshitz
P3	H	P3(τ_1, τ_2, τ_3)		6				
	A	P1(τ_2, τ_3)		2				
P3 ₁	H	P3 ₂ (τ_1, τ_2, τ_3)		6				
	A	P1(τ_2, τ_3)	2	2	C _{3i}	d ₈	I	L _{1z}
P3 ₂	H	P3 ₁ (τ_1, τ_2, τ_3)		6				
	A	P1(τ_2, τ_3)		2				
R3	Z	P1(τ_2, τ_3)		2				
P $\bar{3}$	H	(P3, P $\bar{3}$)(τ_1)	2	6	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
		(P3, P $\bar{3}$)(τ_2, τ_3)	4	6	X ₆		I, II	L _{12z} ⁻ , L _{13y} ⁻ +L _{14x} ⁺ +(L _{13x} ⁻ +L _{14y} ⁺) (τ_2) ⁺ (L _{13x} ⁻) -L _{14y} ⁺ (τ_3)
P312	A	(P1, B2)(τ_3)		2				
	H	(P3, P321)(τ_1, τ_2, τ_3)	2	6	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
P321	A	(B1, B2)(τ_3)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
	H	(P3, B2)(τ_3)	4	6	X ₆		I, II	L _{12z} ⁻ , L _{13y} ⁺ +L _{14x}
P3 ₁ 12	A	(P1, B2)(τ_1)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
	H	(P3 ₂ , P3 ₂ 21)(τ_1, τ_2, τ_3)		6				
P3 ₁ 2 ₁	A	(P1, B2)(τ_1)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
	H	(P3 ₂ , P3 ₂ 12)(τ_1)	4	6	X ₆		I, II	L _{12z} ⁻ , L _{13y} ⁺ +L _{14x}
P3 ₂ 12	A	(P1, B2)(τ_1)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
	H	(P3 ₁ , P3 ₁ 21)(τ_1, τ_2, τ_3)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
P3 ₂ 21	A	(P1, B2)(τ_1)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
	H	(P3 ₁ , P3 ₁ 21)(τ_1)	4	6	X ₆		I, II	L _{13z} ⁻ , L _{13y} ⁺ +L _{14x}
R32	Z	(P1, B2)(τ_3)	2	2	D _{3h}	d ₉	I, II	L _{1z}
P31m	H	(P3, Bm)(τ_3)	4	6	X ₆		I, II	L _{12z} ⁺ , L _{13y} ⁺ +L _{14x} -L _{1z}
	K	P3(τ_2)	2	3	C _{3i}	d ₈	I	L _{1z}
P3c1	A	P1(τ_1)	4	2	X ₇		I, II	L _{12z} ⁺ , L _{13z} ⁻ , L _{14z} ⁺ , L _{13y} ⁺ +L _{14x} ⁺ L _{1z}
		P3($\tau_2+\tau_3$)	2	2	C ₄	c	I	
	L	(P1, P3)($\tau_1+\tau_2$)	6	8	h ₆		I, II	L _{12z} ⁺ +L _{34z} ⁺ L _{56z} , Inv xy
	H	P3(τ_1, τ_2, τ_3)	4	6	X ₈		I	L _{12z} ⁺ , L _{13z} ⁻ , L _{14z} ⁺
P31c		P1(τ_1)	4	2	X ₇		I	L _{12z} ⁺ , L _{13z} ⁻ , L _{13z} ⁺ , -L _{14x} ⁻ +L _{13y} ⁺)
	A	P3($\tau_2+\tau_3$)	2	2	C ₄	c	I	L _{1z}
	L	(P1, P3)(τ_1, τ_2)	6	8	h ₆		I, II	L _{12z} ⁺ +L _{34z} ⁺ L _{56z} , +Inv xy
	H	P3(τ_1)	4	6	X ₇		I	L _{12z} ⁺ , L _{13z} ⁻ ,
		P3(τ_2, τ_3)	2	6		d ₁₀	I	L _{1z}



Tableau II 16

C	Z	$\{P_1(\tau_1)$ $\{P_3(\tau_2 + \tau_3)$	4	2	X_7	C	I	} voir P31c A
A	$(P_1, P_3)(\tau_1, \tau_2)$	2	2	C_4	I, II			
	H	$(P_3 m_1, P_3 \bar{m}_1)(\tau_1), (P_3 c_1, P_3 \bar{c}_1)(\tau_2)$ $(P_3, P_3 \bar{c}_1, P_1, B_2/m)(\tau_3)$	2	6	D_{3h}	d_g	I, II	L1g
	K	$(P_3, P_3 \bar{c}_1)(\tau_2)$	4	6	X_9		I → III	L12g-, L13y- - L14x+
	A	$\{(P_3 \bar{c}_1, P_3 12)(\tau_1)$ $\{(P_1 \bar{c}_1, B_2)(\tau_2, \tau_3)$	2	3	D_{3h}	d_g	I, II	L1g
	L	$(P_1 \bar{c}_1, B_2, P_3 \bar{c}_1, P_3 12)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L1g
	H	$(P_3, P_3 \bar{c}_1)(\tau_1, \tau_2)$ $(P_3, P_1 \bar{c}_1, P_3 \bar{c}_1)(\tau_3)$	4	2	X_{11}		I, II	$\{L_{13g}-, L_{14g}+,$ $L_{13y}+ + L_{14x}+$
	K	$(P_3, P_3 \bar{c}_1)(\tau_2)$	6	2, 2, 8, 8		h_7	I → III	$\{L_{12g} + L_{34g} + L_{58g}$ $+ INV \text{ } \}$
	H	$(P_3, P_3 \bar{c}_1)(\tau_1, \tau_2)$ $(P_3, P_1 \bar{c}_1, P_3 \bar{c}_1)(\tau_3)$	2	6		d_{11}	I, II	L1g
	K	$(P_3, P_3 \bar{c}_1)(\tau_2)$	4	6	X_{10}		I, II, III	$\{L_{12g}-, L_{13y}- - L_{14x}+$
	H	$(P_3, P_3 1m, P_1 \bar{c}_1, B_2/m)(\tau_3)$	2	3	D_{3h}	d_g	I, II	L1g
	A	$\{(P_3 \bar{c}_1, P_3 21)(\tau_1)$ $\{(P_3 \bar{c}_1, P_3 21)(\tau_2, \tau_3)$	4	6	X_9		I → III	L13y- - L14x+
	L	$(P_1 \bar{c}_1, B_2, P_3 \bar{c}_1, P_3 21)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L1g
	H	$(P_3 12, P_3 \bar{c}_1)(\tau_1, \tau_2)$ $(P_3, B_2, P_1 \bar{c}_1)(\tau_3)$	4	2	X_{11}		I, II	$\{L_{13g}-, L_{14g}+$ $L_{13x}+ - L_{14y}-$
	A	$(P_1 \bar{c}_1, B_2, P_3 \bar{c}_1, P_3 21)(\tau_1)$	6	2, 2, 8, 8		h_5	I → III	$\{L_{12g} + L_{34g} + L_{58g}$ $+ INV \text{ } \}$
	H	$(P_3 12, P_3 \bar{c}_1)(\tau_1, \tau_2)$ $(P_3, B_2, P_1 \bar{c}_1)(\tau_3)$	4	6	X_{12}	P_7	I, II	L13g- - L14g+
	A	$(P_1 \bar{c}_1, B_2, P_3 \bar{c}_1, P_3 21)(\tau_1)$	8	6				
	Z	$\{(R_3 \bar{c}_1, R_3 21)(\tau_1)$ $\{(P_1 \bar{c}_1, B_2)(\tau_2, \tau_3)$	6	2, 2, 8, 8				
	A	$(P_1 \bar{c}_1, B_2, R_3 \bar{c}_1, R_3 21)(\tau_1)$	2	2	C_{4v}	b	I, II	L12g
	Z	$\{(R_3 \bar{c}_1, R_3 21)(\tau_1)$ $\{(P_1 \bar{c}_1, B_2)(\tau_2, \tau_3)$	4	2				

Tableau II 17

Γ	$P_1(\nu_5 + \nu_6)$	2	1	C_6	d_7	I	L_{13}
A	$P_2(\nu_3 + \nu_4), P_2, (\nu_5 + \nu_6)$	2	2	C_6	d_7	I	L_{13}
H	$(P_2, R_3)(\nu_2, \nu_3)$	4	6		x_7		$\begin{cases} L_{13} + L_{13x} = L_{14y} + \\ 2L_{12y} + 44x + \\ 2L_{12y} + L_{13x} + L_{14y} + \\ L_{12y} - L_{14x} \end{cases}$
Γ	$P_1(\nu_5 + \nu_6)$	2	1	C_6	d_7	I	L_{13}
A	$\{P_3(\nu_1, \nu_2)$	2	2	C_4	c	I	L_{13}
H	$\{P_1(\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	2	2		d_{10}	I	L_{13}
H	$P_3(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	4	6		x_{13}		$\begin{cases} \nu_1: L_{12g} + L_{13g} + L_{14g} - \\ \nu_2, \nu_3: L_{12g} + \\ L_{12g} + L_{34g} + L_{56g} \end{cases}$
L	$(P_1, P_3)(\nu_1, \nu_2)$	6	2, 8		h_5	I, II	
Γ	$P_1(\nu_5 + \nu_6)$	2	1	C_6	d_7	I	L_{13}
A	$\{P_3(\nu_1, \nu_2)$	2	2	C_4	c	I	L_{13}
H	$\{P_1(\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	2	2		d_{10}	I	L_{13}
H	$P_3(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	4	6		x_{13}		$\begin{cases} \nu_1: L_{12g} + L_{13g} + L_{14g} - \\ \nu_2, \nu_3: L_{12g} + \\ L_{12g} + L_{34g} + L_{56g} \end{cases}$
L	$(P_1, P_3)(\nu_1, \nu_2)$	6	2, 8		h_5	I, II	
Γ	$P_1(\nu_5 + \nu_6)$	2	1	C_6	d_7	I	L_{13}
A	$P_2(\nu_3 + \nu_4, \nu_5 + \nu_6)$	2	2	C_{3i}	d_8	I	L_{13}
H	$(P_2, R_3)(\nu_2, \nu_3)$	4	6		x_6		idem P_5, H
Γ	$P_1(\nu_5 + \nu_6)$	2	1	C_6	d_7	I	L_{13}
A	$P_2(\nu_3 + \nu_4, \nu_5 + \nu_6)$	2	2	C_{3i}	d_8	I	L_{13}
H	$(P_2, R_3)(\nu_2, \nu_3)$	4	6		x_6		idem P_6, H
Γ	$P_1(\nu_5 + \nu_6)$	2	1	C_6	d_7	I	L_{13}
A	$\{P_3(\nu_1, \nu_2)$	2	2	C_4	c	I	L_{13}
H	$\{P_1(\nu_3 + \nu_4, \nu_5 + \nu_6)$	2	2		d_{10}	I	L_{13}
L	$(P_1, P_3)(\nu_1, \nu_2)$	6	2, 8		h_5	I, II	$L_{12g} + L_{34g} + L_{56g}$
H	$P_3(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	4	6		x_{13}		idem P_5
K	$(P_3, P_5)(\nu_5, \nu_6)$	4	3		x_{14}		
H	$\{(P_2/m, P_5)(\nu_2, \nu_3)$	4	8		x_6		
	$(P_3, P_5)(\nu_5), (P_m, P_{4/m})(\nu_6)$	4	8		x_{14}		
A	$\{(P_3, P_5)(\nu_1)$	4	2	C_{4w}	b	I, II	L_{13}
L	$(P_m, P_1)(\nu_2, \nu_3)$	4	2		x_{15}		L_{12g}
K	$(P_1, P_m)(\nu_1)$	6	2		h_7		
K	$(P_m, P_3)(\nu_5, \nu_6)$						

Tableau II 18

P522	Γ	$(P_1, B_2)(r_5)$	2	1	C_{5r}	d_3	I, II	L_{1g}	
	A	$(P_2, c_{222})(r_5)$	2	2	C_{5r}	d'_6	I, II	L_{1g}	
	H	$(P_3, P_2, c_{222}, P_3 \ell_1)(r_3)$	4	1	X_6	d_9	I, II	L_{1g}	
	Γ	$(P_1, B_2)(r_5)$	2	1	C_{5r}	d_9	I, II	L_{1g}	
	A	$(P_1, B_2)(r_4, r_3)$	2	2	C_{5r}	d_{11}	I, II	L_{1g}	
	H	$(P_3, P_2, P_5 \ell_2)(r_2)$	2	2	X_{11}	b	$I \rightarrow II$	L_{1g}	
		$(P_3 \ell_2, P_3 \ell_1)(r_4, r_2)$	4	2	X_{10}	h_2	$I \rightarrow II$	$L_{12g} + L_{34g} + L_{56g}$	
		(P_3, r_3)	4	6	C_{4r}	X_{10}	$I \rightarrow II$	$L_{18g} - L_{14g} + L_{12g}$	
	L	$(B_2, B_2, P_3, \ell_1, P_3, \ell_2)(r_4)$	6	6	C_{4r}	X_{10}	$I \rightarrow II$	$L_{12g} + L_{34g} + L_{56g}$	
	H	$(P_5, P_2, P_4)(r_3)$	4	6	C_{4r}	h_2	$I \rightarrow II$	$L_{18g} - L_{14g} + L_{12g}$	
	Γ	$(P_1, B_2)(r_5)$	2	1	C_{5r}	d_9	I, II	L_{1g}	
	A	$(P_2, c_{222})(r_4)$	2	2	C_{5r}	d'_6	I, II	L_{1g}	
	H	$(P_3, c_{222}, P_2, B_2, P_3, \ell_1)(r_3)$	4	2	X_9	d_6	I, II	$L_{12g} + L_{13g} - L_{14g} + L_{14x}$	
	Γ	$(P_1, B_2)(r_5)$	2	1	C_{5r}	d_9	I, II	L_{1g}	
	A	$(P_2, c_{222})(r_4)$	2	2	C_{5r}	d'_6	I, II	L_{1g}	
	H	$(P_3, c_{222}, P_2, P_3 \ell_1, B_2)(r_3)$	4	6	X_9	d'_6	I, II	$L_{12g} + L_{13g} - L_{14g} + L_{14x}$	
	Γ	$(P_1, B_2)(r_5)$	2	1	C_{5r}	d_9	I, II	L_{1g}	
	A	$(P_2, c_{222})(r_4)$	2	2	C_{5r}	d'_6	I, II	L_{1g}	
	L	$(B_2, B_2, P_3 \ell_1, P_3 \ell_2)(r_4)$	6	2	d_{11}	h_2	$I \rightarrow II$	$L_{12g} + L_{34g} + L_{56g}$	
	H	$(P_3 \ell_2, P_3 \ell_1)(r_4, r_2)$	4	6	X_{12}	h_2	$I \rightarrow II$	$L_{13g} - L_{14g} + L_{12g}$	
		(P_3, r_3)	4	6	X_{10}	h_2	$I \rightarrow II$	$L_{12g} + L_{13g} - L_{14g} + L_{14x}$	
P6mm	H		4	6	X_9		I, II	$L_{13g} - L_{23g} - L_{24g} - L_{14x}$	

Tableau II 19



P6cc	A	$\left\{ \begin{array}{l} P_2, (21), P_2 (24) \\ P_6 (22, 23), P_6 (25, 26) \end{array} \right.$	4 2	2 2	X15 C4	C	I	L123+, L133+, L143+ L13
	L	$(B_2, B_2, P_6, P_6) (21, 22) (B_2, B_2, P_6, P_6) (23, 27)$	6	2, 2, 8, 8		h7		
	H	$\left\{ \begin{array}{l} (P_3, P_2) (23) \\ (P_3, P_6) (21, 22) \end{array} \right.$	8 4	6 6	X17		k7	L123 + L343.
P63cm	A	$\left\{ \begin{array}{l} (P_1, B_6) (21, 24) \\ P_3 m (22, 25), P_3 c (23, 26) \end{array} \right.$	4 2	2 2	X15 C4	C	I	L123 + L123.
	L	$(B_6, P_3 c) (23, 24), (B_m, P_3 m) (21, 22)$	6	2, 8		h7		L123 + L343 + L563.
	H	$\left\{ \begin{array}{l} (P_3, B_m) (23) \\ P_3 m_1 (21), P_3 c_1 (22) \end{array} \right.$	8 4		X18, X18		k7	L123 +, L143 +, L133.
P63mc	A	$\left\{ \begin{array}{l} (P_1, B_6) (21, 24) \\ (P_3 m_1) (22, 25), P_3 c_1 (23, 26) \end{array} \right.$	4 2	2 2	X15 C4	C		L123 + L13
	L	$(B_m, P_3 m_1) (21, 22) (B_6, P_3 c_1) (23, 24)$	6	2, 8		h7		
	H	$(P_3, P_3 m, P_3 c) (21, 22)$	4	6	X17			L13 +
	L	$(B_m, B_2, P_6, P_3 c_2) (21)$	6	2, 2, 8, 8		h7	I-IV	
	H	$\left\{ \begin{array}{l} (P_6, P_3 c_2) (21, 24, 22, 23) \\ (P_m, B_2) (25, 26) \end{array} \right.$	4 4	6 6	X12 X19			L133 -, L143 + L133 -, L143 +
	H	$\left\{ \begin{array}{l} (P_6, A m m_2) (23) \\ (P_6, A b m_2) (26) \end{array} \right.$	4 4	6 6	X24			L134 + + L14x -
P62c	A	$\left\{ \begin{array}{l} (P_6, P_3 c_2) (21) \\ (P_m, P_3 c_1) (22, 23) \end{array} \right.$	2 4	2 2	C4v X11	b	I, II	L13 L133 -, L143 +
	L	$(B_m, B_2, P_6, P_3 c_1) (21)$	6	2, 2, 8, 8		h7		L123 + L343 + L563.
	H	$(P_3 c_2, P_3, P_6) (21)$	6	2, 2, 8, 8		h7		L123 + L343 + L563.
	H	$\left\{ \begin{array}{l} (P_3, P_2/m, A m m_2, (m m m, P_6 2 m) (23) \\ (P_3, P_2/m, A b m_2, C m c m, P_6 2 m) (26) \end{array} \right.$	4 4		X9 X9			L13y - - L14x +
P6/mmm	K	$(P_3, B_2, B_2/m, P_3) (26)$	4		X9			L13y - L23x - L24y - L14

Tableau II 20



P6/mcc	A	$\{(P622, P6/m) (21, 22)\}$ $\{(P21/m, C222) (23, 24) (P2/m, C222) (25, 26)\}$	2 4	2 2	C4v x15, x20	6	I, II	L13
	L	$\{(I222, B2/m, P622, P6/m) (21)\}$ $\{I222, B2/m, P6322, P63/m (22)\}$	6	3, 3, 8		h7 h8		L12, L34, L56.
	H	$\{(\quad) (21)\}$ $\{(\quad) (22, 23)\}$	4 8	6 6	x20		k8, k9	L14, L5
	K	$\{(\quad) (26)\}$						
P63/mmc	A	$\{(P62m, P31m) (21)\}$ $\{(P62c, P31c) (22, 23)\}$	2 4	2 2	C4v x20			L13 L12, L3 -
	L	$\{(Im2, B2/m, P62m, P31m) (21)\}$ $\{Im2, B2/b, P62c, P31c) (22)\}$	6	3, 3, 8		h7 h8		L12, L34, L56.
	H	$\{(21, 22, 24, 25)\}$ $\{(23, 26)\}$	4 8		x20		k8, k9	
P63/mcm	A	$\{(P6m2, P3m1) (21)\}$ $\{(P6c2, P3c1) (22)\}$ $\{(B2/b, P1, Pm, B2) (23)\}$	2 4	2 2	C4v x20	6	I, II	L13 L12, L3 +
	L	$\{(Im2, B2/m, P6m2, P3m1) (21)\}$ $\{Im2, B2/b, P6c2, P3c1) (22)\}$	6 6			h7 h8		L12, L34, L56.
	H	$\{P62c (21)\}$ $\{(23)\}$	4	6	x21			L23 - L14
	K							
P23	R	$(B2, R3) (24)$	3	2	Th	e3	I, II	L12, L23, L13, L34
F23	W	$\{(B2, I222, P222, P23) (21)\}$ $\{(B2, I72, 21, 21, P21, 21, 2, P21, 3) (22)\}$	6	4, 4, 7, 8, 2				L12, L34, L56.
	L	$(P1, B2, F222) (22 + 23)$	8	2, 8, 8	K10		I, II, III	L12, L34, L56, L78, L90, L112, L134, L156, L178, L190, L212, L234, L256, L278, L290.
I23	P	$(F222, B2, R3) (24)$	6	4	h10		I, II, III	L13, L10, L24, L35, L46, L25
	H	$(P21, 21, 2, R3) (24)$	3	2	Th	e3	I, II	L12, L23, L13, L34
P2, 3	R	$(P1) (21, 22, 23)$	4	2	Y1			L12, L14, L17, L19
	X	$(P21, R3) (21)$	6	2, 8	h9			L12, L34, L56, L78
I2, 3	P	$(B2x) (21, 22, 23)$	4	4	Y1			L12, L14, L17, L19
	H	$(P222, R3) (24)$	3	2	Th	e3	I, II	L12, L23, L13, L34

Tableau II 21



Pn 3	X	(P2/b, P222, R3, P23) (G1) (P2, /b, P222i, R3, P2i3) (G2)	6	3, 3, 8, 8			L12x + L34z + L56x
Fm 3	W	(Imm2, Imm1n, Pimm, Pm3) (G1) (Iba2, Iban, Pban, P23) (G2) (Ima2, Imma, Pbcm, Pa3) (G3) (Ima2, Imma, Pbcm, P2i3) (G4)	6	4, 4, 16, 32			L12x + L34y + L56z.
Fd 3	W	(I222, I2, 2, 2, P222, P2, 2, 2) (G1) (R3, P23, P2i3)	12	4, 4, 16, 32			
Im 3	P	(F222, Fmmm, R3) (G4)	6	4		5, 5, 10	L35x - L46x L13z - L24z L16y - L25y. L12y + L34z + L56x
Pa 3	X	(P2i/b, Pca2i, R3, R3) (G1) (P2i/b, Pn42i, R3, R3) (G2)	6	3, 3, 8, 8			L12y + L34z + L56x
Ia 3	P	(G2, R3) (G1, G2, G3)	8	4, 4			(L16x - L56x - L34x + L78x L38y + L47y - L16y - L25y L38z - L47z - L16z + L25z L13z - L57z, L24z - L58z L13y + L57y, L28x - L46x L35x - L47x, L25y + L58y.
P432	Γ	(P4, R3) (G4)	3	1 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y
	R	(I422, R32) (G4, G5)	3	2 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
	X	(P222, C222, P42, 2, P2, 3, R32) (G5)	6	3, 3, 8, 8		I → V	L12y + L34z + L56x
Ph232	Γ	(Ph2, R3) (G4)	3	1 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
	R	(I4, 22, R32) (G4, G5)	3	2 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y
	X	(P222, C222, Ph2, 22, P2, 3, R32) (G1)	6	4, 4, 8, 8		I → V	L12y + L34z + L56x
Fh32	Γ	(I4, R3) (G4)	3	1 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
	L	(P1, P2, B2, F222) (G3)	8	3, 3, 8, 8			(L16x + L34x - L56x - L78x L12y - L34y + L56y - L78y L12z - L34z - L56z + L78z
	W	(F222, I2, 2, 2, Ph2, 2, P2, B2) (G3, G3)	12	4, 4, 16, 32, 6			(L12x, L24x, L57y, L68y, L31z, L101z
Fh, 32	Γ	(I4, R3) (G4)	3	1 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
	L	(P1, P2, B2, F222) (G3)	8	3, 3, 8, 8			(L12x + L34x - L56x - L78x L18y - L34y + L56y - L78y. L12z - L34z - L56z + L78z
	W		12				
I432	Γ	(I4, R3) (G4)	3	1 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
	P	(F222, I2, 2, 2, B2, I4, 22, R32) (G4)	6	4			(L14y, L23y. L15z, L25z L36x, L45x
	H	(P42, 2, R32) (G4)	3	2, 2 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
Ph332	Γ	(Ph3, R3) (G4)	3	1 0	e4	I, II	L12z + L23x + L13y.
	X	(P2, B2, R3) (G1, G2)	6	4, 8		I → III	L12y + L34z + L56x
	R	P1 (G1, G2, G3)	4				42x, L14y, L14z -

Tableau II 22



PH_{132}	Γ	$(P_4, R_3) (24)$	3	1	0	I, II	$L_{123} + L_{23x} + L_{13y}$
	X	$(R_2, B_2, R_3) (21, 22)$	6			$I \rightarrow III$	$L_{12y} + L_{34y} + L_{56x}$
	R	$P_1 (21, 22, 23)$	4				$L_{12x} - L_{14y} + L_{19y} -$
I_{H132}	Γ	$(I_4, R_3) (24)$	3	1	0	I, II	$L_{123} + L_{23x} + L_{13y}$
	P	$(P_4, 22, R_3) (24)$	4				
	H	$(P_4, 22, R_3) (24)$	3	2, 2	0	I, II	$L_{123} + L_{23x} + L_{13y}$
F_{H31n}	W	$(I_4, P_4, 21n, I_4, 24, P_2, 13) (23, 24)$	6	$4/16, 4/8$			$L_{12x} + L_{34y} + L_{56y}$
I_{H31n}	P	$(I_4, 22, 21n, 2, R_3, m) (24)$ $I_4, 22, 21n, 2, R_3, c) (25)$	6	4			$L_{13y} - L_{24y}, L_{16y} - L_{25y}$ $L_{25x} - L_{16x}$
P_{H3n}	R	$(F_{222}, I_4) (21, 22)$	6	2			
	X	$(P_{222}, P_4, P_4, 2c, R_3, P_2) (21)$	6	$2/4, 4/8$			$L_{16y} + L_{34y} + L_{56x}$
F_{H3c}	L	$(B_2, B_6, P_4, I_4, R_3, F_{23}) (21+22)$ $(P_1, B_2, F_{222}) (23)$	8	$2/2, 8/8$			
	W		12				
I_{H3d}	H	$(P_{222}, P_4) (21, 22)$	6		2		
	P		8				
P_{H3n}	R	$(R_3, I_4, R_3, I_{2,2,2}, I_{422}) (21)$	6				
	X	$(P_{111n}, P_4, m, P_4, n, c, P_{13}, P_{11n}) (21)$ $(R_{2n}, P_4, c, P_4, n, c, P_{13}, P_{11n}) (22)$	6				
	M	$(I_{2,3}, P_4, n, 2, P_{11n}, B_4, m, R_3) (23)$	6				
P_{H3n}	R	$(B_2, m, F_{111n}, R_3, R_3, I_4, 2m) (21)$	6				
	X	$(P_{222}, P_4, 22, P_{11n}, P_4, 3m, P_4, 2m) (21)$ (R_3, m, P_4, n, c, R_3)	6				
	X	$(P_{222}, P_4, 22, C_{11n}, P_4, 2c, P_4, 3n, P_4, 2c) (22)$ (R_3, c, P_4, n, c, R_3)	6				
P_{H3m}	X	$(P_{222}, P_4, 22, C_{11n}, P_4, 2m, P_4, 3m) (21)$ R_3, m $(P_{222}, P_4, 22, C_{11n}, P_4, 2c, P_4, 3n, P_4, 2c) (22)$ (R_3, c)	6				
	M	$(I_{23}, P_4, 22, P_{11n}, B_4, m, R_3) (22)$	6				

Tableau II 23.



Fm3m	W	(Imma, Pbam, P2 ₁ 2 ₁ 2, B2/m) (2 ₅) (I4, Ima2, P4 ₁ mbm, P4 ₂ 2, m)	12				
Fm3c	L	(P1, B2/m, R3, R32, F432) (2 ₄) (P1, B2, B2/m, I422, Fddd) (2 ₁ , 2 ₂)	8 16				
	W	(B2/b, Pban, Ibam, Iba2, I222) (I4, I4/a) (2 ₄)	12				
Fd3m	W	(P23, R3, P5n2, Pnna, P2/b) (2 ₂)	12				
	X		6				
Fa3c	L	(B2, B2/b, R3, R32, F23) (2 ₄) (P1, B2, B2/b, F222) (2 ₂ , 2 ₃)	8 16				
	W		24				
	X	(P23, R3, P4b2, Pcca, P2/b) (2 ₂)	6				
Fm3m	P						
Fa3d	P		16				
	H	(C222, Pccca, R3, R32, P4 ₃ 22) (2 ₄)	6				
	N	{(R32, R3, P4 ₃ 2, P222, B2/b, P4) (P4 ₂ c, P4 ₁ 22, P222, B2/b, R2 ₂)	12				

Tableau II 24



3	Γ	$P_1(\nu_2 + \nu_3)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{1g}
	K	$P_3(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	2	3	G_3	d_4	I	L_{1g}
3 ₁	Γ	$P_1(\nu_2 + \nu_3)$	} 2	1	} G_3	d_4	I	L_{1g}
	K	$P_{3_1}(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$		3				
3 ₂	Γ	$P_1(\nu_2 + \nu_3)$		1				
	K	$P_{3_2}(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	3					
3	Γ	$P_1(\nu_2 + \nu_3)$		1				
$\bar{3}$	K	$\{(P_3, P_3)(\nu_1)$ $\{(P_3, P_3)(\nu_2, \nu_3)$	2 4	3 3	G_{3v} X_4	d_5	I, II I, II	L_{1g} $\{L_{12g-}, L_{13g+}, L_{14g+}$ $\{L_{13x-} + L_{14g+}\}(\nu_2)$ $\{L_{12x-} - L_{14g-}\}(\nu_3)$
3 ₁₂	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	} 2	1	} G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
	K	$(P_3, P_{312})(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$		3				
2 ₁	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	2	1	G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
	K	$(P_3, P_{312})(\nu_3)$	4	3	X_4		I, II	$L_{12g-}, L_{13g+}, L_{14x-}$
1 ₁₂	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	} 2	1	} G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
	K	$(P_{3_1}, P_{3_21})(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$		3				
3 ₁₂₁	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	2	1	G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
	K	$(P_{3_1}, P_{3_12})(\nu_3)$	4	3	X_4		I, II	$L_{12g-}, L_{13g+}, L_{14x-}$
2 ₁₂	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	2	1	} G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
	K	$(P_{3_2}, P_{3_21})(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	2	3				
2 ₂₁	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	2	1	G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
	K	$(P_{3_2}, P_{3_21})(\nu_3)$	4	3	X_4		I, II	$L_{12g-}, L_{13g+}, L_{14x-}$
3 ₂	Γ	$(P_1, B_2)(\nu_3)$	2	1	G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
3 _{1m}	K	$\{P_{3m1}(\nu_1)$ $\{(P_3, P_{3m1})(\nu_3)$	2 4	3 3	G_3 X_4	d_4	I I, II	L_{1g} $L_{12g+}, L_{13g+}, L_{14x-}$
3 _{1c}	K	$(P_3, P_{31c})(\nu_2, \nu_3)$	2	3	G_{3v}	d_5	I, II	L_{1g}
1 _c	K	$\{(P_3, P_{3c1})(\nu_1)$ $\{P_{3c1}(\nu_2)$	4 2	3 3	X_4 G_3	d_4	I	L_{1g}
3 _{1m}	K	$(P_{31m}, P_{31m})(\nu_1)$ $(P_3, P_{31m}, P_{31m})(\nu_3)$	2 4	} 3	} G_{3v} X_5	d_5	I, II I, II, III	L_{1g} $L_{12g-}, L_{13g-}, L_{14x+}$
1 _c	K	$(P_{3c1}, P_{3c1})(\nu_1)$ $(P_3, P_{31m}, P_{3c1})(\nu_3)$	2 4					G_{3v} X_5

Tableau III 1



$P\bar{3}m1$	K	$(P\bar{3}, P\bar{3}, P\bar{3} m)(v_3)$	4	3	X_5		} I, II, III	$L_{12y} - L_{14x} +$
$P\bar{3}c1$	K	$(P\bar{3}, P\bar{3}, P\bar{3} c)(v_3)$	4	3	X_5			
$P\bar{6}$	Γ	$P2(v_3+v_4)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{12}
	K	$(P\bar{3}, P\bar{6})(v_2, v_3)$	4	3	X_4			I, II
$P\bar{6}_1$	Γ	$P2_1(v_3+v_4)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_1, P\bar{6}_1)(v_2, v_3)$	4	3	X_4			
$P\bar{6}_5$	Γ	$P2_1(v_3+v_4)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_2, P\bar{6}_5)(v_2, v_3)$	4	3	X_4			I, II
$P\bar{6}_2$	Γ	$P2(v_3+v_4)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_2, P\bar{6}_2)(v_2, v_3)$	4	3	X_4			I, II
$P\bar{6}_4$	Γ	$P2(v_3+v_4)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_1, P\bar{6}_4)(v_2, v_3)$	4	3	X_4			I, II
$P\bar{6}_3$	Γ	$P2_1(v_3+v_4)$	2	1	G_3	d_4	I	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_2, P\bar{6}_3)(v_2, v_3)$	4	3	X_4			I, II
$P\bar{6}/m$	K	$(P\bar{6}, P\bar{6}/m)(v_2, v_3)$	4	3	X_4		I, II	$2(L_{12x} - L_{14y} +), L_{13y} + L_{14x} +$
$P\bar{6}_3/m$	K	$(P\bar{6}, P\bar{6}_3/m)(v_2, v_3)$	4	3	X_4		I, II	$2(L_{12x} + L_{14y} +), L_{13y} - L_{14x} +$
$P\bar{6}22$	Γ	$(P2, C222)(v_6)$	2	1	G_6	d_6	I, II	L_{12}
	K	$(P\bar{3}, P\bar{6}, P\bar{6}22)(v_3)$	4	2, 4	X_5			I \rightarrow III
$P\bar{6}_122$	Γ	$(P2_1, C222_1)(v_6)$	2	1	G_6	d_6	I, II	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_1, P\bar{6}_1, P\bar{6}_122)(v_3)$	4	2, 4	X_5			I \rightarrow III
$P\bar{6}_522$	Γ	$(P2_1, C222_1)(v_6)$	2	1	G_6	d_6	I, II	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_2, P\bar{6}_5, P\bar{6}_522)(v_3)$	4	2, 4	X_5			I \rightarrow III
$P\bar{6}_222$	Γ	$(P2, C222)(v_6)$	2	1	G_6	d_6	I, II	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_2, P\bar{6}_222)(v_3)$	4	2, 4	X_5			I \rightarrow III
$P\bar{6}_422$	Γ	$(P2, C222)(v_6)$	2	1	G_6	d_6	I, II	L_{12}
	K	$(P\bar{3}_1, P\bar{6}_4, P\bar{6}_422)(v_3)$	4	2, 4	X_5			I \rightarrow III

Tableau III 2



$P\sigma_3 22$	Γ K	$(P2, C222, \nu_2)$ $(P3, P\sigma_3, P\sigma_3 22)(\nu_3)$	2 4	1 2,4	C_6 X_5	d_σ	I, II $I \rightarrow III$	L_{12g} $L_{12g+}, L_{13y-} - L_{14x+}$
$P\sigma_{mm}$	K	$(P3, P\sigma, P\sigma_{mm})(\nu_3)$	4	2,4	X_5		$I \rightarrow III$	$L_{13y-} - L_{14x+}$
$P\sigma_{cc}$	K	$(P3, P\sigma, P\sigma_{cc})(\nu_3)$						
$P\sigma_3 cm$	K	$(P3, P\sigma_3, P\sigma_3 mc)(\nu_3)$						
$P\sigma_3 mc$	K	$(P3', P\sigma_3', P\sigma_3 cm)(\nu_3)$	4	2,4	X_4		I, II	$L_{13y+} + L_{14x-}$
$P\sigma 2m$	K	$(P\sigma, P\sigma 2m)(\nu_3, \nu_5)$						
$P\sigma 2c$	K	$(P\sigma, P\sigma 2c)(\nu_3, \nu_5)$	4	2,4	X_5		$I \rightarrow III$	$L_{13y-} - L_{14x+}$
$P\sigma / mmm$	K	$(P\sigma 2m, P\sigma / m, P\sigma / mmm)(\nu_3)$						
$P\sigma_3 / mcc$	K	$(P\sigma 2c, P\sigma / m, P\sigma / mcc)(\nu_3)$						
$P\sigma_3 / mcm$	K	$(P\sigma 2c, P\sigma_3 / m, P\sigma_3 / mcm)(\nu_3)$						
$P\sigma_3 / mnc$	K	$(P\sigma 2c, P\sigma_3 / m, P\sigma_3 / mnc)(\nu_3)$						
$P23$	Γ	$(P2, R3)(\nu_4)$	3	1	T	e_1	I, II	$L_{12g} + L_{23x} + L_{13y}$
$F23$	Γ	$(B2, R3)(\nu_4)$						
$I23$	Γ	$(B2, R3)(\nu_4)$						
$P2,3$	Γ	$(P2, R3)(\nu_4)$						
$I2,3$	Γ	$(B2, R3)(\nu_4)$						
$Pm3$	M	$(R3, P\bar{1}, P2/b, C222, I23)(\nu_1)$ $(R3, P\bar{1}, P2/m, C222, I2,3)(\nu_2)$	6					$L_{12g} + L_{34y} + L_{56x}$
$Fd3$	X	$(P2/b, C222, R\bar{3}, P222, P23)(\nu_1)$ $(P2,1/b, C222, R\bar{3}, P2,2,2, P2,3)(\nu_2)$	6	2,2,4,4				$L_{12y} + L_{34g} + L_{56x}$
$Pa3$	M	$(P2, B6, R\bar{3})(\nu_1 + \nu_2)$	12	2,2,4				$L_{12g} - L_{34g} + L_{56y} - L_{78y}$ $+ L_{910x} - L_{112x}$ $L_{13y} - L_{45y} + L_{57x} - L_{68x}$ $+ L_{911g} - L_{1012g}$ $L_{14y} + L_{23y} + L_{58x} + L_{67x}$ $+ L_{912g} + L_{1011g}$
$Ia3$	N	$(R\bar{3}, P\bar{1}, B2, B2/b, C222, Fdd2)(\nu_1)$	12					
$P432$	Γ	$(C222, R32)(\nu_5)$	3	1	T_d	e_2	I, II	$L_{12g} + L_{34y} + L_{56x}$
	M	$(C222, P222, I2,3, B2, R3)(\nu_5)$	6	2,2,4,4				
$P4_232$	Γ	$(C222, R32)(\nu_5)$	3	1	T_d	e_2	I, II	$L_{12g} + L_{34y} + L_{56x}$
	M	$(C222, P222, I23, B2, R32)(\nu_1)$						
$F432$	Γ	$(I222, R32)(\nu_5)$	3	1	T_d	e_2	I, II	$L_{12g} + L_{23x} + L_{13y}$
	X	$(C222, P2,2,2, P2,3, P2, R3)(\nu_5)$	6	2,2,4,4				$L_{12y} + L_{34g} + L_{56x}$
$F4_32$	Γ	$(I2,2,2, R32)(\nu_5)$	3	1	T_d	e_2	I, II	$L_{12g} + L_{23x} + L_{13y}$
	X	$(C222, P222, P23, P2, R3)(\nu_1)$	6	2,2,4,4				$L_{12y} + L_{34g} + L_{56x}$



Tableau III 3

E_{432}	Γ	$(F222, R32)(\mathcal{Z}_5)$	}	3	1	T_d	e_2	I, II	$L_{12z} + L_{23x} + L_{31y}$
O_{432}	Γ	$(C222_1, R32)(\mathcal{Z}_5)$							
D_{432}	Γ	$(C222_1, R32)(\mathcal{Z}_5)$							
E_{432}	Γ	$(F222, R32)(\mathcal{Z}_5)$							
O_m3m	M	$(I\bar{4}3d, P\bar{4}m2, Pcca, R\bar{3}m)(\mathcal{Z}_4)$	6						
O_m3m	M	$(I\bar{4}3m, P\bar{4}m2, I\bar{4}2m, Pnma, R\bar{3}m)(\mathcal{Z}_4)$	6						
$Fd3m$	X	$(P\bar{4}3m, R\bar{3}m, P\bar{4}2m, Pnma)(\mathcal{Z}_4)$	6						
$Fd3c$	X	$(P\bar{4}3m, R\bar{3}c, P\bar{4}2c, Pcca)(\mathcal{Z}_4)$	6						

Tableau III 4



III. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Sur la table II.25 nous avons réuni des matériaux qui sont le siège d'une transition pouvant être associée à une représentation violant le critère de Lifshitz. Les phases stables de part et d'autre du point de transition étant strictement périodiques, les transitions devraient avoir un caractère discontinu marqué, si la signification théorique du critère de Lifshitz est vérifiée. C'est bien le cas pour $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$, $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$, $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, LiNH_4SO_4 , FeS , C_5CuCl_3 et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Par contre, les transitions dans NbO_2 et RbAg_4I_5 ont été rapportées comme continues. Le caractère continu de la transition à 800°C dans NbO_2 ^{12,13} ressort d'expériences de diffraction de neutrons qui révèlent un vecteur d'onde indépendant de la température, aboutissant en un point de haute symétrie de la surface de la zone de Brillouin. Toutefois, des données expérimentales plus anciennes infirment le résultat précédent. Ainsi des mesures d'analyse thermique différentielle¹⁴ montrent une nette hysteresis thermique et une variation notable d'enthalpie au point de transition. D'autre part, des résultats obtenus aux rayons X¹⁵ suggèrent que la transition se produit en fait en deux étapes : une première étape aux alentours de $850^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ et l'autre vers 800°C ¹⁰. Il faut également mentionner le fait que les mesures expérimentales deviennent très délicates aux alentours de 800°C à cause d'une modification de composition difficile à éviter (NbO_2 devient Nb_2O_3) qui rend les résultats peu fiables.

Dans RbAg_4I_5 , le caractère du 2eme ordre de la transition à -65° ¹⁶ demande à être confirmé. Ce résultat est d'autant plus étonnant que la RI qui induit le changement de symétrie observé viole également le critère de Landau. Remarquons qu'une transition du 1er ordre a été également observée dans RbAg_4I_5 vers -152°C . Ceci indiquerait que la phase intermédiaire stable entre -65°C et -152°C pourrait en fait avoir un caractère incommensurable.

Nous n'avons pas fait figurer dans le tableau II.25 le tetrabromure de carbone CBr_4 . Dans ce matériau une transition très fortement discontinue se produit à 47°C au cours de laquelle le cristal se brise. La structure des phases stables de part et d'autre du point de transition est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ pour la phase haute température¹⁷ et $\text{C2}/\text{c}$ pour la phase basse température¹⁸ avec une multiplication de la maille élémentaire par 16. Nos résultats suggèrent de rattacher cette transition à une RI de dimension 12 au point W du groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, qui induirait le changement de symétrie $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{C2}/\text{c}$ en deux étapes : une première transition $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{P4}/\text{mbm}$

Substances	Tc (°C)	order	change	Mult.	meter dimension	point	Form of the Lifshitz invariants
$\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$	- 79	1	$C_{2h}^5 \rightarrow C_1^1$	4	2	Z	$\{n_1, n_2\}_z$
$\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$	-120	1	$D_2^4 \rightarrow C_2^2$	2	2	X	} $\{n_1, n_2\}_x$
$\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-164	1	$D_2^3 \rightarrow C_2^2$	2	2	X	
LiNH_4SO_4	10	1	$C_{2v}^9 \rightarrow C_2^2$	2	2	S	$\{n_1, n_2\}_z$
NbO_2	800	(2)	$D_{4h}^{14} \rightarrow C_{4h}^6$	8	4	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\{n_1, n_2\}_x + \{n_1, n_2\}_y + \{n_3, n_4\}_x - \{n_3, n_4\}_y$
FeS	137	1	$D_{6h}^4 \rightarrow D_{3h}^4$	6	4	H	$\{n_1, n_3\}_z - \{n_2, n_4\}_z$
CsCuCl_3	150	1	$D_{6h}^4 \rightarrow D_6^2$	3	4	$0 \ 0 \ \frac{1}{3}$	$\{n_1, n_2\}_z - \{n_3, n_4\}_z$
RbAg_4I_5 **	-65	2	$O_7^7 \rightarrow D_3^7$	1	3	Γ	$\{n_2, n_3\}_x - \{n_1, n_3\}_y + \{n_1, n_2\}_z$
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	160	1	$T_h^6 \rightarrow C_{2v}^5$	2	6	X	$\{n_1, n_2\}_y + \{n_3, n_4\}_z + \{n_5, n_6\}_x$

** Also discarded by the Landau condition



se produisant avec une multiplication par 16 de la maille cristalline, une deuxième transition $P4/mbm \rightarrow C2/c$ s'effectuerait au centre de la zone de Brillouin quadratique avec conservation du volume de la maille cristalline. Cette interprétation, qui demande une confirmation expérimentale, implique que la phase quadratique intermédiaire aurait été masquée par le caractère brutal de la transition à 47° C. Elle respecte rigoureusement le changement de symétrie de translation décrit dans les références 17 et 18, et ferait de CBr_4 un des rares exemples connus de matériau possédant une transition décrite par un paramètre d'ordre de dimension 12.

Nous ne discutons pas ici de l'ordre des transitions dans les matériaux qui possèdent une phase incommensurable. Remarquons toutefois que la transition phase de haute symétrie \rightarrow phase incommensurable est en général observée comme étant du second ordre en accord avec la signification alternative du critère de Lifshitz que nous avons mentionné au début de ce chapitre. Pour deux composés seulement, $BaMnF_4$ ¹⁹ et Rb_2ZnBr_4 ²⁰, cette transition est considérée comme faiblement du 1^{er} ordre. Mais la récente mise en évidence dans $Ba_2NaNb_5O_{15}$ d'une transition vers une phase incommensurable qui possède certaines caractéristiques des transitions continues, mais une forte hysteresis thermique²¹, montre que l'on doit s'attendre à un comportement inhabituel pour les transitions vers des phases incommensurables²².

La transition phase incommensurable \rightarrow phase basse température commensurable est en général rapportée comme discontinue. Cependant aucun argument théorique général ne justifie a priori cette observation pour laquelle deux contre-exemples sont connus ($BaMnF_4$ et Na_2CO_3).

En résumé, pour les représentations qui ne vérifient pas le critère de Lifshitz deux situations peuvent se produire. Une première situation est bien vérifiée expérimentalement : celle qui consiste en l'apparition d'une phase incommensurable au-dessous d'une transition continue ou très faiblement discontinue. Pour la deuxième situation, qui consiste en l'apparition d'une phase strictement périodique au-dessous d'une transition discontinue, nous avons trouvé une dizaine d'exemples illustratifs et deux contre-exemples discutables (ceux de NbO_2 et $RbAg_4I_5$). Ce nombre est encore trop faible pour que nous puissions conclure que la non vérification du critère de Lifshitz est une condition suffisante établie du caractère discontinu des transitions entre phases strictement périodiques.

References

1. L. Landau et E. Lifshitz, Physique statistique, Editions Mir, Moscou 1967
2. E.M. Lifshitz, Zh.Eksp.Teor.Fiziki 11, 255 (1941)
3. I.E. Dzialoshinskii, Sov. Phys. JETP 19, 960 (1964)
4. A.P. Levanyuk et D.G. Sannikov, Sov. Phys. Solid state, 18, 245 (1976)
5. M. Guilluy, P.Toledano et J.C. Toledano, communication au 5e congrès international sur la Ferroelectricité (Pennsylvanie, août 1981)
6. P.Toledano, Thèse de Doctorat (Université de Picardie, 1979)
7. J.C. Toledano et P. Toledano, Ferroelectrics 26, 715 (1980)
8. A. Guyon, Thèse de 3e cycle (Université de Picardie, 1978)
9. P.Toledano et J.C.Toledano, Phys. Rev. B14, 3097 (1976)
10. P.Toledano et J.C.Toledano, Phys. Rev. B16, 386 (1977)
11. J.C.Toledano et P. Toledano, Phys.Rev. B21, 1139 (1980)
12. S.M. Shapiro, J.D. Axe, G. Shirane et P.M. Racciah, Solid state.Comm.15, 377 (1974)
13. R.Pynn, J.D. Axe et P.M. Racciah, Phys. Rev. B17, 2196 (1978)
14. C.N.R. Rao, G.R. Rao et G.V.S. Rao, J. Solid St. Chem. 6, 340 (1973)
15. T.Sakata, K. Sakata et I. Nishida, Phys. Status.Solidi 20 K 155 (1967)
16. W.V. Johnston, H. Wiedersich et G.W. Gindberg, J.Chem. Physics,51,3739 (1969)
17. M. More,F. Baert et J. Lefebvre, Acta. Cryst B33, 3681 (1977)
18. M.More, J. Lefebvre et R. Fouret, Acta. Cryst. B33, 3862 (1977)
19. M. Regis, M. Candille, P.St.Gregoire, preprint (Université de Montpellier)
20. C.J. de Pater, J.D.Axe et R. Currat, Phys. Rev. B19, 4684 (1979)
21. J. Schneck et F. Denoyer, to be published in Phys. Rev. B
22. Le modèle proposé par S. Aubry (Ferroelectrics 24, 53 (1980) suggère un caractère continu irréversible

C H A P I T R E I I I

TRANSITIONS INDUITES PAR UNE REPRESENTATION REDUCTIBLE

I. Position du problème

Les transitions examinées dans les deux précédents chapitres sont décrites par un paramètre d'ordre unique (se transformant comme une RI inactive). Ceci signifie que le nombre de variables phénoménologiques qui doivent être prises en compte pour la description du système est minimale. Lorsque plus d'un paramètre d'ordre doit être introduit, l'accroissement inévitable du nombre de paramètres phénoménologiques conduit généralement à une description moins précise des transitions. A chaque paramètre d'ordre correspond en fait, un ensemble de déplacements atomiques (degré de liberté) associés à un mode normal du système. Le fait que plusieurs paramètres d'ordre sont impliqués signifie donc que les déplacements atomiques associés à un paramètre d'ordre déstabilisent des paramètres qui induisent d'autres déplacements atomiques. En raison de l'interaction non-linéaire entre les divers paramètres mis en jeu, les modifications qui accompagnent la transition (changement de symétrie, anomalies thermique, diélectrique, élastique, etc...) sont plus complexes et une description phénoménologique moins immédiate. Cette description est cependant possible dans le cadre de la théorie de Landau. Rappelons-en les conditions :

Soit G_0 le groupe spatial de la phase la plus symétrique et $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_j$ un ensemble de RI de G_0 (actives ou inactives) associées à divers vecteurs d'onde \vec{k}_i de la zone de Brillouin de G_0 . La somme $\tau = \sum_{i=1}^j \tau_i$

forme une représentation réductible (RR) de G_0 qui est susceptible d'induire une transition vers une phase de symétrie inférieure à G_0 décrite par le groupe spatial G . Cette transition possède les caractéristiques suivantes :

1. Si les valeurs spontanées des paramètres d'ordre qui se transforment respectivement comme les τ_i , apparaissent simultanément à une même température T_c , G correspond à l'intersection $\bigcap_{i=1}^j G_i$ où les G_i sont

les groupes spatiaux respectivement induits par les τ_i . Cette situation se produit lorsque les paramètres d'ordre mis en jeu sont couplés d'une manière

suffisamment forte, pour que leur interaction conduise à l'apparition simultanée des grandeurs spontanées. Nous sommes alors véritablement dans le cas d'une transition induite par la RR τ . Pour un couplage faible des paramètres d'ordre on peut rencontrer une situation différente au cours de laquelle les phases décrites par les groupes spatiaux G_j apparaissent successivement à différentes températures de transition. Toutefois, du point de vue des symétries, ce deuxième cas peut être traité en considérant une suite de phases indépendantes, chacune étant reliée à l'une des RI τ_j de G_0 . En fait le couplage, même faible, influence le domaine de stabilité de chaque phase et l'ordre des transitions successives, ce qui révèle le couplage entre les diverses RI. Selon la force du couplage entre les diverses RI des cas mixtes peuvent se produire pour lesquels G est soit l'un des G_j , soit une intersection de G_j .

2. L'énergie libre associée à une RR contient des invariants de chaque paramètre d'ordre ainsi que des invariants mixtes se transformant comme les produits de RI : $\tau_i \tau_k, \tau_i \tau_k \tau_l$ etc.... Le degré le plus élevé dont il faut tenir compte pour les invariants de chaque paramètre d'ordre et pour les invariants mixtes dépend essentiellement de la force des couplages.

Nous présentons ci-dessous un certain nombre de résultats théoriques qui illustrent les restrictions imposées d'une part aux changements de symétrie associées aux RR et d'autre part aux énergies libres correspondantes. Plusieurs exemples réels de transitions induites par des RR sont ensuite discutés. Les exemples théoriques établissent dans quels cas ces transitions sont du 1^{er} ordre.

II. Changements de symétrie associés aux représentations réductibles

Janovec et al¹ ont calculé les changements de symétrie induits par les représentations réductibles des groupes ponctuels. Nous donnons dans ce paragraphe les résultats concernant :

- les changements possibles de réseaux de Bravais correspondant à des étoiles du vecteur \vec{K} distinctes (tableau IV)
- des exemples de calcul de changements de symétrie relatifs aux représentations réductibles des groupes spatiaux.

Ces résultats démontrent, par comparaison avec les tables de changements de symétrie induits par les représentations irréductibles² que tous les changements de symétrie obtenus à l'aide de RI ne peuvent être obtenus à l'aide de RR. Et réciproquement qu'un nombre de changements de symétrie

supplémentaires peuvent être établis à l'aide de RR. Ainsi un même changement de groupes spatiaux peut être induit soit par une RI, soit par plusieurs RR inéquivalentes. Il est cependant possible de distinguer, par des considérations autres que la symétrie, quelles sont les représentations effectivement mises en jeu. Nous donnons également des exemples de transitions vers des phases incommensurables induites par des RR composées de RI qui satisfont au critère de Lifshitz (par exemple des représentations unidimensionnelles).

Les changements de réseaux de Bravais qui peuvent être associés à des représentations réductibles formées à partir de RI actives ont été rassemblées dans les tableaux IV.1 à IV.4. La méthode utilisée pour décrire ces changements repose sur le principe suivant : si $\vec{\tau}'_j = f(\vec{\tau}_i)$ est le réseau induit par la RI $\tau_1(\vec{k}_1^*)$ et $\vec{\tau}''_j = g(\vec{\tau}_i)$ le réseau induit par la représentation $\tau_2(\vec{k}_2^*)$ ($i, j = 1, 2, 3$), le changement de réseau de Bravais associé à la RR $\tau_1(k_1^*) + \tau_2(k_2^*)$ sera $\vec{\tau}'''_j = h(\vec{\tau}_i)$ tel que la maille associée V''' soit la plus petite maille commune aux deux réseaux induits par τ_1 et τ_2 . Cette méthode implique la connaissance des changements de réseaux de Bravais induits par les RI qui ont été partiellement établis par Lifshitz³ et complétés dans la ref. 2. Nous avons exclusivement considéré les changements de réseaux correspondant à des RR formées de RI relatives à des étoiles distinctes k_i^* de points de la surface de la zone de Brillouin (le centre ne modifiant pas la symétrie de translation). Dans le tableau IV ces étoiles sont, par convention, indiquées par le point correspondant à l'une des branches dans les tables de Zak et al⁴. La deuxième colonne de ces tableaux donne les translations primitives de la phase la moins symétrique, en fonction des translations de la phase la plus symétrique. Les colonnes 3 et 4 indiquent respectivement le type de réseau basse-température et la multiplication de maille correspondante.

Par comparaison avec les tables données dans la ref. 2, on peut constater que les changements de symétrie de translations associés aux RR ne diffèrent pas sensiblement de ceux associés aux RI. Ainsi, dans les deux cas on obtient une multiplication maximale par 32 de la maille élémentaire, qui correspond au plus fort agrandissement de la maille cristalline susceptible d'être observé lors des transitions structurales décrites par une RI ou une RR. Certains changements de translations supplémentaires sont cependant obtenus à l'aide de RR, comme la multiplication par 12 et 24 dans le réseau hexagonal, ou la multiplication par 16 dans le réseau quadratique I. Inversement, comme nous n'avons pas considéré les RI du centre de la zone de Brillouin, il ressort des tableaux IV qu'un doublément de la maille élémentaire ne peut être associé

à une RR de la surface de la zone de Brillouin. Ce résultat est utile pour l'interprétation des résultats expérimentaux puisqu'une très large majorité des changements de symétrie de translation associées aux RI de la surface de la zone de Brillouin correspondent à un doublement de maille².

2. Une fois trouvé le réseau de Bravais de la phase la moins symétrique, la détermination du groupe spatial induit par une RR consiste à trouver le groupe spatial maximal (qui comporte le plus d'éléments) commun aux différentes RI formant la RR (et appartenant au réseau prédéterminé). Nous avons effectué ce travail pour un nombre limité de RI des groupes spatiaux ayant un intérêt pour l'interprétation de données expérimentales. Ainsi des représentations réductibles du groupe O_H^1 permettent de comprendre des transitions se produisant dans les perovskites, de même des représentations réductibles du groupe D_{6h}^4 interviennent dans plusieurs alliages métalliques. A titre d'exemple, nous donnons dans l'annexe 4 une partie des nombreux groupes spatiaux pouvant être induits à partir de représentations réductibles du groupe O_H^1 . Les exemples que nous avons analysés révèlent que si le changement de symétrie de translation restreint de façon notable les modifications de symétrie spatiale, tous les sous-groupes d'un groupe spatial donné peuvent être réalisés par un choix approprié de RI de ce groupe spatial, dans les limites des changements de réseau de Bravais possibles. Souvent plusieurs combinaisons de RI donnent la même modification spatiale. Il est cependant possible de rattacher un changement de groupes spatiaux à une RR déterminée en prenant en compte les propriétés phénoménologiques de la transition qui permettent de distinguer l'énergie libre associée (voir paragraphe 3).

3. Les représentations réductibles peuvent intervenir dans l'interprétation de transitions vers une phase incommensurable. Ceci se produit lorsque le vecteur de lock-in \vec{k}_0 correspond à un maximum relatif de $A(\vec{k})$ de telle sorte que l'on a :

$$A(\vec{k}) = A_0(\vec{T}) + g (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 + \dots$$

Ceci se produit en effet lorsque l'on a un couplage entre deux représentations irréductibles qui peuvent être actives (par exemple deux représentations unidimensionnelles du centre de la zone de Brillouin) et en particulier, obéir à la condition de Lifshitz. Ce couplage produit une courbure négative ($g < 0$) pour le "mode" le plus proche de l'axe et rend possible l'existence d'un invariant antisymétrique, formellement identique à un invariant de Lifshitz mais qui se

transforme comme deux paramètres d'ordre. Ce type invariant de Lifshitz permet alors une description phénoménologique de la phase incommensurable d'une manière semblable au cas où un véritable invariant de Lifshitz est permis. Il est possible de voir, parmi les RI, lesquelles peuvent se coupler pour former un invariant antisymétrique. Ce travail a été effectué systématiquement par Kopsky et Sannikov⁵

III. Energies libres associées aux représentations réductibles

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, l'énergie libre de Landau associée à une RR contient des invariants de chaque paramètre d'ordre et des invariants mixtes. La dimension du paramètre d'ordre associée à une RR est donc la somme des dimensions des RI formant la RR. Le cas de deux paramètres d'ordre unidimensionnels η et ζ reliés par un couplage quadratique $\eta^2\zeta^2$ a été considéré par plusieurs auteurs. Ainsi Lifshitz⁶ a analysé l'énergie libre suivante :

$$F = \frac{\alpha_1}{2} \eta^2 + \frac{\beta_1}{4} \eta^4 + \frac{\alpha_2}{2} \zeta^2 + \frac{\beta_2}{4} \zeta^4 + \delta \eta^2 \zeta^2 \quad (1)$$

qui décrit deux transitions du 2^{em} ordre successives. Holakovsky⁷ a montré que l'apparition simultanée de η et ζ à une même température nécessite d'ajouter dans (1) un terme du sixième degré en ζ . Dans l'énergie libre asymétrique ainsi obtenue, le paramètre η lorsqu'il possède une valeur suffisante, déclenche une instabilité relative à ζ . Les transitions déclenchées sont nécessairement du 1^{er} ordre. Le diagramme de phases complet de l'énergie libre du type (1) dans laquelle deux termes du sixième degré sont ajoutés (l'une en η , l'autre en ζ) a été établi par Gufan et Larin⁸. Ce diagramme révèle un ensemble complexe de lignes de transitions du 2^e et du premier ordre avec deux points triples et deux points tricritiques.

Un couplage linéaire quadratique $\eta\zeta^2$ dans (1) a été discuté en détail par Levanyuk et Sannikov pour expliquer les transitions qui se produisent dans les Boracites⁹. Ces auteurs montrent que la transition "déclenchée" correspondante est nécessairement du 1^{er} ordre.

Les exemples de couplage en $\eta^2\zeta^2$ et en $\eta\zeta^2$ recouvrent la plupart des cas où deux RI s'associent pour former une RR. On peut également imaginer un couplage $\eta\zeta$ associé à deux RI totalement symétriques, mais ce terme de couplage peut alors être renormalisé pour faire partie des invariants quadratiques. Dans l'annexe 5 nous donnons la discussion détaillée et le diagramme de phases d'une transition déclenchée avec un terme de couplage en $\eta^2\zeta^2$, pour préciser dans quelles conditions une transition du 1^{er} ordre est obtenue.

Changements de réseau de Bravais associés aux représentations réductibles

I Système triclinique

Combinaison des axes de la zone de Brillouin	Translations primitives de la phase de basse symétrie	Réseau de Bravais de la phase de basse symétrie	Multiplication de la maille élémentaire
$\Gamma + (B, Y), B + Y$	$2t_1, 2t_2, t_3$	$t_2 P$	4
$A + (Z, E), Z + E$	$2t_1, t_2, 2t_3$	$t_2 P$	4
$\Gamma + (C, D), C + D$	$2t_1, t_2 - t_3, t_2 + t_3$	$t_2 P$	4
$b + (D, Z), D + Z$	$t_1 + t_2, t_1 - t_2, 2t_3$	$t_2 P$	4
$B + (E, C), E + C$	$t_1 + t_2 - t_3, -t_1 + t_2 + t_3, t_1 - t_2 + t_3$	$t_2 P$	4
$\Gamma + (Z, C), Z + C$	$t_1, 2t_2, 2t_3$	$t_2 P$	4
$\Gamma + (E, D), E + D$	$t_1 + t_3, t_1 - t_3, 2t_2$	$t_2 P$	4
$\Gamma + B + Y + Z + E + D + C$ Multiplication maximale	$2t_1, 2t_2, 2t_3$	$t_2 P$	8

II Réseau monoclinique P

$A + (B, Y), B + Y$	$2t_1, 2t_2, t_3$	} MoP	} 4
$A + (Z, E), Z + E$	$2t_1, t_2, 2t_3$		
$A + (D, C), D + C$	$t_2 + t_3, t_2 - t_3, 2t_1$		
$B + (Z, D), Z + D$	$t_1 - t_2, t_1 + t_2, 2t_3$		
$B + (E, C), E + C$	$t_1 + t_2 - t_3, t_1 - t_2 + t_3, -t_1 + t_2 + t_3$		
$Y + (C, Z), Z + C$	$t_1, 2t_2, 2t_3$		
$Y + (E, D), E + D$	$t_1 + t_3, t_1 - t_3, 2t_2$		
$A + B + Y + Z + E + D + C$ Multiplication maximale)	$2t_1, 2t_2, 2t_3$	MoP	8

III Réseau monoclinique B

$Z + (B, Y), B + Y$	$t_1 + t_2, t_1 - t_2, 2t_3$	MoP	4
$Z + F$	$2t_1, 2t_2, t_3$	MoB	4
$Z + F''$	$t_1 + t_2 + t_3, t_1 + t_2 - t_3, t_1 - t_2 + t_3$	MoB	4
$B + F$	$\begin{cases} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ 2t_1, t_2 + t_3, t_2 - t_3 \end{cases}$	MoB	8
$B + F''$	$\begin{cases} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ t_1 + t_3, t_1 - t_3, 2t_2 \end{cases}$	$\begin{matrix} T_2 P \\ MoB \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 \\ 8 \end{matrix}$
$Y + (F, F')$	$\begin{cases} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ 2t_1, t_2, 2t_3 \end{cases}$	$\begin{matrix} T_2 P \\ MoB \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 \\ 8 \end{matrix}$

Tableau IV 1.



III Réseau monoclinique B (suite)

$F + F''$	$\left\{ \begin{array}{l} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ 2t_1, t_2, 2t_3 \\ 2t_1, 2t_2, 2t_3 \end{array} \right.$	Mo B	8
$Z + B + Y + F + F''$ (multiplication maximale)		$T_2 Z$	4
		Mo B	8

IV orthorhombique P

$Z + (X, U), X + U$	$2t_1, t_2, 2t_3$	or P	} 4
$Z + (Y, T), Y + T$	$t_1, 2t_2, 2t_3$	or P	
$Z + (R, S), R + S$	$t_1 + t_2, t_1 - t_2, 2t_3$	or C	
$X + (Y, S), Y + S$	$2t_1, 2t_2, t_3$	or P	
$X + (R, T), R + T$	$2t_1, t_2 + t_3, t_2 - t_3$	or A	
$Y + (R, U), R + U$	$t_1 + t_3, t_1 - t_3, 2t_2$	or B	
$U + T, T + S, U + S$	$t_1 + t_2 + t_3, t_1 + t_2 - t_3, t_1 - t_2 - t_3$	or I	
$U + T + S + Z + X + Y + R$ (multiplication maximale)	$2t_1, 2t_2, 2t_3$	or P	

V orthorhombique C

$Y + (Z, T), T + Z$	$t_1 + t_2, t_1 - t_2, 2t_3$	or P	} 4
$Y + S$	$2t_1, 2t_2, t_3$	or C	
$Y + R$	$2t_1, t_1 + t_2 + t_3, t_1 - t_2 + t_3$	or F	} 8
$Z + (S, R)$	$\left\{ \begin{array}{l} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ 2t_1, t_2, 2t_3 \end{array} \right.$	or C	
$T + S$	$\left\{ \begin{array}{l} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ 2t_1, t_2 + t_3, t_2 - t_3 \end{array} \right.$	Mo B	
$T + R$	$\left\{ \begin{array}{l} 2t_1, t_1 + t_2, t_1 - t_2 \\ t_1 + t_3, t_1 - t_3, 2t_2 \end{array} \right.$	or C	
$S + R$	$\left\{ \begin{array}{l} 2t_1, 2t_2, 2t_3 \\ 2t_1, t_2, 2t_3 \end{array} \right.$	Mo B	
$Y + Z + T + S + R$ (multiplication maximale)	$2t_1, 2t_2, 2t_3$	or C	

VI orthorhombique F

$Z + (X, Y), X + Y$	$t_1 - t_2 + t_3, t_1 + t_2 - t_3, t_3 + t_2 - t_1$	or P	4
$Z + T, X + T, Y + T$		or F	8
$Z + R, X + R, Y + R, T + R$	$2t_1, 2t_2, 2t_3$	Mo B	4
$Z + R$	$2t_1 + t_2 + t_3, t_2 + t_3, t_2 - t_3$	Mo B	4
$X + R, T + R$	$t_1 + t_2, 2t_3 + t_1 + t_2, t_1 - t_2$	Mo B	4
$Y + R$	$t_1 + t_3, 2t_2 + t_1 + t_3, t_3 - t_1$	Mo B	4
$X + Y + Z + R + T$ (multiplication maximale)	$2t_1, 2t_2, 2t_3$	or F	8



Tableau IV 2

VII Réseau orthonormalique I

X+U	$2t_1-t_2+t_3$	t_2+t_3	t_2-t_3	or B	} 4
X+T	t_1-t_3	$2t_2-h-t_3$	t_1+t_3	or A	
X+S	t_1-t_2	$2t_3-t_2-t_1$	t_1+t_2	or F	
X+R	$2t_3+t_1-t_2$	$2t_1-t_2+t_3$	$2t_2+t_1+t_3$	or I	
U+(T,S), T+S	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	or B	
U+R	$2t_1+t_3-t_2$	t_2+t_3	$2(t_2-t_3)$	or A	
T+R	$2t_2-t_3-t_1$	t_1-t_3	$2(t_1+t_3)$	or C	
S+R	$2t_3-t_2+t_1$	t_1+t_2	$2(t_1-t_3)$	or P	
X+U+T+S+R	$2(t_2-t_1)$	$2(t_2-t_3)$	$2(t_1+t_3)$	or P	

VIII Réseau quadratique P

A+(M,Z), M+Z	t_1+t_2	t_1-t_2	$2t_3$	Quadr P	4
A+(R,K), R+X	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	Quadr P	8
M+R	$2(t_1+t_3)$	t_3-t_1	$2t_2$	or A	4
M+X	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	Quadr P	8
Z+(R,X), R+X	$2t_1$	$2t_2$	t_3	Quadr P	4
A+M+Z+R+X	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	or P	4
				Quadr P	8

IX Réseau quadratique I

Z+A	$2t_1-t_2+t_3$	t_2+t_3	t_3-t_1	Quadr I	4
Z+X	t_1+t_2	$2t_3+t_2-t_1$	t_2-t_1	Quadr P	4
Z+N	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	Quadr I	8
A+X	$-(t_2+t_3)$	$2t_1-(t_2-t_3)$	t_2-t_3	or A	4
X+N	t_1+t_2	$t_1-t_2+2t_3$	$2(t_1-t_2)$	or C	8
A+N	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	Quadr I	8
Z+A+X+N	$2t_1$	$2t_2$	t_3	MoB	4
	$2(t_1-t_2+t_3)$	t_2+t_3	$2(t_2-t_3)$	or A	8
	$2(t_1+t_3)$	$2(t_2-t_3)$	$2(t_1-t_2)$	Quadr P	16
	$2(t_1+t_3)$	$2(t_2-t_3)$	$2(t_1-t_2)$	Quadr P	16

X Réseau Rhomboédrique R.

(X,Z)+A, X+Z	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	R&R	8
A+X+Z	$2t_2$	t_1+t_3	t_1-t_3	MoP	4

XI Réseau Hexagonal P

A+(K,H), K+H	t_1-t_2	t_1+2t_2	$2t_3$	Hex P	6
A+(M,L)	$2t_1$	$2t_2$	$2t_3$	Hex P	8
K+M	$2t_1+t_2$	t_2	$2t_3$	or P	4
	$2(t_1-t_2)$	$2(t_1+2t_2)$	t_3	Hex P	12
	$2t_1+t_2$	$3t_2$	t_3	or P	6

Tableau IV 3



XI Réseau Hexagonal P (suite)

K+L	$\begin{cases} 2(t_1-t_2) & , & 2(t_1+2t_2) & , & 2t_3 \\ t_1+t_3-t_2 & , & t_1-t_2-t_3 & , & t_1-t_3+2t_2 \end{cases}$	Hex P	24
		Or I	6
H+(M,L)	$\begin{cases} 2(t_1-t_2) & , & 2(t_1+2t_2) & , & 2t_3 \\ 2t_1+t_2 & , & 3t_2 & , & 2t_3 \end{cases}$	Hex P	24
		Or P	12
M+L	$\begin{cases} 2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3 \\ 2t_1+t_2 & , & t_2 & , & 2t_3 \end{cases}$	Hex P	8
		Or P	4
A+K+H+M+L	$2(t_1-t_2) & , & 2(t_1+2t_2) & , & 2t_3$	Hex P	24

XII Réseau Cubique P

R+X	$\begin{cases} 2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3 \\ t_1+t_3 & , & t_1+t_3 & , & 2t_2 \end{cases}$	Cub P	8
		Quadr P	4
R+M	$\begin{cases} t_1-t_2 & , & t_1+t_2 & , & 2t_3 \\ 2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3 \end{cases}$	Quadr P	4
		Cub P	8
M+X	$\begin{cases} 2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3 \\ 2t_1 & , & 2t_2 & , & t_3 \end{cases}$	Cub P	8
		Quadr P	4
R+X+M	$2t_1 & , & 2t_1 & , & 2t_3$	Cub P	8

XIII Réseau cubique I

(P,H)+N	$\begin{cases} 2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3 \\ t_2+t_3 & , & t_2-t_3 & , & 2t_1+t_2+t_3 \end{cases}$	Cub I	8
H+P	$t_1-t_2 & , & t_1-t_3 & , & 2t_1+t_2+t_3$	Quadr P	4
H+P+N	$2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3$	Cub F	4
		Cub I	8

XIV Réseau cubique F

X+L	$\begin{cases} 2t_1 & , & 2t_2 & , & 2t_3 \\ t_1+t_2 & , & t_1-t_2 & , & 2t_3 \end{cases}$	Cub F	8
		Rh R	4
X+W	$\begin{cases} 2(t_1+t_3-t_2) & , & t_1-t_3+t_2 & , & t_2+t_3-t_1 \\ 2(t_1+t_3-t_2) & , & t_2-t_1+t_3 & , & 2(t_2+t_1-t_3) \\ 2(t_1+t_3-t_2) & , & 2(t_2-t_1+t_3) & , & 2(t_2+t_1-t_3) \end{cases}$	Quadr P	8
		Quadr P	16
		Cub P	32
W+L	$\begin{cases} 2(t_1+t_3-t_2) & , & 2(t_2-t_1+t_3) & , & 2(t_2+t_1-t_3) \\ 2t_2 & , & 2t_3 & , & t_1+t_3 \end{cases}$	Cub P	32
		MoB	4
X+W+L	$2(t_1+t_3-t_2) & , & 2(t_2-t_1+t_3) & , & 2(t_2+t_1-t_3)$	Cub P	32



IV. Exemples expérimentaux de transitions déclenchées

Sur la table IV.5 nous avons réuni une liste de matériaux qui subissent une transition pouvant être reliée à une représentation réductible. Toutes ces transitions ont un caractère discontinu confirmé et, à l'exception de N_3AlF_6 , peuvent être reliées précisément à deux RI du groupe le plus symétrique. L'exemple le plus clair de transition déclenchée est celui du Benzyl $(C_6H_5CO)_2$ pour lequel un modèle numérique détaillé a été proposé.¹⁰ Dans ce composé le paramètre d'ordre "primaire" η se transforme comme une RI bidimensionnelle du centre de la zone de Brillouin hexagonale qui autorise l'existence d'un invariant cubique et d'un invariant de Lifshitz. Le paramètre "déclenché" est associé pour sa part, à une RI tri-dimensionnelle de la surface de la zone de Brillouin. Le couplage entre ces deux paramètres est linéaire en η et quadratique en ζ . De nombreux matériaux qui appartiennent à la famille des perovskites¹¹, des boracites⁹, des substances possédant une transition magnétique¹², des alliages métalliques dont la phase prototype est hexagonale¹³ ont été interprétés à l'aide d'une RR. La plupart ne sont pas indiqués dans le tableau IV.5, car la détermination des RI correspondantes ne peut être faite de façon univoque, faute de données expérimentales suffisantes. Nous n'avons pas non plus mentionné dans le tableau les transitions vers une phase incommensurable, telles celles de $NaNO_2$, $SC(NH_2)_2$, Cs_2CdBr_4 et Cs_2HgBr_9 , qui ont été rattachées à deux RI unidimensionnelles du groupe orthorhombique D_{2h}^{16} , au centre de la zone de Brillouin.

Peu de transitions ont été reliées à une RR, car l'interprétation qui en découle est plus difficile à vérifier que dans le cas d'une RI unique. Ceci a conduit parfois, et particulièrement dans les cas où une succession de transitions est observée, à simplifier excessivement l'interprétation de certaines transitions de phases. L'utilisation de RR devrait cependant, dans de nombreux cas, constituer un meilleur point de départ pour un modèle phénoménologique. Il devrait en particulier permettre d'expliquer le caractère discontinu de transitions qui ont, de façon erronée, été rattachées à une seule RI active.

Substances	Tc	Order	Symmetry change	Cell mult.	Order parameter dimension	Brillouin-zone points
Ag_2HgI_4	323	1	$\text{Td}^2 \rightarrow \text{S}_4^2$	4	9	$\text{W}(\tau_1) + \Gamma(\tau_4)$
ZnSnAs_2	920	1	$\text{Td}^2 \rightarrow \text{S}_4^2$	4	9	$\text{W}(\tau_1) + \Gamma(\tau_4)$
N_3AlF_6	830	-	$\text{O}_\text{H}^5 \rightarrow \text{C}_{2\text{h}}^5$	2	-	$\text{X} + \Gamma$
SnAlO_5	827	1	$\text{O}_\text{H}^1 \rightarrow \text{D}_{2\text{h}}^{16}$	4	4	$\text{R}(\tau_8) + \text{M}(\tau_5)$
$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	265	1	$\text{Td}^5 \rightarrow \text{C}_{2\text{v}}^5$	2	9	$\text{X}(\tau_1) + \Gamma(\tau_4)$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$	-190	1	$\text{D}_3^4 \rightarrow \text{C}_2^3$	4	5	$\text{M}(\tau_2) + \Gamma(\tau_3)$
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675	1	$\text{D}_{4\text{h}}^{17} \rightarrow \text{C}_{2\text{v}}^{12}$	2	4	$\text{X}(\tau_3) + \text{X}(\tau_5)$

Tableau IV.5



References

1. V. Janovec, V.Dvorak et J.Petzelt, Czech.J.Phys. B25, 1363 (1975)
2. P. Toledano, Thèse de Doctorat (Université de Picardie, 1979)
3. E.M. Lifshitz, Zh. Eksp.Teor.Fiziki 11, 255 (1941)
4. J.Zak,A.Casher, H.Glück et Y.Gur, the irreducible representations of space groups (Benjamin, New-York, 1969)
5. V. Kopsky et D.G. Sannikov, J. Phys. C10, 4347 (1977)
6. E.M. Lifshitz, Zh.Eksp. Teor. Fiz. 19, 353 (1944)
7. J. Holakovsky, Phys. Stat. Sol. (b) 56, 615 (1973)
8. Yu.M.Gufan et E.S. Larin, Sov.Phys.Solid state 22, 270 (1980)
9. A.P. Levanyuk et D.G. Sannikov, Sov. Phys.Solid state 17, 327 (1975)
10. J.C. Toledano, Phys. Rev. B20, 1147 (1979)
11. W. Cochran et A. Zia, Phys. Stat. Sol. 25, 273 (1968)
12. S.A. Nikitin, A.S. Andreenko, A.K.Zvezdin et A.F. Popkov, Zh.Eksp. Teor. Fiz 76, 2158 (1979)
13. Yu.M. Gufan et V.P. Dmitriev, Sov.Phys. Crystallogr.25, 6 (1980)

C H A P I T R E I V

TRANSITIONS ENTRE DES PHASES QUI NE SONT PAS RELIEES PAR UNE RELATION DE GROUPE A SOUS-GROUPE

I. Position du problème

L'utilisation de la théorie de Landau pour décrire macroscopiquement une transition de phases, présuppose qu'une relation de groupe à sous-groupe existe entre les phases ce qui permet de distinguer la phase la plus symétrique, généralement située à haute température, de la phase la moins symétrique, stable à basse température. Cette relation de groupe à sous-groupe est toujours vérifiée pour les transitions induites par une représentation (irréductible ou réductible, active ou inactive) du groupe le plus symétrique. Cependant, dans un grand nombre de matériaux, parmi lesquels figurent une bonne partie des éléments, des transitions ont été mises en évidence entre des phases ne possédant pas de relation apparente simple de groupe à sous-groupe. On peut se demander si, dans ces matériaux une description phénoménologique est possible, ou si aucune de leurs propriétés ne peut être déduite du changement de symétrie observé. En d'autres termes, peut-on définir pour ces transitions un paramètre d'ordre¹ ? Dans ce chapitre, nous examinons les diverses situations qui peuvent être rencontrées. Nous distinguons deux types de transitions eu égard à une différence essentielle dans leur mécanisme microscopique : une première classe regroupe les transitions pour lesquelles la modification de structure qui accompagne ce passage d'une phase à l'autre se produit sans rupture des liaisons atomiques, mais avec un simple déplacement des atomes et ions d'un site d'équilibre à un autre site d'équilibre. Ces déplacements sont importants (puisque des éléments de symétrie nouveaux apparaissent) mais inférieurs à une valeur critique. Il s'ensuit que l'on peut admettre que la géométrie du réarrangement atomique qui accompagne la transition, prédétermine et crée dans une très large mesure la possibilité d'apparition d'une nouvelle phase. De telle sorte qu'il doit exister une relation étroite (qui est supposée être différente d'une relation de groupe à sous-groupe) entre les symétries des phases.

Une deuxième classe de transitions regroupe celles, appelons-les avec Buerger² reconstructives, pour lesquelles une rupture de liaisons atomiques se produit. Cette rupture, en général partielle dans les transitions entre phases solides, a pour résultat, la formation, graduelle ou brutale, d'un nouvel ordre

tri-dimensionnel, par diffusion à longue distance des atomes.

Il est clair que les transitions des deux classes précédentes ont un caractère discontinu, indiscutable et qui est confirmé par tous les exemples expérimentaux connus de transitions où aucune relation de groupe à sous-groupe n'existe. Nous discuterons donc ci-dessous, non pas de l'ordre des transitions, mais des conditions dans lesquelles une description phénoménologique et la définition de paramètres d'ordre, peuvent être réalisés.

II. Transitions sans rupture des liaisons atomiques

Comme nous supposons une déformation continue du réseau sans rupture des liaisons atomiques, des considérations structurales suffisent à caractériser les différentes situations qui peuvent se produire.

Considérons tout d'abord le cas où les groupes spatiaux G_1 et G_2 des deux phases stables de part et d'autre du point de transition, possèdent un sur-groupe spatial commun G , de telle sorte que l'on a :

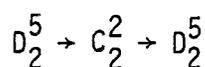
$$G_1 \subset G \quad , \quad G_2 \subset G \quad \text{et} \quad G_1 \not\subset G_2$$

Cette situation est réalisée de façon triviale pour un certain nombre de transitions dont l'interprétation rentre dans le cadre strict de la théorie de Landau. Ce sont les transitions successives qui se produisent entre phases qui n'ont pas de relations de groupe à sous-groupe, mais qui sont décrites par des groupes spatiaux sous-groupes d'une phase prototype observée à haute température, au-dessous du point de fusion. La succession de transitions étant reliée à une (ou plusieurs) représentations du groupe spatial de la phase prototype. On peut citer de nombreux exemples réels de cette première sous-classe de transitions telles la transition orthorhombique-rhomboédrique de BaTiO_3 ou la transition quadratique-quadratique de Na_xWO_3 . Dans BaTiO_3 les deux phases précédentes sont induites par une RI tri-dimensionnelle du centre de la zone de Brillouin cubique primitive. Dans le cas de Na_xWO_3 , les phases sont reliées à deux RI distinctes du groupe O_H^1 aux points X et M.

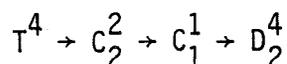
Lorsque la phase prototype n'est pas observée une phase prototype hypothétique peut être invoquée. Cependant le choix d'une phase hypothétique, dont le domaine de stabilité est situé au-dessus du point de fusion, est soumis à de nombreuses restrictions imposées par la symétrie et par la physique du problème. Ainsi cette phase, qui correspond à une groupe G qui n'est pas nécessairement le sur-groupe minimum de G_1 et G_2 doit être telle que

- 1) L'ensemble des phases observées doivent être induites par une ou plusieurs RI de G. Lorsqu'une seule RI est mise en jeu, elle est nécessairement multidimensionnelle.
- 2) Le nombre de formules chimiques par maille élémentaire dans G_1 et G_2 doit être un multiple entier de celui de G.
- 3) Des domaines doivent pouvoir être observés dans G_1 et G_2 qui se transforment les uns dans les autres par les opérations qui appartiennent à G et qui sont absentes dans G_1 et G_2 .
- 4) Les anomalies et propriétés physiques de la transition $G_1 \rightarrow G_2$ doivent se déduire de l'énergie libre construites à partir des RI choisies dans G.
- 5) G_1 et G_2 doivent correspondre à une distorsion de G qui doit être plus faible qu'une valeur critique correspondant au seuil de rupture des liaisons atomiques.

Le recours à une phase hypothétique a été employé pour un grand nombre d'exemples réels. Dans le sel de seignette une phase hypothétique hexagonale a été suggérée⁴ pour décrire la succession de changements de symétrie



Plusieurs surgroupes de T^4 ont été proposés pour expliquer la séquence :



observée dans les langbeinites⁵. Même lorsque G_1 et G_2 possèdent une relation de groupe à sous-groupe, les données expérimentales contraignent parfois, à avoir recours à une phase hypothétique. Ainsi dans le sulfate d'ammonium⁶ la transition $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^9$ a été reliée à une phase prototype hexagonale ($G = D_{6h}^4$). C'est également le cas pour la transition $C_{2h}^2 \rightarrow C_5^2$ observée dans le sulfate d'ammonium hydrogéné⁷ ($G = D_{2h}^{16}$). Dans certains cas la phase hypothétique peut être un sous-groupe d'une phase observée à haute température et de symétrie plus élevée. Dans le nitrate d'ammonium⁸ la transition à 32° C $D_{2h}^{16} \rightarrow D_{2h}^{13}$ peut être interprétée comme deux transitions distinctes à partir d'une phase "latente" quadratique ($D_{4h}^7 \rightarrow D_{2h}^{16}$ et $D_{4h}^7 \rightarrow D_{2h}^{13}$) respectivement associées à des RI des points Γ et Z de la zone de Brillouin quadratique P. Le groupe D_{4h}^7 est un sous-groupe du groupe O_H^1 observé dans le nitrate d'ammonium au-dessous du point de fusion, mais qui ne peut servir de phase de haute symétrie.

Lorsqu'un super-groupe spatial commun à G_1 et G_2 ne peut être trouvé on peut, en général, trouver un sous-groupe commun à G_1 et G_2 :

$$G = G_1 \cap G_2$$

Cette propriété mathématique repose sur l'hypothèse physique que des sites identiques existent pour les deux phases. Elle implique que, dans la restructuration du réseau qui accompagne la transition, une fraction demeure inchangée, à l'exception d'un facteur d'échelle dû à la différence des volumes des deux phases. G est donc le groupe d'invariance de cette portion inchangée du réseau. En fait, G peut être considéré comme le groupe spatial d'une phase hypothétique intermédiaire qui peut être éventuellement observée dans un domaine étroit de température et pression. Si l'on remplace le changement de symétrie :

$G_1 \rightarrow G_2$ par les deux modifications virtuelles

$G_1 \rightarrow G$ et $G_2 \rightarrow G$ qui sont caractérisées par des relations de groupe à sous-groupe, nous voyons qu'il est possible d'associer à la transition réellement observée, deux paramètres d'ordre qui se transforment respectivement comme une ou plusieurs représentations de G_1 et G_2 . Ces paramètres d'ordre traduisent des déplacements atomiques virtuels qui sont la décomposition du mouvement effectif des atomes à la transition. Comme ces représentations appartiennent à des groupes spatiaux distincts, l'utilisation de deux énergies libres est nécessaire. Ces énergies libres fournissent chacune des informations partielles qui doivent être additionnées pour une description complète des deux phases observées.

Deux exemples réels qui illustrent les considérations précédentes peuvent être donnés. 1) Dans Cu_2Te et Cu_2S des mesures dilatométriques, d'analyse thermique différentielle et électriques⁹ révèlent que la transition $D_{6h}^4 \rightarrow O_H^5$ qui prend place dans ces matériaux respectivement à $30^\circ - 40^\circ \text{ C}$ et $520 - 640^\circ \text{ C}$, se produit en plusieurs étapes avec des structures polytypiques intermédiaires.

2) Dans ZnS et CdS il a été établi¹⁰ qu'entre les phases de symétrie O_H^5 et D_{6h}^4 , une succession de transitions se produit entre des phases stables dans un domaine très étroit en température.

Si l'on tient compte des données cristallographiques dans les substances précédemment citées, on peut observer que la transition $O_H^5 \rightarrow D_{6h}^4$ peut être décomposée en :



car dans les phases cubique et hexagonale, une portion rhomboédrique de symétrie C_{3v}^5 demeure inchangée au cours de la transition. Une analyse de théorie des groupes montre alors que ces deux transitions "hypothétiques" peuvent être reliées à une représentation à trois dimensions du réseau cubique faces centrées, et à une représentation à une dimension du réseau hexagonal.

La transition $O_H^5 \rightarrow D_{6h}^4$ (FCC \rightarrow HCP) est l'une des plus communément réalisées dans la nature, surtout parmi les éléments et alliages métalliques¹¹. Généralement une portion importante de la structure atomique demeure inchangée et apparaît comme identique dans les deux phases. Ainsi dans la transition qui se produit à 403° C dans le cobalt, le plan (III) de la structure face centrée correspond au plan (000I) de la structure hexagonale, la différence entre les deux phases étant l'empilement des couches atomiques normales à ces deux plans, avec une modification de volume inférieure à 0,3 %¹¹. Dans le Zirconium, la correspondance suivante peut être établie¹¹ :

$$(110)_{FCC} // (000I)_{HCP} \quad \text{et} \quad [111]_{FCC} // [1120]_{HCP}$$

La transition s'accompagne d'une expansion du réseau de 1,2 % dans la direction C et d'une contraction du même ordre dans le plan perpendiculaire à cette direction.

Dans les deux exemples précédents, il apparaît que des considérations aussi bien géométriques que numériques doivent être prises en compte pour déterminer si une rupture des liaisons atomiques s'est produite. Ceci nous conduit à la seconde classe de transitions : les transitions reconstructives.

III. Les transitions reconstructives

Considérons maintenant le cas où la structure d'une phase est partiellement détruite et reconstruite de telle façon qu'un nouvel assemblage d'atomes est formé après rupture partielle des liaisons atomiques. Le cas où une rupture complète des liaisons atomiques se produit peut difficilement se concevoir dans une transition entre phases solides. L'état solide suppose une certaine rigidité du système (l'existence de groupes rigides d'atomes ou

de molécules) et on ne peut imaginer dans ce cas que l'une des phases n'ait aucun "souvenir" de l'autre. Remarquons à ce sujet que même dans les transitions "explosives" où le cristal est pulvérisé, une certaine relation de symétrie subsiste souvent entre les phases (cette relation pouvant même être de groupe à sous-groupe, comme dans le cas mentionné au chapitre 2, de CBr_4)

Si nous admettons donc qu'une partie seulement du cristal est reconstruit, une description phénoménologique partielle peut être effectuée au moyen de deux types de paramètres. Une première série de paramètres est constituée de paramètres d'ordre qui décrivent le changement de phases relativement à la portion préservée du système au travers du point de transition. Ces paramètres d'ordre sont définis conformément aux principes définis dans le paragraphe précédent pour les transitions entre phases possédant un sous-groupe commun. Toutefois, cette première série de paramètres ne rend compte que partiellement de la transition effectivement observée. Une deuxième série de paramètres est nécessaire pour exprimer la perte d'informations correspondant à la portion "restructurée" du système*. Ces paramètres, appelons-les reconstructifs qui expriment les ruptures subies par le système, peuvent être par exemple le degré de déviation de chacun des paramètres du réseau, dans une phase par rapport à l'autre, le pourcentage de liaisons rompues par maille etc... De tels paramètres "reconstructifs" ont été utilisés par Granadchikova et al¹² pour classer les transitions qui se produisent dans les éléments. Un degré de déformation δ de la structure initiale est introduit par ces auteurs qui leur permet de distinguer deux classes de transitions parmi les éléments : une classe pour laquelle $\delta > 0,15$ et une autre correspondant à $\delta < 0,15$, la valeur critique $\delta = 0,15$ étant considérée comme la limite correspondant à une restructuration fondamentale du réseau.

Comme exemple prenons la transition très connue Graphite diamant ($D_{6h}^4 \rightarrow O_H^7$) qui est réalisée à haute température et à haute pression dans le carbone. Une forte déformation se produit le long de l'axe $\langle III \rangle$ dans la structure du diamant prise comme structure initiale avec $\delta > 0,15$, alors que dans les deux directions perpendiculaires les structures du graphite et du diamant sont très voisines. Dans les deux phases, on peut en effet observer des couches identiques d'atomes, de structures hexagonales, perpendiculaires à l'axe d'ordre 3. Ces couches révèlent l'existence d'un sous-réseau non perturbé dont la symétrie rhomboédrique¹¹ peut être prise comme sous-groupe commun à O_H^7 et D_{6h}^4 .

Les considérations précédentes utilisent les notions classiques de groupe cristallographique. Elles s'appliquent également à la description

des phases interstitielles¹³, à l'étude des couches adsorbées¹⁴ et des interfaces¹⁵. La détermination des paramètres d'ordres et des paramètres "reconstructifs" impliquent cependant la connaissance de données structurales précises concernant les phases stables de part et d'autre du point de transition. D'autres descriptions utilisant des outils mathématiques plus perfectionnés ont été proposés^{14,16,17} pour la description de ces phénomènes

Références

1. N.Boccara, "Symetries brisées", Hermann 1977
2. M.J. Buerger, phase transformations in solids, Ashley, New York 1951
3. Ferro and antiferroelectric substances, Ed par Landold-Bornstein (Springer Verlag, Berlin 1969), vol. 3, Groupe III
4. R. Clarke, Phys. Rev. Lett. 39, 1551 (1977)
5. D.G. Sannikov, Sov. Phys. Solid. State 20, 1728 (1978)
6. A. Sawada, Y. Makita, Y. Takagi, J. Phys. Soc.Jap. 41, 174 (1976)
7. T. Kondo, Y. Ishibashi, Y.Takagi,J.Phys. Soc. Jap, 39, 1326 (1975)
8. H.C. Tang et B.H. Torrie, J.Phys. Chem. Solids. 38, 125 (1977)
9. A.B. Plyusin, A.N. Dubrovina et S.M. Finarev, Sov.phys.crystall.24,344 (1979)
10. A.F. Bol'shakov,A.O. Dmitrenko et B.V. Abalduev,Izvest.Akad.Nauk. SSSR, Neorg.Mater. 15, 1528 (1979)
11. Z. Nishiyama : "Martensitic transformations" Academic Press (1978)
12. B.G.Granadchikova, N.L. Smirnova et N.V. Belov, Sov. Phys. Crystallogr. 19, 161 (1974)
13. V.A. Somenkov, A.V. Irodova et S.Sh.Shil'shtein, Sov. Phys. Solid state 20, 1773 (1979)
14. V.F. Dvoryankin, Sov.Phys. Crystallogr 24, 528 (1979)
15. D. Gratias, R. Portier et M. Fayard, Acta cryst. A35, 885 (1979)
16. D.B. Litvin, Phys. Rev. B21, 3184 (1980)
17. E. Domany et M. Schick, Phys. Rev. B20, 3828 (1979)

C H A P I T R E V

TRANSITIONS QUI NE POSSEDENT PAS DE POINT FIXE STABLE DANS LEUR HAMILTONIEN DE LANDAU-WILSON.

I. Introduction

Dans les chapitres précédents, la théorie de Landau a été utilisée comme point de départ pour la caractérisation phénoménologique des transitions structurales. On sait qu'au voisinage du point de transition cette théorie ne rend pas compte correctement, en général, du comportement des grandeurs physiques puisqu'elle possède la même limite de validité que l'approximation du champ moyen dans les théories microscopiques. Ainsi, un certain nombre de travaux ont été effectués pour inclure dans la théorie de Landau les fluctuations spatiales inhomogènes du paramètre d'ordre dans la région de la transition^{1,2}. Récemment, le développement des méthodes du Groupe de Renormalisation^{3,4} ont fourni des moyens puissants pour étudier l'influence des fluctuations sur le comportement qualitatif et quantitatif des systèmes qui sont le siège d'une transition de phases. Ainsi, il a été démontré que les fluctuations critiques modifient de façon appréciable certaines des prédictions de la théorie du champ moyen et particulièrement l'ordre des transitions.

Sur ce point, il a été établi sur le plan théorique, qu'une transition du second ordre peut se transformer en transition du premier ordre lorsque certaines relations sont réalisées entre les paramètres du système qui produisent un accroissement des fluctuations. Pour certaines transitions susceptibles d'être continues dans le cadre de la théorie de Landau, il a été établi que les fluctuations peuvent croître d'une manière telle que les transitions sont alors nécessairement du 1^{er} ordre pour n'importe quelles valeurs des paramètres du système.

Les résultats précédents sont basés sur l'un des concepts centraux de la théorie du Groupe de Renormalisation qui est l'existence d'un point fixe stable du Hamiltonien de Landau-Wilson associé à une transition du second ordre. Lorsqu'une transition est du premier ordre ceci peut donc être interprété comme le fait qu'il n'existe pas de point fixe stable, ou parce que les points fixes stables existant ne sont pas physiquement accessibles.

Plus précisément, plusieurs auteurs^{5,6,7} ont fait l'hypothèse que l'absence de point fixe stable pour un système donné, est une condition

suffisante pour que les transitions qui se produisent dans ce système soient du premier ordre. Comme la détermination et la stabilité des points fixes s'effectue à l'aide de relations de récurrence, dont la forme est déduite de l'énergie libre de Landau, l'hypothèse précédente, si elle est vérifiée, fournirait des informations précieuses quant à l'applicabilité de la théorie de Landau. En effet :

1. Elle éliminerait, comme pouvant induire une transition du 2e ordre, toutes les RI actives correspondant à des énergies libres (ou au hamiltonien de Landau-Wilson associé) qui ne possèdent pas de point fixe stable. Ceci permettrait de comprendre pourquoi une majorité des transitions observées induites par les RI actives sont du 1er ordre.

2. Réciproquement, si les hamiltoniens correspondent à des énergies libres associées à des représentations inactives, possèdent des points fixes stables, cela permettrait d'expliquer les contre-exemples discutés dans les chapitres 1 et 2.

Ceci explique pourquoi l'attention s'est concentrée, depuis quelques années^{8,9,10} sur le problème de savoir si des systèmes réels possèdent ou non des points fixes stables. Malheureusement, un certain nombre de restrictions sont apparues qui limitent en grande partie l'intérêt de cette question en ce qui concerne la prédiction de l'ordre des transitions.

1. Brezin et al¹¹ ont démontré que lorsque le nombre de composantes n du paramètre d'ordre est strictement inférieur à 4, il existe toujours un point fixe stable qui correspond à la partie isotrope de l'énergie libre de Landau. Or la plupart des transitions structurales et magnétiques expérimentalement observées, ont un paramètre d'ordre de dimension inférieure à 4¹², et sont du 1er ou du 2e ordre. Il s'ensuit donc que pour $n < 4$ la théorie du groupe de Renormalisation n'a pas une valeur prédictive supérieure à la théorie de Landau.

2. Pour $n \geq 4$, le comportement critique n'est pas connu dans le cas général car les termes anisotropes de l'énergie libre deviennent essentiels. Dans ce cas, la nature et la stabilité des points fixes dépend étroitement du hamiltonien considéré. Une étude particulière de chaque hamiltonien avec $n \geq 4$ est donc nécessaire. Au paragraphe suivant nous effectuons un bilan des cas qui ont déjà été traités avec $n \geq 4$.

II. Points fixes stables avec $n \geq 4$.

Dans les tableaux V.1 et V.2 nous avons regroupé les résultats obtenus pour des systèmes réels possédant un paramètre d'ordre de dimension $n \geq 4$. Ils correspondent donc à des RI de groupes spatiaux associés des points de haute symétrie distincts du centre, puisque les RI du centre sont de dimension ≤ 3 . Par conséquent, toutes les transitions réunies dans ces tableaux s'accompagnent d'une brisure de la symétrie de translation.

Dans le tableau V.1 figurent des transitions structurales et magnétiques induites par des RI actives. Elles sont donc susceptibles d'être continuées dans le cadre de la théorie de Landau. Une comparaison des résultats indiqués dans les colonnes 6 et 7 montrent qu'aucune conclusion claire ne peut être déduite de l'existence ou de l'absence de points fixes stables, en ce qui concerne l'ordre des transitions. Ainsi, aucun point fixe stable n'a été trouvé pour NdSn_3 ¹³, CeS ¹⁴ et ErSb ⁶ alors que les transitions observées dans ces matériaux sont considérées comme continues. Inversement, un point fixe stable existe dans VO_2 ¹⁵ et CdSnAs_2 ¹⁶ qui possèdent une transition du 1^{er} ordre confirmée. De plus, VO_2 dont la transition est fortement du 1^{er} ordre et NbO_2 ¹⁷ dont la transition est supposée être du 2^e ordre (voir chapitre 2) sont décrits par le même hamiltonien. Seuls VO_2 et MnO ⁹ qui n'ont pas de points fixes stables possèdent une transition du 1^{er} ordre, conformément à la conjecture mentionnée ci-dessus. Dans TbAs ²² et K_2IrCl_6 ¹⁰ l'ordre des transitions n'est pas connu. Dans KAlO_2 ¹⁸ les méthodes du groupe de Renormalisation n'ont pas été appliquées au hamiltonien correspondant (à 6 composantes). Nous avons également inclus dans le tableau V.2 les résultats obtenus par Jaric et Birman¹⁹ pour des représentations du groupe O_H^3 . La colonne 8 montre que trois RI à quatre dimensions, deux à 6 dimensions et une à 8 dimensions ont été étudiées par les méthodes du groupe de renormalisation. Ceci n'est qu'une petite partie des 21 énergies libres associées à des paramètres d'ordre possédant un nombre $n \geq 4$ de composantes qui ont été établies pour des RI actives¹². Un calcul systématique des cas restants pourrait établir une relation plus apparente entre le concept de point fixe stable et l'ordre des transitions dans les systèmes avec $n \geq 4$.

Les transitions du tableau V.2 illustrent également le fait qu'aucune conclusion claire ne peut être tirée de l'existence ou de l'absence de points fixes stables, en ce qui concerne l'ordre des transitions dans un

stances	Symmetry of the system	Brillouin zone point	I. R.	Order parameter dimension	Stable fixed points	Order	LFE type
O ₂	D _{4h} ¹⁴	R	τ_1 or τ_2	4	Yes	1	f ₄
dSnAs ₂	Td ²	W	τ_1 or τ_2	6	Yes	1	h ₁
dSn ₃	O _H ¹	X	τ_5 or τ_{10}	6	No	2	h ₃
A-15)	O _H ³	R	$\left[\begin{array}{l} \tau_3 + \tau_3 \\ \text{or } \tau_4 + \tau_4 \end{array} \right.$	4	No	-	f ₉ } h ₄ }
A-15)	O _H ³	X	τ_3 or τ_4	4	No	-	
bAs eS	} O _H ⁵	L	τ_1 or τ_4	4	No	} $\begin{bmatrix} ? \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix}$	f ₃
O ₂		X	τ_{10}	6	No		1
inO rSb	} O _H ⁵	L	τ_3 or τ_6	8	No	} $\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}$	k ₂
2IrCl ₆		W	$\left[\begin{array}{l} \tau_1 \text{ or } \tau_2 \\ \text{or } \tau_3 \text{ or } \tau_4 \end{array} \right.$	6	Yes		?
AlO ₂	O _H ⁷	X	τ_4	6	?	?	h ₂

Tableau V.1



stances	Symm. of the system	BZ point	IR	Discarded by the... condition(s)	OP dim	Stable fixed points	Order	homogeneous part of the LFE
ThO_2	D_{4h}^{14}	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	τ_1	Lifshitz	4	Yes	(2)	f_4
DyC_2	D_{4h}^{17}	0.77, 0, 0	τ_1	Lifshitz	4	Yes	?	f_4
ThAu_2	D_{4h}^{17}	0.83, 0, 0	τ_1	Lifshitz	4	Yes	?	f_4
ThNb_3S_6	D_6^6	Γ	τ_6	Landau and Lifshitz	2	Yes	?	d
Th	D_{6h}^4	0.31, 0, 0	τ_1	Lifshitz	6	Yes	?	h_1
Th, Dy, Ho	D_{6h}^4	0, 0, k	τ_1	Lifshitz	4	Yes	?	f_4
FeS	D_{6h}^4	H	τ_1	Lifshitz	4	?	1	
ThCuCl_3	D_{6h}^4	$0, 0, \frac{1}{3}$	τ_1	Lifshitz	4	?	1	
$(\text{ThNO}_3)_2$	Th^6	X	τ_1 or τ_2	Lifshitz	6	Yes	1	
ThS_2	Th^6	X	τ_1 or τ_2	Lifshitz	6	Yes	1	
Th-MnS	Th^2	WW	$\left[\begin{array}{l} \tau_1 \text{ or } \tau_2 \\ \tau_3 + \tau_4 \end{array} \right.$	Active or Lifshitz	6 12	Yes	?	
(A-15)	O_H^3	$\left[\begin{array}{l} R \\ X \end{array} \right.$	τ_1 τ_1, τ_2	Lifshitz	6	No	-	
ThN	O_H^5	X	τ_5	Landau	(6)	No	-	
ThAlF_6	O_H^5	X	τ_5	Landau	6	?	?	
Th_6Cl_2	O_H^5	X	τ_5	Landau	6	?	?	
ThD_2	O_H^5	0.21, 0, 0	τ_1	Lifshitz	6	Yes	?	
CeAl_2	O_H^7	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	τ_1	Lifshitz	24	No	2	
Th, Eu	O_H^9	k, 0, 0	τ_1	Lifshitz	12	No	1	

Tableau V.2



système donné. Les transitions structurales et magnétiques réunies sur ce tableau, sont induites par des représentations inactives éliminées soit par le critère de Lifshitz, soit par le critère de Landau. On devrait donc, à priori, s'attendre à une absence de points fixes stables pour les systèmes correspondants. En fait, un point fixe stable a été trouvé pour la plupart d'entre eux (voir colonne 7). Des résultats contradictoires ont été trouvés pour CeAl_2^{20} qui possède une transition du 2ème ordre mais pas de point fixe stable, et pour $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et MnS_2^{21} qui possèdent un point fixe stable mais subissent des transitions du 1er ordre.

Le caractère incomplet des données actuellement disponibles empêchent cependant que la comparaison soit véritablement complète : pour une majorité des transitions contenues dans le tableau V.2, l'ordre n'est pas connu et pour plusieurs matériaux (FeS , CsCuCl_3 , K_2NaAlF_6 , $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$) les méthodes du Groupe de Renormalisation n'ont pas été appliquées. De plus, pour les transitions qui violent le critère de Lifshitz, aucun invariant antisymétrique n'a été pris en compte dans le hamiltonien de la transition, à l'exception de $\text{MnNb}_3\text{S}_6^{22}$. Si les invariants de Lifshitz étaient introduits dans le hamiltonien, la détermination et la stabilité des points fixes seraient sensiblement modifiées.

III. Conclusion

La comparaison avec les données expérimentales montre que même pour $n \geq 4$, l'absence de point fixe stable n'exclut pas que les transitions puissent être du 2e ordre, de même que la présence de points fixes stable n'exclut des transitions du 1er ordre. La détermination des points fixes stables pour un système réel donné ne semble pas donc présenter de valeur indicative, en ce qui concerne l'ordre des transitions.

Dans le cadre de la théorie du groupe de Renormalisation, les transitions du 1er ordre dans des systèmes avec des points fixes stables sont interprétées en considérant que les domaines de constantes de couplage permis, contiennent des régions qui ne sont pas attirées par ces points. Réciproquement, des transitions du second ordre dans des systèmes ne possédant pas de points fixes stables, seraient interprétées par l'existence de domaine de ces paramètres attirés par des points fixes instables. Ceci est en contradiction avec l'un des concepts centraux du groupe de Renormalisation. Cette contradiction est toutefois levée si l'on admet que les résultats obtenus dans un espace fictif de dimension $4 - \epsilon$ sont qualitativement modifiés dans l'espace réel tridimensionnel, avec l'apparition de comportements critiques nouveaux. Cela reviendrait en fait à

supposer que les méthodes du groupe de Renormalisation ne permettent pas d'interpréter le comportement des systèmes réels. Une étude plus systématique de ces systèmes par les méthodes en question, de même qu'une meilleure compréhension des considérations de symétrie qui sous-tendent la théorie du groupe de Renormalisation est nécessaire avant qu'une telle conclusion puisse être avancée.

Références

1. V.L. Ginsburg, Sov. Phys. Solid State 2, 1824 (1960)
2. A.P. Levanyuk, Sov. Phys. Solid State 8, 1294 (1964)
3. K.G. Wilson et J. Kogut, Phys. Rep. 12 C, 75 (1974)
4. K.G. Wilson et M.E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 28, 240 (1972)
5. S.A. Brasovshii et I.E. Dzialoshinikii, Sov. Phys. JETP Lett. 21, 164 (1975)
6. P. Bak, S. Krinsky et D. Mukamel, Phys. Rev. Letters, 36, 52 (1976)
7. A.L. Korzhenevshii, Sov. Phys. JETP 44, 751 (1976)
8. D. Mukamel, Phys. Rev. Letters, 34, 481 (1975)
9. D. Mukamel et S. Krinsky, Phys. Rev B13, 5078 (1976)
10. P. Bak et D. Mukamel, Phys. Rev B13, 5086 (1976)
11. E. Brezin, J.C. Le Guillou et J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B10, 892 (1974)
12. P. Toledano, Thèse de Doctorat (Université de Picardie 1979)
13. J. M. Hastings, L.M. Corliss, W.Kunnmann, R.Thomas,R.J. Begum et P. Bak, Phys. Rev. B22, 1327 (1980)
14. D. Mukamel et D.J. Wallace, J.Phys. C13, L851 (1979)
15. J.R. Brews, Phys. Rev. B1, 2557 (1970)
16. J. Jerphagnon, Proceedings Ternary compounds conference Edinburg;1977, JOP Conf. Ser. 35 (inst. of Physics, Londres 1977) p.1.
17. D. Mukamel, Phys. Rev. Lett 34, 481 (1975)
18. P. Toledano et J.C. Toledano, Phys. Rev B16, 386 (1977)
19. M.V. Jaric et J.L. Birman, Phys. Rev. B21, 5262 (1980)
20. M. Ma et J. Solyom, Phys. Rev. B21, 5262 (1980)
21. I.E. Dzialoshinskii, Sov. Phys. JETP, 45, 1014 (1977)
22. J. Lorenc, A. Ogielsky et J. Przystawa, Phys. Rev. B17, 4404 (1978)

C O N C L U S I O N

L'étude présentée dans cette thèse comporte trois aspects distincts

1. Un examen systématique des transitions de phases structurales associées aux représentations irréductibles inactives. Il a pour objet d'une part de vérifier si la non-satisfaction des critères de Landau et de Lifshitz peut être invoquée avec certitude pour expliquer le caractère discontinu d'une transition, et d'autre part, de mesurer l'importance de ces critères dans l'interprétation des transitions réelles.

Il ressort de nos résultats que le critère de Landau joue, sur le plan théorique, un rôle marginal. A l'inverse un nombre relativement important de transitions réelles (isomorphes ou avec changement de symétrie) peut être relié au petit nombre de représentations éliminées par ce critère. Ceci justifie l'utilité des tableaux I.1 à I.7 qui réunissent les caractéristiques phénoménologiques (changement de symétrie spatiale, symétrie du paramètre d'ordre, énergies libres etc...) des transitions éliminées par le critère de Landau. Enfin la quasi-totalité des transitions réelles rattachées à des RI ne vérifiant pas ce critère sont du 1^{er} ordre, ce qui permet de conclure qu'il est une excellente condition suffisante du caractère discontinu d'une transition.

Pour les représentations écartées par le critère de Lifshitz, nous nous sommes limités, en le justifiant théoriquement, à un nombre fini de cas correspondant à des points d'ancrage de la surface et du centre de la zone de Brillouin. Les résultats correspondants (chapitre 2) révèlent une situation théorique très riche qui montre l'importance du critère de Lifshitz dans le cadre de la théorie de Landau. La signification de ce critère comme condition suffisante du caractère discontinu d'une transition entre phases strictement périodiques n'a pu être confirmé d'une manière satisfaisante, compte tenu du petit nombre d'exemples réels connus.

2. Aux chapitres 3 et 4, deux autres classes de transitions, dont le caractère discontinu n'est pas discutable, ont été abordées : les transitions induites par une représentation réductible et les transitions entre phases non reliées par une relation de groupe à sous-groupe. Pour la 1^{re} classe de transitions, nous avons montré que le changement de symétrie de translation correspondant à une RR, limite de façon étroite les changements de symétrie spatiale qui leur sont associés. De nombreux changements réalisés

par des RI peuvent être cependant également associés à des RR, ceci implique que de nombreuses transitions de phases attribuées à des RI sur la base de simples considérations de symétrie, sont en fait reliées à des RR. Ceci pourrait être vrai en particulier pour des matériaux où se produisent plusieurs transitions successives, et cela expliquerait pourquoi des transitions susceptibles d'être du second ordre (car reliées à une RI active) sont en fait discontinues.

Pour les transitions où les phases ne sont pas reliées par une relation de groupe à sous-groupe nous avons suggéré qu'une description phénoménologique pouvait être effectuée dans la majorité des cas. Cette suggestion repose sur l'idée physique qu'une transition entre phases solides conserve au moins une partie de l'information contenue dans la phase primitive. Dans le cas où aucune rupture des liaisons atomiques n'a lieu, l'utilisation extensive de la théorie de Landau suffit à décrire la transition. Les transitions reconstructives nécessitent par contre, outre la définition de paramètres d'ordres rattachés à la portion préservée du système, l'introduction de variables qui décrivent la perte d'information relative à la portion reconstruite du réseau.

3. Enfin une comparaison a été faite entre les prédictions du groupe de Renormalisation concernant l'ordre des transitions et les données expérimentales. Cette comparaison montre qu'il n'existe pas de lien apparent entre l'absence de point fixe stable, pour un système donné, et le caractère discontinu des transitions dans ce système.

Pour ce dernier aspect nous nous sommes bornés à une synthèse bibliographique. Il ressort des données expérimentales que le rôle des fluctuations, tout comme celui des imperfections qui existent dans tout système réel (impuretés, défauts, etc...) joue un rôle non négligeable pour la détermination ou la modification de l'ordre des transitions induites par des représentations actives. Cet aspect important qui n'a pas été abordé dans cette étude pourrait en modifier les conclusions.

Annexe 1

Potentils thermodynamiques

Pour ne pas alourdir la présentation, nous nous bornons à donner les énergies libres de Landau de dimension 1, 2, 3 et 4. Les potentiels associés à des paramètres d'ordre à 6, 8, 12, 16 et 24 composantes sont disponibles sur demande.

1. Potentiel associé aux transitions isomorphes.

$$a = \alpha \eta + A \eta^2 + B \eta^3 + C \eta^4$$

2. Potentiel à deux composantes.

$$b = \frac{\alpha}{2} (\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta_1}{4} (\eta^2 + \xi^2)^2 + \frac{\beta_2}{2} \eta^2 \xi^2$$

$$c = \frac{\alpha}{2} (\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta_1}{4} (\eta^2 + \xi^2)^2 + \frac{\beta_2}{2} \eta^2 \xi^2 + \beta_3 \eta^2 (\eta^2 - \xi^2)$$

$$d_4 = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta_1}{3} \rho^3 \cos 3\varphi + \frac{\beta_2}{3} \rho^3 \sin 3\varphi + \frac{\beta}{4} \rho^4$$

$$d_6 = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\delta_1}{6} \rho^6 + \frac{\delta_2}{6} \rho^6 \cos 6\varphi + \frac{\delta_3}{6} \rho^6 \sin 6\varphi$$

$$d_7 = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\delta_1}{6} \rho^6 + \frac{\delta_2}{6} \rho^6 \cos 6\varphi$$

$$d_8 = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\delta_1}{6} \rho^6 + \frac{\delta}{8} \rho^8 + \frac{\epsilon}{10} \rho^{10} + \frac{\nu_1}{12} \rho^{12} + \frac{\nu_2}{12} \rho^{12} \cos 12\varphi + \frac{\nu_3}{12} \rho^{12} \sin 12\varphi$$

$$d_9 = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\delta}{6} \rho^6 + \frac{\delta}{8} \rho^8 + \frac{\epsilon}{10} \rho^{10} + \frac{\nu_1}{12} \rho^{12} + \frac{\nu_2}{12} \rho^{12} \cos 12\varphi$$

$$d_{10} = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\delta}{6} \rho^6 + \frac{\delta_1}{8} \rho^8 + \frac{\delta_2}{8} \rho^8 \cos 8\varphi + \frac{\delta_3}{8} \rho^8 \sin 8\varphi$$

$$d_{11} = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\delta}{6} \rho^6 + \frac{\delta_1}{8} \rho^8 + \frac{\delta_2}{8} \rho^8 \cos 8\varphi \quad (\eta = \rho e^{i\varphi}, \xi = \rho e^{-i\varphi})$$

3. Potentiel à trois composantes.

$$e_1 = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 + B \eta_1 \eta_2 \eta_3 + \frac{\beta_1}{4} \sum_{i=1}^4 \eta_i^4 + \frac{\beta_2}{2} \sum_{i < j} \eta_i^2 \eta_j^2$$

e_2 identique à e_1 au 4^{ème} degré mais termes du 6^{ème} degré différents.

$$e_3 = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 + \frac{\beta_1}{4} \sum_{i=1}^3 \eta_i^4 + \frac{\beta_2}{2} \sum_{i < j} \eta_i^2 \eta_j^2$$

e_4, e_5 identiques à e_3 au 4^{ème} degré mais termes du 6^{ème} degré différents.

4. Potentels à 4 composants.

$$H_3 = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^4 \eta_i^2 + \beta_1 I_1 + \beta_2 I_2 + \beta_3 I_3 + \beta_4 I_4 + \beta_5 I_5 + \beta_6 I_6 + \beta_7 I_7 \\ + \beta_8 I_8 + \beta_9 I_9 + \beta_{10} I_{10} + \beta_{11} I_{10}$$

$$I_0 = \sum_{i=1}^4 \eta_i^4, I_1 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2, I_2 = \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_4^2, I_3 = \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2$$

$$I_4 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4, I_5 = (\eta_1 \eta_2 - \eta_3 \eta_4)(\eta_1 \eta_3 + \eta_2 \eta_4), I_6 = (\eta_1 \eta_4 - \eta_2 \eta_3)(\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4)$$

$$I_7 = \eta_1 \eta_2 (\eta_2^2 - \eta_1^2) + \eta_3 \eta_4 (\eta_4^2 - \eta_3^2), I_8 = \eta_1 \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_4^2) + \eta_2 \eta_3 (\eta_2^2 - \eta_3^2)$$

$$I_9 = \eta_1 \eta_3 (\eta_1^2 - \eta_3^2) + \eta_2 \eta_4 (\eta_4^2 - \eta_2^2), I_{10} = \eta_3 \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_2^2) + \eta_1 \eta_2 (\eta_4^2 - \eta_3^2)$$

$$f_{12} : I_0, I_1, I_2, I_3, I_4, I_7, I_{10}$$

$$f_5 : I_0, I_1, I_2, I_3, I_4$$

$$f_4 : I_0, I_1, I_2, I_3$$

$$f_{14} : I_0 + I_1, I_6, I_7, I_9, I_{10}$$

$$f_{15} : I_0, I_1, I_2 + I_3, I_4$$

$$f_2 : I_0, I_1, I_2 + I_3$$

$$f_{16} : I_0, I_1, I_2 + I_3, I_{10}$$

$$f_{17} : I_0, I_1, I_2 + I_3, I_2 - I_3 - 4I_4, I_9 + 2I_6.$$

$$X_1 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^4 \eta_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^4 \eta_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2) + \frac{1}{2} \beta_3 (\eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_4^2) + \beta_4 \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4$$

$$X_2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{4} \beta_2 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 \cos 4\varphi_i + \frac{1}{2} \beta_3 \rho_1^2 \rho_2^2$$

$$X_3 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{4} \beta_2 (\rho_1^4 \cos 4\varphi_1 - \rho_2^4 \cos 4\varphi_2) + \frac{1}{4} \beta_3 (\rho_1^4 \sin 4\varphi_1 - \rho_2^4 \sin 4\varphi_2)$$

$$X_4 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{3} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^3 \cos 3\varphi_i + \frac{1}{3} \beta_2 \sum_{i=1}^2 \rho_i^3 \sin 3\varphi_i + \frac{1}{4} \beta_3 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_4 \rho_1^2 \rho_2^2$$

$$X_5 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{3} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^3 \cos 3\varphi_i + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2$$

$$X_6 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{1}{2} \beta_3 \rho_1^2 \rho_2^2 + \beta_4 (\rho_1^3 \rho_2 + \rho_2^3 \rho_1) \cos \varphi_1 \varphi_2 + \beta_5 (\rho_1^3 \rho_2 + \rho_2^3 \rho_1) \sin(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$X_7 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{1}{2} \beta_3 \rho_1^2 \rho_2^2 \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{1}{2} \beta_4 \rho_1^2 \rho_2^2 + \beta_5 (\rho_1^3 \rho_2 - \rho_2^3 \rho_1) \cos(\varphi_1 + \varphi_2) + \beta_6 (\rho_1^3 \rho_2 - \rho_2^3 \rho_1) \sin(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$X_8 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \text{termes de degré six anisotropes.}$$

$$X_{10} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \text{termes de degré six anisotropes.}$$

$$X_{11} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{1}{2} \beta_3 \rho_1^2 \rho_2^2 \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{1}{2} \beta_4 \rho_1^2 \rho_2^2$$

$$X_{14} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \text{termes de degré six anisotropes.}$$

$$X_{15} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \frac{1}{2} \beta_3 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$X_{16} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \text{termes de degré six anisotropes.}$$

$$X_{17} = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 + \frac{1}{2} \beta_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \frac{1}{2} \beta_3 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{1}{2} \beta_4 \rho_1^2 \rho_2^2 \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$Y_1 = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^2 \rho_i^2 + \beta_1 \left\{ \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 \cos 4\varphi_i - \sqrt{3} \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \frac{\pi}{2}) \right\} + \beta_3 \left\{ \rho_1^3 \rho_2 \sin(3\varphi_1 - \varphi_2) - \rho_2^3 \rho_1 \sin(3\varphi_2 - \varphi_1) + \sqrt{3} (\rho_1^3 \rho_2 \sin(\varphi_1 + \varphi_2) + \rho_2^3 \rho_1 \sin(\varphi_1 + \varphi_2)) \right\} + \beta_4 \left\{ \rho_1^3 \rho_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - \rho_2^3 \rho_1 \cos(3\varphi_2 - \varphi_1) + \sqrt{3} (\rho_1^3 \rho_2 \cos(\varphi_1 + \varphi_2) + \rho_2^3 \rho_1 \cos(\varphi_1 + \varphi_2)) \right\} + \beta_5 \left\{ \sum_{i=1}^2 \rho_i^4 \sin 4\varphi_i - \sqrt{3} \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \frac{\pi}{2}) \right\} + \beta_6 (\rho_1^2 + \rho_2^2)^2$$



Annexe 2

Images des représentations irréductibles inactives

Nous donnons dans cette annexe les images des RI inactives à 2, 3, 4 et 6 composantes. Les images de dimension 8, 12, 16 et 24 ont été exclues pour ne pas alourdir excessivement cette annexe. La présentation choisie est compacte. Ainsi l'image LL35 est présentée sous la forme LL35 $T_4^1 \times A_4 \times B_3$ (48)

qui signifie qu'elle comporte 48 matrices distinctes, le groupe de 48 matrices pouvant être obtenu en multipliant 3 groupes de matrices. Un groupe T_4^1 de 4 matrices s'obtient en multipliant

les matrices $\begin{bmatrix} i & & & \\ & i & & \\ & & -i & \\ & & & -i \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$ entre elles. Les deux autres

groupes qui comportent respectivement 4 et 3 matrices ^{sont} engendrés par deux matrices chacun.

I Images des RI bidimensionnelles ($\omega = e^{2i\pi/3}$, $\eta = e^{i\pi/3}$, $\rho = e^{i\pi/4}$)

a) RI ne vérifiant pas le critère de Landau. $\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i7\pi/12}$

$$C_3: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega & \\ & \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega^2 & \\ & \omega \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$C_{3U}: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega & \\ & \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega^2 & \\ & \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega^2 \omega & \\ & \omega \omega^2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

b) RI ne vérifiant pas le critère de Lifshitz.

$$C_6: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta & \\ & -\eta^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta^2 & \\ & -\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\eta & \\ & \eta^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\eta^2 & \\ & \eta \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$C_{6U}: C_6 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (12)$$

$$C_{12}: C_3 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i & \\ & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i & \\ & i \end{pmatrix} \right\} \quad (12)$$

$$C_{12U}: C_{6U} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (24)$$

$$C_4: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i & \\ & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i & \\ & i \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$C_{4U}: C_4 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (8)$$

$$C_8: C_4 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho & \\ & -\rho^3 \end{pmatrix} \right\} \quad (8)$$

$$C_{8U}: C_8 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (16)$$

II Images des RI tridimensionnelles

a) RI ne vérifiant pas le critère de Landau.

$$T: \left\{ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (12)$$

$$T_d: T \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (24)$$

b) RI ne vérifiant pas le critère de Lifshitz.

$$T_h: T \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \right\} \quad (24)$$

$$O: T \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (24)$$

$$O_h: O \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \right\} \quad (48)$$

II Images des RI à quatre dimensions

a) RI éliminés simultanément par les critères de Landau et l'itérité

$$X_4 : \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1^2 & w_1^2 \\ w_1^2 & w_1^2 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1^3 & w_1^3 \\ w_1^3 & w_1^3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1^4 & w_1^4 \\ w_1^4 & w_1^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1^5 & w_1^5 \\ w_1^5 & w_1^5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1^6 & w_1^6 \\ w_1^6 & w_1^6 \end{pmatrix} \right\} \quad (28)$$

$$X_5 : X_4 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_2^3 & w_2^3 \\ w_2^3 & w_2^3 \end{pmatrix} \right\} \quad (36)$$

b) RI éliminés par le critère de l'itérité.

$$13.1 : \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (8)$$

$$26.1 \quad 13.1 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (16)$$

$$56.1 \quad 26.1 \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

$$58.01 \quad \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

$$31.1 \quad \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (16)$$

$$52.1 \quad \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

$$53.1 \quad \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

$$57.1 \quad \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

$$X_1 \quad \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

IV Images à 6 dimensions.

a) Images associés à des RI éliminées par le critère de Landsau.

$$LL7(48) = A_3 \times A_4'' \times B_4^4$$

$$LL3(96) = A_2^2 \times A_3 \times A_4'' \times B_4^4 = LL7 \times A_2^2$$

$$LL4(96) = A_3 \times A_4'' \times B_4^2 \times (-B_2^{12})^1$$

$$LL8(96) = A_3 \times A_4'' \times B_2^2 \times B_4''$$

$$LL6(96) = A_3 \times A_4'' \times B_4'' \times (-B_2^{12})^1$$

$$LL5(96) = A_3 \times A_4'' \times B_4'' \times (B_2^{12})^1$$

$$LL1(192) = A_2^2 \times A_3 \times A_4'' \times B_4'' \times (-B_2^{12})^1$$

$$LL2(192) = A_2^2 \times A_3 \times A_4'' \times B_4^2 \times (-B_2^{12})^1$$

$$LL3'(96) = A_4'' \times A_3 \times B_4^4 \times$$

$$A_2^2 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad A_4'' = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad A_3 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$B_4^4 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad B_4^2 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$B_2^2 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad (-B_2^{12})^1 = \left\{ \begin{bmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{bmatrix} \right\}$$



b) Images associées à des RI simultanément éliminés par les critères de Laudau et de Lipitz. -99

$$LL10(48) = T_8 \times G_6$$

$$LL11(96) = LL10 \times \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$LL12(192) = LL11 \times \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$T_8 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$G_6 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$LL13 = T_4 \times G_4 \times B_3 \times C_2 \quad (96)$$

$$LL14 = T_4 \times A'_4 \times B_3 \times C''_2 \quad (96)$$

$$LL15 = T_4 \times G_4 \times B''_6 \times C_2 \quad (192)$$

$$LL16 = T_4 \times G_4 \times B''_6 + C'_2 \quad (192)$$

$$LL17 = T_4 \times G_4 \times B''_6 \quad (96)$$

$$LL18 = T_4 \times G_4 \times B'_6 \times C_2 \quad (192)$$

$$LL19 = T_4 \times G_4 \times B'_6 \times C'_2 \quad (192)$$

$$LL20 = T_4 \times G_4 \times B'_6 \quad (96)$$

$$T_4 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}, G_4 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}, B_3 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$B''_6 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}, B'_6 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}, C_2 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$C'_2 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}, C''_2 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}, A'_4 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$



c) Images associées à des RI éliminées par le critère de Lifshitz.

$$LL21 = T_8 \times A_4^I \times C_2^{II} \times B_3 \quad (192)$$

$$LL22 = T_8 \times A_4^{II} \times B_3^I \quad (192)$$

$$LL23 = T_8 \times A_4^{II} \times B_6^I \times C_2^{II} \quad (384)$$

$$LL24 = T_8 \times A_4^{II} \times B_6^I \times C_2 \quad (384)$$

$$LL25 = T_{32}^I \times C_2^{II} \times B_3 \quad (192)$$

$$LL26 = T_{32}^I \times B_3 \quad (96)$$

$$LL27 = T_{16}^{II} \times A_4^{II} \times B_3 \quad (192)$$

$$LL28 = T_{32}^I \times B_3 \times D_2 \quad (192)$$

$$LL29 = T_{32}^I \times B_3 \times D_2^I \quad (192)$$

$$T_8 = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}, A_4^I = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}$$

$$A_4^{II} = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}, B_3 = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}$$

$$B_6^I = B_3 \times \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}, C_2 = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}, C_2^I = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}$$

$$T_{32}^I = T \times \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}, T_{16}^{II} = T \times \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}$$

$$D_2 = \left\{ \begin{bmatrix} | & | & | \\ \hline | & | & | \\ \hline | & | & | \end{bmatrix} \right\}, D_2^I = D_2^*$$

$$LL30 \quad T_4 \times A_4 \times B_3 \quad (48)$$

$$LL31 \quad T_4 \times A_4 \times B_3 \times C_2^I \quad (96)$$

$$LL32 \quad T_4 \times A_4 \times B_3 \times E_2 \quad (96)$$

$$LL33 \quad T_4 \times A_4 \times B_3 \times E_2^I \quad (96)$$

$$LL34 \quad T_4 \times A_4 \times B_3 \times E_2^I \times C_2^I \quad (192)$$



Annexe 3

Invariants de Liphitz

Les invariants de Liphitz étant donnés explicitement dans les tableaux II et III, nous nous bornons à préciser la notation employée :

$$L_{1x} = \eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial x} - \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial x} = \{ \eta_1, \eta_2 \}_x$$

$$L_{1y} = \{ \eta_1, \eta_2 \}_y$$

$$L_{1z} = \{ \eta_1, \eta_2 \}_z$$

$$L_{1u} = \{ \eta_1, \eta_2 \}_{u \in \sigma_3}$$

$$L_{23\pm} = \{ \eta_1, \eta_2 \}_z \pm \{ \eta_3, \eta_4 \}_z \quad (\text{idem pour } L_{2x\pm} \text{ et } L_{2y\pm})$$

$$L_{33\pm} = \{ \eta_1, \eta_3 \}_z \pm \{ \eta_2, \eta_4 \}_z \quad (\text{idem pour } L_{3x\pm} \text{ et } L_{3y\pm})$$

$$L_{43\pm} = \{ \eta_1, \eta_4 \}_z \pm \{ \eta_2, \eta_3 \}_z \quad (\text{idem pour } L_{4x\pm} \text{ et } L_{4y\pm})$$

