

# Les opérateurs de symétrie d'orientation

## 1- Symétrie d'orientation des cristaux

-Edifice atomique du cristal en coïncidence avec lui-même.

## 2- Symétrie d'orientation des réseaux

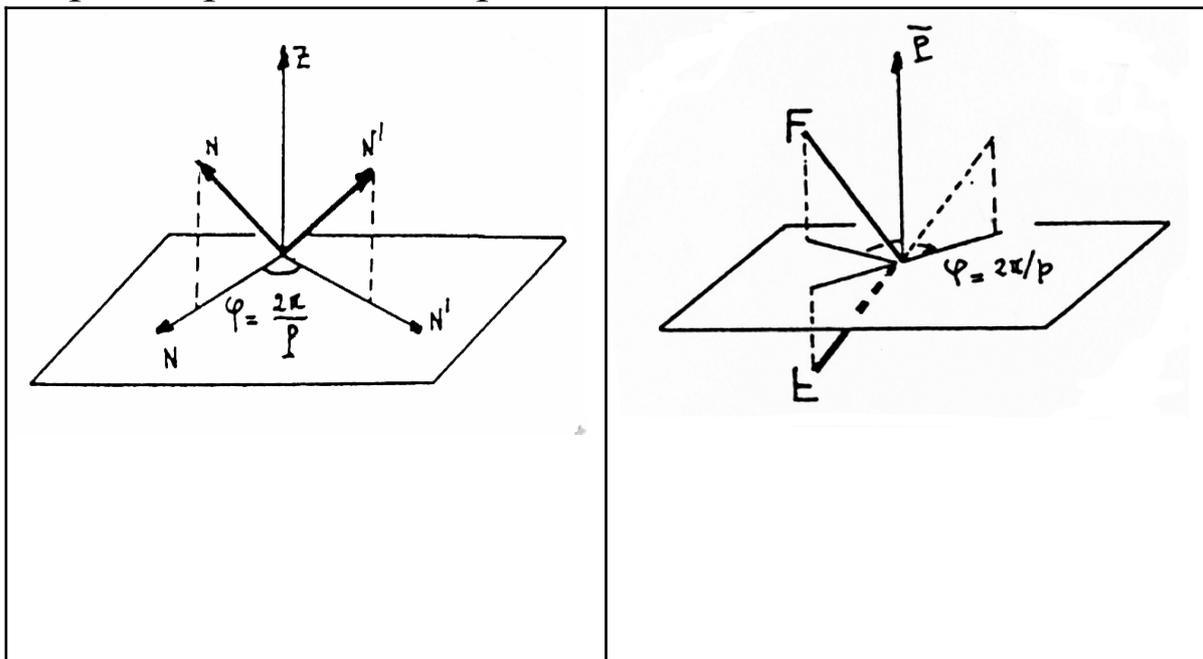
-Noeuds du réseau en coïncidence avec eux-mêmes.

Notion fondamentale : La symétrie d'orientation d'un cristal est inférieure ou égale à la symétrie d'orientation de son réseau.

## 3- Opérateurs de symétrie d'orientation compatibles avec la triple périodicité des réseaux

Prop.1 : tout réseau est centrosymétrique

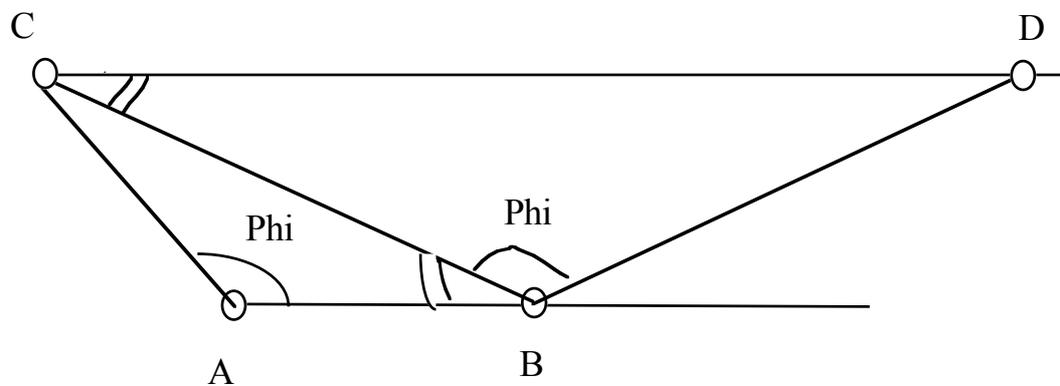
Prop.2 : Opérateurs compatibles : 1, 2, 3, 4, 6,  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$



**Lemme 1 : La symétrie du réseau réciproque est identique à celle du réseau direct**

Lemme 2 : Tout axe de symétrie d'orientation d'un réseau est une direction de rangée du RD et du RR

#### 4- Démonstration de la limitation de l'ordre des opérateurs de symétrie



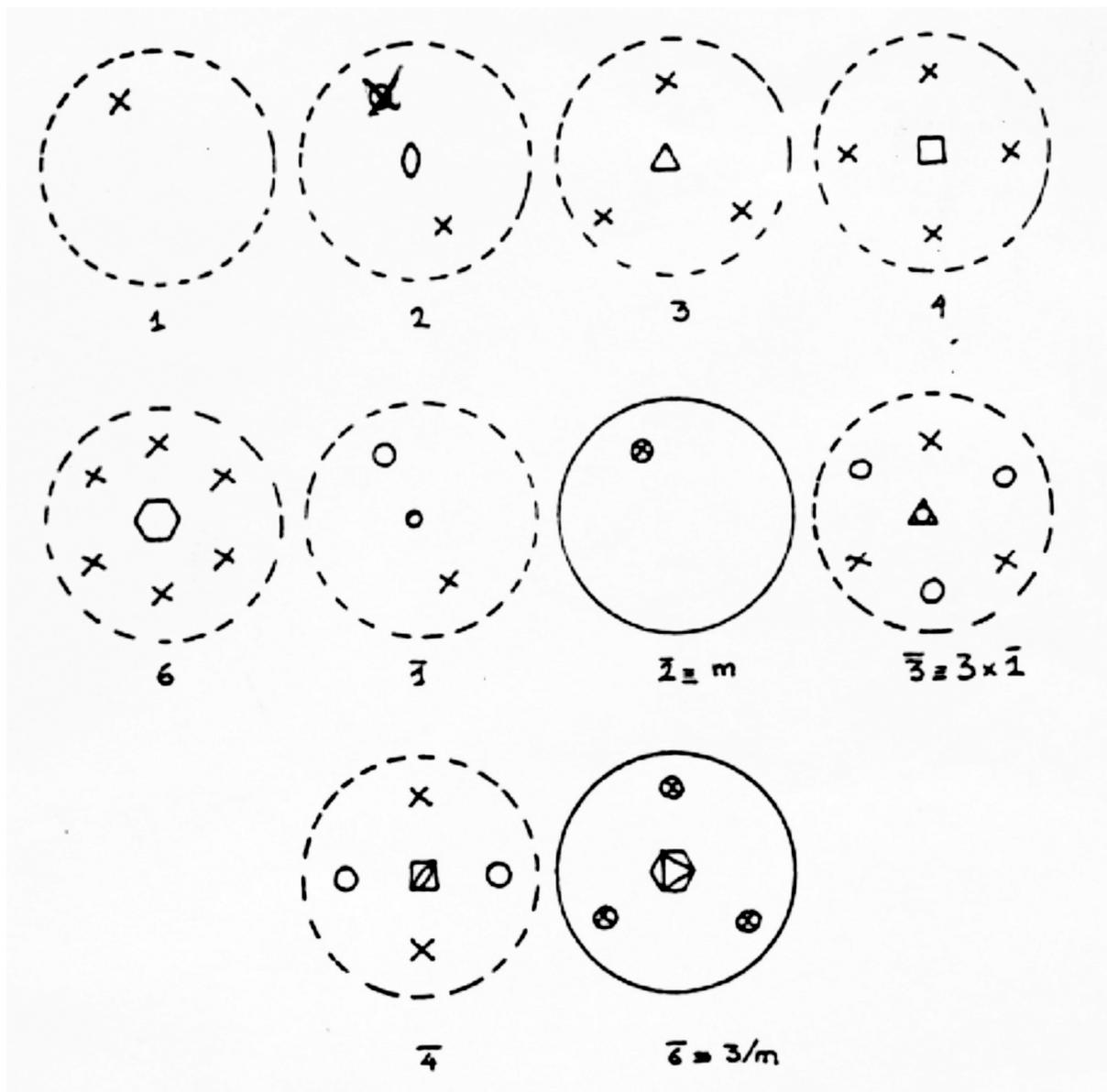
AB = paramètre de la rangée = a

CD = ka

$$\rightarrow \sin^2(\Phi/2) = k/4 \quad k \text{ entier}$$

k	$\sin \phi/2$	$\phi/2$	$\phi$	p
0	0	0 ou $\pi$	0 ou $2\pi$	1
1	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{\pi}{6} \pm k\pi$	$\pm \frac{\pi}{3} \pm 2k\pi$	6
2	$\pm \frac{\sqrt{2}}{2}$	$\pm \frac{\pi}{4} \pm k\pi$	$\pm \frac{\pi}{2} \pm 2k\pi$	4
3	$\pm \frac{\sqrt{3}}{2}$	$\pm \frac{\pi}{3} \pm k\pi$	$\pm \frac{2\pi}{3} \pm 2k\pi$	3
4	$\pm 1$	$\pm \frac{\pi}{2} \pm k\pi$	$\pm \pi \pm 2k\pi$	2

## 5- Représentation stéréographique des opérateurs de symétrie



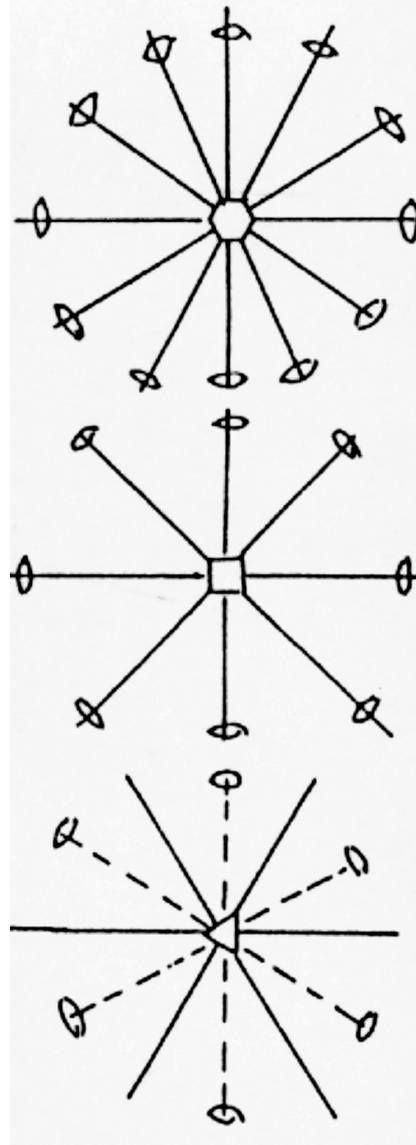
## 6- 3ème propriétés des réseaux

Tout réseau (donc possédant un centre de symétrie) possédant un axe de symétrie  $p > 2$ , possède également  $p$  axes binaires qui lui sont perpendiculaires, ainsi que  $p$  miroirs passant par l'axe

### DENOMBREMENT DES CLASSES DE SYMÉTRIE

Les groupes à déterminer sont rangés dans un tableau à 5 lignes.

Principe : on construit dans un premier temps les groupes avec un seul axe de symétrie  $p > 2$ . Puis les autres.  
(Cf. polycopié)



## 7- DEGRE DE SYMETRIE D'UNE CLASSE CRISTALLINE

Def. : Une direction de demi-droite quelconque issue de l'origine est répétée par les opérations de symétrie d'une classe cristalline dans S directions équivalentes :

**S est appelé degré de symétrie de la classe.**

Moyen pratique : examiner la projection stéréographique résultant de la répétition d'un point placé en dehors de tout élément de symétrie.

Le degré de symétrie peut également se calculer à l'aide de la relation :

$$S = 1 + n_2 + 2n_3 + 3n_4 + 5n_6$$

$n_2$ ,  $n_3$  etc..., représentent le nombre d'axes binaires, ternaires, etc... présents dans la classe de symétrie. Si la classe possède un centre de symétrie le degré de symétrie est donné par  $S' = 2S$ .

**Parmi les 32 classes, le degré de symétrie varie de 1 pour la classe 1, à 48 pour la classe  $m\bar{3}m$ .**

## Les 32 groupes de symétrie ponctuelle.

$C_n$		$C_{nh}$	$C_{nv}$	$D_{nd}$	$D_n$	$D_{nh}$
1  $C_1$	$\bar{1}$  $C_i$	$\frac{1}{\sigma}$ m  $C_{1h}$	1m m  $C_{1v}$	$\bar{1}m$ $\frac{2}{m}$  $D_{1d}$	12 2  $D_1$	$\frac{1}{m}$ m mm2  $D_{1h}$
2  $C_2$	$\bar{2}$ m  $C_i$	$\frac{2}{\sigma}$ m  $C_{2h}$	2m mm2  $C_{2v}$	$\bar{2}m$ mm2  $D_{2d}$	22 222  $D_2$	$\frac{2}{m}$ m mmm  $D_{2h}$
3  $C_3$	$\bar{3}$  $C_{3i}$	$\frac{3}{\sigma}$ $\bar{6}$  $C_{3h}$	3m  $C_{3v}$	$\bar{3}m$ $\bar{3}2m$  $D_{3d}$	32  $D_3$	$\frac{3}{m}$ $\bar{6}2m$  $D_{3h}$
4  $C_4$	$\bar{4}$  $C_{4i}$	$\frac{4}{\sigma}$  $C_{4h}$	4m 4mm  $C_{4v}$	$\bar{4}m$ $\bar{4}2m$  $D_{4d}$	42 422  $D_4$	$\frac{4}{m}$ $\frac{4}{m}mm$  $D_{4h}$
6  $C_6$	$\bar{6}$ $\frac{3}{m}$  $C_{6i}$	$\frac{6}{\sigma}$ $\frac{3}{m}$  $C_{6h}$	6m 6mm  $C_{6v}$	$\bar{6}m$ $\bar{6}2m$  $D_{6d}$	62 622  $D_6$	$\frac{6}{m}$ $\frac{6}{m}mm$  $D_{6h}$
23  $T$		$m\bar{3}$ $\frac{2}{m}$ $\frac{3}{m}$  $T_h$		$\bar{4}3m$  $T_d$	432  $O$	$\frac{4}{m}$ $\frac{2}{m}$ $m\bar{3}m$  $O_h$

## 8- CLASSES HOLOEDRES ET CLASSES MERIEDRES

### Définition :

Une classe de symétrie est holoèdre si sa symétrie est compatible avec la symétrie des réseaux.

C'est donc une classe centrosymétrique. Il existe 11 classes centrosymétriques. Ce sont les classes :

1, 2/m, mmm, 3, 3m, 4/m mm, 6/m, 6/m mm, m3, m3m.

De plus pour être compatible avec la symétrie des réseaux, si ces classes possèdent un axe de rotation d'ordre supérieur à 2, elles doivent posséder également p axes binaires et p miroirs en faisceaux réguliers, de manière à vérifier la seconde propriété des réseaux. Parmi ces 11 classes, seules 3m, 4/m mm, 6/m mm et m3m possèdent cette propriété.

En conséquence, seules les 7 classes :

**1, 2/m, mmm, 3m, 4/m mm, 6/m mm et m3m** ont une symétrie compatible avec celle des réseaux.

Les 25 classes restantes sont dites méridres.

## 9- CLASSIFICATION DES 32 CLASSES EN 7 SYSTEMES

Considérons les 25 classes méridres. Les cristaux qui possèdent une telle symétrie ont nécessairement une symétrie de réseau supérieure à la symétrie du cristal. Pour obtenir la symétrie du réseau, il faut :

- ajouter un centre de symétrie, si celui-ci est absent dans la classe

- ajouter p axes binaires, ou p miroirs, ou les deux à la fois si la classe possède un axe de rotation supérieur à 2.

On aboutit alors à l'une des 7 classes **holoèdres**.

- si le degré de symétrie de la classe est égal à  $S/2$ , on dit que la classe est **hémièdre**.

- si le degré de symétrie de la classe est égal à  $S/4$ , on dit que la classe est **tétartoèdre**.

- si le degré de symétrie de la classe est égal à  $S/8$ , on dit que la classe est **ogdoèdre**.

## Les 14 modes de réseaux de Bravais

**LA QUESTION : Existe-t-il des mailles multiples qui conservent les propriétés de symétrie d'un réseau donné ?**

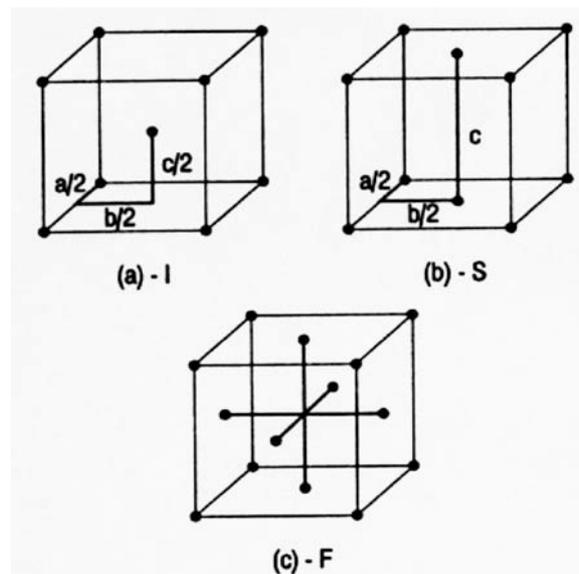
### 1- Recherche des modes de réseau

**Définition :** On a un mode de réseau à maille multiple s'il est impossible de réduire la maille multiple en une maille simple en respectant les conditions de symétrie du système cristallin.

**Maille élémentaire :**  $P$ ,  $Z = 1$

**Si maille multiple :**  $t = u'a + v'b + w'c$  avec  $u', v', w' = 0$  ou  $1/2$

Ceci implique : **3 types de maille multiple**



**A) Mode centré :**  $t' = 1/2 a + 1/2 b + 1/2 c$  **mode I (Z = 2)**

**B) Mode base centrée (symbole général **S**) :**

$$t' = 1/2 a + 1/2b \quad \text{mode C (Z = 2)}$$

$$t' = 1/2 b + 1/2 c \quad \text{mode A (Z = 2)}$$

$$t' = 1/2 a + 1/2 c \quad \text{mode B (Z = 2)}$$

**C) Mode faces centrées :**

$$t' = 1/2 a + 1/2b$$

et  $t' = 1/2 b + 1/2 c$

et  $t' = 1/2 a + 1/2 c$  **mode F (Z = 4)**

## **2- Dénombrement des 14 modes de réseaux**

**Comme il y a 7 systèmes cristallins, a-t-on 28 réseaux de Bravais ? NON. 2 contraintes : conservation de la symétrie et maille la plus petite possible.**

SYSTÈME	PARAMÈTRES	MODES RÉSEAU
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	P, S
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	P, S, I, F
Rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	P
Quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2; \gamma = 2\pi/3$	P
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	P, I, F

### 3- Réseaux réciproques des réseaux de Bravais

Les réseaux réciproques ont la même symétrie que les réseaux directs dont ils dérivent. Notions d'**absences systématiques**.

Ex : Représenter le réseaux réciproques d'un RD de type C (bidimen.)

## LA SYMETRIE DE POSITION DANS LES CRISTAUX

Idée : se préoccuper du remplissage de la maille par les atomes -> symétrie du motif

Opérateurs de symétrie de position ? --> atomes 'équivalents'  
Ces opérateurs : opérateurs du réseau + translation  $t$  telle que:  
 $t < a, b, c$

### I) Les opérateurs de symétrie de position

#### a) Opérateurs directs

- Combinaison d'une rotation et d'une translation

- 1) Si les 2 opérateurs sont perpendiculaires --> rotation déplacée
- 2) Si les 2 opérateurs sont parallèles --> axe hélicoïdal

Théorème :

- Les **axes hélicoïdaux** sont parallèles aux rangées du réseau
- Les seuls rotations possibles sont : 1, 2, 3, 4 et 6 et les translations correspondantes :

$$\vec{t} = \frac{q}{p} \vec{n}$$

$p$  est l'ordre de l'axe  
 $q$  un nombre entier  $< p$   
 $n$  vecteur paramétrique d'une rangée.

Pour  $t = 0$ , c'est une rotation normale. Pour  $t = 1/p \dots p-1/p$ , on a un opérateur nouveau : l'axe hélicoïdal

## b) Opérateurs inverses

- Combinaison d'une rotation inverse (-1, m, -3, -4 et -6) et d'une translation.

1) -1 => -1 déplacé

2) m : deux cas :

a) **t** perpendiculaire au plan = m déplacé

b) **t** parallèle au plan = **miroir translatatoire**

3) -3, -4 = pas d'opérateurs nouveaux

Théorème :

**t** compatible avec la structure réticulaire lorsque :

$$\vec{t} = \frac{\vec{a}}{2} \dots \text{ou} \dots \frac{\vec{b}}{2} \dots \text{ou} \dots \frac{\vec{c}}{2} \dots \text{ou} \dots \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \dots \text{ou} \dots \frac{\vec{b} + \vec{c}}{2} \dots \text{ou} \dots \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$$

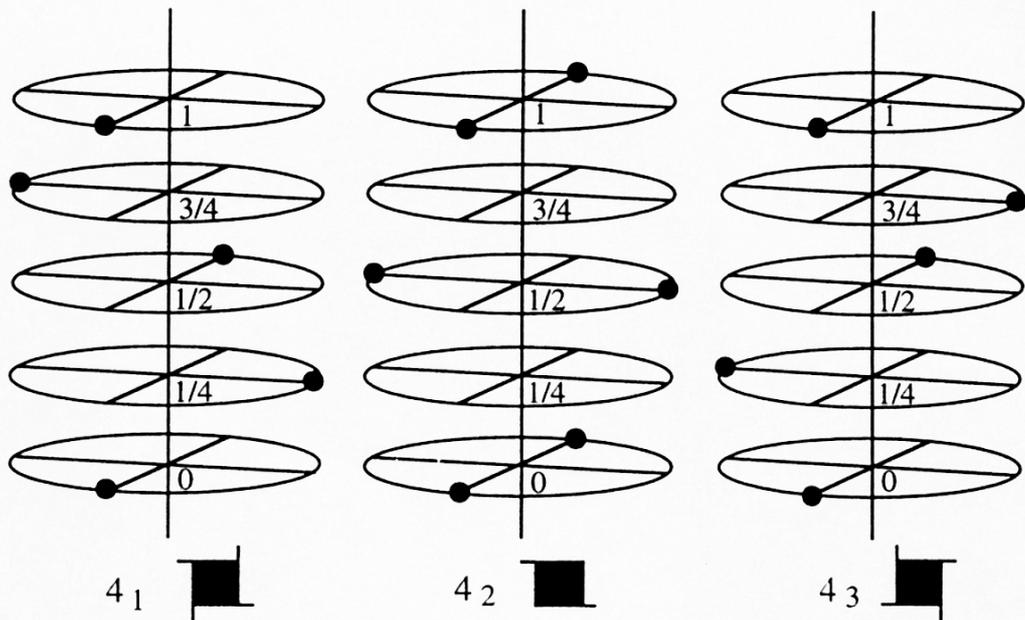
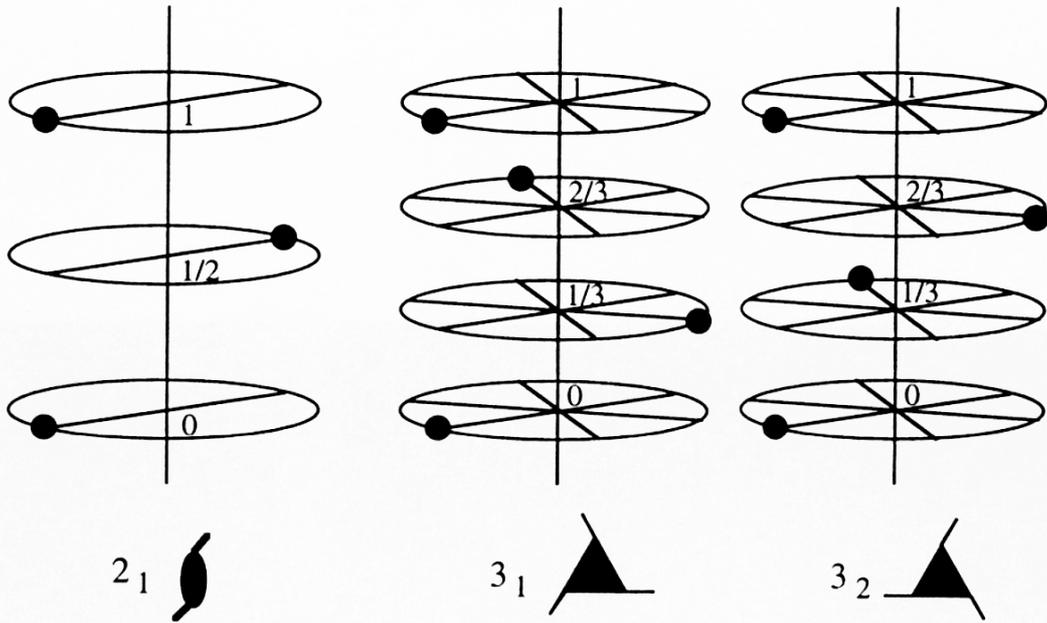
Si la translation est parallèle à a, b ou c, les miroirs seront notés respectivement :

**a, b ou c**

Si la translation est diagonale :

**miroir n**

*Représentation des axes hélicoïdaux construits sur 2, 3 et 4.*



## *Représentation graphique des opérateurs de symétrie de position*

<p><b>axes hélicoïdaux</b></p> <p>binaire symbole <math>2_1</math></p> <p>ternaires symboles <math>3_1, 3_2</math></p> <p>quaternaires symboles <math>4_1, 4_2, 4_3</math></p> <p>sénares symboles <math>6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5</math></p>	<div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;">  <span>normal au plan de projection</span> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;">  <span>parallèle au plan de projection</span> </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div>		
<p><b>plans de réflexion avec glissement</b></p> <p>glissement d'une demi-translation <b>a</b>: symbole <b>a</b></p> <p>glissement d'une demi-translation <b>b</b>: symbole <b>b</b></p> <p>glissement d'une demi-translation <b>c</b>: symbole <b>c</b></p> <p>glissement d'une demi-translation <b>a+b</b>, ou <b>b+c</b>, ou <b>c+a</b>: symbole <b>n</b></p> <p>dans maille centrée F ou I, glissement d'un quart de la translation <b>a±b</b>, <b>b±c</b>, ou <b>c±a</b> (F) ou <b>a±b±c</b> (I): symbole <b>d</b></p>	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-right: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">plan perpendiculaire au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">- - - - - glissement dans le plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. . . . . glissement normal au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. - - . - - . - - glissement oblique au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">: = : &gt; : = : &lt; : = glissements oblique de plans d</p> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">plan parallèle au plan de projection</p> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <p style="text-align: center;">la flèche indique la direction du glissement</p> </td> </tr> </table>	<p style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">plan perpendiculaire au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">- - - - - glissement dans le plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. . . . . glissement normal au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. - - . - - . - - glissement oblique au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">: = : &gt; : = : &lt; : = glissements oblique de plans d</p>	<p style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">plan parallèle au plan de projection</p> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <p style="text-align: center;">la flèche indique la direction du glissement</p>
<p style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">plan perpendiculaire au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">- - - - - glissement dans le plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. . . . . glissement normal au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. - - . - - . - - glissement oblique au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">: = : &gt; : = : &lt; : = glissements oblique de plans d</p>	<p style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">plan parallèle au plan de projection</p> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">  </div> <p style="text-align: center;">la flèche indique la direction du glissement</p>		

## II) Association des opérateurs de symétrie de position

La combinaison des opérateurs de symétrie d'orientation --> **32 classes cristallines**

**32 classes cristallines + modes de réseau + opérateurs translatatoires = 230 groupes d'espace**

Exemples examinés lors de la construction des groupes les plus simples (P-1, P2, Pm, etc...)

## III) Relation entre groupe spatial et classe de symétrie

Si suffit de remplacer les éléments de symétrie de position par les éléments de symétrie ponctuelle correspondant :

Exemples :

$P2_12_12_1$  : classe : 2 2 2

$C 2/c$  : classe 2/m

$Pmna$  : classe mmm

**Dénombrement des groupes d'espace** (par système cristallin) :

Triclinique : **2** ; Monoclinique : **13** ; Orthorhombique : **59**

Quadratique : **68** ; Rhomboédrique : **25** ; Hexagonal : **27**

Cubique : **36**.

## IV) Groupe et mode de réseau

L'association des éléments de symétrie de position amène à considérer des mailles multiples : **c'est une autre voie pour retrouver les modes de réseau.**

## V) Notation des groupes

Nous utilisons la notation d'Hermann et Maugin

**1) Une majuscule indiquant le mode de réseau :**

**P, A, B, C, I, F**

**2) Un groupe de trois lettre ou chiffre qui se rapporte aux axes a,b et c (en notation étendue)**

- Si chiffre, axe de rotation parallèle à l'axe (a, b ou c)
- Si lettre, miroir perpendiculaire à l'axe (a, b ou c)

Dans le groupe orthorhombique **P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>**, 3 axes hélicoïdaux 2<sub>1</sub> parallèles respectivement aux trois axes  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

Le groupe monoclinique **C2/c** doit s'écrire normalement : **C 1 2/c 1** ; ici, l'axe 2 est parallèle à  $\vec{b}$ , le miroir c est perpendiculaire à  $\vec{b}$ .

**Exemples de groupe 3D** (que vous pouvez construire !) :

P-1, C2, Cm, P2/c, P ca2<sub>1</sub>, Imm2, Pccn, Ccca, P4/m.

## VI) Positions équivalentes, positions générales, positions spéciales

La lecture du groupe spatial permet de retrouver tous les atomes équivalents dans la maille.

- Position générale :  $x,y,z$  en dehors de tous éléments de symétrie = degré de symétrie de la classe correspondante. Si mode de réseau, 2S ou 4S
- Position spéciale :  $x,y,z$  sur un ou plusieurs éléments de symétrie
- Symétrie d'un site : ensemble des éléments de symétrie sans glissement passant par ce point.

### Remarques :

- a) Le nombre de positions spéciales est une fraction du nombre de positions générales.
- b) Les positions sont repérées par des lettres (Wyckoff) dans les groupes d'espace.
- c) Pour les groupes avec mode de réseau non primitif, il faut ajouter les positions qui se déduisent par les translations du mode de réseau ( $x+1/2, y+1/2, z+1/2$  pour le mode de réseau I, par exemple).

## VII) Description d'une structure.

Pour décrire une structure, il faut (pour le moins) préciser :

A) Le système cristallin et le groupe spatial.

(Ex: NaCl Système cubique - Groupe Fm-3m)

B) Les paramètres de la maille directe.

(Ex: ZnS (cubique, F-43m)  $a = 5,41 \text{ \AA}$ )

C) Les coordonnées atomiques (fractionnaires) x y z du motif.

(Ex: ZnS (cubique, F-43m)  $a = 5,41 \text{ \AA}$

Zn -4b- 1/4 1/4 1/4

S -4a- 0 0 0

Et les positions du mode de réseau F)

D) Le nombre d'unités formulaires par maille (Z).

(Ex: ZnS (cubique, F-43m)  $Z = 4$ )

E) Densité du solide cristallisé et la compacité **C** (volume des atomes/volume de la maille).

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N \cdot V}$$

# Groupes spatiaux et structures

$P\bar{1}$

No. 2

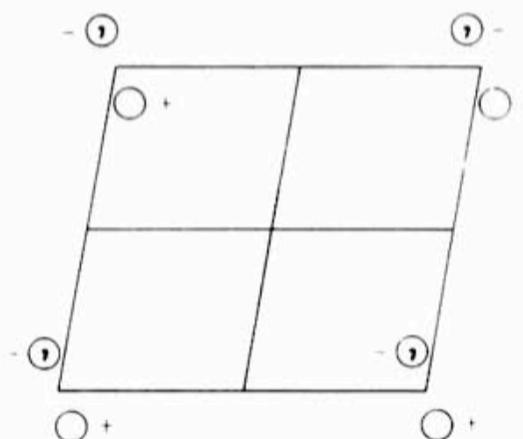
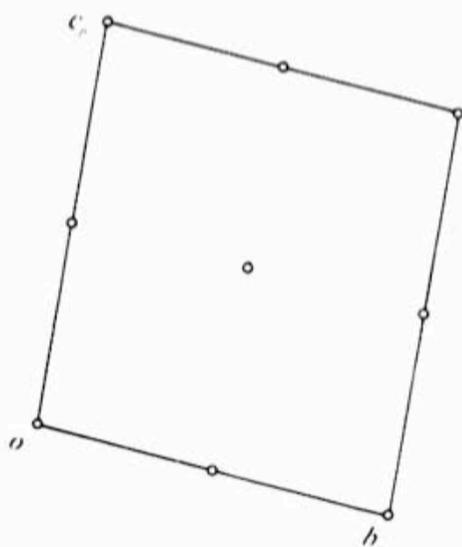
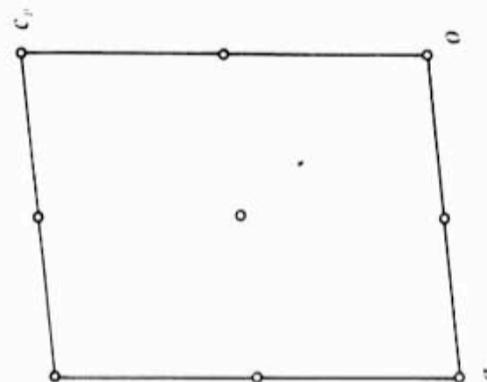
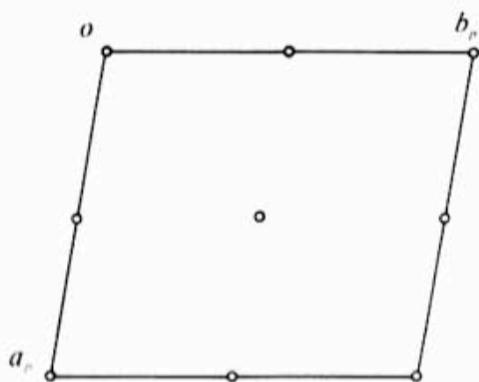
$C_i^1$

$P\bar{1}$

$\bar{1}$

Triclinic

Patterson symmetry  $P\bar{1}$



Drawings for type II cell. Proper cell reduction (Section 9.3) gives either a type I ( $\alpha, \beta, \gamma$  acute) or a type II ( $\alpha, \beta, \gamma$  non-acute) cell.

Origin at  $\bar{1}$

CONTINUED

No. 2

$P\bar{1}$

**Generators selected** (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2)

**Positions**

Multiplicity.  
Wyckoff letter.  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

2  $i$   $\bar{1}$  (1)  $x, y, z$  (2)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

General:

no conditions

Special: no extra conditions

1  $h$   $\bar{1}$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1  $g$   $\bar{1}$   $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1  $f$   $\bar{1}$   $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

1  $e$   $\bar{1}$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

1  $d$   $\bar{1}$   $\frac{1}{2}, 0, 0$

1  $c$   $\bar{1}$   $0, \frac{1}{2}, 0$

1  $b$   $\bar{1}$   $0, 0, \frac{1}{2}$

1  $a$   $\bar{1}$   $0, 0, 0$

$P m n a$

$D_{2h}^7$

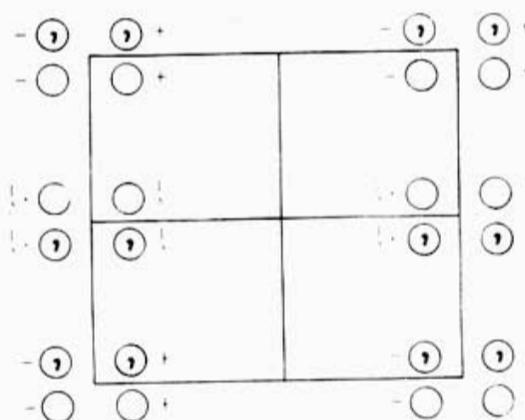
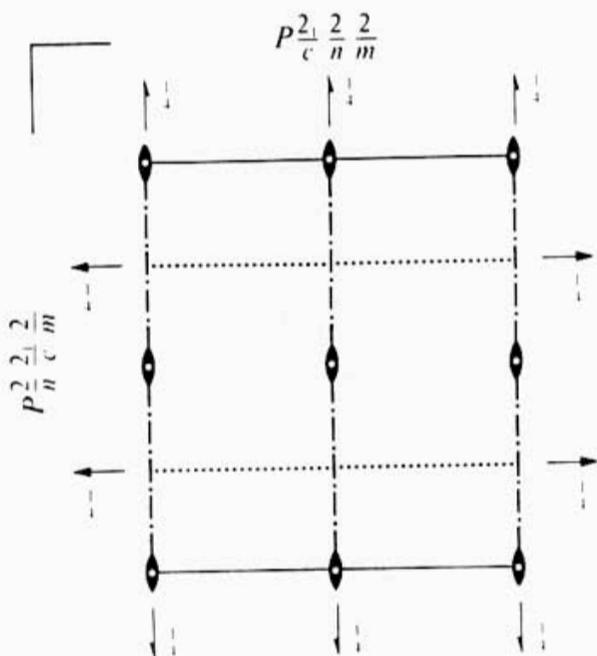
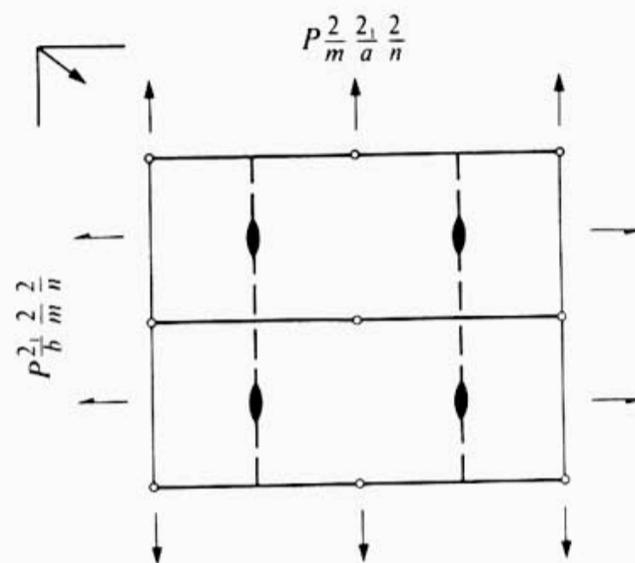
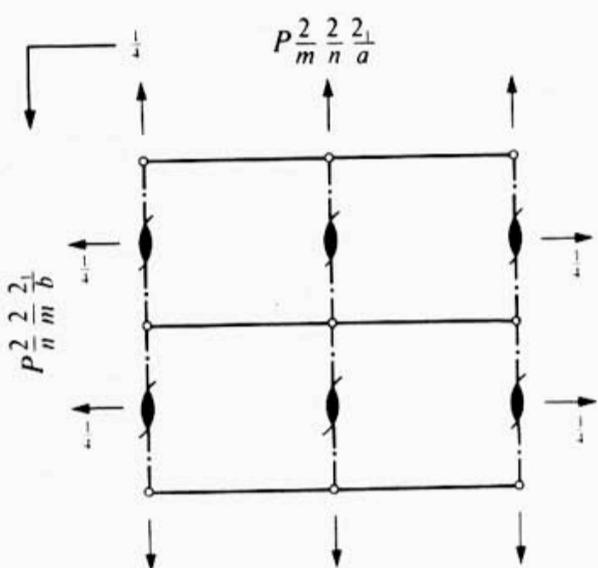
$m m m$

Orthorhombic

No. 53

$P 2/m 2/n 2_1/a$

Patterson symmetry  $P m m m$



Origin at centre ( $2/m$ ) at  $2/m n 1$

**Generators selected** (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3); (5)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

## Coordinates

## Reflection conditions

8	<i>i</i>	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$
			(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(7) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(8) $\bar{x}, y, z$

General:

$$h0l: h+l=2n$$

$$hk0: h=2n$$

$$h00: h=2n$$

$$00l: l=2n$$

Special: as above, plus

4	<i>h</i>	$m..$	$0, y, z$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, \bar{y}, \bar{z}$
---	----------	-------	-----------	---	---	-----------------------

no extra conditions

4	<i>g</i>	$.2.$	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$
---	----------	-------	-------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------

$$hkl: h=2n$$

4	<i>f</i>	$2..$	$x, \frac{1}{2}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	----------	-------	---------------------	---	---------------------------	---

$$hkl: h+l=2n$$

4	<i>e</i>	$2..$	$x, 0, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 0, 0$	$x + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
---	----------	-------	-----------	---	-----------------	-----------------------------------

$$hkl: h+l=2n$$

2	<i>d</i>	$2/m..$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	----------	---------	---------------------	---

$$hkl: h+l=2n$$

2	<i>c</i>	$2/m..$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	----------	---------	-------------------------------	-------------------------------

$$hkl: h+l=2n$$

2	<i>b</i>	$2/m..$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$
---	----------	---------	---------------------	---------------------

$$hkl: h+l=2n$$

2	<i>a</i>	$2/m..$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
---	----------	---------	-----------	-------------------------------

$$hkl: h+l=2n$$

# Exercice 1 :

Représenter en projection sur le plan (a,c) la structure du composé  $\text{CdP}_4$ .

Groupe Spatial :  $P 2_1/c$

$$a = 5,26 \text{ \AA}$$

$$b = 5,18 \text{ \AA}$$

$$c = 7,64 \text{ \AA}$$

$$\text{Beta} = 80^\circ 22'$$

Position des atomes (obtenu par DRX)

Atome	x/a	y/b	z/c
Cd	0	0	0
$P_1$	0,259	0,295	0,750
$P_2$	0,398	0,897	0,403

- 1) Construire le groupe .
- 2) Faire un changement d'origine afin que le centre d'inversion -1 soit à l'origine de la maille.
- 3) Dessiner la structure en projection sur (a,c).
- 4) Calculer les distances Cd- $P_1$  et Cd $P_2$ .

# Exercice 2 :

Représenter en projection sur le plan (a,c) la structure du composé CeFeSi.

Groupe Spatial : P 4/n m m

$a = 4,10 \text{ \AA}$

$c = 7,00 \text{ \AA}$

Position des atomes (obtenu par DRX)

Atome	x/a	y/b	z/c
Ce(2c)	1/4	1/4	0,67
Fe(2a)	3/4	1/4	0
Si(2c)	1/4	1/4	0,17

1) Dessiner la structure en projection sur (a,c).

2) Calculer les distances Ce–Ce et Fe–Si

On donne :

Position 2c :  $1/4 \quad 1/4 \quad z \quad - \quad 3/4 \quad 3/4 \quad -z$

Position 2a :  $3/4 \quad 1/4 \quad 0 \quad - \quad 1/4 \quad 3/4 \quad 0$

## La structure $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ - relation avec $\text{CeFeSi}$

Plus de 600 composés de stœchiométrie  $\text{AB}_2\text{X}_2$  adoptent une structure du type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ .

Dans ces composés, A est typiquement un métal alcalin, alcalino terreux ou un lanthanide.

B peut être un métal de transition ou un métal des groupes principaux.

X est un non métal (ou métalloïde) des colonnes 13 à 16 (Al, Si, P, S).

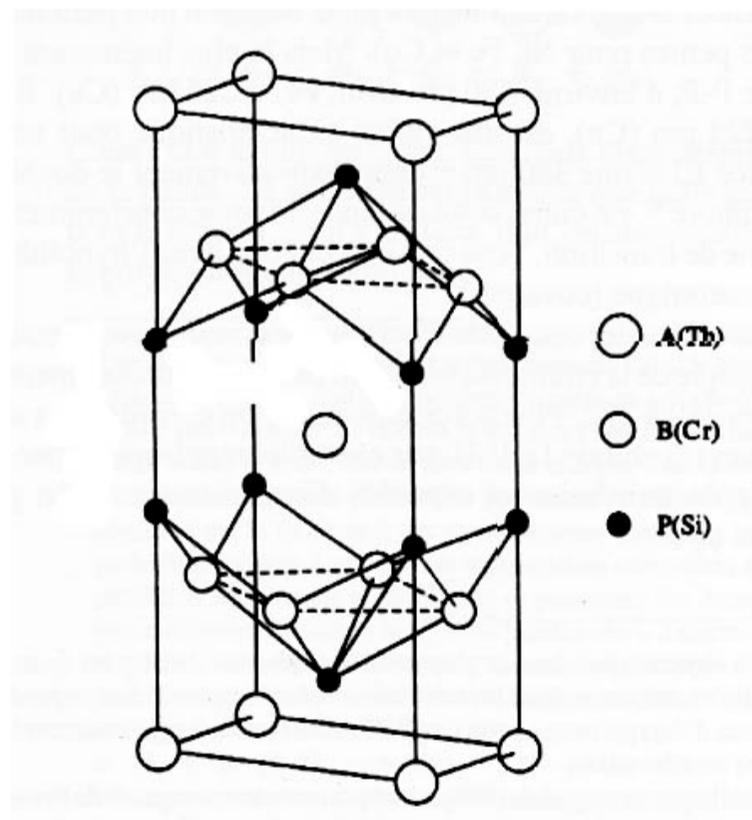
### Groupe d'espace : $I4/m\ mm$

Th en  $0,0,0$  (position 2 a)

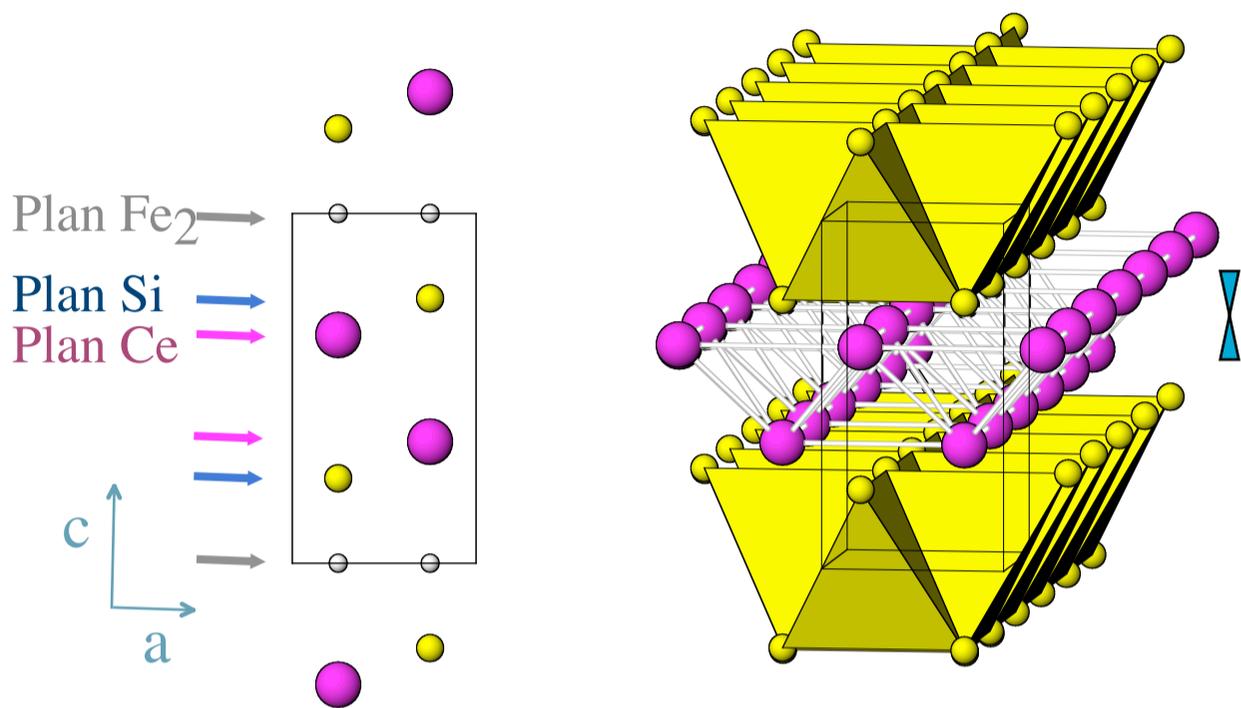
Cr en  $0,1/2,1/4$  (position 4d)

Si en  $0,0,z$  ( $0,37$ ) (position 4e)

$a = 4 \text{ \AA}$ ,  $c = 11 \text{ \AA}$



# La structure CeFeSi

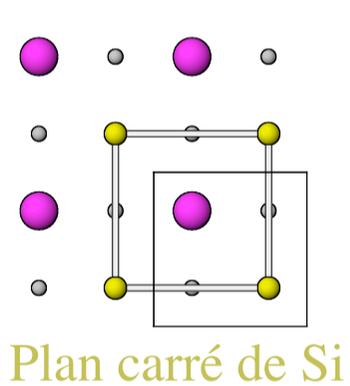
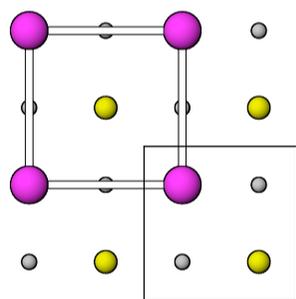


Tranche de tétraèdres FeSi<sub>4</sub>

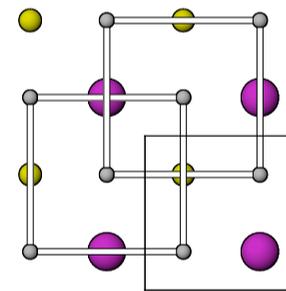
Tranche Ce-Ce

**P4/n m m**  
 $a \approx 4 \text{ \AA}$   
 $c \approx 7 \text{ \AA}$

Plan carré de Ce



Plan carré de Fe<sub>2</sub>



# Analyse comparée des structures CeFeSi et ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

