

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

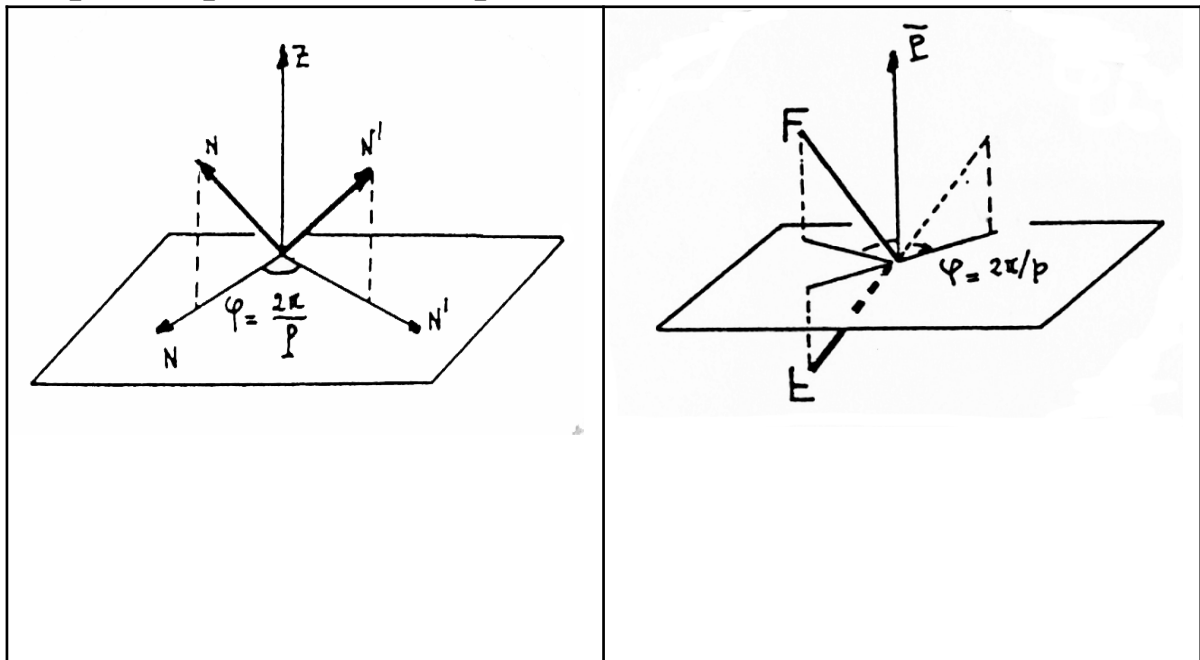
-Noeuds du réseau en coïncidence avec eux-mêmes.

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

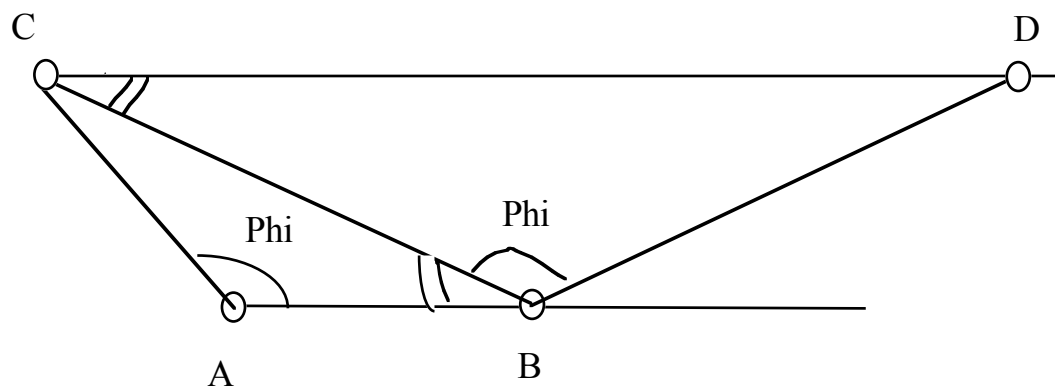
Prop.2 : Opérateurs compatibles : 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$



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



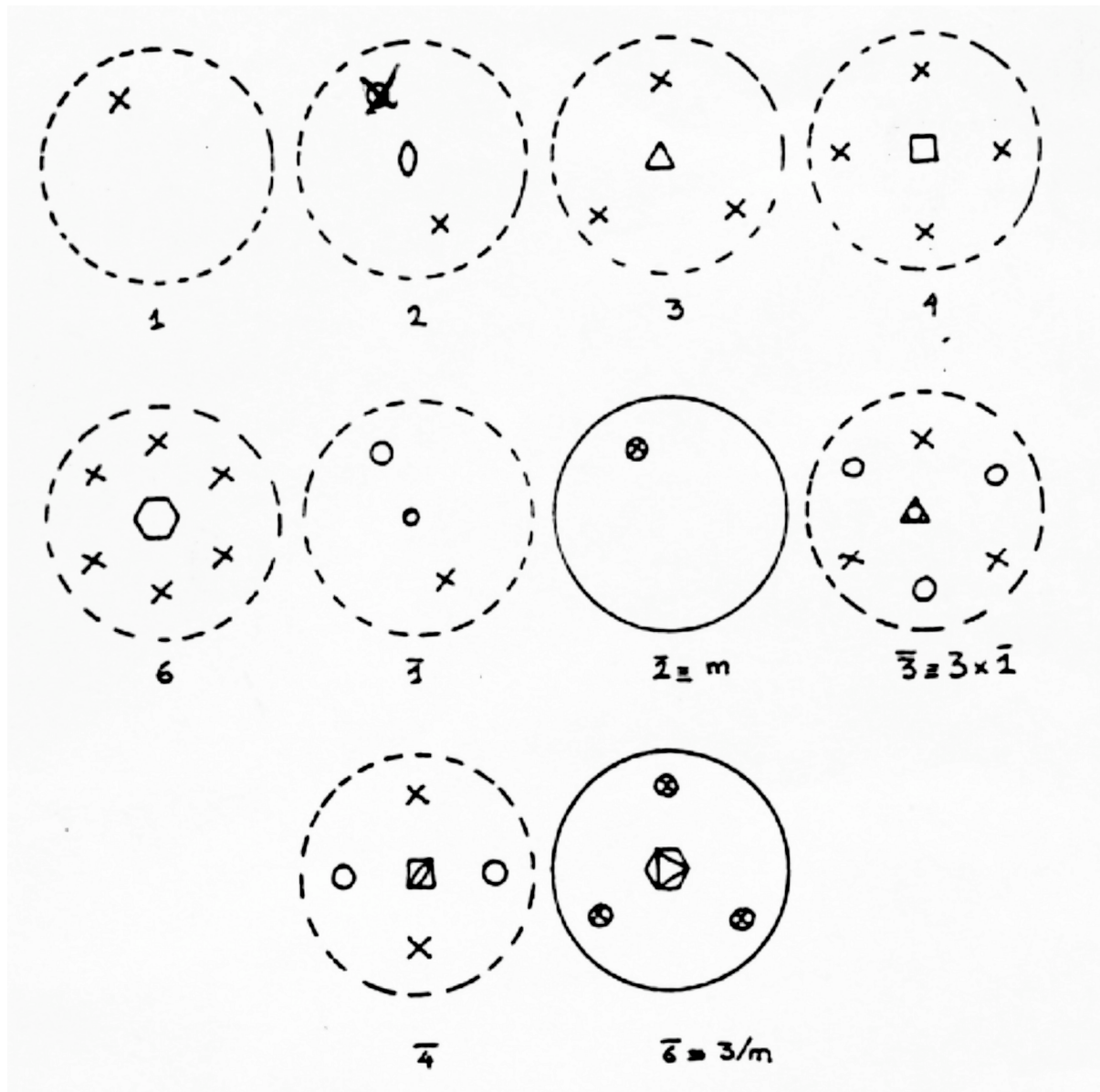
AB = paramètre de la rangée = a

CD = ka

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

k	$\sin \phi/2$	$\phi/2$	ϕ	p
0	0	0 ou π	0 ou 2π	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	± 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

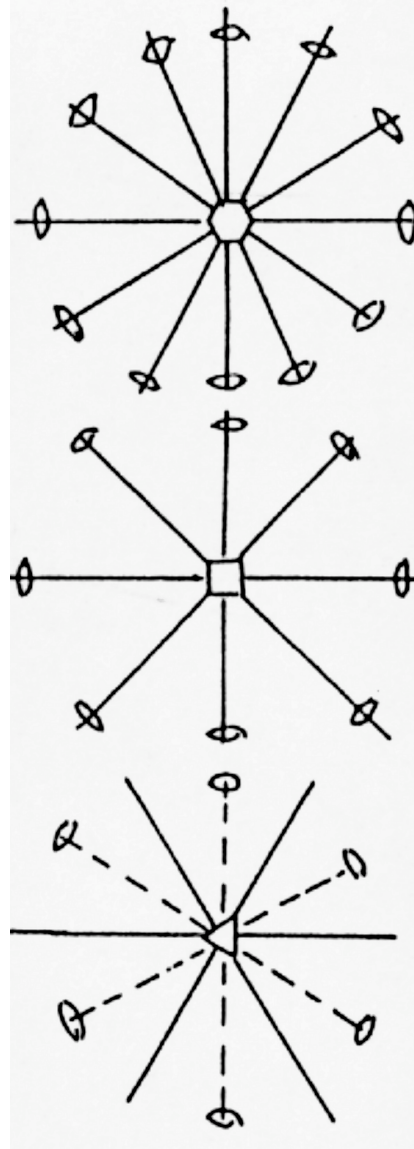
Tout réseau (donc possédant un centre de symétrie) possédant un axe de symétrie $p > 2$, possède également p axes binaires qui lui sont perpendiculaires, ainsi que p miroirs passant par l'axe

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_2	$\frac{2}{\sigma}$ 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	$\bar{4}$ S_4	$\frac{4}{\sigma}$ C_{4h}	4m 4mm C_{4v}	$\bar{4}m$ $\bar{4}2m$ D_{4d}	42 422 D_4	$\frac{4}{m}$ m $\frac{4}{m}$ mm D_{4h}
6 C_6	$\bar{6}$ $\frac{3}{m}$ C_{3h}	$\frac{6}{\sigma}$ C_{6h}	6m 6mm C_{6v}	$\bar{6}m$ $\bar{6}2m$ D_{6d}	62 622 D_6	$\frac{6}{m}$ m $\frac{6}{m}$ mm D_{6h}
23 T		m3 $\frac{2}{m}$ 3 T_h		$\bar{4}3m$ T_d	432 O	$\frac{4}{m}$ 3 $\frac{2}{m}$ m3m 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 ?

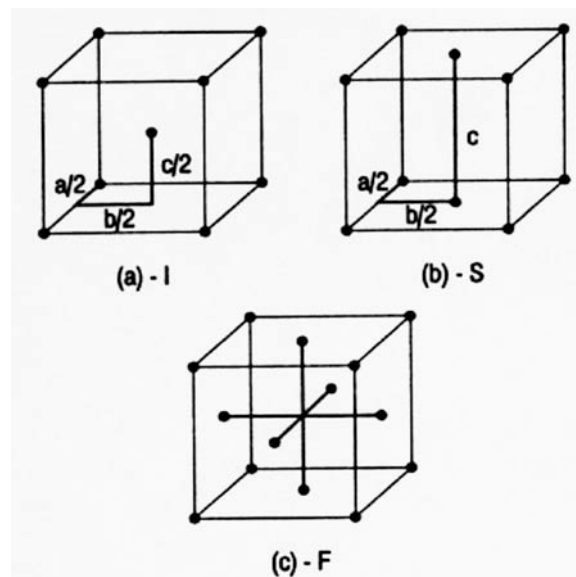
1- Recherche des modes de réseau

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 translatore**

3) -3, -4 = pas d'opérateurs nouveaux

Théorème :

t compatible avec la structure réticulaire lorsque :

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

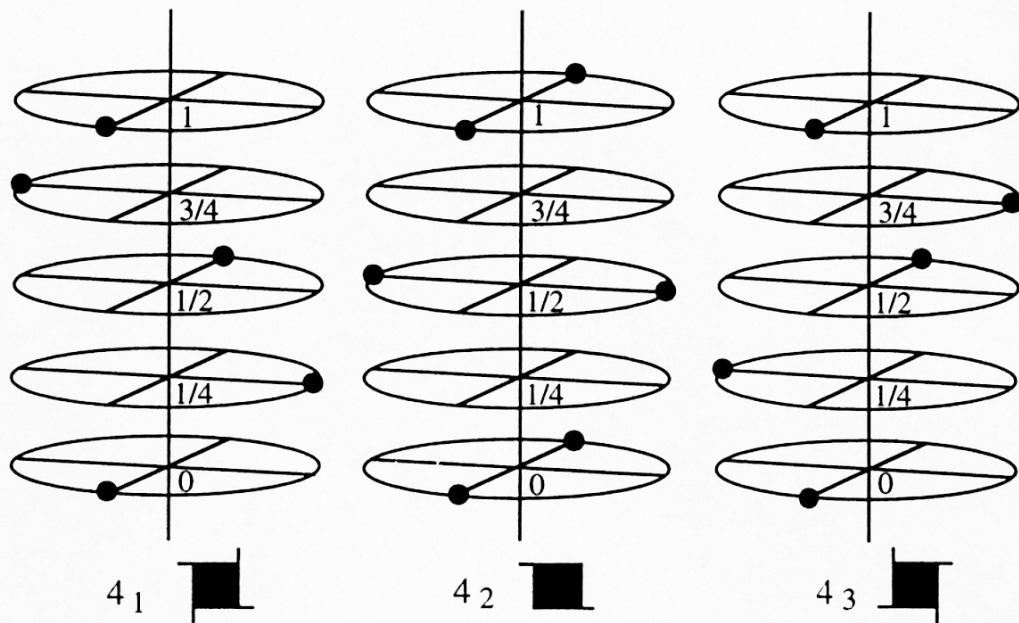
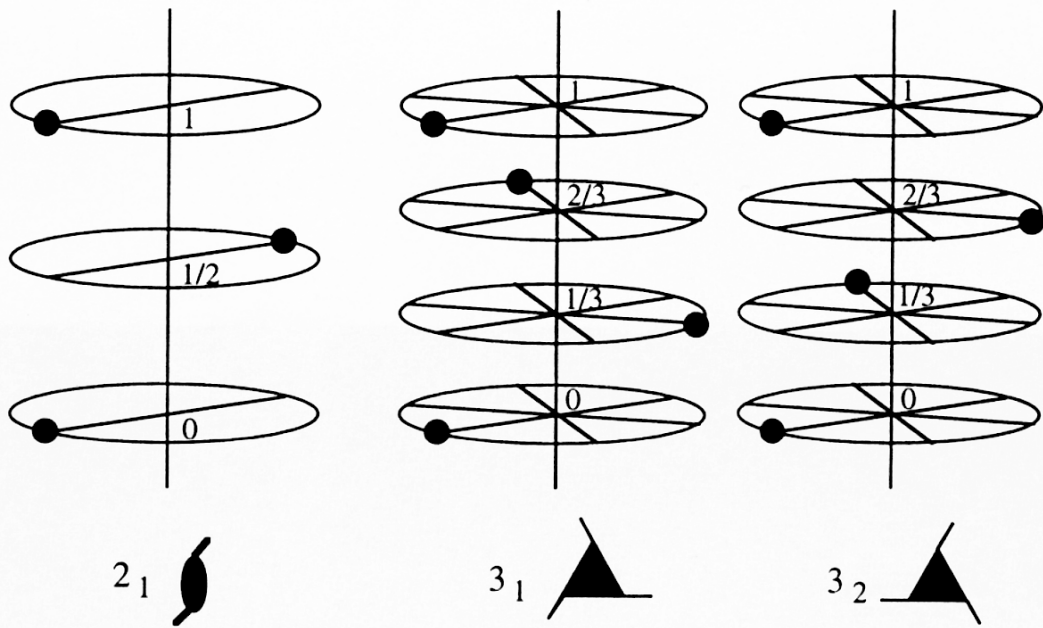
Si la translation est parallèle à a, b ou c, les miroirs seront notés respectivement :

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>axes hélicoïdaux</p> <p>binaire symbole 2_1</p> <p>ternaires symboles $3_1, 3_2$</p> <p>quaternaires symboles $4_1, 4_2, 4_3$</p> <p>sénaires symboles $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$</p>	<div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;">  normal au plan de projection </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;">  parallèle au plan de projection </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>plans de réflexion avec glissement</p> <p>glissement d'une demi-translation a: symbole a</p> <p>glissement d'une demi-translation b: symbole b</p> <p>glissement d'une demi-translation c: symbole c</p> <p>glissement d'une demi-translation a+b, ou b+c, ou c+a: symbole n</p> <p>dans maille centrée F ou I, glissement d'un quart de la translation a±b, b±c, ou c±a (F) ou a±b±c (I): symbole d</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;">plan perpendiculaire au plan de projection</p> <hr style="border: 0.5px dashed black;"/> <p style="text-align: center;">glissement dans le plan de projection</p> <p style="text-align: center;">.....</p> <p style="text-align: center;">glissement normal au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. - . - . - . - .</p> <p style="text-align: center;">glissement oblique au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">: = : > : =</p> <p style="text-align: center;">glissements oblique de plans d</p> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">plan parallèle au plan de projection</p> <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <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;">plan perpendiculaire au plan de projection</p> <hr style="border: 0.5px dashed black;"/> <p style="text-align: center;">glissement dans le plan de projection</p> <p style="text-align: center;">.....</p> <p style="text-align: center;">glissement normal au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. - . - . - . - .</p> <p style="text-align: center;">glissement oblique au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">: = : > : =</p> <p style="text-align: center;">glissements oblique de plans d</p>	<p style="text-align: center;">plan parallèle au plan de projection</p> <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <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;">plan perpendiculaire au plan de projection</p> <hr style="border: 0.5px dashed black;"/> <p style="text-align: center;">glissement dans le plan de projection</p> <p style="text-align: center;">.....</p> <p style="text-align: center;">glissement normal au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">. - . - . - . - .</p> <p style="text-align: center;">glissement oblique au plan de projection</p> <p style="text-align: center;">: = : > : =</p> <p style="text-align: center;">glissements oblique de plans d</p>	<p style="text-align: center;">plan parallèle au plan de projection</p> <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <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 translatoires = 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 **P2₁2₁2₁**, 3 axes hélicoïdaux 2₁ 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 ca2₁, 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

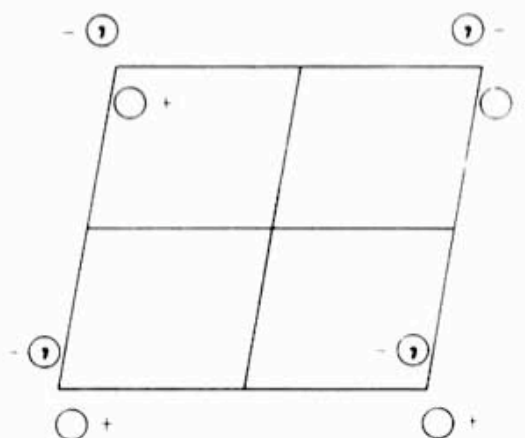
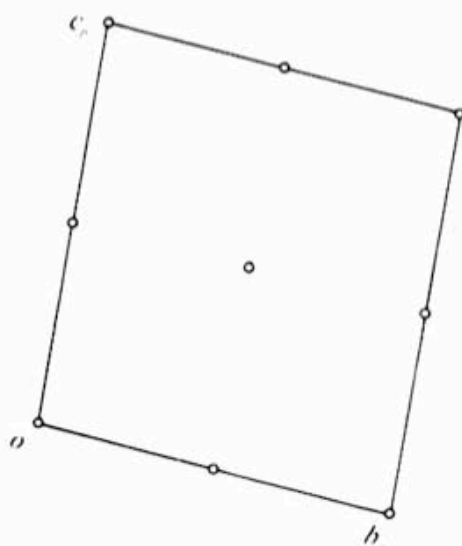
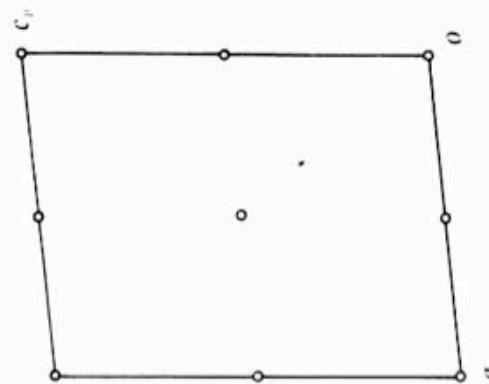
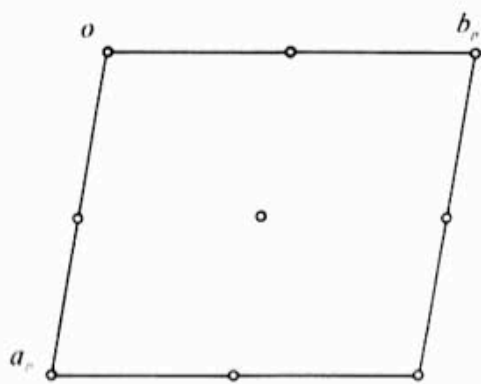
C_i^1

$P\bar{1}$

$\bar{1}$

Triclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}$



Drawings for type II cell. Proper cell reduction (Section 9.3) gives either a type I (α, β, γ acute) or a type II (α, β, γ 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

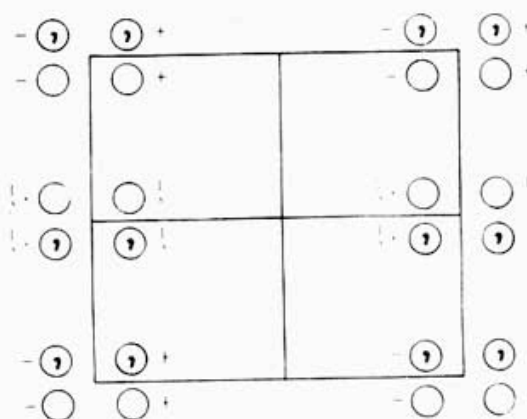
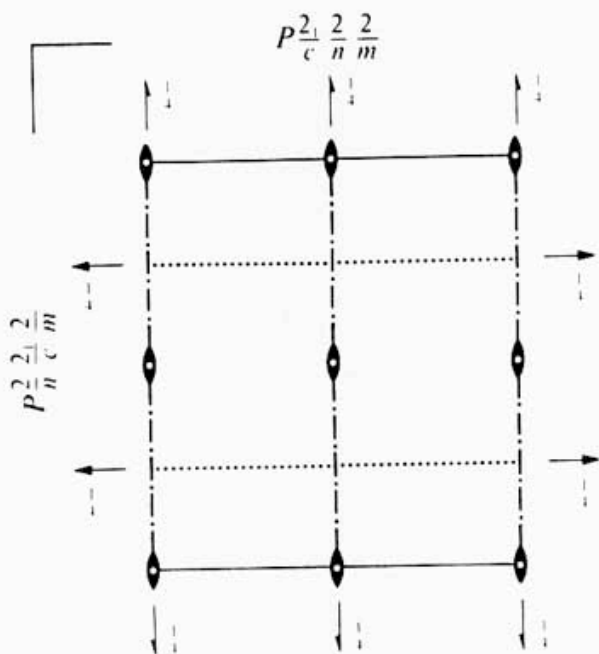
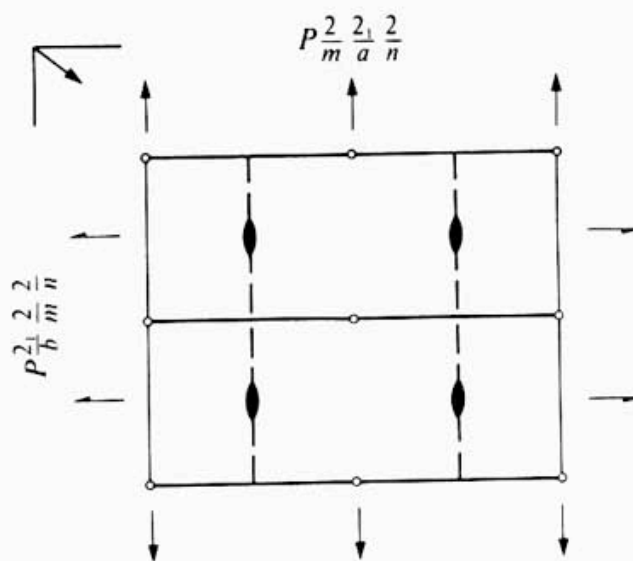
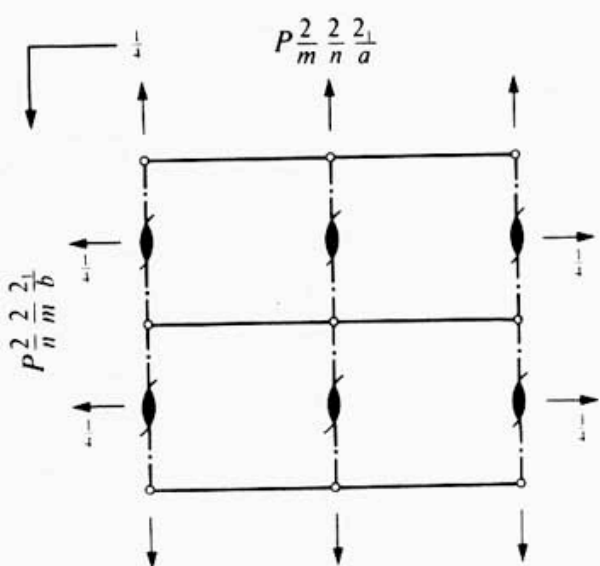
$m m m$

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* 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 *h* $m..$ $0, y, z$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $0, \bar{y}, \bar{z}$

no extra conditions

4 *g* $.2.$ $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$

$$hkl: h=2n$$

4 *f* $2..$ $x, \frac{1}{2}, 0$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

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

4 *e* $2..$ $x, 0, 0$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, 0, 0$ $x + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

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

2 *d* $2/m..$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

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

2 *c* $2/m..$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

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

2 *b* $2/m..$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, 0, \frac{1}{2}$

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

2 *a* $2/m..$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

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

Exercice 1 :

Représenter en projection sur le plan (a,c) la structure du composé CdP_4 .

Groupe Spatial : $P 2_1/c$

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

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

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

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 Å

c = 7,00 Å

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 1/4 z – 3/4 3/4 –z

Position 2a : 3/4 1/4 0 – 1/4 3/4 0

La structure ThCr_2Si_2 - relation avec CeFeSi

Plus de 600 composés de stœchiométrie AB_2X_2 adoptent une structure du type ThCr_2Si_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).

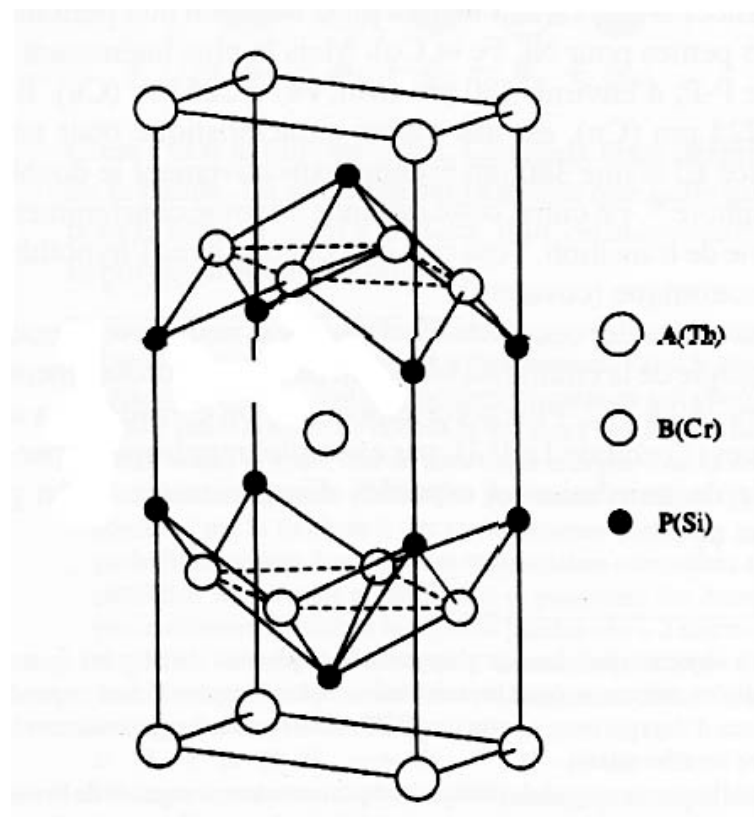
Groupe d'espace : $I4/m\ mm$

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

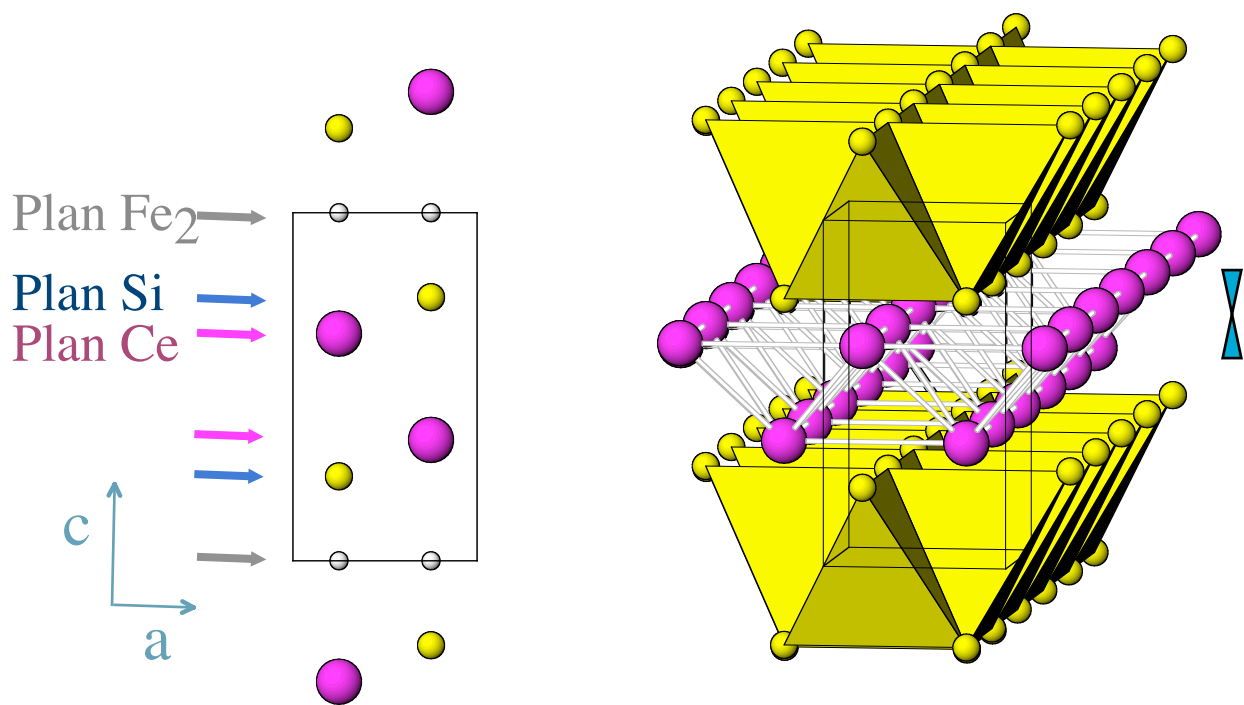
Cr en $0,1/2,1/4$ (position $4d$)

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

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



La structure CeFeSi

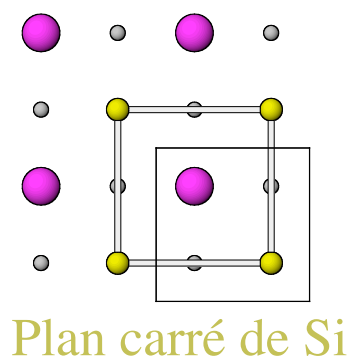
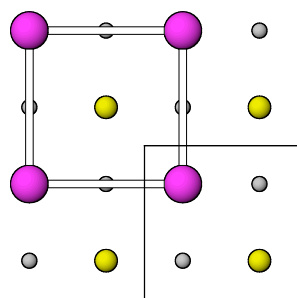


Tranche de tétraèdres FeSi₄

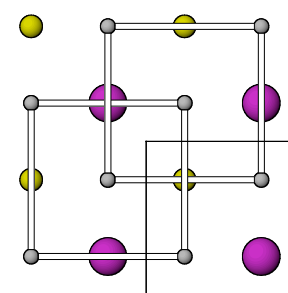
Tranche Ce-Ce

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

Plan carré de Ce



Plan carré de Fe₂



Analyse comparée des structures CeFeSi et ThCr₂Si₂

