THEME 6 : Corrigés des exercices

Création : février / mars 2005

Dernière modification :

EXERCICE T6_01 : Groupe d'espace P2/m . Positions équivalentes . Réflexions équivalentes

1 - Table de multiplication du groupe :

On choisit les axes binaires direct 2_y et inverse m_y orientés suivant l' axe b de la maille ; l'origine de la maille est prise sur le centre C (le miroir est dans le plan (b,c) de la maille)

Pour les différentes combinaisons entre ces axes binaires , voir le chapitre 8 du cours ou utiliser la représentation matricielle .

En rouge, les éléments générateurs

↗	E	2_y	m_y	C
E	E	2_y	m_y	C
2_y	2_y	E	C	m_y
m_y	m_y	C	E	2_y
C	C	m_y	2_y	E

Représentation matricielle rapportée à la base monoclinique

$$(2_y)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \qquad (m_y)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad (C)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

(E) représente la matrice unité.

2 – Espace direct : multiplicité des positions équivalentes :

On recherche les coordonnées des positions équivalentes à la position générale de coordonnées réduites x, y, z en faisant agir toutes les opérations de symétrie du groupe $P2/m$:

La maille est centro - symétrique :

$$(2_y)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ y\\ -z\end{pmatrix} \qquad (m_y)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\ -y\\ z\end{pmatrix}$$

soit : x, y, z ; $-x,-y,-z$; $-x, y,-z$; $x,-y, z$

ou encore : $\pm\left(x\ y\ z; \quad x-y\ z\right)$

La multiplicité est de 4 : c'est le nombre de positions équivalentes à la position générale x, y, z .

3 - : Espace réciproque : Multiplicité des réflexions équivalentes :

On fait agir les opérations de symétrie du groupe de Laue P2/m

La transformation d'un vecteur ligne (h k l) par une opération de symétrie représentée par la matrice (A) , donne un nouveau vecteur (ligne) (h 'k' l') :

$$(h'k'l') = (h\ k\ l)(A)$$

(A) étant successivement $\left(2_y\right)$, $\left(m_y\right)$ et $\left(C\right)$

On obtient ainsi 4 équivalentes aux plans (h k l) dans l'espace réciproque :

$$h\ k\ l; \quad -h\ k-l; \quad -h-k-l; \quad h\ -k\ l$$

4 – Facteur de structure pour les réflexions h k l

L'unité asymétrique du motif se compose d'un seul atome d'amplitude de diffusion **a** situé en x, y, z .

L e motif associé à cette maille primitive contient 2 paires d'atomes identiques situés en :

$$\pm\left(x\ y\ z; \quad x-y\ z\right)$$

Le facteur de structure est réel , grâce au choix de l'origine de la maille prise sur le centre de symétrie.

$$F(h\ k\ l) = 2a\left[\cos 2\pi\left(hx+ky+lz\right)+\cos 2\pi\left(hx-ky+lz\right)\right]$$

$$F(0\,0\,0) = 4a$$

Soit encore sous la forme d'un produit de cosinus :

$$F(h\ k\ l) = 4a\left[\cos 2\pi\left(hx+lz\right)\cos 2\pi ky\right]$$

Application : on vérifie immédiatement que :

$$F(h\ k\ l) = F(-h-k-l) = F(-h\ k-l) = F(h-k\ l)$$

EXERCICE T6_02 : Groupe d'espace P4 . Positions équivalentes . Réflexions équivalentes .

1 - Table de multiplication du groupe :

En rouge, éléments générateurs

↗	E	4_z	4_z^2	4_z^3
E	E	4_z	4_z^2	4_z^3
4_z	4_z	4_z^2	4_z^3	E
4_z^2	4_z^2	4_z^3	E	4_z
4_z^3	4_z^3	E	4_z	4_z^2

Représentation matricielle rapportée à la base quadratique :

$$(4_z)=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad (4_z^2)=(2_z)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad (4_z^3)=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

2 – Espace direct : multiplicité des positions équivalentes :

On recherche les coordonnées des positions équivalentes à la position générale de coordonnées réduites x, y, z en appliquant successivement toutes les opérations de symétrie du groupe $P4$:

$$(4_z)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-y\\ x\\ z\end{pmatrix} \qquad (4_z^2)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ z\end{pmatrix} \qquad (4_z^3)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}y\\ -x\\ z\end{pmatrix}$$

soit : $x, y, z\ ;\ -y, x, z\ ;-x,-y,z\ ;\quad y,-x,z$

La multiplicité est de 4 : c'est le nombre de positions équivalentes à la position générale.

3 - : Espace réciproque : Multiplicité des réflexions équivalentes à (h k l) :

On fait agir les opérations de symétrie du groupe de Laue P4/m qui est le groupe ponctuel de la figure de diffraction produit par un cristal ayant pour groupe de symétrie P4 .

Le groupe P4/m comporte un miroir m_z de normale parallèle à c et donc un centre C à l'origine de la maille réciproque.

Il suffit d'ajouter un centre aux éléments de symétrie du groupe P4

Les éléments de symétrie à considérer sont : $\mathrm{E}, 4_z, 4_z^2 = 2_z, 4_z^3, C$

Remarque : on vérifiera que l'action du miroir m_z ne génère pas de nouveau triplet h k l

Une opération de symétrie représentée par la matrice (A) transforme un vecteur ligne (h k l) en un autre vecteur ligne (h 'k' l') : $(h'k'l') = (h\ k\ l)(A)$.

On détermine la multiplicité d'une forme en cherchant le nombre de plans que l'on peut faire correspondre à un plan $(h\,k\,l)$ donné en faisant agir successivement tous les éléments de symétrie du groupe de Laue .

Forme $\{h,k,l\}$: multiplicité = 8

$h\ k\ l$	E	$h\ k\ l$	C	$-h-k-l$
$h\ k\ l$	4_z	$k-h\ l$	C	$-k\ h-l$
$h\ k\ l$	2_z	$-h-k\ l$	C	$h\ k-l$
$h\ k\ l$	4_z^3	$-k\ h\ l$	C	$k-h-l$

Forme $\{k,h,l\}$: multiplicité = 8

$k\ h\ l$	E	$k\ h\ l$	C	$-k-h-l$
$k\ h\ l$	4_z	$h-k\ l$	C	$-h\ k-l$
$k\ h\ l$	2_z	$-k-h\ l$	C	$k\ h-l$
$k\ h\ l$	4_z^3	$-h\ k\ l$	C	$h-k-l$

Soit en tout $2\times 8 = 16$ réflexions de même D_{hkl} ,réparties en 2 formes.

Exemple : Composition des formes $\{1,2,1\}$ et $\{2,1,1\}$.

$$\{1,2,1\} = (1,2,1)+(-2,1,1)+(-1,-2,1)+(2,-1,1)+$$
$$(1,2,-1)+(-2,1,-1)+(-1,-2,-1)+(2,-1,-1)$$

$$\{2,1,1\} = (2,1,1)+(-1,2,1)+(-2,-1,1)+(1,-2,1)+$$
$$(2,1,-1)+(-1,2,-1)+(-2,-1,-1)+(1,-2,-1)$$

multiplicité = 8

Formes $\{2,1,0\}$ et $\{1,2,0\}$. multiplicité = 4

4 – Facteur de structure pour les réflexions h k l

L'unité asymétrique du motif se compose d'un seul atome d'amplitude de diffusion **a** situé en x, y, z .

L e motif associé à cette maille primitive contient 4 atomes identiques situés en :

$$x, y, z\ ;\ -y, x, z\ ; -x, -y, z\ ;\ \ y, -x, z$$

$$F(h,k,l) = 2a\,e^{2i\pi lz}\left\{\cos 2\pi(hx+ky) + \cos 2\pi(-hy+kx)\right\}$$

$$F(0,0,0) = 4a$$

Soit encore sous la forme d'un produit de cosinus :

$$F(h,k,l) = 4a\,e^{2i\pi lz}\left\{\cos\pi\left[(h+k)x+(k-h)y\right]\cos\pi\left[(h-k)x+(k+h)y\right]\right\}$$

$F(h,k,l) = A(h,k,l) + iB(h,k,l)$ avec :

$$A(h,k,l) = 4a\cos 2\pi lz\left\{\cos\pi\left[(h+k)x+(k-h)y\right]\cos\pi\left[(h-k)x+(k+h)y\right]\right\}$$

$$B(h,k,l) = 4a\sin 2\pi lz\left\{\cos\pi\left[(h+k)x+(k-h)y\right]\cos\pi\left[(h-k)x+(k+h)y\right]\right\}$$

4 – 1 : Application : réflexions **équivalentes** (h, k, l) et (k, –h ,l) appartenant à la forme $\{h\,k\,l\}$

Ces réflexions étant équivalentes , vérifions que leur facteur de structure est identique en remplaçant h par k et k par –h :

$$A(k,-h,l) = 4a\cos 2\pi lz\left\{\cos\pi\left[(k-h)x+(-h-k)y\right]\cos\pi\left[(k+h)x+(-h+k)y\right]\right\}$$

soit :

$$A(k,-h,l) = 4a\cos 2\pi lz\left\{\cos\pi\left[(h-k)x+(h+k)y\right]\cos\pi\left[(k+h)x+(-h+k)y\right]\right\}$$

Finalement :

$A(h,k,l) = A(k,-h,l)$ et de même $B(h,k,l) = B(k,-h,l)$

$$\left|F(h,k,l)\right| = \left|F(k,-h,l)\right|$$

4 – 2 : Application : réflexions **non équivalentes** (h, k, l) et (k, h ,l) appartenant respectivement aux formes $\{h,k,l\}$ et $\{k,h,l\}$

Pour obtenir l'expression de $A(k,h,l)$ on remplace h par k et k par h dans l'expression de $A(h,k,l)$.

$$A(k,h,l) = 4a\cos 2\pi lz\left\{\cos\pi\left[(k+h)x+(h-k)y\right]\cos\pi\left[(k-h)x+(h+k)y\right]\right\}$$

ou encore :

$$A(k,h,l) = 4a\cos 2\pi lz\left\{\cos\pi\left[(h+k)x-(k-h)y\right]\cos\pi\left[-(h-k)x+(h+k)y\right]\right\}$$

Et de même pour $B(k,h,l)$.

Finalement, on vérifie que : $A(h,k,l) \neq A(k,h,l) \qquad B(h,k,l) \neq B(k,h,l)$

$$|F(h,k,l)| \neq |F(k,h,l)|$$

Les intensités diffractées par les plans constituant les formes $\{h,k,l\}et\{k,h,l\}$ sont différentes, tout en contribuant à la même réflexion du diagramme de poudre .

4 - 3 : Réflexions (h,h,0)

On trouve facilement que :

$$A(h,h,0) = 4a\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \qquad B(h,h,0) = 0$$

$F(h,h,0)$ est donc **réel** , et de plus :

$$F(h,h,0) = F(-h,h,0) = F(h,-h,0) = F(-h,-h,0)$$

La réflexion (h,h,0) a 4 équivalentes qui sont :

$$(h,h,0); \quad (-h,h,0); \quad (h,-h,0); \quad (-h,-h,0)$$

En remplaçant k par h et en faisant l = 0 dans les indices h k l de la forme $\{h,k,l\}$, on retrouve une multiplicité de 4

En conclusion la forme $\{h,h,0\}$ possède une multiplicité de 4 .

5 – : **POUDRIX** : Réflexions non - équivalentes relevées dans le fichier de sortie du programme.

Ces 2 formes composent la raie de poudre à l'angle 2 Thêta, avec un poids correspondant à leur multiplicité.

2 Thêta < 50°	$\{h,k,l\}$	$\{k,h,l\}$	**Intensité**
31,130	1 2 0	2 1 0	$4I(120)+4I(210)$
33,675	1 2 1	2 1 1	$8I(121)+8I(211)$
40,466	1 2 2	2 1 2	$8I(122)+8I(212)$
44,602	1 3 0	3 1 0	$4I(130)+4I(310)$
46,512	1 3 1	3 1 1	$8I(131)+8I(311)$

EXERCICE T6_03 : Groupe d'espace $P\bar{3}$. Positions , Réflexions équivalentes .

On a effectué , exercice **T2-07** , le dénombrement des plans (h k l) ayant le même espacement.

Pour mémoire, les plans **équivalents** appartenant à la forme $\{h,k,l\}$ ont le même espacement **et** le même module du facteur de structure $|F(hkl)|$.

1 - : Table de multiplication du groupe :

En rouge, éléments générateurs

$\nearrow$	E	3_z	3_z^2	C
E	E	3_z	3_z^2	C
3_z	3_z	3_z^2	E	$\bar{3}_z$
3_z^2	3_z^2	E	3_z	3_z^2C
C	C	$\bar{3}_z$	$C3_z^2$	E

Représentation matricielle rapportée à la base de réseau **hexagonal** :

$$3_z = \begin{Bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Bmatrix} \qquad 3_z^2 = \begin{Bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Bmatrix} \qquad 3_z^3 = E = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Bmatrix}$$

$$\bar{3}_z = C3_z = 3_zC = \begin{Bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{Bmatrix}$$

2 – : Espace direct : positions équivalentes :

Recherche des positions équivalentes à la position générale en faisant agir successivement les opérations de symétrie du groupe $P\bar{3}$ sur la position $(x\,y\,z)$:

$$(3_z)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y \\ x-y \\ z \end{pmatrix} \qquad (3_z^2)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x-y \\ -x \\ z \end{pmatrix}$$

Le groupe $P\bar{3}$ est un groupe de Laue ; le centre C génère 3 nouvelles positions.
Finalement la multiplicité est de 6 :

$$x, y, z; \qquad -y, x-y, z; \qquad y-x, -x, z$$
$$-x, -y, -z; \quad y, -x+y, -z; \quad -y+x, x, -z$$

3 – : Espace réciproque : réflexions équivalentes :

Le vecteur ligne réciproque d'indices (h' k' l') est équivalent au vecteur (h, k, l) si :

$$(h'k'l') = (h\ k\ l)(A)$$

(A) étant une opération de symétrie du groupe de Laue.

Les formes $\{h,k,l\}$ ayant la même distance inter réticulaire $D_{hkl} = \frac{4}{3a^2}\left(h^2+hk+k^2\right)+\frac{l^2}{c^2}$ sont au nombre de 4 :

$$\{h,k,l\}; \quad \{h,k,-l\}; \quad \{k,h,l\}; \quad \{k,h,-l\}$$

3 – A : La multiplicité de chacune de ces formes est le nombre de familles de plans obtenu en faisant agir successivement toutes les opérations de symétrie du groupe de Laue $\bar{3}$ sur le vecteur réciproque h k l .

Forme $\{h,k,l\}$: multiplicité = 6

$h\ k\ l$	E	h, k, l	C	$-h, -k, -l$
$h\ k\ l$	3_z	$k, -(h+k), l$	C	$-k, (h+k), -l$
$h\ k\ l$	3_z^2	$-(h+k), h, l$	C	$(h+k), -h, -l$

Forme $\{h,k,-l\}$: multiplicité = 6 obtenue en remplaçant $l\ par\ -l$

Forme $\{k,h,l\}$: multiplicité = 6, obtenue en permutant $h\ et\ k$

Forme $\{k,h,-l\}$: multiplicité = 6 obtenue en remplaçant $l\ par\ -l$ dans la forme précédente.

4 formes contenant chacune 6 familles de plans soit en tout $4\times 6 = 24$ réflexions de même D_{hkl} , mais ayant des modules du facteur de structure différents.

3 – B : Formes $\{0,k,l\}$ et $\{k,0,l\}$

La forme $\{0,k,l\}$ est obtenue en remplaçant h par 0 dans la forme $\{h,k,l\}$

La forme $\{k,0,l\}$ est obtenue en replaçant h par k et k par 0 dans la forme $\{h,k,l\}$

On pourra vérifier que les plans de la forme $\{0,k,-l\}$ sont compris dans la forme $\{k,0,l\}$ et que les plans de la forme $\{k,0,-l\}$ apparaissent aussi dans la forme $\{0,k,l\}$

Soit finalement 2 formes $\{0,k,l\}$ et $\{k,0,l\}$ contenant chacune 6 plans équivalents . La multiplicité est de $2\times 6=12$

3 – C : Formes $\{h,k,0\}$ et $\{k,h,0\}$

En faisant l = 0 dans les formes $\{h,k,l\}$; $\{h,k,-l\}$; $\{k,h,l\}$; $\{k,h,-l\}$ il reste les 2 formes $\{h,k,0\}$ et $\{k,h,0\}$ contenant chacune 6 plans équivalents . D'où une multiplicité de $2\times 6=12$ pour la réflexion h k 0

3 – D : Formes $\{h,h,l\}$ et $\{h,h,0\}$

En faisant k = h dans les formes $\{h,k,l\}$; $\{h,k,-l\}$; $\{k,h,l\}$; $\{k,h,-l\}$ il reste les 2 formes $\{h,h,l\}$ et $\{h,h,-l\}$ contenant chacune 6 plans équivalents : d' où une multiplicité de $2\times 6=12$ pour la réflexion h h l

En faisant k = h et l =0 dans les formes $\{h,k,l\}$; $\{h,k,-l\}$; $\{k,h,l\}$; $\{k,h,-l\}$ il reste la forme $\{h,h,0\}$ contenant 6 plans équivalents , d'où une multiplicité de $1\times 6=6$ pour les réflexions du type h h 0

3 – E : Forme $\{0,k,0\}$ et $\{k,0,0\}$

En faisant h = 0 et l =0 dans les formes $\{h,k,l\}$; $\{h,k,-l\}$; $\{k,h,l\}$; $\{k,h,-l\}$ il reste les formes $\{0,k,0\}$ et $\{k,0,0\}$ qui contiennent en fait les 6 mêmes plans équivalents , d'où une multiplicité de $1\times 6=6$ pour les réflexions du type 0 k 0

3 – F : Formes $\{0,0,l\}$: la multiplicité est égale à 2

4 – : Tableau des intensités

2 Thêta < 75°	h k l	multiplicité	Intensité
24,45	0 1 0	6	$6I(010)$
24,71	0 0 1	2	$2I(001)$
35,04	1 0 1	2×6	$6I(101)+6I(011)$
43,04	1 1 0	6	$6I(110)$
50,12	0 2 0	6	$6I(020)$
50,26	1 1 1	2×6	$6I(111)+6I(11-1)$
50,67	0 0 2	2	$2I(002)$
56,66	2 0 1	2×6	$6I(201)+6I(021)$
57,04	0 1 2	2×6	$6I(102)+6I(012)$
68,15	2 1 0	2×6	$6I(210)+6I(120)$
68,62	1 1 2	2×6	$6I(112)+6I(11-2)$
73,71	2 1 1	4×6	$6I(211)+6I(21-1)+6I(121)+6I(12-1)$
74,04	2 0 2	2×6	$6I(202)+6I(022)$
78,89	0 3 0	6	$6I(030)$
79,87	0 0 3	2	$2I(003)$

Tableau T6_03 : Composition des réflexions (h k l .

L' intensité de la réflexion (1 0 1) se compose de l' intensité diffractée par les 6 familles de plans de la forme { 1 0 1 } et par les 6 autres familles de plans de la forme { 0 1 1 }. Etc ...

5 – : Facteur de structure pour les réflexions h k l

On suppose que l'unité asymétrique du motif se compose d'un seul atome d'amplitude de diffusion **a** situé en x, y, z .

L e motif associé à cette maille primitive (groupe $P\bar{3}$)contient 6 atomes identiques situés en :

$$x, y, z; \qquad -y, x-y, z; \qquad y-x, -x, z$$
$$-x, -y, -z; \quad y, -x+y, -z; \quad -y+x, x, -z$$

L' origine de la maille étant prise sur un centre de symétrie, le facteur de structure est **réel :**

$$F(h,k,l) = A(h,k,l) \qquad B(h,k,l) = 0$$

En regroupant les atomes par paires ayant des coordonnées de signe opposé , il vient :

$$A(hkl) = 2a\left[\cos 2\pi(hx+ky+lz)+\cos 2\pi(-hy+k\left(x-y\right)+lz)+\cos 2\pi(h(y-x)+kx+lz)\right]$$

$$i = -(h+k)$$

$$A(hkl) = 2a\left[\cos 2\pi(hx+ky+lz)+\cos 2\pi(kx+iy+lz)+\cos 2\pi(ix+hy+lz)\right]$$

$$F(000) = 6a$$

5 - A : Facteur de structure des plans h k l ; h k –l ; k h l ; k h –l appartenant respectivement aux formes $\{h,k,l\}$; $\{h,k,-l\}$; $\{k,h,l\}$; $\{k,h,-l\}$

On vérifie immédiatement sur l'expression du facteur de structure que ces 4 formes ont des facteurs de structure différents :

$$F(h,k,l) \neq F(h,k,-l) \neq F(k,h,l) \neq F(k,h,-l)$$

5 - B : Facteur de structure des formes $\{h,k,0\}$; $\{k,h,0\}$

$$A(hk0) = 2a\left[\cos 2\pi(hx+ky)+\cos 2\pi(kx+iy)+\cos 2\pi(ix+hy)\right]$$

Changement de h en k , de k en h , de i en i :

$$A(kh0) = 2a\left[\cos 2\pi(kx+hy)+\cos 2\pi(hx+iy)+\cos 2\pi(ix+ky)\right]$$

Les formes $\{h,k,0\}$ et $\{k,h,0\}$ ont une multiplicité de 6 , elles ont le même espacement D_{hk0} ,mais des facteurs de structures différents.

$$F(h,k,0) \neq F(k,h,0)$$

5 - C : Facteur de structure des formes $\{h,h,l\}$ et $\{h,h,-l\}$

$$i = -(h+h) = -2h$$

$$A(h,h,l) = 2a\left[\cos 2\pi(hx+hy+lz)+\cos 2\pi(hx+iy+lz)+\cos 2\pi(ix+hy+lz)\right]$$

On vérifie facilement que :

$$F(h,h,l) \neq F(h,h,-l)$$

5 - D : Application : Forme $\{1,1,0\}$

Elle est composée de 6 familles de plans qui sont :

(1 1 0) ; (1 -2 0) ; (-2 1 0) ; (-1 -1 0) ; (-1 2 0) ; (2 -1 0)

$$F(110) = 2a\left[\cos 2\pi(x+y)+\cos 2\pi(x-2y)+\cos 2\pi(-2x+y)\right]$$

$$F(1-20) = 2a\left[\cos 2\pi(x-2y)+\cos 2\pi(-2x+y)+\cos 2\pi(x+y)\right]$$

$$F(-210) = 2a\left[\cos 2\pi(-2x+y)+\cos 2\pi(x+y)+\cos 2\pi(x-2y)\right]$$

De même pour les 3 autres familles de plans (-1 -1 0) ; (-1 2 0) ; (2 -1 0)

Les 6 familles de plans ont bien le même facteur de structure : ce sont des plans équivalents

T6_04 : Groupe d'espace $P23$

1 - : Représentation matricielle rapportée à la base de réseau cubique :

Axes ternaires : rotation de $2\pi/3$, dans le sens direct , autour des diagonales de la maille :

$$(3_{111}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3_{-111}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3_{1-11}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3_{11-1}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Axes binaires : rotation de π autour des arêtes de la maille :

$$(2_x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2_y) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2_z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

2 - : Positions équivalentes à la position générale x, y, z

En appliquant sur la position générale x, y, z , les opérations de symétrie de matrice (3_{111}) $(3_{111})^2$ $(3_{111})^3 = E$, on obtient 2 positions supplémentaires transformées :

$$x, y, z \quad z, x, y \quad y, z, x$$

On remarque que ces positions se déduisent les unes des autres par une permutation circulaire directe.

On applique ensuite les opérations binaires du groupe $P23$:

$$\begin{array}{lllll} x, y, z & x, -y, -z & -x, y, -z & -x, -y, z & (1) \\ y, z, x & y, -z, -x & -y, z, -x & -y, -z, x & (2) \\ z, x, y & z, -x, -y & -z, x, -y & -z, -x, y & (3) \end{array}$$

Par le jeu des opérations de symétrie du groupe, il y a donc , dans la maille ; 12 positions strictement analogues.

On vérifiera que le choix d'une autre opération ternaire parmi les 4 possibles : (3_{111}) (3_{-111}) (3_{1-11}) (3_{11-1}) , suivie des opérations binaires, n'entraîne pas en définitive de nouvelle position.

3 - : Réflexions équivalentes à la réflexion générale hkl

Le groupe de diffraction $Pm3$ (ou de Laue) contient les opérations de symétrie du groupe $P23$ avec en plus un centre C

Les opérations , E , $2_x, 2_y, 2_z$ et le centre C agissant sur le vecteur $h k l$ génèrent les équivalentes :

$$hkl \quad h-k-l \quad -hk-l \quad -h-kl \quad -h-k-l \quad -hkl \quad h-kl \quad hk-l$$

Ensuite opération 3_{111} , suivie des opérations $2_x, 2_y, 2_z$ C :

$$klh \quad k-l-h \quad -kl-h \quad -k-hl \quad -k-l-h \quad -kl\,h \quad k-lh \quad k\,h-l$$

Ensuite opération $(3_{111})^2$, $2_x, 2_y, 2_z$ C :

$$lhk \quad l-h-k \quad -l\,h-k \quad -l-hk \quad -l-h-k \quad -lhk \quad l-hk \quad lh-k$$

Soit une multiplicité de $3\times 8 = 24$ pour la forme $\{h\,k\,l\}$

4 - : Facteur de structure $F(hkl)$

La maille n'est pas centro symétrique : $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$

On suppose que l'unité asymétrique se compose d'un seul atome situé en x, y, z avec une amplitude de diffusion a . Le motif se compose donc de 12 atomes (ayant cette amplitude de diffusion) .

Pour la commodité du calcul, on introduit 3 facteurs de structure partiels correspondant aux positions équivalentes regroupées dans les lignes (1), (2), (3) .

Facteur de structure partiel correspondant à la ligne 1 :

$$F1(hkl) = a\{\exp 2\pi(hx+ky+lz) + \exp 2\pi(hx-ky-lz) + \exp 2\pi(-hx+ky-lz) + \exp 2\pi(-hx-ky+lz)\}$$

Partie réelle de la ligne 1 : $A1(hkl)$

$$\frac{A1(hkl)}{a} = \cos 2\pi(hx+ky+lz) + \cos 2\pi(hx-ky-lz)$$
$$+ \cos 2\pi(-hx+ky-lz) + \cos 2\pi(-hx-ky+lz)$$

La transformation de cette somme en produit donne :

$$\frac{A1(hkl)}{a} = 2\cos 2\pi(hx)\cos 2\pi(ky+lz) + \cos 2\pi(-hx)\cos 2\pi(ky-lz)$$

Après la mise en facteur de $\cos 2\pi(hx)$:

$$\frac{A1(hkl)}{a} = 4\cos 2\pi(hx)[\cos 2\pi(ky+lz) + \cos 2\pi(ky-lz)]$$

et une nouvelle transformation, on obtient : $A1(hkl) = 4a\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$

Partie imaginaire de la ligne 1 : $B1(hkl)$

$$\frac{B1(hkl)}{a} = \sin 2\pi(hx+ky+lz) + \sin 2\pi(hx-ky-lz)$$
$$+\sin 2\pi(-hx+ky-lz) + \sin 2\pi(-hx-ky+lz)$$

La transformation de cette somme en produit donne :

$$\frac{B1(hkl)}{a} = 2\sin 2\pi(hx)\cos 2\pi(ky+lz) + \sin 2\pi(-hx)\cos 2\pi(ky-lz)$$

Après la mise en facteur de $\sin 2\pi(hx)$,

$$\frac{B1(hkl)}{a} = 4\sin 2\pi(hx)[\cos 2\pi(ky+lz) - \cos 2\pi(ky-lz)]$$

et une nouvelle transformation , on obtient : $B1(hkl) = -4a\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$

Facteurs de structure partiels correspondant aux ligne 2 et 3 :

Les lignes (2) et (3) se déduisant de la ligne (1) par une permutation circulaire , le facteur de structure partiel $F2(hkl)$ se déduit de $F1(hkl)$ en remplaçant : x par y ; y par z ; z par x

$F3(hkl)$ se déduit de $F1(hkl)$ en remplaçant : x par z ; y par x ; z par y

Facteur de structure $F(hkl) = F1(hkl) + F2(hkl) + F3(hkl)$

Partie réelle $A(hkl)$:

$$A(hkl) = 4a\left\{\begin{array}{l} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ +\ \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx \\ +\ \cos 2\pi hz \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly \end{array}\right\}$$

$A(000) = 12a$

Partie imaginaire $B(hkl)$:

$$B(hkl) = -4a\left\{\begin{array}{l} \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \\ +\ \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx \\ +\ \sin 2\pi hz \sin 2\pi kx \sin 2\pi ly \end{array}\right\}$$

$B(000) = -12a$

Cette partie imaginaire est nulle si h = 0, ou si k = 0 ou si l = 0

$F(hkl)$ est le facteur de structure associé aux plans réflecteurs de la forme $\{h\ k\ l\}$

5 - : Réflexion **k h l** . Forme $\{\ k\ hl\}$:

Les indices **k h l** proviennent d'un échange des indices h et k de la réflexion h k l

Les opérations , $(3_{111})^3 = E$, $2_x, 2_y, 2_z$ et le centre agissant sur le vecteur $k\,h\,l$ génèrent les équivalentes :

$k\,h\,l \quad k-h-l \quad -k\,h-l \quad -k-hl \quad -k-h-l \quad -k\,hl \quad k-hl \quad kh-l$

$h\,l\,k \quad h-l-k \quad -h\,l-k \quad -h-lk \quad -h-l-k \quad -hlk \quad h-lk \quad hl-k$

$l\,k\,h \quad l-k-h \quad -lk-h \quad -l-kl \quad -l-k-h \quad l-k\;h \quad l-kh \quad lk-h$

la forme $\{k\;h\;l\}$ a une multiplicité de $3\times 8 = 24$

Ces 24 familles de plans réflecteurs ont la même distance inter réticulaire D_{hkl} que les plans composant la forme $\{h\;k\;l\}$ mais ils ont un facteur de structure différent .

Ecrivons $A(hkl)$ de la manière suivante :

$$A\,(hkl) = 4a\begin{Bmatrix} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ +\ \cos 2\pi lx \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \\ +\ \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly \cos 2\pi hz \end{Bmatrix}$$

Remarque :

Les réflexions **h k l , k l h , l h k** ont le même facteur de structure , elles se déduisent les unes des autres par les opérations de symétrie ternaire (ou par permutation circulaire suivant le sens de rotation des axes ternaires)

Concernant le facteur de structure de la réflexion **k h l** , on remplace h par k et k par h dans l'expression de $A(hkl)$ (ou de $B(hkl)$) pour obtenir :

$$A\,(khl) = 4a\begin{Bmatrix} \cos 2\pi kx \cos 2\pi hy \cos 2\pi lz \\ +\ \cos 2\pi lx \cos 2\pi ky \cos 2\pi hz \\ +\ \cos 2\pi hx \cos 2\pi ly \cos 2\pi kz \end{Bmatrix}$$

Les réflexions **k h l h l k , l k h** ont le même facteur de structure (ce sont des réflexions équivalentes appartenant à la forme $\{k\;h\;l\}$) , mais il est différent du celui qui est associé aux plans de la forme $\{h\;k\;l\}$.

Remarque :

Les indices **k h l h l k , l k h** se déduisent des indices h k l en permutant 2 indices , le 3ième demeurant fixe .

Finalement , lorsque le groupe d'espace est $P23$, une réflexion du type **h k l** (3 indices différents) est multiple. Elle est composée des 2 formes $\{h\;k\;l\}$ et $\{k\;h\;l\}$, ayant même angle de diffraction (même espacement D_{hkl}), mais des intensités $|F(hkl)|^2$ différentes .

Si l'échantillon est une poudre (polycristallin), l'intensité de la réflexion h k l a deux composantes de même poids :

$$24I(hkl) + 24I(khl)$$