T10 _03AA : IODURE de MERCURE ROUGE : Hg I_2
(première partie)

La maille est quadratique :

$$a = b = 0,4369\,nm \qquad c = 1,244\,nm \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90°$$

PARTIE A : Diffraction des Rayons X

A1 - : Nombre de groupements HgI_2 dans la maille quadratique :

V(maille) = $a\,b\,c$; M(HgI_2) = $(A(Mg) + 2A(I)) / \mathbb{N}$

Nombre de groupements $N(HgI_2)$: $\dfrac{\rho \text{ V(maille)}}{M(HgI_2)} = 1,977$

$N(HgI_2) = 2$

Il y a donc 2 atomes de Mercure et 4 atomes d'Iode par maille .

A2 - : Détermination de la maille de Bravais :

Les mailles de Bravais compatibles avec le réseau quadratique sont :

- maille primitive (P) : les indices h k l sont premiers entre eux
- maille corps centré (I) : les indices n'existent que si $h + k + l = 2n \quad n \in \mathbb{Z}$

Les indices des réflexions de la liste Tab.10 – 03A ne vérifiant pas tous la condition $h + k + l = 2n \quad n \in \mathbb{Z}$, la maille n'est donc pas corps - centré

Il reste donc l'autre possibilité : la maille est **primitive.**

On peut vérifier, par ailleurs, que les indices h k l sont bien **des nombres premiers entre eux** comme par exemple :

0 0 2 ; 1 0 1 ; 1 0 2 ; 1 0 3 ; 1 0 4 ; 1 0 5 ; 1 0 7 ; …….

Encadré : E10 - 03A Rappel de cours :

Entiers naturels : chacun des nombres entiers positifs de la suite 1,2,3,4,5, ….

qui constituent l'ensemble $\mathbb{N}$.

Nombre premier : entier naturel qui n'admet pas d'autre diviseur que 1 et lui même .La liste commence par 3, 5, 7, 11, 13, …..

Nombres premiers entre eux : entiers naturels ayant pour seul diviseur commun l'unité .

A3 - : Recherche des réflexions spéciales

Classement des réflexions observées sur le diagramme de poudre , TabT10_03A, selon leur type, voir **Chap. 13.5**

- réflexions **0 k l** :

Miroir de normale parallèle à l'**axe a,**

Conditions d'existence des réflexions **0 k l** observées :

0 1 1 ; 0 1 3 ; 0 1 5 ; 0 1 9 **k + l = 2n**

0 1 2 ; 0 1 4 **l = 2n**

0 2 0 ; 0 2 2 ; 0 2 4 ; 0 2 6 ; 0 2 8 (ordre 2)

Conclusion :

L'opération de symétrie '' miroir de normale parallèle à l'axe a'' comporte 2 types de glissement notés "c" et "n"

- réflexions **h 0 l** :

lMiroir de normale parallèle à l'**axe b,**

Conditions d'existence des réflexions **h 0 l** observées :

1 0 6 ; 1 0 8 ; 3 0 4 **l = 2n**

1 0 7 ; 3 0 3 ; 3 0 5 ; **h + l = 2n**

Conclusion :

L'opération de symétrie '' miroir de normale parallèle à l'axe b'' comporte 2 types de glissement notés "c" et "n"

- réflexions **h k 0 :**

lMiroir de normale parallèle à l'**axe c,**

Conditions d'existence des réflexions **h k 0** , observées :

1 1 0 ; 1 3 0 **h + k = 2n**

0 2 0 ; 2 2 0 **l = 2n**

Conclusion :

L'opération de symétrie '' miroir de normale parallèle à l'axe c'' comporte 2 types de glissement notés "b" et "n"

- réflexions **h h l :**

Miroir de normale parallèle à la rangée **[1 -1 0] ,**

Conditions d'existence des réflexions **h h l** observées :

1 1 0 ; 1 1 2 ; 1 1 4 ; 1 1 6 ; 1 1 8

2 2 0 ; 2 2 2 ; 2 2 4 ; 2 2 6 sont telles que **l = 2n**.

Conclusion :

L'opération de symétrie ‘' miroir de normale dirigée suivant la diagonale 1-10'' comporte 2 types de glissement notés $"c"$ et $"n"$

- réflexions **0 0 l :**

Indices de plans réticulaires perpendiculaires à l'axe c de la maille

Miroir de normale parallèle à l'axe c **,**

Conditions d'existence des réflexions **0 0 l** :

0 0 2 ; 0 0 4 ; 0 0 6 ; 0 0 8 ; 0 0 10 …..sont telles que **l = 2n**.

Conclusion :

L'opération de symétrie est quaternaire autour d'un axe parallèle à [0 0 1] et avec un glissement $\vec{c}$,

PARTIE B - : Recherche du Groupe d'espace

B -1 : Groupes d'espace possibles

On relève dans le cours de Cristallographie, Chap.9, Tableau 9.5 , 8 groupes primitifs (P) comportant un axe 4_2 (groupe de Laue $\frac{4}{m}$ et $\frac{4}{m}mm$)

Ceux qui possèdent un miroir ‘'n'' de normale parallèle à l'axe c sont au nombre de 4 :

$P\frac{4_2}{n}bc$ $P\frac{4_2}{n}nm$ $P\frac{4_2}{n}mc$ $P\frac{4_2}{n}cm$

A cette étape, 4 groupes d'espace restent possibles.

Supposons que le lecteur puisse consulter les **Tables Internationales Volume 1 :**

En ce qui concerne les groupes $P\frac{4_2}{n}bc$ et $P\frac{4_2}{n}cm$, il trouvera que le motif contient au **minimum** 4 positions équivalentes. Ce qui laisse 2 emplacements inoccupés si on y place les 2 atomes de Mercure .

Le ‘' bon '' groupe est certainement l'un des 2 des groupes : $P\frac{4_2}{n}nm$ et $P\frac{4_2}{n}mc$

mais, lequel ?

B - 2 : Groupe $P\frac{4_2}{n}mc$: Points équivalents dans le motif

La recherche des positions équivalentes dans le motif est présentée sous forme de tableau :

- o Dans la colonne de gauche (bleue), les 12 positions équivalentes : c'est le nombre maximal obtenu en appliquant les opérateurs de symétrie du groupe d'espace sur le point de coordonnées générales X Y Z .
- o 0n prend, par exemple, pour l' unité asymétrique, un atome de Mercure en **0, 0, 0** et un atome d'Iode en **0, 1/2, z** .

On cherche le nombre d'emplacements et les coordonnées des atomes équivalents aux atomes de l'unité asymétrique .

- o Dans les colonnes suivantes, figurent les coordonnées des coordonnées des positions équivalentes dans le motif obtenues de la façon suivante , Tab 10-03C :

Pour obtenir toutes les positions équivalentes à la position: 0 0 0

Il faut donner à X la valeur 0, à Y la valeur 0, et à Z la valeur 0

Pour obtenir toutes les positions équivalentes à la position : 0 ,1/2, z

Il faut donner à X la valeur 0, à Y la valeur 1/2, et à Z la valeur z

Le résultat final se trouve dans le tableau Tab 10-03C :

Groupe d'espace : $P\frac{4_2}{n}mc$

Points équivalents dans le motif :

$2\ atomes\ de\ Mercure\ en:\ 0,0,0\ ;1/2,1/2,1/2$

$4\ atomes\ d'Iode\ en:\ 0,1/2,z\ ;1/2,0,-z\ ;\ 0,1/2,1/2+z\ ;1/2,0,1/2-z$

GROUPE d'ESPACE :	UNITE ASYMETRIQUE		
P42/N MC N° : 137	MERCURE : **X = 0, Y = 0, Z = 0**		IODE : **X = 0, Y = 1/2, Z = z**
X, Y, Z	0,0,0		0, 1/2, z
-X, -Y, Z	0,0,0		0, 1/2, z
1/2 + X, 1/2 + Y,1/2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 0, 1/2-z
1/2 - X, 1/2 - Y,1/2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 0, 1/2-z
- X, Y, Z	0,0,0		0, 1/2, z
X, -Y, Z	0,0,0		0, 1/2, z
1/2 – X, 1/2 + Y,1 /2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 0, 1/2-z
1/2 + X, 1/2 - Y,1 /2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 0,1/2-z
- Y, X,- Z	0,0,0		1/2, 0,- z
Y, -X, -Z	0,0,0		1/2, 0, -z
1/2 – Y, 1/2 + X,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		0, 1/2, 1/2+z
1/2 + Y, 1/2 - X,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		0, 1/2, 1/2+z
- Y, X,- Z	0,0,0		0, 1/2, -z
Y, -X, -Z	0,0,0		0, 1/2, -z
1/2 – Y, 1/2 + X,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		0, 1/2, 1/2+z
1/2 + Y, 1/2 - X,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		0, 1/2, 1/2+z

Tableau T10_03C : coordonnées des atomes équivalents dans le motif .

Groupe : **P42/N MC** N° : 137

B - 3 : Groupe $P\frac{4_2}{n}nm$: Recherche des Positions équivalentes dans le motif

- Dans la colonne de gauche (bleue), il y a 12 positions équivalentes : c'est le nombre maximal obtenue en appliquant les opérateurs de symétrie du groupe d'espace sur le point de coordonnées générales X Y Z .
- Dans les 2 colonnes suivantes, figurent les coordonnées des atomes de l'unité asymétrique obtenues de la façon suivante : Tab 10-03D

Pour obtenir toutes les positions équivalentes à la position (0 ,0, 0) occupée par le Mercure

Il faut donner à X la valeur 0, à Y la valeur 0, et à Z la valeur 0

Pour obtenir toutes les positions équivalentes à la position (0, 0, z) occupée par l'Iode :

Il faut donner à X la valeur 0, à Y la valeur 0, et à Z la valeur z

Le résultat est :

Mercure : 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2

Iode : 0, 0, z ; 1/2, 1/2, 1/2-z ; 0, 0, -z ; 1/2, 1/2, 1/2 +z

GROUPE d'ESPACE :	UNITE ASYMETRIQUE		
P42/NNM N° : 134	MERCURE : X = 0, Y = 0, Z = 0		IODE : X = 0, Y = 0, Z = z
X, Y, Z	0,0,0		0, 0, z
-X, -Y, Z	0,0,0		0,0, z
1/2 + X, 1/2 + Y,1/2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 - z
1/2 - X, 1/2 - Y,1/2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 - z
- X, Y, - Z	0,0,0		0, 0, - z
X, - Y, - Z	0,0,0		0,0, - z
1/2 – X, 1/2 + Y,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 +z
1/2 + X, 1/2 - Y,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 +z
- Y, X,- Z	0,0,0		0, 0, - z
Y, -X, -Z	0,0,0		0, 0, - z
1/2 – Y, 1/2 + X,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 +z
1/2 + Y, 1/2 - X,1 /2 + Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 +z
Y, X, Z	0,0,0		0, 0, z
-Y, -X, Z	0,0,0		0, 0, z
1/2 +– Y, 1/2 + X,1 /2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2,1/2 - z
1/2 - Y, 1/2 - X,1 /2 - Z	1/2,1/2,1/2		1/2, 1/2, 1/2 - z

Tableau T10_03D : coordonnées des atomes équivalents dans le motif .

Groupe : **P42/N NM** N° : 134

PARTIE C - : Facteur de structure

Maintenant que les coordonnées des 2 atomes de Mercure et d' Iode sont connues, il est temps de calculer le facteur de structure :

Groupe d'espace $P\frac{4_2}{n}nm$:

On remarque que les coordonnées des atomes se déduisent les unes des autres par la translation : $1/2, 1/2, 1/2$:

Mercure : 0, 0, 0 ; 0, 0, 0 + 1/2, 1/2, 1/2

Iode : 0, 0, z ; 0, 0, z + 1/2, 1/2, 1/2 ;

0, 0, -z ; 0, 0, -z + 1/2, 1/2, 1/2 ;

D'où l'écriture du facteur de structure :

$$F(h,k,l) = f_{Hg}(1+\exp 2i\pi(\frac{h+k+l}{2}) + f_I \exp 2i\pi lz \quad (1+\exp 2i\pi(\frac{h+k+l}{2})$$
$$+ f_I \exp - 2i\pi lz(1+\exp 2i\pi(\frac{h+k+l}{2})$$

$$F(h,k,l) = (f_{Hg} + 2 f_I \cos 2\pi lz)(1+\exp 2i\pi(\frac{h+k+l}{2})$$

$$F(0,0,0) = 2(f_{Hg} + 2 f_I)$$

- h+k+l = 2n

$$F(h,k,l) = 2(f_{Hg} + 2 f_I \cos 2\pi lz)$$

- h+k+l = 2n+1

Exemples : 0 1 2 ; 0 1 4 ; ….

Le facteur de structure est **nul** et les raies de diffraction sont **éteintes**

Groupe d'espace $P\frac{4_2}{n}mc$ Points équivalents du motif :

$2 \text{ atomes de Mercure en}: \ 0,0,0 ; 1/2,1/2,1/2$

$4 \text{ atomes d'Iode en}: \ 0,1/2,z ; 1/2,0,-z ; 0,1/2,1/2+z ; 1/2,0,1/2-z$

On remarque la structure en couches parallèles à la cote + - z

$0,1/2,1/2+z = 0,1/2,z \quad +0,0,1/2$

$1/2,0,1/2-z = 1/2,0,-z + 0,0,1/2$

D'où l'écriture du facteur de structure :

$$F(h,k,l) = f_{Hg}(1+\exp 2i\pi(\frac{h+k+l}{2})$$
$$+ f_I(1+\exp 2i\pi\frac{l}{2})\left\{\exp 2i\pi\frac{k}{2}\exp 2i\pi lz + \exp 2i\pi\frac{h}{2}\exp - 2i\pi lz\right\}$$

$$F(0,0,0) = 2(f_{Hg} + 2f_I)$$

o

$h+k+l = 2n \cup l = 2p \qquad n, p \in \mathbb{Z}$

$$F(h,k,l) = 2f_{Hg} + f_I(1+1)\left\{\exp 2i\pi\frac{k}{2}\exp 2i\pi lz + \exp 2i\pi\frac{h}{2}\exp - 2i\pi lz\right\}$$

$h+k+l = 2n \cup l = 2p+1 \qquad n, p \in \mathbb{Z}$

$$F(h,k,l) = 2f_{Hg}$$

$h+k+l = 2n+1 \cup l = 2p \qquad n, p \in \mathbb{Z}$

$$F(h,k,l) = f_I(1+1)\left\{\exp 2i\pi\frac{k}{2}\exp 2i\pi lz + \exp 2i\pi\frac{h}{2}\exp - 2i\pi lz\right\}$$

$h+k+l = 2n+1 \cup l = 2p+1 \qquad n, p \in \mathbb{Z}$

$$F(h,k,l) = f_I(1-1)\left\{\exp 2i\pi\frac{k}{2}\exp 2i\pi lz + \exp 2i\pi\frac{h}{2}\exp - 2i\pi lz\right\} = 0$$

Lorsque **la somme h+k+l est impaire ET l est aussi impair** , alors le facteur de structure est **nul** et les raies de diffraction sont éteintes.

Exemples Tab10_03A : 0 2 1 ; 0 2 5 ; 1 3 1 ; 1 3 3 …. etc

Conclusion : si le groupe $P\frac{4_2}{n}nm$ était confirmé, des réflexions comme 0 1 2 ; 0 1 4 ; 1 2 2 … etc devraient être éteintes.

A5 : Détermination de la cordonnée réduite des atomes d'Iode, suivant l'axe Z ,

Les raies purement 'iode '' portent des indices h k l tels que

$h+k+l = 2n+1 \cup l = 2p \qquad n, p \in \mathbb{Z}$ soit ;

0 1 2 , 0 1 4 dans le tableau T10_03E

Les raies mixtes '' iode '' et ''mercure '' se signalent par des indices tels que :*

$h+k+l = 2n \cup l = 2p \qquad n, p \in \mathbb{Z}$ soit ;

1 1 0 ,1 1 2 , 1 1 4 dans le tableau T10_03E

Réflexion (0 1 2) : *exemple de raie purement 'iode ''*

Le facteur de structure se réduit à :

$$F(h,k,l) = f_I(1+1)\left\{\exp 2i\pi\frac{k}{2}\exp 2i\pi lz + \exp 2i\pi\frac{h}{2}\exp - 2i\pi lz\right\}$$

ou encore : $F(h,k,l) = 2 f_I\left\{(-1)^k \exp 2i\pi lz + (-1)^h \exp - 2i\pi lz\right\}$

$$F(012) = -4i\, f_I \sin(4\pi z)$$

avec : $f_I = 46,4\ \textit{électrons}$

$|F(012)| = 182,3\ \text{"}\textit{électrons}\text{"}$

$$\sin 4\pi z = \frac{|F(012)|}{4 f_I} \quad soit \quad \sin 4\pi z = \frac{+\ ou\ -182,3}{4\times 46,4}$$

$F(012) = +182,3$

---- $\sin 4\pi z = +0,9823 \quad 4\pi z = 79,20^\circ \quad z = 0,11 \quad / \ 4\pi z = 100,80^\circ \quad z = 0,14$

$F(012) = -182,3$

---- $\sin 4\pi z = -0,9823 \quad 4\pi z = -79,20^\circ \quad z = -0,11 \quad / \ 4\pi z = -100,80^\circ \quad z = -0,14$

Réflexion (0 0 2) : *exemple de raie mixte '' iode '' et ''mercure '';*

Le facteur de structure se réduit à :

$$F(0,0,2) = 2 f_{Hg} + 2 f_I \left\{\exp 4i\pi z + \exp - 4i\pi z\right\}$$

ou encore :

$$F(0,0,2) = 2 f_{Hg} + 4 f_I \cos 4\pi z$$

avec : $f_{Hg} = 77,34$ et $f_I = 50,36\ \textit{électrons}$

$|F(002)| = 116,9\ \text{"}\textit{électrons}\text{"}$

$F(002) = +116,9$

---- $\cos 4\pi z = -0,1875 \quad 4\pi z = 100,80^\circ \quad z = 0,14$

---- $\cos 4\pi z = -0,1875 \quad 4\pi z = 259,20^\circ \quad z = 0,36$

$F(002) = -116,9$

---- $\cos 4\pi z = -1,35 \quad \textit{impossible}\,!!$

réflexion (1 1 2) : *autre exemple de raie mixte '' iode '' et ''mercure '';*

Le facteur de structure se réduit à :

$$F(1,1,2) = 2\,f_{Hg} + 2\,f_I\,\{-\exp 4i\pi z - \exp - 4i\pi z\}$$

ou encore :

$$F(1,1,2) = 2\,f_{Hg} - 4\,f_I \cos 4\pi z$$

avec : $f_{Hg} = 69,66$ et $f_I = 43,60\ \textit{électrons}$

$$\left|F(102)\right| = 172,0\ \ "\textit{électrons}"$$

$F(112) = +172,0$

---- $\cos 4\pi z = -0,1875 \quad 4\pi z = 100,80^{\circ} \quad z = 0,14$

---- $\cos 4\pi z = -0,1875 \quad 4\pi z = 259,20^{\circ} \quad z = 0,36$

$F(112) = -172,0$

---- $\cos 4\pi z = -1,78 \quad \textit{impossible}\,!!$

Conclusion : on cherche une valeur de z telle que 0 < z < 0,5

La solution retenue est z = 0,14

La solution z = 0, 36 (0,36 = 0,50 - 0,14) est équivalente