THEME 6: Enoncés des exercices

Création : février / mars 2005

Dernière modification :

OBJECTIFS :

Positions et réflexions équivalentes . Multiplicité

Facteur de structure

Utilisation du Programme de Cristallographie POUDRIX

Rappel – 01 : Table de multiplication d'un groupe

Rappel – 02 : Multiplicité des réflexions d'un diagramme de diffraction (poly cristal)

Rappel – 03 : Génération des équivalentes dans l'espace direct

Rappel – 04 : Génération des équivalentes dans l'espace réciproque

Rappel – 05 : Multiplicité des réflexions h k l pour chacun des 11 groupes de LAUE

LISTE des EXERCICES :

Exemples de détermination des positions et des réflexions équivalentes dans différents groupes d'espace :

T6_01 : Groupe d'espace $P\,2/m$

T6_02 : Groupe d'espace $P4$

T6_03 : Groupe d'espace $P\bar{3}$

T6_04 : Groupe d'espace $P23$

Références : Tables Internationales de Cristallographie

Rappel - 01 : Table de multiplication d'un groupe

On considère un groupe de symétrie G *:* $G = \{E, A, B, C, \cdots\}$ *, chaque élément représente une opération de symétrie,* E *est l'élément neutre qui laisse inchangée la figure sur laquelle il agit.*

Il est commode d'établir la table de multiplication de groupe (si le nombre d'éléments reste petit : 48 au maximum pour la cristallographie classique) : c'est un tableau carré où le produit AB *est placé à l'intersection de la ligne de* A *et de la colonne de* B *:*

↗	***E***	***A***	***B***	***C***	***.......***
E	***E***	***A***	***B***	***C***	***......***
A	***A***	A^2	***AB***	***AC***	***......***
B	***B***	***BA***	B^2	***BC***	***......***
C	***C***	***CA***	***CB***	C^2	***......***
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋱

*Dans le produit **BA,** la première opération (la colonne) est écrite à **droite** ,la seconde (la ligne) à **gauche** .*

Rappel – 02 : Multiplicité . Application aux réflexions d'un diagramme de diffraction de poudre.

*A notre échelle, un cristal est un solide limité par des faces planes. Par le jeu des opérations de symétrie, une face pourra se reproduire plusieurs fois. L' ensemble de la face et de ses images obtenues par les opérations de symétrie s'appelle une **forme** notée* $\{h\,k\,l\}$ *si les indices (h k l) désigne une face de l'ensemble . Le nombre total de faces appartenant à une forme est sa **multiplicité** .*

*En adoptant le point de vue de la diffraction, on dira que la **multiplicité*** m_{hkl} *de la forme* $\{h\,k\,l\}$ *est égale au nombre de familles (h k l) générées par toutes les opérations de symétrie du groupe de Laue du cristal.*

Ces m_{hkl} *familles (h k l) étant **équivalentes,** la distance inter réticulaire* D_{hkl} ***et** le module du facteur de structure* $|F(hkl)|$ *sont identiques.,*

Tous les plans (h k l) de la forme $\{h\,k\,l\}$ *contribuant **également** à l'intensité diffractée , celle-ci est proportionnelle au produit de la **multiplicité*** m_{hkl} *et de l'intensité diffractée* $I(hkl)$ *par une famille de plans (h,k,l).*

Exemple de raie multiple :

Dans certains groupes de Laue (cubique,trigonal quadratique), il existe ***plusieurs*** *(en général 2) formes* $\{hkl\}$ *dont les plans (h k l) ont la même distance inter réticulaire , mais ont des intensités différentes.*

Par exemple , dans le groupe de Laue m3 , la multiplicité des formes $\{h\,k\,0\}$ *et* $\{\,k\,h\,0\}$ *est de 12 , mais les intensités sont différentes. L'intensité de la raie composée est la somme :*

$$12\,I(h\,k\,0)+12\,I(k\,h\,0)$$

Cas particulier *: réseau cubique , groupe m3m :*

Par exemple , les familles de plans (h k l) des formes $\{300\}$ *et* $\{221\}$ *ont les mêmes espacements (* $h^2+k^2+l^2=9$ *) . L'intensité de la raie de poudre située à l'angle de Bragg correspondant est la somme :*

$$6\,I(300)+24\,I(2\,21)$$

6 et 24 étant la multiplicité des formes $\{300\}$ *et* $\{221\}$ *,* $I(300)$ *et* $I(221)$ *l'intensité diffractée par les plans* $(3\,0\,0)$ *et* $(2\,2\,1)$ *.*

Autre exemple : $h^2+k^2+l^2=41$

L'intensité de la raie de poudre est la somme : $48I(621)+24I(540)+24I(443)$

Rappel – 03 : Génération des équivalentes dans l'espace direct

(A) *est la matrice de rotation rapporté à la base* $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ *chapitre 7 . 3 :*

$$(\vec{a}\,',\vec{b}\,',\vec{c}\,')=(\vec{a},\vec{b},\vec{c})(A) \quad (1)$$

$(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ *est le repère initial*

$(O,\vec{a}\,',\vec{b}\,',\vec{c}\,')$ *est le repère transformé par O.S. de matrice (A)*

En exprimant $\vec{a}\,'$ *en fonction de* $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ *,* $\vec{b}\,'$ *et* $\vec{c}\,'$ *de même .... , on détermine la matrice (A)*

Si $\vec{r}$ *est un vecteur ayant pour coordonnées x y z coordonnées dans* $(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$*, le vecteur transformé* $\vec{r}\,'$ *conserve les coordonnées x y z dans le repère* $(O,\vec{a}\,',\vec{b}\,',\vec{c}\,')$

x' y' z' cordonnées du vecteur $\vec{r}\,'$ *transformé dans* $(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}=(A)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Rappel – 04 : Génération des équivalentes dans l'espace réciproque

$(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ *est le repère initial*

$(O,\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ *est le repère transformé par l'opération de symétrie (O.S.) de matrice (A)*

(A) *matrice de rotation rapporté à la base* $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$: $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')=(\vec{a},\vec{b},\vec{c})(A)$

(h k l) composantes d'un vecteur réciproque dans $(O,\vec{a}^*,\vec{b}^*,\vec{c}^*)$ *le repère réciproque associé au repère direct* $(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$

Soit un vecteur $\vec{r}$ *ayant pour coordonnées x y z dans* $(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ *, le vecteur transformé* $\vec{r}\,'$ *conserve les mêmes coordonnées dans le repère* $(O,\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ *, dans* $(O,\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ *rapporté à l'espace initial , il a pour coordonnées x' y' z'*

L'extrémité du vecteur $\vec{r}$ *se trouve dans un plan de cote C le long de la rangée* $[h,k,l]^*$

$$C=\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Le vecteur transformé $\vec{r}\,'$ *conservant les mêmes coordonnées dans le repère* $(O,\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ *la cote de son extrémité le long de la rangée* $[h',k',l']^*$ *transformée devient :*

$$C'=\begin{pmatrix} h' & k' & l' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

(h' k' l') sont les composantes du vecteur réciproque transformé par l' opération de symétrie de matrice(A) :

Si l' opération de symétrie laissé les cotes C et C' invariantes C' = C , d'où la relation générant les plans (h' k' l') équivalents :

$$\begin{pmatrix} h'k'l' \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} h\,k\,l \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \end{pmatrix}$$

***Remarque** :*
Coordonnées directes x y z : matrice colonne , réciproques h k l :matrice ligne

Rappel – 05 : Table de la multiplicité des réflexions h k l

Système cristallin	Groupe ponctuel	Groupe de LAUE							
Triclinique			$h\,k\,l$						
	$1\,;\bar{1}$	$\bar{1}$	2						
Mono clinique			$h\,k\,l$	$h\,0\,l$	$0\,k\,0$				
	$2\,;m\,;2/m$	$2/m$	4	2	2				
Ortho rhombique			$h\,k\,l$	$0\,k\,l$	$h\,0\,l$	$h\,k\,0$	$h\,0\,0$	$0\,k\,0$	$0\,0\,l$
	$222\,;mm2\,;$ mmm	mmm	8	4	4	4	2	2	2
Trigonal			$h\,k\,.\,l$	$h\,h\,.\,l$	$0\,k\,.\,l$	$h\,k.0$	$h\,h.0$	$0\,k.0$	$0\,0.l$
	$3\,;\bar{3}$	$\bar{3}$	4×6	2×6	2×6	2×6	6	6	2
	$3m;32;\bar{3}m$	$\bar{3}m$	2×12	12	2×6	12	6	6	2
Quadratique			$h\,k\,l$	$h\,h\,l$	$0\,k\,l$	$h\,k\,0$	$h\,h\,0$	$0\,k\,0$	$0\,0\,l$
	$4\,;\bar{4}\,;\;4/m$	$4/m$	2×8	8	8	2×4	4	4	2
	$422\,;4mm\,;$ $\bar{4}2m\,;\dfrac{4}{m}mm$	$\dfrac{4}{m}mm$	16	8	8	8	4	4	2
Hexagonal			$h\,k\,.\,l$	$h\,h\,.\,l$	$0\,k\,.\,l$	$h\,k.0$	$h\,h.0$	$0\,k.0$	$0\,0.l$
	$6\,;\bar{6}\,;\;6/m$	$6/m$	2×12	12	12	2×6	6	6	2
	$622\,;6mm\,;$ $\bar{6}2m\,;\dfrac{6}{m}mm$	$\dfrac{6}{m}mm$	24	12	12	12	6	6	2

Cubique			$h\,k\,l$	$h\,h\,l$	$0\,k\,l$	$0\,k\,k$	$h\,h\,h$	$0\,0\,l$	
	$23\,;\,m3$	$m3$	2×24	24	2×12	12	8	6	
	$432\,;\,\bar{4}32\,;$ $m3m$	$m3m$	48	24	24	12	8	6	

Une indication telle que " 2×24 " signifie qu'il existe, au même angle de Bragg, 2 séries de réflexions ayant chacune une multiplicité de 24 , et des intensités **différentes .**

T6_01 : Groupe d'espace P2/m : positions et réflexions équivalentes .

1 - : Dresser la table de multiplication des opérations de symétrie composant le groupe et donner leur représentation matricielle

2 - : Déterminer les coordonnées des positions équivalentes à la position x,y,z dans la maille

3 - : Déterminer les indices des réflexions équivalentes à la réflexion (h k l) composant la forme $\{h\ k\ l\}$. Indiquer la multiplicité de cette forme .

4 - : Donner l'expression générale du facteur de structure $F(h\ k\ l)$. On suppose que l'unité asymétrique est composée d'un seul atome de facteur de diffusion a situé en x,y,z.

Pour mémoire : $\cos p + \cos q = 2\cos\frac{p+q}{2}\cos\frac{p-q}{2}$

Application : vérifier que les plans composant la forme $\{h\ k\ l\}$ ont le même facteur de structure .

T6_02 : Groupe d'espace P4 : positions et réflexions équivalentes

On a effectué , exercice **T2-06** , le dénombrement des plans (h k l) ayant le même espacement. Maintenant il s'agit de déterminer le nombre de plans **équivalents** au plan (h k l)

Ces plans **équivalents** ont même **espacement et** même **module du facteur de structure** $|F(hkl)|$.

1 - : Dresser la table de multiplication des opérations de symétrie composant le groupe et donner leur représentation matricielle .

2 - : Déterminer les coordonnées des positions équivalentes à la position x,y,z dans la maille .

3 - : Déterminer les indices des plans (h k l) composant la forme $\{h\ k\ l\}$. Indiquer la multiplicité de cette forme . Même question pour la forme $\{k\ h\ l\}$.

Indiquer les indices des plans (h k l) composant les formes $\{2,1,1\}$ et $\{1,2,1\}$, et leur multiplicité ; de même pour les formes $\{2,1,0\}$ et $\{1,2,0\}$.

4 - : Donner l'expression générale du facteur de structure $F(h\ k\ l)$. On suppose que l'unité asymétrique est composée d'un seul atome de facteur de diffusion a situé en x,y,z.

Pour mémoire : $\cos p + \cos q = 2\cos\frac{p+q}{2}\cos\frac{p-q}{2}$

- **4 – 1 : Application :** déterminer l'expression du facteur de structure pour les réflexions (h k l) et (k –h l) de la forme $\{h\ k\ l\}$. Conclusion.

☐

- **4 – 2 : Application** : déterminer l'expression du facteur de structure pour les réflexions (h k l) et (k h l) appartenant respectivement aux formes $\{k\,h\,l\}$ et $\{h\,k\,l\}$. Conclusion
- **4 – 3 : Application** : déterminer l'expression du facteur de structure pour les réflexions de la forme $\{h\,h\,0\}$ .Multiplicité de cette forme .

5 - : Programme POUDRIX appliqué à la recherche des réflexions survenant au même angle 2θ mais ayant des intensités différentes :

- Réseau de Bravais quadratique primitif : a = b = 5,0 A° c = 5,5 A°
- Groupe d'espace : $P4$
- Unité asymétrique : un atome de Fer en x = 0,24 y = 0,28 z = 0,36
- Neutrons , $\lambda = 1{,}20 A°$

Rechercher dans la liste des réflexions celles qui apparaissent au même angle 2θ

T6_03 : Groupe d'espace $P\bar{3}$

On considère le groupe d'espace $P\bar{3}$

1 - : Dresser la table de multiplication des opérations de symétrie du groupe d'espace $P\bar{3}$; donner leur représentation matricielle .

2 - : Déterminer les coordonnées des positions équivalentes à la position x,y,z dans la maille .

3 – : On dispose d'une poudre (supposée parfaite) cristallisant dans une maille hexagonale de paramètres :

a = b = 4,20 A° ; c= 3,60 A° Groupe d'espace **P-3**

Le rayonnement X incident ayant une longueur d'onde $\lambda = 1{,}5406\ A°$, son diagramme de diffraction présente des raies aux angles indiqués dans le tableau T6_03 :

	2 Thêta < 75°	h k l
1	24,45	0 1 0
2	24,71	0 0 1
3	35,04	1 0 1
4	43,04	1 1 0
5	50,12	2 0 0
6	50,26	1 1 1
7	50,67	0 0 2

8	56,66	2 0 1
9	57,04	0 1 2
10	68,15	2 1 0
11	68,62	1 1 2
12	73,71	2 1 1
13	74,04	2 0 2
14	78,89	3 0 0
15	79,87	0 0 3

Tableau T6_03 : Position et indexation des réflexions du diagramme de poudre

Pour exploiter les intensités diffractées, on a besoin de connaître la multiplicité des réflexions .

3 – A : Déterminer la multiplicité des formes $\{h\,k\,l\}$ et $\{h\,k\,-l\}$. Même question pour les formes $\{k\,h\,l\}$ et $\{k\,h\,-l\}$

3 – B : Multiplicité des formes $\{0\,k\,l\}$ et $\{k\,0\,l\}$

3 – C : Multiplicité des formes $\{h\,k\,0\}$ et $\{k\,h\,0\}$

3 – D : Multiplicité des formes $\{h\,h\,l\}$ et $\{h\,h\,0\}$

3 – E : Multiplicité des formes $\{0\,k\,0\}$ et $\{k\,0\,0\}$

3 – F : Multiplicité de la forme $\{0\,0\,l\}$

4 - : Compléter le tableau T6_03 en indiquant la multiplicité et les indices des différentes formes $\{h\,k\,l\}$ qui contribuent à la raie .

5 - : Donner l'expression générale du facteur de structure $F(h\,k\,l)$, sachant que l'unité asymétrique est composé d'un seul atome de facteur de diffusion a situé en x,y,z.

5 – A : Application : déterminer l'expression du facteur de structure pour les réflexions (h k l) , (h k –l) , (k h l) , (k h –l) Conclusion.

5 – B : Application : déterminer l'expression du facteur de structure pour les réflexions (h k 0) et (k h 0) Conclusion

5 – C : Application : déterminer l'expression du facteur de structure pour les réflexions (h h l) et (h h -l) Conclusion.

5 – D : Application : vérifier que l'expression du facteur de structure des réflexions (h k l) composant la forme $\{1 1 0\}$ est identique .

6 - : Programme POUDRIX appliqué à la recherche des réflexions survenant au même angle 2θ mais ayant des intensités différentes :

- Réseau de Bravais :trigonal : a = b = 4,2 A° c = 3,6 A°
- Groupe d'espace : $P\bar{3}$
- Unité asymétrique : un atome de Fer en x = 0,24 y = 0,28 z = 0,33
- Neutrons , $\lambda = 1,20 A°$

Rechercher dans la liste des réflexions celles qui apparaissent au même angle 2θ

T6_04 : Groupe d'espace $P23$

Le matériau poly cristallin (fictif) appartient au groupe d'espace $P23$, qui suppose, Chap.8.4. :

- une maille cubique ,
- 4 axes ternaires notés : $3_{111}, 3_{-111}, 3_{1-11}, 3_{11-1}$, suivant 4 les diagonales de la maille
- 3 axes binaires suivant les 3 directions orthogonales supportant les vecteurs de base de la maille

L'origine de la maille est prise sur le point d' intersection de ces axes.

1 - : Donner la représentation matricielle , rapportée à la base de réseau cubique, de ces opérations de symétrie.

2 - : Déterminer les positions équivalentes à la position x, y, z

3 - : Déterminer les réflexions équivalentes à la réflexion h, k, l

4 - : Calculer le facteur de structure $F(hkl)$

Pour mémoire :

$$\cos p + \cos q = 2\cos\frac{p+q}{2}\cos\frac{p-q}{2} \qquad \cos p - \cos q = -2\sin\frac{p+q}{2}\sin\frac{p-q}{2}$$

$$\sin p + \sin q = 2\sin\frac{p+q}{2}\cos\frac{p-q}{2}$$

5 - : Caractériser la forme $\{k\,h\,l\}$: multiplicité, facteur de structure

6 - : Programme POUDRIX appliqué à la recherche des réflexions survenant au même angle 2θ mais ayant des intensités différentes :

- Réseau cubique : a = b = c = 4,5 A°
- Groupe d'espace : $P23$
- Unité asymétrique : un atome de Fer en x = 0,24 y = 0,28 z = 0,33
- Neutrons , $\lambda = 1,20 A°$

Rechercher dans la liste des réflexions celles qui apparaissent au même angle 2θ