

**T10 \_03AA : IODURE de MERCURE ROUGE : Hg I<sub>2</sub>**  
( première partie )

Les cristaux d'Iodure de Mercure rouge  $HgI_2$  se clivent parallèlement aux plans ( 0 0 1 ).

Leur système cristallin est quadratique :

$$a = b = 0,4369_3 \text{ nm} \quad c = 1,244 \text{ nm} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- o La masse volumique mesurée est égale à :  $6,283 \text{ g/cm}^3$  .
- o Les masses atomiques du Mercure et de l'Iode sont égales respectivement à :  
 $A(Hg) = 200,6 \text{ g}$  et  $A(I) = 126,9 \text{ g}$  .

Le nombre d' Avogadro :  $N = 6,022 \cdot 10^{23}$  atomes par mole.

**PARTIE A : Diffraction des rayons X**

La détermination de la structure d'un matériau monocristallin comporte en général deux étapes :

- o La première consiste à mesurer l' **angle de diffraction** des différentes raies. ( il est préférable que l'échantillon soit à l'état de poudre ) puis ensuite à déterminer la maille de Bravais et ses paramètres, et enfin à indexer les raies , c'est-à-dire à leur attribuer des indices  $h k l$  .
- o La seconde étape consiste à mesurer l'**intensité diffractée**  $I(hkl)$  par ces raies. Il est préférable que l'échantillon se présente sous la forme d'une sphère monocristalline de diamètre assez petit pour être entièrement baignée par le faisceau incident.

Après correction des données expérimentales, on dispose de quatre données essentielles qui sont :

1 ) la maille de Bravais,

2 ) les indices  $h, k, l$

rapportés à cette maille,

3 ) le module du facteur de structure :

$$|F(hkl)| \propto \sqrt{I(hkl)}$$

4 ) l'erreur  $\sigma(h, k, l)$

**Encadré E10 - 03A : Rappel de cours**

L'intensité d'une réflexion  $h k l$  de poudre, **Chap.15. 4**, s'écrit sous la forme simplifiée :  $I(hkl) = C I_0 LP(\theta) m(hkl) \frac{|F(hkl)|^2}{V_m^2} V$

$V_m, V$  : sont respectivement le volume de la maille et le volume irradié

$C$  : constante numérique,

$I_0$  : intensité incidente ;

on pose  $K = C I_0 \frac{V}{V_m^2}$  coefficient de normalisation

$LP(\theta)$  : coefficient de " Lorentz Polarisation " dépend de l'angle de Bragg

$m(hkl)$  : multiplicité de la réflexion  $h k l$

$|F(hkl)|$  : module du facteur de structure

$$I(hkl) = K LP(\theta) m(hkl) |F(hkl)|^2$$

N°	h k l	F(h,k,l)
1	0 0 2	116,9
2	0 1 1	149,0
3	0 1 2	182,3
4	0 0 4	24,6
5	1 1 0	37,1
6	0 1 3	141,7
7	1 1 2	172,0
8	0 1 4	62,6
9	1 1 4	282,5
10	0 2 0	293,6
11	0 1 5	131,0
12	0 2 1	0,0
13	0 0 6	214,8
14	0 2 2	99,4
15	2 0 3	0,10
16	1 2 1	126,6
17	1 0 6	129,7
18	1 2 2	150,6
19	0 2 4	16,8
20	1 2 3	122,9
21	1 1 6	42,2
22	1 2 4	53,8
23	1 0 7	119,8
24	0 2 5	0,0
25	0 0 8	221,1
26	2 2 0	259,0
27	2 1 5	116,7
28	0 2 6	190,9
29	2 2 2	89,3
30	1 0 8	95,0
31	0 3 1	113,9
32	2 1 6	115,5
33	0 3 2	134,2
34	1 1 8	13,3
35	2 2 4	13,8
36	1 3 0	23,3
37	0 2 7	0,0
38	3 0 3	111,4
39	1 3 1	0,0
40	1 3 2	135,5
41	3 0 4	48,6
42	0 1 9	109,3
43	1 2 7	109,2
44	1 3 3	0,0
45	0 2 8	201,6
46	3 1 4	227,1
47	3 0 5	107,0
48	0 0 10	2,9
49	2 2 6	175,6
50	1 2 8	85,6

Tableau T10\_03A :  $HgI_2$

Valeurs du module du facteur de structure  
 $|F(h,k,l)|$  en fonction des indices **h k l**  
des 50 premières raies. ( Rayons X )

Simulation effectuée à l'aide de POUDRIX

**A1 - :** Calculer le nombre de groupements  $HgI_2$  dans la maille quadratique.

**A2 - :** Déterminer le réseau de Bravais.

Les glissements provoquent des modifications des indices  $h, k$  et  $l$  des réflexions spéciales :

$$0, k, l ; h, 0, l ; h, k, 0 ; h, h, l ; 0, 0, l$$

celles qui se produisent sur des plans atomiques parallèles aux normales des miroirs .

Inversement, si le diagramme de diffraction révèle des restrictions imposées aux indices des réflexions spéciales, c'est qu'il y a une possibilité de "miroir avec glissement".

**A3 - :** Regrouper les réflexions observées dans le tableau, **T10 – 03A**, par famille de réflexions spéciales, selon les valeurs de leurs indices:

Déterminer les conditions sur les indices  $h, k$  et  $l$  pour que ces réflexions spéciales soient systématiquement présentes. Caractériser le miroir ( par sa normale ) et le type de glissement .

On trouvera dans le tableau, **T10\_03B**, la désignation standard des opérations - miroir avec glissement et la notation de Seitz Bauer.

Glissement	Normale $[100]^*$	Normale $[010]^*$	Normale $[001]^*$	Normale $[1-10]^*$
$\frac{1}{2}\vec{a}$	*****	$a$ $\{1/2, 0, 0   m_{010}\}$	$a$ $\{1/2, 0, 0   m_{001}\}$	*****
$\frac{1}{2}\vec{b}$	$b$ $\{0, 1/2, 0   m_{100}\}$	*****	$b$ $\{0, 1/2, 0   m_{001}\}$	*****
$\frac{1}{2}\vec{c}$	$c$ $\{0, 0, 1/2   m_{100}\}$	$c$ $\{0, 0, 1/2   m_{010}\}$	*****	$c$ $\{0, 0, 1/2   m_{1-10}\}$
$\frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c})$	$n$ $\{0, 1/2, 1/2   m_{100}\}$	*****	*****	*****
$\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{c})$	*****	$n$ $\{1/2, 0, 1/2   m_{010}\}$	*****	*****
$\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$	*****	*****	$n$ $\{1/2, 1/2, 0   m_{001}\}$	$n$ $\{1/2, 1/2, 0   m_{1-10}\}$

**Tableau T10\_03B** : notation des opérations de symétrie – miroir : m a,b,c,n  
m : miroir simple

les miroirs sont désignés par leur normale  
les glissements ont lieu dans les plans miroirs

**PARTIE B : Recherche du Groupe d'espace**

En prenant en compte que 2 groupements  $HgI_2$  sont contenus dans la maille primitive, les atomes de **mercure** et d'**iode** occupent respectivement 2 et 4 emplacements par maille : Ni plus, ni moins !

**Encadré E10 – 03B : Rappel de cours:**

Considérons, à titre d'exemple, le groupe ponctuel  $2/m$ . Les points **équivalents** sont un ensemble de points liés par les opérations de symétrie du groupe.

Leurs coordonnées dans ce groupe ponctuel :

$$X Y Z, X Y - Z, - X - Y Z, - X - Y - Z$$

( rapportées à une maille où l'origine est prise sur le centre de symétrie.)

La **multiplicité** est le nombre de points équivalents, elle est de 4 dans l'exemple ci-dessus .

L'**unité asymétrique** est le plus petit ensemble d'atomes permettant de décrire la structure du cristal . A chaque point de cette unité sont associés d'autres points situés dans le motif par l'application de toutes les opérateurs du groupe de symétrie ponctuelle .

Un atome occupe une **position générale** lorsqu'il se trouve en dehors des éléments de symétrie.

Il occupe une **position spéciale** lorsqu'il se trouve sur un élément de symétrie .

La maille de description de  $HgI_2$  est quadratique.

Les normales des miroirs sont dirigées long des axes de la maille et des diagonales du plan de base (a,b) . Ce sont des éléments générateurs : par combinaison ils engendrent de nouvelles opérations de symétrie .

**B- 1 : Première sélection des groupes d'espace :**

*Choisir les Groupes du système quadratique, qui pourraient convenir, en se basant sur leur notation conventionnelle, voir, **Chap.9, tableau 9.5, du Cours de cristallographie.***

Le but recherché maintenant est de choisir entre les 2 groupes d'espace restants

**B - 2 : Essai du groupe  $P\frac{4_2}{n}mc$  :**

On fait l'hypothèse que les atomes de Mercure et d'Iode composant l'unité asymétrique occupent les positions suivantes, rapportées à la maille quadratique :

- o *Mercure* : 0,0,0
- o *Iode* : 0,1/2,z

Déterminer les coordonnées des atomes de Mercure et d'Iode composant le motif en faisant l'hypothèse que le Groupe d'espace est  $P\frac{4_2}{n}mc$

$$\begin{array}{llll}
 x, y, z; & \bar{x}, \bar{y}, z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \\
 \bar{x}, y, z; & x, \bar{y}, z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \\
 \bar{y}, x, \bar{z}; & y, \bar{x}, \bar{z}; & \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z; & \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \\
 y, x, \bar{z}; & \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; & \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z; & \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z.
 \end{array}$$

Tableau **T10-03C** : Positions équivalentes à la position x y z

Groupe d'espace :  $P\frac{4_2}{n}mc$  ( N° : 137 )

Extrait des Tables Internationales de cristallographie

**B - 3 : Essai du groupe  $P\frac{4_2}{n}nm$  :**

Par hypothèse les atomes de Mercure et d'Iode composant l'unité asymétrique occupent les positions suivantes rapportées à la maille quadratique :

- o *Mercure* : 0,0,0
- o *Iode* : 0,0,z

Déterminer les coordonnées des atomes de Mercure et d'Iode composant le motif en faisant l'hypothèse que le Groupe d'espace est  $P\frac{4_2}{n}nm$

$$\begin{array}{llll}
 x, y, z; & \bar{x}, \bar{y}, z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \\
 \bar{x}, y, z; & x, \bar{y}, z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \\
 \bar{y}, x, \bar{z}; & y, \bar{x}, \bar{z}; & \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z; & \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \\
 y, x, \bar{z}; & \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; & \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z; & \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z.
 \end{array}$$

Tableau T10-03D : Positions équivalentes à la position x y z

Groupe d'espace :  $P \frac{4_2}{n} nm$  ( N° : 134 )

Extrait des Tables Internationales de cristallographie

## PARTIE C : FACTEUR DE STRUCTURE

Le facteur de structure permet de prédire les extinctions qu'on peut observer dans le diagramme de diffraction.

### C - 1 : Facteur de structure

Calculer et discuter le facteur de structure dans les 2 cas restants :

$$P \frac{4_2}{n} mc :$$

Mercuré : 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2

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

$$P \frac{4_2}{n} nm :$$

Mercuré : 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

Conclusion générale : quel groupe d'espace faut-il attribuer à  $HgI_2$  ?

### C - 2 : Paramètre de position

Déterminer la valeur du paramètre de position z

Choisir parmi la liste des 12 premières réflexions celles qui sont les plus appropriées pour cette détermination.

Justifier votre choix.

N°	h k l	F(h k l)	f(Hg)	f(I)
1	0 0 2	1 1 6, 9	77,34	50,36
2	0 1 1	1 4 9, 0	74,50	47,70
3	0 1 2	1 8 2, 3	73,03	46,41
4	0 0 4	2 4, 6	71,32	44,96
5	1 1 0	3 7, 1	71,23	44,88
6	0 1 3	1 4 1, 7	70,86	44,58
7	1 1 2	1 7 2, 0	69,66	43,60
8	0 1 4	6 2, 6	68,27	42,51
9	1 1 4	2 8 2, 5	65,75	40,60
10	0 2 0	2 9 3, 6	65,69	40,56
11	0 1 5	1 3 1, 0	64,49	40,42
12	0 2 1	0,0	65,40	40,35

Tableau T10\_03E : Liste des facteurs de diffusion atomique du **Mercury f(Hg)** et de **Iode f(I)**  
 unité : nombre d'électrons effectifs