LSM 5.504 / PCMC 7.702
Cristallographie - Diffraction des Rayons X-
TD n°3 : Diffraction des Rayons X- Structure cristalline

A - Etude cristallographique de la marcassite FeS_2

I - Détermination du groupe spatial

1) Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg réalisés sur la marcassite montrent l'existence de 3 miroirs mutuellement perpendiculaires.
Quel est le groupe de Laue du cristal ?
Quels sont les groupes ponctuels possibles ?

2) On relève les extinctions systématiques suivantes :
0 k l : k+l=2n+ 1 h 0 l : h+l=2n+ 1
Quels sont les groupes spatiaux possibles ?

II - Représentation du groupe spatial

1) En fait la marcassite a comme paramètres: a = 4,45Å b = 5,40 Å c = 3,38 Å
et est centrosymétrique.
Sachant que les masses molaires de Fe et S sont M_{Fe}=55,8 g/mol et M_S = 32,1 g/mol et qu'il y'a Z=2 molécules par maille, calculez la masse volumique de la marcassite.

2) Représentez le groupe spatial de la marcassite en projection sur le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$).
On prendra d'abord comme origine l'intersection des 3 miroirs, puis on représentera le groupe en choisissant l'origine sur le centre de symétrie.

Donnez l'ensemble des coordonnées équivalentes.
Retrouver les 7 types de positions spéciales du groupe (*Tableau 1*)

Tableau 1 : Positions spéciales du groupe Pnnm

4	*8*	*. . m*	*x, y, 0*	*-x, -y, 0*	*-x+1/2, y+1/2, 1/2*	*x+1/2, -y+1/2, 1/2*
4	*f*	*. . 2*	*0, 1/2, z*	*1/2, 0, -z+1/2*	*0, 1/2, -z*	*1/2, 0, z+1/2*
4	*e*	*. . 2*	*0, 0, z*	*1/2, 1/2, -z+1/2*	*0, 0, -z*	*1/2, 1/2, z+1/2*
2	*d*	*. .2/m*	*0, 1/2, 1/2*	*1/2, 0, 0*		
2	*c*	*. . 2/m*	*0, 1/2, 0*	*1/2, 0, 1/2*		
2	*6*	*. . 2/m*	*0, 0, 1/2*	*1/2, 1/2, 0*		
	a	*. . 2/m*	*0, 0, 0*	*1/2, 1/2, 1/2*		

3) Sachant qu'il existe seulement deux molécules de FeS_2 par maille, quelles sont les positions possibles du fer et du soufre dans la maille ?
En combinant les diverses positions possibles, montrez qu'il existe seulement 24 possibilités pour distribuer 2 atomes de fer et 4 atomes de soufre dans la maille.

B :- Détermination de la structure de la marcassite

Les intensités diffractées par la marcassite ont été mesurées avec la radiation Kα du molybdène (λ = 0,71 Å), ce qui permet de négliger la dispersion anormale.
Il a été montré que l'atome de fer se trouve sur les positions *2a* du groupe spatial.

1) Montrez qu'il reste 6 possibilités pour placer les atomes de soufre.

2) Le tableau suivant donne une estimation des intensités diffractées mesurées sur les rangées principales h00, 0k0, 00l

Tableau 2 : Intensités diffractées
(Tf : Très faible , f : faible, m : moyenne, F : Forte, TF : très forte)

200	400	600	020	040	060	002	004
Tf	m	m	TF	Tf	f	TF	F

En calculant les facteurs de structure F(h00). F(0k0), F(00l) pour chacune des 6 hypothèses structurales, montrez que l'on peut en éliminer 5.

3) La résolution de la structure a permis de montrer que le soufre se trouve en :
$S: \quad x_S = 0{,}20 \quad y_S = 0{,}38, \quad z_S = 0$
Quelles sont les positions équivalentes?
Projetez la structure dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$).
Calculez les distances Fe-Fe, S-S et Fe-S les plus courtes.

4) Calculez la valeur des facteurs de structure F(230) et de F(240) en s'aidant de la Figure 1 pour calculer les facteurs de diffusion atomique f_{Fe} et f_S.

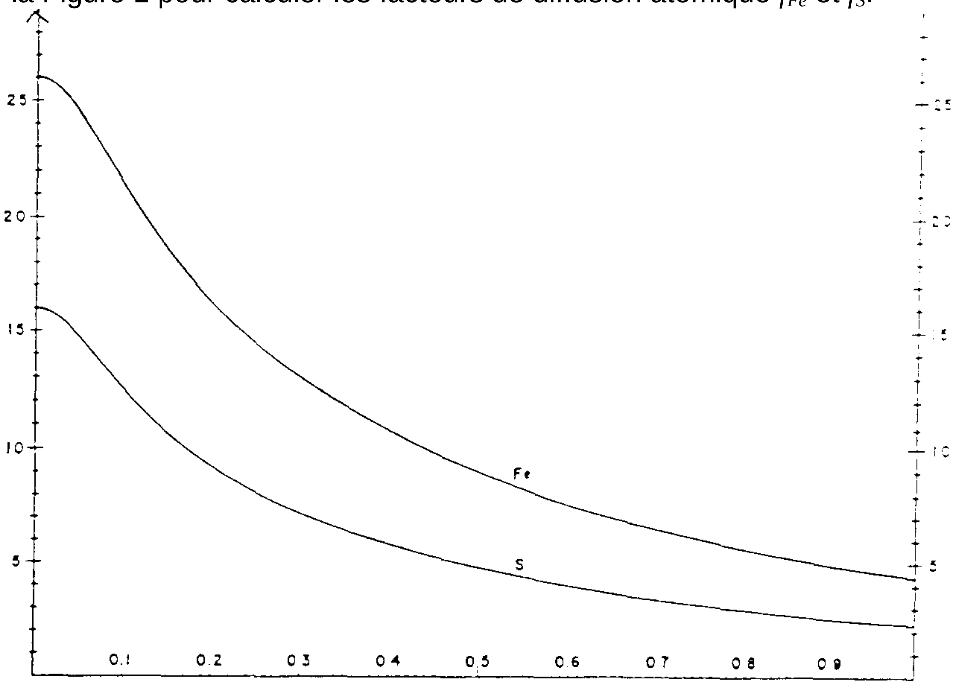


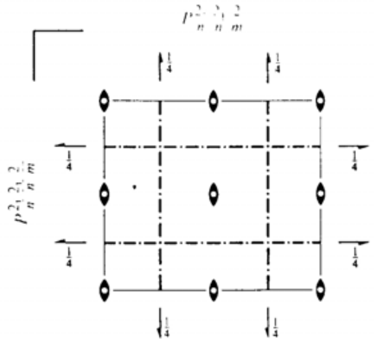
Figure 1: Facteurs de diffusion de Fe et S en fonction de l'angle de Bragg θ pour le rayonnement Mo(Kα)

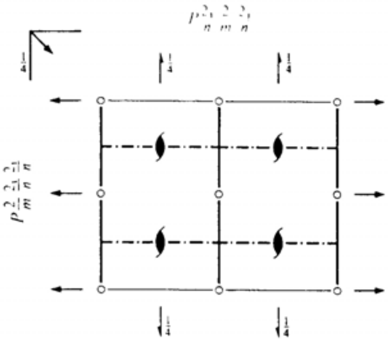
5) Montrez qu'en règle générale le facteur de structure de la marcassite s'écrit :

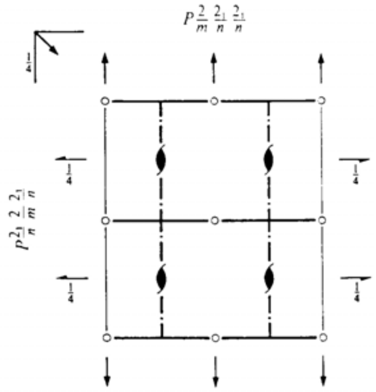
$F(h,k,l) = 2 f_{Fe} + 4 f_S \cos(2\pi h x_S) \cos(2\pi k y_S)$ h + k + 1 pair
ou $F(h,k,l) = - 4 f_S \sin(2\pi h x_S) \sin(2\pi k y_S)$ h + k + 1 impair

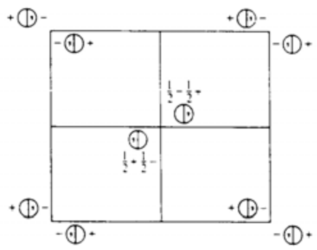
$Pnnm$ $\quad D_{2h}^{12}$ $\quad mmm$ $\quad$ Orthorhombic

No. 58 $\quad P\,2_1/n\,2_1/n\,2/m$ $\quad$ Patterson symmetry $Pmmm$









Origin at centre ($2/m$)

Asymmetric unit $\quad 0 \le x \le \frac{1}{2}; \quad 0 \le y \le \frac{1}{2}; \quad 0 \le z \le \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1	(2) $2\;\; 0,0,z$	(3) $2(0,\frac{1}{2},0)\;\; \frac{1}{4},y,\frac{1}{4}$	(4) $2(\frac{1}{2},0,0)\;\; x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$
(5) $\bar{1}\;\; 0,0,0$	(6) $m\;\; x,y,0$	(7) $n(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})\;\; x,\frac{1}{4},z$	(8) $n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\;\; \frac{1}{4},y,z$

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
							General:
8	h	1	(1) x,y,z (5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(2) $\bar{x},\bar{y},z$ (6) $x,y,\bar{z}$	(3) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$0kl$: $k+l=2n$ $h0l$: $h+l=2n$ $h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
							Special: as above, plus
4	g	$..m$	$x,y,0$	$\bar{x},\bar{y},0$	$\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	no extra conditions
4	f	$..2$	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},0,\bar{z}+\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\frac{1}{2},0,z+\frac{1}{2}$	hkl: $h+k+l=2n$
4	e	$..2$	$0,0,z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	$0,0,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	hkl: $h+k+l=2n$
2	d	$..2/m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,0$			hkl: $h+k+l=2n$
2	c	$..2/m$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$			hkl: $h+k+l=2n$
2	b	$..2/m$	$0,0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			hkl: $h+k+l=2n$
2	a	$..2/m$	$0,0,0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			hkl: $h+k+l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gg$
$\mathbf{a}'=\mathbf{a}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $c2mm$
$\mathbf{a}'=\mathbf{b}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{c}$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $c2mm$
$\mathbf{a}'=\mathbf{c}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{a}$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $P2_12_12$	1; 2; 3; 4
	[2] $P112/m$ ($P2/m$)	1; 2; 5; 6
	[2] $P12_1/n1$ ($P2_1/c$)	1; 3; 5; 7
	[2] $P2_1/n11$ ($P2_1/c$)	1; 4; 5; 8
	[2] $Pnn2$	1; 2; 7; 8
	[2] $Pn2_1m$ ($Pmn2_1$)	1; 3; 6; 8
	[2] $P2_1nm$ ($Pmn2_1$)	1; 4; 6; 7

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $Pnnm$ ($\mathbf{a}'=3\mathbf{a}$ or $\mathbf{b}'=3\mathbf{b}$); [3] $Pnnm$ ($\mathbf{c}'=3\mathbf{c}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P4/mnc$; [2] $P4_2/mnm$

II [2] $Amam$ ($Cmcm$); [2] $Bbmm$ ($Cmcm$); [2] $Cccm$; [2] $Immm$; [2] $Pncm$ ($2\mathbf{a}'=\mathbf{a}$) ($Pmna$); [2] $Pcnm$ ($2\mathbf{b}'=\mathbf{b}$) ($Pmna$); [2] $Pbam$ ($2\mathbf{c}'=\mathbf{c}$)