

Sur la Morphologie de quelques Cristaux à Structure Pseudosymétrique

PAR JULIO GARRIDO

Instituto Nacional de Física y Química, Serrano 119, Madrid, Espagne

(Reçu le 15 septembre 1948; revu le 10 février 1949)

A study of the morphology of chalcopyrite, stannite, wulfenite and manganite shows that the existence of a structural pseudo-symmetry has an influence on the relative importance of the different forms in these crystals. In particular, the reticular planes possessing, in relation to the pseudo-symmetry, a spacing which is a submultiple of the true spacing correspond to forms whose development is in general less common than that predicted by the law of Donnay & Harker.

Dans leur mémoire sur la généralisation de la loi de Bravais, Donnay & Harker (1939) faisaient remarquer que dans le cas du chlorure de sodium, pour avoir une concordance satisfaisante entre l'importance relative des faces et les espacements, il faut calculer ceux-ci à partir d'un réseau cubique simple, la morphologie ne permettant pas de distinguer les ions Na^+ des ions Cl^- . Dans ce cas c'est le sub-motif qui joue le rôle de vrai motif et le groupe pseudosymétrique $O_{2n}^{\frac{1}{2}}-Pm3m$ qui règle la morphologie. L'étude de la morphologie de certains cristaux nous a permis de reconnaître que ce fait se retrouve dans d'autres cas où le cristal possède aussi une structure pseudosymétrique.

La pseudosymétrie des cristaux

On peut imaginer un cristal comme étant formé par un très grand nombre de motifs M (identiques ou énantiomorphes) déduits les uns des autres par les opérations d'un certain groupe de symétrie G . Supposons que le motif M soit formé par plusieurs parties qui se comportent d'une façon quasi-identique par rapport à une certaine propriété du cristal; en première approximation le cristal nous apparaîtra, du point de vue de cette propriété, comme étant formé par ces parties du motif (sub-motifs) et les opérations d'un groupe qu'on considérera comme le vrai groupe de symétrie, mais qui en fait sera seulement le groupe de pseudosymétrie. Nous désignerons le sub-motif par m et le groupe de pseudosymétrie par g .

Nous aurons:

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_n \quad [m_1 \approx m_2 \approx \dots \approx m_n]$$

et $G =$ sous-groupe de g .

Pour définir la quasi-identité des sub-motifs il faut fixer un critère d'égalité qui dépend naturellement de la propriété envisagée. Par exemple du point de vue de la diffraction des rayons X le critère d'égalité se rapporte au pouvoir diffusant des divers sub-motifs. g possède tous les éléments de symétrie de G et d'autres supplémentaires. Par conséquent si les extinctions de G et de g sont différentes le groupe g présentera les mêmes extinctions que G et d'autres que G ne possédera pas, il y aura des *pseudoextinctions*.

Pseudosymétrie et développement des faces

Aux termes de la loi de Donnay-Harker, l'importance relative des faces d'un cristal est inversement proportionnelle aux modules des vecteurs représentatifs dans le réseau réciproque (ou aux aires réticulaires) calculées de façon que les indices satisfassent aux conditions de symétrie du cristal.

Quand le cristal possède une structure qui admet une pseudosymétrie, deux cas extrêmes peuvent se présenter: ou bien c'est le groupe G qui impose ses conditions aux indices, les sub-motifs jouent un rôle différent pour déterminer la morphologie, et la pseudosymétrie n'a aucune influence sur le développement des faces; ou bien les pseudoextinctions jouent le rôle de vraies extinctions morphologiques, les sub-motifs sont identiques du point de vue morphologique et ce sont les conditions de g qui déterminent la morphologie. Entre ces deux cas extrêmes il y a lieu de considérer des cas intermédiaires où les deux groupes G et g posséderont à la fois une certaine influence sur l'importance des faces. L'influence de la pseudosymétrie se fera sentir seulement pour les faces où les extinctions de g seront différentes de celles de G (faces sensibles à la pseudosymétrie).

Si le premier nœud réel de la rangée du réseau réciproque correspondant à une face sensible à la pseudosymétrie a comme indices ph, pk, pl , le premier nœud réel par rapport à g aura les indices qh, qk, ql avec $q > p$.

Le vecteur représentatif par rapport à g sera plus grand que celui par rapport à G ; on peut donc espérer que les faces sensibles à la pseudosymétrie aient un développement moins important que ce que prévoit la loi de Donnay-Harker sur la base du groupe G . Ce développement sera d'autant moins important que la relation q/p sera plus grande et que la pseudosymétrie sera plus marquée.

C'est à l'expérience de décider quels sont les caractères des sub-motifs qui les rendent équivalents du point de vue morphologique. J'expose dans la suite l'analyse de quelques cas particuliers où l'on peut déceler une certaine influence de la pseudosymétrie structurale sur le développement des faces.

Chalcopyrite

La chalcopyrite possède une maille quadratique de dimensions: $a=5,24$ A. et $c=10,30$ A., le groupe de symétrie est $D_{2d}^2-I\bar{4}2d$ (Pauling & Brockway, 1932; Boon, 1943). Les études sur la morphologie des cristaux donnent la relation $c/a=0,985$ (Haidinger, 1822), c'est-à-dire une maille avec c moitié de la maille structurale. Il est à remarquer que Friedel (1904, p. 287) a pu obtenir à partir de la loi de Bravais les rapports corrects des paramètres bien avant qu'ils ne fussent déterminés par les rayons X.

J'ai étudié le développement des faces au moyen des figures de l'atlas de Goldschmidt. En tenant compte des fréquences absolues, des fréquences par gisements et des rangs moyens, j'ai calculé un coefficient qui donne une idée suffisamment précise de l'importance relative des faces, 7 pour la face la plus importante et 1 pour les faces les moins développées. Cette étude fournit la série suivante:

Lettre	Haidinger	Friedel	Coefficient
o	111	112	7
z	021	011	6
c	001	001	6
e	011	012	5
m	110	110	5
a	100	100	4
g	023	013	4
x	113	116	3
d	114	118	3
n	112	114	3
h	032	034	3
t	221	111	3
r	332	334	3
s	153	156	2
τ	065	035	2
γ	115	1.1.10	2
T	061	031	2
y	133	136	2
π	043	023	2
f	552	554	2
σ	031	032	2
u	441	221	2
i	3.6.16	3.6.32	2
φ	772	774	2
v	136	1.3.12	2
k	151	152	2
A	243	123	1
F	551	552	1
ñ	122	124	1
C	476	4.7.12	1
β	118	1.1.16	1
M	14.0.11	7.0.11	1
ω	576	5.7.12	1
ξ	285	1.4.10	1
Δ	130	130	1
ζ	097	0.9.14	—
χ	074	078	—
j	098	0.9.16	—
B	558	5.5.16	—
R	233	236	—
Σ	065	035	—

Si on considère comme équivalents les atomes de Cu et de Fe, la structure de la chalcopyrite admet une pseudosymétrie avec le groupe de pseudosymétrie $D_{2d}^2=F\bar{4}2m$ et une pseudomaille de dimensions: $a=5,24$ A. et $c=5,15$ A. Sur la Fig. 1 nous avons repre-

senté la série des plans par ordre d'aire réticulaire croissante, dans la partie inférieure calculées avec les extinctions morphologiques du groupe $I\bar{4}2d$ et dans la partie supérieure avec celles du groupe de pseudosymétrie. Sur le point correspondant de chaque face une verticale plus ou moins longue représente l'importance observée.

L'accord est assez bon sur la liste correspondante au groupe $I\bar{4}2d$, toutes les faces dominantes sont placées à la tête de la liste et les faces moins fréquentes se trouvent plus à droite. Cependant une observation, même sommaire, de cette liste nous fait remarquer l'existence d'un grand nombre de faces qui théoriquement devraient être assez développées mais qui sont inconnues: 121, 105, 132, 107, 233, 402, 141, 127, ... ou à très petit développement: 123, 301, 134, 305. Toutes ces faces sauf 132 et 332 sont sensibles à la pseudosymétrie.

Sur la liste correspondante au groupe $F\bar{4}2m$, ces anomalies disparaissent, les faces sensibles sont rejetées très loin sur cette liste, par contre les deux faces importantes z et g qui sont aussi des faces sensibles sont placées trop à droite. Le développement des faces est donc intermédiaire entre les deux listes théoriques. Les sub-motifs ne sont pas rigoureusement équivalents.

Stannine

Le cas de la stannine est très semblable à celui de la chalcopyrite, la relation des axes des morphologistes est $a:c=0,983$ (Spencer, 1901) mais les rayons X donnent une valeur double pour l'axe c (Brockway, 1934). Le groupe de symétrie est $D_{2d}^2=I\bar{4}2m$, et si l'on considère équivalents les atomes de Fe, Cu et Sn le groupe de pseudosymétrie est $D_{2d}^2=F\bar{4}2m$ avec l'axe c moitié.

L'étude du développement des faces de la stannine est difficile à faire à cause du petit nombre de cristaux décrits, six cristaux dans l'atlas de Goldschmidt et 12 cristaux dans le travail de Ahlfeld, Himmel & Schroeder (1935). L'étude statistique donne les résultats suivants:

Lettre	Spencer	Brockway	Coefficient
m	110	110	5
z	021	011	5
p	111	112	5
a	100	100	4
e	011	012	4
c	001	001	4
n	112	114	3
t	221	111	2
v	120	120	2
w	130	130	2
d	114	118	2
x	031	032	1
u	243	123	1

L'étude de la série des aires réticulaires croissantes calculées en tenant compte des conditions d'extinction des groupes de symétrie et de pseudosymétrie permet de constater qu'un grand nombre de faces sensibles à la pseudosymétrie ont un développement moindre que ce que l'on peut attendre (voir Fig. 2). Le développement des faces est influencé par les deux groupes.

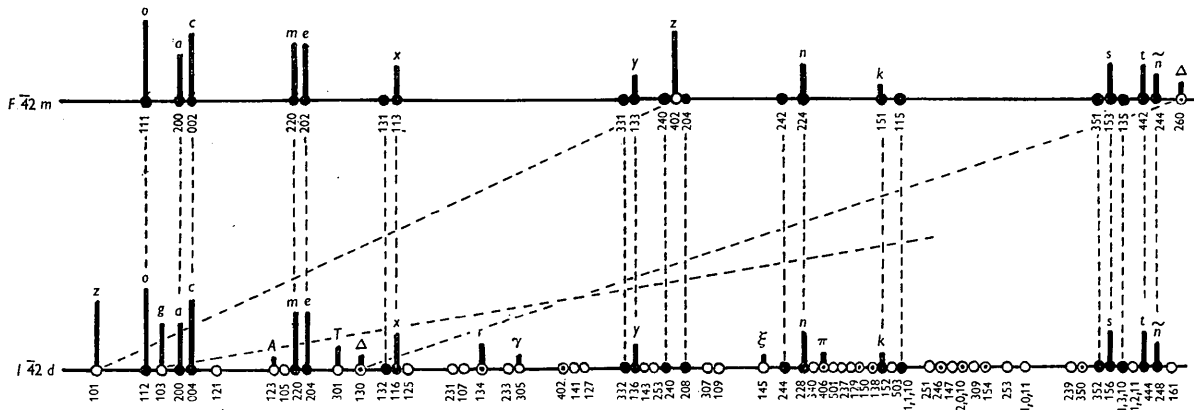


Fig. 1. Développement des faces dans les cristaux de chalcopyrite. Cercles noirs = faces insensibles à la pseudosymétrie. Cercles blancs = faces sensibles à la pseudosymétrie avec $p/q = \frac{1}{2}$. Cercles blancs avec un point intérieur = faces sensibles avec $p/q = \frac{1}{4}$.

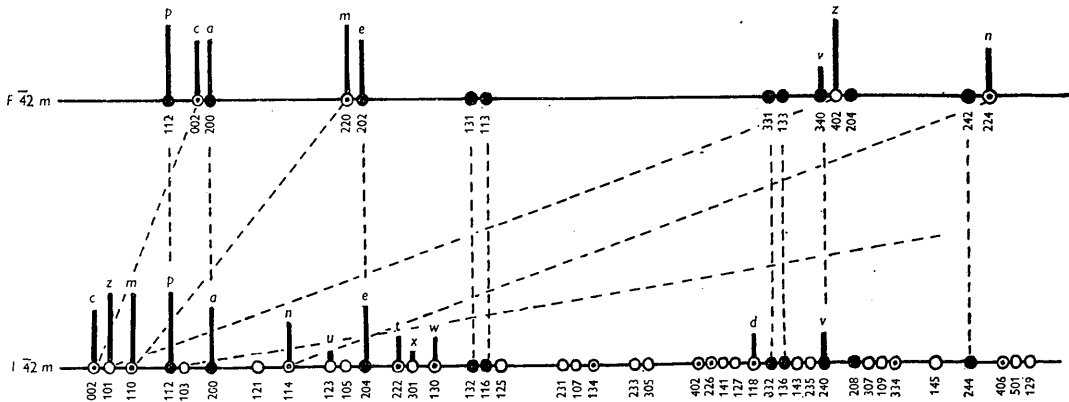


Fig. 2. Développement des faces dans les cristaux de stannine.

Wulfénite

La structure de la wulfénite admet comme maille un prisme à base carrée avec les dimensions $a = 5,41 \text{ \AA}$. et $c = 12,01 \text{ \AA}$., le groupe de symétrie est $I4_1/d$ (Vegard, 1926). Le développement des faces d'après une étude statistique détaillée de Donnay (1942) est:

Lettre	Vegard	Coefficient	Lettre	Vegard	Coefficient
c	001	7	θ	1.0.12	2
p	011	7	d	3.3.14	2
o	114	6	l	3.3.16	2
e	112	6	B	5.5.18	2
b	103	5	s	522	2
m	100	4	P	102	1
n	110	4	D	730	1
γ	210	4	r	710	1
β	510	3	j	1.1.16	1
χ	1.1.24	3	σ	3.3.10	1
τ	116	3	E	2.2.14	1
η	113	3	F	227	1
z	115	3	G	229	1
q	310	3	H	501	1
i	1.0.16	3	A	105	1
x	118	2	π	213	1
λ	302	2	J	411	1
f	312	2	K	314	1
C	108	2	I	104	1
h	1.0.11	2			

Sur la série des aires réticulaires croissantes (Fig. 3) calculées pour le groupe de symétrie on remarque

l'existence d'un certain nombre de faces placées au commencement de la liste et qui sont ou inconnues ou à très petit développement; 121, 105, 123, 102, 111, 301, 125, 132, 107. Ceci fait penser à l'existence d'une influence pseudosymétrique. En effet si l'on considère comme morphologiquement équivalents les ions Pb^{++} et les groupes MoO_4^{--} , la structure de la wulfénite admettrait une pseudosymétrie avec le groupe $F4/mmm$ et une maille avec c moitié. Toutes les faces que nous venons de nommer, sauf 102 et 132, sont sensibles à cette pseudosymétrie, ce qui expliquerait leur moindre développement. Sur la liste des aires réticulaires croissantes calculées avec le groupe de pseudosymétrie l'accord est meilleur sauf pour les faces p et o dans lesquelles se manifeste l'influence du groupe de symétrie.

Manganite

La manganite possède une maille monoclinique, groupe $B2_1/d$ (Buerger, 1936). Les morphologistes donnent une symétrie orthorhombique avec les axes $a : b : c = 0,845 : 1 : 0,544$ (Haidinger, 1822); les axes a et c sont moitié de ceux de la maille structurale. Cette différence entre la maille structurale et la maille morphologique est expliquée par l'existence d'une

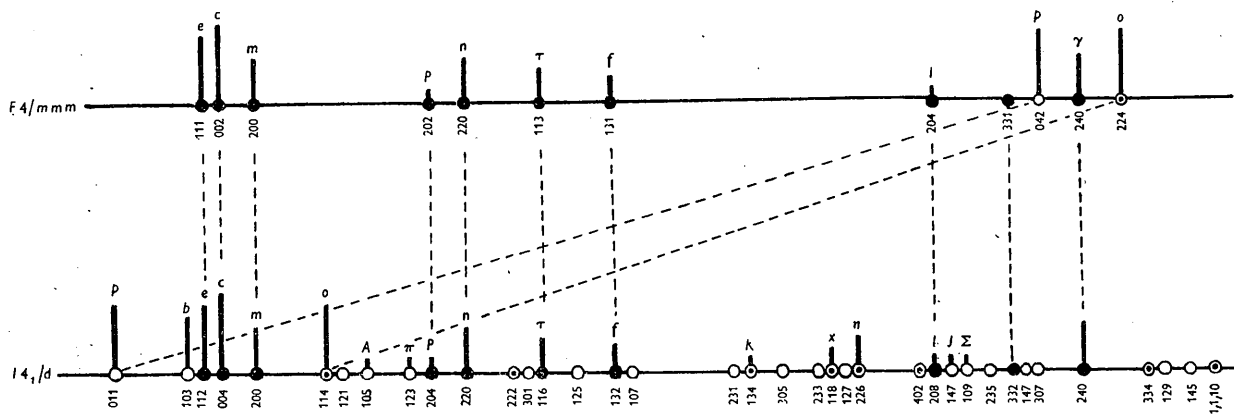


Fig. 3. Développement des faces dans les cristaux de wulfénite.

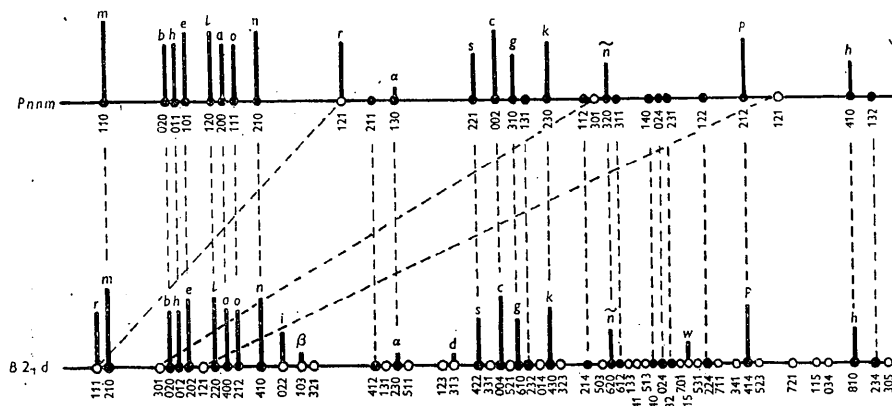


Fig. 4. Développement des faces dans les cristaux de manganite.

pseudosymétrie par décalage, le groupe de pseudosymétrie est $Pnmm$ (Garrido, 1935).

J'ai déterminé le développement relatif des faces au moyen des données de l'atlas de Goldschmidt; les résultats sont les suivants:

Lettre	Haidinger	Buenger	Coefficient
<i>m</i>	110	210	7
<i>l</i>	120	110	6
<i>n</i>	210	410	6
<i>c</i>	001	001	6
<i>e</i>	101	101	6
<i>o</i>	111	212	5
<i>p</i>	212	414	5
<i>q</i>	313	616	5
<i>r</i>	121	111	5
<i>a</i>	100	100	5
<i>h</i>	011	012	5
<i>b</i>	010	010	5
<i>k</i>	430	030	5
<i>s</i>	221	211	4
<i>g</i>	310	610	4
<i>t</i>	365	335	4
<i>f</i>	205	205	4
<i>i</i>	021	011	3
<i>u</i>	177	27	3
<i>v'</i>	414	818	3
<i>h'</i>	410	810	3
<i>j</i>	520	510	3
<i>ñ</i>	320	310	3
<i>w</i>	525	515	2
<i>x</i>	2.0.15	2.0.15	2

Lettre	Haidinger	Buenger	Coefficient
<i>y</i>	10.5.1	20.5.2	1
<i>z</i>	133	236	1
<i>d</i>	323	313	1
<i>α</i>	130	230	1
<i>β</i>	650	350	1
<i>γ</i>	610	12.1.0	1
<i>δ</i>	647	627	1
<i>S</i>	493	896	1
<i>μ</i>	616	12.1.12	1
<i>ν</i>	430	830	1
<i>ω</i>	150	250	1
<i>A</i>	270	470	1
<i>ξ</i>	590	90	1
<i>P</i>	350	650	1
<i>E</i>	105	105	1
<i>ζ</i>	103	103	1
<i>Γ</i>	201	201	1
<i>Σ</i>	601	601	1
<i>G</i>	320	310	1

et vingt formes à indices compliqués avec le coefficient 1.

Sur la Fig. 4 nous avons représenté les deux listes correspondantes aux groupes $B2_1/d$ et $Pnmm$; toutes les faces sensibles à la pseudosymétrie sauf *r* et *i* sont inexistantes ou ont un développement extrêmement peu important. L'accord est meilleur avec les extinctions morphologiques du groupe $Pnmm$. La morphologie ne permet pas, dans ce cas, de déceler l'existence de la

vraie maille. La différence entre les sub-motifs est trop petite pour pouvoir être décelée par la morphologie.

Les données que nous venons d'exposer sur la morphologie de la chalcopyrite, la stannine, la wulfénite et la manganite, montrent, qu'en dépit de l'imprécision des données statistiques, on peut reconnaître une influence des sub-motifs qui semblent agir sur le développement des faces comme s'ils étaient équivalents ou quasi-équivalents. Le nombre de cas étudiés est assurément trop petit pour déduire des conclusions sur le critère d'égalité morphologique des sub-motifs. Cependant on peut supposer comme hypothèse de travail que la charge des ions, la nature et le nombre des forces de liaison doivent être, indépendamment de la masse, les caractères dont l'égalité fait apparaître les sub-motifs comme morphologiquement équivalents. L'étude de la morphologie des séries isostructurales sera sûrement d'une grande utilité pour la discussion de ce problème.

Bibliographie

- AHLFELD, F., HIMMEL, H. & SCHROEDER, R. (1935). *Zbl. Min. Geol. Paläont. A*, p. 161.
 BOON, J. W. (1943). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **63**, 69.
 BROCKWAY, L. O. (1934). *Z. Krystallogr.* **89**, 434.
 BUERGER, M. J. (1936). *Z. Krystallogr.* **95**, 165.
 DONNAY, J. D. H. (1942). *Trans. Roy. Soc. Canad.* **36**, Sect. IV, 107.
 DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1939). *Amer. Min.* **22**, 466.
 FRIEDEL, G. (1904). *Bull. Soc. Industr. min. St-Étienne*, **3-4**, 1.
 GARRIDO, J. (1935). *Bull. Soc. franç. minér.* **58**, 224.
 HAIDINGER, W. (1822). *Mem. Wernerian Soc. Edinb.* **4**, 1.
 PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1932). *Z. Krystallogr.* **82**, 188.
 SPENCER, L. J. (1901). *Miner. Mag.* **13**, 54.
 VEGARD, L. (1926). *Phil. Mag.* **1**, 1151.

Acta Cryst. (1949). **2**, 201

Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten

VON HEINZ JAGODZINSKI

Mineralogisches Institut der Universität Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 22 November 1948)

The general theory is developed of X-ray scattering by crystals showing order in two translation directions but disorder in the third direction, the treatments previously published having proved inadequate for the interpretation of some single-crystal observations of the author. The solution of the problem is affected by the range of interaction between the arrangement of the neighbouring layers. General equations are here developed for a range of one layer. (In a second paper the special case of close-packed structures will be calculated for a range of three layers.) If the probability of faults is small, nearly ordered structures occur. These ordered structures are determined for a range of up to six layers. It is shown that the most probable layer type consisting of more than six layers of close-packed atoms is the SiC(I)-type (15 layers).

Kristalle, bei denen in zwei Translationsrichtungen strenge Ordnung, in der dritten aber Unordnung herrscht, wurden von Jagodzinski & Laves (1948) als 'eindimensional' fehlgeordnet bezeichnet. Es können dabei identische Netzebenen bezüglich ihrer Lage zueinander fehlgeordnet sein, oder aber verschiedene Arten geordneter Netzebenen sich in statistischer Weise abwechseln. Den ersten Fall wollen wir 'eindimensionale Lagenfehlordnung', den letzteren 'eindimensionale Artenfehlordnung' nennen. Es können natürlich auch beide Möglichkeiten nebeneinander auftreten; wir sprechen dann kurz von 'kombinierter eindimensionaler Fehlordnung'.

Die ersten Ansätze zur Berechnung der Röntgenintensitäten eindimensionaler fehlgeordneter Kristalle

stammen von Landau (1937) und Lifschitz (1937, 1939). Ihre Voraussetzungen sind an so spezielle Annahmen geknüpft, dass eine praktische Anwendung ihrer Ergebnisse auf vorkommende Fälle zu umständlich erscheint; es wurde aber von diesen Autoren grundsätzlich der Weg für die Lösungsmöglichkeit der Problemstellung gewiesen.

Weitere spezielle Fälle wurden von Wilson (1942) sowie Hendricks & Teller (1942) ausgerechnet. In der ausführlicheren Arbeit der letzteren Autoren wurden einige Fälle ohne Wechselwirkungen der Schichten berechnet—d.h. die Schichten haben keinen Einfluss auf die Nachbarschichten. Auch der Fall hexagonaler bzw. kubischer Kristalle, bei denen Lagefehler in der Aufeinanderfolge der Schichten im Sinne der dichtesten