

Effet Jahn-Teller et Structure Cristalline de l'Hydroxyde $\text{CuSn}(\text{OH})_6$

IRÈNE MORGENSTERN-BADARAU*

Laboratoire de Chimie Minérale, Bât. 420, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay

Received October 30, 1975

Tin IV-copper II hydroxide, $\text{CuSn}(\text{OH})_6$, belongs to the isostructural family of $M^{\text{II}}\text{Sn}(\text{OH})_6$ hydroxides; these hydroxides are described as ReO_3 oxide-type superstructures. When Cu^{II} replaces the divalent M^{II} ion, the symmetry reduces to tetragonal. This distortion is attributed to a Cu^{II} cooperative Jahn-Teller effect. Results of a structural analysis based on powder data are presented. It is shown that the symmetry is lowered just enough for the Cu^{II} ground term to be nondegenerate, and, at the same time, for the typical macroscopic symmetry to be preserved.

I. Introduction

Les hydroxydes doubles que forme l'étain IV lorsqu'il est associé à des ions divalents tels ceux de Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Zn ont fait l'objet de divers travaux (1 à 6). Lorsque l'ion divalent est Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , les hydroxydes correspondants n'ont pu être synthétisés que par l'application d'une méthode de préparation par précipitation contrôlée que nous avons mise au point (7). A l'exception du composé au plomb II, étudié par ailleurs (8), l'ensemble des hydroxydes doubles de l'étain IV et d'ions divalents forme une famille de composés isostructuraux de formule $M^{\text{II}}\text{Sn}(\text{OH})_6$, qui peuvent être décrits comme des surstructures de la structure type ReO_3 . Lorsque l'ion divalent est l'ion cuivrique, l'hydroxyde que nous avons synthétisé, appartient à la même famille d'hydroxydes: il a pour formule $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ mais la symétrie n'est plus cubique. L'examen du diagramme de diffraction des rayons X montre qu'il s'agit d'une déformation de la structure cubique. L'étude cristallographique a été réalisée en utilisant l'isotypie de $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ et des composés $M^{\text{II}}\text{Sn}(\text{OH})_6$. La discussion de la

présence d'un effet Jahn-Teller dû à Cu^{II} a été conduite en liaison avec des considérations de symétrie à la fois ponctuelle et spatiale qui caractérise ce type structural.

II. Etude Cristallographique

Les conditions expérimentales et les procédés de calcul que nous avons employés ont été décrits par ailleurs (7).

I. Paramètres Cristallins

L'indexation de toutes les raies du cliché de diffraction des RX est faite par la méthode de la pseudo-symétrie, dans un réseau de symétrie quadratique. Les paramètres de la maille quadratique sont:

$$a = 7.586 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA},$$

$$c = 8.103 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$$

(valeur moyenne $a = (a^2c)^{1/3} = 7.751 \text{ \AA}$). La déformation est évaluée par le rapport $c/a = 1.07$.

La modification de symétrie due à la présence du cuivre n'entraîne pas de perturbation fondamentale des forces interatomiques le volume cristallin restant du même ordre que celui des autres hydroxydes doubles de l'étain IV.

* Adresse actuelle: Laboratoire de Spectrochimie des Eléments de Transition, Bât. 420-Université Paris Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay.

II. Description de la Structure

L'observation des extinctions systématiques du diagramme de poudre permet d'établir le symbole de diffraction Pnn (conditions d'existence telles que :

pour les réflexions $h k 0 : h + k = 2n$

et

pour les réflexions $0 k l : k + l = 2n$).

Le groupe de recouvrement correspondant est $P4_2/nmm$. L'étude par intensités de raies est conduite dans ce groupe spatial. La description de la structure dans ce groupe, le choix des sites cristallographiques et des valeurs initiales des paramètres atomiques ont été dictés par l'hypothèse d'isotypie de $CuSn(OH)_6$ avec les autres hydroxystannates. C'est pourquoi nous avons :

(a) conservé identique l'orientation des mailles conventionnelles dans $Pn3$ et $P4_2/nmm$.

(b) supposé que la déformation cubique → quadratique de la maille cristalline n'entraînant pas des variations relatives importantes dans les positions des oxygènes.

Il en résulte pour le cuivre et l'étain un arrangement que l'on peut encore appeler de type NaCl, malgré la déformation du réseau : chaque atome métallique occupe les positions cristallographiques d'un réseau à faces centrées, les conditions d'existence des réflexions pour ces positions doivent être du type :

$$h + k = 2n,$$

$$l + k = 2n,$$

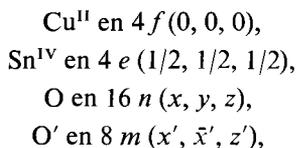
$$(l + h = 2n).$$

Par suite de la dégradation de la symétrie (disparition de l'axe ternaire et présence de l'axe d'ordre 4), la famille unique des 24 oxygènes équivalents du groupe $Pn3$, soit 6 oxygènes par mole $M Sn(OH)_6$ se scinde en 2 familles non équivalentes : 2 atomes équivalents suivant z et 4 atomes également équivalents dans le plan xOy , dans l'environnement pseudo-octaédrique du métal. D'où dans $P4_2/nmm$, les deux familles d'oxygène sont constituées par 16 atomes O en position générale et 8 atomes O' en position spéciale (symétrie ponctuelle m).

Tableau 1 - Derivation des positions cristallographiques des Oxygènes $CuSn(OH)_6$

GRUPE D'ESPACE	$Pn3$	$P4_2/nmm$
FAMILLES D'ATOMES EQUIVALENTS	24 O (24h) $x y z$	8 O' (8m) $x' \bar{y}' z'$ 16 O (16n) $x y z$
ENVIRONNEMENT DE L'ATOME A L'ORIGINE	$O_1 \begin{cases} x = -0,07 \\ y = 0,07 \\ z = 0,26 \end{cases}$	$O_1(8m) \begin{cases} x' = -0,07 \\ \bar{y}' = 0,07 \\ z' = 0,26 \end{cases}$
Coordonnées atomiques (fractions de paramètres de maille)	$O_2 \begin{cases} y = 0,07 \\ z = 0,26 \\ x = -0,07 \end{cases}$	$O_2 \begin{cases} x = 0,07 \\ y = 0,26 \\ z = -0,07 \end{cases}$
	$O_3 \begin{cases} z = 0,26 \\ x = -0,07 \\ y = 0,07 \end{cases}$	$O_3 \begin{cases} y = 0,26 \\ x = -0,07 \\ \bar{z} = 0,07 \end{cases}$
Schema (plan $z=0$)		

Avec 4 motifs $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ par maille conventionnelle, la description de la structure dans le groupe de recouvrement $P4_2/nmm$ est la suivante:



l'origine étant choisie au centre de symétrie ponctuelle $(2/m)$.

Les valeurs initiales des paramètres atomiques exprimées en fraction de paramètres de maille pour les atomes d'oxygènes, ont été prises en considérant celles obtenues par affinement des structures isotopes décrites dans $Pn3$. Deux possibilités sont à envisager du fait de la dégradation de la symétrie cubique; le Tableau I et les schémas qui l'accompagnent résumant ces deux possibilités en décrivant l'environnement de l'atome à l'origine. Y figurent les positions de 3 oxygènes parmi les 6 oxygènes de coordinence, les 3 autres étant obtenues par symétrie par rapport à l'origine.

On voit que l'hypothèse selon laquelle les positions des atomes d'oxygène restent presque inchangées conduit à supposer:

- soit O_2 (dans $P4_2/nmm$) proche de O_2 (dans $Pn3$) et O_3 est obtenu comme équivalent à O_2 dans les positions $16n$.
- soit O_3 (dans $P4_2/nmm$) proche de O_3 (dans $Pn3$) et O_2 est obtenu alors comme équivalent à O_3 dans les positions $16n$.

Il est possible de passer d'un schéma à l'autre dans $P4_2/nmm$ en changeant la coordonnée x en $-x$. Un calcul rapide de l'ordre de grandeur des distances montre que dans le schéma II les distances O-O les plus courtes sont inférieures à celles du schéma I (1.9 Å environ au lieu de 2.3 Å); la 1^{ère} possibilité semble la plus favorable. Or les données de la bibliographie concernant les distorsions de l'octaèdre de coordinence du cuivre II, dans différents champs de ligands, montrent une dispersion importante des valeurs expérimentales de telles distances. C'est pourquoi nous avons fait un calcul d'affinement complet dans chaque hypothèse.

Le taux d'occupation de chaque site métallique est supposé égal à 1, la présence du cuivre divalent rendant peu probable une distribution même très partiellement désordonnée. Sont affinés les paramètres x y z des oxygènes en $(16n)$, les paramètres x' et z' des oxygènes en $8m$, le paramètre y' étant bloqué et maintenu égal à chaque itération à $-x'$, le facteur de mise à l'échelle et les facteurs de température isotropes individuels (y' est débloqué en fin de calcul: sa valeur ne change pas de façon significative).

III. Resultats des Calculs d'Affinement

La mesure de 17 intensités simples et de 21 intensités résultant de diffractions superposées permet d'obtenir 79 facteurs de structure observés. L'indice d'incertitude voisin de 10% initialement, est abaissé à

0.04 pour le schéma I,
0.052 pour le schéma II.

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE DE $\text{CuSn}(\text{OH})_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0.5		0.5		0.5		1.15	0.05
Cu	0		0		0		1.2	0.1
O	0.063	0.002	0.243 ₅	0.003	-0.077	0.002	1.87	0.35
O'	-0.075	0.004	0.075		0.264	0.004	1.08	0.44
R					0.04			
Formule cristallographique	[Cu] [Sn] [OH] ₆							

Il est donc légèrement meilleur dans le 1er cas. Les valeurs des paramètres atomiques restent du même ordre de grandeur dans l'une ou l'autre des deux hypothèses, si l'on tient compte de la précision obtenue à partir des écarts-types. Toutefois ceux-ci sont plus faibles dans le schéma I. Enfin l'accord reste comparable pour les raies de structure d'indices tous pairs ou impairs: il n'y a donc pas lieu d'envisager un taux de désordre dans les réseaux métalliques et l'arrangement ordonné cuivre-étain est confirmé.

En résumé, le choix que nous avons fait pour le schéma de structure le plus favorable dans l'évaluation des distances interatomiques est confirmé par les calculs. Le Tableau II rassemble les résultats d'affinement de structure que nous retenons pour $\text{CuSn}(\text{OH})_6$.

IV. Distances Interatomiques et Angles de Liaison

L'étain et le cuivre sont situés dans les sites de symétrie ponctuelle $2/m$, formés par l'empilement des oxygènes des groupes OH^- . Par suite de la déformation de la maille cristalline suivant l'axe z et la disparition de la symétrie ternaire, il est commode de distinguer dans chaque pseudo-octaèdre comme entre ceux-ci, les distances suivant z (ou c) et celles, différentes, dans la direction du plan $x\ 0\ y$ (plan a, b).

Dans Chaque Polyèdre de Coordinence

La Fig. 1 représente la projection dans le plan $z = 0$ de coordinence autour des atomes métalliques situés dans ce plan.

On évaluera dans chaque pseudo-octaèdre et on notera entre parenthèses le nombre des distances égales:

Les distances métal-oxygène:

suivant z Cu-O₁ (2) Sn-O₁ (2)

suivant $x\ 0\ y$ Cu-O₂ (4) Sn-O₂ (4)

Les distances oxygène-oxygène les plus courtes:

suivant z O₁-O₂ (4)

O₁-O₃ (4)

suivant $x\ 0\ y$ O₂-O₃ (2)

O₂-O₆ (2)

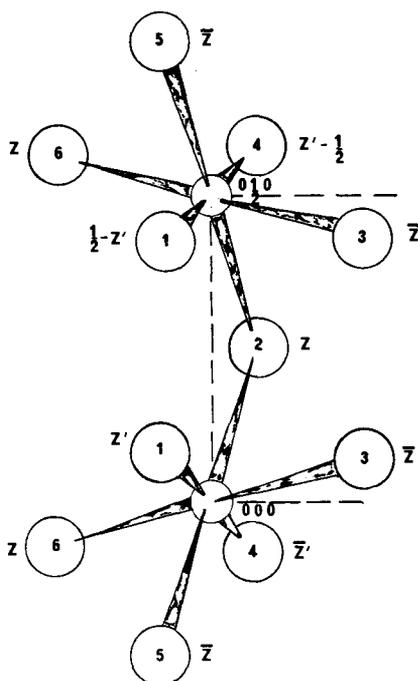


FIG. 1. Octaèdres de Cu(000) et Sn(0 1/2 0).

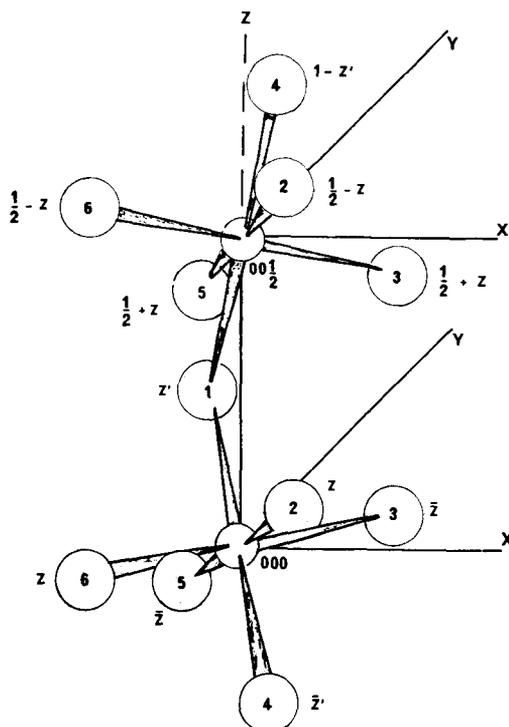


FIG. 2. Octaèdres de Cu(000) et Sn(0 0 1/2).

Les angles de liaison :

suitant z $\times \text{O}_1\text{CuO}_2$ (O_1CuO_3
compl.) $\times \text{O}_1\text{SnO}_2$
(O_1SnO_3 compl.)
suitant $x0y$ $\times \text{O}_2\text{CuO}_3$ $\times \text{O}_2\text{SnO}_3$

Entres Polyèdres

Pour examiner l'enchainement dans les deux directions différentes, z et suitant $x0y$, il est nécessaire de considérer ici 3 polyèdres de coordinence, par exemple autour du cuivre (0, 0, 0), de l'étain ($0, \frac{1}{2}, 0$) et de l'étain ($0, 0, \frac{1}{2}$) (Fig. 1 et 2).

On évaluera :

Les distances oxygène-oxygène les plus courtes :

suitant z (entre polyèdres Cu (0 0 0) et Sn ($0 0 \frac{1}{2}$)) = O_3-O_3
(O_2-O_2 notée à titre indicatif est beaucoup plus longue).

suitant $x0y$ (entre polyèdres Cu (0 0 0) et Sn ($0 \frac{1}{2} 0$)) = O_3-O_3 O_1-O_1

Les angles de liaison ou de formation des chaînes de groupements $\text{CuO}_6-\text{SnO}_6$

suitant $x0y$ $\times \text{CuO}_2\text{Sn}$
suitant z $\times \text{CuO}_1\text{Sn}$

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON DE $\text{CuSn}(\text{OH})_6^a$

Distances interatomiques	Polyèdre SnO_6	$d(\text{Å})$	$\sigma_d(\text{Å})$	
		$\text{Sn}-\text{O}_1$	2.07 ₅	0.03
$\text{Sn}-\text{O}_2$	2.10	0.02 ₅		
O_1-O_2	3.07	0.03 ₅		
O_1-O_3	2.82 ₅	0.03 ₅		
O_2-O_3	2.42	0.03		
O_2-O_6	3.43	0.03		
	Polyèdre CuO_6			
	$\text{Cu}-\text{O}_1$	2.28 ₅	0.03	} ($\text{Cu}-\text{O}$) _{moy} = 2.10 Å
	$\text{Cu}-\text{O}_2$	2.01	0.02 ₅	
	O_1-O_2	3.22	0.03 ₅	
	O_1-O_3	2.85	0.03 ₅	
	O_2-O_3	2.30 ₅	0.03	
	O_2-O_6	3.29 ₅	0.03	
	Entre polyèdres			
	O_3-O_3	2.80	0.03 ₅	
	(O_2-O_2)	(5.30)	0.02	
	O_3-O_3	2.83	0.03 ₅	
	O_1-O_1	2.66 ₅	0.04	
		$\theta(^{\circ})$	$\sigma_{\theta}(^{\circ})$	
Angles de liaison	Autor de l'étain			
	$\times \text{O}_1 \text{ Sn } \text{O}_2$	94.8	2.7	
	$\times \text{O}_2 \text{ Sn } \text{O}_3$	70.4	2.1	
	Autor du cuivre			
	$\times \text{O}_1 \text{ Cu } \text{O}_2$	97.4	2.7	
	$\times \text{O}_2 \text{ Cu } \text{O}_3$	69.9	2.2	
	Enchainement			
	$\text{SnO}_6-\text{CuO}_6$			
	$\times \text{Cu } \text{O}_1 \text{ Sn}$	136.6	1.2 ₅	
	$\times \text{Cu } \text{O}_2 \text{ Sn}$	134.8	1	

^a Sont soulignés les distances et angles traduisant l'allongement de la maille suivant c .

Les valeurs des distances et des angles, accompagnées de l'écart-type, exprimées respectivement en Å et en degrés, sont rassemblées dans le Tables III. Sont soulignés les distances et angles qui caractérisent l'allongement de la maille dans la direction c .

On note dans $\text{CuSn}(\text{OH})_6$:

Pour les distances interatomiques: les distances étain-oxygène dans le polyèdre de coordinence gardent une valeur voisine, quelle que soit la direction, compte tenu de la précision des calculs. Ces distances ne sont donc pas modifiées dans la déformation cubique-quadratique. Il n'en va pas de même pour les distances cuivre-oxygène qui traduisent un allongement du pseudo-octaèdre de coordinence avec 4 distances très courtes et 2 distances longues dans la direction c . A titre indicatif, la valeur moyenne des distances métal-oxygène dans chaque polyèdre est

2.09 pour (Sn-O) moyen

2.10 pour (Cu-O) moyen

La déformation entraîne pour les distances oxygène-oxygène les plus courtes des valeurs très basses entre atomes du plan perpendiculaire à la direction de déformation:

$$\begin{aligned} \text{O}_2\text{-O}_3 &= 2.42 \text{ \AA dans } \text{SnO}_6 \\ &= 2.30_s \text{ \AA dans } \text{CuO}_6 \text{ seulement.} \end{aligned}$$

Entre polyèdres différents la plus courte distance oxygène-oxygène observée est de 2.66_s Å entre atomes du type O' (8m), dans la direction du plan $x0y$.

Pour les angles de liaison: en tenant compte de la précision des calculs, les valeurs sont très voisines dans SnO_6 et CuO_6 , mais l'angle des liaisons O-métal-O dans la direction $x0y$ ($70^\circ \pm 4^\circ$) est très nettement inférieur à celui suivant z ($96^\circ \pm 5^\circ$) ce qui correspond à la faible valeur des distances O-O observées dans ce plan.

L'angle de formation des chaînes reste approximativement constant quelle que soit la direction $136^\circ \pm 2^\circ$.

Ces deux valeurs angulaires $96^\circ (\pm 5^\circ)$ et $136^\circ (\pm 2^\circ)$ sont celles relevées pour les hydroxydes doubles de la même famille soit 94° et 137° respectivement, compte tenu de l'erreur donnée par l'écart-type (7).

III. Discussion et Conclusion

La symétrie quadratique de la maille cristalline de $\text{Cu Sn}(\text{OH})_6$ résulte de l'effet Jahn-Teller coopératif dû à Cu^{2+} .

I. Conditions d'Application du Theoreme de Jahn et Teller aux Structures Cristallines

Même dans le cadre de l'effet Jahn-Teller coopératif, où les forces élastiques entraînent une distorsion de l'ensemble des octaèdres de coordinence dans une même direction, il n'empêche que ces déformations restent fondamentalement un phénomène électronique localisé:

(a) *L'interprétation doit se faire avec les approximations générales du modèle du champ cristallin (9, 10).* Les fonctions d'onde ne se recouvrent ou n'interagissent que très peu de telle sorte que chaque atome peut être traité séparément: on peut alors classer les fonctions d'onde suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel du site de l'atome considéré. Cette approximation consiste à négliger la symétrie de translation, les fonctions d'onde exactes sont en réalité bases de représentations irréductibles du groupe d'espace. Le raisonnement n'est valable que si la largeur des bandes d'énergie des électrons quasi-liés est relativement plus faible que la séparation des termes des électrons localisés: on peut alors se placer dans la théorie du champ cristallin sans tenir compte de la périodicité du cristal.

(b) *L'interprétation doit s'appuyer sur des considérations de symétrie comme l'a montré J. B. Goodenough (11).* Il n'est pas nécessaire d'augmenter la maille élémentaire; l'ion du métal de transition reste au centre de l'assemblage distordu.

(c) *Elle doit s'appuyer également sur des considérations topographiques comme l'a montré A. D. Liehr (12), sans qu'il y ait pour autant d'arguments mathématiques en faveur de ces dernières.* Les preuves structurales de l'effet Jahn-Teller ne peuvent exister qu'à l'intérieur d'une série de composés isotypes. Le groupe de symétrie ponctuel après distorsion devra préserver le plus possible de la symétrie initiale idéale; la dégradation de symétrie doit être juste suffisante pour lever la dégénérescence fondamentale: le groupe pon-

TABLEAU IV

GROUPES DE SYMÉTRIE DE LA STRUCTURE TYPE ReO_3 DES SURSTRUCTURES $M^{II}\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\text{CuSn}(\text{OH})_6^a$

	Groupe d'espace	Groupe ponctuel cristallographique	Groupe ponctuel de site cationique
ReO_3	$P \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m} (\text{O}_h^1)$	$\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m} (\text{O}_h)$	$\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m} (\text{O}_h)$
$M^{II}\text{Sn}(\text{OH})_6$	$Pn\bar{3} (T_h^2)$	$\frac{2}{m} \frac{3}{m} (T_h)$	$\frac{3}{m} (S_6)$
$\text{CuSn}(\text{OH})_6$	$P4_2/nm (D_{4h}^2)$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} (\text{D}_{4h})$	$\frac{2}{m} (C_{2h})$

^a Entre parenthèses sont notés les symboles d'après Schönflies.

tuel est souvent l'un des sous-groupes d'ordre le plus élevé du groupe initial (en fait du groupe idéal qui existerait s'il n'y avait pas présents d'ions Jahn–Teller).

2. Application à $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ et Comparaison Avec la Serie Isostructurale $M^{II}\text{Sn}(\text{OH})_6$

Dans le Tableau IV, est rappelée la dégradation de la symétrie quand on passe de $M^{II}\text{Sn}(\text{OH})_6$ à $\text{CuSn}(\text{OH})_6$. Y sont portées également les caractéristiques de ReO_3 , structure type à partir de laquelle on décrit les hydroxydes. Nous avons observé également à l'aide du calcul des angles de liaison et des distances interatomiques, que l'octaèdre de coordinence est déformé soit par compression

suivant l'axe C_3 (cas de $M^{II}\text{Sn}(\text{OH})_6$) avec la symétrie ponctuelle trigonale $S_6-\bar{3}$, soit par allongement suivant l'axe C_4 (cas de $\text{CuSn}(\text{OH})_6$) avec la symétrie ponctuelle $C_{2h}-2/m$. A partir du schéma d'éclatement des termes cubiques dans la symétrie trigonale et en supposant que l'approximation d'un champ cristallin faible reste valable, on en déduit les termes fondamentaux des ions M^{II} engagés dans la structure hydroxystannate, dans un environnement de symétrie S_6 ou C_{2h} pour le cuivre (Tableau V).

Pour l'ensemble des composés de cette série isostructurale, on note:

(A) Une variation de volume de la maille élémentaire juste proportionnelle à la variation du rayon du divalent sans la nécessité d'envisager une surmaille pour $\text{CuSn}(\text{OH})_6$.

(B) Dans tous les cas, le cation reste au centre de symétrie de l'environnement octaédrique.

(C) Tous les divalents, à l'exception de Cu^{2+} , sont dans un environnement de ligands de symétrie $S_6 (\bar{3})$: ils présentent un niveau fondamental non dégénéré par suite du sens de la déformation de l'octaèdre de coordinence, à l'exception du cobalt divalent dont le fondamental reste doublement dégénéré. Il n'y a pas lieu d'envisager qu'une telle symétrie de site soit la conséquence d'un effet Jahn–Teller puisque $\text{NiSn}(\text{OH})_6$ présente autour du nickel la même symétrie du champ cristallin. Dans le cas du cobalt divalent, la possibilité d'une perturbation par couplage spin-orbite suffit à lever la dégénérescence fondamentale. Quant

TABLEAU V

TERMES FONDAMENTAUX DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP FAIBLE

Divalent	Con-figuration	Groupe ponctuel de symétrie	Terme fondamental
Mg^{2+}	$2p^6$	S_6	1A_g
Mn^{2+}	$3d^5$	S_6	6A_g
Co^{2+}	$3d^7$	S_6	4E_g
Ni^{2+}	$3d^8$	S_6	3A_g
Cu^{2+}	$3d^9$	S_6 } C_{2h} }	2E_g } 2A_g }
Zn^{2+}	$3d^{10}$	S_6	1A_g
Fe^{2+}	$3d^6$	S_6	5E_g
Fe^{3+}	$3d^5$	S_6	6A_g

au composé au fer, le phénomène d'oxydo-réduction conduit à la présence de fer III dont le fondamental reste dégénéré (7). Seul le niveau fondamental du cuivre dans la symétrie S_6 resterait doublement dégénéré.

(D) Cu^{2+} présente dans $CuSn(OH)_6$ un niveau non dégénéré 2A_g avec une symétrie ponctuelle C_{2h} : C_{2h} n'est pas sous-groupe de S_6 mais c'est l'un des 2 sous-groupes d'ordre le plus élevé du groupe ponctuel cristallographique $T_h[(2/m)\bar{3}]$ de $MSn(OH)_6$, l'autre étant S_6 . Le groupe cristallographique T_h traduit la symétrie macroscopique de ces hydroxydes. D'où la distorsion créée par les forces de ligands autour du cuivre, a été plus importante que celle juste suffisante pour lever la dégénérescence du cuivre à partir de l'environnement idéal qu'aurait eu le cuivre dans le réseau ReO_3 (dégradation de O_h à D_{4h}) et cela se justifie puisque D_{4h} n'est pas contenu dans la symétrie type de l'arrangement de $MSn(OH)_6$. Elle n'a pas été jusqu'à atteindre la symétrie C_i qui serait bien sous groupe de S_6 . Mais elle a été celle nécessaire et suffisante pour lever la dégénérescence fondamentale tout en gardant le plus possible de la symétrie initiale traduite par la symétrie macroscopique de ces hydroxydes.

Le phénomène de distorsion observé dans $CuSn(OH)_6$ et interprété à l'intérieur d'une série de composés isostructuraux est un exemple de phénomène de type Jahn-Teller

que l'on peut commenter dans l'approximation du champ cristallin: la distorsion est telle qu'il y ait levée totale de la dégénérescence fondamentale tout en préservant au maximum la symétrie rendant compte de l'arrangement structural des hydroxydes $MSn(OH)_6$ à l'échelle macroscopique.

Bibliographie

1. H. STRUNZ ET B. CONTAG, *Acta Cryst.* **13**, 601 (1960).
2. V. LORENZELLI, TH. DUBUIS, ET J. LECOMTE, *C.R. Acad. Sci.* **259**, 1057 (1964).
3. CL. COHEN-ADDAD, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **91**, 317 (1968).
4. A. N. CHRISTENSEN ET R. G. HAZELL, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1219 (1969).
5. I. MORGENSTERN-BADARAU, P. POIX, ET A. MICHEL, *C.R. Acad. Sci.* **258**, 3036 (1964).
6. I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET, P. POIX, ET A. MICHEL, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 3668 (1965).
7. I. MORGENSTERN-BADARAU, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1975).
8. I. MORGENSTERN-BADARAU ET A. MICHEL, *Ann. Chimie* **6**, 104 (1971).
9. M. TINKHAM, "Group Theory and Quantum Mechanics," McGraw-Hill, New York (1964).
10. S. SUGANO, Y. TANABE, ET H. KAMIMURA, "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals", Academic Press, New York (1970).
11. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des Métaux de Transition", Gauthier-Villars, Paris (1973).
12. A. D. LIEHR, *J. Phys. Chem.* **67**, 389 (1963).