

Contribution à la cristallographie des isotypes de ThCr_2Si_2 et CaBe_2Ge_2

II. Variation des distances interatomiques dans des germaniures $MM'_2\text{Ge}_2$ de type ThCr_2Si_2 ($M = \text{Y, Nd, Ca}$; $M' = \text{Mn, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir}$)

G. VENTURINI, B. MALAMAN, ET B. ROQUES

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, associé au CNRS
No. 158, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les
Nancy Cedex, France*

Received October 24, 1988

Les structures de type ThCr_2Si_2 déterminées dans ce travail utilisent tous leurs paramètres ajustables, a, c et z_{Ge} , pour s'adapter à la taille et/ou aux propriétés électroniques de leurs constituants. Les liaisons $M'-\text{Ge}$ sont très fortes, sauf pour $M' = \text{Mn}$; la plupart des structures s'ajustent donc à la taille de M en préservant leurs couches de tétraèdres de germanium, centrés par M' . Entre ces couches, les liaisons $\text{Ge}-\text{Ge}$ dépendent de la structure électronique des atomes M' . Elles se renforcent quand M' se déplace vers la droite des séries de transition. Ce sont elles qui déterminent la forme des antiprismes quadratiques $M_4M'_4$, centrés par le germanium, et par conséquent les valeurs de a, c et z_{Ge} . Ces résultats sont comparés au modèle de bande de R. Hoffmann et C. Zheng (*J. Phys. Chem.* **89**, 4175 (1985)). © 1989 Academic Press, Inc.

The ThCr_2Si_2 -type structures determined in this work make use of all their variable parameters, a, c , and z_{Ge} , to adjust to the size and/or electronic properties of their components. The $M'-\text{Ge}$ bonds are very strong, except for $M' = \text{Mn}$; most structures adjust to the M size, while preserving their layers of M' -centered Ge tetrahedra. The strength of the interlayer $\text{Ge}-\text{Ge}$ bonds depends on the electronic structure of the M' atoms. It increases strongly when M' moves to the right of the transition metal series. The $\text{Ge}-\text{Ge}$ bonding strength determines the shape of the Ge-centered $M_4M'_4$ square antiprism and, consequently, the a, c , and z_{Ge} values. The results are discussed, referring to the band model of R. Hoffmann and C. Zheng (*J. Phys. Chem.* **89**, 4175 (1985)). © 1989 Academic Press, Inc.

1. Introduction

Le type structural de ThCr_2Si_2 a le double intérêt d'être relativement simple et très répandu parmi les composés intermétalliques. Dérivé ordonné du type BaAl_4 , il a une symétrie quadratique (G.R. $I4/mmm$) avec les atomes Th en $2a(0, 0, 0)$, Cr en $4d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et Si en $4e(0, 0, z)$ (fig. 1). Plus de 400 composés de ce type ont été recensés

(1), dont la moitié environ, de formule générale MM'_2X_2 , dans les systèmes $M-M'-X$ où M est un élément des terres rares, M' , un élément de transition des groupes 7 à 10 ou bien un métal noble du groupe 11, et $X = \text{Si, Ge}$.

La comparaison des paramètres cristallins de ces isotypes MM'_2X_2 fait apparaître des différences qui traduisent sûrement des changements au niveau des distances in-

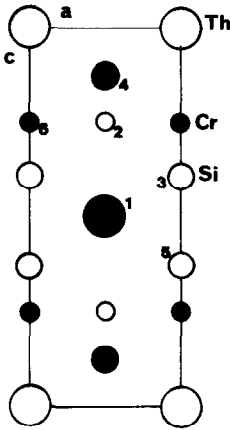


FIG. 1. Structure de ThCr_2Si_2 : Projection (010).

teratomiques. Parmi les germaniures $\text{MM}'_2\text{Ge}_2$ qui nous intéressent ici, on relève notamment les particularités suivantes:

—forte variation du volume formulaire des germaniures du manganèse en fonction de la contraction des lanthanoïdes (1) (fig. 2),

—accroissement du paramètre c des germaniures du cuivre dans cette même série d'éléments des terres rares (1) (fig. 3),

—différences curieuses entre les rapports c/a des germaniures du ruthénium et de ceux du rhodium (2).

Par des considérations purement géométriques, Pearson et Villars (3) ont analysé ces variations de paramètres en fonction des constituants M et M' et ils les ont reliées aux distances ou contacts interatomiques. Leur analyse a néanmoins le défaut de reposer sur des valeurs incertaines de la cote z des atomes X . Les données expérimentales étant assez rares, cette coordonnée est évaluée en admettant implicitement que les liaisons $M'-X$ ont sensiblement la même force que les liaisons $X-X$ entre proches voisins suivant c . Or cette hypothèse injustifiée est en contradiction avec certains résultats expérimentaux concer-

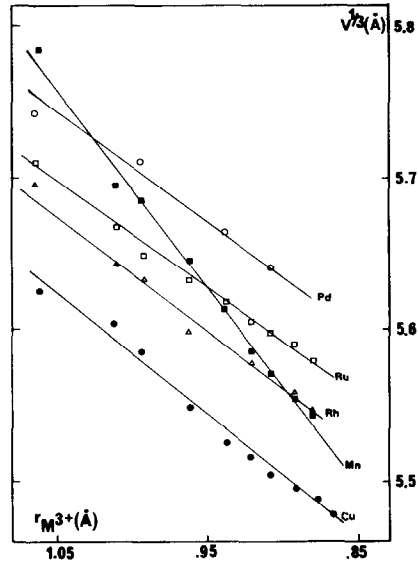


FIG. 2. $\text{MM}'_2\text{Ge}_2$: Variations des volumes formulaires en fonction du rayon des cations M^{3+} .

nant les structures de phosphures (4, 5) et avec des calculs de structures de bandes (6), d'après lesquels ces liaisons $X-X$ peu-

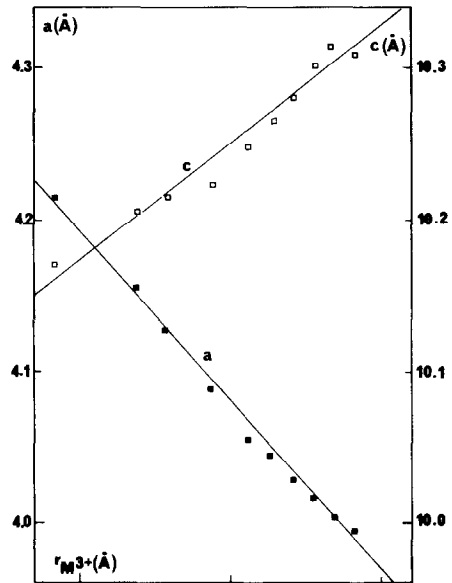


FIG. 3. MCu_2Ge_2 : Variations des paramètres cristallins en fonction du rayon des cations M^{3+} .

vent avoir une intensité très variable suivant la nature du constituant M' .

Cette dernière conclusion méritait d'être vérifiée par des mesures précises de z_x et nous avons donc déterminé les structures cristallines d'un ensemble de germaniures permettant de préciser l'influence de chacun des constituants M et M' .

L'influence de la taille de M et celle de la nature de M' ont été examinées en associant les deux éléments trivalents, Nd et Y, aux métaux M' repérés par les particularités de leurs germaniures MM'_2Ge_2 : $M' = Mn, Cu, Ru, Rh$ et Pd ; n'ayant pas réussi à cristalliser YPd_2Ge_2 nous avons étudié l'isotype le plus proche, $GdPd_2Ge_2$. Le calcium ayant une taille très voisine de celle du néodyme dans les composés en ques-

tion, son association à $M' = Ru, Rh, Pd$, devait faire ressortir les effets d'un changement de valence du constituant M . En plus, nous avons étudié $CaIr_2Ge_2$, isotype de $ThCr_2Si_2$ comme $EuIr_2Ge_2$ où l'euporium est aussi divalent, alors que les germaniures d'iridium et d'éléments trivalents, $M = La-Sm, Gd, Tb$, ont des structures isotypes ou voisines de celle de $CaBe_2Ge_2$ (2).

2. Cristallisations et déterminations structurales

Les cristaux ont été extraits d'échantillons fondus au four à induction puis refroidis lentement.

Le tableau I indique les conditions d'enregistrement, sur un diffractomètre

TABLEAU I
DÉTERMINATION DES STRUCTURES DES COMPOSÉS MM'_2Ge_2 ÉTUDIÉS

Phases	YMn ₂ Ge ₂	NdMn ₂ Ge ₂	YCu ₂ Ge ₂	NdCu ₂ Ge ₂	CaRu ₂ Ge ₂	YRu ₂ Ge ₂	NdRu ₂ Ge ₂
Rayon moyen du cristal (μm)	~20	~20	~25	~15	~20	~25	~15
Coeff. d'absorption $\mu(mm^{-1})$	22,6	19,7	26,2	23,5	14,0	22,9	20,5
Nombre d'intensités:							
Enregistrées	108	114	104	108	113	109	113
Uniques non nulles retenues	99	104	92	97	98	94	103
($\sigma(I)/I < 0,30$)	81	85	84	69	68	72	82
$F(000)$	306	348	322	364	344	382	424
$R(\%)$	4,5	3,8	3,7	3,0	3,5	3,9	2,7
Phases	CaRh ₂ Ge ₂	YRh ₂ Ge ₂	NdRh ₂ Ge ₂	CaPd ₂ Ge ₂	NdPd ₂ Ge ₂	GdPd ₂ Ge ₂	CaIr ₂ Ge ₂
Rayon moyen du cristal (μm)	~30	~20	~20	~30	~15	~15	~10
Coeff. d'absorption $\mu(mm^{-1})$	17,3	26,8	24,1	14,2	20,8	22,8	52,9
Nombre d'intensités:							
Enregistrées	111	106	111	117	116	113	109
Uniques non nulles retenues	100	95	100	105	102	97	98
($\sigma(I)/I < 0,30$)	68	72	84	68	83	61	79
$F(000)$	348	386	428	352	432	440	476
$R(\%)$	3,7	2,6	2,3	5,2	2,2	4,3	2,7

Note. Conditions d'enregistrement des données et résultats des affinements. Monochromateur en graphite, balayage θ - 2θ , Rayonnement $AgK\alpha$, domaine de Bragg 1-25°, 5 variables affinées.

TABLEAU II

MM'_2 Ge₂: CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES, COTES z DES ATOMES DE GERMANIUM ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE INDIVIDUELS ET ISOTROPES

Phases	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	z_{Ge}	B_M (Å ²)	$B_{M'}$ (Å ²)	B_{Ge} (Å ²)
YMn ₂ Ge ₂	3,988(1)	10,850(4)	2,72	172,5	0,3843(2)	0,35(5)	0,39(6)	0,37(5)
NdMn ₂ Ge ₂	4,100(1)	10,902(3)	2,66	183,3	0,3830(2)	0,36(3)	0,49(5)	0,42(5)
YCu ₂ Ge ₂	4,024(2)	10,274(7)	2,55	166,4	0,3817(3)	0,37(5)	0,65(5)	0,48(5)
NdCu ₂ Ge ₂	4,123(2)	10,206(5)	2,47	173,5	0,3786(4)	0,28(6)	0,81(8)	0,43(8)
CaRu ₂ Ge ₂	4,252(1)	9,993(4)	2,35	180,7	0,3684(3)	0,61(10)	0,25(4)	0,34(5)
YRu ₂ Ge ₂	4,221(1)	9,813(4)	2,32	174,8	0,3713(7)	0,38(8)	0,10(6)	0,26(7)
NdRu ₂ Ge ₂	4,252(1)	9,975(4)	2,35	180,3	0,3683(2)	0,49(3)	0,35(3)	0,46(4)
CaRh ₂ Ge ₂	4,143(2)	10,356(5)	2,50	177,7	0,3741(3)	0,54(11)	0,22(4)	0,34(5)
YRh ₂ Ge ₂	4,092(1)	10,192(8)	2,49	170,7	0,3783(2)	0,36(4)	0,24(3)	0,65(5)
NdRh ₂ Ge ₂	4,136(1)	10,402(3)	2,51	177,9	0,3763(3)	0,37(4)	0,40(4)	0,48(5)
CaPd ₂ Ge ₂	4,330(1)	9,989(4)	2,31	187,3	0,3764(4)	0,63(10)	0,69(6)	0,49(9)
NdPd ₂ Ge ₂	4,302(2)	10,045(3)	2,33	185,9	0,3774(2)	0,46(2)	0,69(2)	0,64(3)
GdPd ₂ Ge ₂	4,246(1)	10,018(4)	2,36	180,6	0,3805(7)	0,62(9)	0,63(8)	0,78(12)
CaIr ₂ Ge ₂	4,150(1)	10,321(3)	2,32	174,8	0,3756(3)	0,51(10)	0,30(2)	0,49(4)

Note. Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Nonius CAD4, et d'affinement des structures cristallines (7).

Les résultats sont présentés dans le tableau II qui regroupe paramètres cristallins, cotes z des atomes de germanium et fac-

teurs d'agitation thermique individuels et isotropes.

Le tableau III précise les distances entre atomes voisins M' -Ge et Ge-Ge, ainsi que leurs taux de contraction: $\Delta_{ij} = 100 [d_{ij} - (r_i$

TABLEAU III

MM'_2 Ge₂: PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES ET TAUX DE CONTRACTION Δ CORRESPONDANTS

Phases	Ge-Ge		$M'-4Ge$		$M'-4M'$		$M-8Ge$	$M-2Ge$	$M-8M'$
	d_{3-5} (Å)	Δ (%)	d_{2-3} (Å)	Δ (%)	d_{2-6} (Å)	Δ (%)	d_{1-3} (Å)	d_{1-4} (Å)	d_{1-2} (Å)
YMn ₂ Ge ₂	2,511(4)	- 8,3	2,470(1)	- 7,6	2,820(1)	8,1	3,087(1)	4,170(2)	3,367(1)
NdMn ₂ Ge ₂	2,551(4)	- 6,8	2,511(1)	- 6,1	2,899(1)	11,1	3,167(1)	4,175(2)	3,410(1)
YCu ₂ Ge ₂	2,431(6)	-11,2	2,425(2)	- 8,4	2,845(1)	11,3	3,094(2)	3,922(4)	3,263(1)
NdCu ₂ Ge ₂	2,478(8)	- 9,5	2,444(2)	- 7,7	2,915(1)	14,0	3,168(2)	3,864(4)	3,280(1)
CaRu ₂ Ge ₂	2,629(7)	- 4,0	2,433(2)	-10,1	3,007(1)	12,3	3,282(1)	3,682(4)	3,281(1)
YRu ₂ Ge ₂	2,526(11)	- 7,7	2,423(3)	-10,5	2,985(1)	11,5	3,241(2)	3,643(6)	3,236(1)
NdRu ₂ Ge ₂	2,627(4)	- 4,0	2,431(1)	-10,2	3,006(1)	12,2	3,281(1)	3,674(2)	3,278(1)
CaRh ₂ Ge ₂	2,607(7)	- 4,8	2,438(2)	-10,2	2,929(1)	8,9	3,206(2)	3,874(4)	3,316(1)
YRh ₂ Ge ₂	2,481(5)	- 9,4	2,428(1)	-10,5	2,894(1)	7,6	3,148(1)	3,855(4)	3,268(2)
NdRh ₂ Ge ₂	2,573(4)	- 6,0	2,450(1)	- 9,7	2,925(1)	8,7	3,195(1)	3,915(2)	3,222(1)
CaPd ₂ Ge ₂	2,470(8)	- 9,8	2,506(2)	- 8,7	3,062(1)	11,2	3,301(2)	3,760(4)	3,305(1)
NdPd ₂ Ge ₂	2,463(4)	-10,0	2,503(1)	- 8,8	3,042(1)	10,5	3,282(1)	3,791(3)	3,307(1)
GdPd ₂ Ge ₂	2,394(14)	-12,6	2,493(4)	- 9,2	3,003(1)	9,1	3,232(3)	3,812(7)	3,283(1)
CaIr ₂ Ge ₂	2,567(6)	- 6,2	2,447(2)	-10,2	2,935(1)	8,1	3,203(1)	3,877(3)	3,311(1)

Note. Les atomes concernés sont numérotés sur la fig. 1.

+ r_j)] / ($r_i + r_j$), par rapport à la somme des rayons atomiques correspondants; les valeurs de ces rayons sont tirées de (8), celle de r_{Mn} (1,304 Å) correspondant à l'état tétravalent du manganèse. Nous n'avons pas calculé les taux de contraction des distances à partir des constituants M : $M-Ge$ et $M-M'$ notamment, car le rayon atomique attribué au calcium est totalement inadapté aux composés étudiés. Ce rayon est en effet nettement supérieur à celui du lanthane alors que, dans les ternaires $Ca_xM'_yX_z$, le calcium a sensiblement la même taille que le néodyme.

3. Discussion

L'examen du tableau II montre que la cote z du germanium varie à la fois suivant la nature des constituants M' et suivant la taille des constituants $M = Y, Nd$ qui ont la même valence. Pearson et Villars (3) n'auraient donc pas dû caractériser tout un ensemble de composés RM_2X_2 d'éléments R des terres rares, M' et X restant les mêmes, par une valeur de z_x mesurée dans un seul d'entre eux. Nous allons d'ailleurs vérifier que la force des liaisons $X-X$ peut varier très fortement par rapport à celle des liaisons $M'-X$; en l'absence de données expérimentales, il est donc tout aussi incorrect d'admettre que z_x a la valeur qui égalise les taux de contraction $\Delta_{ij} = 100 [d_{ij} - (r_i + r_j)] / (r_i + r_j)$ des distances d_{XX} et $d_{M'X}$.

Il s'agit maintenant de préciser les déformations qui peuvent se produire dans les structures de type $ThCr_2Si_2$, en fonction des paramètres cristallins a et c et de la cote z_x . Nous pourrions ensuite analyser les variations des distances interatomiques dans les germaniures étudiés.

3.1. Déformations des structures de type $ThCr_2Si_2$ en fonction de a , c et z_x

Les structures de type $ThCr_2Si_2$ peuvent être décrites à partir des polyèdres de coordination de M , correspondant à ceux du

baryum dans $BaAl_4$ (fig. 4a), ou comme un empilement de couches de tétraèdres de X , coordonnant M' (fig. 4b), mais c'est la description en antiprismes $M_4M'_4$, centrés par X (fig. 4c), qui montre le mieux l'incidence des paramètres cristallographiques sur les contacts interatomiques.

Les dimensions de cet antiprisme sont entièrement définies par les paramètres cristallins (fig. 5), ses bases étant reliées à a et sa hauteur étant égale à $c/4$. Son aplatissement correspond donc à une diminution du rapport c/a .

La valeur de z_x définit la situation de X par rapport à M et à M' . La figure 6 montre que, dans tous les germaniures étudiés de $M = Nd$ et Y ou Gd , z_{Ge} décroît en fonction de la taille de M . Les distances ($M-X$) s'ajustent ainsi à la taille de M sans changement important des distances ($M'-X$). Ces variations de z_{Ge} traduisent donc le maintien des contacts $M-X$ et $M'-X$.

D'autre part, les variations d'intensité des liaisons $X-X$ ressortent des déformations des antiprismes $M_4M'_4$ en fonction de la taille de M , et donc des variations du rapport c/a . La figure 7 représente ces variations en fonction du rayon des cations des constituants $M = Nd$ et Gd ou Y des germaniures étudiés; les données relatives à des phosphures isotypes de ruthénium, MRu_2P_2 , y ont été ajoutées car elles correspondent à un cas extrême, opposé à celui des germaniures de cuivre MCu_2Ge_2 .

Il peut y avoir en effet deux types limites de déformation des antiprismes en fonction de l'accroissement de r_M .

Si les interactions $X-X$ sont très faibles, l'antiprisme peut s'étirer suivant c ; le paramètre c augmente alors que a varie très peu; z décroît simultanément pour compenser les variations de c au niveau des distances $M'-X$. La figure 8a schématise cette adaptation.

Les phosphures MRu_2P_2 ($M = Ca, Ba, Sr, La-Yb$) sont typiquement dans ce cas, comme le montrent les structures de cer-

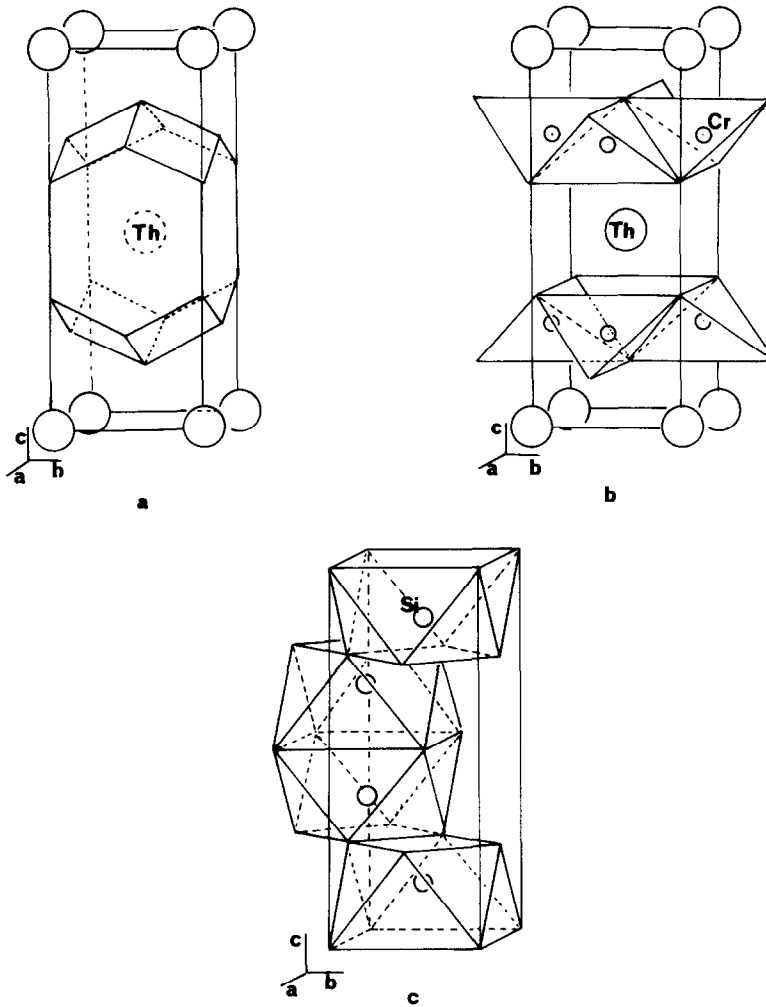


FIG. 4. Structure de type ThCr_2Si_2 : (a) polyèdre de coordination de M , (b) polyèdre de coordination de M' , (c) polyèdre de coordination de X .

tains d'entre eux, déterminées sur monocristaux (4, 5) (tableau IV). En fonction de r_M , c croît tandis que a reste constant et que $(z - \frac{1}{4})c$ varie peu. L'adaptation de ces structures à l'accroissement de taille de M se fait donc essentiellement par l'allongement des distances P-P, les tétraèdres de coordination du ruthénium par le phosphore étant très peu modifiés.

Si, au contraire, les liaisons X-X sont très fortes, les distances $d(M-X)$ et $d(M'-$

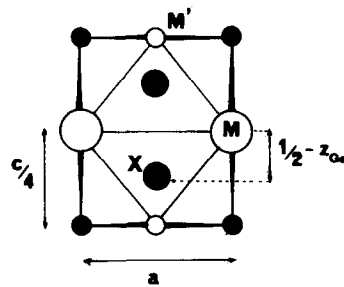


FIG. 5. Structure de type ThCr_2Si_2 : Dimensions des antiprismes M_4M_4 centrés par X .

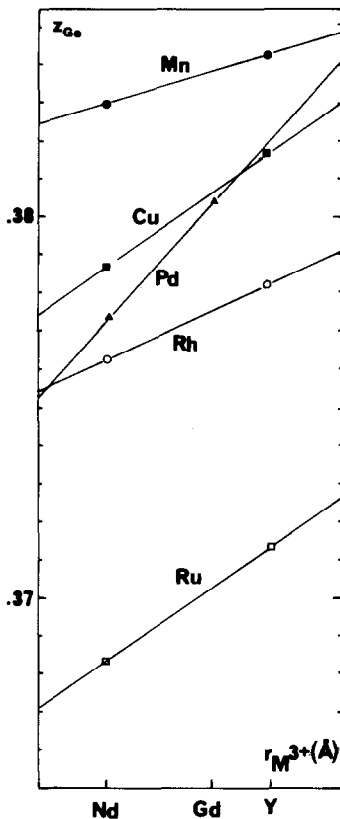


FIG. 6. MM_2Ge_2 : Variation de la cote z du germanium en fonction du rayon des cations M^{3+} .

X) ne peuvent conserver des valeurs convenables que si l'antiprisme s'aplatit; a augmente, c et z diminuent (fig. 8b). La figure 3 indique que les germaniures MCu_2Ge_2 sont dans ce deuxième cas limite et l'analyse des distances interatomiques le confirmera.

3.2. Variations des distances interatomiques

Les valeurs des taux de contraction Δ_{ij} sont sujettes à caution car elles dépendent des rayons atomiques de référence. D'après le tableau III, les liaisons $M'-Ge$ et $Ge-Ge$ paraissent néanmoins très courtes, de type covalent, dans la plupart des germaniures étudiés.

TABLEAU IV
 MRu_2P_2 : PARAMÈTRES CRISTALLINS ET COTES ATOMIQUES z DU PHOSPHORE

	SrRu ₂ P ₂ (4)	LaRu ₂ P ₂ (4)	YRu ₂ P ₂ (5)
a (Å)	4,032(1)	4,031(1)	4,030(1)
c (Å)	11,135(2)	10,675(5)	9,545(1)
z	0,3529(1)	0,3593(1)	0,3734(4)
$(z - \frac{1}{4}) * c$	1,146	1,167	1,178

Note. D'après (4, 5).

$$* d_{Ru-P} (\text{Å}) = (a^2 + (z - \frac{1}{4})^2 c^2)^{1/2}.$$

Les variations de ces taux entre des composés raisonnablement choisis sont par contre incontestables et très instructives;

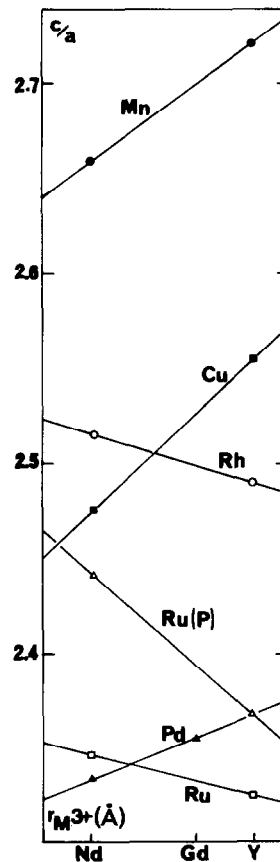


FIG. 7. MM_2Ge_2 : Variation du rapport c/a en fonction du rayon des cations M^{3+} .

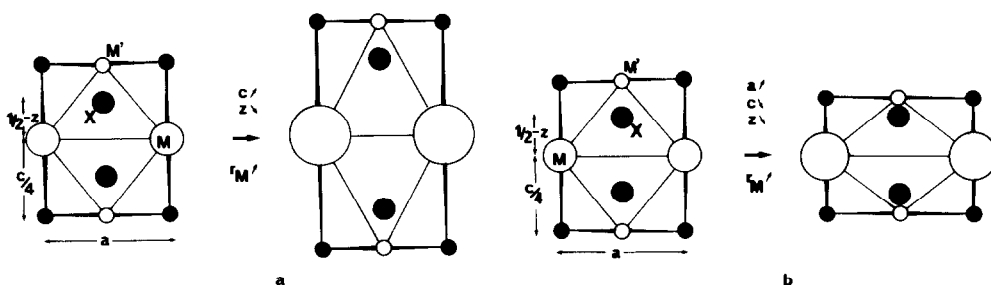


FIG. 8. Structure de type ThCr_2Si_2 : Déformations des antiprismes $M_4M'_4$ en fonction de la taille de M : (a) par accroissement du paramètre c , (b) par accroissement du paramètre a et diminution du paramètre c .

c'est le cas notamment des variations de $\Delta_{M'\text{Ge}}$ en fonction de M et de Δ_{GeGe} en fonction de M et M' . Une indication sur la rigidité de ces liaisons $M'\text{-Ge}$ et Ge-Ge est d'ailleurs fournie par l'amplitude de la variation des Δ_{ij} correspondants entre deux composés d'éléments $M = \text{Y}$ ou Gd et Nd , de même valence et de tailles différentes; nous rapporterons cette amplitude à la différence de taille des constituants M , dans le module,

$$\frac{\Delta_{ij}(\text{Nd}) - \Delta_{ij}(\text{Y ou Gd})}{r_{\text{Nd}} - r_{\text{Y(Gd)}}},$$

que nous désignerons plus simplement par,

$$\frac{d\Delta_{ij}}{d_{r_M}},$$

bien que la linéarité de ces variations ne soit pas démontrée.

Dans le tableau III, nous pouvons d'abord constater que, pour l'ensemble des métaux M' , les taux $\Delta_{M'\text{Ge}}$ varient peu en fonction de la taille de $M = \text{Nd}$, Y ou Gd , malgré la variation imposée aux distances $d_{M\text{Ge}}$. Les valeurs très négatives de ces $\Delta_{M'\text{Ge}}$ sont donc significatives: les atomes M' et Ge sont fortement liés. Si le type ThCr_2Si_2 est aussi répandu parmi les intermétalliques, c'est donc bien grâce aux variations de la cote z_x qui lui permettent de s'adapter à des constituants M et M' de tailles relatives très variables.

En comparant les différents métaux M' , on remarque d'ailleurs que ce sont les taux $\Delta_{M\text{Ge}}$ qui varient le plus, comme le précèdent les valeurs relatives de $d\Delta_{M'\text{Ge}}/d_{r_M}$:

M' :	Mn	Cu	Ru	Rh	Pd
$\frac{d\Delta_{M'\text{Ge}}}{d_{r_M}}$	75	35	15	40	21

Ce résultat est à rapprocher des fortes variations du volume formulaire des germaniures RMn_2Ge_2 de la série des lanthanoïdes (fig. 2). D'après les pentes des variations de volume en fonction de r_R les liaisons $M'\text{-Ge}$ s'affaibliraient du cuivre jusqu'au manganèse dans les germaniures RM_2Ge_2 des métaux M' de la quatrième période. Cette évolution expliquerait que Dommann *et al.* (9) n'aient pas réussi à préparer des germaniures de chrome et d'éléments des terres rares, isotopes de ThCr_2Si_2 . L'existence de ThCr_2Ge_2 et NpCr_2Ge_2 , isotopes de ThCr_2Si_2 , suggère un effet de la valence du constituant M sur la stabilité des germaniures du chrome. La comparaison des isotopes $\text{CaM}'_2\text{Ge}_2$ et $\text{NdM}'_2\text{Ge}_2$ avec $M' = \text{Ru}$, Rh , Pd , ne montre pourtant pas de différence sensible au niveau des liaisons $M'\text{-Ge}$.

Dans les germaniures $\text{MM}'_2\text{Ge}_2$ des métaux de la deuxième série de transition, $M' = \text{Ru}$, Rh , Pd , les distances Ge-Ge varient nettement en fonction de la taille de M (Y

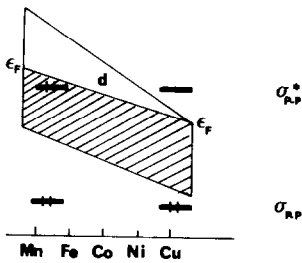


FIG. 9. MM_2P_2 : Positionnement des niveaux d'énergie σ_{P-P} et σ_{P-P}^* par rapport au niveau de Fermi des électrons 3d. D'après (6).

ou Gd, Nd) et de la nature de M' ; par contre, elles ne sont pas sensiblement affectées par le changement de valence de M (Nd, Ca) (tableau III).

Du ruthénium jusqu'au palladium, les taux de contraction Δ_{GeGe} sont de plus en plus négatifs et leurs variations $d\Delta_{GeGe}/d_{r_M}$, de plus en plus faibles. Les liaisons correspondantes sont donc de plus en plus fortes, conformément au modèle de structure de bande établi par Hoffmann et Zheng (6) pour des phosphures isotypes. Dans ces phosphures, les niveaux σ et σ^* des liaisons P-P se situeraient au voisinage du niveau de Fermi de la bande d des constituants M' (fig. 9). La hauteur de ce niveau déterminerait donc la formation ou la suppression des liaisons P-P. Comme l'écrantage nucléaire l'emporte sur le remplissage des bandes d, le niveau de Fermi s'abaisse et les liaisons P-P s'établissent en fonction de la progression des constituants M' dans leur série de transition.

A remplissage équivalent, les bandes d s'élargissent en fonction de leur nombre quantique principal; dans chaque groupe d'éléments M' , le passage de la première à la troisième série de transition devrait se traduire par une déstabilisation des liaisons X-X. Cette conclusion expliquerait que nous n'ayons pas réussi à préparer des germaniures RO_2Ge_2 associant l'osmium et des éléments des terres rares (2); elle est néan-

moins en contradiction avec nos résultats expérimentaux au sujet des germaniures $CaIr_2Ge_2$ et $CaRh_2Ge_2$ puisque le taux de contraction Δ_{GeGe} est plus négatif dans le composé de l'iridium $5d^9$ ($\Delta_{GeGe} = -6, 3\%$) que dans celui du rhodium $4d^9$ ($\Delta_{GeGe} = -4, 8\%$), alors que tous les autres Δ_{ij} sont sensiblement égaux.

Dans les germaniures de cuivre, les distances Ge-Ge sont très contractées, presque autant que dans ceux du palladium, et les modules $d\Delta_{GeGe}/d_{r_M}$ sont encore plus faibles (85 contre 131), alors que les distances d_{CuGe} ne varient pratiquement pas. Ces résultats correspondant bien aux variations des paramètres cristallins, la diminution surprenante de c en fonction de r_M ajustant les distances (M-Ge) tout en maintenant les distances (Cu-Ge) et (Ge-Ge).

Dans les germaniures de manganèse, le module $d\Delta_{GeGe}/d_{r_M}$ est également faible (75) mais les taux de contraction sont beaucoup moins négatifs. Cette disparité est probablement due à la rigidité relativement faible des liaisons Mn-Ge, la dilatation de la structure en fonction de r_M se répartissant entre les liaisons Ge-Ge et le sous-réseau des tétraèdres de coordination du manganèse par le germanium. Les caractéristiques de ces germaniures peuvent s'expliquer de la façon suivante. Comme le manganèse est assez électropositif, il doit y avoir un transfert de charge relativement important entre ce métal et le métalloïde; comme c'est aussi le cas des gros atomes M , les paramètres structuraux évoluent pour minimiser les contacts Mn-M.

4. Conclusion

Cette étude structurale est donc instructive. Elle montre d'abord que le type $ThCr_2Si_2$ utilise tous ses paramètres ajustables pour s'adapter aux variations de taille et de propriétés électroniques des atomes qu'il associe: non seulement les paramètres cristallins a et c mais aussi la cote z des

atomes semi-métalliques. Une mesure précise de z est donc indispensable pour l'analyse des propriétés structurales d'un composé de ce type.

Pour ce qui est de la cristallographie des germaniures isotypes $MM'_2\text{Ge}_2$, les principales informations concernent les liaisons $M'-\text{Ge}$ et $\text{Ge}-\text{Ge}$. Les premières sont très rigides sauf dans le cas du manganèse; le plus souvent, la structure s'ajuste donc à la taille de M en préservant son sous-réseau bidimensionnel de tétraèdres Ge_4 , centrés par M' . L'intensité des liaisons $\text{Ge}-\text{Ge}$ varie fortement en fonction de M' ; elle croît quand ces éléments M' progressent dans leur série de transition; ses variations dans un même groupe de M' sont moins claires.

Ces résultats doivent pouvoir s'étendre à la cristallographie d'autres compositions des mêmes systèmes ternaires $M-M'-X$, en particulier à d'autres structures qui sont aussi apparentées au type BaAl_4 .

Remerciements

Nous remercions les services communs de diffracto-

métrie et de microanalyse de l'Université de Nancy I dont nous avons utilisé les matériels.

Références

1. P. VILLARS ET L. D. CALVERT, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases," American Society for Metals, Metals Park, OH (1985).
2. M. FRANÇOIS, G. VENTURINI, J. F. MARÉCHÉ, B. MALAMAN, ET B. ROQUES, *J. Less-Common Met.* **113**, 231 (1985).
3. W. B. PEARSON ET P. VILLARS, *J. Less-Common Met.* **97**, 119 (1984); *J. Less-Common Met.* **97**, 133 (1984).
4. W. JEITSCHKO, R. GLAUM, ET L. BOONK, *J. Solid State Chem.* **69**, 93 (1987).
5. R. MADAR, communication privée.
6. R. HOFFMANN ET C. ZHENG, *J. Phys. Chem.* **89**, 4175 (1985).
7. G. M. SHELDRICK, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge (1976).
8. E. TEATUM, K. GSCHNEIDNER, ET J. WABER (1960), cité dans W. B. Pearson, "The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys," p. 151, Wiley, New York (1972).
9. A. DOMMANN, F. HULLIGER, ET C. H. BAERLOCHER, *J. Less-Common Met.* **138**, 113 (1988).