

## Corrigés des exercices du Thème 3 :

Création : juin 2003

Dernière modification :

### Exercice T3\_01 : Plan compact de sphères dures

#### 1 : Maille primitive ( a,b)

Considérons une sphère quelconque de centre  $A_0$  : elle a **6** sphères de centre  $A_1, A_2, \dots, A_6$  en contact les unes avec les autres et disposées au sommet d'un hexagone de coté a.

Même disposition des premiers voisins pour les sphères de centre  $A_1, \dots, A_6$ , **Figure T3\_01**.

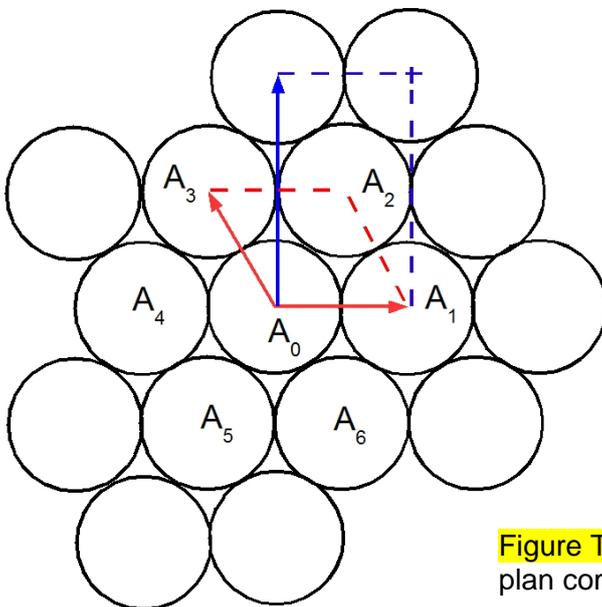
Conclusion : les positions  $A_0, A_1, \dots, A_6, \dots$  sont des positions analogues .

**Maille** : la maille primitive est construite sur les deux translations non colinéaires les plus courtes. On prend par exemple les vecteurs  $\overrightarrow{A_0A_1}$  et  $\overrightarrow{A_0A_3}$  . comme base de réseau .

$$\overrightarrow{A_0A_1} = \vec{a} \quad \overrightarrow{A_0A_3} = \vec{b} ; \quad a = b = d \quad \gamma = 120^\circ$$

( par convention l'angle  $\gamma$  est égal à  $120^\circ$  , le vecteur  $\overrightarrow{A_0A_2}$  est par conséquent exclu)

**Motif** : une sphère en (0,0) . Nombre de sphères dans la maille :  $4/4 = 1$



**Figure T3\_01** : disposition des sphères dans un plan compact.

**Tenseur métrique** :  $G = \begin{pmatrix} a^2 & -1/2a^2 \\ -1/2a^2 & a^2 \end{pmatrix}$

**Positions des 2 "creux" situés dans la maille** : ils sont placés à l'isobarycentre de 3 sphères adjacentes :

Pour (  $A_0 A_1 A_2$  ) : (2/3, 1/3) . Pour (  $A_0 A_2 A_3$  ) : (1/3, 2/3)

**Distance entre les 2 "creux" :**  $D^2 = \begin{pmatrix} -1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^2 & -1/2a^2 \\ -1/2a^2 & a^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/3 \\ 1/3 \end{pmatrix}$  soit

$$D = d/\sqrt{3} \quad D \approx 0,577d$$

**2 : Maille orthogonale ( A,B)**

$$(\vec{A}, \vec{B}) = (\vec{a}, \vec{b})(P) \quad (P) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

**Tenseur métrique :**  $(G') = (P)'(G)(P) \quad (G') = \begin{pmatrix} a^2 & 0 \\ 0 & 3a^2 \end{pmatrix}$

**Maille :**  $A = a \quad B = a\sqrt{3} \quad \Gamma = 90^\circ$

Det(P) = 2 : la maille contient deux nœuds en (0,0) et ( 1/2, 1/2) : maille **centrée**

**Motif :** une sphère en (0,0) . Nombre de sphères dans la maille :  $4/4 + 1/1 = 2$

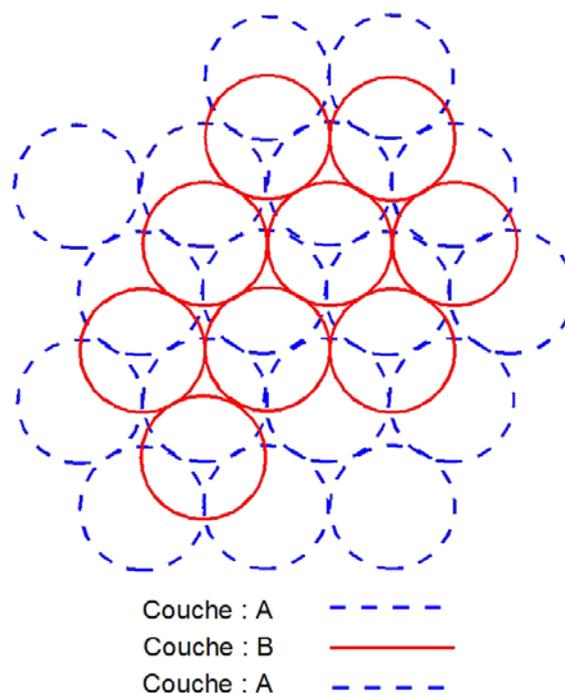
**Positions des "creux" situés dans la maille :**

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = (P)^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (P)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

4 "creux" situés en (X,Y) = (0,2/3) ; (0,1/3) ; (1/2,1/6) ; (1/2, 5/6)

**Exercice T3\_02 : Empilement compact .....A,B,A,B.....**

**1 : Maille primitive ( a,b,c) :**



**Figure T3\_02A. :** Empilement ... **ABAB** ....

Les atomes de la couche **A** sont représentés avec un trait **pointillé bleu**, ceux de la couche **B** avec un trait **continu rouge**

Chaque atome de la couche **A** a 12 atomes proches voisins situés :

- 6 dans la couche **A** aux sommets d'un hexagone de côté  $a = d$
- 3 dans la couche **B**, immédiatement **supérieure**, aux sommets d'un triangle équilatéral de côté  $d$ , avec un sommet orienté vers **bas** de la page.
- 3 dans la couche **B**, immédiatement **inférieure**, aux sommets d'un triangle équilatéral de côté  $d$ , avec un sommet orienté vers **bas** de la page.

Chaque atome de la couche **B** a 12 atomes proches voisins situés :

- 6 dans la couche **B** aux sommets d'un hexagone de côté  $a = d$
- 3 dans la couche **A**, immédiatement **supérieure**, aux sommets d'un triangle équilatéral de côté  $d$ , avec un sommet orientée vers **haut** de la page.
- 3 dans la couche **A**, immédiatement **inférieure**, aux sommets d'un triangle équilatéral de côté  $d$ , avec un sommet orienté vers **haut** de la page.

**Conclusion** : les atomes des couches **A** et **B** ont des environnement différents : leur centre n'occupe donc pas des positions analogues .

La maille primitive est **hexagonale** :

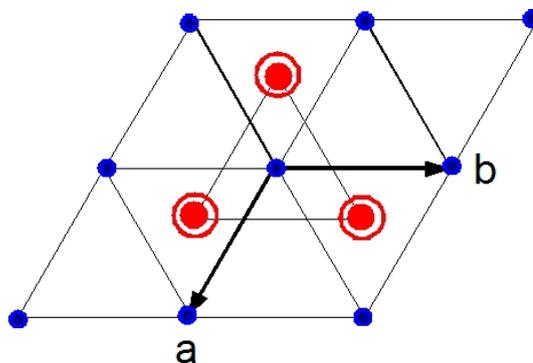
$$a = b = d \quad c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

$$c/a = 1,632$$

**Motif** : 2 atomes en  $(0,0,0)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2)$

**Tenseur métrique** : 
$$G = \begin{pmatrix} a^2 & -1/2a^2 & 0 \\ -1/2a^2 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{8}{3}a^2 \end{pmatrix}$$

**2 : Coordonnées des atomes rapportées à la maille primitive ( a,b,c ) , Fig. T3\_02B**



**Figure T3\_02B** : Position des atomes proches voisins d'un atome donné ( dans un modèle d'empilement de sphères dures ...**A B A B** ... )

**Couche A** : 6 atomes en  $\pm(100;010;110)$

**Couche B+** : 3 atomes en  $1/3 \ 2/3 \ 1/2; -2/3 \ -1/3 \ 1/2; 1/3 \ -1/3 \ 1/2$

**Couche B-** : 3 atomes en  $1/3 \ 2/3 \ -1/2; -2/3 \ -1/3 \ -1/2; 1/3 \ -1/3 \ -1/2$

Rappel : il s'agit de coordonnées parallèles

**3 - : Compacité :**

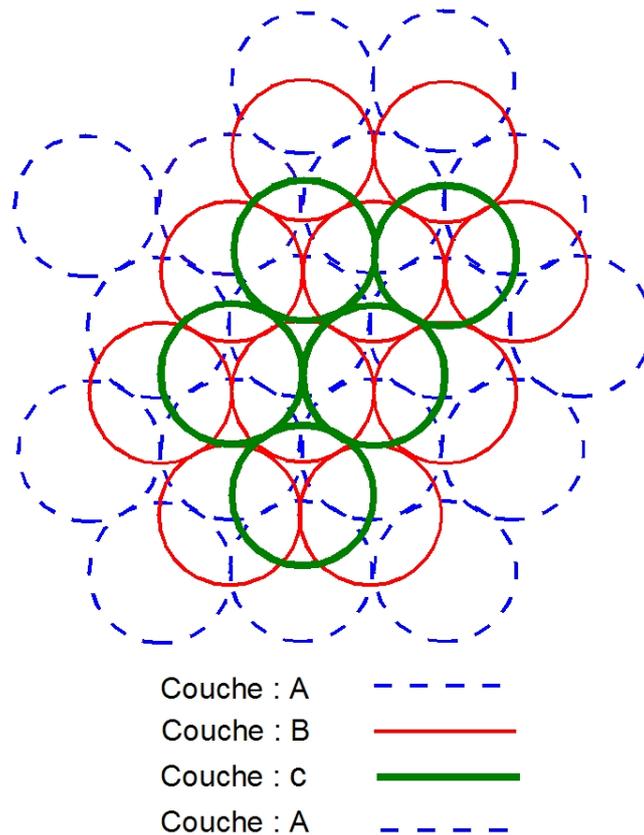
volume de la maille :  $a^3\sqrt{2}$ ,

2 atomes ayant chacun un volume égal à  $\pi \frac{a^3}{6}$

Compacité :  $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \quad C \approx 0,74$

**Exercice T3\_03 : Empilement compact .....A,B,C,A,B,C,A.....**

**1 : Maille primitive ( a,b,c ) :**



**Figure T3\_03A** : Empilement ... **A B C A B C**....

Les atomes de la couche **A** sont représentés avec un trait **pointillé bleu**, ceux de la couche **B** avec un trait fin **continu rouge**, ceux de la couche **C** avec un trait épais **continu vert**

Chaque atome de la couche **A** (ou **B** ou **C**) a 12 proches voisins situés :

- 6 dans le plan dense auquel l'atome considéré appartient, disposés au sommet d'un hexagone de côté  $d$
- 3 dans la couche immédiatement **supérieure**, disposés aux sommets d'un triangle équilatéral de côté  $d$ . (un sommet orienté vers **bas** de la page)
- 3 dans la couche immédiatement **inférieure**, disposés aux sommets d'un triangle équilatéral de côté  $d$ , mais tourné de  $180^\circ$  par rapport au précédent. (un sommet orienté vers **haut** de la page)

On peut vérifier, **Fig.T3\_03A**, que cette disposition des atomes est identique quel que soit l'atome de départ :

**Conclusion** : toutes les positions occupées par les centres des atomes sont des positions analogues .

Les vecteurs de translation les plus courts joignent donc le centre d'un atome quelconque de la couche **A** ( par exemple ), **Fig.T3\_03B**, au centre de ses proches voisins dans les couches **B** ou **C**. La maille construite sur ces 3 vecteurs de translation est **rhomboédrique** d'angle égal à  $60^\circ$  :

$$a = b = c = d \quad \alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$$

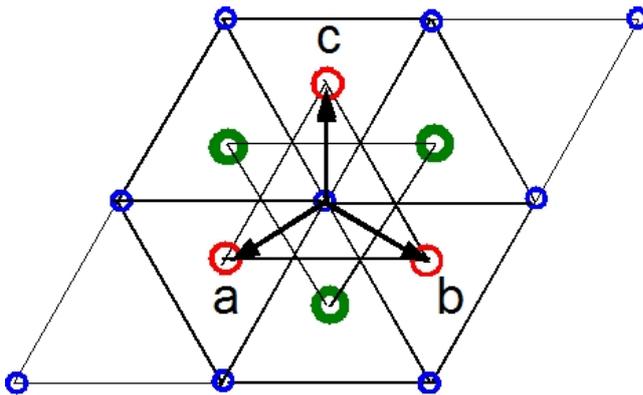


Figure **T3\_03B** : Position des atomes proches voisins d'un atome donné ( dans un modèle d'empilement de sphères dures ...**A B C A B C**... )

Les atomes du plan de base **A** sont représentés en **bleu**, les 3 de la couche supérieure (**B**) avec un cercle fin **rouge**, les 3 de la couche inférieure (**C**) avec un cercle épais **vert**

**Motif** : 1 atome en (0,0,0)

**Tenseur métrique** :  $G = \begin{pmatrix} a^2 & 1/2a^2 & 1/2a^2 \\ 1/2a^2 & a^2 & 1/2a^2 \\ 1/2a^2 & 1/2a^2 & a^2 \end{pmatrix}$

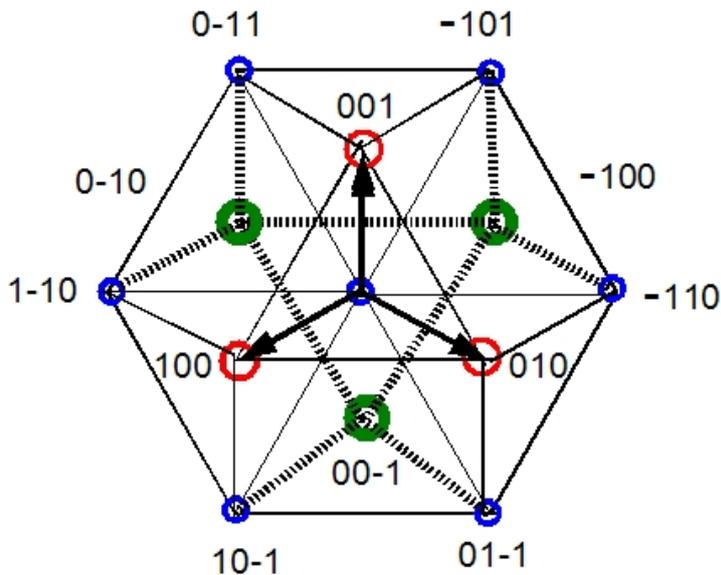
**2 : Compacité** :

volume de la maille :  $V^2 = \det(G) \quad V = a^3 / \sqrt{2}$

1 atome ayant chacun un volume égal à  $\pi \frac{a^3}{6}$

$$\text{Compacité} : C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \quad C \approx 0,74$$

**3 : Coordonnées des atomes de l'aggrégat rapportées à la maille rhomboédrique (a,b,c) , Fig. T3\_03C**



**Figure T3\_03C** : Aggrégat de 12 atomes formés par les proches voisins d'un atome quelconque.

Les 3 atomes du plan supérieur sont en **rouge** ( cercles fins ) .

Les 6 atomes du plan de base sont en **bleu**

Les 3 atomes du plan inférieur sont en **vert** ( cercles épais )

Pour déterminer les coordonnées des atomes du plan de base , on prend un vecteur de base et on lui ajoute l'opposé d'un des 2 autres vecteurs de base :

Exemple :  $010 + (-(100)) = -110$  etc ....

Remarque : l'origine est centre de symétrie

**3 : Faces "triangle équilatéral " de coté a :**

Sommets du triangle : 00-1 ; 10-1 ; 01-1 ; barycentre :  $1/3 \ 1/3 \ -1$  ; rangée : [ 1 1 -3 ]

-100 ; -110 ; -10 1 ; barycentre :  $-1 \ 1/3 \ 1/3$  ; rangée : [ -3 1 1 ]

0-10 ; 0-11 ; 1-10 ; barycentre :  $1/3 \ -1 \ 1/3$  ; rangée : [ 1 -3 1 ]

1 0 0 ; 01 0 ; 010 ; barycentre :  $1/3 \ 1/3 \ 1/3$  ; rangée : [ 1 1 1 ]

L'angle  $\varphi$  que font les 3 autres rangées avec la rangée [ 1 1 1 ], parallèle à la direction

d'empilement , est donnée par l'expression :  $\cos \varphi = \frac{(\vec{r}_{11-3} | \vec{r}_{111})}{\|\vec{r}_{11-3}\| \|\vec{r}_{111}\|}$

$$(\vec{r}_{11-3} | \vec{r}_{111}) = (11-3)(G) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = -2a^2$$

$$\|\vec{r}_{111}\|^2 = (111)(G) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 6a^2 \quad \|\vec{r}_{11-3}\|^2 = (11-3)(G) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -3 \end{pmatrix} = 6a^2$$

$$\cos \varphi = -\frac{1}{3} \quad \varphi = 109,47^\circ$$

En poursuivant ce calcul, on trouverait que ces 4 rangées font entre elles un angle de  $109,47^\circ$  : on verra plus tard que leur présence implique la **symétrie cubique** .

**4 : Faces "carrée" de côté a :**

Coordonnées des sommets de la face "carrée" : 0 1 0 ; -1 1 0 ; -1 0 1 ; 0 0 1

Barycentre :  $-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  ; Rangée : [-1 1 1]

On obtient de même les rangées [ 1 1 -1] [ 1 -1 1]

Ces 3 rangées sont orthogonales entre elles , par exemple :

$$(\vec{r}_{-111} | \vec{r}_{11-1}) = (-111)(G) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 0$$

Changement de maille :  $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}) = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})(P)$        $(P) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$

$\det(P) = 4$  maille multiple contenant 4 noeuds

Tenseur métrique de la maille  $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$  :  $(G') = \begin{pmatrix} 2a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 2a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2a^2 \end{pmatrix}$

Maille **cubique** à **faces centrées** de paramètres :  $A = B = C = a\sqrt{2}$

**Exercice T3\_04 : Empilement "orthogonal" non compact**

**1 : Maille primitive ( a,b,c) :**

Chaque atome de cet empilement a 6 proches voisins à la distance d . Les 3 vecteurs de translation  $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$  les plus courts ont pour support les 3 directions orthogonales joignant le centre l'atome origine à ses 3 proches voisins , **Fig.T3\_04**.

La maille primitive est cubique simple, avec 1 atome par maille.

$$a = b = c = d \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**2 : Compacité :**  $C = \frac{\pi}{6} \quad C \approx 0,52$

Diamètre de la cavité centrale :  $D = d(\sqrt{3} - 1) \quad D = 0,732d$

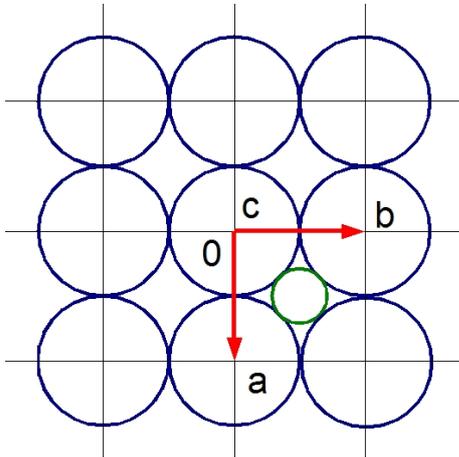


Figure T3\_04 : Empilement "orthogonal"

Cet empilement est chimiquement instable à cause de sa trop faible compacité.

### Exercice T3\_05 : Empilement "cubique non compact"

#### 1 : Environnement d'un atome quelconque : Figure T3\_05

On considère un atome quelconque dont le centre est pris pour origine, il a ;

- 8 premiers voisins à la distance  $d$  de l'origine, situés au sommet d'un cube de côté  $A$  tel que  $A\sqrt{3} = 2d$ . Le centre  $O$  de l'atome origine se trouve donc au centre d'un cube construit sur les centres de ces 8 premiers voisins.
- 6 seconds voisins situés sur 3 directions orthogonales se croisant à l'origine et distants de  $A$

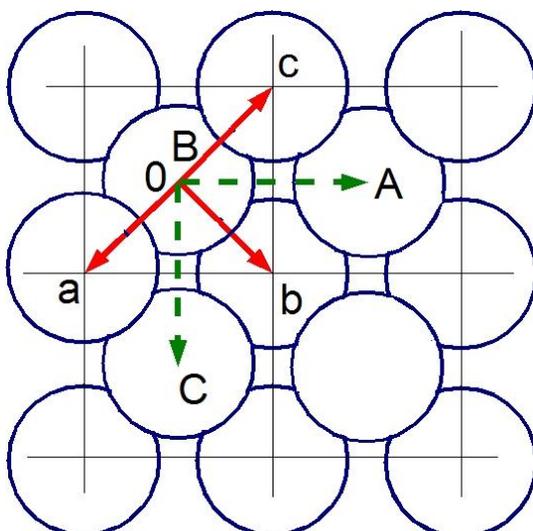


Figure T3\_05 : Empilement cubique non compact vu sur 3 niveaux  
 En **rouge** : vecteurs de base de la maille primitive  
 En **trait pointillé vert** : vecteurs de base de la maille multiple

**2 : Maille primitive ( a,b,c ) : Figure T3\_05**

Chaque atome de cet empilement a le même environnement : la maille primitive est bâtie sur les 3 vecteurs de translation  $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$ , non coplanaires, joignant l'origine aux centres de 3 atomes **proches** voisins, situés à la distance  $d$  et appartenant à des niveaux adjacents.

La maille primitive la plus simple est un **rhomboèdre** de côté  $d$  et d'angle  $\alpha$

$$a = b = c = d \quad \alpha = \beta = \gamma$$

$$\|\vec{r}_{111}\|^2 = (111)(G) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = d^2 \quad \text{soit} \quad 3d^2(1 + 2\cos\alpha) = d^2$$

$\cos\alpha = -1/3 \quad \alpha = 109,47^\circ$  c'est un rhomboèdre "aplati", dont la diagonale principale est égale aux arêtes.

Volume de la maille cf exercice T2\_14 :

$$V^2 = \det(G) = d^6(1 - \cos\alpha)^2(1 + 2\cos\alpha) \quad \text{soit} \quad V = \frac{4}{3\sqrt{3}}d^3$$

$$\text{Compacité} : C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \quad C \approx 0,68$$

**3 : Maille multiple (  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  ) : Figures T3\_05A et T3\_05B :**

Vecteurs joignant l'atome central, en O, à ses **seconds** voisins :

$$\vec{OA} = \vec{c} + \vec{b} \quad \vec{OB} = \vec{a} + \vec{c} \quad \vec{OC} = \vec{a} + \vec{b}$$

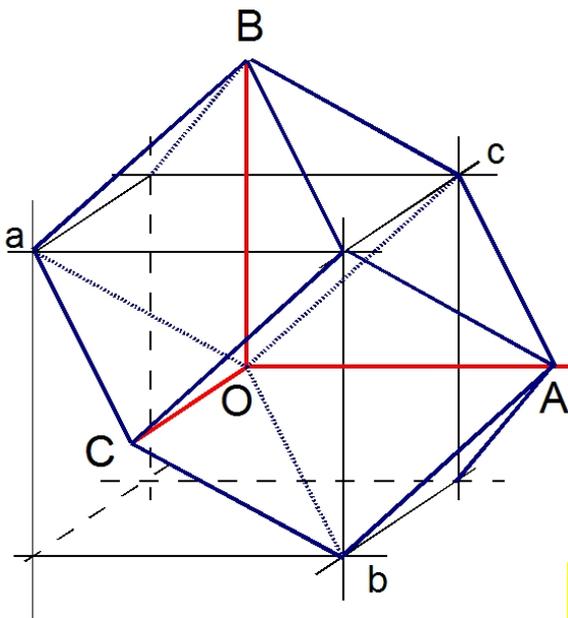


Figure T3\_05B :  $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$  vecteurs de base de la maille primitive,  $\vec{A} \vec{B} \vec{C}$  vecteurs de base de la maille multiple

$$(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}) = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})(P) \quad \text{avec} \quad (P) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Le tenseur métrique ( $G_m$ ) associé à la maille multiple est obtenu par transformation du tenseur métrique associé à la maille rhomboédrique primitive :

$$(G_m) = \begin{pmatrix} 4/3 a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 4/3 a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 4/3 a^2 \end{pmatrix} \quad \text{c'est le tenseur métrique d'une maille cubique de}$$

$$\text{paramètre } A = B = C = \frac{2a}{\sqrt{3}} \quad (a = d)$$

#### 4 : Réseau de Bravais :

$\det(P) = 2$  la maille multiple contient 2 nœuds .

$$(HKL) = (hkl)(P) \quad H+K+L = 2(h+k+l) :$$

les indices  $h k l$  étant des entiers, la somme  $H+K+L$  est toujours paire .

Le réseau est **cubique corps centré**.

### Exercice T3\_06 : Cavités TETRAEDRIQUES et OCTAEDRIQUES dans les structures compactes ..... A B C A B C .... Application aux composés de formule $RX$ et $RX_2$

#### 1 - : Nouvelle maille :

$$(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}) = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})(P) \quad (P) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \det(P) = 4$$

$$\text{tenseur métrique : } (G') = (P')(G)(P) = \begin{pmatrix} 2a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 2a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2a^2 \end{pmatrix}$$

maille cubique de paramètres :  $A = B = C = a\sqrt{2}$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  contenant 4 nœuds.

#### 2 - : Réseau de Bravais : **Figure T3\_06A**

$$(P^{-1}) = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} (1,0,0)_{Rh} &\Rightarrow (1/2, 0, 1/2)_{Cub} \\ (0,1,0)_{Rh} &\Rightarrow (1/2, 1/2, 0)_{Cub} \\ (0,0,1)_{Rh} &\Rightarrow (0, 1/2, 1/2)_{Cub} \end{aligned}$$

Réseau de Bravais à faces centrées : coordonnées des positions analogues (nœuds) :

$$(0,0,0; \quad 0,1/2,1/2; \quad 1/2,0,1/2; \quad 1/2,1/2,0)$$

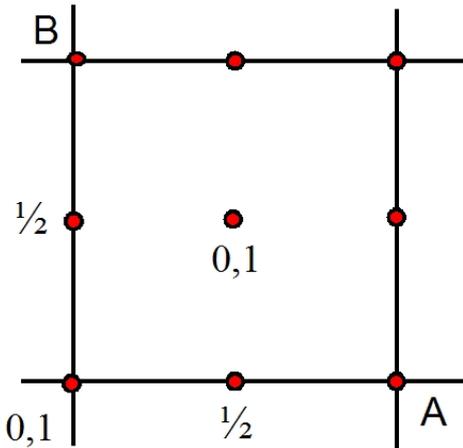


Figure **T3\_06A** : Position des **nœuds** de la maille à faces centrées en projection cotée sur le plan (A,B) de la maille.

**3 - : Cavités tétraédriques et octaédriques :**

Les coordonnées des sites sont obtenues en déterminant l'isobarycentre des points situés aux sommets du polyèdre considéré.

o **maille primitive** **Figure T3\_06 :**

2 sites tétraédriques :

$$1/4(000 + 100 + 010 + 001) = 1/4 \ 1/4 \ 1/4$$

$$1/4(110 + 101 + 011 + 111) = 3/4 \ 3/4 \ 3/4$$

1 site octaédrique :

$$1/6(100 + 001 + 010 + 110 + 101 + 011) = 1/2 \ 1/2 \ 1/2$$

o **maille multiple** **Figure T3\_06 :**

La maille multiple contient **4** rhomboèdres primitifs ayant pour axes principaux les 4 diagonales du cube et donc :

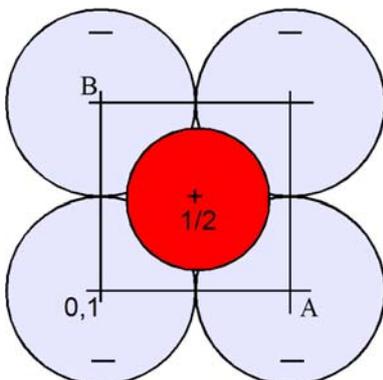
$$4 \times 2 = 8 \text{ sites tétraédriques}$$

$$1/4, 1/4, 1/4; \ 3/4, 3/4, 3/4 \ + \ (0,0,0; \ 0,1/2,1/2; \ 1/2,0,1/2; \ 1/2,1/2,0)$$

$$4 \times 1 = 4 \text{ sites octaédriques}$$

$$1/2, 1/2, 1/2 \ + \ (0,0,0; \ 0,1/2,1/2; \ 1/2,0,1/2; \ 1/2,1/2,0)$$

**4 - : Coordinence 8 :**



**Figure T3\_06B** : Projection sur le plan (A,B) de l'arrangement des ions en coordinence 8

Le **cation** est au centre du cube que forment les anions

En supposant que les anions sont au contact sur les arêtes du cube, **Fig. T3\_06B**, le paramètre de la maille cubique simple est égal à  $2r(-)$  ; le rayon de la cavité occupée par le cation est donné par :

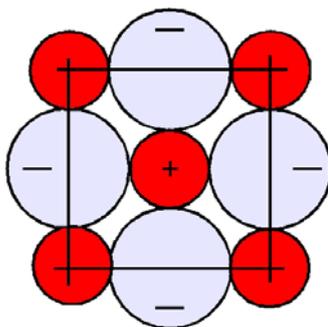
$$2r(+) = 2r(-)\sqrt{3} - 2r(-) \quad \text{soit} \quad r(+) = 0,73r(-)$$

C'est la valeur **minimale** du rapport des ioniques  $\frac{r(+)}{r(-)}$  pour que cette structure se réalise

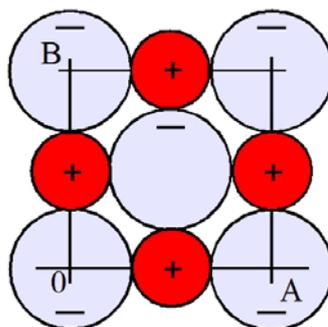
En résumé, si  $\frac{r(+)}{r(-)} \geq 0,73$

- chaque ion est au centre du cube que forment les 8 ions de signe opposé
- la maille est cubique simple
- le motif est composé d'un anion en 0,0,0 et d'un cation en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ( ou inversement )

**5 - : Coordination 6 :**



Cote  $\frac{1}{2}$



Cote 0

**Figure T3\_06C** : Empilement cubique compact des anions. **Cations** occupant les sites octaédriques

En supposant les anions au **contact** sur les diagonales des faces du cube, le paramètre de la maille cubique à faces centrées est égal à  $\frac{4r(-)}{\sqrt{2}}$  :

Le rayon de la cavité occupée par le cation est donné par :

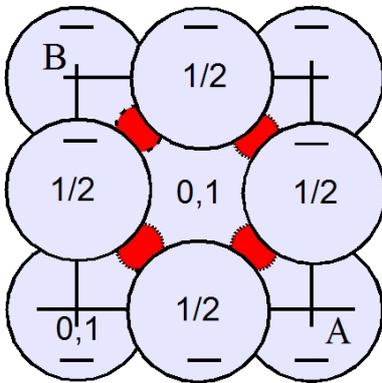
$$2r(+) = \frac{4r(-)}{\sqrt{2}} - 2r(-) \quad \text{soit} \quad r(+) = 0,41r(-)$$

C'est la valeur **minimale** du rapport  $\frac{r(+)}{r(-)}$  pour que cette structure se réalise

En résumé , si  $0,41 \leq \frac{r(+)}{r(-)} \leq 0,73$  :

- o la maille est cubique à faces centrées
- o le motif est composé d'un anion en 0,0,0 et d'un cation en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ( ou inversement )
- o les anions occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les cations les milieux des arêtes et le centre de la maille élémentaire, ou inversement.

**6 - : Coordinnce 4 :**



**Figure T3\_06D** : Projection sur le plan (A,B) de l'arrangement des ions en coordinnce 4  
Chaque **cation** est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des anions

Considérons par exemple le tétraèdre ,dont les sommets se trouvent en :

$$\{ 0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2} \}$$

On suppose que les anions situés aux sommets du tétraèdre sont au **contact** .

Le centre de la cavité occupée par le cation se trouve en  $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$  :  $r(+)$  est son rayon

Soit  $d$  la distance entre l'origine et le barycentre :  $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = r(-) + r(+)$

$a$  étant le paramètre de la maille cubique, les anions formant un empilement cubique compact :

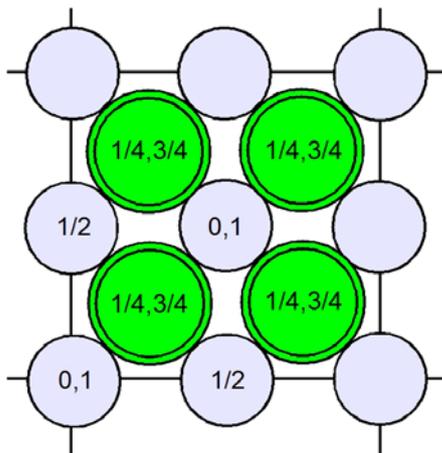
$$a\sqrt{2} = 4r(-) \text{ et par suite : } r(+)= r(-)(\sqrt{3}/2 - 1) \text{ soit } r(+)\cong 0,22r(-)$$

C'est la valeur **minimale** du rapport  $\frac{r(+)}{r(-)}$  pour que cette structure se réalise.

En résumé , si  $0,22 \leq \frac{r(+)}{r(-)} \leq 0,41$  :

- o le réseau est cubique à faces centrées
- o le motif est composé d'un anion en 0,0,0 et d'un cation en  $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$  , ou inversement
- o les anions occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les cations la **moitié** des cavités tétraédriques disponibles, ou inversement.

**7 - : Structure  $RX_2$  type fluorine (  $CaF_2$  ) :**



**Figure T3\_06E** : Projection coté sur une face de la maille cubique de la structure  $RX_2$  .

ions  $X(-)$  en **vert**, ions  $R(++)$  en **gris clair**.

Chaque atome de **Calcium**,  $Ca(++)$ , en gris clair, est au centre d'un **cube** ayant ses 8 sommets occupés par un atome de Fluor : coordination 8 .

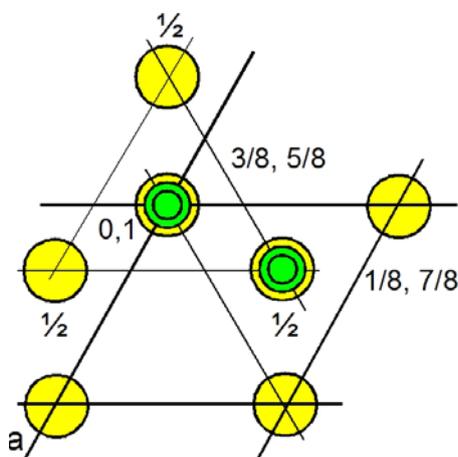
Chaque atome de **Fluor**  $F(-)$  , en vert, est au centre d'un **tétraèdre** formé par les atomes de Calcium : coordination 4 .

En résumé

- le réseau est cubique à faces centrées ( structure compacte)
- le motif est composé d' un cation en  $0,0,0$  et de 2 anions situées en  $+(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$  et  $-(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$
- 4 groupements  $RX_2$  par maille.
- les anions occupent la **totalité** des cavités tétraédriques disponibles c'est-à-dire 8 par maille.

**Exercice T3\_07 : Cavités TETRAEDRIQUES dans les structures compactes ...ABAB .... Application aux composés de formule  $RX$**

**1 - :** Coordonnées des sites **tétraédriques** situés dans la maille (a,b,c) :



**Figure T3\_07A** : Atomes en jaune.  
Sites tétraédriques en vert

Détermination de l'isobarycentre des positions des 4 sommets des tétraèdres :

$$\begin{aligned} & 1/4\{(0,0,0) + (1/3, 2/3, 1/2) + (-2/3, -1/3, 1/2) + (1/3, -1/3, 1/2)\} \\ & = (0, 0, 3/8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1/4\{(0,0,1) + (1/3, 2/3, 1/2) + (-2/3, -1/3, 1/2) + (1/3, -1/3, 1/2)\} \\ & = (0, 0, 5/8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1/4\{(0,0,0) + (0,1,0) + (1,1,0) + (1/3, 2/3, 1/2)\} \\ & = (1/3, 2/3, 1/8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1/4\{(0,0,0) + (0,1,1) + (1,1,1) + (1/3, 2/3, 1/2)\} \\ & = (1/3, 2/3, 7/8) \end{aligned}$$

**2 -** : Valeur idéale de  $c/a$  :

Pour des raisons de symétrie, les 3 arêtes du tétraèdre issues de l'origine sont égales. Il suffit de vérifier que l'une d'entre elles est égale au paramètre  $a$  de la maille .

$$d^2(\text{Zn}, \text{Zn}) = (1/3, 2/3, 1/2)(G) \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} = 1/3a^2 + c^2/4$$

L'empilement est idéalement compact si :  $d^2(\text{Zn}, \text{Zn}) = 1/3a^2 + c^2/4 = a^2$  soit  $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$

**3 -** : Valeur idéale de  $u$  :

L'atome de Soufre se trouve au centre des tétraèdres  $\text{ZnS}_4$  si les distances Zn - S sont toutes égales :

- Soufre situé en  $(0,0,u)$  et de Zinc en  $(0,0,0)$  :  $(\text{Zn} - \text{S}) : 0,0,u$
- Soufre situé en  $(0,0,u)$  et de Zinc en  $(1/3, 2/3, 1/2)$  :  $(\text{Zn} - \text{S}) : 1/3, 2/3, 1/2 - u$

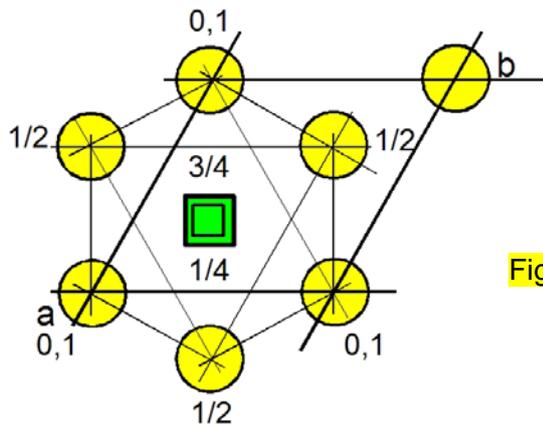
L'empilement des Zinc étant par ailleurs compact :

$$d^2(\text{Zn}, \text{S}) = 1/3a^2 + c^2(1/2 - u)^2 = c^2u^2 \quad \text{soit} \quad u = \frac{3}{8}$$

### Exercice T3\_08 : Cavités OCTAEDRIQUES dans les structures compactes ...ABAB ... Application aux composés de formule $\text{RX}_2$

**1 -** : Coordonnées des sites **octaédriques** situés dans la maille  $(a,b,c)$  :

La cavité octaédrique est au centre d'un polyèdre ayant 6 sommets, **Figure T3\_07B** . Comme le tétraèdre , celui-ci – peut être déformé .



**Figure T3\_08A** : Atomes ... ABAB... : cercles jaunes.  
Sites octaédriques : carrés verts

Détermination de la position des cavités octaédriques :

$$\frac{1}{6}\{(0,0,0) + (1/3, 2/3, 1/2) + (1/3, -1/3, 1/2) + (1,0,0) + (1,1,0) + (4/3, 2/3, 1/2)\}$$

$$= (2/3, 1/3, 1/4)$$

$$\frac{1}{6}\{(0,0,1) + (1/3, 2/3, 1/2) + (1/3, -1/3, 1/2) + (1,0,1) + (1,1,1) + (4/3, 2/3, 1/2)\}$$

$$= (2/3, 1/3, 3/4)$$

**2 -** : Changement d'origine :

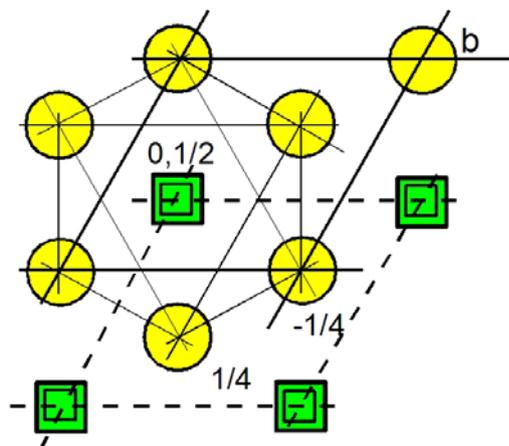
L'origine de la nouvelle maille est prise sur le site octaédrique de coordonnées  $2/3, 1/3, 1/4$ , dans la maille d'origine , **Fig. T3\_08A** . Les nouvelles coordonnées sont, **Fig T3\_08B** :

$$2/3, 1/3, 1/4 \Rightarrow 0, 0, 0$$

$$4/3, 2/3, 1/2 \Rightarrow 2/3, 1/3, 1/4$$

$$1, 1, 0 \Rightarrow 1/3, 2/3, -1/4$$

$$2/3, 1/3, 3/4 \Rightarrow 0, 0, 1/2$$



**FigureT3\_08B** : maille ayant son origine prise sur un site octaédrique

Les atomes X ( en jaune) pris isolément forment un empilement hexagonal compact , un site octaédrique sur 2 est occupé par les atomes R ( en vert) .

**3 -** : Distances inter atomiques :

o Distance X – X :  $(1/3, 2/3, u) - (2/3, 1/3, -u) = (-1/3, 1/3, 2u)$

$$d(X - X) = a \sqrt{\frac{1}{3} + 4 \frac{c^2}{a^2} u^2}$$

o Distance R – X :  $(1/3, 2/3, u) - (0, 0, 0) = (1/3, 2/3, u)$       $d(R - X) = a \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{c^2}{a^2} u^2}$

Si  $u = 1/4$  et  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  alors :  $d(X - X) = a$  ;  $d(R - X) = \frac{a\sqrt{2}}{2} \cong 0,707a$

Le fait que les liaisons R – X sont nettement plus courtes que les liaisons X - X , favorise une structure en **couches** parallèles au plan (a,b)

**4 -** : Exemple de **Pb I<sub>2</sub>** :

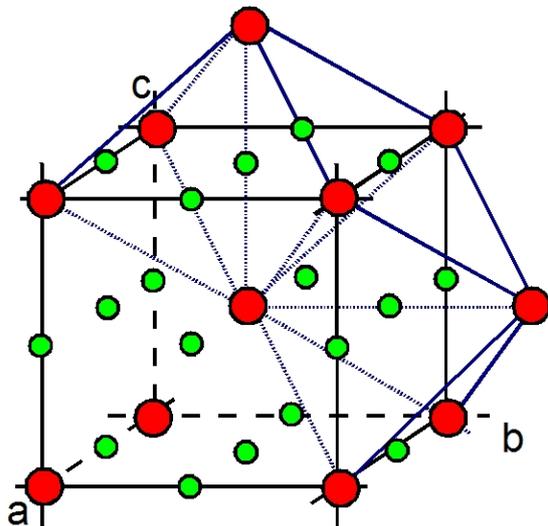
$$\frac{c}{a} = 1,531$$

$$d(X - X) \cong 0,996a \cong 0,453, nm$$

$$d(R - X) \cong 0,706a \cong 0,321, nm$$

**Exercice T3\_09 : Cavités TETRAEDRIQUES et OCTAEDRIQUES dans les structures " cubiques non compactes " Application aux composés supraconducteurs de formule A<sub>3</sub>B.**

**1 -** : Coordonnées des sites **octaédriques** , Fig.T3\_09A :



**Figure T3\_09A :** Sites **octaédriques** dans une structure cubique corps centré.

Représentation des octaèdres sur les faces parallèles aux plans (1 0 0) et (0 0 1)

Les sites **octaédriques** se trouvent au **milieu** des .....

Leur nombre est de :

$$faces : \frac{6 \times 1}{2} = 3 ; arêtes : \frac{12 \times 1}{4} = 3 \text{ soit } \mathbf{6} \text{ au total}$$

- o Exemple : face (100)

$$1/6\{(0,0,0) + (1,0,0) + (0,1,0) + (1,1,0) + (1/2,1/2,1/2) + (1/2,1/2,-1/2)\} = 1/2, 1/2, 0$$

- o Exemple : arête <100 >

$$1/6\{(0,0,0) + (1,0,0) + (1/2,1/2,1/2) + (1/2,-1/2,1/2) + (1/2,1/2,-1/2) + (1/2,-1/2,-1/2)\} = 1/2, 0, 0$$

**2 - :** Coordonnées des sites **tétraédriques** , Fig.T3\_09B :

Il y a **4** sites tétraédriques sur chaque face de la maille

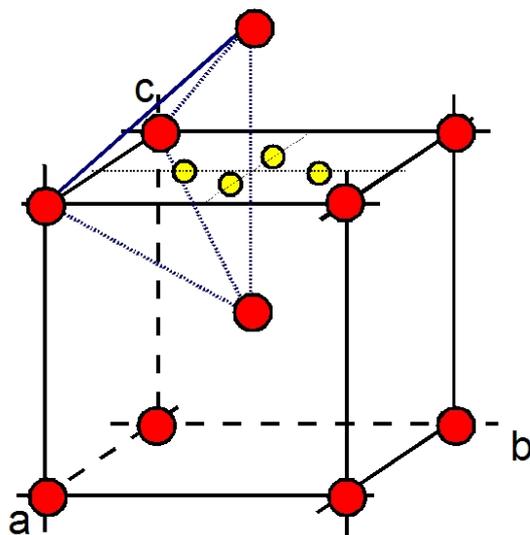


Figure T3\_09B : Sites tétraédriques sur la face parallèle aux plans (1 0 0)

- o Exemple : face parallèle aux plans (1 0 0)

$$1/4\{(0,0,0) + (1,0,0) + (1/2,1/2,1/2) + (1/2,1/2,-1/2)\} = 1/2, 1/4, 0$$

4 sites de coordonnées :

$$1/2, 1/4, 0; \quad 1/4, 1/2, 0; \quad 1/2, 3/4, 0; \quad 1/2, 1/4, 0; \quad 3/4, 1/2, 0$$

Nombre total de sites tétraédriques dans la maille :  $\frac{6 \times 4}{2} = 12$

**3 - :** Supraconducteurs de formule **A<sub>3</sub>B** , structure  $\beta W$  :

Les atomes A et B occupent les positions dans la maille cubique ( a,b,c ) , Fig.T3\_09C :

$$\mathbf{A} : + - ( \frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{2} ; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} \ 0 ; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} ) \quad \mathbf{B} : 0 \ 0 \ 0 ; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

Le réseau est **primitif**, la translation ( **1/2, 1/2, 1/2** ) ne s'applique pas aux positions occupées par les **A**

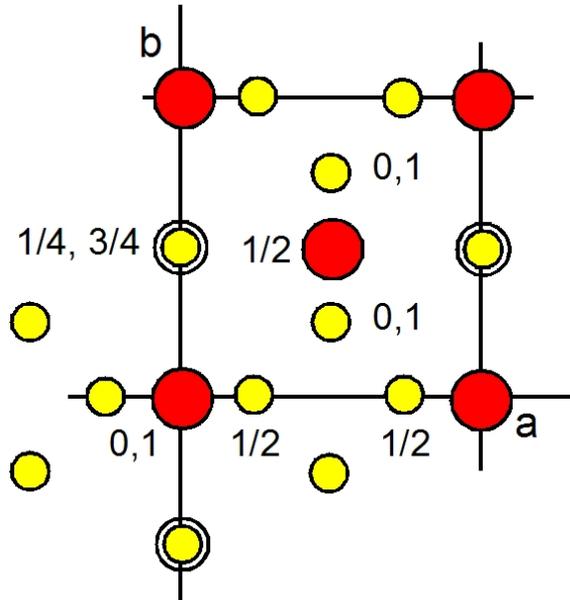
- o Entourage des atomes B (en rouge) :

On prend l'atome B situé en ( 0,0,0 ) , il a :

8 atomes **B** situés à  $\frac{a\sqrt{3}}{2} \approx 0,866 a$

6 autres atomes **B** à la distance  $a$

12 atomes **A**, comme  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$  ;  $0 -1/2, 3/4$  ou  $\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0$ , à la distance  $a \frac{\sqrt{5}}{4} \approx 0,559a$



**Figure T3\_09C** : Projection de la structure  $\beta W$  sur le plan (a,b) de la maille

o Entourage des atomes A (en jaune) :

On prend l'atome A situé en  $1/4, 0, 1/2$  comme origine, il a :

2 atomes A à la distance  $a/2$

8 atomes A, par exemple  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$  ou  $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0$ , à la distance :  $\frac{a\sqrt{6}}{4} \approx 0,612a$

4 atomes **B**, par exemple  $0,0,0$  ou  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$ , à la distance :  $a \frac{\sqrt{5}}{4} \approx 0,559a$

**3 -** : Supraconducteurs :

La distance entre 2 atomes de Vanadium appartenant à la même chaîne est égale à  $a/2$ , soit  $0,236 \text{ nm}$ , pour  $\mathbf{V}_3\mathbf{Si}$ ,

La distance  $\mathbf{V-V}$  est égale à :  $\frac{a\sqrt{3}}{2} \approx 0,262 \text{ nm}$  dans le Vanadium pur

On trouve pour  $\mathbf{Nb}_3\mathbf{Sn}$ , : Nb – Nb =  $0,264 \text{ nm}$  contre  $0,286 \text{ nm}$  pour le Nobium pur

**Remarque** : le rapprochement des atomes A dans les chaînes linéaires typiques des composés  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}$  pourrait expliquer l'apparition de la supraconductivité à des températures relativement élevées :  $18^\circ\text{K}$  pour  $\mathbf{Nb}_3\mathbf{Sn}$ ,