

THEME 3 : Enoncés des exercices

Création : juin 2003

Dernière modification :

OBJECTIFS :

Empilements de sphères dures

Description rapportée aux mailles primitives et aux mailles conventionnelles

Exemples typiques

LISTE des EXERCICES

T3_00 : Introduction

T3_01 : Plan compact de SPHERES DURES.

T3_02 : Empilement compactA, B, A, B,.....

T3_03 : Empilement compactA, B, C, A, B, C

T3_04 : Empilement "orthogonal" non compact

T3_05 : Empilement " cubique " non compact'

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

T3_07 : Cavités TETRAEDRIQUES dans les structures compactes ... A, B, A, B Application aux composés de formule RX

T3_08 : Cavités OCTAEDRIQUES dans les structures compactes A, B, A, B Application aux composés de formule RX_2

T3_09 : Cavités TETRAEDRIQUES et OCTAEDRIQUES dans les structures " cubiques non compactes " Application aux composés supraconducteurs de formule A_3B .

T3_00 : Introduction :

On considère des sphères dures de même diamètre d .

Dans un empilement de sphères à 3 dimensions, chaque sphère a au moins **quatre** sphères proches voisines et les **quatre** contacts ne se trouvent pas dans le même hémisphère. On montre que le nombre maximal de sphères pouvant être au contact avec une sphère donnée est de **12**. Il y a une infinité de façons de mettre **12** sphères en contact avec une autre.

Pour décrire les structures cristallines dérivées des empilements on assimile les atomes à des **sphères dures** de **même** diamètre, repérées par la position de leur centre.

Dans un même plan appelé plan **compact** (ou **dense**), on peut mettre au maximum 6 sphères en contact autour d'une sphère donnée. Afin de donner la compacité maximale à l'ensemble qu'on forme en ajoutant des sphères dans le plan, il faut les encastrer dans les interstices de l'ensemble initial. Et ainsi de suite ...

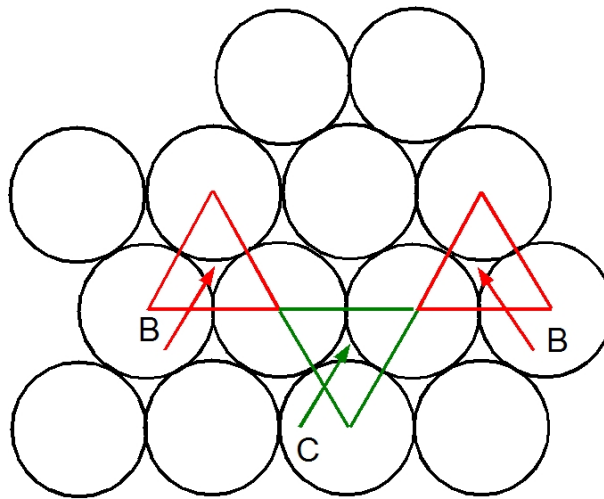


Figure T3_01 : Assemblage compact de sphères placées sur un plan

Dans cette construction, chaque sphère est tangente à 6 voisines, et les centres de 3 sphères contiguës forment un triangle équilatéral de côté d , **Fig. T3_01**

Sur les 6 interstices entourant une sphère donnée, 3 sont du type **B**, lorsque un sommet du triangle équilatéral est tourné vers le haut (de la page), 3 sont du type **C**, lorsqu'il est tourné vers le bas (de la page), **Fig. T3_01**

Afin de réaliser un modèle de structure cristalline, on empile les plans denses les uns sur les autres, en mettant les sphères dans les interstices du plan précédent. On peut ainsi obtenir une structure **périodique**, le long de la direction d'empilement.

On notera que les sites **B** et **C** ne peuvent pas être simultanément occupés, puisque la distance entre **B** et **C** est inférieure à d .

- Première couche : on part d'un plan compact de sphères, c'est la couche **A**
- Deuxième couche : on occupe les interstices **B** de la couche **A** :**A B**
- Troisième couche : après la couche **B**, il y a 2 possibilités : **A** ou **C**

- soit on refait une couche identique à la couche **A** de départ, la séquence d'empilement est alors ... **A, B, A, B, A,**, et la structure est **HEXAGONALE COMPACTE**
- soit on place les sphères à l'aplomb des sites **C** de la couche **A** de départ, alors on obtient la séquence **A, B, C**
- Quatrième couche : après la couche **C**, il y a encore 2 possibilités **A** ou **B**
 - soit on refait une couche identique à la couche **A** de départ, la séquence d'empilement est alors ... **A, B, C, A, B, C, A** et la structure est **CUBIQUE COMPACTE**
 - soit on refait une couche identique à la couche **B**, alors **A, B, C, B**
- Cinquième couche : après la couche **B**, il y a encore deux possibilités qui conduisent à des fautes d'empilement comme :
 - ... **A, B, C, B, C, A** ou ... **A, B, C, B, A, C**, ...

EXERCICE T3_01 : PLAN COMPACT de SPHERES DURES:

1 - : Trouver le nombre de sphères en contact autour d'une sphère donnée. Caractériser la **maille primitive** à 2 dimensions (tenseur métrique). Déterminer la position des 2 types de " creux " entre sphères.Calculer la distance entre ces "creux".

2 - : Trouver la **maille orthogonale** la plus petite. Indiquer la position des "creux " dans cette nouvelle maille.

EXERCICE T3_02 : EMPILEMENT COMPACTA,B,A,B,....

1- : Vérifier que tous les atomes ont des environnements identiques dans les plans denses et comparer ces environnements dans les plans différents. En déduire la **maille primitive** construite sur les 3 translations $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$ les plus courtes et non coplanaires, correspondant au **tenseur métrique** le plus **simple**. (caractérisé avec le minimum de données indépendantes). Calculer le rapport c/a et écrire ce tenseur métrique.

2 - : Indiquer les coordonnées, rapportées à la base de réseau (a,b,c), des centres des 12 atomes entourant l'atome pris comme "origine "de la maille. Indiquer le motif.

3 - : Calculer la compacité (rapport entre le volume occupé par les atomes dans la maille et le volume offert par cette maille)

Quelques exemples :

c/a

| | |
|-----------------|-------|
| Be (Béryllium) | 1,567 |
| Mg (Magnésium) | 1,623 |
| Ti (Titane) | 1,588 |
| Zn (Zinc) | 1,856 |
| Zr (Zirconium) | 1,592 |

EXERCICE T3_03 : EMPILEMENT COMPACTA,B,C,A,B,C,....

1 – : Vérifier que tous les atomes ont des environnements identiques dans les plans denses et comparer ces environnements dans les plans différents. En déduire la maille primitive (basée sur les 3 translations les plus courtes non coplanaires et correspondant au tenseur

métrique le plus simple (caractérisé avec le minimum de données indépendantes). Ecrire le tenseur métrique. Indiquer le motif.

2 - : Calculer la compacité .

On considère un atome quelconque de la structure et ses 12 proches voisins. Cet ensemble forme un agrégat de 13 atomes. Le polyèdre (cuboctaèdre) obtenu en joignant les centres des 12 atomes comporte 8 triangles équilatéraux de cotés d et se trouvant de part et d'autre de l'origine (atome central) et 6 carrés de cotés d se trouvant également de part et d'autre de l'origine .

3 - : Indiquer les coordonnées rapportées à la base de réseau (a, b, c) , des centres des 12 atomes entourant l'atome pris comme "origine "de la maille.

4 - : Indiquer les indices du premier nœud se trouvant sur chacune des 4 droites joignant l'origine à l'isobarycentre des faces "triangle équilatéral " . Ces rangées sont parallèles à des axes A_3 . Calculer les angles entre ces rangées.

5 - : Indiquer les indices du premier nœud se trouvant sur chacune des 3 droites joignant l'origine à l'isobarycentre des faces "carré " . Ces rangées sont parallèles à des axes A_4 .

Calculer les angles entre ces rangées. En déduire une maille multiple mieux adaptée à la symétrie de cet édifice cristallin. Caractériser cette maille.

Quelques exemples : Ag (argent) Al (Aluminium) Au (Or) Cu (Cuivre)
Ni (Nickel) Pd (Palladium)

EXERCICE T3_04 : EMPILEMENT "orthogonal" non compact

Dans cet empilement, les points de contacts des sphères proches voisines autour d'une sphère donnée prise comme origine se trouvent sur trois directions orthogonales passant par le centre de la sphère.

1 - : Représenter les sphères en projection cotée et déterminer les 3 translations non coplanaires les plus courtes. Caractériser la **maille primitive** construite sur ces 3 translations.

2 - : Calculer la compacité de cet empilement et le diamètre de la cavité centrale

EXERCICE T3_05 : EMPILEMENT " cubique non compact "

*Cet empilement est obtenu en plaçant une sphère supplémentaire de même diamètre dans la **cavité** centrale de l'empilement "orthogonal". Les 8 sphères de cet empilement s'écartent pour laisser l'espace nécessaire, les contacts se faisant maintenant sur les **diagonales** du cube .*

1 - : Représenter les centres des sphères en projection cotée. Caractériser les premiers et les seconds voisins autour de n'importe quelle sphère (atome) pris comme origine (nombre et distance).

2 - : Trouver les trois translations non coplanaires les plus courtes et caractériser la **maille primitive**, la plus simple, bâtie sur ces 3 translations. Caractériser cette maille sachant que la diagonale principale (d'indices 1 1 1) est égale aux arêtes. Calculer la compacité.

3 - : Soient $\vec{A} \vec{B} \vec{C}$ les vecteurs joignant le centre de l'atome pris pour origine à ses seconds voisins.

Construire une nouvelle maille multiple ayant pour base de réseau $\vec{A} \vec{B} \vec{C}$. Ecrire la matrice de transformation de la maille. Calculer le tenseur métrique associé à la maille multiple et déterminer ses paramètres

4 - : Soient H K L les indices de Miller rapportées à la maille $\vec{A} \vec{B} \vec{C}$, vérifier que la somme H + K + L est toujours paire. En déduire le réseau de Bravais.

Quelques exemples : Cr Fe_α Mo Nb Ta V W

EXERCICE T3_06 : Cavités TETRAEDRIQUES et OCTAEDRIQUES dans les structures compactes A B C A B C Application aux composés de formule RX et RX₂ (complément de cours)

Le réseau primitif des structures compactes de type ... A B C ... est rhomboédrique de paramètres $a = b = c$ égal au diamètre des atomes et d'angle $\alpha = 60^\circ$, le motif comporte un seul atome placé en 0 0 0, cf. Exercice T3_03.

La symétrie de cette structure étant en fait cubique, on utilise une maille de description multiple construite sur les trois vecteurs $\vec{A} \vec{B} \vec{C}$, ayant pour composantes dans la base rhomboédrique, Fig. T3_06 :

$$\vec{A}:(11-1) \quad \vec{B}:(-111) \quad \vec{C}:(1-11)$$

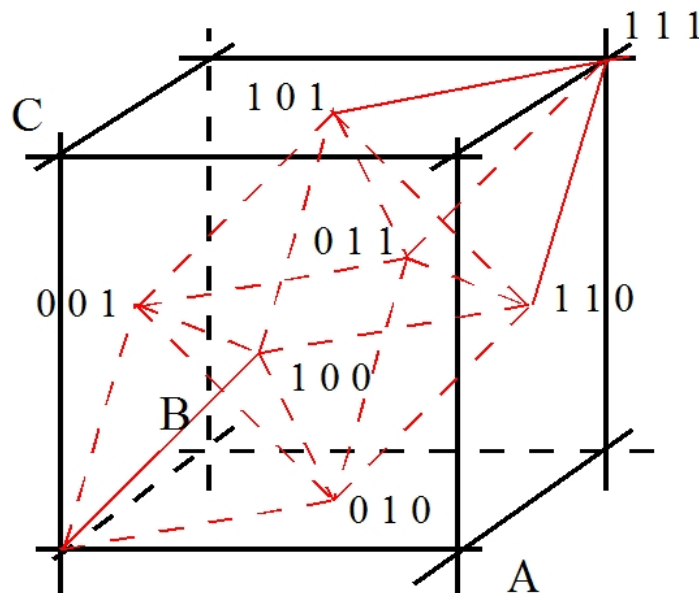


Figure T3_06 : Empilement ...A B C A B C ... Maille cubique conventionnelle.

1 - : Ecrire la matrice de changement de base. Indiquer le nombre de nœuds que contient cette nouvelle maille. Calculer son tenseur métrique et déterminer ses paramètres.

2 - : Déterminer les coordonnées des nœuds, représenter leur position en projection cotée sur le plan (A,B) . Indiquer le réseau de Bravais

Une cavité est appelée tétraédrique si l'atome qu'elle peut contenir est en contact avec 4 atomes , elle est appelée octaédrique si l'atome qu'elle peut contenir est en contact avec 6 atomes.

3 - : Déterminer les coordonnées des cavités tétraédriques et octaédriques relativement à la maille primitive (a, b, c) et à la maille multiple (A, B, C) . **Fig. T3_06** .

Complément de cours : Structure des cristaux ioniques de formule RX et RX_2

*R est le cation (+) et X l'anion (-) . On suppose les ions sphériques et la stabilité de la structure ionique assurée par le contact d'ions de signe opposé. Le nombre de coordination ou coordinence est le nombre de proches voisins , il est égal à **8** , **6** et **4** .*

*Lorsque les cations ont un rayon **supérieur** à celui des cavités de l'assemblage des anions ils les écartent légèrement selon les valeurs du rapport des rayons ioniques $r(+)/r(-)$, mais lorsque les cations ont un rayon **inférieur**, ils "ont du jeu" dans les cavités. Les anions tendent alors à adopter une nouvelle structure plus compacte.*

*On obtient les limites de stabilité en calculant le rayon de la cavité formée lorsque tous les ions sont au **contact**.*

4 - : Coordinence 8 : les anions X sont au sommet d'un cube au contact les uns des autres, ménageant au centre une cavité disponible pour un cation R de rayon r (+).

- Représenter cette structure en projection cotée sur le plan (A,B). Indiquer le motif
- Déterminer le rayon r (+) de la cavité en fonction du rayon r (-). On obtient ainsi la limite inférieure de stabilité de la coordinence 8.

Quelques exemples : CsI CsCl β CuZn

5- : Coordinence 6 : lorsque la limite de stabilité de la coordinence 8 est atteinte, les ions ont tendance à adopter une nouvelle structure plus compacte de coordinence 6 .

Les anions X forment ainsi un empilement cubique compact et les cations R occupent les sites octaédriques, (ou inversement). Chaque cation est donc entouré de 6 voisins de signe opposé disposés au sommet d'un **octaèdre** : c'est la structure type " **Na Cl** " (Chlorure de Sodium).

- Représenter les plans atomiques de cote $C = 0$ et $C = 1/2$, parallèles au plan (A,B). Indiquer le motif.
- Déterminer le rayon r (+) en fonction du rayon r (-) en supposant les octaèdres réguliers et les atomes au contact. On obtient aussi le rayon minimal des cations compatibles avec cette coordinence.

Quelques exemples : KCl MgO NaF

6- : Coordinence 4 : lorsque la limite de stabilité de la coordinence 6 est atteinte, le cristal ionique adopte une autre structure du type " **ZnS blende** " dans laquelle chaque ion se trouve au centre d'un **tétraèdre** dont les sommets sont occupés par les ions de signe

opposé. Cette structure peut être vue comme un empilement cubique compact de cations R avec la moitié des sites tétraédriques occupés par les anions (ou inversement) .

- Représenter cette structure en projection cotée sur le plan (A,B). Indiquer le motif
- Déterminer le rayon r (+) en fonction du rayon r (-), en supposant que les cations situés au sommet des tétraèdres sont au contact .

Quelques exemples : Ga As In As Zn Te

7 - : Structure RX_2 type fluorine (Ca F₂) : Les composés de formule RX_2 (où R (++)

et X(-)) ayant des liaisons principalement ioniques suivent en gros le classement établi pour les composés RX en fonction du rapport des rayons ioniques. A savoir : des rapports supérieurs à 0,73, compris entre 0,73 et 0,41, et inférieurs à 0,41 favorisent respectivement les coordinences 8,6,4 .

On se limitera à la structure fluorine pour laquelle le rapport des rayons ioniques atteint 0,8 Celle ci peut être vue comme un empilement cubique compact d'ions Calcium (Ca ⁺⁺) dans lequel **tous** les sites **tétraédriques** sont occupés par des ions Fluor (F⁻) .

- Représenter cette structure en projection cotée sur le plan (A,B) de la maille.
- Déterminer le nombre de coordination des ions F⁻ et Ca⁺⁺. Indiquer le motif.

Quelques exemples : Ba Cl₂ Ce O₂ U O₂

Remarque : ces modèles géométriques donnant les limites de stabilité des trois types de structure MX sont assez approximatifs dans la mesure où les liaisons entre atomes ne sont jamais purement ioniques.

Les électrons des couches externes présentent en effet une certaine tendance à se localiser dans les régions internucléaires et à rompre la symétrie sphérique des ions, sur laquelle sont basées les considérations géométriques.

Références : Van Meerssche J Feneau Dupont Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale.

EXERCICE T3_07 : Cavités TETRAEDRIQUES dans les structures compactes ... A B A B Application aux composés de formule RX (complément de cours)

La structure compacte AB AB ... est décrite dans une maille hexagonale, **Exercice T3_02** , les atomes occupent les positions :

$$0\ 0\ 0 ; 1/3\ 2/3\ 1/2$$

1- : Déterminer les coordonnées des sites **tétraédriques** situés dans la maille (a,b,c), Représenter les atomes et les sites en projection cotée sur le plan (a,b)

Application : composés de formule RX ayant la structure type **ZnS wurtzite**

Cette structure peut se décrire comme un empilement compact ...A B A B ... d'ions R (Zn) où les ions X (S) occupent la **moitié** des sites **tétraédriques** ou inversement.

Chaque ion R ou X possède donc un environnement tétraédrique en occupant les positions :

$$R : 0\ 0\ 0 ; 1/3\ 2/3\ 1/2 \quad X : 0\ 0\ u ; 1/3\ 2/3\ 1/2 + u$$

2 - : Placer les positions atomiques en projection cotée sur le plan (a,b). Représenter l'ion R un "petit cercle plein" et l'ion X par "gros cercle vide".

3 : Indiquer les valeurs que devraient avoir u et c/a pour que l'empilement soit idéalement compact et les tétraèdres réguliers.

| Quelques exemples : | u | c/a |
|---------------------|-------|-------|
| Be O | 0,378 | 1,623 |
| Al N | 0,385 | 1,60 |
| Zn O | 0,345 | 1,602 |
| Zn S | 0,375 | 1,635 |

EXERCICE T3_08 : Cavités OCTAEDRIQUES dans les structures compactes A B A B Application aux composés de formule RX_2 (complément de cours)

1 - : Déterminer la position des cavités **octaédriques** situées dans la maille (a,b,c), les atomes se trouvant en $0\ 0\ 0$; $1/3\ 2/3\ 1/2$.

Représenter les atomes et les sites en projection cotée sur le plan (a,b)

2 - : La description de la structure des composés RX_2 est rapportée à une maille hexagonale qui a son origine prise sur l'atome R situé en $2/3\ 1/3\ 1/4$.

Indiquer les nouvelles coordonnées des atomes et représenter leur position en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille.

Application : composés de formule $R X_2$ ayant la structure type $Cd I_2$ (iodure de Cadmium) Les ions occupent les positions suivantes dans la maille hexagonale :

$$R : 0\ 0\ 0 \quad X : 1/3\ 2/3\ u ; 2/3\ 1/3\ -u$$

3 - : Donner l'expression des distances $d(R-X)$.et $d(X-X)$ en fonction des paramètres a et u

4 - : Calculer ces distances dans le cas de **Pb I₂** :

$$a = b = 0,4557\ \text{nm} \quad c = 0,6979\ \text{nm} \quad u = 0,265$$

Remarque : ces composés ont une **structure lamellaire** composée de couches perpendiculaires à l'axe c suivant la séquence : $R X () X R X () X$ respectivement aux cotes $0\ 1/4\ 1/2\ 3/4\ 1$..., la couche de cote $1/2$ est vide.

| Quelques exemples : | u | c/a |
|---------------------|-------|-------|
| Ca I ₂ | 0,25 | 1,553 |
| Mg Br ₂ | 0,25 | 1,643 |
| Mg I ₂ | 0,25 | 1,662 |
| Pb I ₂ | 0,265 | 1,532 |

EXERCICE T3_09 : Cavités TETRAEDRIQUES et OCTAEDRIQUES dans les structures " cubiques non compactes " Application aux composés supraconducteurs de formule A_3B .

Le réseau primitif associé aux empilements cubiques non compact est rhomboédrique de paramètre $a = b = c$ égal au diamètre des atomes (assimilés à des sphères dures) et d'angle α ($\cos\alpha = -1/3$) cf exercice **T3_05**.

La présence de 4 axes ternaires impliquant la symétrie cubique, la maille conventionnelle est cubique corps centré..

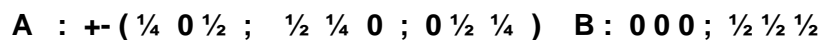
1 - : Déterminer la position d'un site **octaédrique**. Placer les autres sites de la maille en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille.

2 - : Déterminer la position d'un site **tétraédrique**. Placer les autres sites de la maille en projection cotée sur le plan (a,b)

Remarque : les octaèdres et les tétraèdres formés par les atomes de cet empilement ne sont **pas réguliers**.

Application : De nombreux supraconducteurs de formule A_3B ont la structure β -tungstène (βW). Les plus connus sont les composés intermétalliques Nb_3Sn ($T_c = 18,1 K^\circ$) et V_3S ($T_c = 17 K^\circ$).

Les atomes A et B occupent les positions dans la maille cubique (a,b,c) :



3 - : Indiquer le réseau de Bravais. Représenter la position des atomes en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille. Déterminer le nombre d'atomes A et B proches voisins d'un atome A et le nombre d'atomes B proches voisins d'un atome B.

On peut voir cette structure comme un empilement cubique non compact d'atomes B ayant la moitié de ses sites tétraédriques occupés par les atomes A. On peut aussi considérer que les atomes A forment des chaînes linéaires orientés suivant les directions $\langle 100 \rangle$ du cube.

4 - : Calculer la distance entre 2 atomes A appartenant à la même chaîne .

Application : V_3Si $a = 0,4722$ nm. Comparer avec la distance V – V dans V_3Si et dans le Vanadium pur dont le réseau est cubique corps centré de paramètre $a = 0,3024$ nm.

Même question pour Nb_3Sn $a = 0,529$ nm et le Niobium pur $a = 0,330$ nm

Références : S. Geller Acta. Cryst. (1956) 9 , 885 – 889