

Description de structures de base : empilements compacts

A) Structures des corps simples

Sur 90 éléments stables, environ 70 ont (lorsqu'ils sont à l'état solide) une structure connue caractérisée par une symétrie élevée de type cubique ou hexagonal.

Leur description est facilitée par le fait qu'un seul type d'atome constitue le motif de la maille élémentaire.

On va considérer les atomes comme des sphères dures, celles-ci allant remplir l'espace de manière astucieuse.

Auparavant, il est nécessaire de définir la taille de ces "sphères".

- Rayons des atomes ou ions

En chimie inorganique du solide, il est utile de pouvoir prédire la distance entre les atomes :

- Hypothèse et vérification des structures cristallines dans le cadre de la détermination structurale.

- Prévion des structures et de leur stabilité.

Pour cela, le cristalochimiste tente de connaître la taille des atomes et des ions. Le problème est que cette grandeur n'est pas une constante : cela va dépendre du type de liaison, du degré d'oxydation, de l'environnement chimique, de la pression, etc...

Ordre de grandeur :

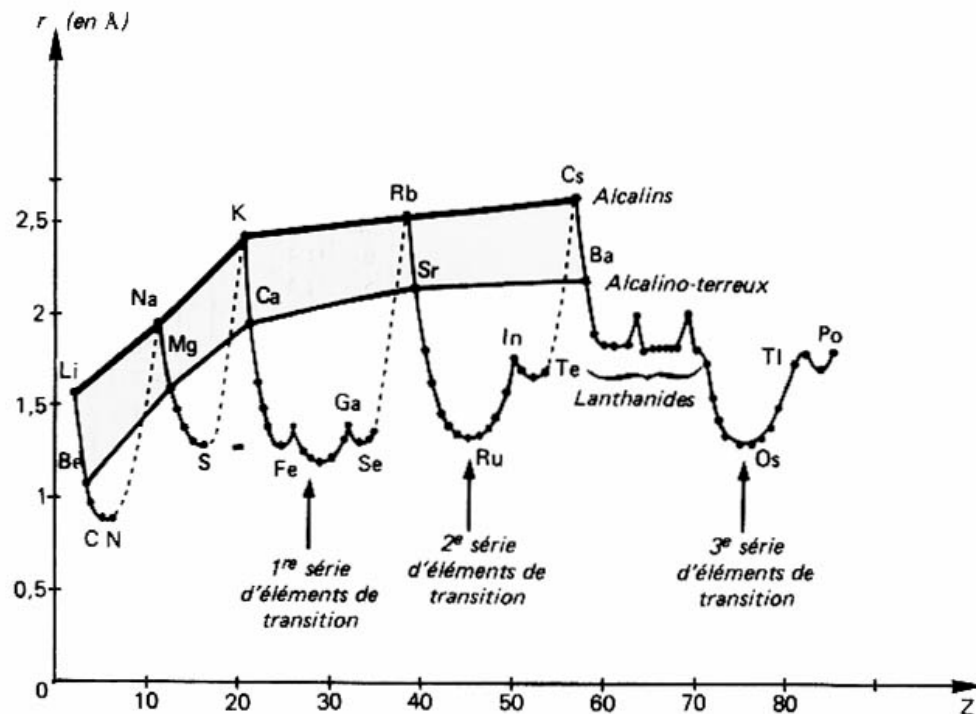
2,8 Å (Fr métal) à 0,3 Å (Mn^{7+})

Périodicité et principes de base

Le rayon des cations est plus petit que celui de l'atome.

Le rayon des anions est plus grand que celui des atomes.

Lorsque les ions ont même configuration électronique (S^{2-} , Cl^{-} , K^{+} , Ca^{2+} , Sc^{3+} , etc...), leur rayon diminue lorsque Z augmente.



Périodicité du rayon ionique des éléments.

On considère habituellement quatre types de taille atomique.

- rayon métallique
- rayon de Van der Waals
- rayon ionique
- rayon covalent

a) Rayon métallique -> liaison métallique

Principe : les atomes perdent des e^- --> 'mer' commune

Cohésion = interaction entre la 'mer d' e^- ' et les cations résultants.

- Malléable : adaptation rapide des e^- de la 'mer'.
- Brillant : réaction rapide de la 'mer' d' e^- aux ondes électromagnétiques.
- Le rayon va dépendre de l'environnement, de la coordinence. On parle aussi de rayon atomique métallique.
- La liaison métallique est caractéristique des éléments ayant une faible énergie d'ionisation : gauche du tableau, d, p proche des éléments d.

b) Rayon de Van der Waals

Cas par exemple de deux atomes de gaz rare dans un empilement de type compact : on peut alors attribuer à chacun la moitié de la distance interatomique : c'est le rayon de Van der Waals .

$$\text{Ar} : d_{\text{Ar-Ar}} = 3,80 \text{ \AA} \text{ d'où } R_{\text{Ar}} = 1,9 \text{ \AA}$$

Ce rayon “ non-liant ” peut varier en fonction de la nature de la pression chimique. Exemple :

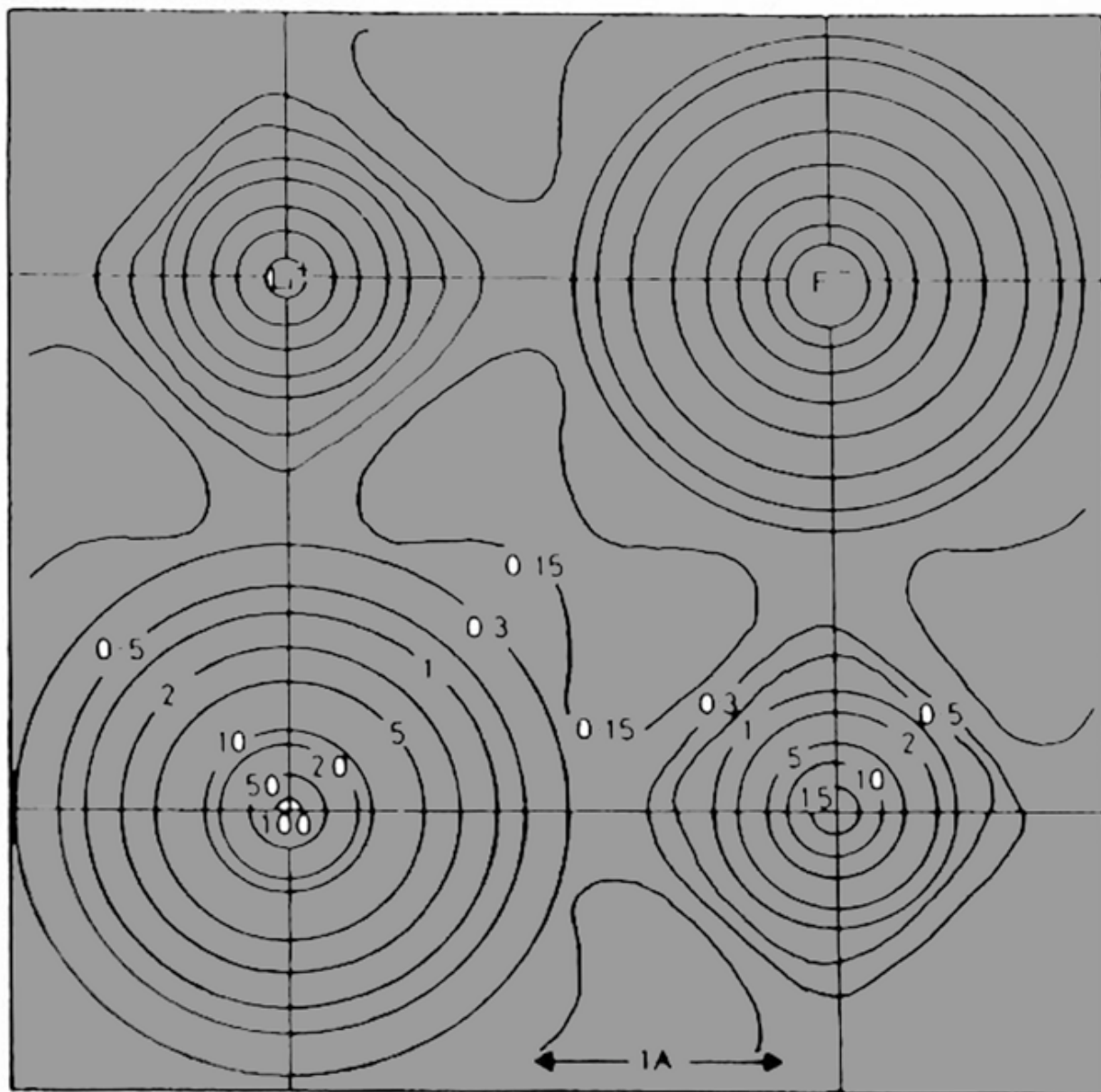
Dans XeF, $r_{\text{Xe}} = 1,70 \text{ \AA}$ au lieu de $2,20 \text{ \AA}$ dans le Xénon solide.

c) Rayon ionique

Ici l'interaction attractive est plus forte. Exemple :

Dans LiF, $d_{\text{F-Li}} = 2,10 \text{ \AA}$ au lieu de $3,40 \text{ \AA}$ dans l'hypothèse d'une somme des rayons de Van der Waals.

Grâce aux mesures de densité électronique, on peut ‘visualiser’ le rayon ionique. Exemple de LiF.



Electron density contour map of LiF: a section through part of the unit cell face. The electron density (electrons $\text{\AA}^{-3}$) is constant along each of the contour lines. (From Krug, Witte and Welfel, 1955)

Shannon et Prewitt ont rassemblé un ensemble de données de rayons ioniques issues de la diffraction X (voir poly).

Le problème est que ce rayon varie de manière importante avec :

- L'état de spin
- La coordinence

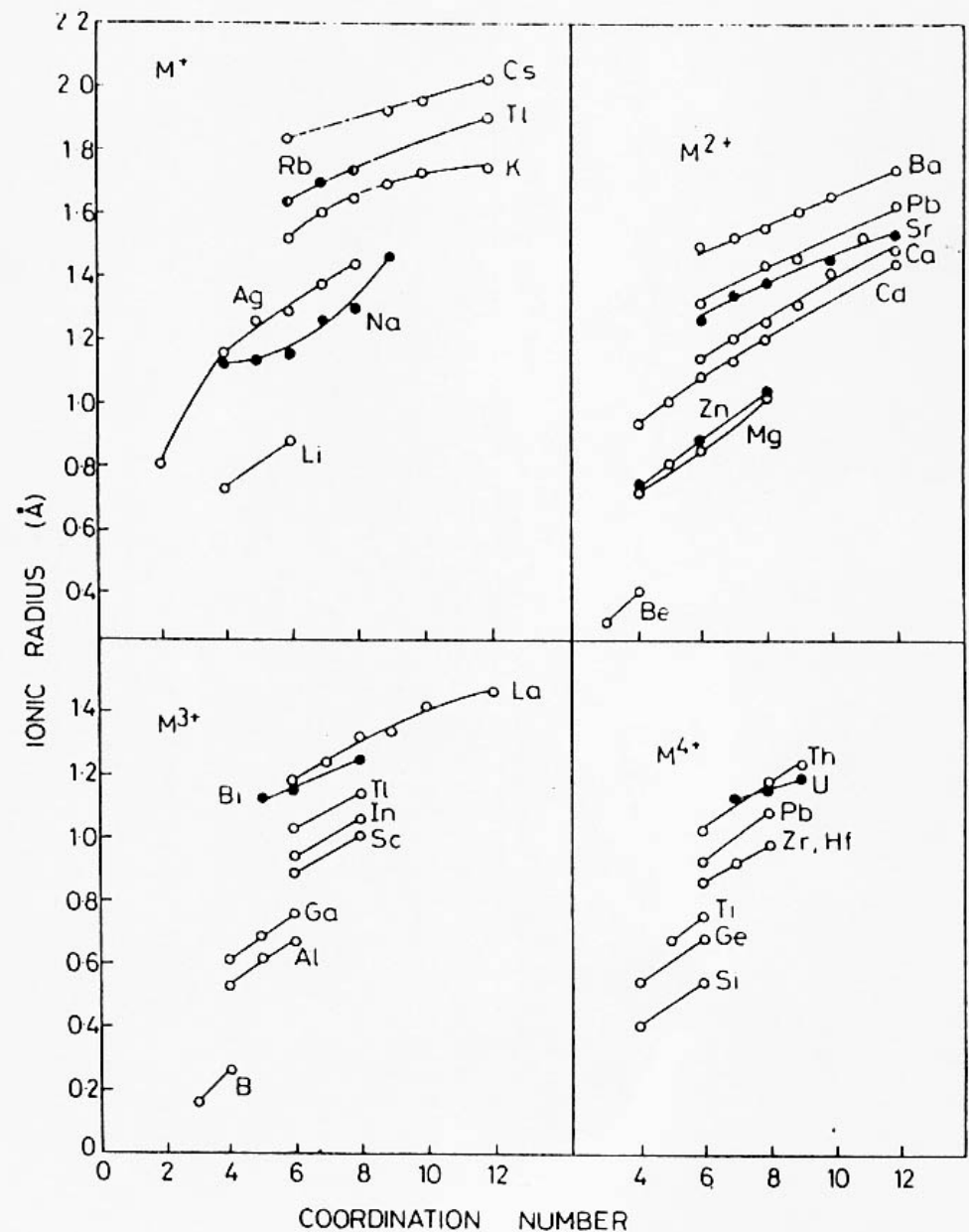


Fig. 8.3 Ionic radii as a function of coordination number for cations M^+ to M^{4+} . (From Shannon and Prewitt, 1969, 1970.) Data based on $r_F^- = 1.19 \text{ \AA}$ (and $r_{O^{2-}} = 1.26 \text{ \AA}$)

L'idée est que la représentation des atomes en boules de billard est irréaliste.

Il faut en fait examiner la taille des ions dans des familles de composés voisins (oxydes, sulfures, intermétalliques) uniquement.

On trouve dans la littérature deux listes différentes de rayons ioniques.

Les rayons ioniques effectifs (effective ionic radii) donnés en colonne IR.

Il s'agit de rayons ioniques traditionnels qui sont normalisés par rapport à :

$$r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA} \text{ et } r(\text{F}^{-}) = 1,33 \text{ \AA}$$

Ces rayons peuvent être utilisés pour toutes les applications où l'on a besoin de la somme des rayons d'un cation et d'un anion.
Ne pas utiliser pour obtenir une valeur du rapport des rayons.

Les rayons ioniques cristallins (crystal ionic radii) donnés en colonne CR.

Selon Fumi & Tosi, les rayons ioniques cristallins correspondent mieux à la grandeur observée des ions dans le cristal. Ils sont normalisés par rapport à :

$$r(\text{O}^{2-}) = 1,26 \text{ \AA} \text{ et } r(\text{F}^{-}) = 1,19 \text{ \AA}$$

Les rayons ioniques cristallins diffèrent des rayons ioniques effectifs par le fait que les rayons des anions sont 0,14 Å plus petits et les rayons des cations 0,14 Å plus grands.

On peut utiliser les rayons ioniques cristallins pour calculer la distance théorique cation-anion. De plus, les rayons ioniques cristallins sont les seuls à pouvoir être utilisés pour obtenir le rapport des rayons (calculs de la taille des sites dans les empilements compacts).

c) Rayon covalent

La distance F-F dans la molécule de difluor est :

$$1,42 \text{ \AA}$$

alors que la somme des rayons de van der Waals est comprise entre :

$$1,50 \text{ à } 1,60 \text{ \AA}$$

La différence vient du fait que les nuages électroniques se recouvrent largement dans le cas de cette liaison.

La distance 'covalente' entre deux atomes va dépendre en fait de la différence d'électronégativité et d'un paramètre appelé ordre de liaison.

$$r_{AB} = r_A + r_B - 10 |D_c| - f(C_A, C_B, |D_c|)$$

où r_A et r_B sont les rayons covalents des liaisons simples (homonucléaires si possible), D_c est la différence d'électronégativité entre les deux atomes et C_A , C_B sont les paramètres (sans dimension) de liaison multiple.

Rayons covalents d'après VanVechten & Phillips

Tetrahedral							
Be	B	C	N	O	F		
0.975	0.853	0.774	0.719	0.678	0.672		
Mg	Al	Si	P	S	Cl		
1.301	1.230	1.173	1.128	1.127	1.127		
Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Cu	Zn
1.333	1.225	1.225	1.225	1.225	1.225	1.225	1.225
Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Ag	Cd
1.689	1.405	1.405	1.405	1.405	1.405	1.405	1.405

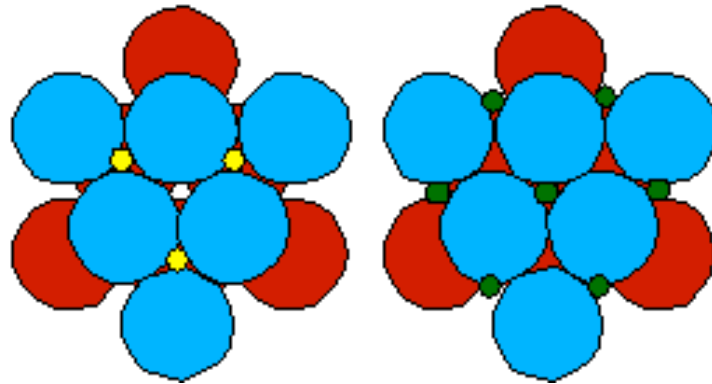
Octahedral							
Be	B	C	N	O	F		
1.014	0.892	0.813	0.758	0.737 (0.811)*	0.737		
Mg	Al	Si	P	S	Cl		
1.367	1.296	1.239	1.236	1.236	1.236		
Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Cu	Zn
1.604	1.343	1.343	1.343	1.343	1.343	1.343	1.343
Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Ag	Cd
1.771	1.541	1.541	1.541	1.541	1.541	1.541	1.541

* Value required when bonded to 3rd or 4th row element.

B) Structure hexagonale compacte

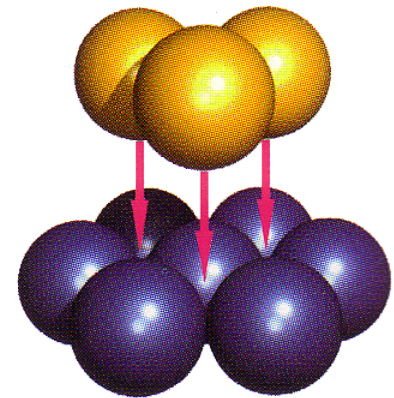
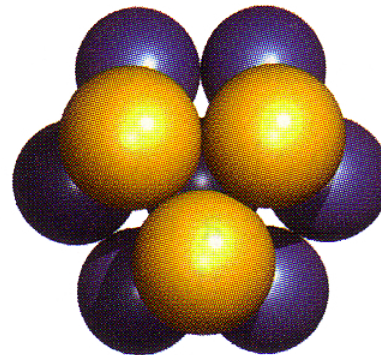
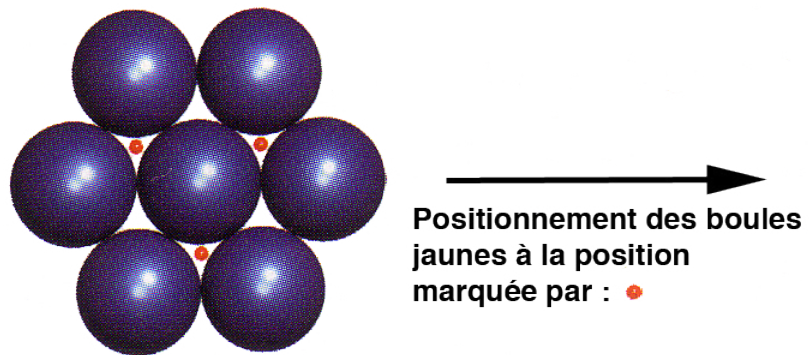
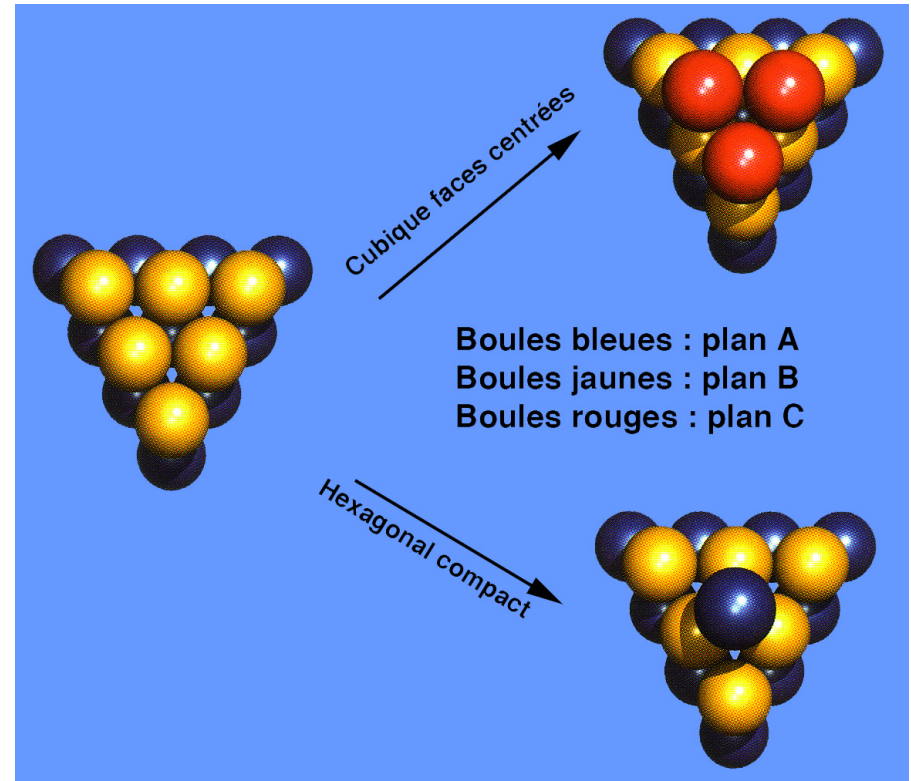
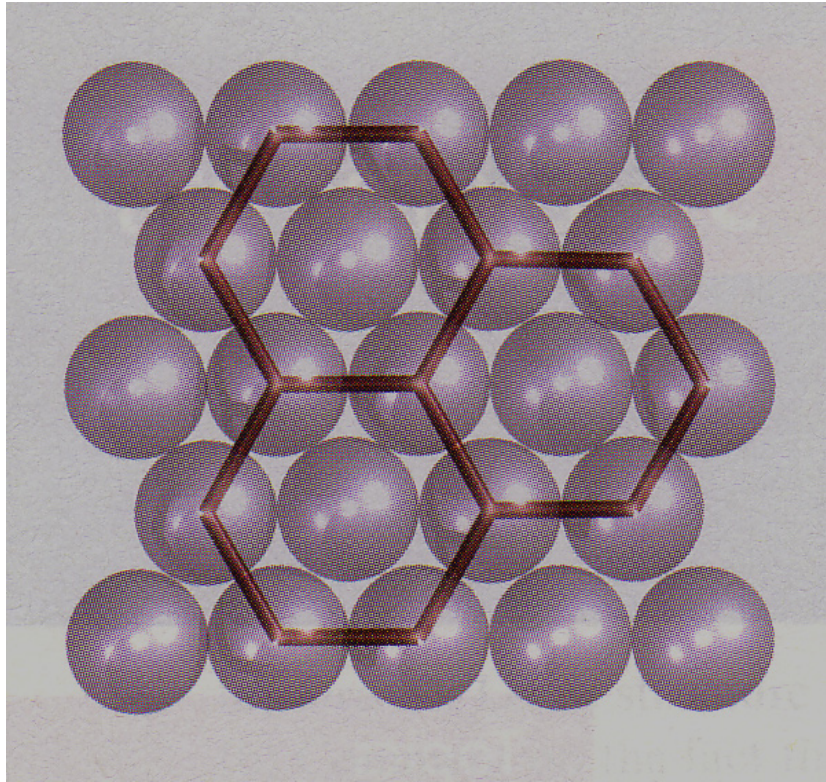
Il n'y a que deux manières d'empiler des sphères de façon compact :

A-B-A-B-A-B... ou A-B-C-A-B-C

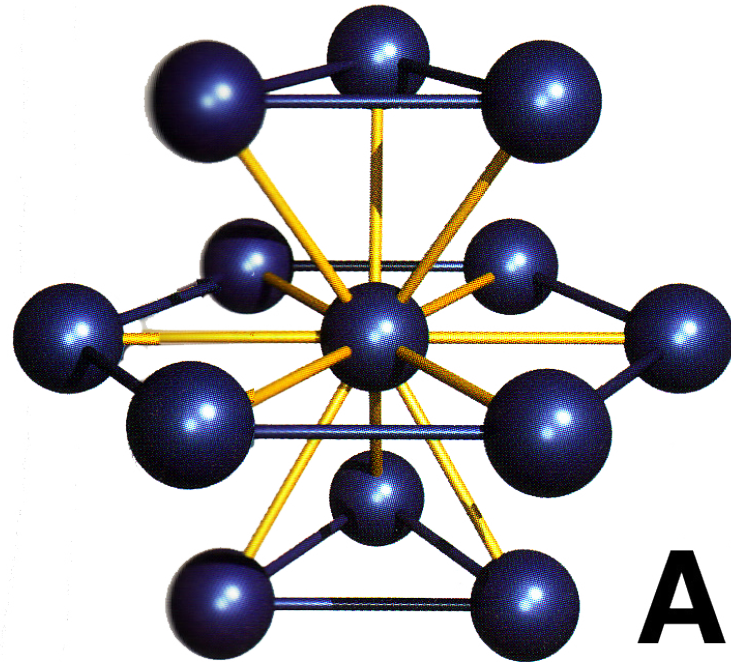


La première correspond à la structure hexagonale compacte, le seconde à la structure cubique faces centrées.

La structure HC est celle des petits alcalino-terreux (Be, Mg) de très nombreux métaux (Sc, Ti, Co, Y, Zr, Ru, Cd, La et Ln, Hf, Re, Os, Tl, etc...) et l'hélium (sous pression !).



Hexagonal compact

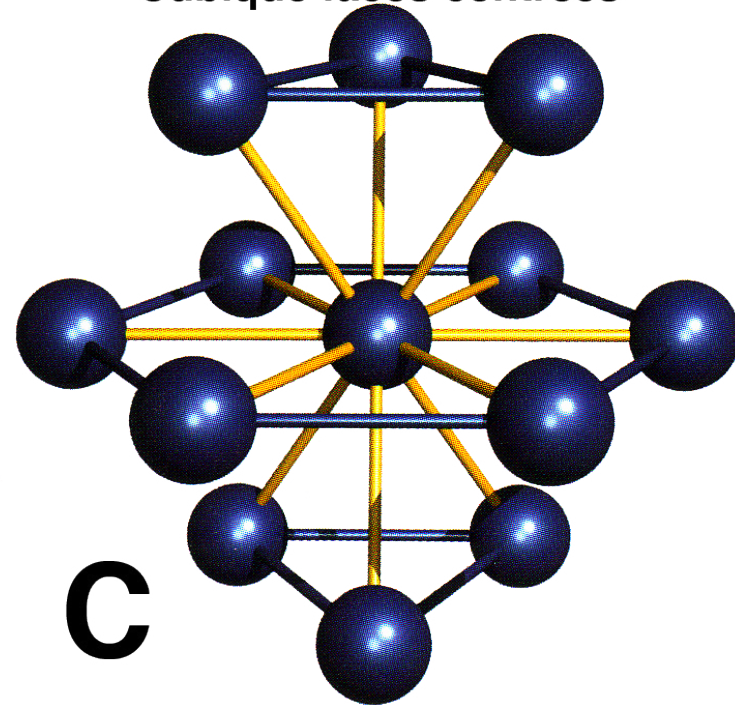


A

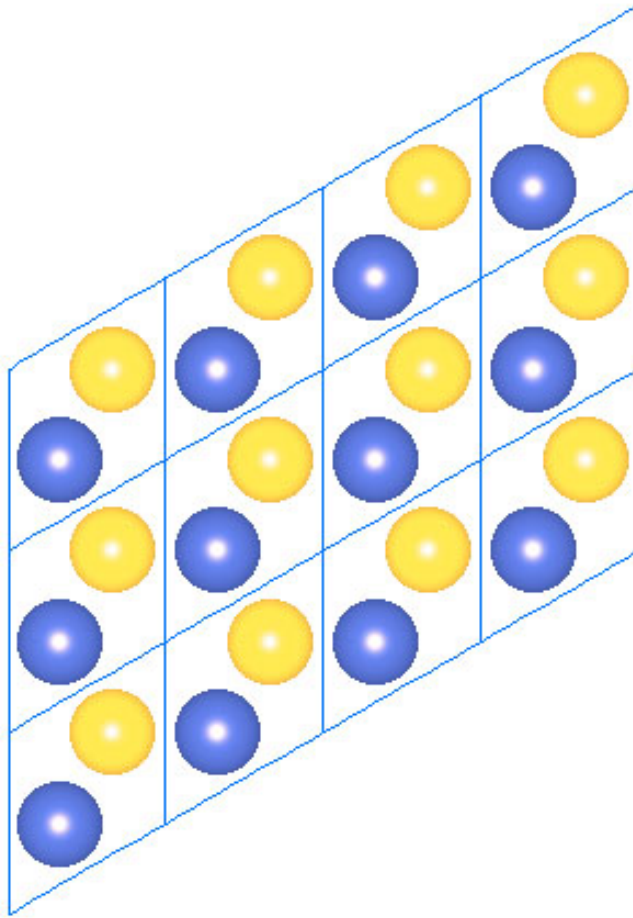
B

A

Cubique faces centrées



C



Position des atomes dans la maille élémentaire :

1) La bonne

$1/3, 2/3, 1/4$

$2/3, 1/3, 3/4$

2) La moins bonne

$0, 0, 0$

$1/3, 2/3, 1/2$

- Dans les deux mailles, exprimer a et c en fonction de R (rayon de l'atome)
- Calculer la compacité
- Quels sont les sites disponibles ?

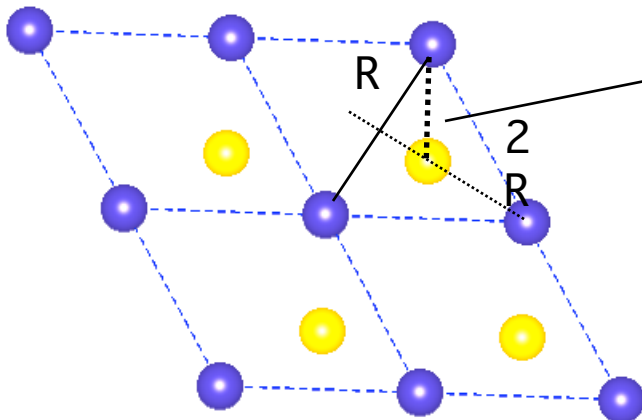
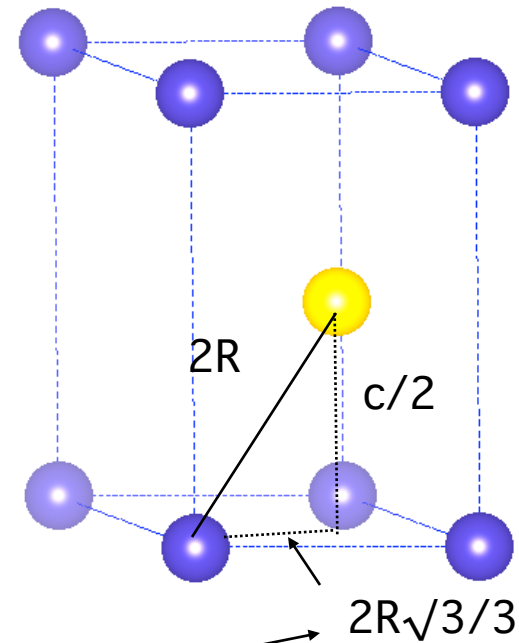
Les grandeurs à déterminer sont :

- Le rapport c/a
- Z (nombre d'atomes par maille)
- La compacité
- La coordinence d'un atome par les autres
- La nature et le nombre des sites vides
- la taille relative des sites vides
- La position des sites dans la maille, surtout dans la bonne
- La connexion des polyèdres (potentiels) de coordination

On examinera ensuite quelques exemples de structures dérivant directement de ces empilements compacts.

$$\frac{c^2}{4} + \frac{4R^2 \cdot 3}{9} = 4R^2$$

$$c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$



Finalemment puisque

$$a = 2R,$$

$$c/a = 1,633$$



➡ Le rapport $c/a = 1,633$ indique le degré de compacité d'une structure hexagonale.

Exemples :

Mg (1,63) - Zn (1,86) (empilement d'ellipsoïdes)

C (4,09) (empilement non compact)

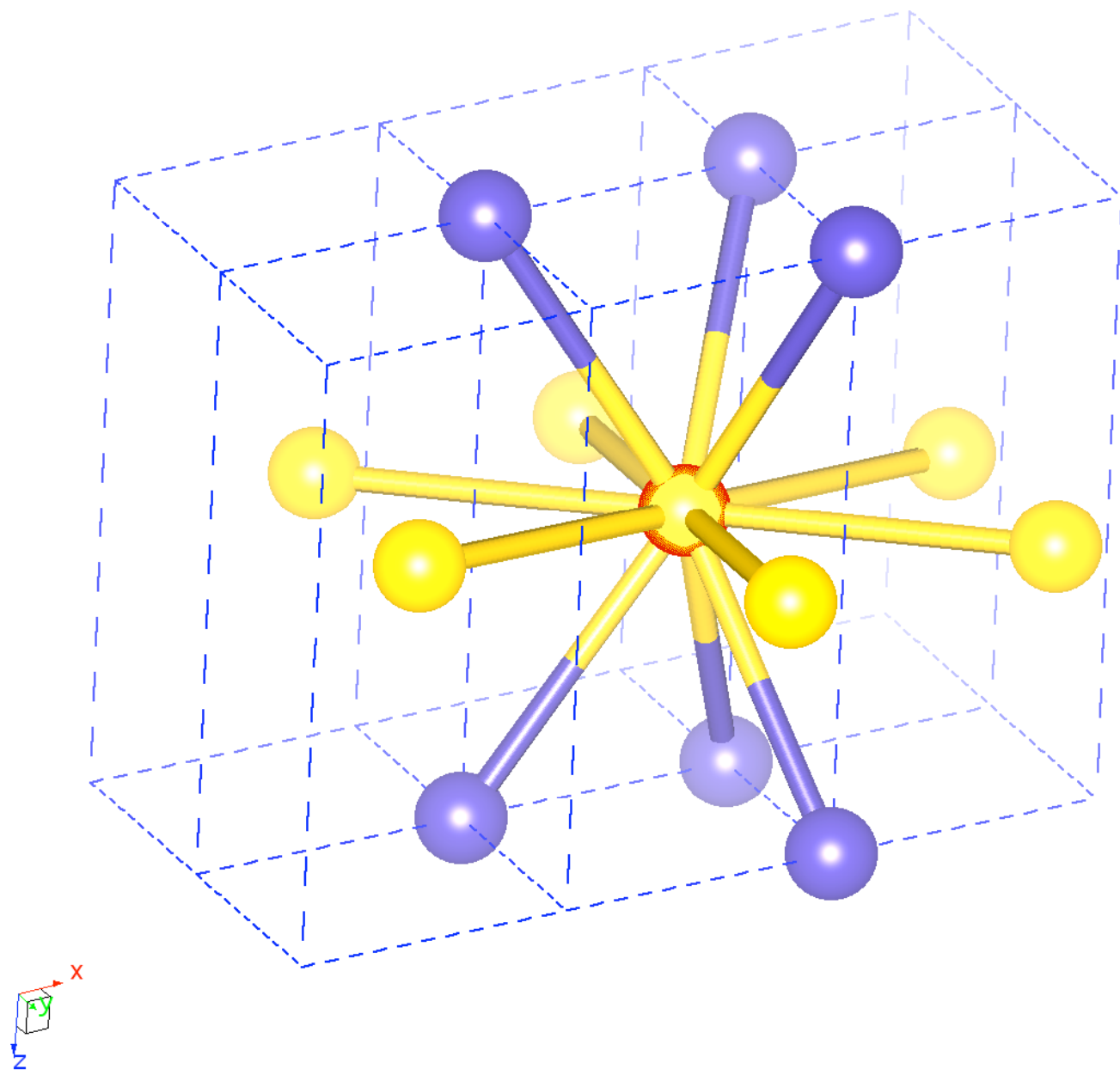
➡ Nombre de motif par maille : $Z = 2$

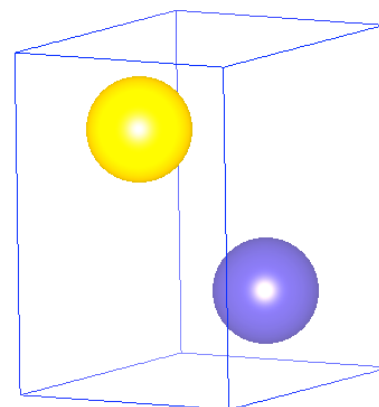
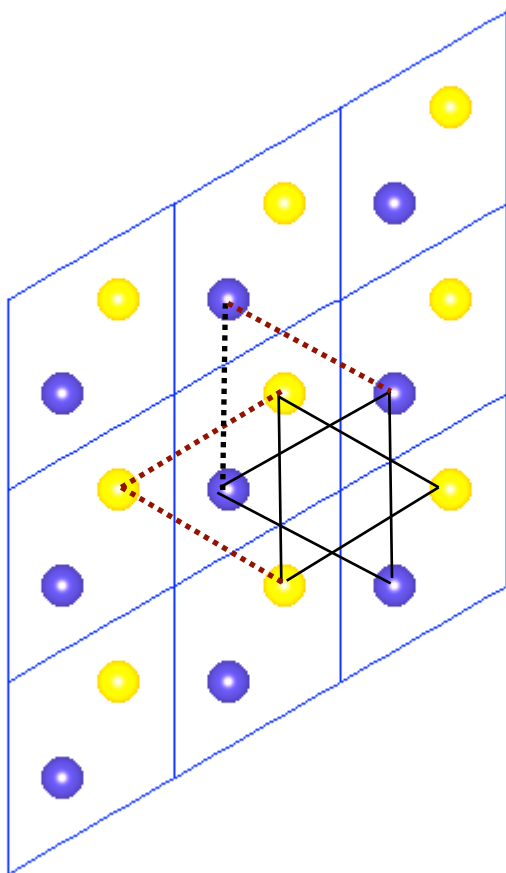
➡ Compacité :

Définie comme le rapport entre le volume des atomes contenus dans la maille et le volume de la maille ($C = V_{at.}/V_m.$)

$$C = 0,74$$

➡ Coordinence : 12





➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres

4 sites tétraédriques et 2 sites octaédriques

➡ Leurs positions dans la maille (la bonne) :

Octaèdres : $0,0,0$ et $0,0,1/2$

Tétraèdres :

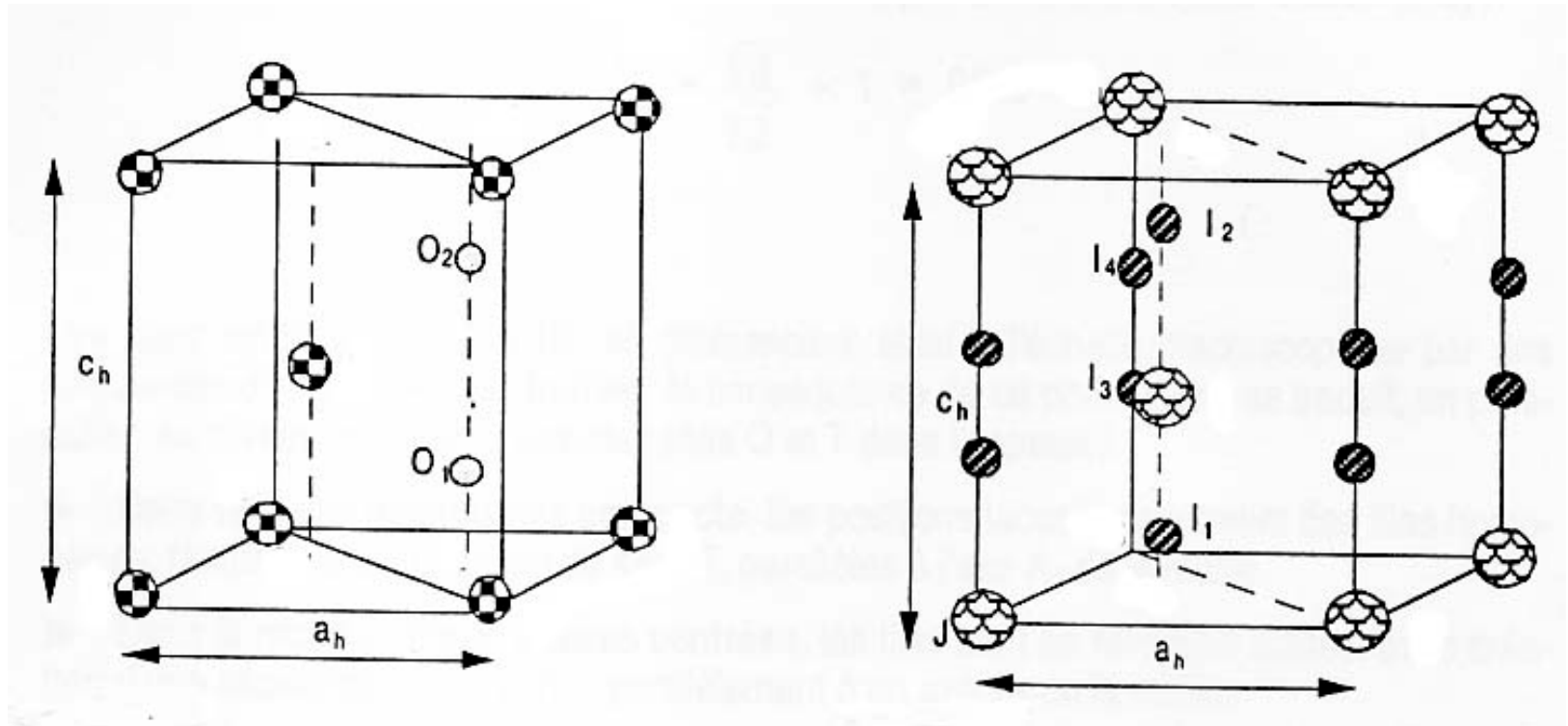
$2/3, 1/3, 1/8$

$2/3, 1/3, 3/8$

$1/3, 2/3, 5/8$

$1/3, 2/3, 7/8$

Trouver les coordonnées dans l'autre maille



➡ Taille des sites tétraédriques et octaédriques :

On fera le calcul dans l'étude de l'empilement CFC

➡ Comment les sites octa se connectent-t-ils entre eux?

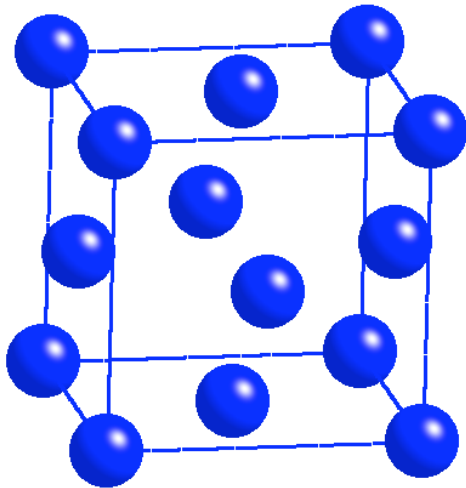
- Par les arêtes dans le plan (a,b)
- Par les faces selon c

➡ Comment les sites tétra se connectent-t-ils entre eux?

- Par les arêtes dans le plan (a,b)
- Alternativement par les sommets et les faces selon c

C) Structure cubique faces centrées

* C'est la structure de quelques alcalino-terreux (Ca, Sr), de l'aluminium, des métaux d tels que : Fe_c, Ni, Cu, Pd, Ag, Yb, Au - du thorium et des gaz rares.



- Correspond à l'empilement de type A-B-C-A-B-C selon la direction $[111]$ d'un cube.
(groupe d'espace Fm3m)
L'atome M est en 0,0,0

* $Z = 4$, $a = 2R\sqrt{2}$ et la coordonnée comme la compacité (à calculer) sont les mêmes que dans l'empilement HC (CN = 12; C = 0,74)

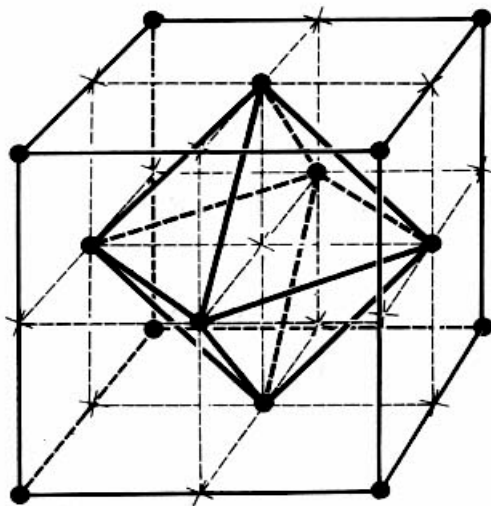
➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres

8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques

➡ Leurs positions dans la maille :

Octaèdres : $1/2, 1/2, 1/2$ et $0, 0, 1/2$ (+ equ.)

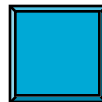


$1/4, 1/4, 1/4$ ($3/4$)

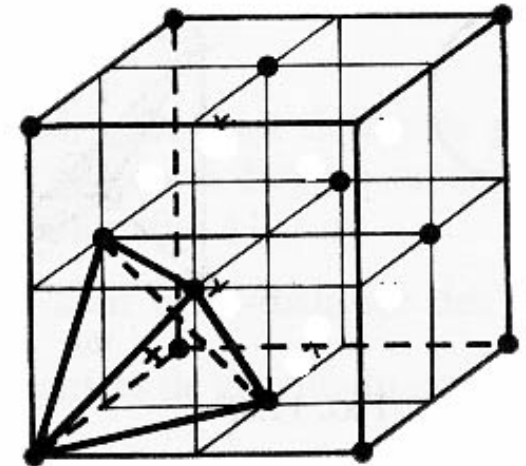
$1/4, 3/4, 1/4$ ($3/4$)

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

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

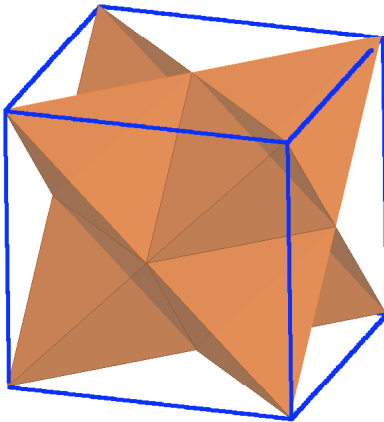
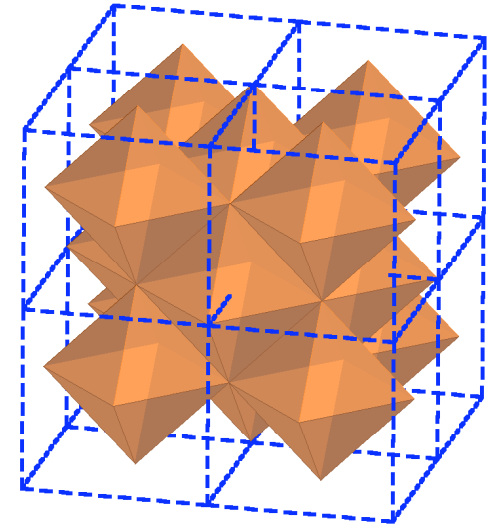


Tétraèdres



➡ Comment les sites octa se connectent-t-ils entre eux?

Par les arêtes



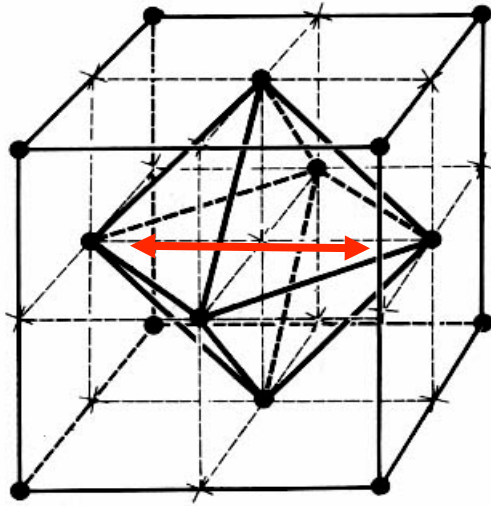
➡ Comment les sites tétra se connectent-t-ils entre eux?

Par les arêtes



- Calcul de la taille des sites octaédriques et tétraédriques

R est le rayon de l'atome de l'empilement, r est le rayon d'un atome hypothétique qui pourrait s'insérer dans le site sans déformer le réseau.



Site octa

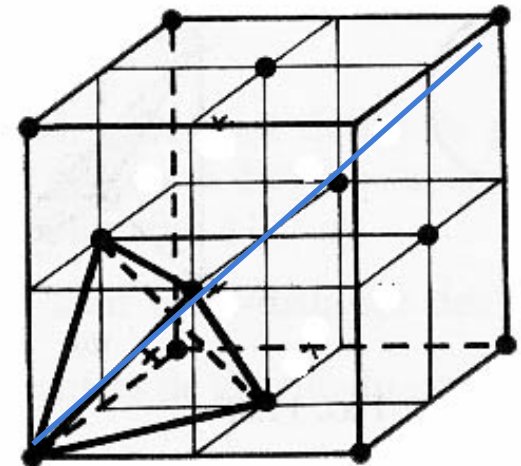
$$2(R + r) = a = 2R\sqrt{2} \text{ d'où il découle :}$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$

Site tétra

$$R + r = \frac{1}{4} \text{ de la grande diagonale} \\ = \frac{1}{4}(a \sqrt{3}) = \frac{1}{2}(R\sqrt{2}\sqrt{3}) \text{ d'où il vient :}$$

$$\frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \approx 0,225$$



Les deux systèmes CFC et HC se différencient ainsi à l'échelle macroscopique par des séquences d'empilement différentes : la conséquence de ce phénomène se traduit, en particulier, au niveau de la répartition des sites octaédriques et tétraédriques dans l'espace :

- Dans la maille hexagonale compacte, les positions lacunaires forment des files homogènes, tantôt de sites O, tantôt de sites T, parallèles à l'axe 6.
- Dans la maille cubique à faces centrées, les files sont en revanche mixtes, avec création d'une séquence ...TOTTOT... parallèlement à un axe 3 de la maille.

Ces deux systèmes sont toutefois très proches au point de vue de leurs propriétés générales.

Bilan

Systeme	CFC	HC
Empilement	ABCABC..	ABAB..
Z	4	2
Coordinnence	12	12
Compacité	0,74	0,74
Sites octa	4	2
Sites tétra	8	4

Taille des sites :

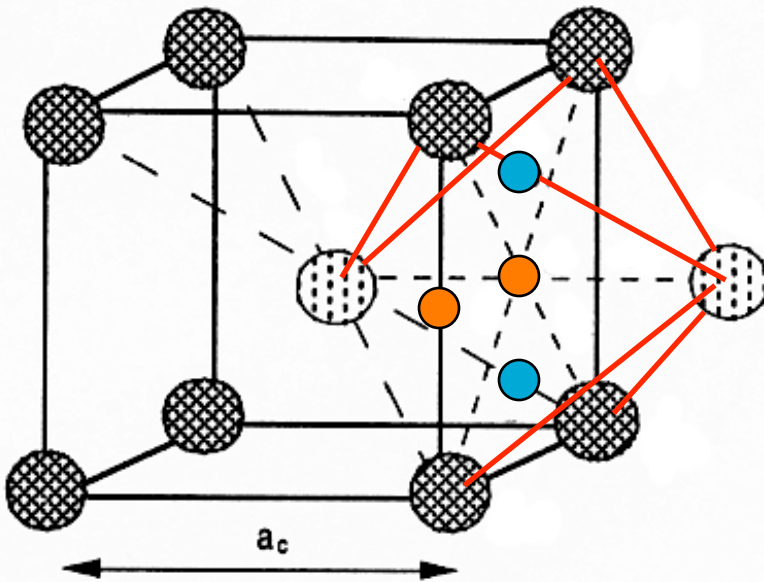
Octa : $r/R = 0,414$

Tétra : $r/R = 0,225$

III - Empilements non compacts

1) Structure cubique centrée

* C'est la structure de tous les alcalins, du baryum et des métaux d tels que : V, Cr, Fe(a et d), Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt.



- Correspond à un empilement non compact de type A'-B'-A'-B'-... selon la direction [100] d'un cube. (groupe d'espace $Im\bar{3}m$)
L'atome M est en 0,0,0

* $Z = 2$, $a = 4R\sqrt{3}/3$, la coordinnence vaut : $CN = 8$ et la compacité (à calculer) est de 68%.

➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres déformés

12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques

NB : la coordinence réelle est :

[2+2] pour le site tétra et [2+4] pour le site octa

➡ Leurs positions dans la maille :

Octaèdres : $0,0,1/2$ et $1/2,1/2,0$

Tétraèdres :

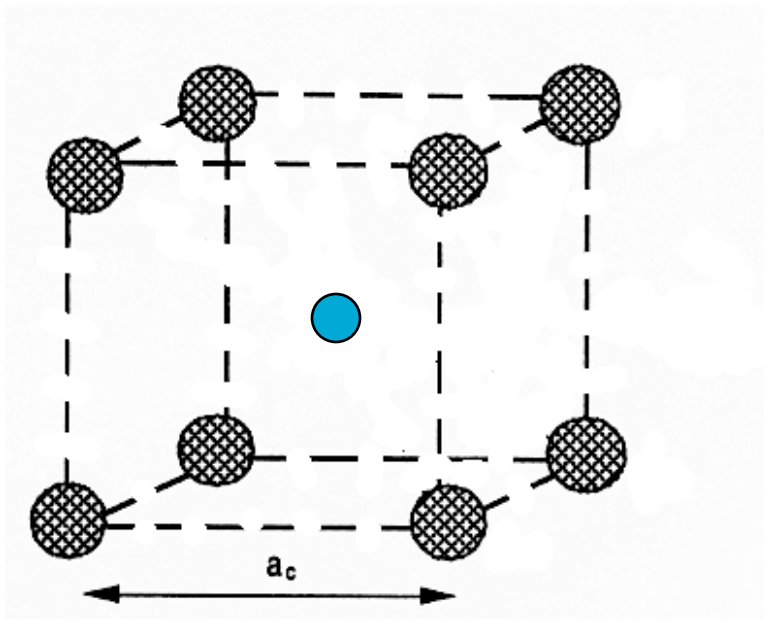
$1/2, 0, 1/4$

$1/2, 0, 3/4$

+ tous les équivalents par symétrie cubique

2) Structure cubique simple

* Il n'existe à priori qu'un seul élément qui cristalliserait dans cette structure : le Polonium sous pression. La structure d'autres éléments dérive de cette structure, avec un nombre de motif par maille supérieur à 1. Exemple : Oa ($Z=8$), Mnb ($Z=20$)



- Correspond à un empilement non compact de type $A''-A''-A''-\dots$ selon la direction $[100]$ d'un cube. (groupe d'espace Pm-3m)
L'atome M est en $0,0,0$

* $Z = 1$, $a = 2R$, la coordinnence vaut : $\text{CN} = 6$ et la compacité (à calculer) est de 51%.

☞ Un type de site vide :

Le site cubique (1 par maille)

Taille du site :

$$(R+r) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{d'où}$$

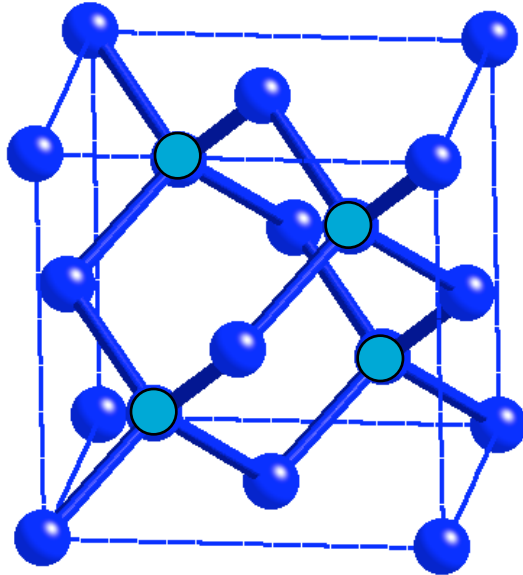
$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

3) Structure diamant

* Le diamant est la variété cubique du carbone; Il est obtenu à haute pression et à T élevée. La structure de type diamant est aussi celle du silicium et du germanium. Groupe d'espace :

F d-3m, l'atome de carbone étant en 0,0,0 (Z=8)

Description : une maille de type CFC dont la moitié des sites tétraédriques (correctement répartie dans l'espace) est remplie par d'autres atomes de carbone. Il ne peut pas s'agir d'un empilement compact puisque $r/R = 1$.



- Les atomes de carbone sont tangents le long de la diagonale du cube :

$$2R = a\sqrt{3}/4$$

d'où

$$a = 8R\sqrt{3}/3$$

La compacité est (à calculer):

0,34

* La coordinnence est la même pour tous les atomes :

$$CN = 4$$

STRUCTURE	COORDINENCE	COMPACITÉ
CFC	12	0,74
HC	12	0,74
CC	8	0,68
CS	6	0,52
Diamant	4	0,34

NB :

La coordinnence évolue dans le même sens que la compacité ; c'est une propriété générale des structures cristallines.

4) La structure graphite

* Le graphite est la variété hexagonale du carbone ; Son domaine de stabilité est très étendu (le point triple S-L-V du diagramme de Clapeyron se situe au alentour de 4100 K à 125 kbar).

Groupe d'espace : $P6_3/m$, les atomes de carbone étant en $(0,0,1/4)$, $(1/3,2/3,1/4)$.

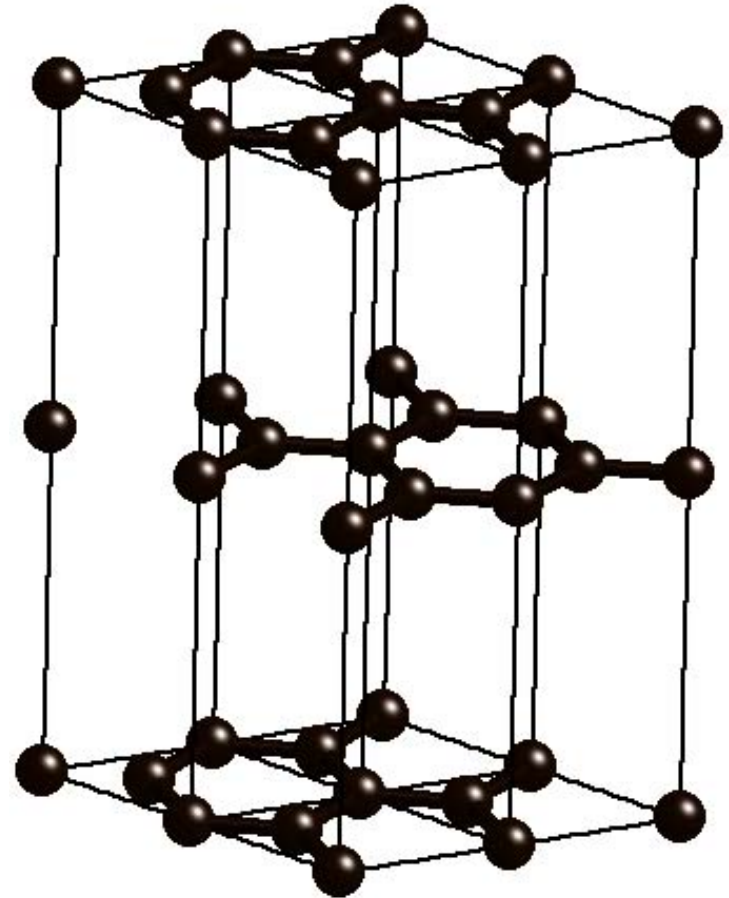
NB :

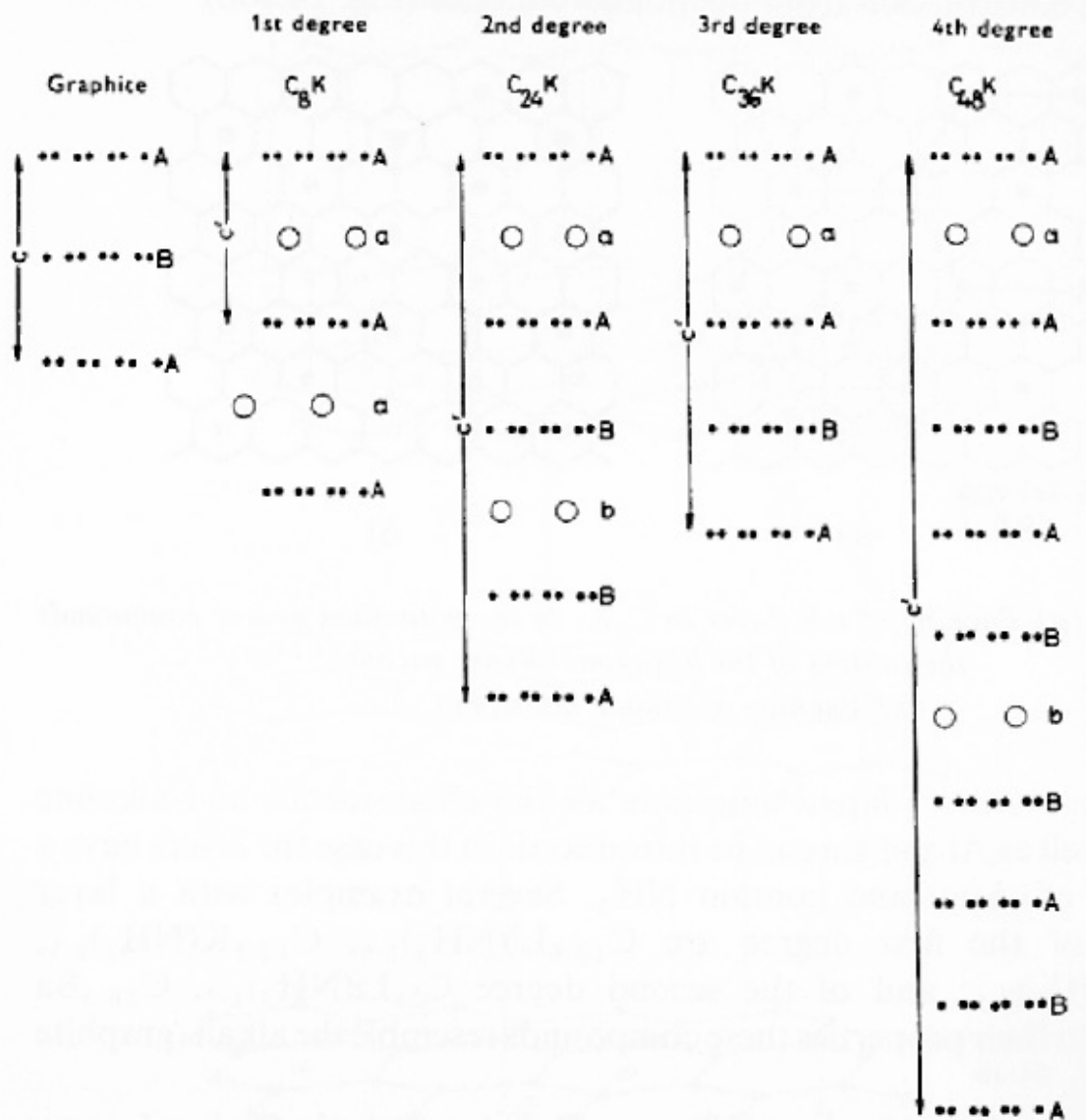
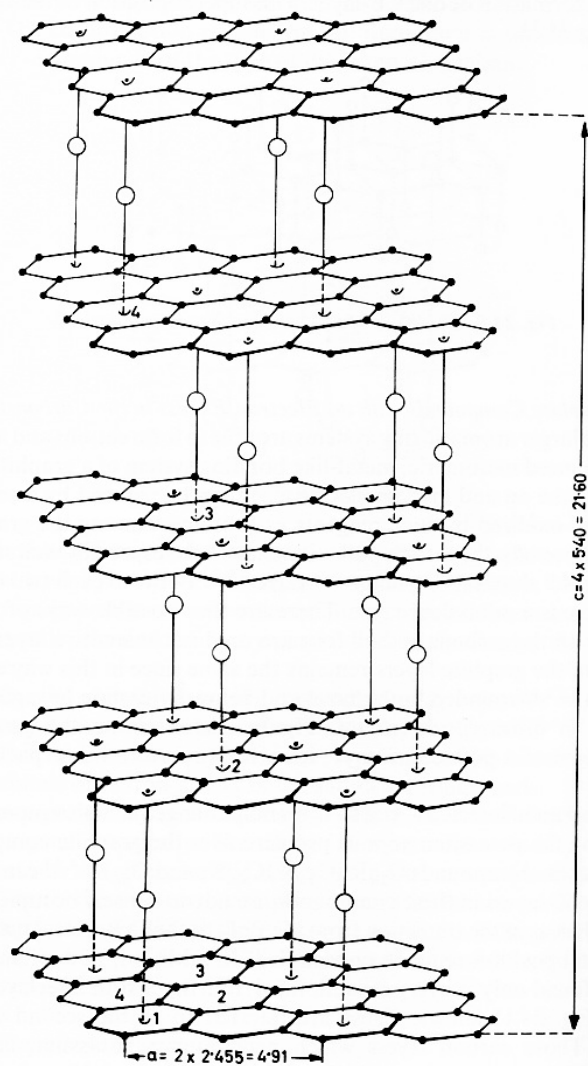
1) Chaque atome de carbone est associé à 3 voisins coplanaires (angle C-C-C de 120° , hybridation sp^2). Les liaisons dans le plan sont très fortes.

2) Les liaisons C-C entre plans sont de type Van der Waals :

* possibilité de clivage et utilisation comme lubrifiant.

* Certains éléments ou molécules de type base de Lewis peuvent se fixer entre les couches pour former ainsi des composés d'insertion.





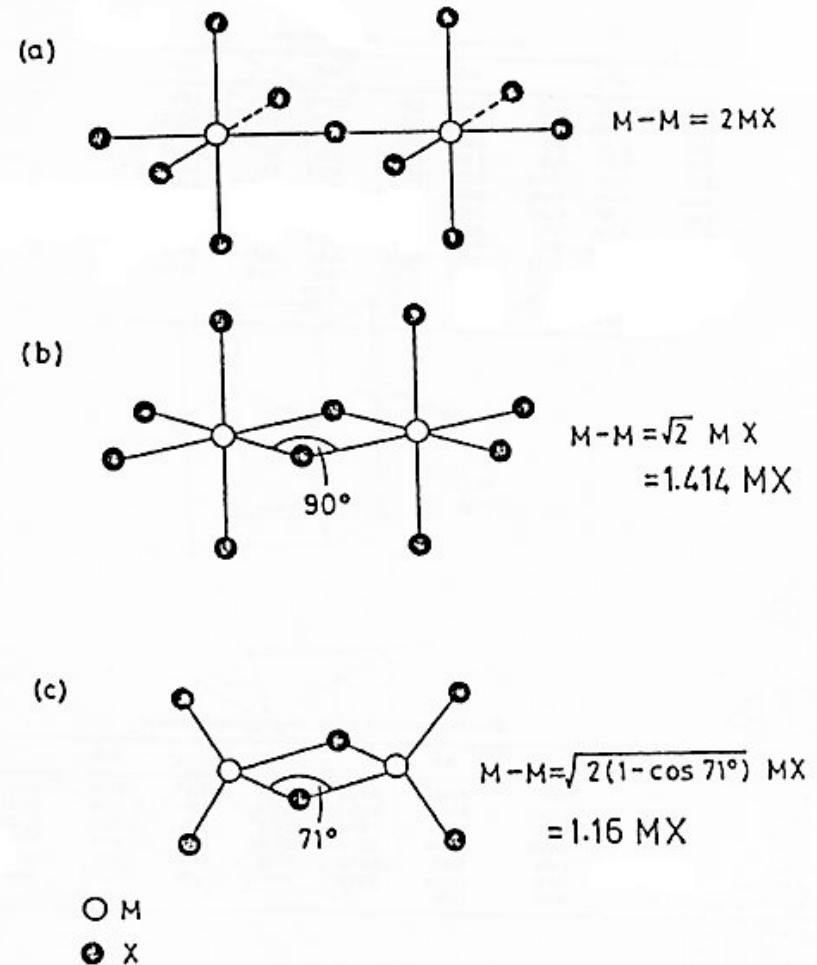
IV - STRUCTURES DES CORPS COMPOSES

1) Généralités

- * Dans les composés chimiques, de type A_xB_y mais parfois aussi du type $A_xB_yC_z$, il existe au moins deux espèces chimiques différentes, chacune d'elles possédant ses caractéristiques propres et étant constituée soit d'un unique élément, comme le sodium et le chlore dans le chlorure de sodium $NaCl$, soit de groupements atomiques, comme les ions ammonium et nitrate dans le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .
- * Les règles de nomenclature chimique édictées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.) imposent de placer en queue de formule chimique le groupement attracteur d'électron (il s'agit soit d'un anion, comme les ions Cl^- et NO_3^- dans les exemples ci-dessus, soit de l'élément le plus électronégatif, comme le fluor dans le difluorooxygène OF_2 ou comme l'oxygène dans l'eau H_2O).

* Les interactions coulombiennes, plus ou moins fortes, vont avoir pour conséquence la modification des possibilités d'occupation des sites : les forces d'attraction tendront à mettre en contact entre eux cations et anions, les forces de répulsion visant en revanche à séparer les anions (ou les cations) les uns des autres.

--> l'enchaînement des polyèdres de coordination ne peut pas être quelconque puisque certains cations ne peuvent 'se voir' à travers une face commune ou une arête commune.



* Quelques autres règles simples pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r, occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1$$

Site cubique

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1$$

Site octaédrique

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1$$

Site tétraédrique

Règle 3 : Le coefficient α d'occupation du site cristallographique ($\alpha < 1$) et le nombre f de celui-ci dans la maille, vont permettre d'évaluer le nombre $p = \alpha f$ d'atomes de A dans la maille

La formule de la maille s'écrit alors A_pB_n , n étant le nombre d'atome du réseau d'accueil contenu dans la maille (2 pour HC, 4 pour CFC, etc..)

Le plus grand commun diviseur des deux nombres n et p constitue le nombre de motifs Z de cette maille :

$$\text{Pour A } p = Z.p'$$

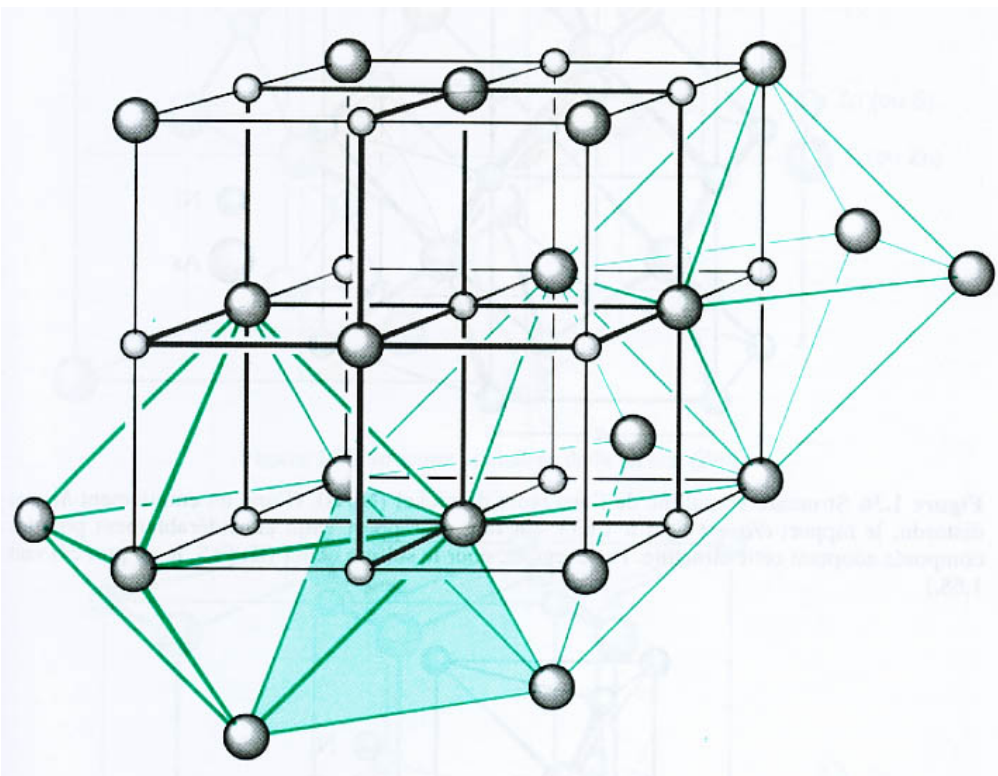
$$\text{Pour B } n = Z.n'$$

Les nombres p' et n' , ainsi déterminés, ne sont pas autre chose que les coefficients stœchiométriques x et y entrant dans la formule chimique du composé A_xB_y .

* Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées

NaCl -- ZnS (blende) -- Na₂O (antifluorine)

1) NaCl (Fm3m)



Rapport $r/R = 0,69$

Exemples de composés :

MgO (4,213 Å)

MnO (4,445 Å)

NiO (4,177 Å)

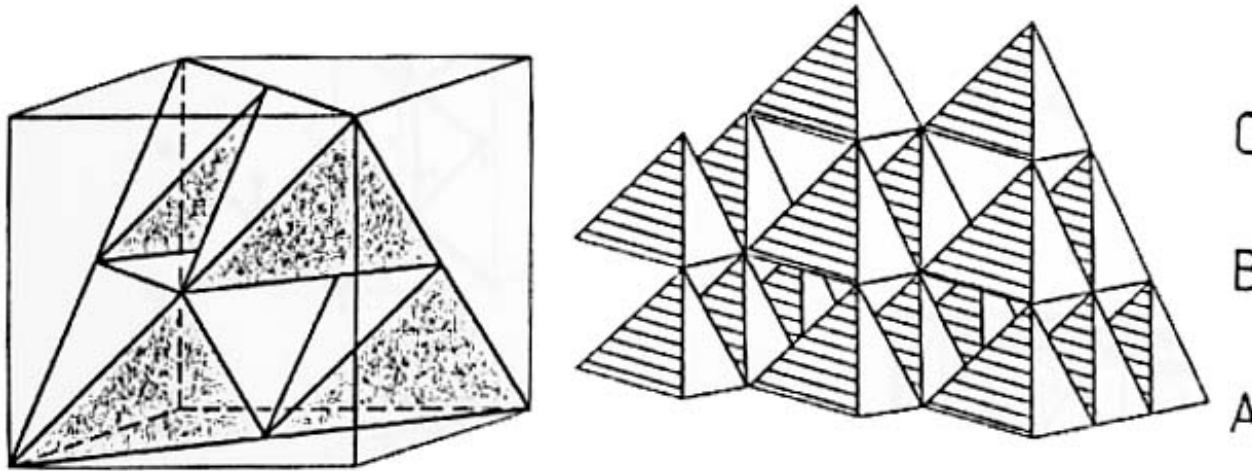
MgSe (5,462 Å)

CaTe (6,356 Å)

KI (7,065 Å)

AgBr (5,774 Å)

2) ZnS (blende, F-43m)



1/2 des sites tétraédriques remplis

Rapport $r/R = 0,51$

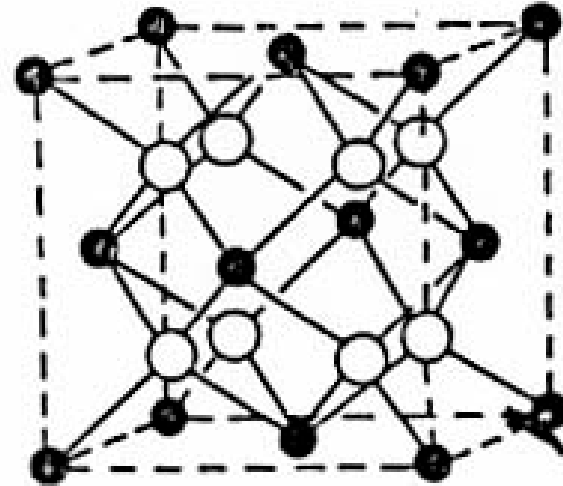
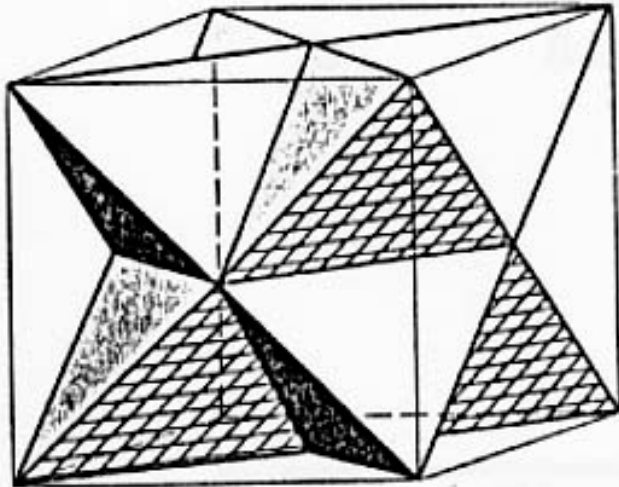
Exemples de composés :

CuF (4,255 Å) ; MnSe (5,88 Å)

BeSe (5,07 Å) ; CdSe (6,077 Å)

HgTe (6,453 Å) ; InAs (6,058 Å)

3) Na_2O (antifluorine) ou CaF_2 (fluorine) : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$



Tous les sites tétra remplis

Exemples de composés :

Antifluorine

Li_2O (4,6114 Å) ;

Na_2O (5,550 Å) ;

Rb_2S (7,650 Å) ;

Fluorine

CaF_2 (5,4626 Å)

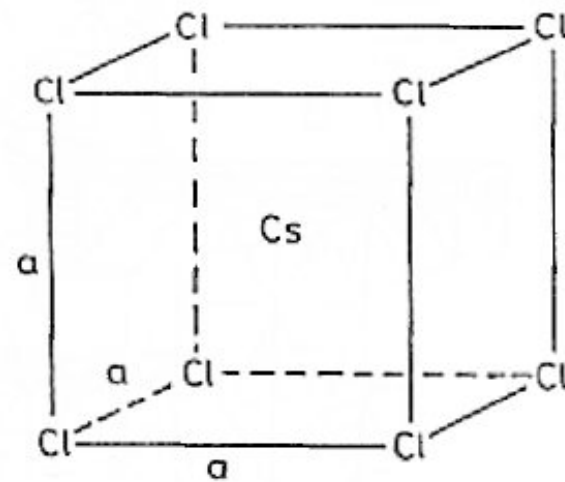
HgF_2 (5,5373 Å)

UO_2 (5,3720 Å)

* Exemple de structure dérivant directement de l'empilement cubique centrées

CsCl : $Pm\bar{3}m$

- Coordination cubique
- Calculer le rapport r/R



Cl : 0, 0, 0

Cs : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

The primitive cubic unit cell of CsCl

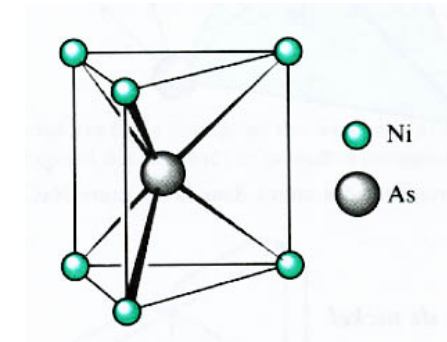
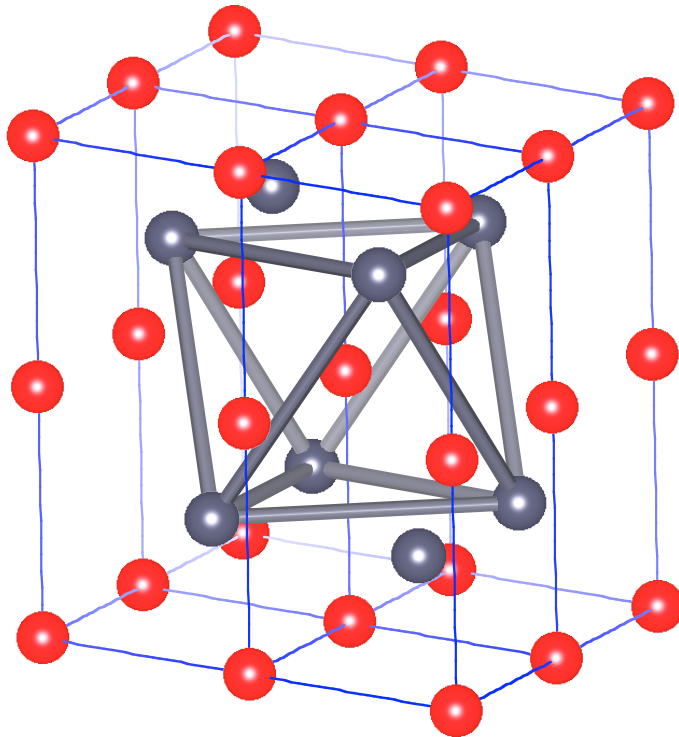
Some compounds with the CsCl structure

	$a(\text{\AA})$		$a(\text{\AA})$
CsCl	4.123	CuZn	2.945
CsBr	4.286	CuPd	2.988
CsI	4.5667	AuMg	3.259
CsCN	4.25	AuZn	3.19
NH ₄ Cl	3.8756	AgZn	3.156
NH ₄ Br	4.0594	LiAg	3.168
TlCl	3.8340	AlNi	2.881
TlBr	3.97	LiHg	3.287
TlI	4.198	MgSr	3.900

* Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

ZnS (würtzite) et NiAs (Nickeline)

1) NiAs (P6₃/mmc)



Rapport $r/R = ?$

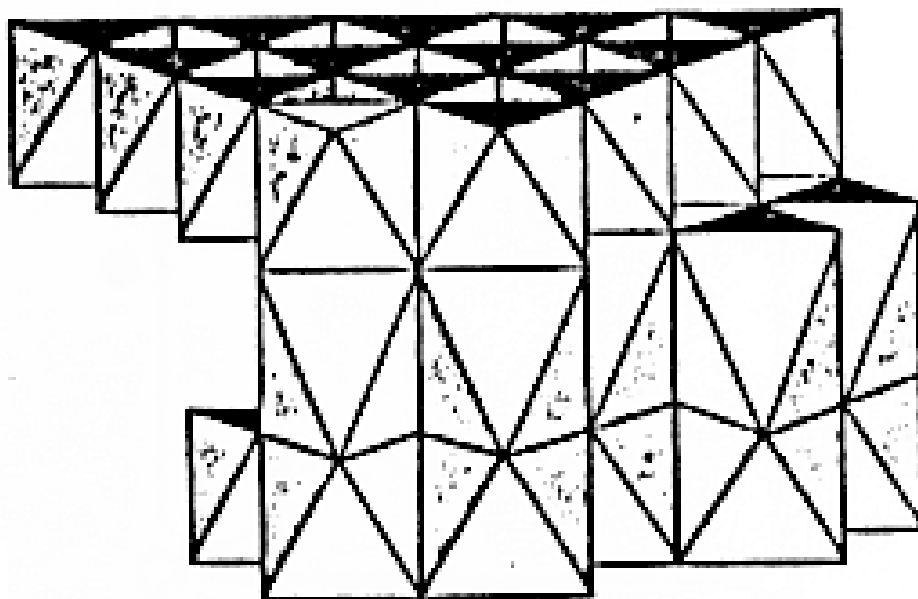
Exemples de composés :

FeS ($a=3,438 \text{ \AA}$; $c=5,88 \text{ \AA}$)

CrSe ($a=3,684 \text{ \AA}$; $c=6,019 \text{ \AA}$)

NiAs ($a=3,439 \text{ \AA}$; $c=5,348 \text{ \AA}$)

Rapport $c/a = ?$



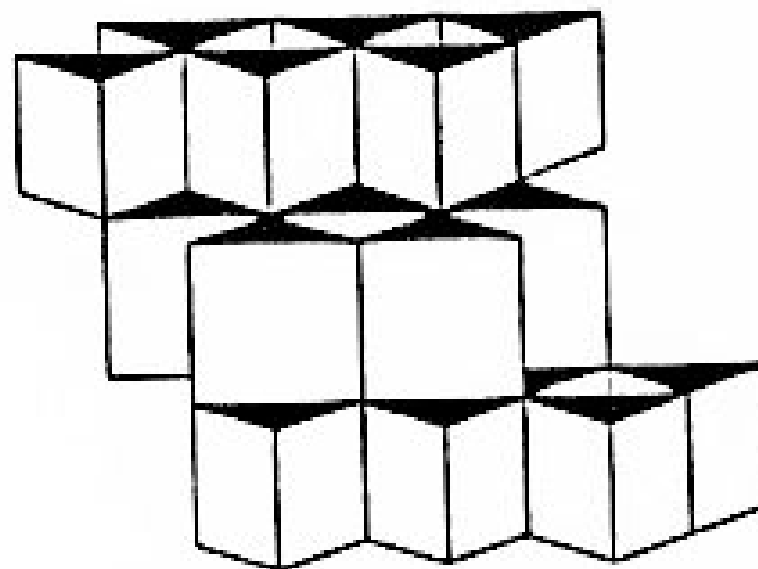
Octaèdres

A

B

A

Prismes

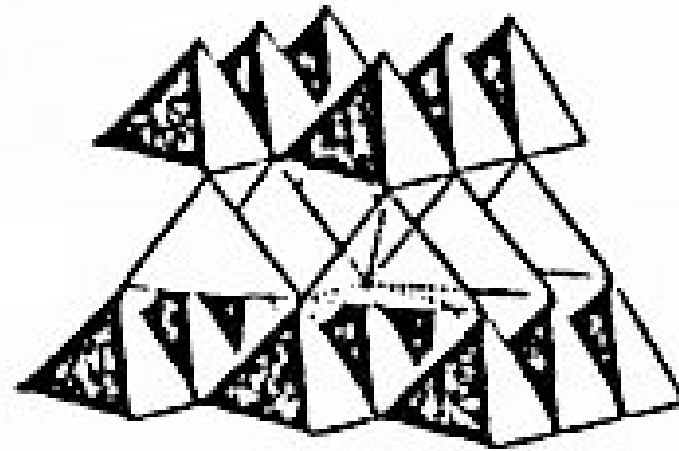
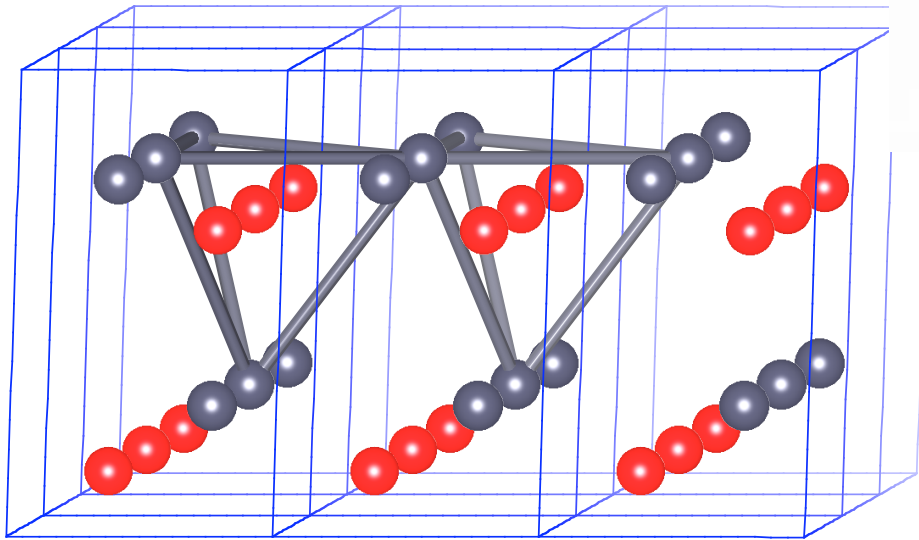


A

B

A

2) ZnS (P 6₃mc)



Rapport $r/R = ?$

Exemples de composés :

ZnO ($a=3,249 \text{ \AA}$; $c = 5,207 \text{ \AA}$)

MnS ($a=3,976 \text{ \AA}$; $c = 6,432 \text{ \AA}$)

SiC ($a=3,076 \text{ \AA}$; $c = 5,048 \text{ \AA}$)

Rapport $c/a = ?$

☛ Quelques précisions sur la description des structures cristallines

i) Comment décrire une structure

- Donner la maille élémentaire, à savoir :
 - * Les paramètres, le groupe spatial, la position des atomes dans cette maille et dans le bon groupe.
- Préciser ensuite :
 - * Les coordinations, l'enchaînement des polyèdres de coordination, les principales distances interatomiques.

ii) Dimensionnalité d'un matériau

- Quelles sont les interactions fortes dans la structure : notion de charpente atomique ou moléculaire.
- ☛ On compare les distances interatomiques aux rayons des atomes, et on en déduit (si possible) la nature de la liaison (métallique, ionique, covalente, hydrogène, etc...)
- La charpente peut-être mono-, bi- ou tridimensionnelle
 - * intérêt industriel pour les matériaux de 'basse dimensionnalité'

➡ Exemple de composé monodimensionnel :

Se : forme des hélices : Se-Se dans l'hélice $\approx 2,8 \text{ \AA}$

Se-Se entre hélices $\approx 4 \text{ \AA}$

➡ Exemples de composés bidimensionnels :

1) Le graphite (voir plus haut)

2) MoS_2 : matériau bidimensionnel typique (dérive de HC)

- Possibilité d'insertion de cations (Na^+) entre les tranches MoS_2 , ce qui 'absorbe' l'énergie de répulsion entre A^{2-}

- Structure stable avec des anions mous (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-})

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en $\text{\AA}$) :

Composés	a	c
MoS_2	3,16	12,29
MoSe_2	3,29	12,93
MoTe_2	3,52	13,97
WS_2	3,14	12,25
WSe_2	3,29	12,97

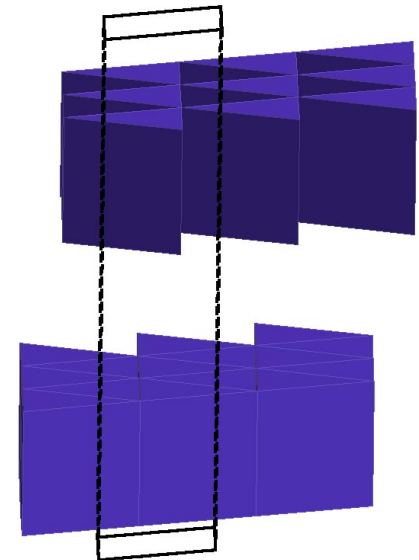
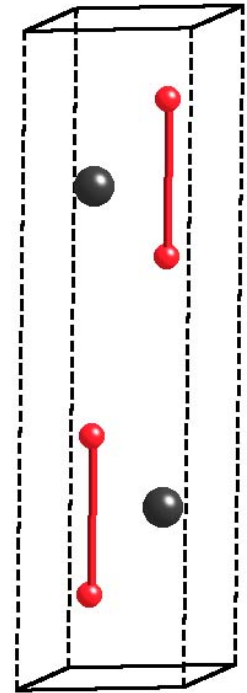
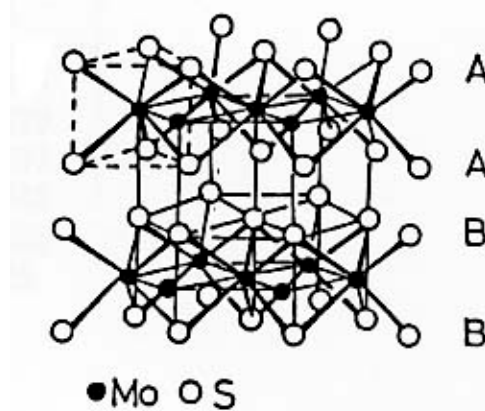
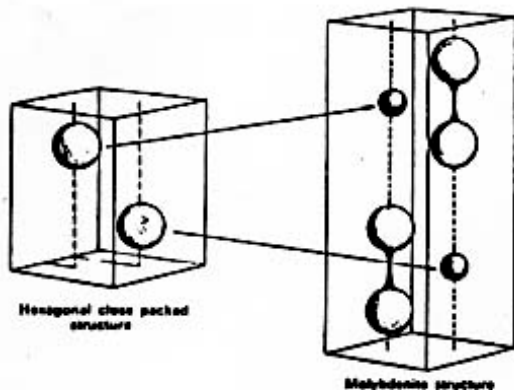
➡ Description de la structure MoS_2

Groupe d'espace : $P6_3/m m c$

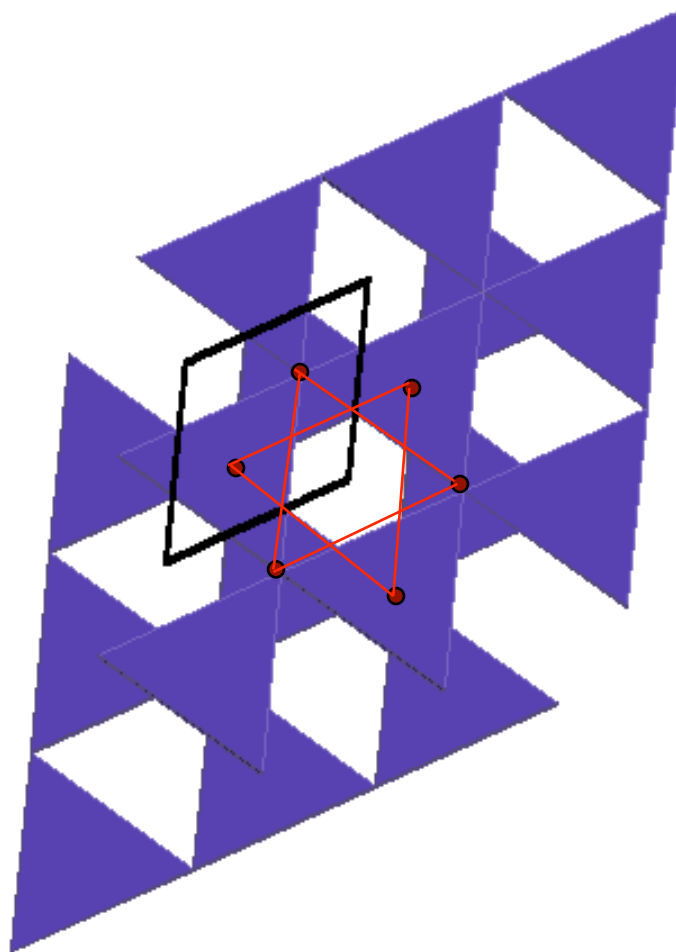
Mo en $1/3, 2/3, 1/4$ (position 2c) et S en $1/3, 2/3, z$ (position 4f), $z = 0.63$

$Z = 2$, $c/a = 3,89$ (ce n'est pas un empilement compact)

MoS_2 peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S^{2-} , les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S^{2-} que l'on trouve entre les plans de même espèce (A ou B).



MoS₂ : la lacune de Van Der Waals est un site octaédrique



3) Autres matériaux bidimensionnels typiques :

* CdI_2 , CdCl_2 et Cs_2O

i) CdI_2

Groupe d'espace : $P\bar{3}m1$ (trigonal)

Cd en 0, 0, 0 (position 1a) et I en $1/3$, $2/3$, z (position 2d), $z = 0,25$

$Z = 1$, $c/a = 1,61$ (empilement compact ?)

NB : on passe de la symétrie hexagonale ($P6_3/m\ m\ c$) à la symétrie trigonale : on perd l'axe 6_3 qui double la position 0,0,0.

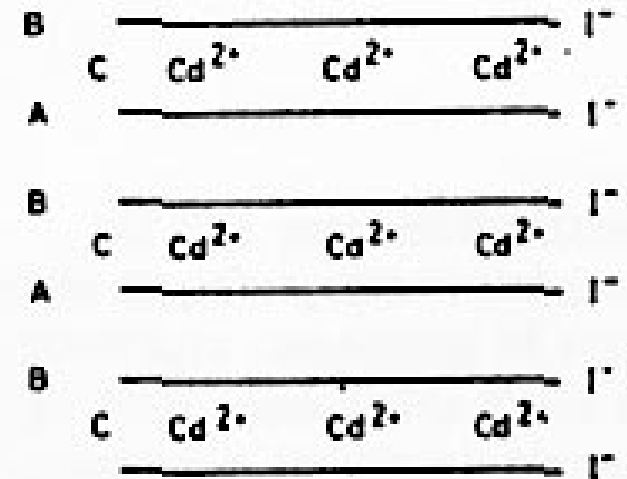
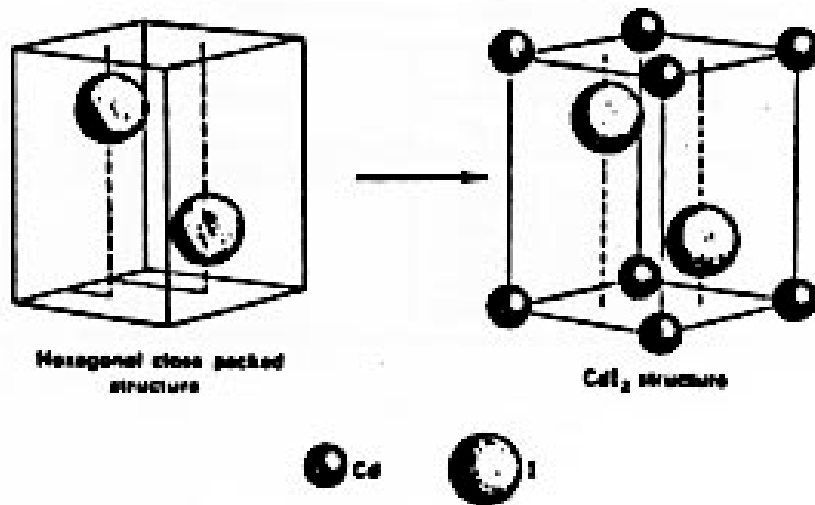
Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

Composés	a(Å)	c(Å)
CdI_2	4,24	6,84
CaI_2	4,48	6,96
FeI_2	4,04	6,75
TmI_2	4,52	6,97
Ni(OH)_2	3,12	4,59

➡ Description de la structure CdI_2

CdI_2 peut être décrit comme un empilement HC de I^- , les atomes de Cd remplissant la moitié des sites octaédriques, et ceci un plan sur deux, d'où le caractère bidimensionnel.

Ici aussi, les lacunes de Van der Waals sont des sites octaédriques vides.



ii) CdCl_2

Structure voisine de CdCl_2 , construite cette fois-ci sur un empilement CFC de Cl^- , et selon la direction $[111]$, on remplit un site octa sur 2, d'où le caractère bidimensionnel. (également symétrie trigonale)

Exemples de composés

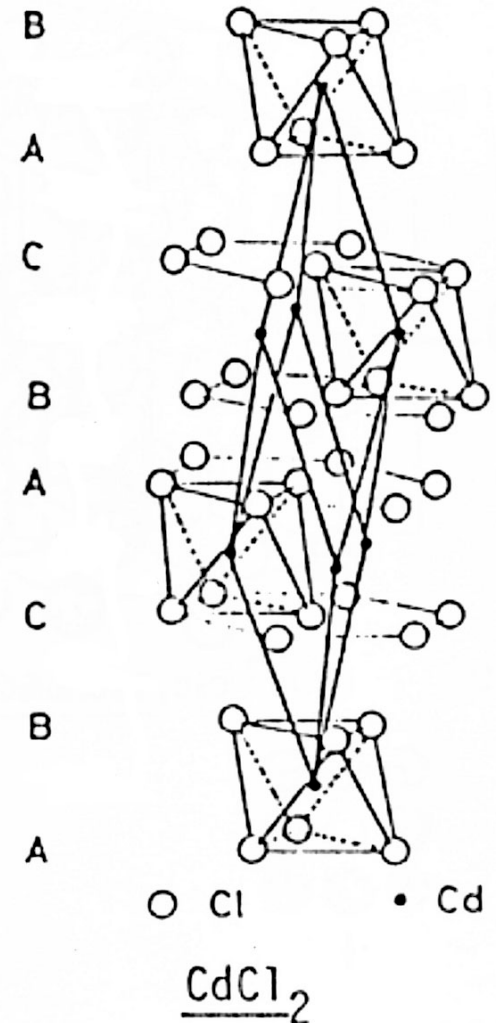
(les paramètres sont donnés en Å) :

Composés	a(Å)	c(Å)
CdCl_2	3,85	17,46
CdBr_2	3,95	18,67
FeCl_2	3,56	17,54
NiI_2	3,89	19,63
ZnI_2	4,25	21,5

iii) Cs_2O

Est de structure anti- CdCl_2

C'est Cs^+ qui constitue le réseau d'accueil



Autres structures binaires courantes

TiO₂ - SiO₂ - Cu₂O - WC - Ni₂In - ReO₃ - AlB₂ - Nb₃Sn (b-tungstène)

A) TiO₂

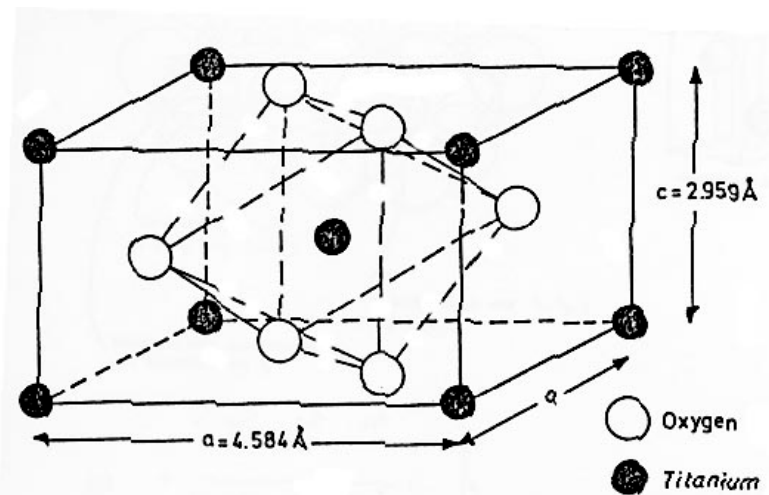
Souvent décrit comme une déformation d'un empilement HC d'O²⁻ dans lequel on ne remplit que la moitié des sites octaédriques, de manière tridimensionnelle.

Groupe d'espace : P4₂/m n m (quadratique)

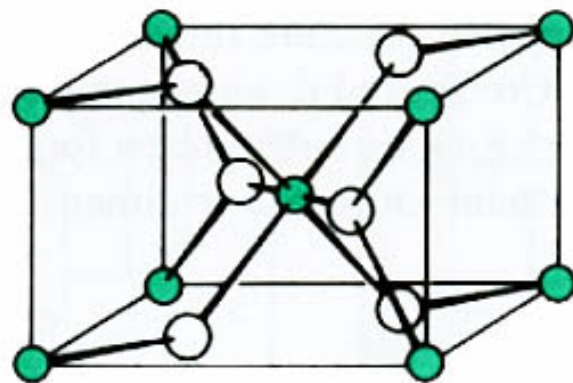
Ti en 0,0,0 et O en x,x,0 (x vaut 0,305 dans le cas de TiO₂)

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

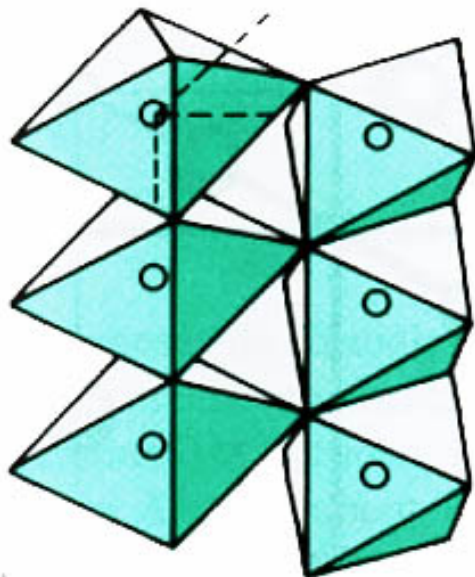
Composés	a(Å)	c(Å)	x
TiO ₂	4,59	2,96	0,305
SnO ₂	4,73	3,19	0,307
CoF ₂	4,69	3,18	0,306
MnF ₂	4,87	3,31	0,305



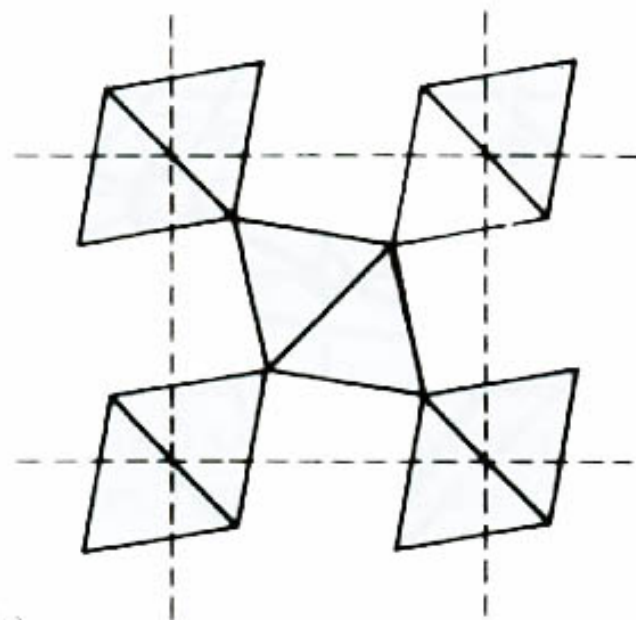
➡ TiO_2



(a) ○ O ● Ti



(b)



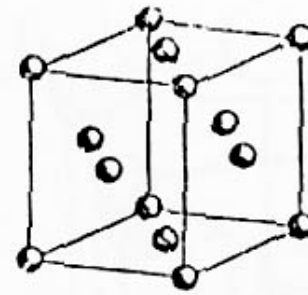
(c)

B) SiO_2

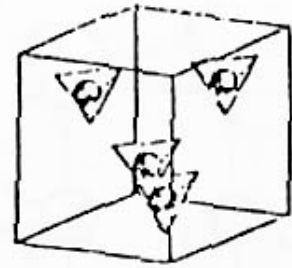
Décrit comme un empilement CFC de Si, dans lequel on insère 4 petits tétraèdres SiO_4 dans 4 sites tétra de l'empilement CFC

Groupe d'espace :
F m 3 m (cubique)

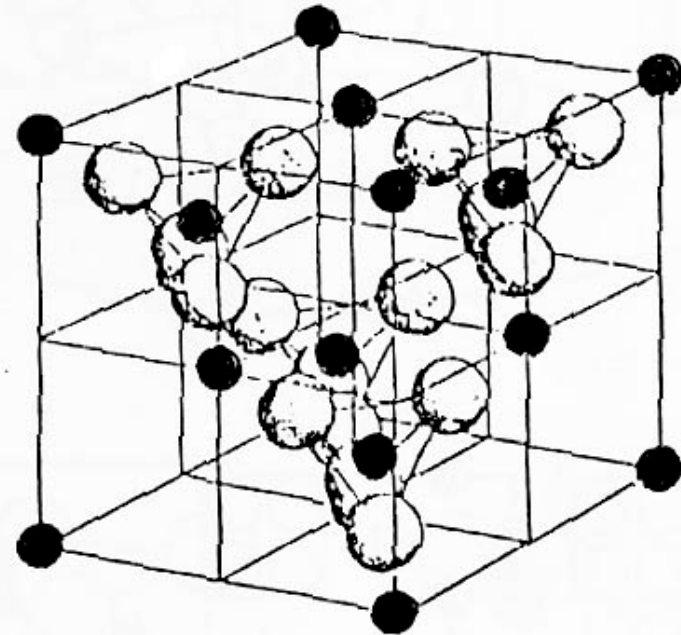
NB : Lorsqu'on parcourt les structures CaF_2 , TiO_2 puis SiO_2 , la coordinence du cation (respectivement 8-6-4) diminue avec l'ionicté de la liaison chimique.



Face centered cubic arrangement of Si



SiO_4 tetrahedra at octant centers

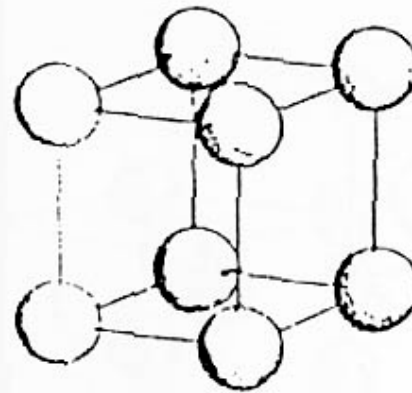


Cristobalite structure (high form)

C) Cu_2O

Décrit comme dérivant d'une structure cubique simple de O^{2-} , dans lequel on insère 1 petit tétraèdre Cu_4O .

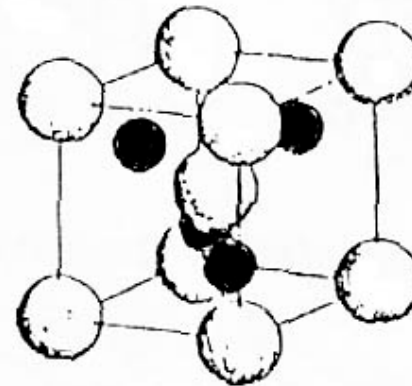
Groupe d'espace :
 $\text{Pn}3\text{m}$ (cubique)



Simple cubic structure



Cu_4O unit



Cuprite structure

Cu_2O cuprite : C3 ; $\text{Pn}3\text{m}$; Cubique

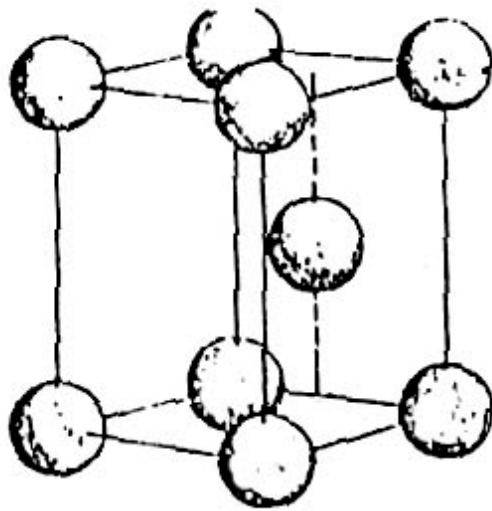
D) WC

Dans sa description, dérive directement de l'empilement HC.

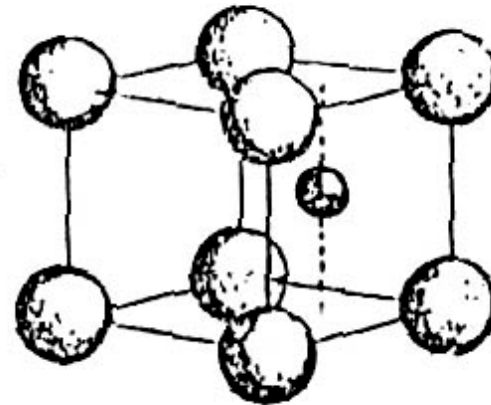
Groupe d'espace :

P -6 m 2 (hexagonal) ; W en 0,0,0 et C en $2/3, 1/3, 1/2$

$a = 2,90 \text{ \AA}$; $c = 2,83 \text{ \AA}$ (matériaux très dur)



Hexagonal close packed structure



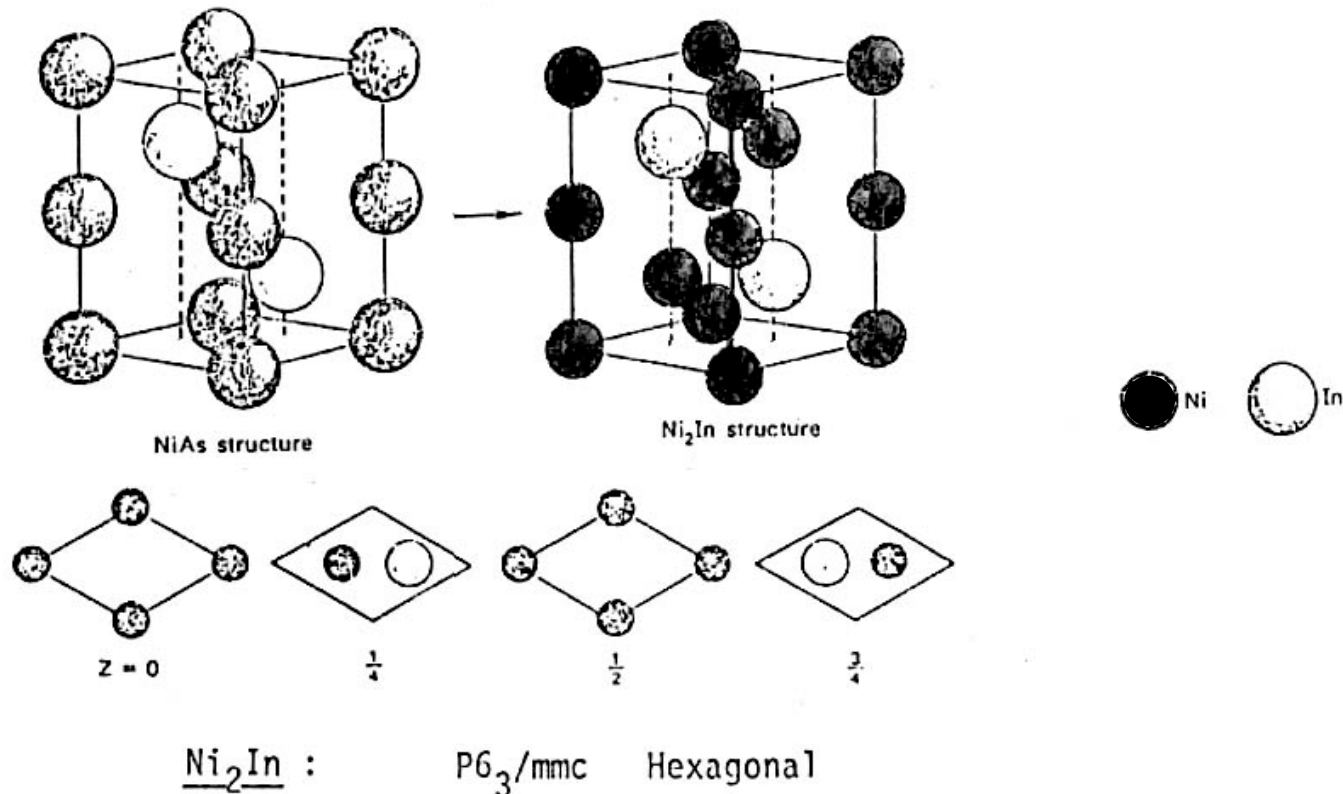
WC structure

E) Ni_2In

Dérive directement d'un empilement HC (As) dans lequel on remplit tous les sites octa. Un site supplémentaire est occupé par Ni ($1/3, 2/3, 1/4$).

Groupe d'espace : $P6_3/mmc$ (hexagonal)

As en $2/3, 1/3, 1/4$ et Ni en site octa ($0,0,0$) et $1/3, 2/3, 1/4$



F) AlB_2 (hexagonal) et Nb_3Sn (cubique)

Structures souvent rencontrées dans le domaine des composés intermétalliques.

AlB_2 est un bloc que l'on retrouve souvent dans les descriptions structurales des cristallographes.

Nb_3Sn , ou structure β -tungstène (A15) des métallurgistes, est supra vers 18 K (bobines supraconductrices pour aimants).

