

Examen de Structure de la Matière

Vendredi 14 avril mars 2023 13H30-15H00

1 page recto verso de notes et calculatrice autorisés

1 Les composés à base d'osmium

1.1 Les borures d'osmium

Les borures d'osmium sont des matériaux parmi les plus durs existants, s'approchant de la catégorie des matériaux superdurs. Il en existe 3 formes cristallines correspondant à des stoechiométries différentes : OsB , OsB_2 et Os_2B_3 . OsB cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{6}m2$, OsB_2 dans le groupe d'espace $Pmmn$, et Os_2B_3 dans le groupe d'espace $P\frac{6_3}{m}mc$. L'atome de bore possède 5 électrons ($Z=5$) et l'atome d'osmium en possède 76 ($Z=76$). Nous allons étudier le cas de OsB dont la maille est représentée sur la Fig. 1.

1. Quel est le type de liaison entre l'atome de Bore et l'atome d'Osmium, responsable des propriétés de dureté extrême de ces composés ?

La liaison covalente est responsable de la dureté, comme pour le diamant.

2. Donner le groupe ponctuel de ces trois composés ?

OsB : $6m2$, OsB_2 : mmm et Os_2B_3 : $\frac{6}{m}mm$

3. Donner le système cristallin de ces trois composés (On pourra s'aider tu tableau donné à la fin du sujet) ?

OsB et Os_2B_3 : hexagonal, : OsB_2 : orthorhombique

4. A quoi correspond l'élément de symétrie $\bar{6}$?

Rotoinversion d'ordre 6 : rotation de $2\pi/6$ autour de l'axe 6 puis inversion.

5. A quoi correspond l'élément de symétrie 6_3 ?

rotation de $2\pi/6$ autour de l'axe 6 puis translation de $c/2$ ($1/2$ le long de l'axe de rotation)

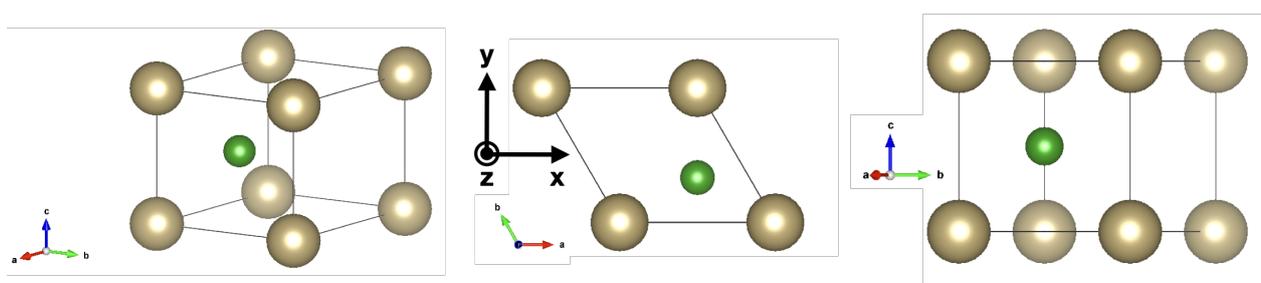


FIGURE 1 – Structure de OsB : les atomes les plus gros étant Os (gris) et les plus petits B (vert).

2 Le cas de OsB

6. Quel est le mode de réseau et la multiplicité de la maille de OsB ? Donner la position du ou des noeuds de cette maille.

Mode Primitif : multiplicité = 1. Noeud en $(0,0,0)$

7. Quelles sont les conditions d'existence sur h , k et l pour ce mode ?

tous h, k, l existent

8. Lister les raies non équivalentes dans le tableau dans le tableau Tab. 2 en ANNEXE 1 (colonnes 1, 2 et 3). On se limitera à h,k et l ≤ 1.
9. Donner l'expression des vecteurs du réseau réciproque \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* en fonction des paramètres de maille a et c dans la base \vec{u}_x , \vec{u}_y et \vec{u}_z de la Fig. 1.

$$\vec{a} = a\vec{u}_x$$

$$\vec{b} = a \sin(60)\vec{u}_y - a \cos(60)\vec{u}_x = \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{u}_y - \frac{1}{2}a\vec{u}_x$$

$$\vec{c} = c\vec{u}_z$$

$$\text{Donc } V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V}\vec{b} \wedge \vec{c} = \frac{2\pi}{a}\vec{u}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{u}_y$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V}\vec{c} \wedge \vec{a} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}abc}bc\vec{u}_y = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\vec{u}_y$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{c}\vec{u}_z$$

10. En déduire que la distance interréticulaire s'écrit :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|q(h,k,l)\|} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

11. Compléter le tableau précédent en indiquant pour chaque raie la distance interréticulaire (colonne 4) en fonction des paramètres a et c .
12. Sachant que $a \approx c$, numéroter les raies par ordre décroissant de d_{hkl} (colonne 5).
13. Indiquer au dessus de chaque raie les valeurs de hkl sur la Fig. 3 en ANNEXE 1.
14. Rappeler la loi de Bragg.

$$2d\sin(\theta) = \lambda$$

15. La première raie se situe à $2\theta=14.22^\circ$, la deuxième se situe à $2\theta=16.32^\circ$. En déduire les paramètres de maille a et c de OsB .

$$2d_{001}\sin(\theta_{001}) = \lambda \text{ avec } d_{001} = c, \text{ on a } c = \frac{\lambda}{2\sin(7.11)} = 2.87\text{\AA}$$

$$2d_{110}\sin(\theta_{110}) = \lambda \text{ avec } d_{110} = \frac{a}{2}, \text{ on a } a = \frac{2\lambda}{2\sin(8.16)} = 2.89\text{\AA}$$

16. Donner les coordonnées de chaque atome du motif de cette maille OsB .

$$Os (0,0,0), B (1/3, 2/3, 0.5)$$

17. Donner l'expression du facteur de structure $F(h,k,l)$.

$$F(h, k, l) = [MODE] [MOTIF] \quad (1)$$

$$= 1 \left[\sum_i^{motif} f_i(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \right] \quad (2)$$

$$= \left[f_{Os}(q) e^{i2\pi(0)} + f_B(q) e^{i2\pi\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2}\right)} \right] \quad (3)$$

$$= \left[f_{Os}(q) + f_B(q) e^{i2\pi\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2}\right)} \right] \quad (4)$$

18. En prenant $f_{Os}(q)$ et $f_B(q)$ égal au nombre d'électrons de chaque élément, calculer l'intensité des raies (1,0,0) et (0,0,1).

$$I_{(0,0,1)} = m_{001} |F_{(0,0,1)}|^2 = 2 \times |f_{Os}(q) - f_B(q)|^2 = 10\,082$$

$$I_{(1,0,0)} = m_{100} |F_{(1,0,0)}|^2 = 6 \times |f_{Os}(q) + f_B(q) * \cos(4\pi/3) + i \times f_B(q) * \sin(4\pi/3)|^2 = 32526$$

19. Comparer le rapport d'intensité I_{100}/I_{001} à celui mesuré Fig. 3 : est-ce en accord ? $I_{100}/I_{001} \approx 3$. La 100 est bien plus intense que la 001 mais le rapport mesuré est plutôt 1/2. L'approximation $f(q)=Z$ en est sûrement la cause.

3 $OsCl_4$

$OsCl_4$ est un composé précurseur pour la synthèse de complexes d'Osmium. Il cristallise dans le groupe d'espace $Cmmm$, dont maille est représentée Fig. 2. L'osmium possède 76 électrons et le chlore 17 électrons. L'osmium se trouve dans l'état d'oxydation Os^{4+} et le chlore dans l'état Cl^- . Le motif est constitué de Os (0,0,0), Cl (x, 1/2, 0), (-x,1/2,0), (0, y, 1/2) et (0,-y, 1/2) avec x et y compris entre 0 et 0.25.

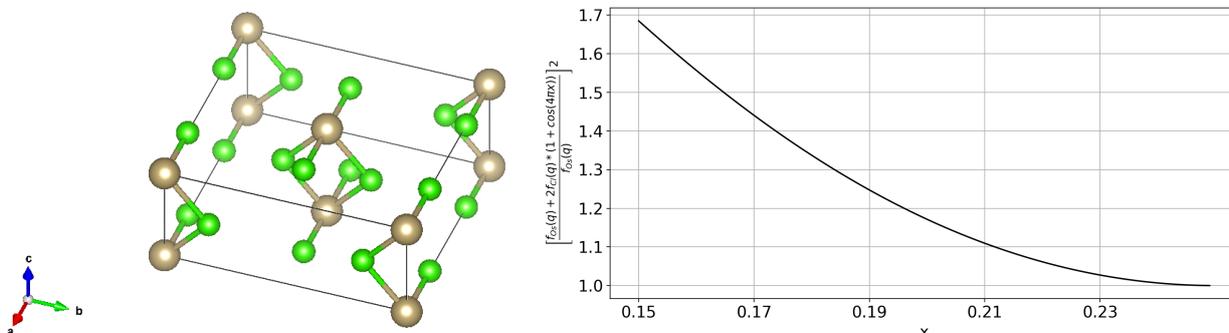


FIGURE 2 – Gauche : Structure de $OsCl_4$. Droite : $\left[\frac{f_{Os}(q) + f_{Cl}(q) * (1 + \cos(4\pi x))}{f_{Os}(q)} \right]^2$ en fonction de x.

20. Quel est le type de liaison entre le chlore Cl^- et l'osmium Os^{4+} ?
Liaison ionique (ce sont des ions...)
21. Quel est le mode de réseau et la multiplicité de la maille de $OsCl_4$? Donner la position du ou des noeuds de cette maille.
Mode C : multiplicité = 2.
22. Combien y a-t-il de motif par maille ?
 $m=2 \rightarrow 2$ motifs/maille
23. Quelle est la condition pour que l'intensité soit non nulle ? On pourra simplement donner cette condition ou la retrouver en calculant le facteur de structure.
 $h+k$ impair $\rightarrow I=0$
24. Lister les raies non équivalentes dans le tableau dans le tableau Tab. 3 en ANNEXE 1 (colonnes 1, 2 et 3). On se limitera à $h+k+l \leq 2$.
25. Compléter la colonne multiplicité du tableau Tab. 3.
26. Sachant que $a^* = \frac{2\pi}{a}$, $b^* = \frac{2\pi}{b}$ et $c^* = \frac{2\pi}{c}$ et que tous les angles valent $\frac{\pi}{2}$, donner l'expression de d_{hkl} en fonction des paramètres de maille a, b, c et h, k, l . On pourra s'aider de la formule générale donnée en fin de sujet.
$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$
27. Compléter la colonne $d_{hkl}(a, b, c)$ du tableau Tab. 3.
28. Sachant que $a \approx b$ (c'est à dire $\frac{a}{b} \approx 1$) avec $b > a$, et que $c > \frac{a}{2}$, exprimer d_{hkl} en fonction uniquement de h, k, l et a . Compléter la colonne $d_{hkl}(a)$ du tableau Tab. 3.
29. En conclure l'ordre des pics par ordre décroissant en d_{hkl} : compléter la dernière colonne du tableau Tab. 3.
30. Indiquer au dessus des 4 premières raies les valeurs de hkl sur la Fig. 4 en ANNEXE 1.
31. Déterminer alors la valeur des paramètres a, b et c .
Impossible de trouver a et b si l'on a pas la 200 ou la 020!

Pour $c : 2d_{001} \sin(\theta_{001}) = \lambda$ avec $d_{001} = c$, on a $c = \frac{\lambda}{2 \sin(\text{angle})} = ?? \text{Å}$

32. Calculer le facteur de structure de $OsCl_4$. Montrer qu'il peut se mettre sous la forme :

$$F(h, k, l) = \left[1 + e^{\pi(h+k)} \right] \left[f_{Os} + 2f_{Cl} \left[e^{i\pi k} \cos(2\pi hx) + e^{i\pi l} \cos(2\pi ky) \right] \right]$$

33. Donner l'expression de l'intensité I_{200} de la raie (2,0,0) en fonction de f_{Os} , f_{Cl} et x . De même pour I_{020} en fonction de f_{Os} , f_{Cl} et y .

$$F(2, 0, 0) = 2 [f_{Os} + 2f_{Cl} [\cos(4\pi x) + 1]], I = 4 [f_{Os} + 2f_{Cl} [\cos(4\pi x) + 1]]^2$$

$$F(0, 2, 0) = 2 [f_{Os} + 2f_{Cl} [\cos(4\pi y) + 1]], I = 4 [f_{Os} + 2f_{Cl} [\cos(4\pi y) + 1]]^2$$

34. Sachant que $I_{200} < I_{020}$, x est-il plus grand ou plus petit que y ? Justifier.

$y < x$ car $\cos(4\pi x)$ diminue si x augmente, donc si x plus petit que y , $\cos(4\pi x) > \cos(4\pi y)$ et donc $I_{200} < I_{020}$.

35. Donner l'expression de l'intensité I_{001} , puis en déduire l'expression du rapport I_{200}/I_{001} et I_{020}/I_{001} . $I_{001} = 4f_{Os}^2$

$$I_{200}/I_{001} = \frac{[f_{Os} + 2f_{Cl} [\cos(4\pi x) + 1]]^2}{f_{Os}^2}$$

$$I_{020}/I_{001} = \frac{[f_{Os} + 2f_{Cl} [\cos(4\pi y) + 1]]^2}{f_{Os}^2}$$

36. Sachant qu'expérimentalement, $\frac{I_{200}}{I_{001}} = 1.08$ et $\frac{I_{020}}{I_{001}} = 1.35$, déterminer la position x et y des atomes de chlore en utilisant le graphe Fig. 2.

$x = 0.22$, $y = 0.18$

Système cristallin	Groupes ponctuels
Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2, m, 2/m
Orthorhombique	222, 2mm, mmm
Trigonal/Rhombohédrique	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
Tétragonal	4, $\bar{4}$, 4/m, 4mm, 422, $\bar{4}2m$, 4/mmm
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/m, 6mm, 622, $\bar{6}2m$, 6/mmm
Cubique	23, m3, 432, 4, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$

TABLE 1 – Classification des classes de symétries en systèmes cristallins.

Formule générale pour la distance interreticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2hla^*c^* \cos\beta^* + 2klb^*c^* \cos\alpha^*}} \quad (5)$$

NOM et prénom :

ANNEXE 1

A rendre avec la copie

h	k	l	multiplicité	d_{hkl}	ordre
0	0	1	2	c	1
1	0	0	6	$\sqrt{\frac{3}{4}}a$	2
1	1	0	6	$\frac{a}{2}$	4
1	0	1	12	$\frac{a}{a}$	3
1	1	1	12	$\frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} + (\frac{a}{c})^2}}$	5
				$\frac{a}{\sqrt{4 + (\frac{a}{c})^2}}$	

TABLE 2 – Liste des raies autorisées pour OsB

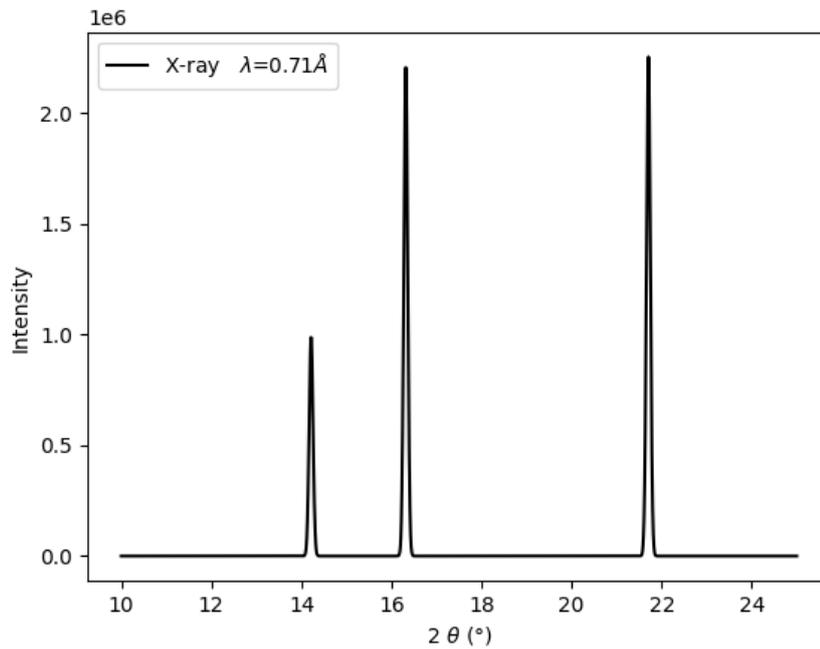


FIGURE 3 – Diffractogramme d'une poudre de OsB à pression ambiante mesuré avec une longueur d'onde de 0.71\AA .

h	k	l	mult.	$d_{hkl}(a, b, c)$	$d_{hkl}(a)$	ordre
1	1	0	4	$\frac{1}{\sqrt{1/a^2+1/b^2}}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	1
0	0	1	2	c	a/2	4
2	0	0	2	a/2	a/2	3
0	2	0	2	b/2	b/2	2 (car b>a)

TABLE 3 – Liste des raies autorisées pour $OsCl_4$

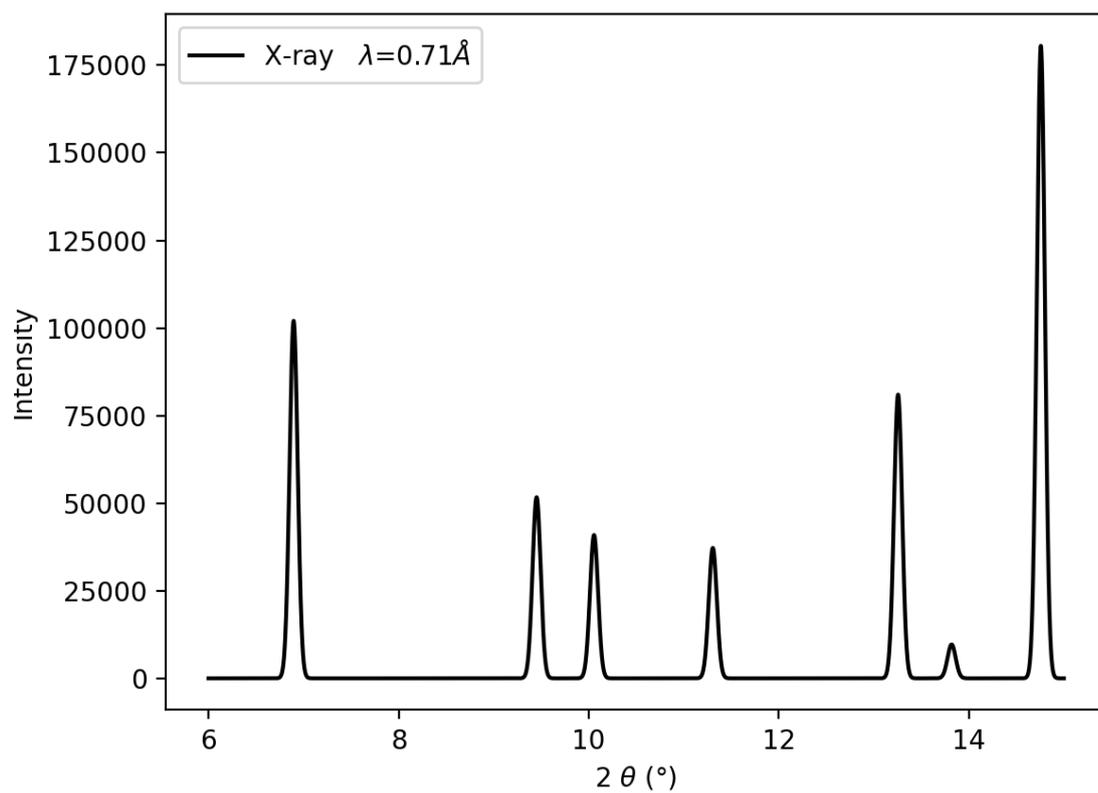


FIGURE 4 – Diffractogramme d'une poudre de $OsCl_4$ à pression ambiante mesuré avec une longueur d'onde de 0.71\AA .