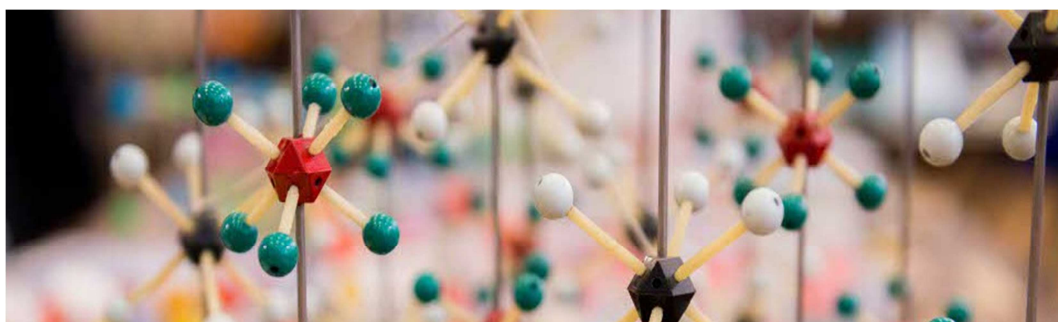


Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel
Faculté des sciences et de la technologie
Département d'Enseignement Fondamental des Sciences et Technologie

POLYCOPIE DE COURS
Cristallographie



Cours de Cristallographie
Destiné aux étudiants de 1^{ère} Année Master I (LMD)
En Génie des Matériaux

Présenté par **Dr Abdelmalek SAOUDEL**

AVANT-PROPOS

Avant-propos

L'idée d'écrire ce polycopié de cours provient de mon implication dans le cours de cristallographie. Ce cours est destiné aux étudiants de première année Master en Génie des Matériaux (formation L.M.D). Le contenu de ce cours est rédigé conformément au programme officiel élaboré par le Comité Pédagogique National du Domaine Sciences et Technologies selon l'Arrêté d'harmonisation N°1364 du 09/08/2016.

Dans ce polycopié de cours j'ai présenté les éléments de bases dans les domaines de la cristallographie géométrique et la chimie de l'état solide. Il est primordial aux étudiants d'avoir des connaissances de base sur la symétrie qui joue un rôle fondamental dans les propriétés et la structure de la matière (chapitre 1 et 2). Les chapitres 3 et 4 décrivent, à partir de composés modèles, les principales structures cristallines métalliques, ioniques et atomiques. Enfin le dernier chapitre (5) est consacré à la description des principaux défauts existant dans le cristal réel.

J'ai essayé de faire bénéficier les étudiants de cette modeste expérience d'enseignement en présentant aussi simplement que possible les principes généraux de la cristallographie et en utilisant uniquement des outils mathématiques accessibles aux étudiants. Nous décrivons aussi la maille élémentaire à partir de différentes représentations (compacte, éclatée et en projection) puis déterminons les différents paramètres découlant de cette structure (dimensions, coordinence, compacité et masse volumique), afin que l'étudiant ait à sa disposition un outil pratique pour la suite de ses études scientifiques.

Ce polycopié de cours est structuré en cinq chapitres :

Chapitre. I. Notions de base sur la cristallographie (Symétrie).

Chapitre II. Structures et groupes.

Chapitre III. Empilement dans un cristal (moléculaire ou atomique).

Chapitre IV. Structures ioniques usuelles.

Chapitre V. Défauts de réseaux.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE. I. NOTIONS DE BASE SUR LA CRISTALLOGRAPHIE (SYMETRIE)

I.1. Réseau direct.....	1
I.1.1. Réseau, Motif et Structure.....	1
I.1.2. Systèmes cristallins.....	2
I.1.3. Rangées réticulaires.....	3
I.1.4. Plans réticulaires.....	4
I.1.4.1. Indices de Miller.....	5
I.1.5. Produit scalaire en cristallographie.....	5
I.1.6. Transformation des mailles.....	6
I.1.6.1. Relation entre deux mailles.....	6
I.1.6.2. Relation entre les indices [uvw] et (hkl) dans deux mailles.....	7
I.2. Réseau réciproque.....	7
I.2.1. Définition.....	7
I.2.2. Relation entre le réseau réciproque et le réseau direct.....	8
I.2.3. Relation entre \vec{r}_{hkl}^* et d_{hkl}	9
I.3. Symétrie cristalline.....	10
I.3.1. Définition.....	10
I.3.2. Symétrie d'orientation.....	11
I.3.2.1. Axes de rotation « n ».....	11
a/ Valeur possibles pour l'ordre « n ».....	11
b/ Diagramme de positions des éléments de symétrie.....	12
I.3.2.2. Axes de rotation-inversion « \bar{n} ».....	13
a/ Diagramme de positions des éléments de symétrie d'inversion.....	14
I.3.2.3. Etude de quelques combinaisons d'élément de symétrie.....	15
a/ Deux axes 2 perpendiculaires entre eux.....	15
b/ Deux miroirs perpendiculaires entre eux.....	16
c/ Trois miroirs perpendiculaires entre eux.....	16
d/ Nombre de positions équivalentes.....	17
I.3.2.4. Projection stéréographique.....	17
a/ Transformation stéréographique d'un point.....	17
b/ Présentation stéréographique pour des groupes ponctuels.....	18
c/ Ordre du groupe.....	19
I.4. Exercices.....	20

CHAPITRE II. STRUCTURES ET GROUPES

II.1. La structure de groupe.....	24
II.1.1. définition.....	24
II.1.2. Sous-groupes.....	24
II.1.3. Le groupe orthogonal $O(3)$	24
II.1.4. Produit direct de deux sous-groupes d'un groupe.....	24
II.2. Les groupes ponctuels et réseaux de Bravais.....	25
II.2.1. Les groupes ponctuels.....	25
II.2.1.1. Les 32 groupes ponctuels de symétrie cristalline.....	25
II.2.1.2. Classes de Laue.....	26
II.2.2. Les 14 réseaux de BRAVAIS.....	27
II.2.2.1. Systèmes cristallins à deux dimensions.....	27
II.2.2.2. Systèmes cristallins à Trois dimensions.....	27
II.2.2.3. Multiplicité de la maille (M).....	28
II.3. Les groupes de symétrie 3D – groupes spatiaux.....	29
II.3.1. Introduction.....	29
II.3.2. Symétrie de positions.....	29
II.3.2.1. Axes hélicoïdaux.....	30
a/ Diagramme de position.....	30
II.3.2.2. Plans de glissement.....	32
a. Définition	32
b. Types de plans de glissement.....	33
c. Diagrammes de positions.....	34
II.4. Les 230 groupes d'espace (Représentation des groupes).....	35
II.4.1. Définition.....	35
II.4.2. Tableau récapitulatif.....	35
II.4.3. Étude détaillée d'un groupe d'espace.....	36
II.4.3.1. Les informations essentielles à écrire.....	36
II.4.3.2. Représentation d'un groupe d'espace.....	36
II.5. Exercices.....	39

CHAPITRE III. EMPILEMENT DANS UN CRISTAL (MOLECULAIRE OU ATOMIQUE)

III.1. Empilement des sphères (métallique).....	43
III.1.1. Introduction	43
III.1.2. Arrangement carré (plan A').....	44
III.1.3. Arrangement hexagonal (plan A).....	44

III.2. Sites interstitiels.....	45
III.2.1. Site interstitiel cubique (C).....	45
III.2.2. Site interstitiel octaédrique (O).....	46
III.2.3. Site interstitiel tétraédrique (T).....	47
III.3. Étude de l'empilement (métallique) non compact.....	48
III.3.1. réseau cubique simple (c.s).....	48
III.3.1.1. Structure de la maille élémentaire.....	48
III.3.1.2. Nombre d'atomes Z par maille élémentaire.....	48
III.3.1.3. Coordinence.....	49
III.3.1.4. Compacité C.....	49
III.3.1.5. Masse volumique ρ	49
III.3.2. Réseau cubique centré (c.c).....	50
III.3.2.1. Structure de la maille élémentaire.....	50
III.3.2.2. Nombre d'atomes Z par maille élémentaire.....	50
III.3.2.3. Coordinence.....	50
III.3.2.4. Compacité C.....	51
III.3.2.5. Masse volumique ρ	51
III.4. Étude de l'empilement (métallique) compact.....	52
III.4.1. Structure hexagonale compact (h.c)	52
III.4.1.1. Structure de la maille élémentaire.....	52
III.4.1.2. Nombre d'atomes Z par maille conventionnelle.....	53
III.4.1.3. Coordinence	53
III.4.1.4. Compacité C.....	53
III.4.1.5. Masse volumique ρ	53
III.4.1.6. Sites interstitiels.....	54
III.4.1.6.1. Sites octaédriques (O).....	54
a/ Position des sites.....	54
b/ Nombre de sites octaédriques.....	54
III.4.1.6.2. Sites tétraédriques (T).....	55
III.4.2. Structure cubique faces centrées (c.f.c)	56
III.4.2.1. Structure de la maille élémentaire.....	56
III.4.2.2. Nombre d'atomes N par maille élémentaire.....	56
III.4.2.3. Coordinence.....	57
III.4.2.4. Compacité C.....	57
III.4.2.5. masse volumique ρ	57
III.4.2.6. Sites interstitiels.....	57

III.4.2.6.1. Sites octaédriques (O).....	58
III.4.2.6.2. Sites tétraédriques (T).....	58
III.5. Exercices.....	59
CHAPITRE IV. STRUCTURES IONIQUES USUELLES	
IV.1. Structure du chlorure de sodium (NaCl).....	62
IV.1.1. Maille élémentaire.....	62
IV.1.1.1. Structure.....	62
IV.1.1.2. Paramètre de maille.....	63
IV.1.1.3. Représentation en coordonnées réduites.....	63
IV.1.1.4. Projection dans le plan xOy.....	64
IV.1.2. Nombre d'ions par maille.....	64
IV.1.3. Coordinence.....	65
IV.1.4. Coefficient d'occupation de l'espace (Compacité C).....	65
IV.1.5. Masse volumique	66
IV.2. Structure du chlorure de césium (CsCl).....	66
IV.2.1. Maille élémentaire.....	66
IV.2.1.1. Structure.....	66
IV.2.1.2. Paramètre de maille.....	67
IV.2.1.3. Représentation en coordonnées réduites.....	67
IV.2.1.4. Projection sur le plan xOy.....	68
IV.2.2. Nombre d'ions par maille.....	68
IV.2.3. Coordinence.....	68
IV.2.4. Coefficient d'occupation de l'espace ou compacité C.....	69
IV.2.5. Masse volumique.....	69
IV.3. Structure du sulfure de zinc type ZnS blende	70
IV.3.1. Description de la maille élémentaire.....	70
IV.3.1.1. Structure.....	70
IV.3.1.2. Paramètre de maille.....	71
IV.3.1.3. Coordonnées réduites.....	72
IV.3.1.4. Représentation en projection dans le plan xOy.....	72
IV.3.2. Nombre d'ions par maille.....	72
IV.3.3. Coordinence.....	73
IV.3.4. Coefficient d'occupation de l'espace ou compacité C.....	73
IV.3.5. Masse volumique.....	73
IV.4. Structure rutil (TiO ₂).....	74
IV.4.1. Description de la maille élémentaire.....	74

IV.4.1.1. Structure.....	74
IV.4.1.2. Paramètres de maille.....	75
IV.4.1.3. Coordonnées réduites.....	76
IV.4.1.4. Projection sur le plan xOy.....	76
IV.4.2. Nombre d'atomes par maille.....	77
IV.4.3. Coordinence.....	77
IV.4.4. Coefficient d'occupation de l'espace ou compacité C.....	77
IV.4.5. Masse volumique	78
IV.5. Exercices.....	78

CHAPITRE V. DEFAUTS DE RESEAUX

V.1. Introduction.....	81
V.2. Défauts ponctuels dans un solide stœchiométrique (métal).....	81
V.2.1. Défauts de Schottky.....	82
V.2.2. Défaut anti-Schottky.....	82
V.2.3. Défauts de Frenkel.....	82
V.3. Défauts ponctuels dus à l'insertion d'atomes.....	83
V.3.1. Insertion d'atome de la même espèce.....	83
V.3.2. Substitution d'un composé ionique par des ions différents.....	84
V.3.3. Substitution d'un élément par un élément voisin.....	84
V.4. Défauts ponctuels dans un composé non stœchiométrique.....	84
V.4.1. Non-stœchiométrie dans le NaCl.....	85
V.4.2. Non-stœchiométrie dans le FeO.....	85
V.5. Défauts dimensionnels dans les cristaux.....	85
V.5.1. Défauts monodimensionnels ou linéaires.....	85
V.5.1.1. Dislocation coin	86
V.5.1.2. Dislocation vis	86
V.5.2. Défauts bidimensionnels.....	87
V.5.2.1. Glissement de plans réticulaires ou cisaillement.....	87
V.5.2.2. Décalage angulaire entre deux cristallites ou joints de grains.....	88
V.5.2.3. Notion de macle.....	88
V.5.3. Défauts tridimensionnels.....	89
Bibliographie.....	90

**CHAPITRE I. NOTIONS DE BASE SUR LA
CRISTALLOGRAPHIE (SYMETRIE)**

I.1. Réseau direct

I.1.1. Réseau, Motif et Structure

La cristallographie est la science qui étudie les matériaux cristallins ; leurs structures, les relations entre structures et propriétés et classification des structures cristallines. Il s'agit d'une science interdisciplinaire appliquée dans les domaines de la physique, de la chimie, de la biologie, de la minéralogie etc.

La cristallographie a pour objet l'étude des structures des matériaux cristallins (ordonnés). Un cristal idéal peut être construit par une répétition (arrangement) régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques.

Dans les cristaux les plus simples comme le cuivre, l'argent, le fer, l'aluminium et les alcalins l'unité structurale contient un seul atome. Mais la plus petite unité structurale d'un cristal peut également être constituée d'un grand nombre d'atomes ou de molécules.

Pour connaître l'ensemble du cristal il suffit de connaître les trois vecteurs définissant le réseau et l'arrangement des atomes dans une cellule constitutive. On décrit la structure de tous les cristaux par un réseau périodique, à chaque nœud du réseau est attaché un groupe d'atomes. Ce groupe est appelé la base ou motif ; elle est répétée dans l'espace pour former le cristal.

$$\text{Cristal} = \text{motif} + \text{réseau}$$

- **Exemple : Cristal bidimensionnel**

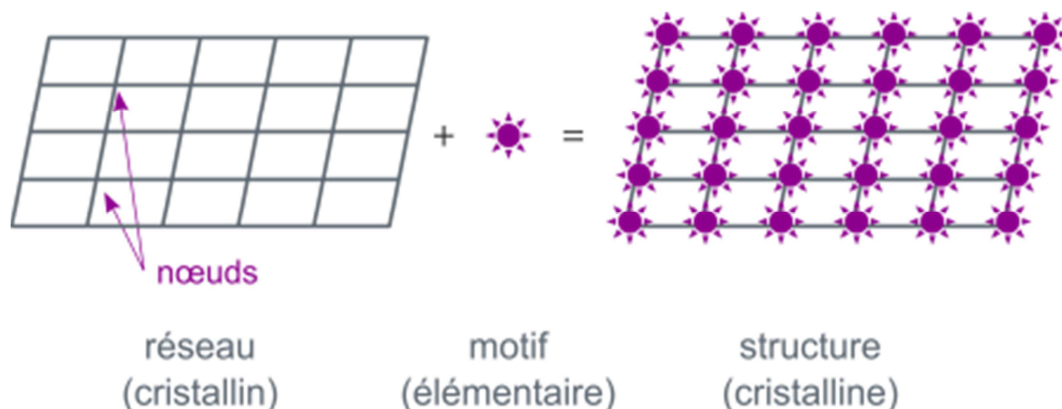


Fig. I.1 : Réseau bidimensionnel

- **Exemple : Cristal tridimensionnel**

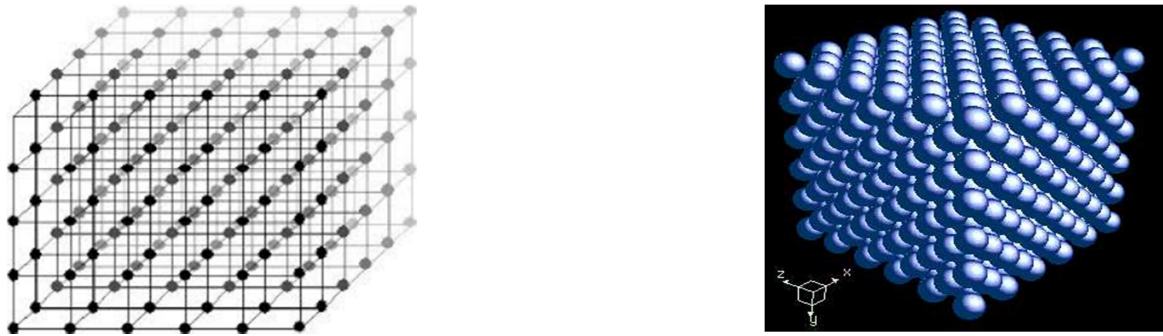


Fig. I.2 : Réseau tridimensionnel

Le choix de la maille est infini. En effet, dans un réseau cristallin il y a deux types de degré de liberté ; par translation et par orientation.

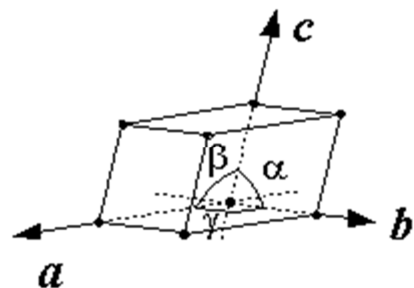
I.1.2. Systèmes cristallins

On cristallographie et pour raison de simplicité on utilise les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} reflétant les périodicités comme vecteur de base. Le parallélépipède construit sur ces trois vecteurs de base constitue la « maille primitive » du réseau.

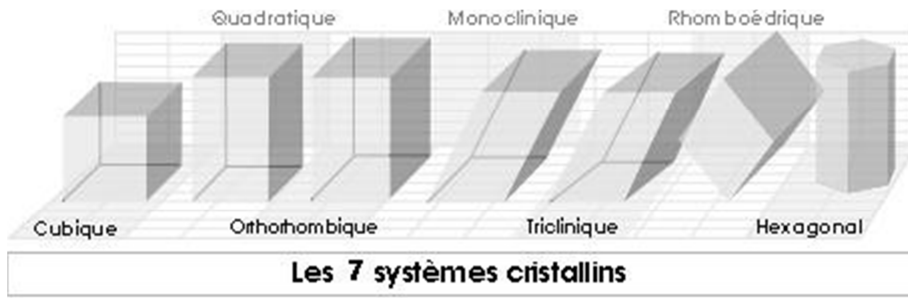
Remarque : Une maille permet de remplir tout l'espace si en lui applique les opérations de translation cristalline convenable, ainsi c'est une maille de volume minimal.

Il y a diverses façons de choisir les axes primitifs et la maille primitive d'un réseau donné. Les trois vecteurs de base sont décrits par six scalaires, trois longueurs et trois angles, appelés paramètres cristallins.

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \Leftrightarrow \begin{cases} a, b, c : \text{Longueurs} \\ \alpha = (\vec{b}, \vec{c}) \\ \beta = (\vec{a}, \vec{c}) \\ \gamma = (\vec{a}, \vec{b}) \end{cases} \quad \text{Angles}$$



Les relations entre les paramètres cristallins ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) définissent ce qu'on appelle les *systèmes cristallins*. Le tableau I.1 montre les sept systèmes cristallins :



Système cristallin	Paramètres	
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (Quelconques)
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (Quelconques)
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$

Tableau I.1 : Les sept systèmes cristallins et leurs paramètres de maille.

I.1.3. Rangées réticulaires :

Une rangée de nœuds est une droite joignant 2 nœuds quelconques du réseau ; sur une rangée, la distribution des nœuds est périodique. Il existe une infinité de rangées parallèles et équidistantes les unes des autres, qui permettent de définir une direction dans le cristal (la figure I.3).

- Une rangée réticulaire notée $[u, v, w]$ est toute droite passant par deux nœuds. Elle est portée par le vecteur :

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Où les indices u, v et w sont des coordonnées entières d'un vecteur directeur \vec{R} .

A toute rangée correspond une famille de rangées réticulaires identiques, parallèles et équidistantes qui passent par tous les nœuds du réseau.

Remarque : Un indice négatif est indiqué par une barre comme $[\bar{1}21]$.

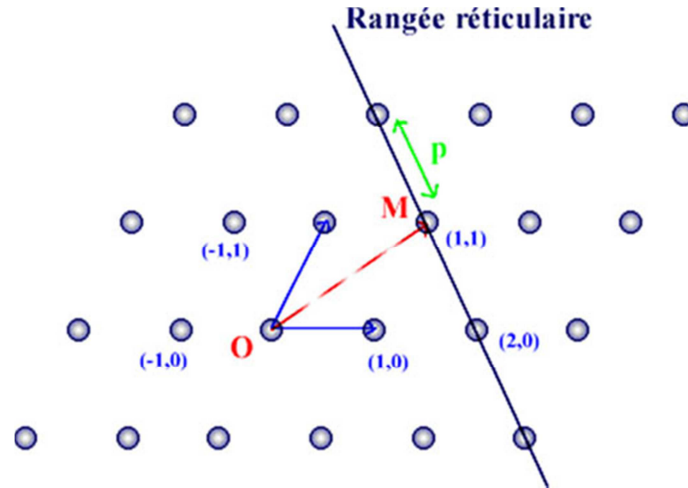


Fig. I.3: Exemple de rangées réticulaires.

I.1.4. Plans réticulaires

Un plan réticulaire est un plan passant par trois nœuds non colinéaires du réseau, c'est un regroupement à deux dimensions de nœuds appartenant à une famille. Une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans parallèles et équidistants de distance réticulaire « d ». Ces plans sont repérés par les *indices de Miller*, notés $(h\ k\ l)$ et reliés entre eux par l'équation suivante : $hx + ky + lz = m$; $m \in \mathbb{Z}$ (m est un entier relatif)

Où h , k et l sont des entiers relatifs, appelés les indices de Miller. Dans la figure I.4, on a l'exemple de distance réticulaire « d » de différents plans réticulaires.

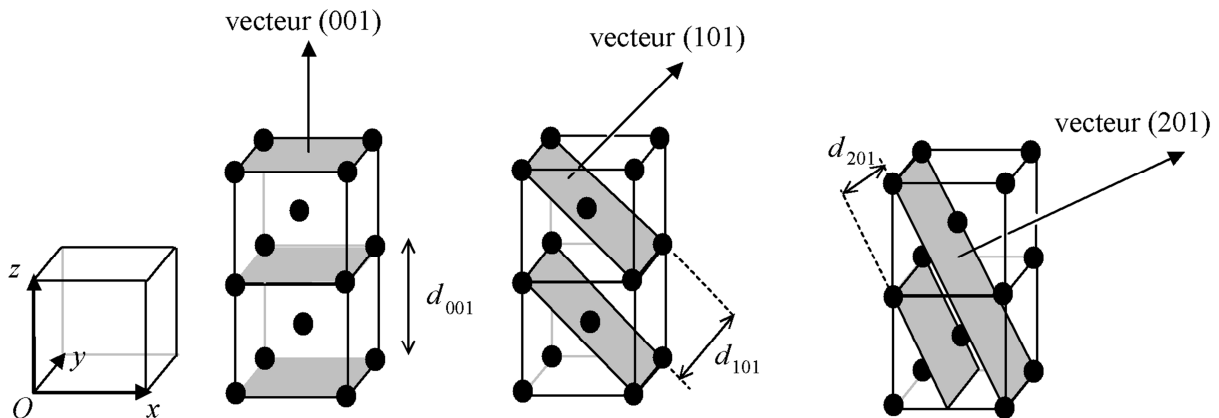


Fig. I.4 : Plans réticulaires et distance réticulaire d .

La figure I.5 montre l'exemple de différents plans réticulaires et leurs indices de Miller avec $m = 1$. Pour représenter un plan (hkl) , on se contente généralement de dessiner un seul le plus simple correspond à $m = 1$. Pour cela on détermine les points d'intersections de ce plan avec les trois axes Ox , Oy et Oz aux points A, B et C, respectivement.

$$A \cap \overrightarrow{Ox} : h x_A = m \rightarrow x_A = m/h$$

$$B \cap \overrightarrow{Oy} : k y_B = m \rightarrow y_B = m/k$$

$$B \cap \overrightarrow{Oz} : l z_C = m \rightarrow z_C = m/l$$

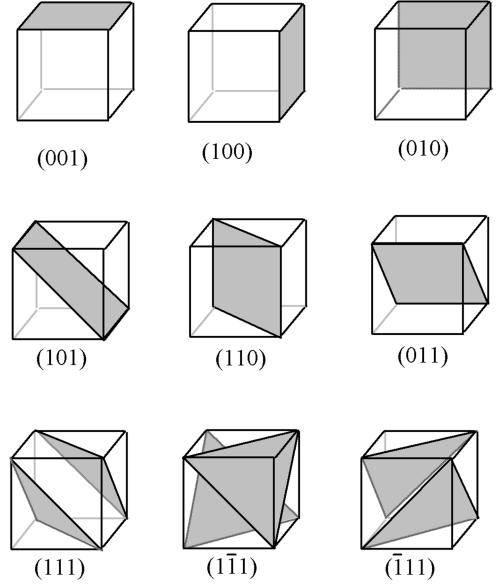


Fig. I.5: Divers plans et leurs indices de Miller.

I.1.4.1. Indices de Miller

Dans un réseau cristallin de maille cubique de paramètre a , (hkl) représente l'ensemble des plans réticulaires parallèles et équidistants qui coupent les axes du réseau cristallin respectivement à des distances a/h , a/k , a/l . Une direction cristallographique est notée $[uvw]$ où u , v , w sont les coordonnées du vecteur directeur de cette direction dans le repère du cristal.

Rappelons qu'un plan (hkl) particulier appartient à la famille de plans $\{hkl\}$; de même une direction particulière $[uvw]$ appartient à la famille de direction $\langle uvw \rangle$.

Les orientations cristallographique des cristallites représentées par les indices de Miller (h , k , l , u , v , w) sont décrites dans la figure I.4 et I.5 ci-dessus.

I.1.5. Produit scalaire en cristallographie

Rappel: On a deux vecteur $\vec{U}_1(x_1, y_1, z_1)$ et $\vec{U}_2(x_2, y_2, z_2)$

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = \|\vec{U}_1\| \cdot \left\| \text{proj}_{\vec{U}_1} \vec{U}_2 \right\| = \|\vec{U}_2\| \cdot \left\| \text{proj}_{\vec{U}_2} \vec{U}_1 \right\|$$

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = \|\vec{U}_1\| \|\vec{U}_2\| \cos(\vec{U}_1, \vec{U}_2)$$

Cas particulier: dans le cas d'un repère orthonormé ($\vec{a} = \vec{b} = \vec{c} = 1$)

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2$$

$$\|\vec{U}_1\|^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \quad \leftrightarrow \quad U_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}$$

On développe le produit scalaire terme à terme et en utilisant les relations caractérisant chaque système:

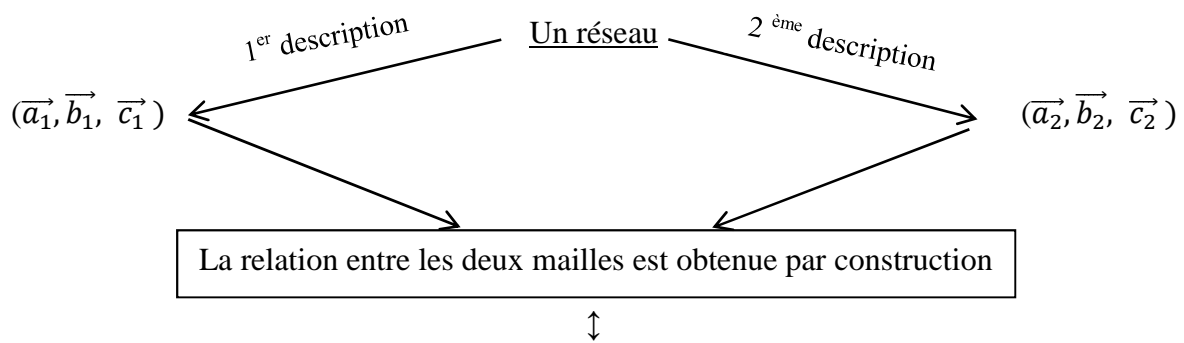
$$\vec{U}_1 = x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c} \quad ; \quad \vec{U}_2 = x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c}$$

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = (x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c}) \cdot (x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c})$$

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = x_1 x_2 a^2 + y_1 y_2 b^2 + z_1 z_2 c^2 + (x_1 y_2 + x_2 y_1) a b \cos \gamma + (x_1 z_2 + x_2 z_1) a c \cos \beta + (y_1 z_2 + y_2 z_1) b c \cos \alpha.$$

I.1.6. Transformation des mailles

Un changement de maille peut être nécessaire, soit pour se placer dans le cadre des mailles conventionnelles, soit pour toute commodité particulière.



Les relations entre les indices [uvw], (hkl), les coordonnées (x, y, z) et les vecteurs du réseau réciproque.

I.1.6.1. Relation entre deux mailles

Soit une maille initiale basée sur les vecteurs $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$ et une nouvelle maille basée sur les vecteurs $\vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2$. Le changement de la base directe $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1\}$ vers la base directe $\{\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2, \mathbf{c}_2\}$ s'effectue à l'aide de la matrice de passage \mathbf{M} , définie de la façon suivante :

- Par construction :

$$\vec{a}_2 = M_{11} \vec{a}_1 + M_{12} \vec{b}_1 + M_{13} \vec{c}_1$$

$$\vec{b}_2 = M_{21} \vec{a}_1 + M_{22} \vec{b}_1 + M_{23} \vec{c}_1$$

$$\vec{c}_2 = M_{31} \vec{a}_1 + M_{32} \vec{b}_1 + M_{33} \vec{c}_1$$

- Sous forme matricielle :
$$\begin{pmatrix} \vec{a_2} \\ \vec{b_2} \\ \vec{c_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a_1} \\ \vec{b_1} \\ \vec{c_1} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \vec{a_2} \\ \vec{b_2} \\ \vec{c_2} \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} \vec{a_1} \\ \vec{b_1} \\ \vec{c_1} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \vec{a_1} \\ \vec{b_1} \\ \vec{c_1} \end{pmatrix} = (M^{-1}) \begin{pmatrix} \vec{a_2} \\ \vec{b_2} \\ \vec{c_2} \end{pmatrix}$$

M est donc la matrice de passage de l'ancienne base vers la nouvelle base. Le changement de base inverse s'écrit à l'aide de la matrice de passage inverse **M**⁻¹.

I.1.6.2. Relation entre les indices [uvw] et (hkl) dans deux mailles

Quand on passe d'une famille de plans (*h₁k₁l₁*) de la maille initiale $\vec{a_1}, \vec{b_1}, \vec{c_1}$ à une famille de plans (*h₂k₂l₂*) de la maille finale $\vec{a_2}, \vec{b_2}, \vec{c_2}$ dans le réseau direct :

- Les indices de Miller d'un plan (*hkl*) deviennent :

$$\begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}$$

- les indices d'une rangée [*uvw*] deviennent :

$$\begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = (M^t)^{-1} \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix}$$

On dit que les vecteurs de base réciproques, les indices des rangées [*uvw*] et les coordonnées réduites se transforment de manière contravariante.

I.2. Réseau réciproque

I.2.1. Définition :

Le réseau réciproque, espace dual du réseau direct, permet des calculs plus simples en cristallographie géométrique et constitue un outil précieux pour l'interprétation de la diffraction des rayons X. Le réseau réciproque d'un cristal est construit sur les trois vecteurs de base $\vec{a^*}, \vec{b^*}, \vec{c^*}$ définis à partir des vecteurs de base du réseau direct $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ par les relations suivantes :

Réseau Direct : défini par $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (**R.D**) \rightarrow **Réseau Réciproque** : défini par $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ (**R.R**).

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 \quad ; \quad \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad ; \quad \vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0 \quad ; \quad \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1 \quad ; \quad \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$$

$$\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0 \quad ; \quad \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \quad ; \quad \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

I.2.2. Relation entre le réseau réciproque et le réseau direct

Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent être définis à partir des vecteurs de base du réseau direct et du volume V de la maille par les relations suivantes [1]:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad ; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V} \quad ; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

En module :

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} \quad ; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} \quad ; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

D'où le volume de la maille est donné par le produit mixte $(\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c})$

$$V = a \cdot b \cdot c \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Les angles α^*, β^* et γ^* du réseau réciproque sont décrits par les relations suivantes :

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

Exemple : Calculer les paramètres cristallins du réseau réciproque dans un système hexagonal.

$$V = a b c \sqrt{1 - \cos^2 \gamma} = a b c \sin \gamma$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} = \frac{1}{a \sin \gamma}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} = \frac{1}{b \sin \gamma}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V} = \frac{1}{c}$$

$$\cos \alpha^* = 0 \rightarrow \alpha^* = 90^\circ$$

$$\cos \beta^* = 0 \rightarrow \beta^* = 90^\circ$$

$$\cos \alpha^* = -\cos \gamma \Rightarrow \gamma^* + \gamma = 180^\circ \Rightarrow \gamma^* = 60^\circ$$

I.2.3. Relation entre \vec{r}_{hkl}^* et d_{hkl}

Soit un plan réticulaire (hkl) , avec le terme $m = 1$. Considérant deux points quelconque de ce plan $M_1(x_1, y_1, z_1)$ et $M_2(x_2, y_2, z_2)$.

$$\vec{OM_1} = x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c} \quad ; \quad \vec{OM_2} = x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}$$

On exprime la longueur du vecteur réciproque \vec{r}_{hkl}^* , de coordonnées h, k , et l , en fonction des paramètres réciproques :

$$\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

- On calcule les produits scalaires suivant;

$$\begin{aligned} \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OM_1} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}) \\ &= h x_1 + k y_1 + l z_1 = m \quad ; \quad M_1 \in (hkl)_{m=1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OM_2} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}) \\ &= h x_2 + k y_2 + l z_2 = m \quad ; \quad M_2 \in (hkl)_{m=1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \vec{r}_{hkl}^* \cdot (\vec{OM_2} - \vec{OM_1}) = 0 \Leftrightarrow \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{M_1M_2} = 0$$

$$\text{Alors : } \vec{r}_{hkl}^* \perp \vec{M_1M_2} \rightarrow \vec{r}_{hkl}^* \perp (hkl)$$

La connaissance du vecteur \vec{r}_{hkl}^* permet de déduire la direction du plan (hkl) de façon unique

- Soit M_0 la projection de l'origine O sur le plan $(hkl)_{m=1}$ et d_{hkl} la distance interréticulaire entre le plan qui passe par l'origine et celui qui contient le point M_0 (voir figure I.6).

$$\begin{aligned} \text{On a : } \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OM_0} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x_0\vec{a} + y_0\vec{b} + z_0\vec{c}) \\ &= h x_0 + k y_0 + l z_0 = m=1 \quad ; \quad M_0 \in (hkl)_{m=1} \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{array}{l} \vec{r}_{hkl}^* \perp (hkl) \\ \vec{OM}_0 \perp (hkl) \end{array} \right\} \rightarrow \vec{r}_{hkl}^* // \vec{OM}_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

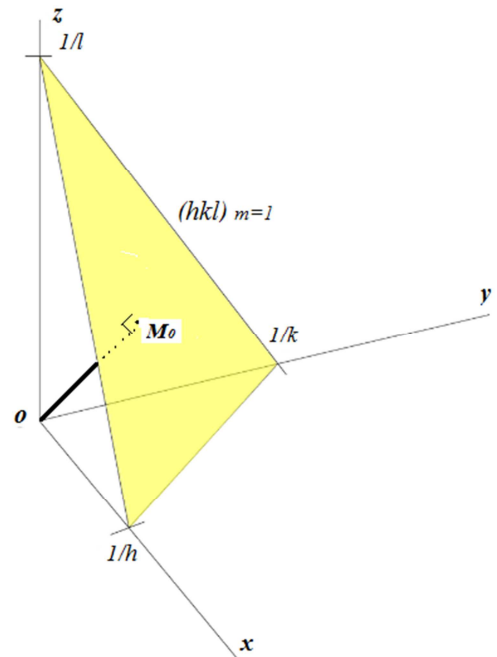
De (1) et (2) on trouve que : $\vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OM}_0 = \|\vec{r}_{hkl}^*\| \cdot \|\vec{OM}_0\| = 1$

On a : $d_{hkl} = \|\vec{OM}_0\| \rightarrow \|\vec{r}_{hkl}^*\| \cdot d_{hkl} = 1$

$$\rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{r}_{hkl}^*\|}$$

$$\|\vec{r}_{hkl}^*\| = [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk a^* b^* \cos \gamma^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^* + 2hl a^* c^* \cos \beta^*]^{1/2}$$

Fig. I.6 : Projection de l'origine sur un plan (hkl).



I.3. Symétrie cristalline :

I.3.1. Définition

On dit qu'un système possède une symétrie lorsque il peut être subdivisé en des parties équivalentes leurs nombre peut être fini (comme le carré) ou infini (le cylindre). Alors, on désigne par symétrie l'invariance d'un objet ou d'une structure par rapport à certaines opérations.

Le classement des solides cristallins se fait grâce à leurs propriétés de symétries qui constituent la base essentielle de leur étude systématique. On appelle figure symétrique, une figure susceptible de coïncider avec elle-même à la suite d'une transformation appelée opération de symétrie. L'opérateur permettant cette transformation est appelé élément de symétrie.

Exemple : Carré

Élément de symétrie : axe perpendiculaire (\perp) au carré passant par le centre.

Opération de symétrie : rotation d'un angle de $\pi/2 = 90^\circ$.

Les éléments de symétrie sont des ensembles fictifs. En cristallographie, on a deux types de symétries (corrélées) :

- Une symétrie d'orientation qui s'applique localement au motif.
- Une symétrie de position ou de translation qui s'applique à la périodicité du cristal.

I.3.2. Symétrie d'orientation

La symétrie d'orientation régit à l'échelle macroscopique les propriétés vectorielles du cristal. On dit qu'un cristal possède un élément de symétrie d'orientation si l'opération conduit à une image superposable à l'objectif de départ. Il existe deux types d'élément de symétrie de rotation.

I.3.2.1. Axes de rotation « n »

L'opération de symétrie associée à l'axe de rotation « n » fait tourner l'objet d'un angle de $2\pi/n$ autour de cet axe. La rotation conserve les distances et les configurations (figure I.7).

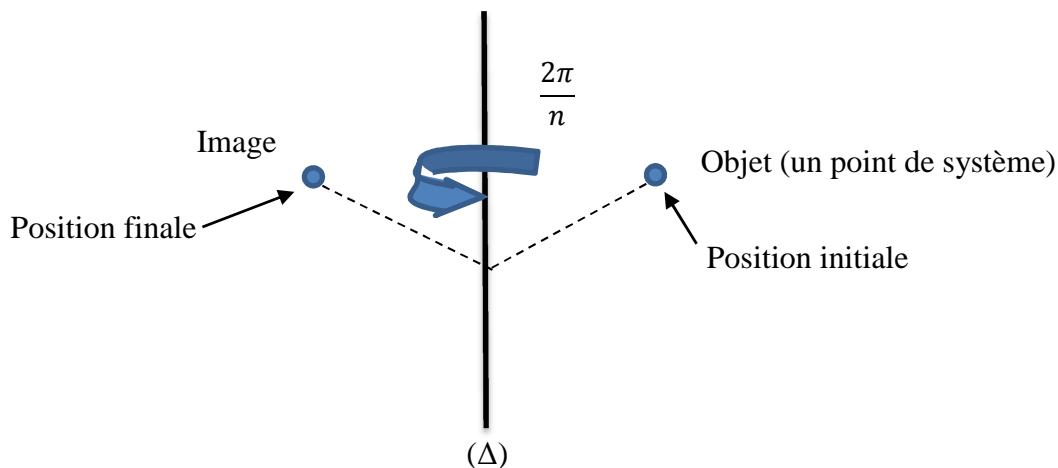


Fig. I.7 : Schéma d'un axe de rotation n.

a/ Valeur possibles pour l'ordre « n »

Si une figure possède un élément de symétrie, l'opération associée à cet élément produit une figure équivalente à la figure initiale. De plus, il est nécessaire que la symétrie de la base de chaque point de réseau soit compatible avec la symétrie du réseau de Bravais. Cette condition de compatibilité réduit considérablement le nombre de structures possibles dans le

cristal et parmi les opérations de symétrie qui soient compatibles avec l'existence des réseaux ; Les axes directs (n) d'ordre n comme le montre le Tableau I.2.

Angle de rotation $\frac{2\pi}{n}$	π	$2\pi/3$	$\pi/2$	$\pi/3$	2π
Ordre de rotation (n)	2	3	4	6	1

Tableau I.2 : Angle et ordre de rotation.

Alors, la périodicité du cristal limite les vecteurs de n à **1, 2, 3, 4 et 6**.

N.B : L'ordre n reflète le nombre de direction équivalente.

$n = 4$: l'axe 4 \rightarrow c'est un carré.

$n = 3$: l'axe 3 \rightarrow c'est un triangle.

$n = 1$: correspond à l'application identité c'est une opération qui laisse l'objet initial invariant, il ne sera plus associé à un axe.

b/ Diagramme de positions des éléments de symétrie

Pour obtenir le diagramme de position d'un axe de symétrie en l'applique autant de fois jusqu'à revenir à la position initiale. Un axe d'ordre n est le plus souvent orienté perpendiculairement au plan de la figure excepté l'axe d'ordre 2 qui est parfois dans le plan de la figure. Le tableau I.3 représente la nomination et les symboles de ces opérations.






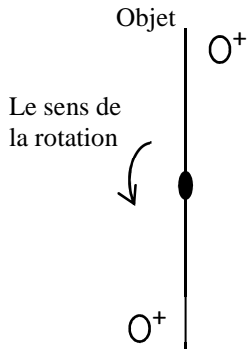
Axe	Nomination	Symbole graphique	Angle de rotation
1	Identité	Néant	Rotation de 2π
2	Binaire	 (perpendiculaire \perp au plan de la figure)  (parallèle // au plan de la figure)	Rotation de π
3	Ternaire	 (perpendiculaire au plan)	Rotation de $2\pi/3$
4	Quaternaire	 (perpendiculaire au plan)	Rotation de $\pi/2$
6	Sénaire	 (perpendiculaire au plan)	Rotation de $\pi/3$

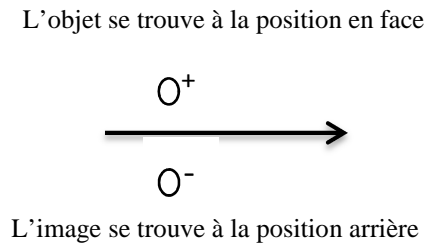
Tableau I.3 : Représentation des symboles des différents éléments de symétrie.

Exemples :

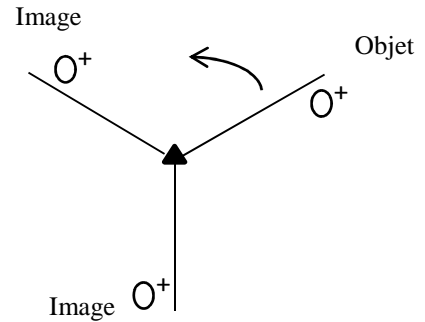
Axe 2 \equiv



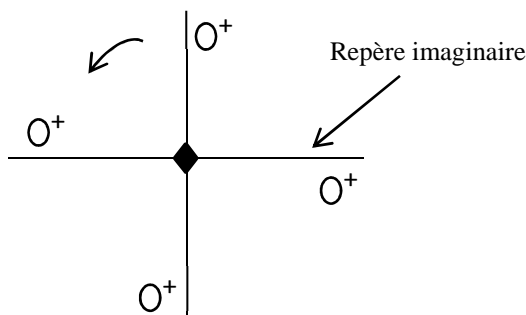
Axe 2 \equiv \longrightarrow



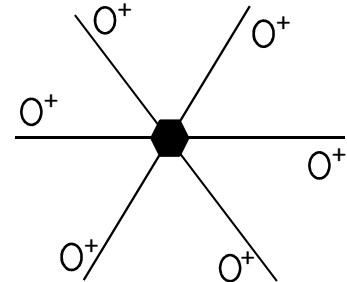
Axe 3 \equiv



Axe 4 \equiv



Axe 6 \equiv



I.3.2.2. Axes de rotation-inversion « \bar{n} »

L'opération de symétrie associée à l'élément de rotation-inversion \bar{n} fait tourner la position initiale d'un angle de $\frac{2\pi}{n}$ puis l'inverse par rapport à un centre d'inversion situé sur cette axe. Cette opération de symétrie qui résulte de l'application successive de deux opérations de symétrie est appelée produit de symétrie, voir la figure I.8.

Il faut remarquer qu'à la suite d'une inversion, il est impossible d'envisager une transformation continue de l'espace qui permet de faire coïncider l'objet initial et l'objet final. L'objet initial et l'objet final ne sont pas superposables. L'objet final est l'image dans un miroir de l'objet initial (comme une main droite et une main gauche) [1].

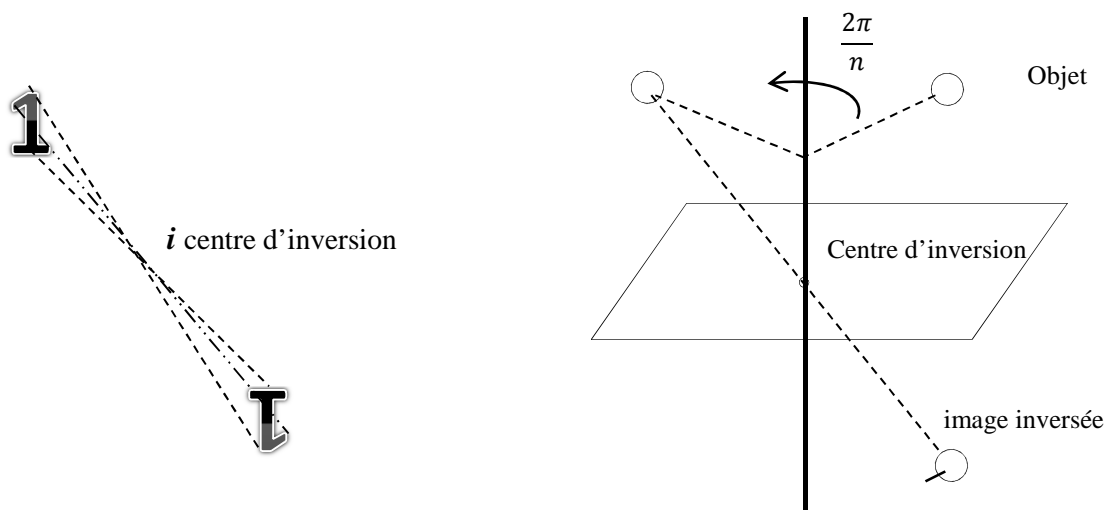


Fig. I. 8: Schéma d'un axe de rotation-inversion \bar{n} .

a/ Diagramme de positions des éléments de symétrie d'inversion

Un axe d'ordre $\bar{2} = 2 \times \bar{1} = \bar{1} \times 2 = m$, équivalent à une réflexion par rapport à un plan. Un symbole particulier est employé pour désigner le plan de symétrie (miroir). Le tableau I.4 montre les représentations graphiques des éléments de symétrie d'ordre \bar{n} .

Axe	Nomination	Symbole graphique	Angle de rotation
$\bar{1}$	Centre d'inversion	○	Inversion
$\bar{2} \equiv m$	Axe inversion d'ordre 2	— (perpendiculaire au plan) └ (parallèle au plan)	Rotation de π suivie de l'inversion
$\bar{3}$	Axe inversion d'ordre 3	▲ (perpendiculaire au plan)	Rotation de $2\pi/3$ plus inversion
$\bar{4}$	Axe inversion d'ordre 4	◆ (perpendiculaire au plan)	Rotation de $\pi/2$ plus inversion
$\bar{6}$	Axe inversion d'ordre 6	⬠ (perpendiculaire au plan)	Rotation de $\pi/3$ plus inversion

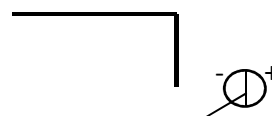
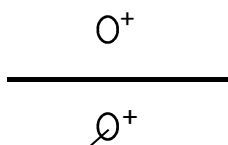
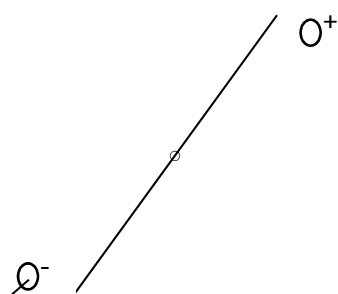
Tableau I.4 : représentations graphiques des éléments de symétrie d'ordre \bar{n} .

Exemples :

$\bar{1} \equiv \circ$ (centre d'inversion)

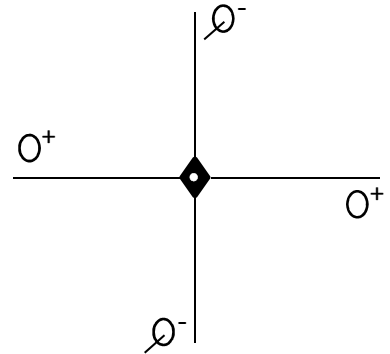
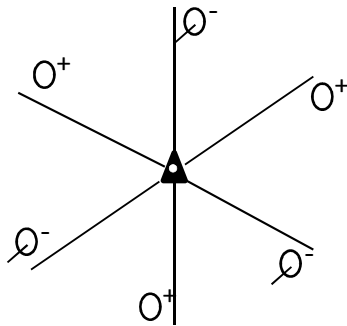
$\bar{2} \equiv m$ (perpendiculaire)

$\bar{2} //$ (parallèle)



$\bar{3} \equiv \blacktriangle$

$\bar{4} \equiv \blacklozenge$



Le signe « + » veut dire que l'objet se trouve au plan de l'avant.

Le signe « - » lorsque l'image se trouve au plan de l'arrière.

Le signe « / » slash dans le cercle représente l'inversion.

N.B : L'existence réel et effectif d'un centre d'inversion ni valable que pour ***n impaire***. De ce fait, le nombre de positions équivalentes est égal à :

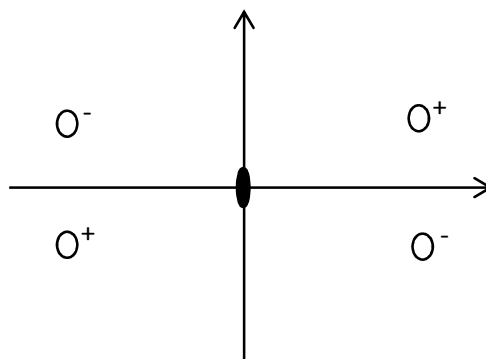
- $2n \rightarrow$ si n est impaire (l'exemple de l'axe $\bar{3}$).
- $n \rightarrow$ si n est paire (l'exemple de l'axe $\bar{4}$).

I.3.2.3. Etude de quelques combinaisons d'élément de symétrie

Un système peut posséder plusieurs éléments de symétrie, autrement dit, on a une combinaison d'élément de symétrie. En cristallographie cette combinaison n'est possible que pour certains ordres (3, 4, 6...et $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$...) et pour certaines orientations.

a/ Deux axes 2 perpendiculaires entre eux

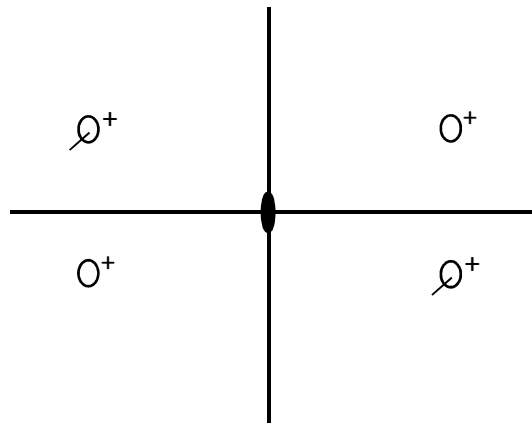
L'application de ces éléments de symétrie doit laisser le réseau invariant, c-à-d que le nombre de positions équivalentes est fini. L'existence de deux axes 2 perpendiculaires entre eux implique directement l'existence d'un troisième ***axe 2*** qui est perpendiculaire sur ces deux derniers.



b/ Deux miroirs perpendiculaires entre eux

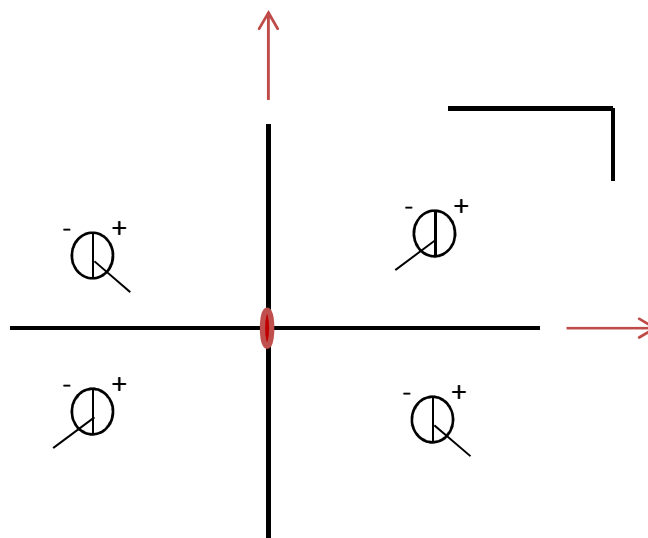
L'existence de deux miroirs perpendiculaires entre eux implique l'existence d'un **axe 2** à leur intersection, et n'implique pas automatiquement l'existence d'un troisième miroir.

Donc, il existe un axe 2 ou trois axes 2 perpendiculaires entre eux (il n'y a pas de deux axes 2). Cependant, pour les miroirs on a la possibilité d'avoir 1, 2 ou 3 miroirs perpendiculaires entre eux.



c/ Trois miroirs perpendiculaires entre eux

La présence de trois miroirs perpendiculaires entre eux implique l'existence de **trois axes 2** situés à leur intersection mutuelle.



d/ Nombre de positions équivalentes

- Dans le cas de trois axes 2 perpendiculaires entre eux le nombre de positions équivalentes est : $2 \times 2 = 4 \rightarrow$ ce qui reflète que les axes ne sont pas indépendants.
- Dans le cas de trois plans (miroirs) perpendiculaires entre eux le nombre de positions équivalentes est : $2 \times 2 \times 2 = 8 \rightarrow$ ce qui reflète que les trois miroirs sont indépendants.

I.3.2.4. Projection stéréographique

Pour représenter la symétrie d'orientation on utilise en général la projection stéréographique des éléments de symétrie. A partir de cette projection on peut alors déterminer toutes les directions équivalentes à une direction donnée.

a/ Transformation stéréographique d'un point

On considère la sphère (O, R) et son diamètre NS comme le montre la figure I.9. Si E est un point de l'*hémisphère nord* de la sphère, l'intersection **E'** de SE avec le plan équatorial perpendiculaire à NS est appelée projection stéréographique de E par le pôle S (il est noté **d'une croix**). Inversement si P est un point de l'*hémisphère sud* de la sphère, l'intersection **p'** de NP avec le plan équatorial perpendiculaire à NS est la projection stéréographique de P par le pôle N (il est alors noté par **un petit cercle**) [2].

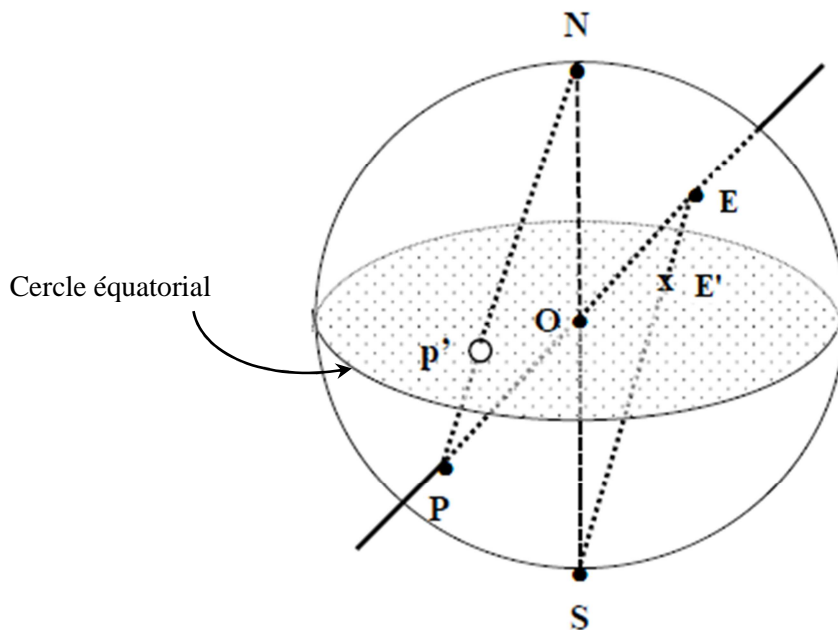
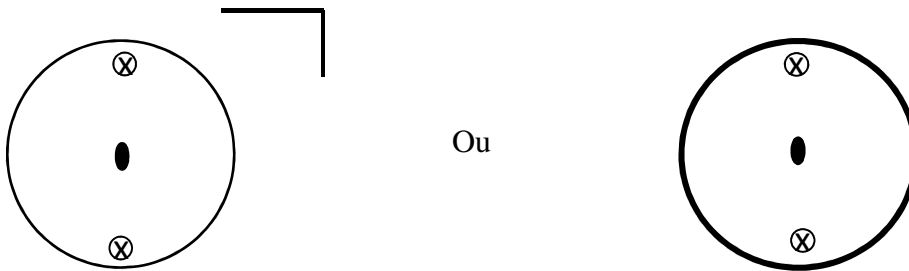


Fig. I.9 : Principe de la projection stéréographique en cristallographie

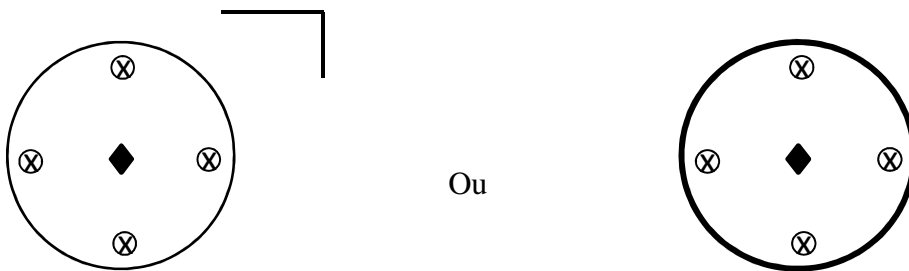
b/ Présentation stéréographique des groupes ponctuels

La projection stéréographique s'obtient de la même façon qu'un diagramme de position. La figure I.10 donne quelques stéréogrammes et indique les symboles utilisés pour les éléments de symétrie d'orientation tels que le centre de symétrie, miroir et axes de rotation. Les images propres sont marquées avec un "rond". Les images impropres sont marquées avec une "croix".

Exemples : 2/m

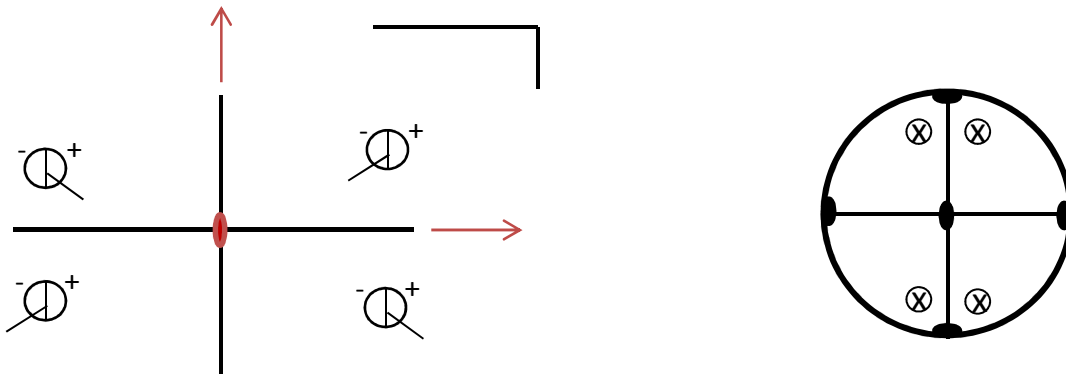


• **4/m**



• **Diagramme de position de mmm**

Projection stéréographique de mmm



- **groupe 422**

Les axes 2 parallèles à \vec{a} et \vec{b} constituent en fait un seul axe.

Il existe un autre axe entre les branches du 1^{er} axe.

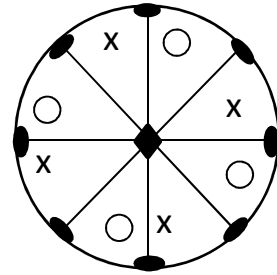


Fig. I.10 : Présentation stéréographique de quelques groupes ponctuels

c/ Ordre du groupe

C'est le nombre de positions ou de directions équivalentes, il est égal au produit des ordres des éléments de symétrie indépendant.

Ordre du groupe (mmm) = $2 \times 2 \times 2 = 8$

Ordre du groupe (422) = $4 \times 2 = 8$.

I.4. Exercices

Ex01 :

Déterminer les indices de Miller et l'ordre des plans passant par les points suivant :

1/ (1, 0, 5), (2, 1, 6) et (4, -2, 2)

2/ (1, 3, 2), (3, 2, 1) et (2, 1, 3).

Ex02 :

Calculer l'angle entre les rangées [110] et [111] dans une structure tétragonale avec $a = 4,836 \text{ \AA}$ et $c = 6,132 \text{ \AA}$.

Ex03 :

Calculer l'angle entre les plans (111) et ($\bar{1}23$) dans une structure hexagonale avec $a = 6,360 \text{ \AA}$ et $c = 5,454 \text{ \AA}$.

Ex04 :

A partir d'une maille cubique centrée ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$), on construit la maille ($\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$) définie comme : $\vec{A} = 1/2(\vec{a} + \vec{b} - \vec{c})$, $\vec{B} = 1/2(-\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ et $\vec{C} = 1/2(\vec{a} - \vec{b} + \vec{c})$.

1/ Quelle est la multiplicité de la nouvelle maille.

2/ Quel est son système.

3/ Soient les rangées [011] et [111] dans la première maille, quels sont leurs indices dans la 2^{ème} maille.

Réponse 01 :

1/ (1, 0, 5), (2, 1, 6) et (4, -2, 2)

$$h + 5l = m \dots\dots\dots (1)$$

$$2h + k + 6l = m \dots\dots\dots (2)$$

$$4h - 2k + 2l = m \dots\dots\dots (3)$$

La résolution des trois équations donne :

$$l = \frac{5}{26} m, h = \frac{1}{26} m, k = -\frac{6}{26} m$$

$$\text{Pour que } h, k, l \in \mathbb{N} \Rightarrow m = 26$$

$$\text{Alors : } h = 1 ; l = 5 ; k = -6$$

Donc, le plan (hkl) est ($\bar{1}65$) et $m = 26$.

2/ (1, 3, 2), (3, 2, 1) et (2, 1, 3).

$$h + 3k + 2l = m \dots\dots\dots (1)$$

$$3h + 2k + l = m \dots\dots\dots (2)$$

$$2h + k + 3l = m \dots\dots\dots (3)$$

La résolution des trois équations donne :

$$l = \frac{1}{6} m, h = \frac{1}{6} m, k = \frac{1}{6} m$$

Pour que $h, k, l \in \mathbb{N} \Rightarrow m = 6$

Alors : $h = 1 ; l = 1 ; k = 1$

Donc, le plan (hkl) est (111) et $m = 6$.

Réponse 02 :

- Calcul d'angle entre les rangées [110] et [111] :

Pour une structure tétragonale, on a : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

$$\vec{U}_{1,[111]} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{U}_{2,[110]} = \vec{a} + \vec{b}$$

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = \|\vec{U}_1\| \cdot \|\vec{U}_2\| \cos\theta \dots\dots\dots (I)$$

$$\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 = (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) (\vec{a} + \vec{b}) = a^2 + b^2 = 2a^2$$

$$\|\vec{U}_1\| = [(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})]^{1/2} = [a^2 + b^2 + c^2]^{1/2} = \sqrt{2a^2 + c^2}$$

$$\|\vec{U}_2\| = [(\vec{a} + \vec{b}) (\vec{a} + \vec{b})]^{1/2} = [a^2 + b^2]^{1/2} = a\sqrt{2}$$

$$\text{Equation (I)} \Leftrightarrow \cos \theta = \frac{\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2}{\|\vec{U}_1\| \cdot \|\vec{U}_2\|} = 0,744 \Rightarrow \theta = 41,9^\circ$$

Réponse 03 :

-Calcul d'angle entre les plans (111) et ($1\bar{2}3$) :

Pour une structure hexagonale, on a : $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

$$\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{r}_{1,(111)}^* = \vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*$$

$$\vec{r}_{2,(1\bar{2}3)}^* = \vec{a}^* - 2\vec{b}^* + 3\vec{c}^*$$

$$\vec{r}_1^* \cdot \vec{r}_2^* = \|\vec{r}_1^*\| \cdot \|\vec{r}_2^*\| \cos\theta \dots\dots\dots (I)$$

$$\vec{r}_1^* \cdot \vec{r}_2^* = (\vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*) (\vec{a}^* - 2\vec{b}^* + 3\vec{c}^*)$$

$$= 3c^{*2} - a^{*2} (1 + \cos \gamma^*) = 3c^{*2} - \frac{3}{2}a^{*2}$$

$$\|\vec{r}_1^*\| = [(\vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*) (\vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*)]^{1/2}$$

$$= [c^{*2} + 2 a^{*2} (1 + \cos \gamma^*)]^{1/2} = \sqrt{3a^{*2} + c^{*2}}$$

$$\|\vec{r}_2^*\| = [(\vec{a}^* - 2\vec{b}^* + 3\vec{c}^*)(\vec{a}^* - 2\vec{b}^* + 3\vec{c}^*)]^{1/2}$$

$$= [5a^{*2} + 9c^{*2} - 2a^{*2}]^{1/2} = \sqrt{3a^{*2} + 9c^{*2}}$$

On a: $\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1$ et $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$

$$\Rightarrow a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} ; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} ; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$V = a.b.c \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$= a^2 \cdot c \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = a^2 c \sin \gamma$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{a^2 c \sin \gamma} = \frac{1}{a \sin \gamma} = 0,181$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{a^2 c \sin \gamma} = \frac{1}{a \sin \gamma} = 0,181$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{a^2 c \sin \gamma} = \frac{1}{c} = 0,183$$

Alors, $\vec{r}_1^* \cdot \vec{r}_2^* = 0,051$; $\|\vec{r}_1^*\| = 0,363$ et $\|\vec{r}_2^*\| = 0,632$.

Equation (I) $\Leftrightarrow \cos \theta = \frac{\vec{r}_1^* \cdot \vec{r}_2^*}{\|\vec{r}_1^*\| \cdot \|\vec{r}_2^*\|} = 0,222 \Rightarrow \theta = 77,17^\circ$

Réponse 04 :

1/ La multiplicité de la nouvelle maille M_2 :

La multiplicité M_1 de la maille cubique centrée $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est égale à 2.

$$\vec{A} = 1/2(\vec{a} + \vec{b} - \vec{c}), \vec{B} = 1/2(-\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \text{ et } \vec{C} = 1/2(\vec{a} - \vec{b} + \vec{c}).$$

On a: $\frac{M_2}{M_1} = \frac{V_2}{V_1} = \det(V_2/V_1) = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \end{vmatrix} = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow M_2 = \frac{1}{2} M_1 = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1$$

2/ Quelle est son système :

Tout d'abord il faut calculer les paramètres de maille A, B, C, α , β et γ .

$$\|\vec{A}\| = [(\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} - \frac{1}{2}\vec{c})(\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} - \frac{1}{2}\vec{c})]^{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$\|\vec{B}\| = [(-\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c})(-\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c})]^{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$\|\vec{C}\| = [(\frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c})(\frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c})]^{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

On a ;

$$\vec{B} \cdot \vec{C} = \|\vec{B}\| \cdot \|\vec{C}\| \cos \alpha \dots\dots\dots (I)$$

$$\vec{B} \cdot \vec{C} = \left(-\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}\right) \left(\frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}\right) = -\frac{1}{4}a^2$$

$$\text{L'équation (I)} \Rightarrow \cos \alpha = -\frac{1}{3} \Rightarrow \alpha = 109.47^\circ$$

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = \left(\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} - \frac{1}{2}\vec{c}\right) \left(-\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}\right) = -\frac{1}{4}a^2$$

$$\cos \gamma = -\frac{1}{3} \Rightarrow \gamma = 109.47^\circ$$

Alors, puisque $A = B = C$ et $\alpha = \beta = \gamma = \forall (> 90^\circ)$, donc le système est rhomboédrique.

3/ Les indices $[u_2 v_2 w_2]$ dans la 2^{ème} maille des rangées $[011]$ et $[111]$ de la 1^{ère} maille sont :

$$\begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = (S^t)^{-1} \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \Leftrightarrow S^t = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$A = \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \dots\dots\dots (1)$$

$$B = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c \dots\dots\dots (2)$$

$$C = -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \dots\dots\dots (3)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow a = A + B$$

$$(2) + (3) \Rightarrow b = B + C \quad \Rightarrow (S^t)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(1) + (3) \Rightarrow c = A + C$$

***/ Pour la range $[011]$**

$$\begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow [u_2 v_2 w_2] = [121]$$

***/ Pour la range $[111]$**

$$\begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}$$

On prend la rangée la plus petite (uniquement pour les rangées)

$$\Rightarrow [u_2 v_2 w_2] = [222] = [111]$$

CHAPITRE II. STRUCTURES ET GROUPES

II.1. La structure de groupe

II.1.1. définition

Un ensemble G d'éléments X, Y, Z, \dots sera un groupe, si :

– On peut le doter d'une loi de composition interne associative, qui au couple ordonné (X, Y) d'éléments de G , fait correspondre un autre élément de G , appelé produit et noté $X \cdot Y$ (Exemple : Produit de deux rotations). Ce produit peut être non commutatif ($X \cdot Y \neq Y \cdot X$). Si le produit est commutatif le groupe est dit abélien [1].

– G contient un *élément neutre* ou identité E tel que : $\forall X \in G, E \cdot X = X = X \cdot E$

– À tout élément de G , on peut associer un autre élément de cet ensemble qui est son *inverse* :

$$\forall X \in G, \exists X^{-1} \in G \text{ avec: } X \cdot X^{-1} = E = X^{-1} \cdot X.$$

L'ordre g d'un groupe G est égal au nombre de ses éléments.

II.1.2. Sous-groupes

Soit G un groupe d'ordre g . Un sous-ensemble H de G est un **sous-groupe** de G si H constitue lui-même un groupe relativement à la loi de composition définissant le groupe G .

Exemple : C_3 (d'indice 3) est un sous-groupe de D_3 (d'indice 32).

Pour un groupe constitué d'opérations de symétrie, les matrices associées à chaque élément du groupe forment une représentation qui est liée au choix de l'origine et du repère utilisé.

II.1.3. Le groupe orthogonal $O(3)$

On considère l'ensemble des rotations laissant un point invariant. Les déterminants des matrices associées à ces rotations sont égaux à $+1$. On considère également l'opérateur inversion qui transforme le vecteur \mathbf{r} en $-\mathbf{r}$ et qui commute avec les rotations. Le déterminant \mathbf{D} de la matrice associée à cet opérateur est égal à -1 . L'ensemble des rotations et des rotations-inversions constitue le groupe orthogonal $O(3)$.

II.1.4. Produit direct de deux sous-groupes d'un groupe

Soit G un groupe, H et K deux sous-groupes de G . On dit que G est le produit direct de ces deux sous-groupes si :

– Tout élément g de G apparaît comme produit d'un élément $h \in H$ par un élément $k \in K$:

$$g = h \cdot k,$$

– Cette décomposition est unique pour un élément donné g de G ,

– Les éléments de H et K commutent.

La notation usuelle du produit direct est la suivante : $G = H \otimes K$, ($H \subset G$, $K \subset G$)

II.2. Les groupes ponctuels et réseaux de Bravais

II.2.1. Les groupes ponctuels

La forme des cristaux et leurs propriétés physiques sont en général anisotropes : elles dépendent de l'orientation. Par exemple, la conduction de chaleur ne sera pas la même dans toutes les directions d'un cristal (sauf s'il est cubique). Cette anisotropie des propriétés est due au groupe de symétrie ponctuel du cristal. Nous utiliserons pour les symétries la notation *Hermann-Mauguin*.

La combinaison d'éléments de symétrie compatible en ordre et en orientation possède des propriétés d'un groupe mathématique, on utilisera cette dénomination « groupe » pour décrire une telle combinaison. Les différentes opérations de symétrie décrites au même temps la symétrie du motif et celle du réseau. Toutefois, la symétrie du réseau est supérieure ou égale à celle du motif. Le nombre de groupes possible en cristallographie est de 32, ils sont appelés « *groupes ponctuels* » car les éléments de symétrie admettent au moins un point invariant.

II.2.1.1. Les 32 groupes ponctuels de symétrie cristalline

Avec les différents éléments de symétrie on peut en fait générer une infinité de groupes ponctuels mathématiques. Si par contre on se limite aux éléments de symétrie d'orientation d'un cristal on construit **32 groupes ponctuels cristallographiques** appelés Classes Cristallines. Les classes de symétries peuvent être réparties en sept catégories :

-Système triclinique : **1, $\bar{1}$**

-Système monoclinique : **2, m, 2/m**

-Système orthorhombique (3 axes binaires) : **222, mm2, mmm**

-Système trigonal ou rhomboédrique (1 axe ternaire principale) : **3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$**

-Système quadratique (1 axe quaternaire principal) : **4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/m mm**

-Système hexagonal (1 axe sénaire principal) : **6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}2m$, 6/m mm**

-Système cubique (4 axes ternaires) : **23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$**

Le symbole du groupe ponctuel peut refléter une partie ou la totalité des éléments de symétrie possible. Aucun cristal ne peut être plus symétrique que son réseau. Ainsi, un cristal de système cubique peut avoir une symétrie inférieure à celle du réseau cubique dont la symétrie maximum est représentée par le groupe $m\bar{3}m$.

NB : Les 7 groupes ponctuels à la fin de chaque système reflètent la symétrie du réseau ponctuel autrement dit la symétrie maximum du motif ($\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}m$, $4/m\ mm$, $6/m\ mm$, $m\bar{3}m$).

II.2.1.2. Classes de Laue

La mise en évidence expérimentale de la présence ou de l'absence d'un centre de symétrie dans un cristal est souvent délicate. En particulier, les méthodes classiques de diffraction des rayons X utilisées en radiocristallographie introduisent de manière systématique un centre de symétrie dans la figure de diffraction, même si le cristal étudié est non centro-symétrique (loi de Friedel). On est donc amené à regrouper les classes de symétrie qui ne diffèrent que par la présence ou par l'absence de l'inversion. La classification obtenue selon ce critère constitue les classes de Laue [1].

Parmi les 32 classes de symétrie ou groupes ponctuels 11 seulement possèdent un centre d'inversion. Ce sont les classes de Laue : $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/m\ mm$, $6/m$, $6/m\ mm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

Pour chaque système cristallin nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous, les classes qui coïncident avec la même classe de Laue.

Système cristallin	Classes cristallines	Classe de Laue
Triclinique	1, $\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoclinique	2, m, $2/m$	$2/m$
Orthorhombique	222, $mm2$, mmm	mmm
Rhomboédrique	3, $\bar{3}$	$\bar{3}$
	32, $3m$, $\bar{3}m$	$\bar{3}m$
Quadratique	4, $\bar{4}$, $4/m$	$4/m$
	442, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$	$4/m\ mm$
Hexagonal	6, $\bar{6}$, $6/m$	$6/m$
	622, $6mm$, $\bar{6}2m$, $6/mmm$	$6/m\ mm$
Cubique	23, $m\bar{3}$	$m\bar{3}$
	432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$

Tableau II.1 : Les 11 classes de Laue

II.2.2. Les 14 réseaux de BRAVAIS

II.2.2.1. Systèmes cristallins à deux dimensions

On peut imaginer un nombre illimité de réseaux possibles car les longueurs des vecteurs de translation a et b et l'angle γ entre eux peuvent être quelconques. Alors, on peut distinguer cinq systèmes différents avec leurs réseaux dans un espace à deux dimensions, la figure II.1 :

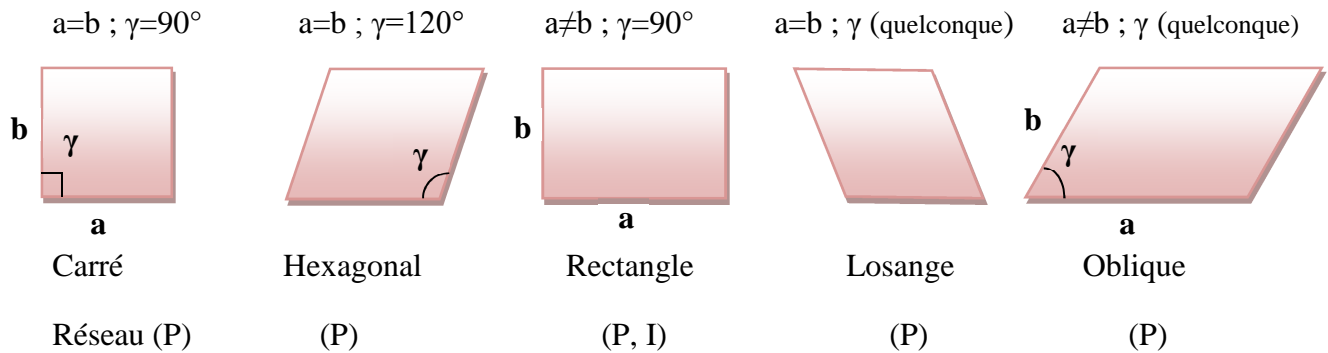


Fig. II.1 : Différents systèmes cristallins à deux dimensions.

II.2.2.2. Systèmes cristallins à Trois dimensions

Dans l'espace à trois dimensions il y a quatorze réseaux de Bravais. Ils peuvent être groupés en sept systèmes (sept types conventionnels de mailles). La distinction entre les systèmes se fait en donnant les relations axiales qui décrivent la maille.

7 Systèmes	14 Réseaux
Triclinique	P
Monoclinique	P, C
Orthorhombique	P, C, I, F
Rhomboédrique	P
Cubique	P, I, F
Quadratique	P, I
Hexagonal	P

Tableau II.2 : Les 14 modes de Bravais.

La figure II.2 montre que toute structure cristalline est représentée au moyen d'un des 14 réseaux de Bravais se répartissant entre les modes suivants : P (primitif), I (intérieur centré), F (faces centrées), et A, B, C (base A, B ou C centrée). Les faces A, B, C sont respectivement les faces (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) .

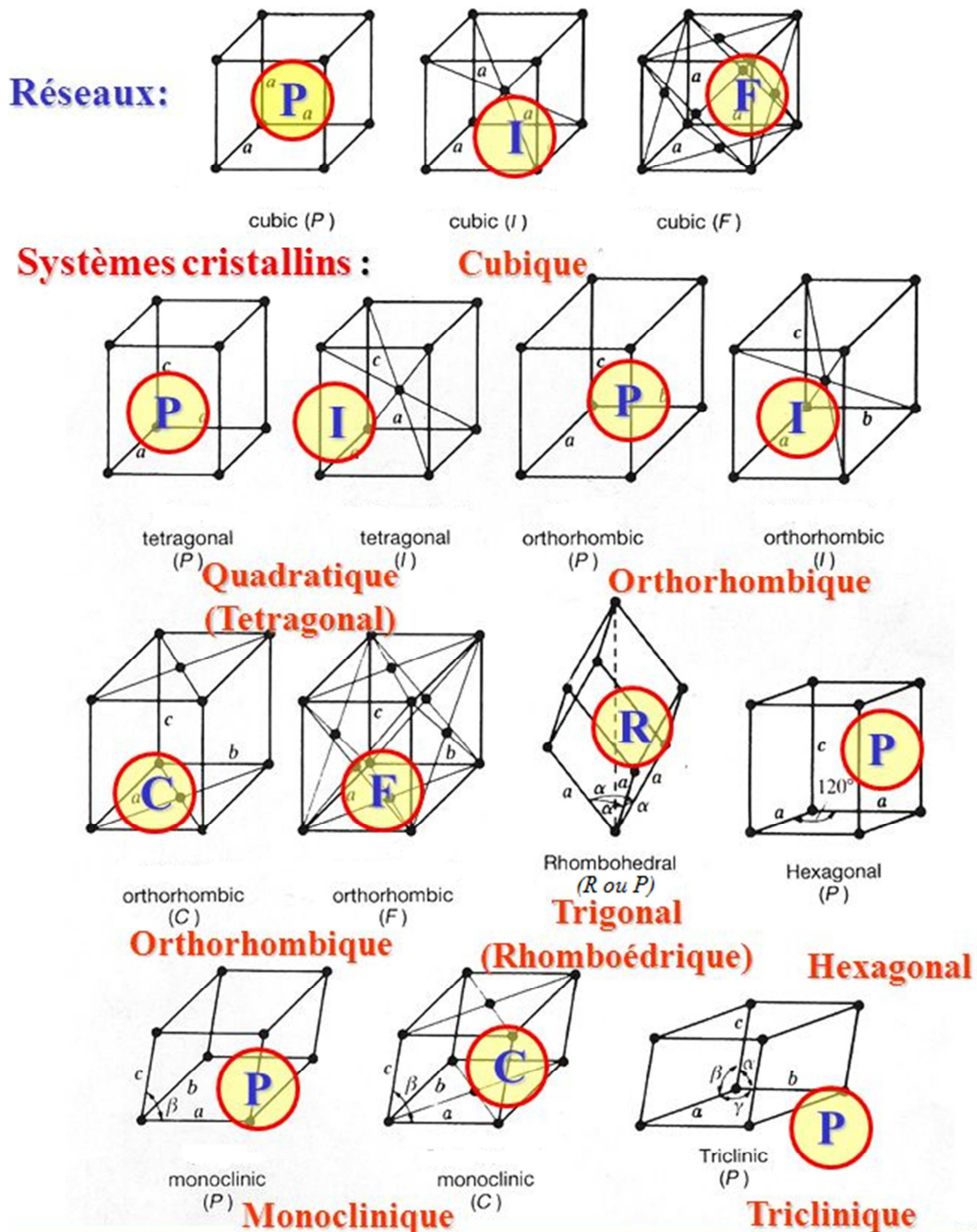


Fig II.2 : Les 14 réseaux de Bravais des 7 systèmes cristallins.

II.2.2.3. Multiplicité de la maille (M)

La multiplicité de la maille est le nombre de motifs (nœuds) par maille, ce nombre dépend du type de réseau et il est constant.

Il faut tenir compte du fait qu'un motif appartient souvent à n mailles simultanément : il ne compte alors « en propre » que pour $1/n$ dans la maille. La multiplicité M d'une maille est le

nombre de motifs contenus dans cette maille. Ce nombre de motifs dépend du type de réseau et il est constant.

- **Maille primitive P** : maille élémentaire dans laquelle seuls les sommets sont occupés par un motif. La contribution de tous les sommets est égale à $Z = 1$. $M_p = 8 \cdot 1/8 = 1$.

- **Maille centrée I** : C'est une maille qui contient 8 nœuds aux sommets et un nœud supplémentaire au centre de la maille, sa multiplicité $M_I = 8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$.

- **Maille à face centrée C** : Elle contient 8 nœuds aux sommets et 2 nœuds au centre de deux faces, notée C, sa multiplicité $M_C = 8 \cdot 1/8 + 2 \cdot 1/2 = 2$.

- **Maille à faces centrées F** : Elle contient 8 nœud aux sommets et un nœud occupant le centre de chaque face de la maille ; $M_F = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$.

II.3. Les groupes de symétrie 3D – groupes spatiaux

II.3.1. Introduction

Les 32 groupes ponctuels de symétrie ne sont que la symétrie macroscopique des cristaux. Ils ignorent la symétrie microscopique de l'arrangement atomique, en particulier les translations et le réseau, qui sont cependant les causes de nombreuses propriétés. Parce qu'elle fait abstraction des translations, la symétrie du groupe ponctuel d'un cristal est appelée sa *symétrie d'orientation*.

Le groupe spatial de symétrie est le groupe de tous les opérateurs de symétrie qui existent dans un arrangement régulier (tripériodique) d'un nombre quelconque d'atomes, d'ions ou de molécules. Dans l'espace à trois dimensions, il y a en tout 230 groupes spatiaux. N'importe quelle structure tri périodique, réelle ou imaginaire, appartient à un de ces 230 groupes.

Les groupes spatiaux, au nombre de 230, décrivent la symétrie à l'échelle atomique et comportent comme sous-groupe le groupe des translations du réseau. En plus des opérateurs de symétrie habituels, il s'introduit des opérateurs mixtes de symétrie de position ou de translation : les miroirs translatatoires et les axes de rotation hélicoïdale [3].

II.3.2. Symétrie de positions

Les 32 classes de symétrie ont été construites à partir d'opérations de symétrie d'orientation. Si on combine les translations du réseau avec les éléments de symétrie précédents on obtient de nouveaux éléments de symétrie de positions. Il y a deux types d'opérateurs translatatoires : les axes hélicoïdaux et les miroirs translatatoires dit aussi « miroirs à glissement » [2].

II.3.2.1. Axes hélicoïdaux

Un axe hélicoïdal n_t donne lieu à une opération de rotation de $\frac{2\pi}{n}$ suivie d'une translation, parallèle à l'axe de symétrie, d'un vecteur \vec{T} égal à $\frac{t}{n}$ fois la période de cet axe, avec $1 \leq t \leq n-1$ (voir la figure II.3). Les axes hélicoïdaux possibles sont les suivants : $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

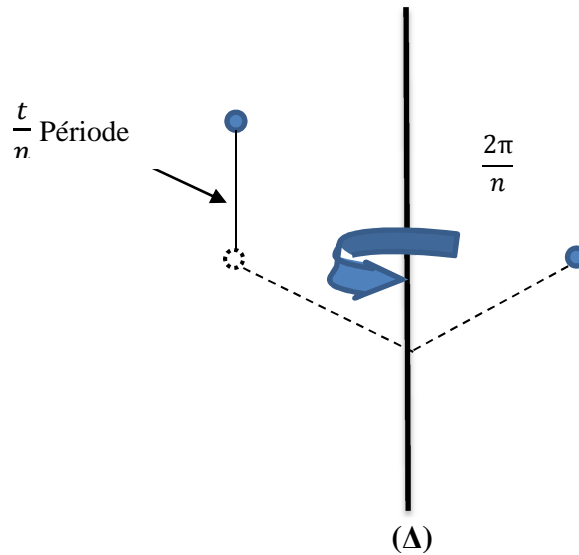


Fig. II.3 : Schéma d'un axe hélicoïdal n_t .

a/ Diagramme de position

Le tableau II.3 suivant indique la représentation graphique conventionnelle ainsi que la part translatrice de ces axes lorsqu'ils sont perpendiculaires au plan de la figure.

Axe	Symbole graphique	Nature de la translation t/n
2_1	(⊥ perpendiculaire au plan de la figure)	$1/2$
3_1	(⊥)	$1/3$
3_2	(⊥)	$2/3$
4_1	(⊥)	$1/4$
4_2	Ou (⊥)	$2/4$
4_3	(⊥)	$3/4$
6_1	(⊥)	$1/6$
6_2	(⊥)	$2/6 = 1/3$






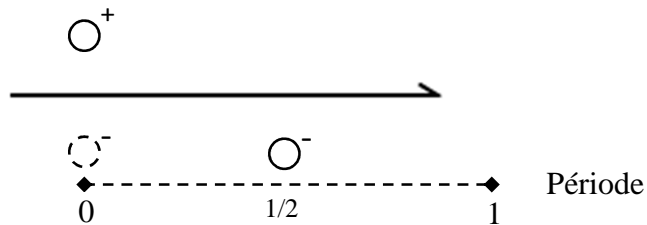
6_3	 ou  (\perp)	$3/6 = 1/2$
6_4	 (\perp)	$4/6 = 2/3$
6_5	 (\perp)	$5/6$

Tableau II.3 : Symboles et représentations graphiques des axes hélicoïdaux [4].

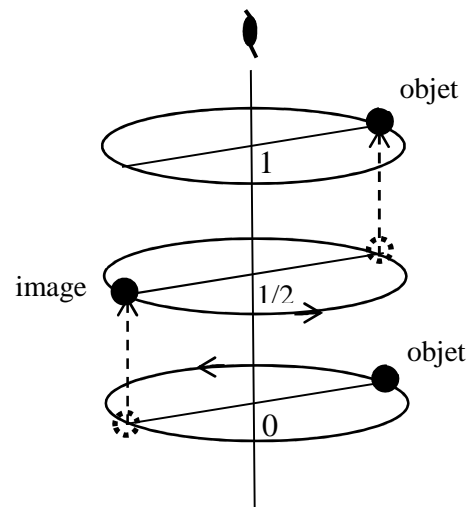
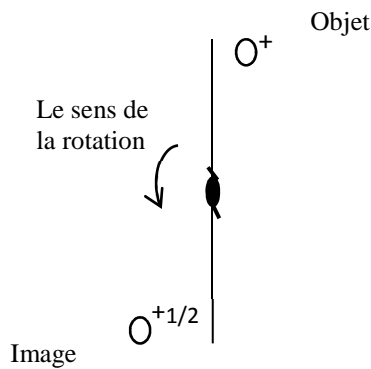
Exemple : 2_1 signifie une rotation de $\pi/2$, associée à une translation de $1/2$ selon l'axe \vec{c} .

NB : Pour l'axe 2_1 , quant- il est dans le plan de la figure il est représenté par : 

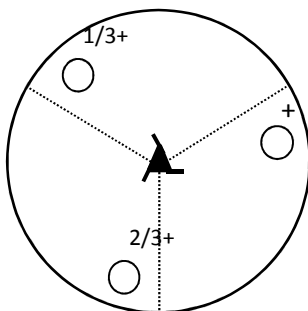
- **Axe 2_1** (parallèle au plan de la figure) : l'objet se déplace d'un $1/2$ de la période.



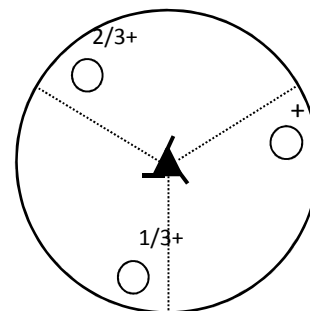
- **Axe 2_1** (perpendiculaire au plan de la figure)



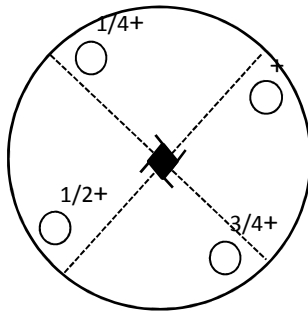
- **Axe 3_1**



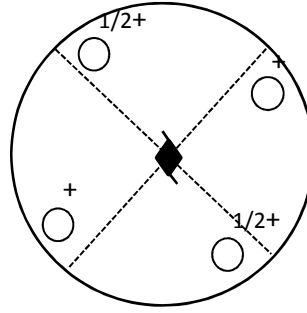
- **Axe 3_2**



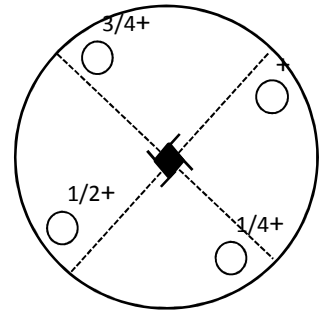
• Axe 4_1



Axe 4_2

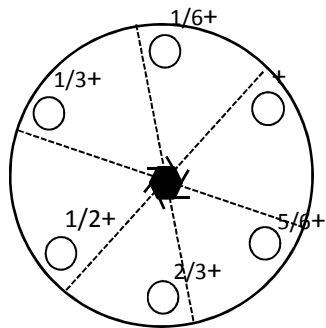


Axe 4_3

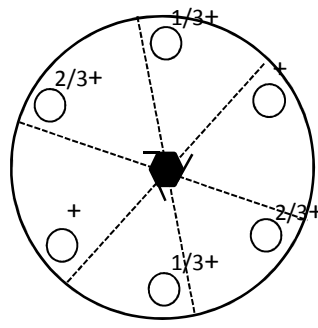


NB : Les configurations engendrées par les axes n_l et n_{n-l} sont énantiomorphes.

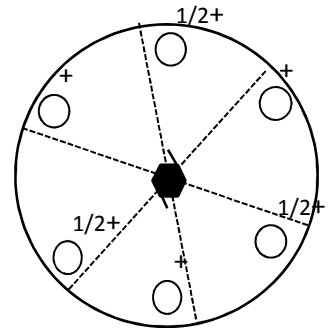
• Axe 6_1



Axe 6_2



Axe 6_3



II.3.2.2. Plans de glissement

a/ Définition : Un plan de glissement est composé d'une réflexion par rapport à ce plan suivie d'une translation d'un vecteur \vec{t} égal à $1/2$ de la période d'une direction parallèle à ce plan (figure II.4). Tout comme pour les axes hélicoïdaux, il y a une stricte limitation des translations possibles, qui est due au caractère périodique du cristal. Ces conditions limitent fortement le nombre de plans de glissement possibles. On en distingue cinq : a , b , c , n et d .

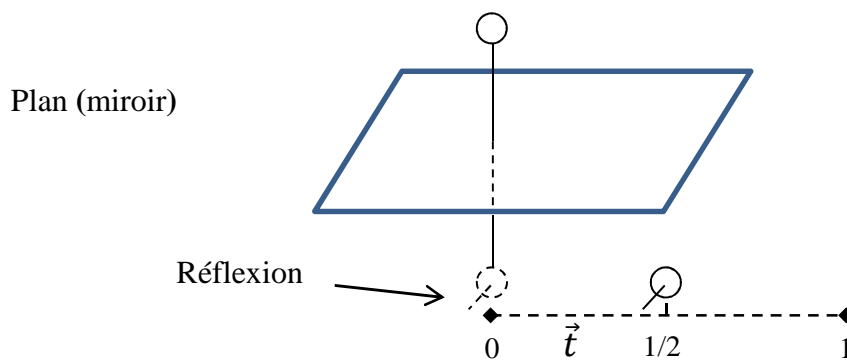


Fig. II.4 : Schéma d'un plan de glissement.

b/ Types de plans de glissement

- **Plan a**, si le glissement s'effectue selon l'axe \vec{a} : il est parallèle à une face qui contient le vecteur \vec{t} . La translation est $\vec{t} = \vec{a} / 2$.
- **Plan b**, si le glissement s'effectue selon l'axe \vec{b} : il est parallèle à une face qui contient le vecteur \vec{t} . La translation est $\vec{t} = \vec{b} / 2$.
- **Plan c**, si le glissement s'effectue selon l'axe \vec{c} : il est parallèle à une face qui contient le vecteur \vec{t} . La translation est $\vec{t} = \vec{c} / 2$.
- **Plan de glissement n** : La translation s'effectue selon la diagonale des faces d'une grandeur de $\vec{t} = 1/2 (\vec{a} + \vec{b})$, $1/2 (\vec{a} + \vec{c})$ ou $1/2 (\vec{b} + \vec{c})$.
- **Plan de glissement d** : La translation s'effectue selon la diagonale principale \vec{d} de la maille. La translation est $\vec{t} = \vec{d} / 4$.

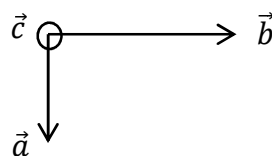
Si le plan de glissement est parallèle à (100), par exemple, il peut être de type b (translation b/2), de type c (translation c/2), de type n (translation b/2 + c/2) ou de type d (translation b/4 + c/4) [2].

L'orientation du plan est fixée par sa position dans le symbole du groupe d'espace. Par exemple, dans le cas de l'orthorhombique le classement du groupe d'espace est le suivant :

$$\begin{array}{lcl}
 P\ bca & \longrightarrow & \text{Plan b} \perp \vec{a} \\
 & & \text{Plan c} \perp \vec{b} \\
 & & \text{Plan a} \perp \vec{c}
 \end{array}$$

NB: on ne peut pas avoir un *plan a* $\perp \vec{a}$ (impossible), ou un *plan b* $\perp \vec{b}$ (impossible).

Les divers types de plans de glissement possibles sont regroupés dans le tableau II.4. Par convention on prend la direction des axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} comme suivant :




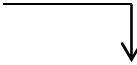




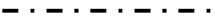
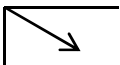

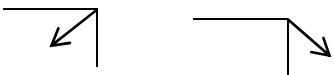
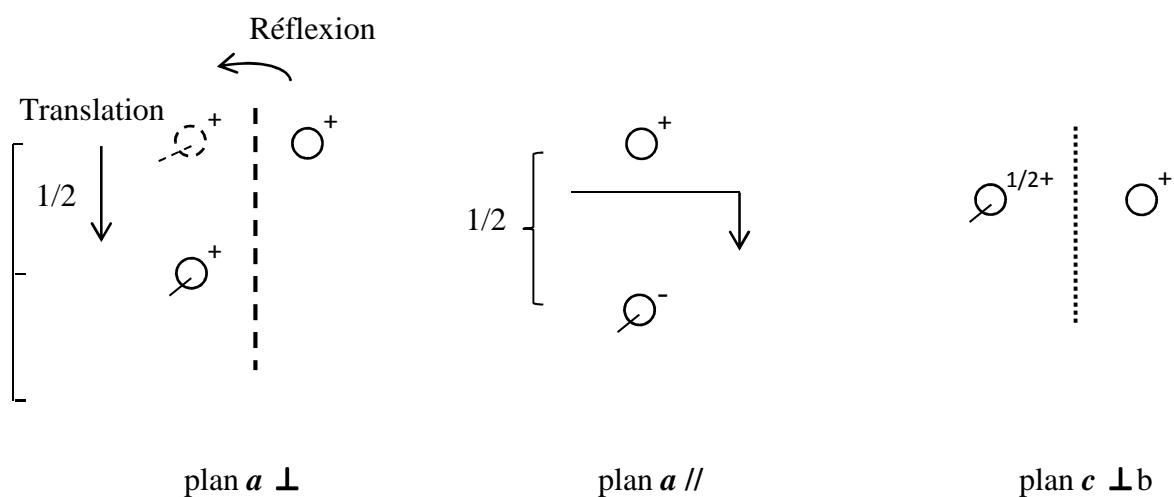
Type de plan	Représentation \perp au plan de projection	Représentation $//$ au plan de projection
a		
b		
c	$(\perp \vec{a})$  ou  $(\perp \vec{b})$	
n		
d		

Tableau II.4 : Plans de glissement possibles [1, 2].

c/ Diagrammes de positions

Quelques types de plans de glissement sont représentés par les diagrammes de position ci-dessous.



II.4. Les 230 groupes d'espace (Représentation des groupes)

II.4.1. Définition :

Par combinaisons de toutes ces opérations de symétrie cristallographiques, d'orientation et de positions, il est possible de construire 230 groupes appelés groupes d'espace ou groupes spatiaux. Toute structure cristalline possède une symétrie appartenant forcément à un de ces 230 groupes.

Le symbole de groupe d'espace le plus utilisé en cristallographie est celui d'Hermann-Mauguin. Il est constitué par : l'indication du mode de réseau de Bravais (**P, A, B, C, I, F ou R**) - suivi du symbole du groupe générateur. Ce dernier est le symbole du groupe ponctuel dans lequel la lettre indiquant la présence d'un miroir est *m* s'il est simple ou *a, b, c, n* ou *d* s'il est translatore, et les chiffres indiquant les axes portent un indice inférieur s'ils sont hélicoïdaux.

II.4.2. Tableau récapitulatif

La figure II.5 illustre l'organigramme qui résume la construction des 230 groupes d'espaces à partir des combinaisons compatibles en ordre et en direction des éléments de symétries. Le groupe d'espace (G.E) sans translation et sans réseau de Bravais devient un groupe ponctuel (G.P).

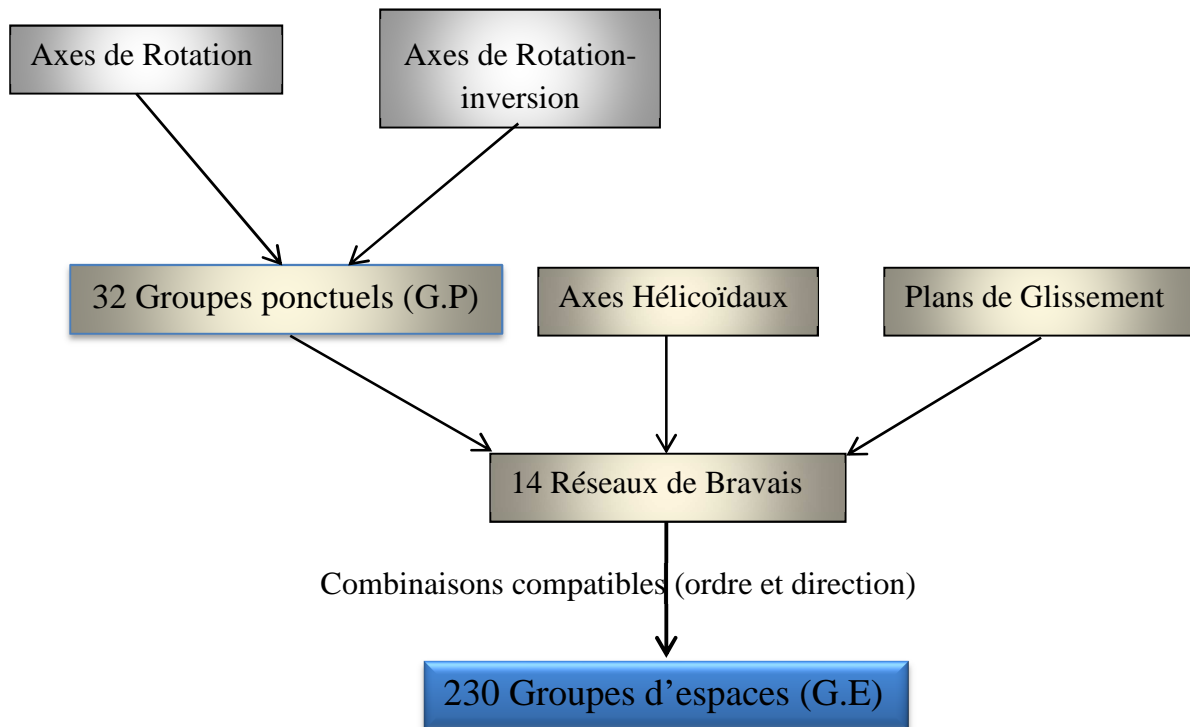


Fig. II.5 : Organigramme des 230 groupes d'espaces.

G.E (groupe d'espace) : $P2/m$

G.P (groupe ponctuel) : $2/m$

G.L (groupe de Laue) : $2/m$

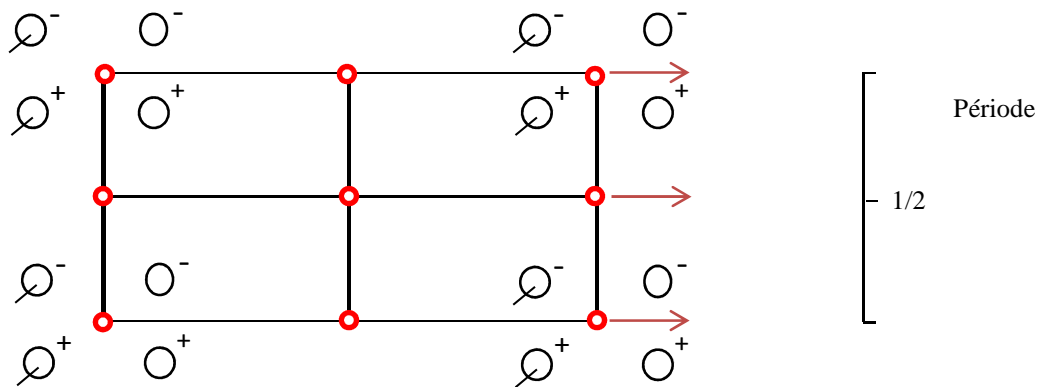
Système : monoclinique

Ordre du G.E = ordre G.P x Multiplicités du réseau

$$= 1 \times 2 \times 2 = 4$$

Alors ;

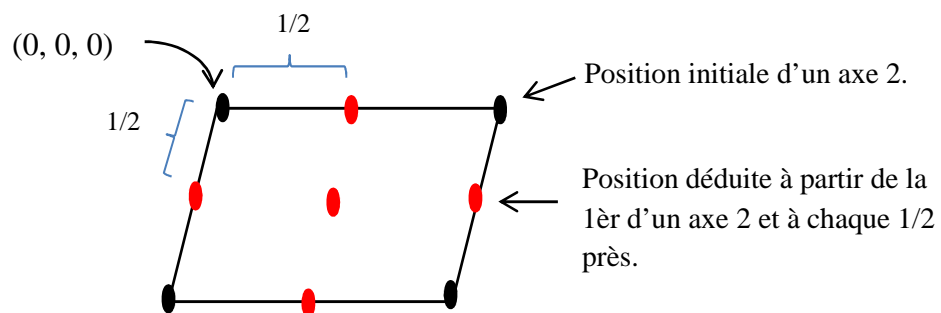
Ordre G.E ou S.G = nombre de positions équivalentes générales



• **Autres éléments de symétrie**

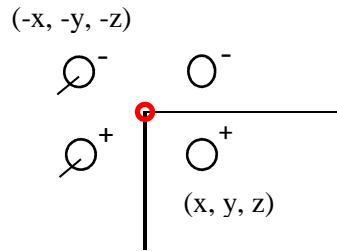
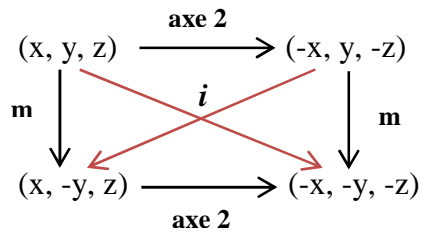
- Chaque fois qu'un miroir (plan de glissement) ou un axe 2 (axe 2_1) existe à une certaine position, il en existera de même à $1/2$ près.

Par exemple :



- Pour $2/m \Rightarrow$ il existe un centre d'inversion (i) à la position $(0, 0, 0)$ et à $1/2$ près selon x , y et z .

• Positions équivalentes générales



On conclut qu'il y a l'existence d'un centre d'inversion. Cela implique que la **Multiplicité de la position** = 4.

• Positions équivalentes spéciales

Définition : une position est dite spéciale si elle appartient à un élément de symétrie et que sa multiplicité est égale à un sous multiple de la position générale.

- La position \in **axe 2** :

$$\begin{aligned} (0, y, 0) &\xrightarrow{m} (0, -y, 0) \\ (1/2, y, 0) &\xrightarrow{m} (1/2, -y, 0) \\ (0, y, 1/2) &\xrightarrow{m} (0, -y, 1/2) \\ (1/2, y, 1/2) &\xrightarrow{m} (1/2, -y, 1/2) \end{aligned}$$

Multiplicité = 2

- La position \in **m** :

$$\begin{aligned} (x, 0, z) &\xrightarrow{\text{axe 2}} (-x, 0, -z) \\ (x, 1/2, z) &\xrightarrow{\text{axe 2}} (-x, 1/2, -z) \end{aligned}$$

Multiplicité = 2

- La position \in **i** (centre d'inversion) :

$(0, 0, 0), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2)$
 \Rightarrow Multiplicité = 1.

II.5. Exercices

Ex01 : représenter le groupe d'espace $P2_1/m$.

Réponse 01.

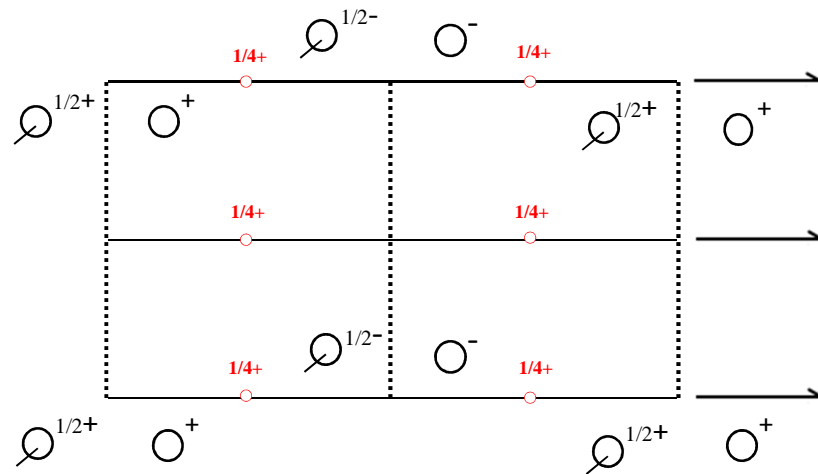
G.E : $P2_1/m$

G.P : $2/m$

G.L : $2/m$

Système : monoclinique

Ordre du G.E = $1 \times 2 \times 2 = 4$

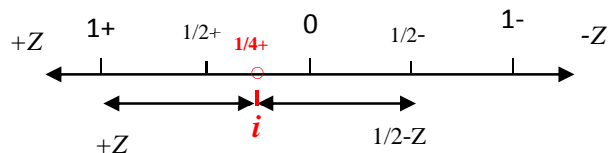


- Autres éléments de symétrie :

Un centre d'inversion à la position $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et à $\frac{1}{2}$ près selon x et y.

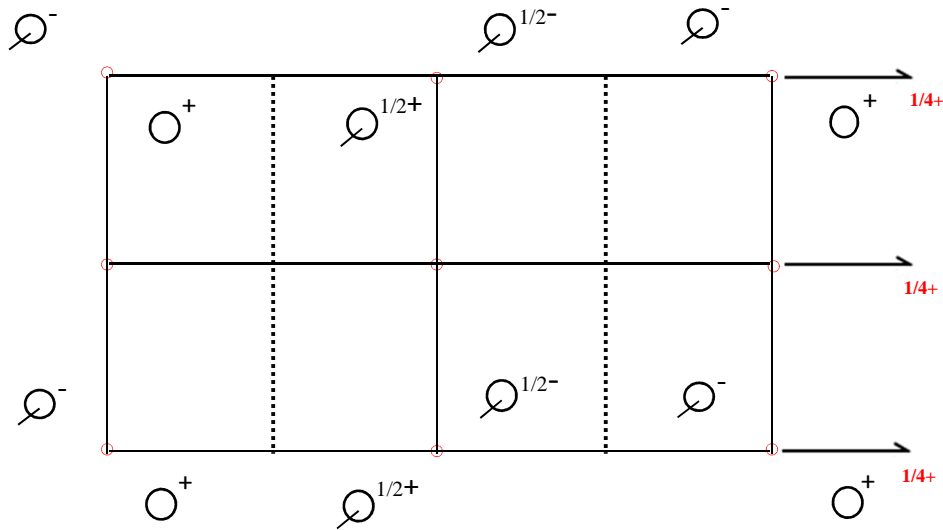
On peut calculer la position du centre d'inversion selon l'axe z comme suivant :

$$Z_i = \frac{+Z + \frac{1}{2} - Z}{2} = \frac{1}{4} +$$



NB : convention

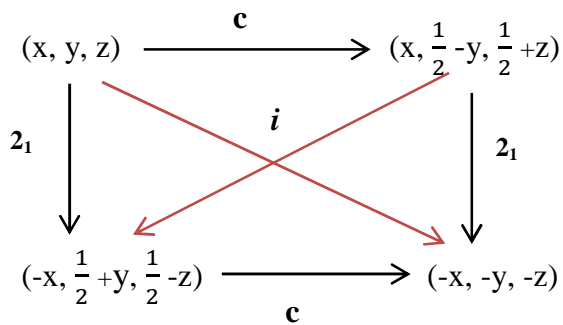
Chaque fois qu'il existe un centre d'inversion, il sera mis à l'origine. Alors, la représentation du groupe d'espace $P2_1/c$ devienne comme suivant :



Remarque :

Pour déterminer ou confirmer l'ordre du groupe C-à-d la multiplicité de la position générale, il suffit de compter les positions situées à l'intérieur de la maille à partir de la projection.

• **Positions équivalentes générales**



La multiplicité = 4

• **Positions spéciales**

L'axe 2_1 : il n'a pas de positions spéciales.

Plan c : il n'a pas de positions spéciales.

Centre d'inversion i : $(0, 0, 0), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2) \Rightarrow$ Multiplicité = 1.

Ex.02 :

Représenter le groupe d'espace Cmm2 sur diagramme et donner les informations essentiel qui lui correspond.

Réponse 02:

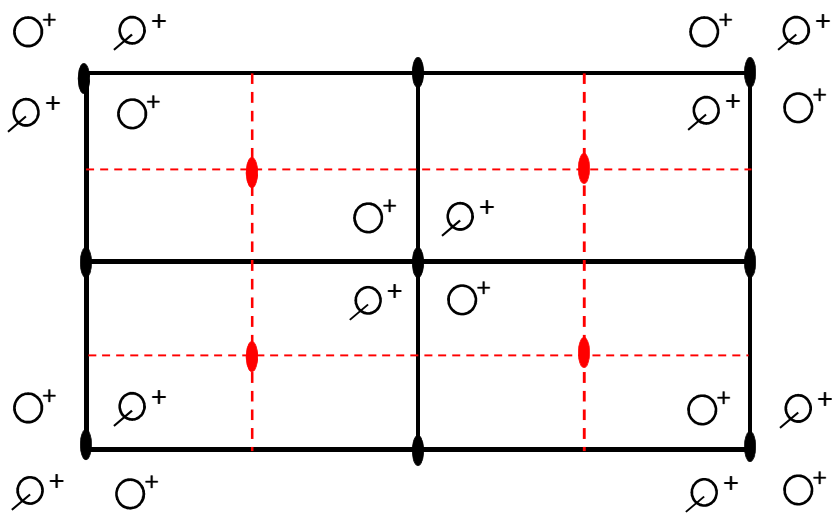
G. E : Cmm2

G. P : mm2

G. L : mmm

C'est le système : Orthorhombique

Ordre du groupe = $2 \times 2 \times 2 = 8$



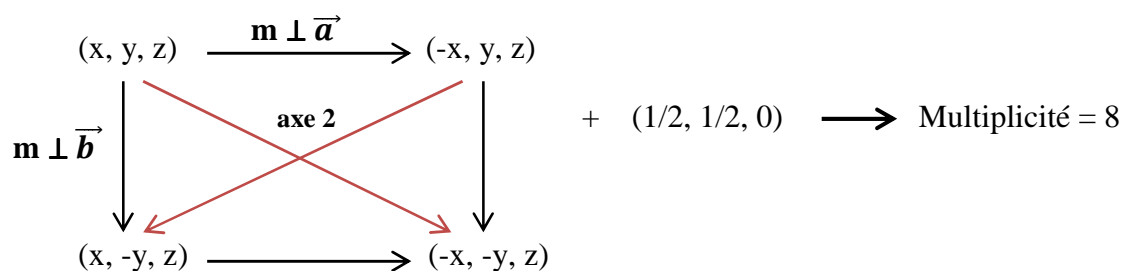
• **Autres éléments de symétrie**

- **Plan a** $\perp \vec{b}$ à $y = 1/4$ et à un demi-près ($1/2$ près).

- **Plan b** $\perp \vec{a}$ à $x = 1/4$ et à un demi-près ($1/2$ près).

- **axe 2** $\parallel \vec{c}$ à $(0, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 0)$ et $1/2$ près.

• **Positions équivalentes générales**



• **Positions spéciales**

- Position $\in m (\perp \vec{a})$:

$$(0, y, z) \xrightarrow{m \perp \vec{b}} (0, -y, z) \quad + \quad (1/2, 1/2, 0) \longrightarrow \text{Multiplicité} = 4$$

- Position $\in m (\perp \vec{b})$:

$$(x, 0, z) \xrightarrow{m \perp \vec{a}} (-x, 0, z) \quad + \quad (1/2, 1/2, 0) \longrightarrow \text{Multiplicité} = 4$$

- Position $\in \text{axe } (\parallel \vec{c})$:

$$(0, 0, z) + (1/2, 1/2, 0) \longrightarrow \text{Multiplicité} = 2$$

$$(1/2, 0, z) + (1/2, 1/2, 0) \longrightarrow \text{Multiplicité} = 2$$

$$(0, 1/2, z) + (1/2, 1/2, 0) \longrightarrow \text{Multiplicité} = 2$$

$$\begin{array}{ccc} (1/4, 1/4, z) & \xrightarrow{m \perp \vec{b}} & (1/4, 3/4, z) \\ \downarrow m \perp \vec{a} & & \downarrow \\ (3/4, 1/4, z) & \longrightarrow & (3/4, 3/4, z) \end{array} \longrightarrow \text{Multiplicité} = 4$$

**CHAPITRE III. EMPILEMENT DANS UN
CRISTAL (MOLECULAIRE OU ATOMIQUE)**

III.1. Empilement des sphères (métallique)

III.1.1. Introduction

Dans un grand nombre d'ouvrages de physique, les arrangements d'atomes qui caractérisent les différents états de la matière sont le plus souvent représentés schématiquement en remplaçant les atomes ou les molécules par de simples objets sphériques. La modélisation implicite adoptée est donc celle où les atomes interagissent essentiellement de la même manière qu'une assemblée de sphères sans structure interne, et sans autre interaction que celle du volume exclu [6].

Il existe de nombreux empilements possibles dans un tas (ensemble) de grains. Les uns se placent par rapport aux autres et créent ainsi un empilement. Cet empilement est le plus souvent désordonné. Mais il existe aussi des empilements très ordonnés, beaucoup plus compacts et solides.

On fait l'hypothèse que les constituants du cristal (ions, atomes, molécules...) se comportent comme des sphères dures. Assimilons l'atome à une sphère rigide et cherchons dans un premier temps la manière d'arranger un ensemble de sphères dans un plan de façon à ce qu'elles soient tangentes, deux arrangements sont possibles :

- Un arrangement « carré » (plan A') représenté dans la figure III.1,
- Un arrangement « hexagonal » (plan A) représenté dans la figure III.1.

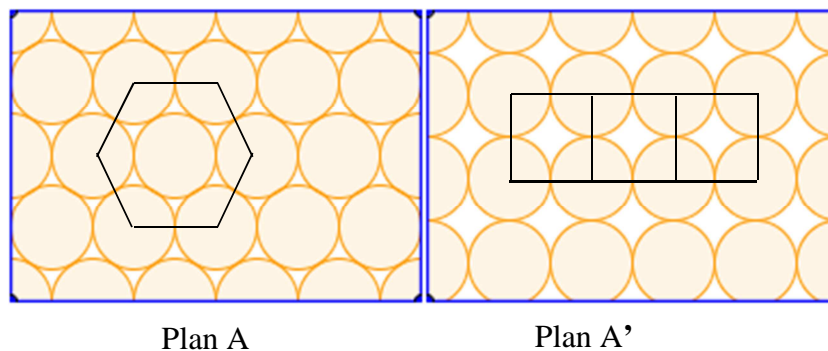


Fig. III.1. Arrangement hexagonal et carré.

L'arrangement carré laisse plus de vide que l'arrangement hexagonal, il est donc moins compact que l'arrangement hexagonal. Il est également moins stable et un léger déplacement de certaines lignes conduit à l'arrangement hexagonal. Pour construire un ensemble tridimensionnel il faut placer un second plan sur le premier.

III.1.2. Arrangement carré (plan A')

Dans le cas d'arrangement carré il y a deux possibilités :

- Soit un second plan A' vient se superposer exactement sur le premier, le cristal s'obtient en poursuivant les empilements A'A'A'... C'est la structure *cubique simple c.s* (figure III. 2).
- soit un second plan B' est décalé par rapport au premier de telle sorte que chaque sphère de B' soit à la verticale du centre d'un interstice du plan A'. Le cristal s'obtient en poursuivant les empilements A'B'A'B'... C'est la structure *cubique centrée c.c* (figure III.3).

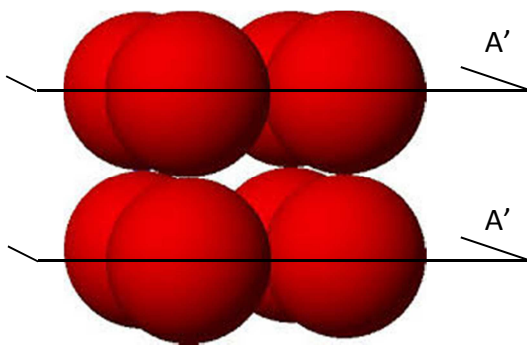


Fig. III.2 : Structure c.s (Empilement A'A')

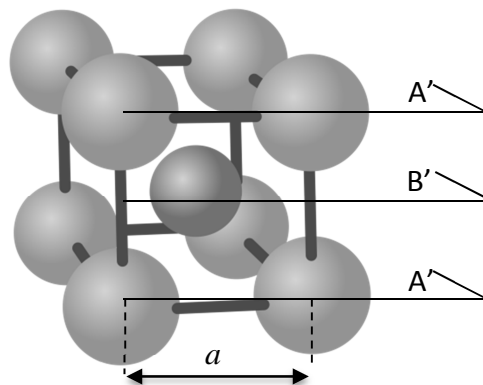


Fig. III.3 : Structure c.c (Empilement A'B')

NB: L'introduction d'une sphère de rayon équivalent au centre de la maille c.s n'est possible que si le paramètre a est dilaté. Dans ce cas, pour la maille c.s : $a = 2R$, et pour la maille c.c : $a > 2R$.

III.1.3. Arrangement hexagonal (plan A)

Le deuxième plan hexagonal (B) se place de telle sorte que le centre des sphères de B soit à la verticale des interstices du plan A (figure III.4).

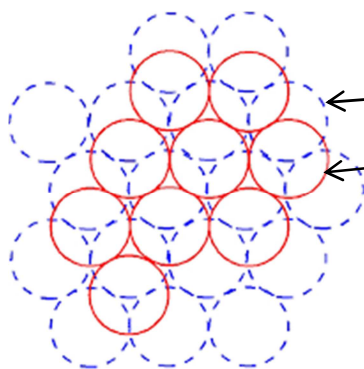


Fig. III.4 : Empilement AB

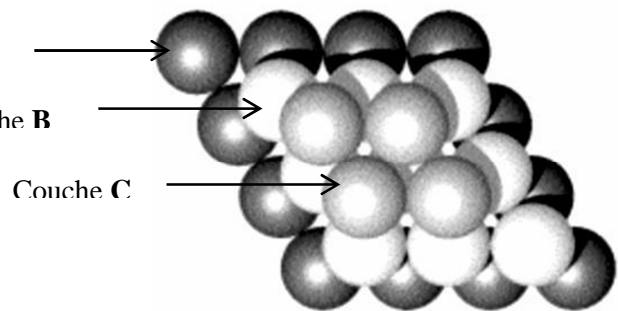


Fig. III.5 : Empilement ABC

Il existe deux possibilités pour superposer un troisième plan C de même type :

- On le place de telle sorte que les sphères de ce plan C soient à la verticale des interstices qui n'ont pas été occupés par les sphères du plan B : on a alors une alternance du **type ABC** qui donne naissance au *réseau cubique face centré c.f.c* ABCABC... (figures III.5 et 6).
- On le place de telle sorte que les sphères de ce plan C soient à la verticale des sphères du premier plan A : on a alors une alternance du **type AB** qui donne naissance au *réseau hexagonal compact h.c* ABAB...(figure III.7).

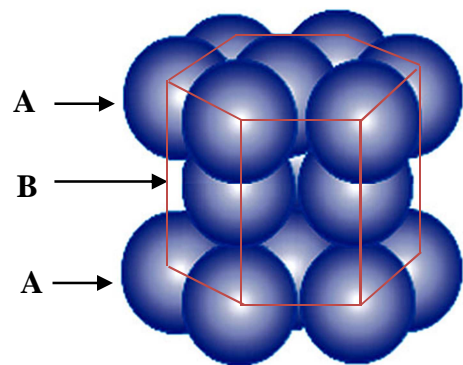
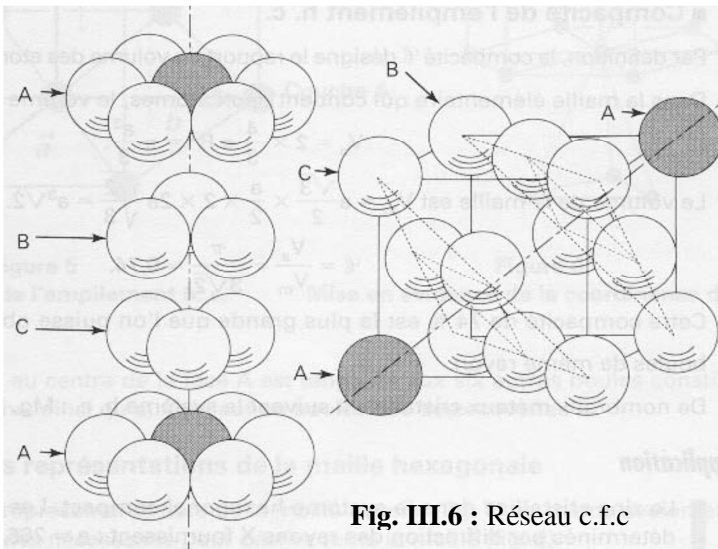


Fig. III.7 : Réseau h.c

III.2. Sites interstitiels

L'empilement des sphères rigides selon les schémas précédents montre qu'il existe des vides ou *sites interstitiels* (appelés aussi *sites cristallographiques*) dans le réseau tridimensionnel construit. La compacité d'un réseau ne peut donc en aucun cas être égale à 1. Il est alors possible d'insérer des espèces atomiques ou chimiques à l'intérieur de ces sites pourvu que leur taille soit compatible avec la dimension des interstices. Selon la nature du réseau on peut mettre en évidence plusieurs types de sites interstitiels [7].

III.2.1. Site interstitiel cubique (C)

Le site cubique (C) se trouve au centre d'une maille cubique simple, sa coordinence est 8, voir la figure III.8.

Si on appelle r_c le rayon de la plus grosse sphère logeable dans l'interstice (appelé aussi rayon de l'interstice r_i) et R celui de l'atome, le contact se fait dans le plan (110) :

- $BC = a\sqrt{2}$ (représente la diagonale des faces).
- $(AC)^2 = (AB)^2 + (BC)^2 = a^2 + (a\sqrt{2})^2 = 3a^2$

$\Rightarrow AC = a\sqrt{3}$ (représente la diagonale principale du cube).

On a :

$$AC = a\sqrt{3} = 2R\sqrt{3} = 2R + 2r_c$$

$$\text{Alors : } 1 + \frac{r_c}{R} = \sqrt{3} \quad \Rightarrow \quad \frac{r_c}{R} = \sqrt{3} - 1 \approx 0.732$$

Lorsque le rapport $\frac{r_i}{R}$ est égal à 0.732, le site interstitiel préférentiel est le site cubique.

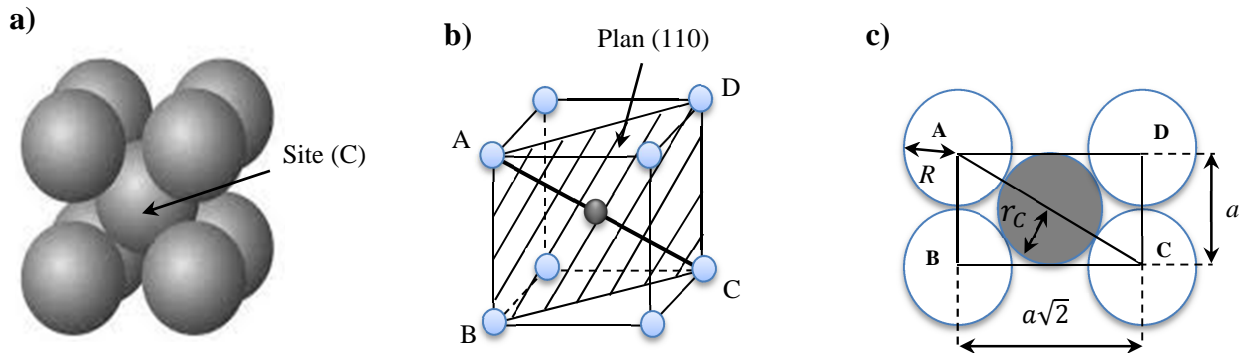


Fig. III.8 : Représentation d'un site cubique C : **a)** compacte **b)** éclatée **c)** contact des sphères selon le plan (110).

III.2.2. Site interstitiel octaédrique (O)

Le site octaédrique (O) se trouve au centre d'un octaèdre formé par 6 atomes voisins, sa coordinence est 6, et son rayon interstitiel est r_o (voir la figure III.9).

$$\text{On a : } BD = 2R + 2r_o = a\sqrt{2} = 2R\sqrt{2} \quad (\text{diagonale du carré ABCD}).$$

$$\text{Alors : } 1 + \frac{r_o}{R} = \sqrt{2} \quad \rightarrow \quad \frac{r_o}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$$

Lorsque le rapport $\frac{r_i}{R}$ est égal à 0.414, le site interstitiel préférentiel est le site octaédrique.

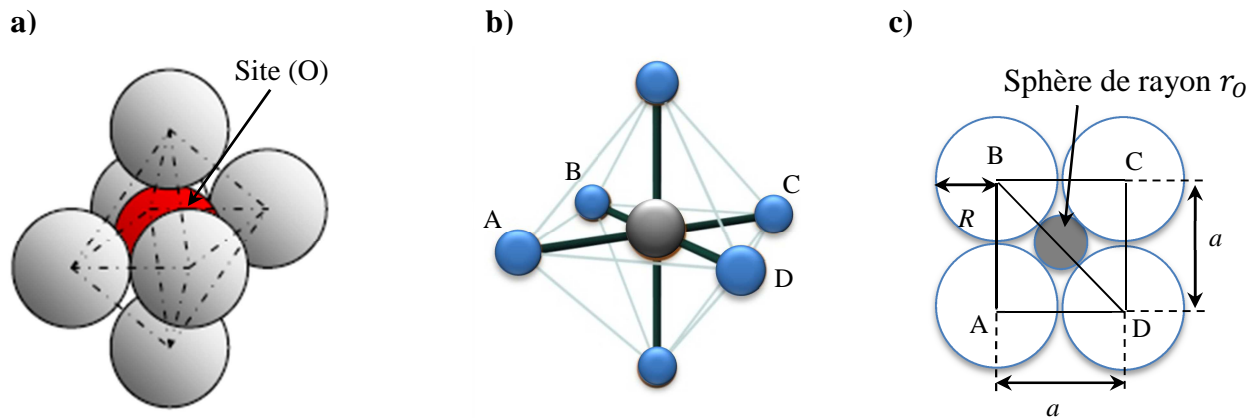


Fig. III.9 : Représentation d'un site octaédrique O : **a)** compacte **b)** élargie **c)** contact des sphères selon le plan (ABCD).

III.2.3. Site interstitiel tétraédrique (T)

Le site tétraédrique (T) de rayon r_T se trouve au centre d'un tétraèdre régulier formé par 4 atomes métalliques tangents occupant 4 des 8 sommets d'un cube, « sa coordinence est 4 », voir la figure III.10 [7].

Le contact se fait selon la diagonale (AC) d'un cube dont la diagonale BC d'une face est égale à $2R$. On a :

$$AC = 2 r_T + 2R$$

$$BC = 2R$$

Dans le triangle ABC :

$$AB = a = \frac{BC}{\sqrt{2}} = \frac{2R}{\sqrt{2}} = R\sqrt{2}.$$

$$\text{On a: } (AC)^2 = (AB)^2 + (BC)^2$$

$$(2 r_T + 2R)^2 = 2R^2 + 4R^2 = 6R^2$$

$$2 r_T + 2R = \sqrt{6} R.$$

$$\text{Soit : } 1 + \frac{r_T}{R} = \frac{\sqrt{6}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \rightarrow \frac{r_T}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \approx 0.225$$

Lorsque le rapport $\frac{r_i}{R}$ est égal à 0.225, le site interstitiel préférentiel est le site tétraédrique.

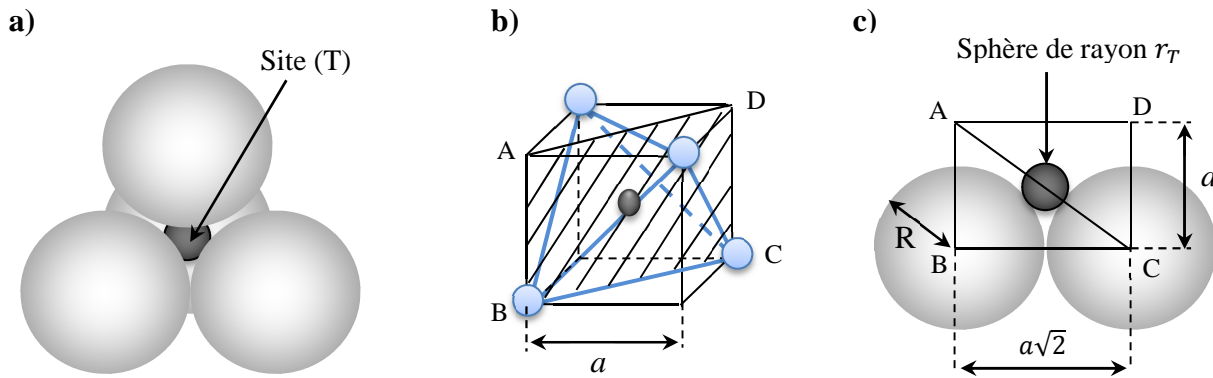


Fig. III.10 : Représentation d'un site tétraédrique T : **a)** compacte **b)** éclatée **c)** contact des sphères selon le plan (ABCD).

III.3. Étude de l'empilement (métallique) non compact

III.3.1. réseau cubique simple (c.s)

III.3.1.1. Structure de la maille élémentaire

Chaque atome est au sommet d'un cube d'arête a qui constitue la maille élémentaire (figure III.11(a)). La tangence entre les sphères se fait selon l'arête du cube : $a = 2R$ (figure III.11(b)).

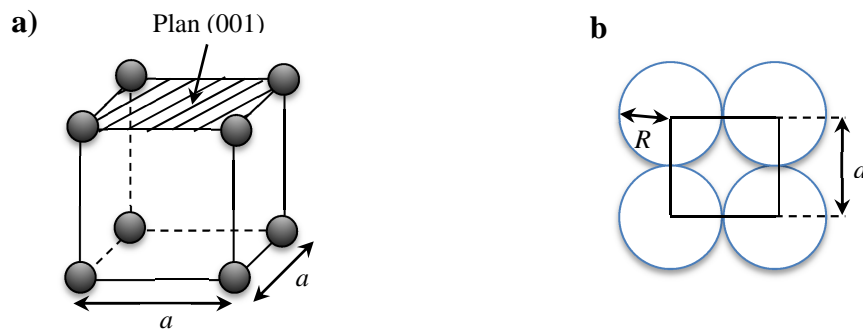


Fig. III.11 : Représentation d'un réseau cubique simple : **a)** éclatée **b)** contact des sphères selon le plan (001).

III.3.1.2. Nombre d'atomes Z par maille élémentaire

Chacun des 8 atomes situés aux sommets du cube élémentaire est commun à 8 cubes voisins, voir la figure III.12. Le nombre d'atomes N ou la multiplicité de la maille c.s est:

$$Z = 1/8 \times 8 = 1 \text{ atome}$$

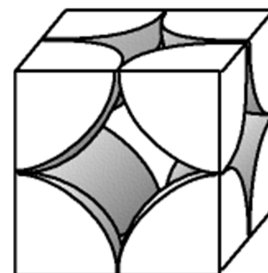


Fig. III.12 : Maille cubique simple de Z égal à 1.

Alors, on conclut qu'une maille élémentaire cubique simple d'arête $2R$ et de volume $8R^3$ contient un atome de rayon R et de volume $4/3\pi R^3$.

III.3.1.3. Coordination

La coordination d'un atome est le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace. L'atome indiqué par la flèche dans la figure III.13 montre qu'un atome du réseau cubique simple a pour plus proches voisins 6 autres atomes à une distance a .

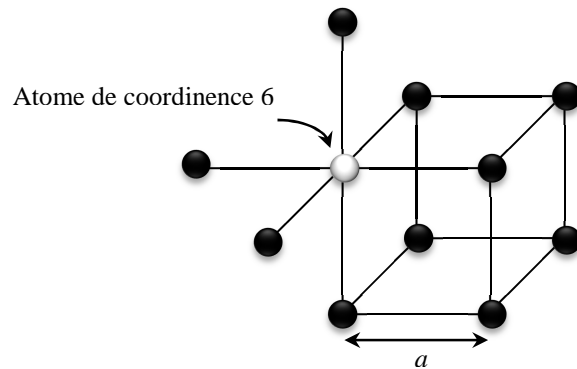


Fig. III.13 : Atome de coordination 6 dans un réseau cubique simple.

III.3.1.4. Compacité C

En cristallographie, la compacité (ou taux de remplissage) d'un édifice cristallin, dans le modèle des sphères dures, est le rapport du volume total des sphères d'une maille à celui de la maille qui les contient. C'est le taux d'occupation réel de l'espace.

La compacité est donnée par :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{1 \frac{4\pi R^3}{3}}{a^3} = \frac{1 \frac{4\pi R^3}{3}}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52$$

III.3.1.5. Masse volumique ρ

Elle est donnée par :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z \frac{M}{N}}{(2R)^3} = \frac{M}{8NR^3}$$

M est la masse molaire de l'élément,

N est le nombre d'Avogadro.

III.3.2. Réseau cubique centré (c.c)

III.3.2.1. Structure de la maille élémentaire

Les atomes sont placés aux sommets et au centre d'un cube d'arête a . La tangence entre les sphères se fait selon la diagonale principale du cube ($a\sqrt{3}$) dans le (110), voir la figure III.14 [7].

$$4R = a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}} = \frac{4R\sqrt{3}}{3}$$

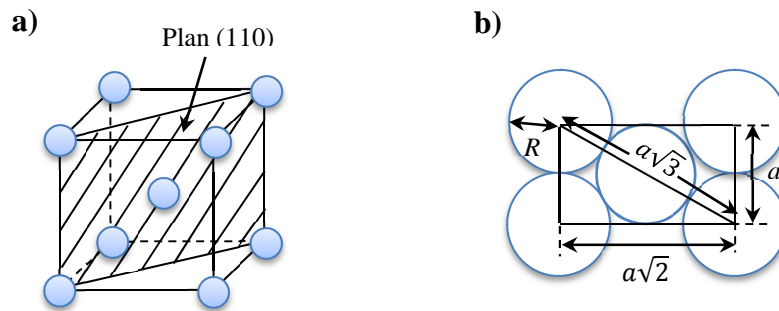


Fig. III.14 : Représentation d'un réseau cubique centré : **a)** éclatée **b)** contact des sphères selon le plan (110).

III.3.2.2. Nombre d'atomes Z par maille élémentaire

Les 8 atomes placés au sommet du cube participent à 8 mailles élémentaires différentes et celui placé au centre du cube lui appartient en propre, d'où :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ atomes}$$

La maille élémentaire cubique centré d'arête $a = \frac{4R\sqrt{3}}{3}$ et de volume $a^3 = \left(\frac{4R\sqrt{3}}{3}\right)^3 =$

$64 R^3 \frac{\sqrt{3}}{9}$ contient 2 atomes.

III.3.2.3. Coordinence

Considérons l'atome situé au centre du cube élémentaire. Il est entouré de 8 autres atomes à une distance égale à la demi-diagonale du cube $a \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Il est de même pour les atomes situés aux sommets du cube, chacun est entouré de 8 autres atomes situés au centre des 8 cubes communs à ce sommet. En fait, le réseau c.c. correspond à

l'imbrication de deux réseaux c.s. décalés de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ selon la diagonale principale d'un cube (figure III.15) [7].

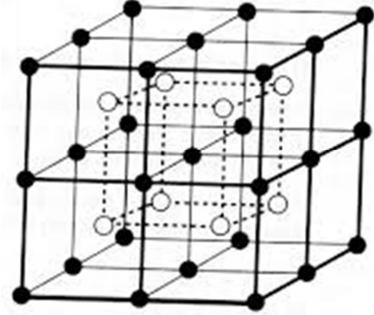


Fig. III.15. : Assemblage de huit cubes centrés pour montrer la coordinence des atomes.

III.3.2.4. Compacité C

Il y a deux atomes par maille de volume a^3 , d'où la compacité est donnée par l'expression suivante :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \frac{4\pi R^3}{3}}{a^3} = \frac{2 \frac{4\pi R^3}{3}}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\frac{8\pi R^3}{3}}{64 R^3 \frac{\sqrt{3}}{9}}$$

On en déduit : $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$

III.3.2.5. Masse volumique ρ

Elle est donnée comme suivant :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z \frac{M}{N}}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{2 \frac{M}{N}}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{2M \ 3\sqrt{3}}{64 N R^3} = \frac{3\sqrt{3}M}{32 N R^3}$$

M est la masse molaire de l'élément,

N est le nombre d'Avogadro.

III.4. Étude de l'empilement (métallique) compact

III.4.1. Structure hexagonale compact (h.c)

III.4.1.1. Structure de la maille élémentaire

Le réseau est constitué par l'alternance de plan ABAB...où les atomes forment un arrangement hexagonal. Dans la maille dite « conventionnelle » ou « maille triple », il y a (voir la figure III.16(a)):

- 12 atomes situés aux sommets d'un prisme droit à base hexagonale de hauteur c ,
- 2 atomes au centre des 2 bases hexagonales d'arête a ,
- 3 atomes à l'intérieur du prisme, dans le plan B (qui se trouve à $1/2 c$).

La maille élémentaire proprement dite forme un prisme droit de hauteur c ayant pour base un losange de côté a (figure III.16(b)). Par raison de commodité, nous raisonnerons par la suite avec la maille conventionnelle (qui contient 3 mailles élémentaires). La tangence entre les atomes se fait entre trois sphères du plan A aux sommets d'un triangle équilatéral et une sphère du plan B (figure III.16(c)), l'ensemble forme un tétraèdre régulier d'arête $a = 2R$ [7].

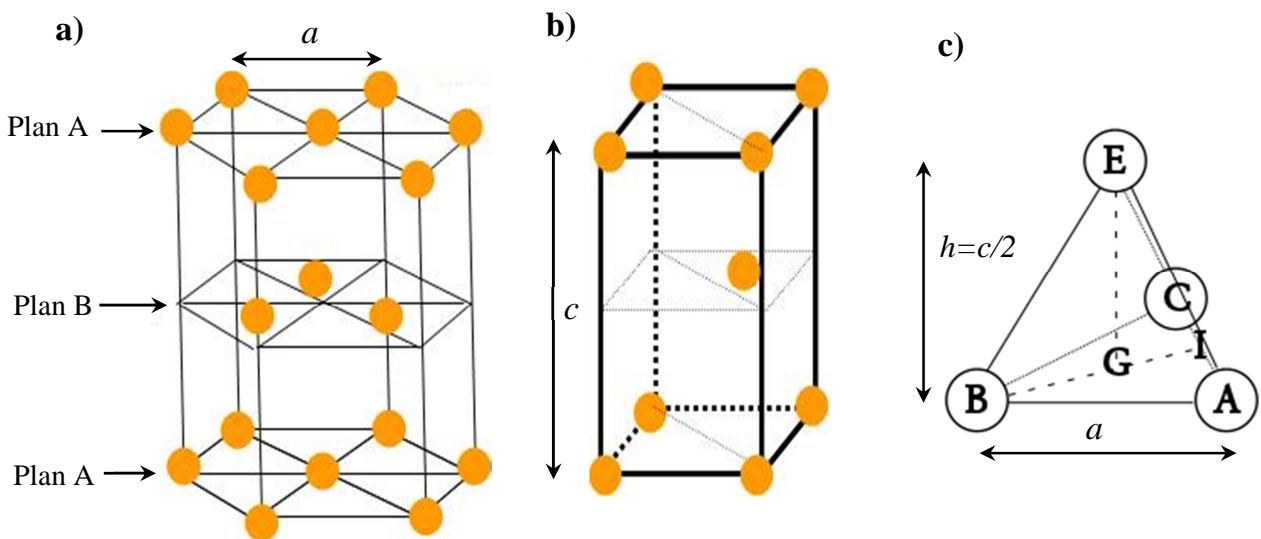


Fig. III.16 : **a)** Maille hexagonale compacte conventionnelle. **b)** Maille élémentaire. **c)** Contact des sphères selon le tétraèdre ABCE

Dans le réseau h.c. le paramètre de maille c n'est pas indépendant de a , en effet c est égal à deux fois la hauteur h du tétraèdre ABCE (figure III.16(c)), d'arête a .

On a :

$$c = 2h \quad \text{et} \quad a = 2R$$

La valeur du rapport c/a dans le modèle des sphères rigides est indépendant de R et vaut donc : $\frac{c}{a}$
 $= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,63.$

III.4.1.2. Nombre d'atomes Z par maille conventionnelle

Chacun des 12 atomes aux sommets de la maille hexagonale est commun à 6 autres mailles, les 2 atomes aux centres des deux faces hexagonales sont partagés entre 2 mailles (l'une en haut et l'autre en bas), enfin les 3 atomes qui se trouvent au plan du centre à l'intérieur de la maille appartiennent en propre à celle-ci (voir la figure III.16(a)). On trouve alors :

$$Z = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 = 6 \text{ atomes.}$$

Pour la maille élémentaire, ce nombre est divisé par 3 puisque la maille conventionnelle contient trois mailles élémentaires.

III.4.1.3. Coordinence

Prenons un atome du plan A, celui du centre de la face : il est entouré à une distance a de 6 atomes dans le même plan A, et de 3 atomes du plan B situé au-dessus et 3 d'autre situé en dessous. Donc, la coordinence d'un réseau métallique h.c. est 12.

III.4.1.4. Compacité C

Le volume de la maille conventionnelle (hexagonale), V_{maille} , est égal à $S \times c$, où S est la surface de la base hexagonale elle-même égale à six fois la surface s d'un triangle équilatéral de côté a : $V_{\text{maille}} = c \times S = c \times 6s = \frac{4R\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times 6 \frac{a^2\sqrt{3}}{4} = 6 \left(\frac{4R\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right) \left(\frac{4R^2\sqrt{3}}{4} \right) = 24 R^3\sqrt{2}$

$$\text{On en déduit: } C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{6 \frac{4\pi R^3}{3}}{24 R^3\sqrt{2}}$$
$$\Rightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74.$$

III.4.1.5. Masse volumique ρ

La masse volumique d'une maille hexagonale compact conventionnelle est donnée par :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \frac{M}{N}}{24 R^3\sqrt{2}} = \frac{6 \frac{M}{N}}{24 R^3\sqrt{2}} = \frac{M}{4 N R^3\sqrt{2}}$$

III.4.1.6. Sites interstitiels

III.4.1.6.1. Sites octaédriques (O)

a/ Position des sites

A partir de la figure III.17, on remarque que parmi les six atomes qui forment un octaèdre les cinq premiers appartiennent à la maille conventionnelle et le sixième atome, situé dans le plan B, appartient à une maille adjacente. Le centre de cet octaèdre régulier constitue un site interstitiel octaédrique qui se trouve à l'intérieur du prisme à la position $3/4$. Par raison de symétrie, on trouve également un site de mêmes type à la position $1/4$.

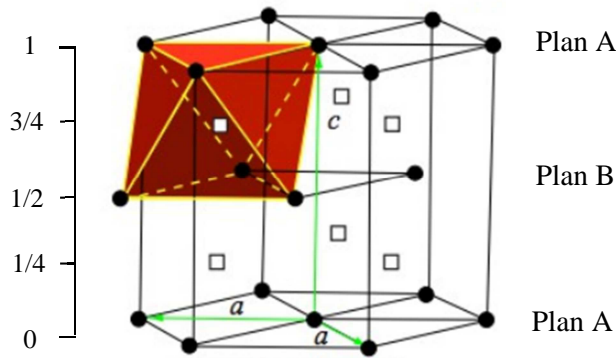


Fig. III.17 : Sites octaédriques dans une maille hexagonale compacte.

b/ Nombre de sites octaédriques

Il y a six sites octaédriques (O) par maille hexagonale compacte conventionnelle, dont 3 sites se trouvent dans la partie supérieure du prisme hexagonal et 3 autres dans la partie inférieure (voir la figure III.18).

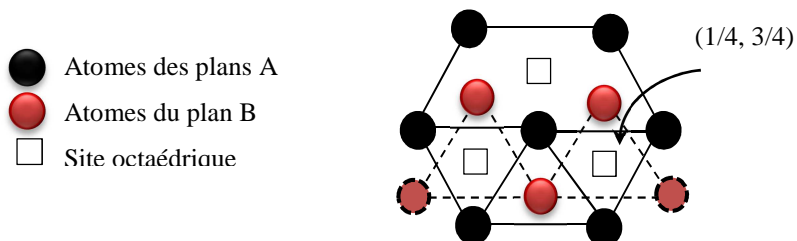


Fig. III.18 : Projection des 6 sites octaédriques sur le plan A.

III.4.1.6.2. Sites tétraédriques (T)

Il y a 12 sites tétraédriques (T) par maille hexagonale compacte conventionnelle. Ainsi, il est bien montré dans la figure III.19 que ces 12 sites sont divisés en 3 types de sites tétraédriques dans la maille hexagonale compacte.

- Les sites **T₁** appartiennent en propre à la maille. Le centre d'inertie d'un tétraèdre régulier se situe à 5/8 dans la partie supérieure de la maille hexagonale, d'après l'échelle de la figure III.19. Par raison de symétrie l'autre site tétraédrique se situe à 3/8 dans la partie inférieure de la maille. On a donc :

$$n(T_1) = 1 \times 2 \times 1 = \mathbf{2 \text{ sites } T_1}.$$

- Les sites **T₂** appartiennent aussi en propre à la maille. Trois sites tétraédriques se situent à la position 7/8, la partie supérieure, et par raison de symétrie trois d'autres se situent à 1/8 d'après la figure III.19. On a donc :

$$n(T_2) = 3 \times 2 \times 1 = \mathbf{6 \text{ sites } T_2}.$$

- Enfin pour les sites **T₃**, chaque tétraèdre est partagé par 3 mailles hexagonales conventionnelles. Dans la partie supérieure il existe 6 sites tétraédriques à la position 5/8 et de même dans la partie inférieure à 3/8 sur l'échelle de position, voir la figure III.19. On trouve alors :

$$n(T_3) = 6 \times 2 \times 1/3 = \mathbf{4 \text{ sites } T_3}.$$

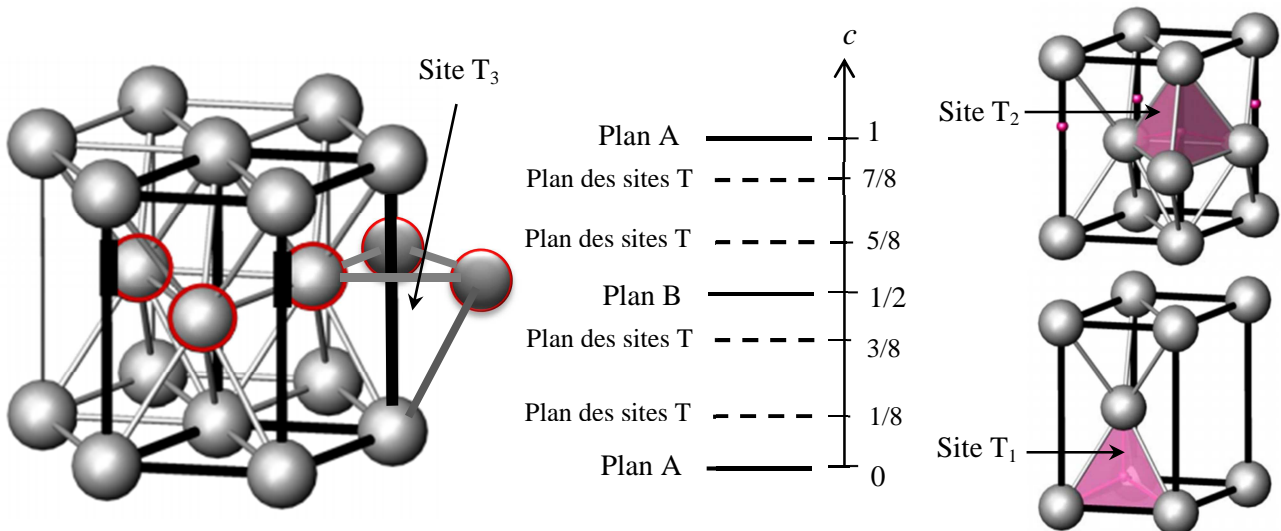


Fig. III.19. Sites interstitiels tétraédriques du réseau hexagonal compact.

III.4.2. Structure cubique faces centrées (c.f.c)

III.4.2.1. Structure de la maille élémentaire

Le réseau est constitué par l'alternance de plans ABCABC...(voir la figure III.20(a)). Dans la maille élémentaire, les atomes sont situés aux 8 sommets et au centre des six faces d'un cube élémentaire d'arête a , comme il est montré dans la figure. III.20(b). Le contact entre les atomes se fait selon la diagonale d'une face (figure III.20(c)) :

$$a\sqrt{2} = 4R \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2R\sqrt{2}$$

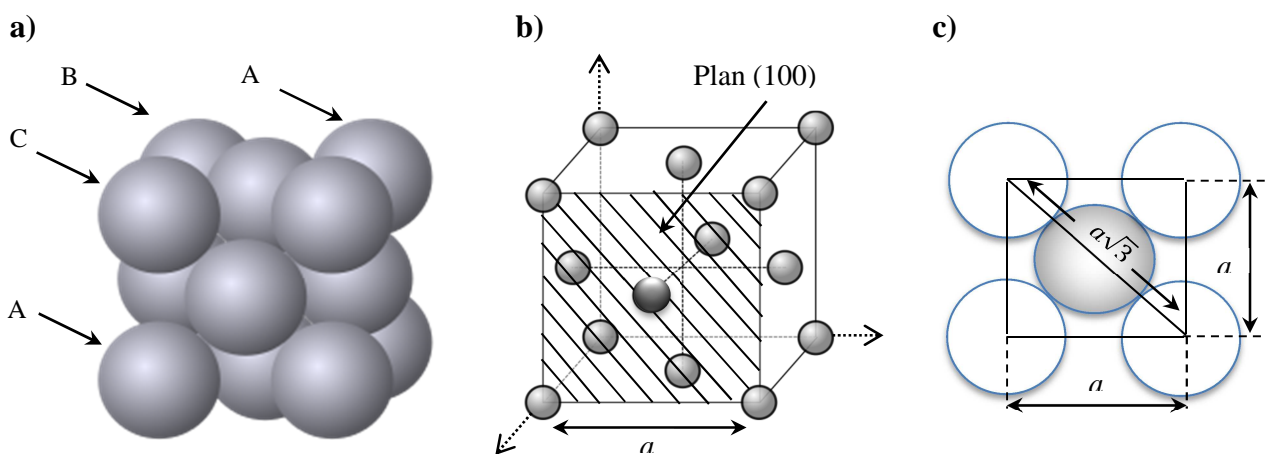


Fig. III.20 : Représentation d'une structure cubique faces centrées : **a)** compacte **b)** éclatée. **c)** contact des sphères selon le plan (100).

III.4.2.2. Nombre d'atomes N par maille élémentaire

Chaque sommet du cube élémentaire est commun à 8 cubes, les atomes situés dans cette position participent avec $1/8$ à la maille élémentaire. Les atomes situés au centre des 6 faces sont partagés entre 2 cubes et participent avec $1/2$ à la maille élémentaire, voir la figure III.21. On a donc :

$$Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ atomes.}$$

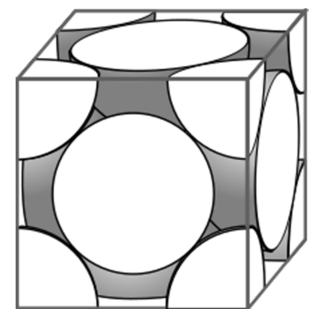
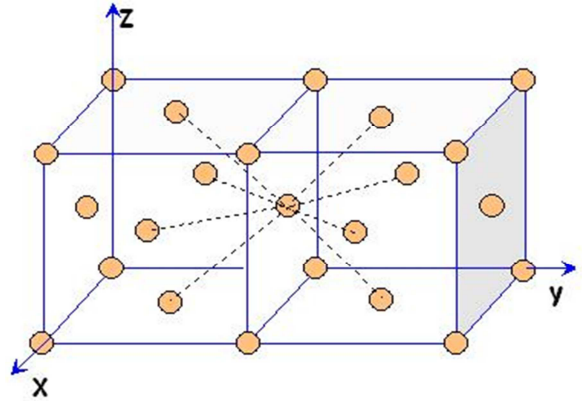


Fig. III.21 : La participation des atomes dans une structure c.f.c.

III.4.2.3. Coordinence

La coordinence d'un réseau c.f.c. est 12. Cette valeur de 12 correspond au nombre de sphères identiques qui peuvent toucher ou être proche d'une sphère centrale identique à une distance égale à la demi-diagonale d'une face ($1/2 a\sqrt{2}$). D'après la figure III.22, ces 12 proches voisins se trouvent dans trois plans orthogonaux.

Fig. III.22 : La coordinence 12 dans un réseau c.f.c.



III.4.2.4. Compacité C

Il y a 4 atomes par maille c.f.c de volume a^3 , d'où la compacité est calculée comme

$$\text{suivante : } C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \frac{4\pi R^3}{3}}{a^3} = \frac{4 \frac{4\pi R^3}{3}}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{16\pi R^3}{48 \sqrt{2} R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

$$\text{On en déduit : } C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

Remarque : On a trouvé la même valeur que celle du réseau hexagonal compact. Cette valeur est la compacité maximale pour un réseau métallique dans le modèle des sphères dures et du cristal parfait.

III.4.2.5. masse volumique ρ

Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\rho = \frac{\text{masse de 4 atomes}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \frac{M}{N}}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{4 \frac{M}{N}}{24 R^3 \sqrt{2}} = \frac{M}{4 N R^3 \sqrt{2}}$$

III.4.2.6. Sites interstitiels

La maille élémentaire cubique faces centrées comporte deux types de sites interstitiels où peut se loger, si l'espace est suffisant, un atome (en général) plus petit :

III.4.2.6.1. Sites octaédriques (O)

Dans une structure cubique à faces centrés, il y a deux types de site octaédrique :

- Le site octaédrique O_1 est au cœur de la maille élémentaire, il est formé à partir de 6 atomes au centre des 6 faces de la maille c.f.c,
- Le site octaédrique O_2 se situe au milieu des 12 arêtes, voir la figure III.23.

Le nombre de sites octaédriques par maille élémentaire c.f.c est calculé comme suivant :

$$1 \times 1 + 12 \times 1/4 = \mathbf{4 \text{ sites octaédriques (O) par maille.}}$$

On compte un seul site octaédrique (O_1) au cœur de la maille et 3 sites (O_2) au milieu des arêtes, d'où chaque arête est partagée entre 4 mailles élémentaires, cela dit que chaque site octaédrique (O_2) participe donc pour 1/4 à une maille élémentaire. Alors, on compte au final 4 sites octaédriques (O) par maille c.f.c.

NB : Dans une structure c.f.c, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes constituant le réseau c.f.c.

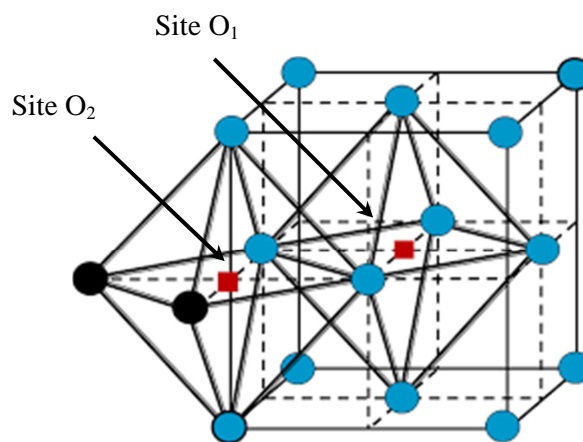


Fig. III.23 : Sites octaédriques O_1 et O_2 dans une maille élémentaire c.f.c.

III.4.2.6.2. Sites tétraédriques (T)

Un site tétraédrique (T) est situé dans un tétraèdre formé par un atome de coin, de l'un des sommets, et par 3 atomes centraux des faces adjacentes (figure III.24), c'est un tétraèdre régulier d'arête $a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2R$. Chaque atome du sommet est lié à un site tétraédrique T, qui sont tous internes à la maille, ce qui fait 8 sites tétraédriques.

Autrement dit, le centre des 8 petits cubes d'arête $a/2$ que l'on peut former à l'intérieur de la maille élémentaire est donc un site tétraédrique (T), il y a donc :

$$8 \times 1 = 8 \text{ sites tétraédriques (T) par maille.}$$

NB : Dans une structure c.f.c, il y a deux fois plus de sites tétraédriques (T) que d'atomes constituant le réseau c.f.c.

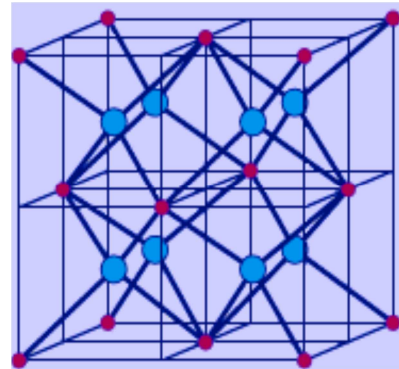
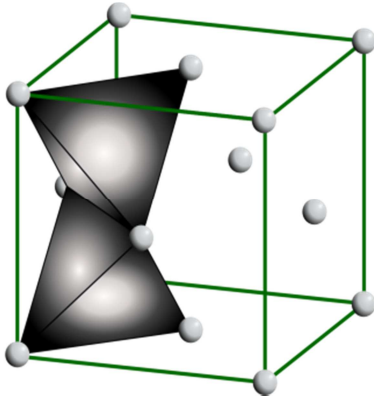


Fig. III.24 : Localisation des sites tétraédriques (T) dans une maille c.f.c.

III.5. Exercices

Ex 01 :

Dans une maille hexagonale associée à l'empilement ABAB.

1/Déterminer les paramètres cristallins en fonction du rayon atomique R et le rapport c/a .

2/Déterminer le taux de compacité de cette structure.

Réponse 01 :

1/ Paramètres cristallins en fonction de R :

Pour une maille h.c, On a : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

- Lorsque la tangence entre deux atomes se fait selon l'arête a , on trouve :

$$a = 2R$$

- Dans le réseau h.c. la tangence entre les atomes peut aussi se faire selon l'axe c entre les sphères (atomes) du plan A et ceux du plan B, d'où l'ensemble forme un tétraèdre régulier ABCD d'arête a , voir la figure. 26.

D'après la figure. 25 le paramètre c est égal à deux fois

la hauteur h du tétraèdre. On a :

$$c = 2h \quad \text{et} \quad a = 2R = AB = AC = BC = CD$$

$$AB^2 = h^2 + HB^2 \quad \text{avec} \quad HB = 2/3 \text{ H'B} = 2/3 \text{ BC} \cos(30^\circ)$$

$$\text{Soit : } (2R)^2 = h^2 + \left(\frac{2}{3} 2R \frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2$$

$$\Rightarrow 4R^2 = h^2 + \frac{4R^2}{3} \Rightarrow h^2 = 4R^2 - \frac{4R^2}{3} = \frac{8R^2}{3}$$

$$\Rightarrow h = 2R \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

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

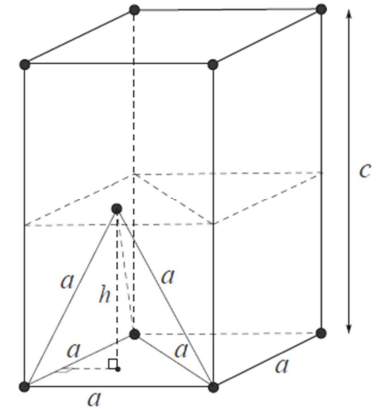
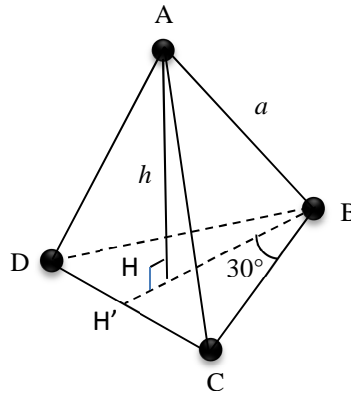


Fig. III.26. Tétraèdre ABCD dans une maille h.c

- Le rapport c/a dans le modèle des sphères rigides est indépendant de R et vaut donc :

$$\frac{c}{a} = \frac{4R \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}}{2R} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,63.$$

2/ La compacité C de maille h.c élémentaire :

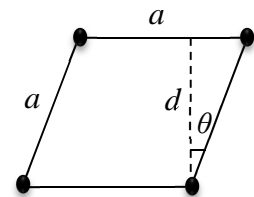
Dans l'empilement ABAB, il y a 2 sphères par maille hexagonale compact élémentaire.

$$\text{Alors, } C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 V_{\text{atome}}}{V_m}$$

$$\text{On a : } V_m = a \times d \times c \quad \text{et} \quad d = a \cos \theta = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow V_m = a \times a \frac{\sqrt{3}}{2} \times c = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} = 4R^2 \times 4R \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 8R^3 \sqrt{2}$$

$$\text{D'où: } C = \frac{2 \frac{4\pi R^3}{3}}{8 R^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$



Ex 02 :

Dans une maille cubique faces centrées associée à l'empilement compact type ABCABC.

- Déterminer les paramètres cristallins en fonction du rayon atomique R.
- Déterminer le taux de compacité de cette structure.

Réponse 02 :

Les couches sont empilées perpendiculairement selon la diagonale principale.

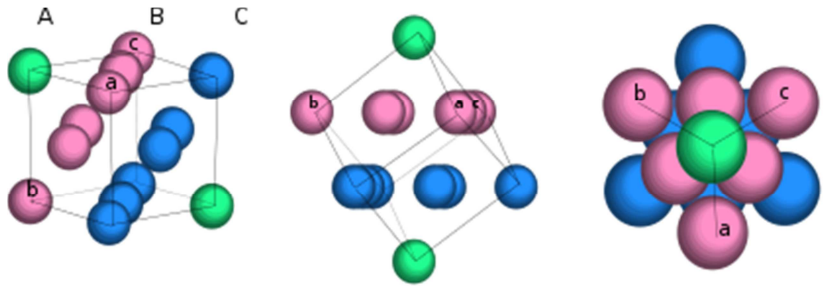
- Paramètres cristallins en fonction de R :

La maille c.f.c a comme paramètres de maille : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Les atomes sont tangents selon la diagonale des faces

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

$$\Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}R$$



- La compacité C :

Fig. III.27. Empilement compact c.f.c

Dans un empilement ABCABC, il y a 4 sphères par maille cubique faces centrées (figure. III.27).

$$\text{Alors, } C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 V_{\text{atome}}}{V_m}$$

$$\Rightarrow V_a = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{et} \quad V_m = a^3 = (2\sqrt{2}R)^3 = 16\sqrt{2}R^3$$

$$\Rightarrow C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

**CHAPITRE IV. STRUCTURES IONIQUES
USUELLES**

IV.1. Structure du chlorure de sodium (NaCl)

Le chlorure de sodium est un composé chimique ionique de formule NaCl. Ce sel, connu pour son utilisation dans l'alimentation (sel de table ou sel de cuisine), cristallise en gros cristaux cubiques. On l'obtient à partir de l'évaporation de l'eau de mer. On le trouve également sous forme de dépôts issus de processus géochimiques principalement de l'ère tertiaire et exploités dans les mines de sel, on l'appelle alors sel gemme ou *halite*. Ce sel extrait impur ou non purifié peut également être utilisé pour le salage des routes, pour favoriser le déneigement ou empêcher ou traiter le verglas.

Le chlorure de sodium, matière première de base, est utilisé dans l'industrie chimique pour produire de la soude, du chlore, puis de la soude caustique et de l'hydrogène.

IV.1.1. Maille élémentaire

IV.1.1.1. Structure

Le chlorure de sodium est un assemblage d'ions Na^+ et Cl^- de maille cubique. La structure NaCl est formée par deux réseaux à faces centrées (F) enchevêtré d'ions. Les ions chlorures occupent les positions des nœuds d'une maille c.f.c, et les ions sodium occupent la totalité des sites interstitiels octaédriques (centre du cube et milieu des arêtes) et forment ainsi un second réseau cubique à faces centrées. On passe d'un réseau F à un autre par une translation de $a/2$ selon l'arête de la maille (voir la figure IV.1(b)).

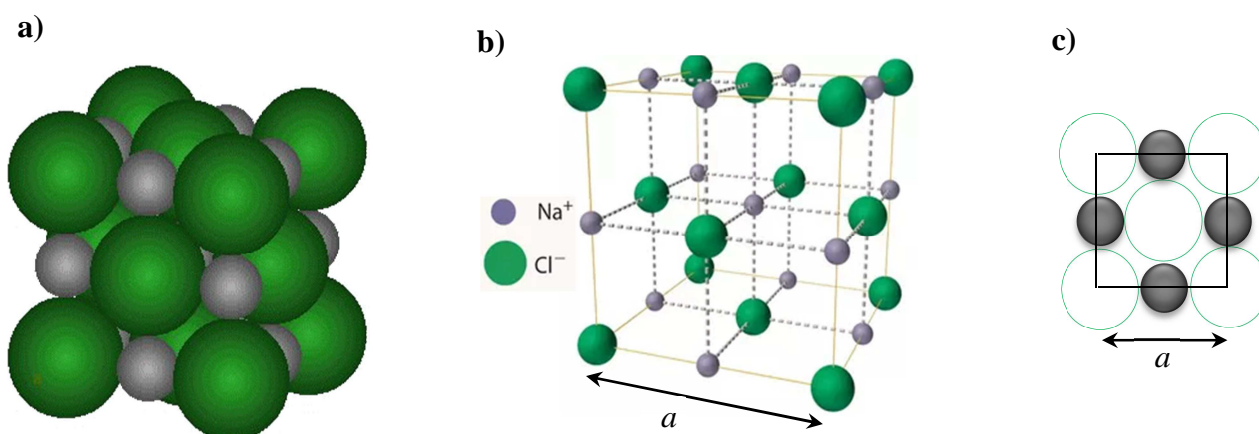


Fig. IV.1 : Représentation d'une structure NaCl : **a)** compacte **b)** éclatée. **c)** contact des sphères selon le plan (100).

Les rayons de Cl^- et Na^+ sont respectivement de 0,181 et 0,102 nm, et le rapport des rayons $f = \frac{R_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}} = 0,563$ se trouve dans l'intervalle 0,414-0,732 [8,9]. En conséquence, cette structure peut être considérée comme un arrangement cubique compact d'ions chlorure où les ions sodium garnissent tous les sites octaédriques. La maille conventionnelle d'un réseau cfc est cube à faces centrées F ; les couches compactes sont perpendiculaires à la diagonale du cube. Il est intéressant de considérer les structures ioniques comme des empilements compacts de l'un des ions, l'autre remplissant tout ou partie des sites octaédriques ou tétraédriques. Les contacts entre les ions de signes opposés se font selon l'arête a du cube (figure IV.1(c)).

IV.1.1.2. Paramètre de maille

D'après la figure IV.1(c), la représentation d'une face du cube NaCl, le plan (100), montre que les contacts entre les différentes sphères se font selon l'arête a de la maille comparativement avec celle d'une face d'une maille métallique c.f.c, d'où la tangence se fait selon la diagonale de face du cube. Alors on trouve :

$$a = 2R_{\text{Cl}^-} + 2R_{\text{Na}^+} = 0.566 \text{ nm.}$$

On a aussi : $a\sqrt{2} > 4R_{\text{Cl}^-}$ (NaCl c.f.c) et $a\sqrt{2} = 4R_m$ (Métal c.f.c)

Remarque : Nous ne sommes plus en effet dans le cas des solides métalliques cubiques compacts dans lesquels les atomes métalliques sont tous tangents entre eux.

IV.1.1.3. Représentation en coordonnées réduites

La coordonnée cartésienne d'un atome en fraction de paramètre est dite coordonnée réduite. Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée 1 est identique à 0.

Le mode de représentation par les coordonnées réduites des atomes nécessite ici de donner les coordonnées de 4 ions Cl^- et celles de 4 ions Na^+ (voir la figure IV.2):

Cl^- : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2).

Na^+ : (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (0,0,1/2) ; (1/2,1/2,1/2).

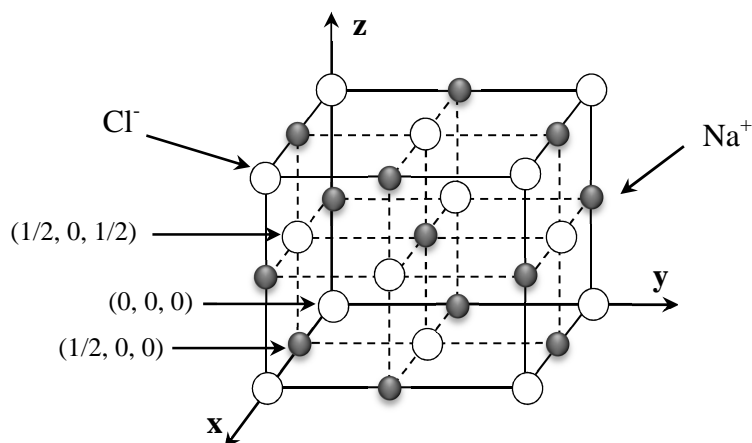


Fig. IV.2 : Structure NaCl avec les coordonnées réduites.

IV.1.1.4. Projection dans le plan xOy

Les projections des ions Cl^- et Na^+ sur le plan xOy sont représentées dans la figure IV.3, ainsi que leurs coordonnées.

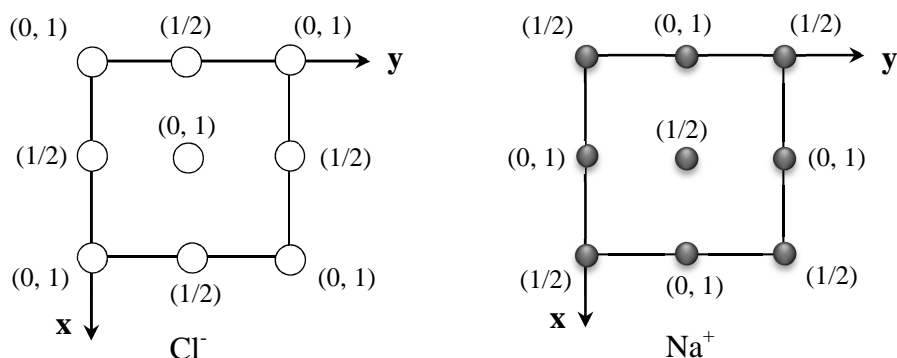


Fig. IV.3 : Coordonnées des ions Cl^- et Na^+ dans le plan xOy.

IV.1.2. Nombre d'ions par maille

La structure du sel peut être décrite par le contenu de sa maille. Une maille de NaCl est un cube c.f.c qui contient :

- un atome de Cl^- à chacun des 8 sommets de la maille dont chaque sommet est partagé en fait par 8 mailles voisines, cela fait une contribution de un atome par maille ;
- un autre atome de Cl^- se situé au centre de chacune des 6 faces de la maille dont chaque face est partagée entre 2 mailles voisines, cela fait 3 atomes par maille ;

On a :
$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions } \text{Cl}^- \text{ par maille.}$$

-Les atomes Na^+ occupent les sites octaédriques, un au centre de la maille élémentaire qui appartient en propre à celle-ci et 12 au milieu des arêtes partagées entre 4 cubes, soit :

$$1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ anions } \text{Na}^+ \text{ par maille.}$$

Alors au total chaque maille contribue pour 4 atomes de chlore et 4 atomes de sodium. Il y a donc 4 groupements formulaires NaCl par maille.

IV.1.3. Coordination

Chaque ion Na^+ est en site octaédrique, il a donc 6 voisins Cl^- à la distance $a/2$.

Chaque ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+ également à la distance $a/2$. D'après la figure IV.4, les deux coordinences sont identiques. La coordinnence Na^+/Cl^- est donc 6-6.

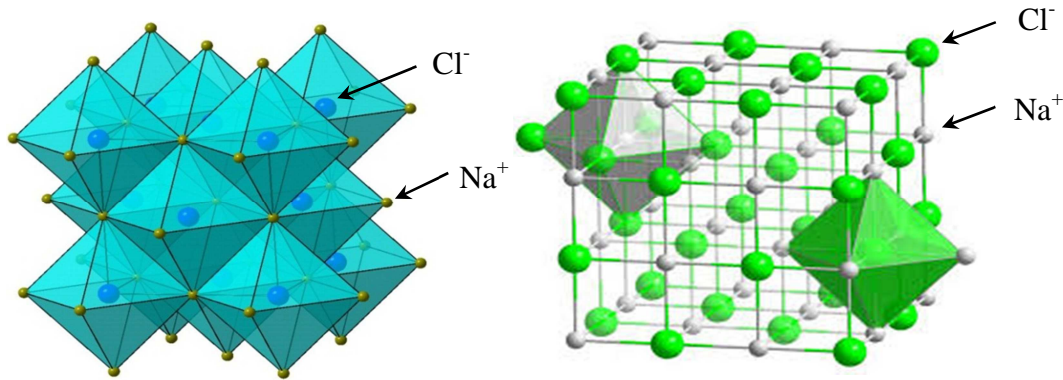


Fig. IV.4 : Ions Cl^- et Na^+ sont en site octaédrique dont chacun est entouré par 6 voisins.

IV.1.4. Coefficient d'occupation de l'espace (Compacité C)

Il y a 4 groupements formulaires NaCl par maille de volume a^3 , d'où :

$$C = \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{4\left(\frac{4\pi}{3} R_{\text{Cl}^-}^3\right) + 4\left(\frac{4\pi}{3} R_{\text{Na}^+}^3\right)}{a^3}$$

$$= \frac{16\pi}{3} \frac{(R_{\text{Cl}^-}^3 + R_{\text{Na}^+}^3)}{(2R_{\text{Cl}^-} + 2R_{\text{Na}^+})^3} = \frac{16\pi}{24} \frac{R_{\text{Cl}^-}^3 + R_{\text{Na}^+}^3}{(R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})^3}$$

$$\text{D'où : } C = \frac{2\pi}{3} \left[\frac{R_{\text{Cl}^-}^3 \left(1 + \frac{R_{\text{Na}^+}^3}{R_{\text{Cl}^-}^3}\right)}{R_{\text{Cl}^-}^3 \left(1 + \frac{R_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}}\right)^3} \right]$$

Si on appelle f le rapport $\frac{R_{Na^+}}{R_{Cl^-}}$, il vient : $C = \frac{2\pi}{3} \left[\frac{1+f^3}{(1+f)^3} \right]$.

Dans le cas de NaCl, $f = \frac{0,102}{0,181} = 0,563$ et $C = 0,646$

IV.1.5. Masse volumique

La masse volumique de la maille NaCl est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{4 \left(\frac{M_{NaCl}}{N} \right)}{a^3} = \frac{4 M_{NaCl}}{N a^3} = 1967,71 \text{ kg.m}^{-3}.$$

IV.2. Structure du chlorure de césium (CsCl)

Le chlorure de césium est un composé ionique de formule brute CsCl. C'est un sel qui trouve de nombreuses applications comme source d'ions césium Cs^+ . Sa maille cristalline cubique est un exemple type en cristallographie. Le cation alcalin Cs^+ de rayon ionique 0,174 nm est un gros cation [8,9]. La grande différence d'électronégativité ($\Delta\chi = 2,37$) entraîne un degré d'ionité de 75% et les interactions entre atomes sont fortement électrostatiques. Le réseau anionique sera un réseau cubique simple et les cations Cs^+ occupent tous les sites cubiques.

IV.2.1. Maille élémentaire

IV.2.1.1. Structure

La structure CsCl contient des cations et des anions ayant les mêmes valences que celles de la structure de type NaCl. Cependant, la structure cristalline de CsCl est essentiellement différente de la structure de NaCl. Etant donné la valeur du rapport $f = \frac{R_{Cs^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{0,174}{0,181} = 0,96$, on peut s'attendre à ce que l'ion le plus volumineux forme un réseau cubique simple dans lequel le cation occupe le site interstitiel cubique. Par rapport au réseau métallique c.s il y a dilatation de la maille cubique simple car $f > 0,732$. La maille est donc constituée d'ions chlorure disposés aux sommets d'un cube et d'ions césium occupant le centre de ce cube, voir la figure IV.5. Les ions Cl^- forment un réseau anionique cubique simple et les cations Cs^+ un second réseau cationique cubique simple décalé de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ selon la diagonale du cube (figure IV.5). On passe de l'un à l'autre par une translation dans la direction de cette diagonale [7].

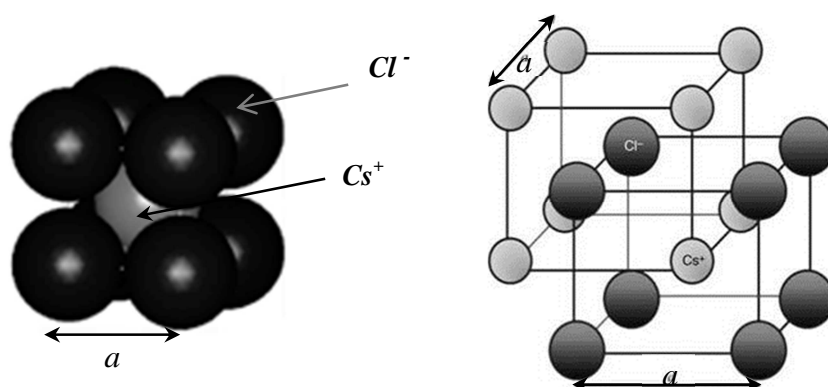


Fig. IV.5 : Représentation compacte et éclatée de la structure CsCl.

IV.2.1.2. Paramètre de maille

La figure IV.6 montre que les contacts des ions selon le plan (110), précisément entre anion-cation, se font selon la diagonale principale du cube CsCl. A partir de cette tangence entre Cs^+ et Cl^- , le paramètre de maille a est calculé comme suivant :

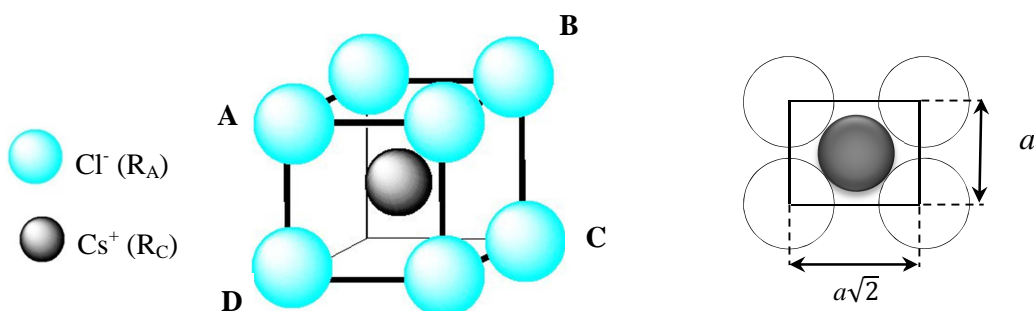


Fig. IV.6 : Contact des ions selon le plan ABCD (le plan (110)).

Contact anion-cation: $AC = a\sqrt{3} = 2R_{\text{Cl}^-} + 2R_{\text{Cs}^+}$

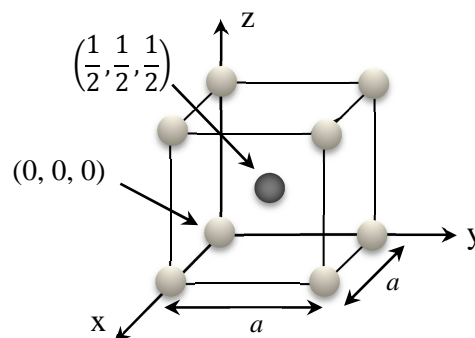
$$\Rightarrow a = \frac{2(R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Cs}^+})}{\sqrt{3}} = \frac{2(0,181 + 0,174)}{\sqrt{3}} = 0,41 \text{ nm.}$$

Non-contact a - a : $AD = a > 2R_{\text{Cl}^-}$

IV.2.1.3. Représentation en coordonnées réduites

Les coordonnées d'un ion Cl^- occupant le nœud origine (0, 0, 0) et celles de l'ion central Cs^+ (1/2, 1/2, 1/2) suffisent pour décrire la maille (voir la figure IV.7). Les coordonnées réduites sont donc Cl^- (0, 0, 0) et Cs^+ (1/2, 1/2, 1/2).

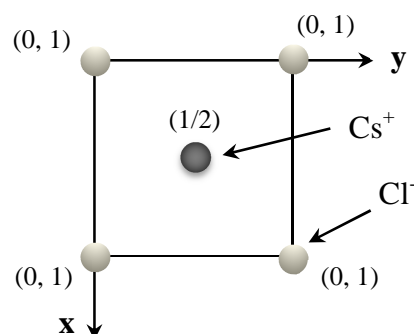
Fig. IV.7 : Représentation en coordonnées réduites de CsCl.



IV.2.1.4. Projection sur le plan xOy

Les valeurs entre parenthèses représentent les positions des ions Cl^- et Cs^+ dans la maille élémentaire. Les coordonnées de la projection de ces ions sur le plan xOy sont représentées dans la figure IV.8 :

Fig. IV.8 : Coordonnées des ions Cl^- et Cs^+ dans le plan xOy.



IV.2.2. Nombre d'ions par maille

L'ion Cs^+ au centre de la maille appartient en propre à cette dernière, soit :

$$1 \times 1 = 1 \text{ cation } \text{Cs}^+ \text{ par maille.}$$

Les ions Cl^- aux sommets du cube sont partagés entre 8 cubes identiques. Chacun participe donc à $1/8$ dans la maille élémentaire, soit :

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ anion } \text{Cl}^- \text{ par maille.}$$

Il y a donc 1 ion Cl^- et 1 ion Cs^+ appartenant en propre à la maille.

On dit qu'il y a un groupement formulaire CsCl par maille [7].

IV.2.3. Coordinence

Dans les composés ioniques, il y a deux types d'entités : l'anion et le cation. De ce fait, on définit la coordinence par deux valeurs : coordinence du cation et coordinence de l'anion. Chaque ion Cs^+ au centre du cube a pour plus proches voisins les 8 ions Cl^- des sommets à une

distance de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ et chaque ion Cl^- a pour plus proches voisins les 8 cations Cs^+ situés au centre des 8 cubes adjacents.

Donc, la coordinence pour le chlorure de césium s'exprime par les valeurs 8-8.

IV.2.4. Coefficient d'occupation de l'espace ou compacité C

Dans le cas des composés ioniques on parle plutôt de coefficient d'occupation ou de taux de remplissage de l'espace. Sa valeur est assez élevée par suite de l'occupation du site cubique interstitiel d'un réseau cubique simple ; cependant elle est inférieure à celle du réseau métallique c.f.c (0.732) comme le montre le calcul ci-après :

$$\begin{aligned} C &= \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{1\left(\frac{4\pi}{3} R_{\text{Cl}^-}^3\right) + 1\left(\frac{4\pi}{3} R_{\text{Cs}^+}^3\right)}{a^3} \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{(R_{\text{Cl}^-}^3 + R_{\text{Na}^+}^3)}{\left[\frac{2}{\sqrt{3}} (R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Cs}^+})\right]^3} = \frac{16\pi}{24} \frac{R_{\text{Cl}^-}^3 + R_{\text{Na}^+}^3}{(R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})^3} \\ &= \frac{\frac{4\pi}{3} R_{\text{Cl}^-}^3 \left[1 + \frac{R_{\text{Cs}^+}^3}{R_{\text{Cl}^-}^3}\right]}{\frac{8}{3\sqrt{3}} R_{\text{Cl}^-}^3 \left[1 + \frac{R_{\text{Cs}^+}}{R_{\text{Cl}^-}}\right]^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \frac{(1+f^3)}{(1+f)^3} \end{aligned}$$

$$\text{Avec ; } f = \frac{R_{\text{Cs}^+}}{R_{\text{Cl}^-}} = 0,96 : \quad C = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \frac{(1+0,96^3)}{(1+0,96)^3} = \mathbf{0,68}$$

Remarque : Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour un réseau métallique compact (0.732).

IV.2.5. Masse volumique

La masse volumique de la maille CsCl est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{1 \left(\frac{M_{\text{CsCl}}}{N} \right)}{a^3} = \frac{1 M_{\text{CsCl}}}{N a^3} = \frac{1 \times (132,9 + 35,5) \cdot 10^{-3}}{(0,41 \cdot 10^{-9})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = \mathbf{4058,76 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}.$$

IV.3. Structure du sulfure de zinc type ZnS blende

Le sulfure de zinc (ZnS) se présente à l'état solide sous la forme de deux variétés allotropiques : la blende et la wurtzite. Nous étudions par la suite la structure de la blende.

La structure de la blende peut être considérée comme un arrangement *cfc* d'ions sulfure dont la moitié des sites tétraédriques est occupé par les ions zinc. Les halogénures de cuivre et de zinc et les sulfures de cadmium et de mercure adoptent cette structure. On peut remarquer que si tous les atomes sont identiques, la structure est exactement la même que celle du diamant.

La structure blende sous le nom ZnS β se présente pure au laboratoire sous l'aspect de granules blancs, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. Sa masse volumique est de l'ordre de $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 25°C . Chauffée à 1020°C , elle subit une transition vers la forme ZnS α .

IV.3.1. Description de la maille élémentaire

IV.3.1.1. Structure

La structure de la blende, constituée d'anion S^{2-} volumineux ($R_{\text{S}^{2-}} = 0,184 \text{ nm}$) et de cations Zn^{2+} de faible dimension ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,060 \text{ nm}$) est conditionnée, comme celle de CsCl et de NaCl, par la valeur du rapport $R_{\text{Zn}^{2+}}/R_{\text{S}^{2-}}$ qui vaut 0,326 [8,9]. Cette valeur, comprise entre 0,225 et 0,414, implique la position des cations Zn^{2+} en sites tétraédriques d'un réseau anionique c.f.c. En conséquence, la blende appartient au système cubique. Les ions S^{2-} occupent les positions d'un réseau c.f.c et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des 8 sites tétraédriques de façon à respecter la neutralité électrique.

On distingue ainsi deux types de petits cubes d'arête $a/2$: ceux dont le centre est occupé par un ion Zn^{2+} (type I, figure IV.9) et ceux dont le centre est vide (type II, figure IV.9).

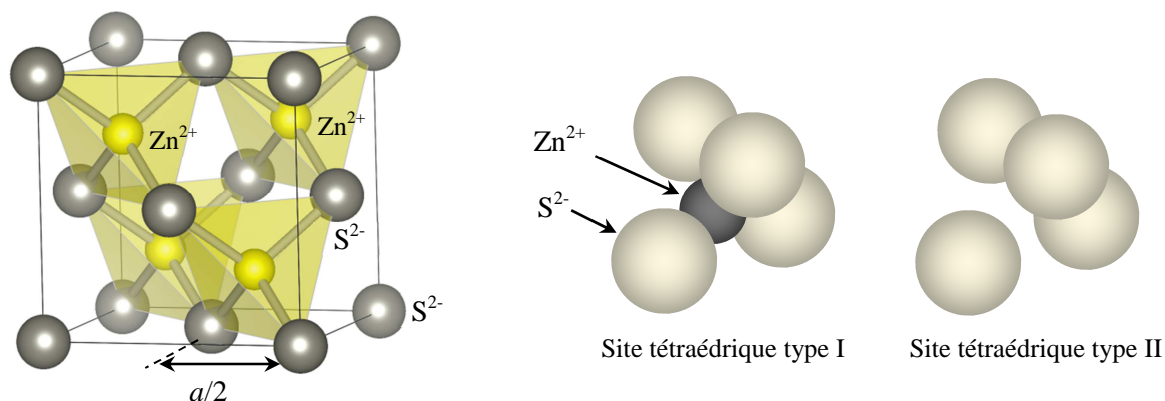


Fig. IV.9 : Structure cristalline de la blende (ZnS) et les deux sites tétraédriques type I et II.

Les 4 sites occupés par Zn^{2+} forment un tétraèdre régulier à l'intérieur de la maille élémentaire et les ions Zn^{2+} forment un réseau c.f.c décalé par rapport au réseau c.f.c des ions S^{2-} de un quart de la diagonale du cube élémentaire $\left(a \frac{\sqrt{3}}{4}\right)$ [7]. On en déduit que la structure peut être décrite par deux sous-réseaux d'ions Zn^{2+} et S^{2-} et que le décalage entre eux est égale à la longueur de la liaison Zn-S (voir la figure IV.10). Alors, il n'y a pas contact entre les ions S^{2-} selon la diagonale d'une face, comme il est montré dans la figure IV.10, car $a\sqrt{2}$ est supérieur à $4R_{\text{S}^{2-}}$.

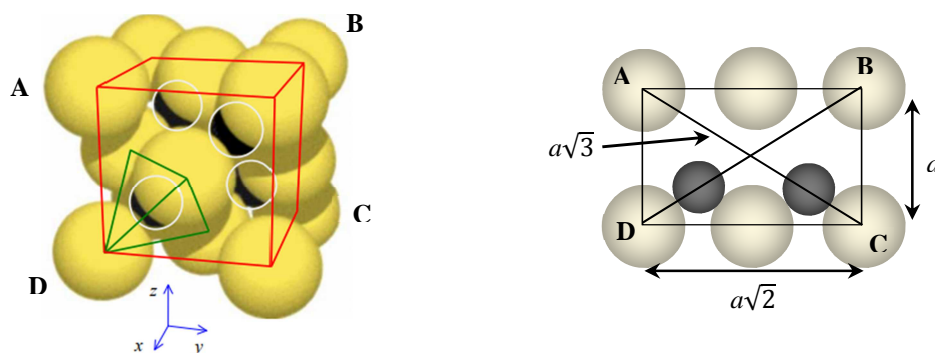


Fig. IV.10 : Représentation compacte de la structure blende (ZnS). Contact entre les ions selon le plan ABCD (le plan (110)).

IV.3.1.2. Paramètre de maille

La tangence entre les ions se fait selon la diagonale principale du cube $a\sqrt{3}$. La figure IV.11 montre qu'à partir d'un petit cube, à l'intérieur de la maille élémentaire, d'arête $a/2$ et de diagonale $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ on peut calculer le paramètre de maille a :

$$\begin{aligned}
 R_{\text{S}^{2-}} + R_{\text{Zn}^{2+}} &= \frac{1}{2} \left(a \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\
 \Rightarrow a &= \frac{4(R_{\text{S}^{2-}} + R_{\text{Zn}^{2+}})}{\sqrt{3}} = \frac{4\sqrt{3}}{3} (R_{\text{S}^{2-}} + R_{\text{Zn}^{2+}}) \\
 \Rightarrow a &= \frac{4\sqrt{3}}{3} (0,184 + 0,060) \\
 \Rightarrow a &= 0,563 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

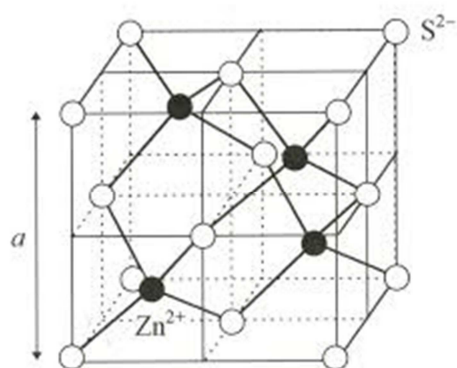


Fig. IV.11 : Maille élémentaire de ZnS blende avec 8 petit cubes.

IV.3.1.3. Coordonnées réduites

A partir de la figure IV.11, on peut préciser les coordonnées des 4 anions S^{2-} et des 4 cations Zn^{2+} :

Nous prenons l'origine sur l'anion ;

S^{2-} : (0, 0, 0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2).

Zn^{2+} : (3/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 3/4).

Si on fait une translation de type (1/4, 1/4, 1/4) on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation :

S^{2-} : (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 3/4).

Zn^{2+} : (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0) ; (0, 0, 0).

L'examen de ces coordonnées confirme l'idée que les ions Zn^{2+} forment aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S^{2-} , l'autre par les cations Zn^{2+} , décalés l'un de l'autre de 1/4 selon la diagonale du cube.

IV.3.1.4. Représentation en projection dans le plan xOy

Les valeurs entre parenthèses représentent les positions des ions selon l'axe c :

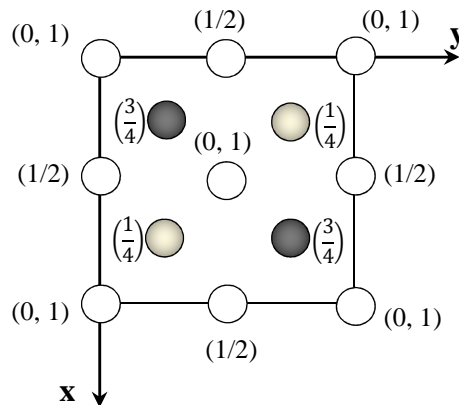


Fig. IV.12 : Coordonnées des ions S^{2-} et Zn^{2+} dans le plan xOy.

IV.3.2. Nombre d'ions par maille

La maille élémentaire ZnS blende comprend :

- 4 cations Zn^{2+} au cœur de la maille apportant chacun une contribution de 1 à la maille : $4 \times 1 = 4$. Il y a donc 4 ions Zn^{2+} par maille.

- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube qui contribuent pour 1/8 dans la maille et 6 anions sulfure, ceux des faces, qui contribuent pour 1/2 : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$. Il y a donc 4 ions S^{2-} par maille. Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc $z = 4$.

IV.3.3. Coordination

Les ions Zn^{2+} en site tétraédrique ont 4 plus proches voisins S^{2-} à une distance de $a \frac{\sqrt{3}}{4}$, leur coordination est 4.

Les ions S^{2-} sont entourés de 4 ions Zn^{2+} occupant la moitié des centres des 8 petits cubes adjacents, leur coordination est 4.

Notons que les seconds voisins de chaque ion sont des ions de même signe et au nombre de 12. Donc, la coordination Zn^{2+}/S^{2-} est 4-4, celle du Zn^{2+}/Zn^{2+} ou S^{2-}/S^{2-} est 12.

IV.3.4. Coefficient d'occupation de l'espace ou compacité C

$$C = \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{4\left(\frac{4\pi}{3} R_{S^{2-}}^3\right) + 4\left(\frac{4\pi}{3} R_{Zn^{2+}}^3\right)}{a^3}$$
$$= \frac{16\pi}{3} \frac{(R_{S^{2-}}^3 + R_{Zn^{2+}}^3)}{\left[\frac{4}{\sqrt{3}}(R_{S^{2-}} + R_{Zn^{2+}})\right]^3}$$

Si on considère les ions S^{2-} et Zn^{2+} comme des sphères rigides de rayons 0,184 et 0,060 nm, on

$$a : a = \frac{4(R_{S^{2-}} + R_{Zn^{2+}})}{\sqrt{3}} = 0,563 \text{ nm.}$$

$$\Rightarrow C = \frac{16\pi}{3} \frac{[(0,184)^3 + (0,06)^3]}{(0,563)^3} = 0,603$$

Remarque : Cette valeur est un peu éloignée de la compacité réelle (0,702), calculée à partir de la mesure expérimentale du paramètre de maille ($a = 0,541$ nm). Cet écart s'explique par le caractère partiellement covalent de la liaison dans ZnS [7].

IV.3.5. Masse volumique

La masse volumique du sulfure de zinc est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{4 \left(\frac{M_{ZnS}}{N} \right)}{a^3} = \frac{4 M_{ZnS}}{N a^3} = \frac{4 \times (97,474) \cdot 10^{-3}}{(0,563 \cdot 10^{-9})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 3629,335 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

IV.4. Structure rutile (TiO_2)

La structure rutile est celle d'une des formes d'un minéral, le dioxyde de titane (TiO_2). Le titane Ti est le deuxième élément de la première série des métaux de transition. Le rutile naturel peut contenir jusqu'à 10% de fer et des quantités significatives de niobium et de tantale. Rutile tire son nom du latin rutilus, rouge, en référence à la couleur rouge intense observée dans certains spécimens quand on l'observe par la lumière transmise.

Par sa légèreté et sa résistance c'est un métal stratégique pour l'industrie aéronautique civile et militaire. Sa structure électronique externe $3d^2, 4s^2$ conduit essentiellement à des combinaisons où son nombre d'oxydation est +IV et plus rarement +II. Il existe trois variétés cristallines de son oxyde TiO_2 : le rutile, l'anatase et la brookite. Les oxydes TiO_2 sont très utilisés dans les matériaux céramiques, revêtements et peintures. La variété rutile naturelle, espèce très recherchée comme source de titane, cristallise dans le système quadratique.

Sur le plan thermodynamique, le rutile est le polymorphe le plus stable du TiO_2 à toutes les températures, présentant une énergie libre totale inférieure à celle des phases métastables de l'anatase ou de la brookite.

IV.4.1. Description de la maille élémentaire

IV.4.1.1. Structure

La maille élémentaire du rutile est quadratique, voir la figure. IV.13, mais la structure dans laquelle la coordinence est 6-3 n'est pas fondée sur un empilement compact : quatre ions O^{2-} sont situés sur les bases supérieure et inférieure de la maille selon une diagonale $a\sqrt{2}$, et deux autres ions O^{2-} sont à l'intérieur de la maille à la position $c/2$. Chaque atome de titane Ti^{4+} est entouré par six atomes d'oxygène aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu et chaque atome d'oxygène O^{2-} est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral. Les cations de Ti^{4+} ont un rayon ionique $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$ et celui des anions O^{2-} est égal à $1,360 \text{ \AA}$ [8,9].

D'après la figure IV.14, les octaèdres TiO_6 sont reliés entre eux par leurs arêtes et forment des chaînes parallèles le long de la direction $[001]$; ces chaînes sont reliées entre elles par les sommets des octaèdres dans la direction $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

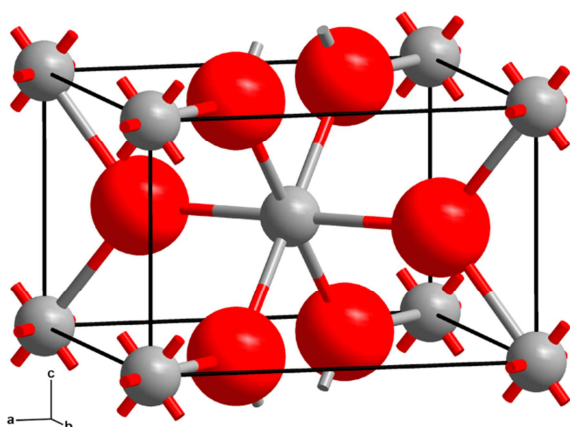


Fig. IV.13. Représentation compacte.

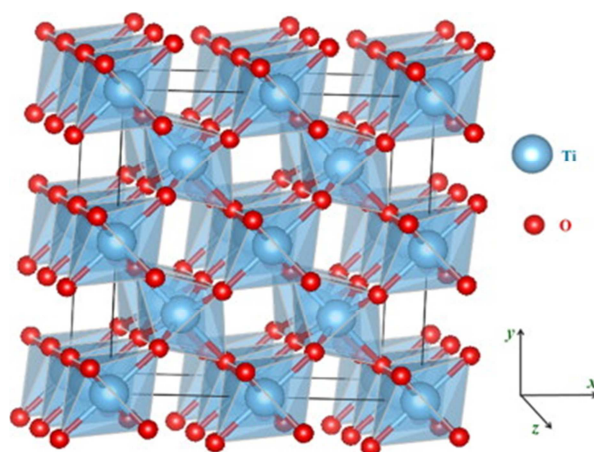


Fig. IV.14. Enchainement des octaèdres TiO_6 .

IV.4.1.2. Paramètres de maille

Le système quadratique est défini par : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Pour le rutile les paramètres de la maille conventionnelle sont $a = 4,5933 \text{ \AA}$ et $c = 2,9592 \text{ \AA}$. [10, 11].

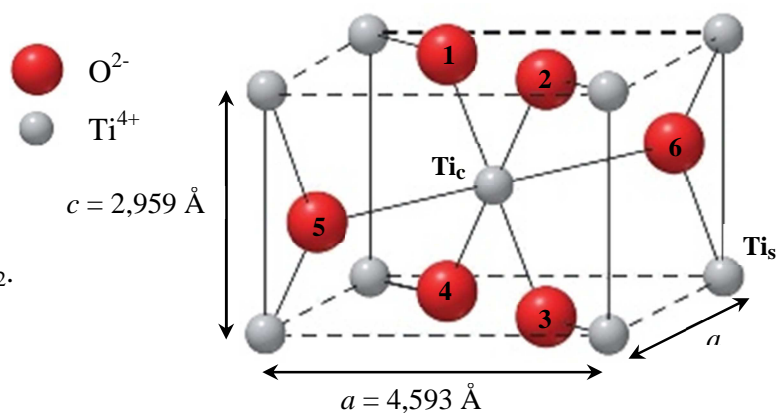


Fig. IV.15 : Structure de type rutile TiO_2 .

Les distances Ti-O ne sont pas rigoureusement égales et valent respectivement $1,98 \text{ \AA}$ ($\text{Ti}_c\text{-O}_1$) et $1,94 \text{ \AA}$ ($\text{Ti}_c\text{-O}_5$), d'où Ti_c représente le titane du centre et Ti_s du sommet.

Les distances O_1O_2 et O_3O_4 sont égales à $c = 2,66 \text{ \AA}$, et les distances O_2O_3 et O_1O_4 sont égales à $c = 2,96 \text{ \AA}$ (figure. IV.15).

Les autres distances O_iO_j (O_1O_5 , O_1O_6 , O_2O_5 , etc) de l'octaèdre sont égales à $2,78 \text{ \AA}$. On remarque que la distance O_1O_2 est plus courte que $2R_{\text{O}^{2-}}$, cela veut dire que le modèle des sphères rigides n'est donc pas rigoureusement applicable au rutile [7].

IV.4.1.3. Coordonnées réduites

Les atomes de titane Ti^{4+} situés aux sommets et au centre de la maille rutile sont définis par les coordonnées suivantes (figure IV.16):

$$\text{Ti}^{4+} : (0, 0, 0) \text{ et } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Les coordonnées des atomes d'oxygènes O^{2-} situés aux plans $z = 0$ et $z = c$ sont :

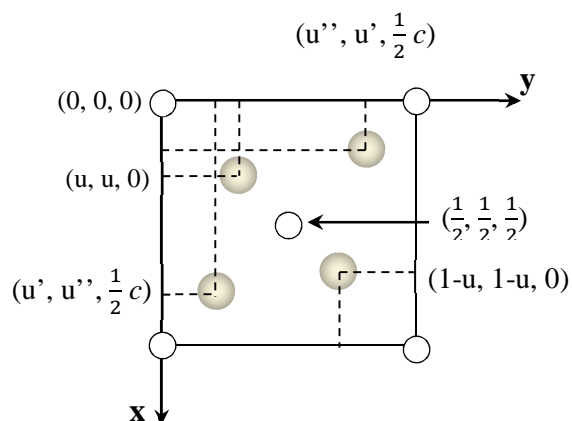
$$\text{O}^{2-} : (u, u, 0), (u, u, c), (1-u, 1-u, 0) \text{ et } (1-u, 1-u, c)$$

Les coordonnées des atomes d'oxygènes O^{2-} situés aux plans $z = \frac{1}{2}c$ sont :

$$\text{O}^{2-} : (u', u'', \frac{1}{2}c) \text{ et } (u'', u', \frac{1}{2}c)$$

Avec $a = b \neq c$

Fig. IV.16 : Représentation en coordonnées réduites de la structure rutile TiO_2 .



IV.4.1.4. Projection sur le plan xOy

Les valeurs entre parenthèses représentent les positions des atomes de la maille élémentaire sur le plan xOy de la figure IV.17.

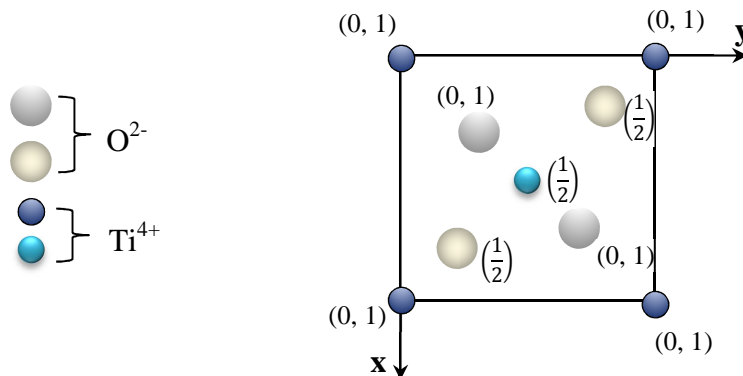


Fig. IV.17 : Coordonnées des ions O^{2-} et Ti^{4+} dans le plan xOy.

IV.4.2. Nombre d'atomes par maille

Les ions Ti^{4+} occupent les 8 sommets de la maille et le centre de la maille, soit :

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ cations } \text{Ti}^{4+} \text{ par maille.}$$

Quatre ions O^{2-} sont sur 2 faces, supérieure et inférieure du prisme, partagées entre 2 prismes élémentaires, les deux autres sont à l'intérieure de la maille, soit :

$$4 \times \frac{1}{2} + 2 \times 1 = 4 \text{ anions } \text{O}^{2-} \text{ par maille.}$$

Il y a donc deux groupements formulaires TiO_2 par maille.

IV.4.3. Coordinnence

Les ions Ti^{4+} sont au centre d'un octaèdre légèrement irrégulier, on peut donc dire en première approximation que la coordinnence de Ti^{4+} est 6, comme elle est montrée dans la figure IV.18.

Les ions O^{2-} ont 3 voisins Ti^{4+} situés à des distances différentes. Leur coordinnence est donc 3, voir la figure IV.18. La coordinnence dans le rutile est type 6-3.

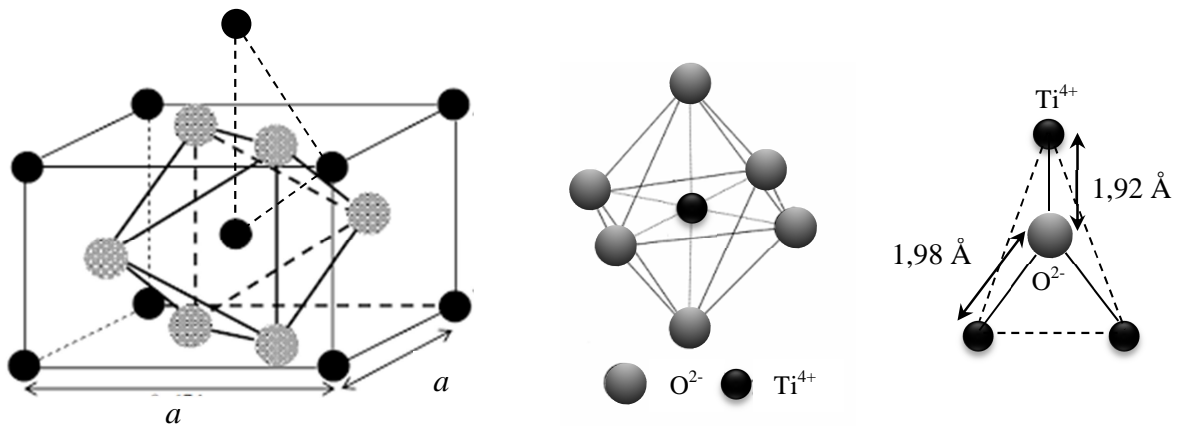


Fig. IV.18 : Représentation d'une coordinnence octaédrique pour Ti^{4+} et triangulaire pour O^{2-} .

IV.4.4. Coefficient d'occupation de l'espace ou compacité C

Si on considère les ions O^{2-} et Ti^{4+} comme des sphères rigides de rayons 1,36 Å et 0,605 Å, on aura C :

$$C = \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{4\left(\frac{4\pi}{3} R_{\text{O}^{2-}}^3\right) + 2\left(\frac{4\pi}{3} R_{\text{Ti}^{4+}}^3\right)}{ca^2}$$

D'où : $C = 0,705$

IV.4.5. Masse volumique

La masse volumique du rutile TiO_2 est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{2 \left(\frac{M_{\text{TiO}_2}}{N} \right)}{ca^2} = \frac{2 M_{\text{TiO}_2}}{ca^2 N}$$
$$= \frac{2 \times (79,866) \cdot 10^{-3}}{(2,959 \cdot 10^{-10})(4,593 \cdot 10^{-10})^2 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 4250,673 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

IV.5. Exercices

Ex 01 :

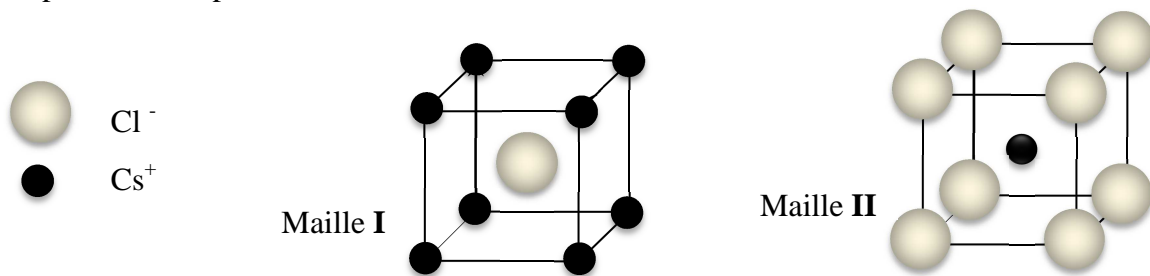
L'origine d'un réseau est quelconque.

1/ Montrer que les deux mailles suivantes I et II de CsCl sont équivalentes (figure ci-dessous).

2/ Comment passe-t-on de la maille I à la maille II ?

3/ Que pensez-vous de l'affirmation suivante :

La coordinnence du césium dans CsCl est de 1 car les ions Cl^- qui l'entourent dans la maille II comptent chacun pour 1.



Ex 02:

L'oxyde de cobalt (II) Stœchiométrique CoO cubique a pour masse volumique $\rho = 6630 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Le rapport des rayons ioniques $\frac{R_{\text{Co}^{2+}}}{R_{\text{O}^{2-}}}$ est égal à 0,532. $\text{Co} = 58,933 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{O} = 15,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1/ Donner la coordinnence des ions.

2/ Représenter la maille. Dénombrer le nombre des ions par maille.

3/ Calculer le paramètre de maille.

4/ Calculer les rayons ioniques du cobalt (II) et de l'ion oxyde.

5/ Calculer les distances Co-Co et O-O. Qu'en déduisez-vous ?

Ex 03:

Déterminer les rayons ioniques des ions Na^+ , Cs^+ , Cl^- à partir des données suivantes :

Type structural	Composé	Distance entre deux ions voisins identiques
CsCl	CsBr	420 pm
NaCl	NaBr	414 pm

R_{Br^-}	Cl	Na	$\rho (\text{NaCl})$
196 pm	35,45 g.mol ⁻¹	22,99 g.mol ⁻¹	2170 kg.m ⁻³

On négligera la légère variation du rayon R_{Br^-} avec sa coordination.

Réponse 1 :

1/ Les mailles I et II sont équivalentes car Cs^+ et Cl^- jouent un rôle équivalent, puisque dans tout solide à caractère ionique (isodesmique) de formule MX, M et X jouent un rôle équivalent. La figure 1 montre la structure de CsCl vue de dessus. On retrouve les deux mailles I et II.

2/ On passe de la maille I à la maille II dans la structure de CsCl en changeant arbitrairement l'origine de la maille.

Il suffit de faire un décalage d'origine selon le vecteur $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (voir la figure 2).

3/ Elle est fausse puisque les huit ions Cl^- comptent chacun pour 1/8 dans la maille. On a affaire à la coordination 8-8.

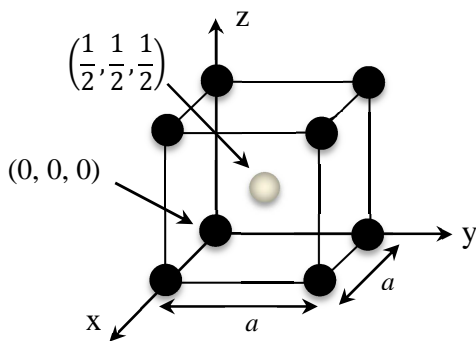


Figure 2

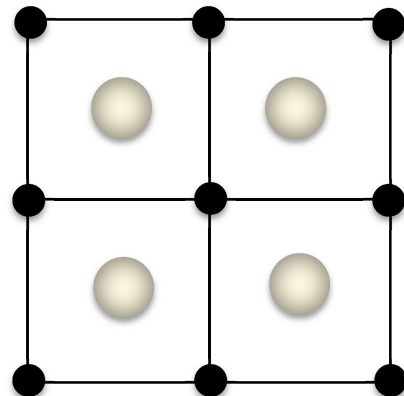


Figure 1

Réponse 2 :

1/

Rapport des rayons	Coordinance C de Co^{2+}	Coordinance C de Co^{2-}
$0,414 < \frac{R_{\text{Co}^{2+}}}{R_{\text{O}^{2-}}} < 0,732$	6 coordinance octaédrique	6

2/ Structure Type NaCl : $Z_{\text{CoO}} = 4$.

$$3/ De = \frac{Z \times M}{N_A \times V}, \text{ on tire } a_{cf_c} = 4,22 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 422 \text{ pm}.$$

4/ Il y a deux inconnues $R_{Co^{2+}}$ et $R_{O^{2-}}$ il faut donc 2 équations :

$$a/ R_{Co^{2+}} + R_{O^{2-}} = d_{Co-O} = \frac{a_{cf_c}}{2} = 211 \text{ pm}.$$

$$b/ \frac{R_{Co^{2+}}}{R_{O^{2-}}} = 0,532.$$

$$\text{On en tire : } R_{Co^{2+}} = 73,3 \text{ pm} \quad \text{et} \quad R_{O^{2-}} = 137,7 \text{ pm}$$

5/ Dans la structure type NaCl :

$$d_{\text{cation-cation}} = d_{\text{anion-anion}} \Rightarrow d_{Co-Co} = d_{O-O} = \frac{a_{cf_c} \sqrt{2}}{2} = 298 \text{ pm}$$

On Remarque bien que la disposition ions n'est pas compacte:

$$\frac{a_{cf_c} \sqrt{2}}{2} > 2R_{O^{2-}} \quad (298 \text{ pm} > 264 \text{ pm})$$

Réponse 3 :

$$d_{Cs-Cs} (CsBr) = a_{CsBr} ; \quad d_{Na-Na} (NaBr) = \frac{a_{NaBr} \sqrt{2}}{2}$$

$$\text{On en tire: } a_{CsBr} = 420 \text{ pm} \quad a_{NaBr} = 585 \text{ pm}$$

Selon le type structural, on a :

Type structural	d_{M-X}
CsCl (cubique simple)	$\frac{a_{CsCl} \sqrt{3}}{2}$
NaCl (cubique à faces centrées)	$\frac{a_{NaCl}}{2}$

D'où :

d_{Cs-Br}		R_{Cs^+}	d_{Na-Br}		R_{Na^+}
$\frac{585\sqrt{3}}{2} = 364 \text{ pm}$	\Rightarrow	169 pm	$\frac{585}{2} = 292,5 \text{ pm}$	\Rightarrow	97,5 pm

De l'expression $\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times V}$, on tire, avec $Z = 4$:

$$a_{NaCl} = 564 \text{ pm} \quad \text{et} \quad R_{Cl^-} = 184,5 \text{ pm}$$

CHAPITRE V. DEFANTS DE RESEAUX

V.1. Introduction

Les cristaux parfaits formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire sont des cristaux idéaux. Les cristaux réels ont des structures qui diffèrent, au moins localement, de cet arrangement périodique car ils sont le siège de défauts de différentes natures. Ces défauts peuvent être sans dimension (défauts ponctuels), à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grains, fautes d'empilement, mâcles) ou à trois dimensions (précipités, inclusions). Certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (module d'Young, coefficient de dilatation linéique, propriétés magnétiques et ferroélectriques).

Les métaux et alliages, les composés ioniques et covalents ont été décrits comme des solides parfaitement ordonnés. Par translation de la maille élémentaire on obtient un réseau cristallin infini et sans défaut. En réalité, la plupart des cristaux peuvent présenter des irrégularités (défauts intrinsèques) ou contenir des impuretés (défauts extrinsèques) induisant des modifications de certaines propriétés [7]. On distingue :

- Les défauts ponctuels dus à une répartition irrégulière ou à la présence anormale de certaines entités dans le réseau. Les défauts ponctuels ont souvent des effets significatifs sur les propriétés chimiques et physiques des solides. Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique.

- Les défauts dimensionnels dus à des irrégularités selon différentes directions de l'espace. Ce sont essentiellement des dislocations, des modifications d'empilements, des joints de grains ou encore des macles (défauts mono ou bidimensionnels). La présence de zones amorphes ou vitreuses au sein du cristal correspond à des défauts tridimensionnels.

V.2. Défauts ponctuels dans un solide stœchiométrique (métal)

Les structures de composés stœchiométriques impliquent l'existence en nombre égal de charges positives et négatives. Si un défaut ponctuel chargé se forme dans un composé stœchiométrique de composition nominale MX, il existe nécessairement un défaut de charge opposée pour maintenir la neutralité du réseau. Parmi tous les défauts de structure, susceptibles d'induire un désordre atomique interne dans un composé stœchiométrique, on distingue les défauts de Schottky, les défauts anti-Schottky et les défauts de Frenkel.

V.2.1. Défauts de Schottky

Par suite de la migration en dehors du matériau d'un atome M ou d'une paire d'ion A^- et B^+ , il y a création de lacunes (\square) sur le site laissé vacant. Dans le cas des composés ioniques le nombre de lacunes cationiques, notées $[L.C.]$ et anioniques, notées $[L.A.]$, est le même (figure V.1). Ces défauts lacunaires se forment d'abord à la surface des cristaux puis diffusent à l'intérieur. Les défauts de Schottky sont plus courants avec la stœchiométrie 1 : 1, par exemple dans les cristaux de sel de roche (NaCl), de würtzite (ZnS) et de CsCl.

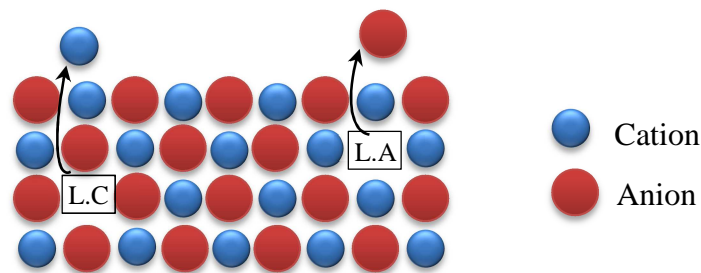


Fig. V.1 : Illustration schématique des défauts de Schottky.

V.2.2. Défaut anti-Schottky

Lorsqu'un atome M ou un ion A^- ou B^+ est en trop dans un cristal il migre de la surface vers l'intérieur ou il se trouve situé en position interstitielle, le défaut est de type anti Schottky (voir la figure V.2).

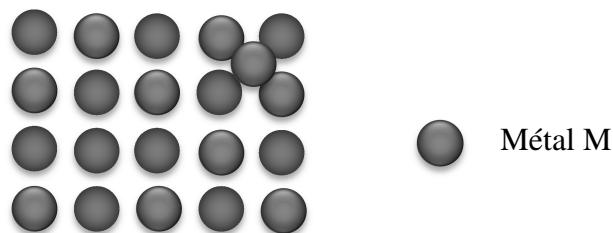


Fig. V.2 : Illustration schématique des défauts anti-Schottky.

V.2.3. Défauts de Frenkel

Un défaut de Frenkel se produit en général sur un sous-réseau d'un cristal, lorsqu'un atome ou un ion quitte sa position normale pour venir en position interstitielle, créant ainsi une lacune. On a donc le même nombre d'atomes ou d'ions en positions interstitielles que de lacunes. La figure V.3 représente un cation déplacé du réseau et logé dans un site interstitiel dans une structure de type NaCl. Des défauts de Frenkel anioniques sont moins courants, excepté dans les

composés à structure fluorine comme CaF_2 . Les anions sont en général plus gros que les cations et ils sont plus difficilement comprimés dans un site interstitiel de faible coordinence [12].

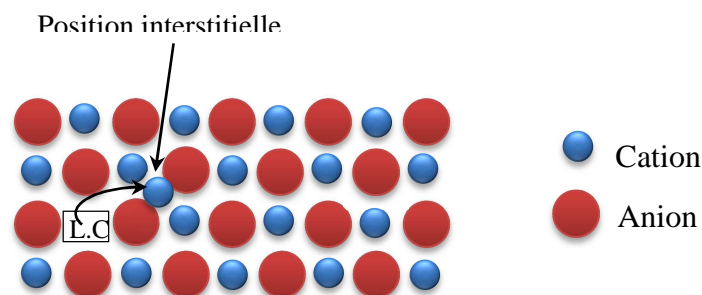


Fig. V.3 : Illustration schématique des défauts de Frenkel.

Les défauts de Frenkel et de Schottky, on vient de le voir, ne provoquent pas de changement de composition. Par contre, ils s'accompagnent d'une perturbation locale (microscopique) systématique de la répartition des atomes présents, c'est-à-dire de leur distribution périodique. De point de vue macroscopique il y a conservation de leur répétition 3D triplement périodique dans la structure par répartition statistique des défauts.

V.3. Défauts ponctuels dus à l'insertion d'atomes

Par défauts ponctuels [13], on désigne les lacunes, les atomes interstitiels et les impuretés (substitutionnelles ou interstitielles). Ces dernières peuvent avoir un rayon atomique plus grand ou plus petit que celui du cristal. L'insertion d'atomes étrangers ou le dopage d'un cristal consiste à modifier sa composition en y ajoutant en faible quantité un autre élément sans modifier la structure cristalline. On utilise cette technique pour produire des composés non stoechiométriques aux propriétés remarquables.

V.3.1. Insertion d'atome de la même espèce

Ce phénomène se produit lorsque l'on chauffe par exemple l'oxyde de zinc ou de cadmium en présence de vapeur de zinc ou de cadmium. Des atomes Zn ou Cd peuvent s'insérer dans des interstices du réseau avec pour conséquence une légère augmentation du paramètre de maille. De plus, l'atome inséré peut s'ioniser et les électrons ainsi libérés modifient les propriétés de conductibilité électronique.

V.3.2. Substitution d'un composé ionique par des ions différents

On prend le cas de l'oxyde de zirconium (zircone), illustré sur la figure V.4, où certains ions Zr^{4+} peuvent être remplacés par des ions Ca^{2+} avec création d'une lacune O^{2-} (□) pour conserver l'électro-neutralité :

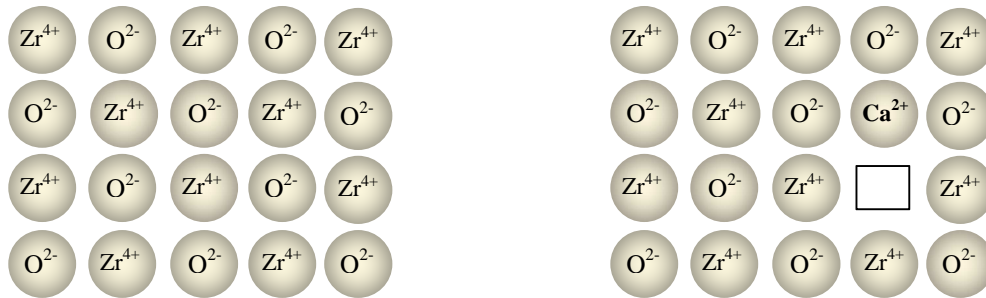


Fig. V.4 : Exemple de Zircone substitué par Ca^{2+} .

V.3.3. Substitution d'un élément par un élément voisin

La substitution de certains éléments par d'autres ou l'incorporation d'atomes étrangers constitue un moyen très important pour la détermination et le contrôle des propriétés physico-chimiques des matériaux.

Ainsi, dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage du silicium avec un élément plus riche en électrons tel que le phosphore conduit à une conduction par électrons. On obtient alors un semi-conducteur dit "de type n". Inversement le dopage avec un élément comportant moins d'électrons tel que le bore entraîne un déficit d'électrons et une conduction "par trous" caractéristique d'un semi-conducteur dit "de type p".

V.4. Défauts ponctuels dans un composé non stœchiométrique

Les défauts de Frenkel et de Schottky sont toujours présents mais une non stœchiométrie va apparaître par la présence d'atomes différents. La non stœchiométrie est un changement de composition d'une espèce chimique qui s'observe dans un intervalle donné de composition au sein d'un domaine homogène, donc monophasé.

La variation de composition de la phase homogène observée va s'effectuer par changement dans le nombre et la répartition des atomes présents sur les sites cristallographiques de la structure. La non stœchiométrie implique donc nécessairement :

- Changement de composition
- Modification au niveau local de la périodicité du milieu cristallin.

V.4.1. Non-stœchiométrie dans le NaCl

Dans un cristal ionique le nombre de lacunes ioniques peut être différent du nombre de lacunes cationiques. La neutralité électrique est assurée par la présence d'électrons libres dans les sites anioniques. C'est le cas du chlorure de sodium (NaCl) qui devient non stœchiométrique et coloré en jaune lorsqu'il est chauffé en présence de vapeur de sodium.

V.4.2. Non-stœchiométrie dans le FeO

L'oxyde ferreux (FeO) n'est jamais stœchiométrique, sa formule s'écrit Fe_{1-x}O . Il y a des lacunes cationiques et jamais de lacunes anioniques. La neutralité électrique est assurée ainsi : pour un ion Fe^{2+} manquant, deux ions Fe^{2+} voisins passent à l'état d'ion ferrique Fe^{3+} (figure V.5). Il en est de même dans l'oxyde semi-conducteur non stœchiométrique Ni_{1-x}O , voir la figure V.6. De nombreux composés ioniques de type MX présentent des écarts à la stœchiométrie, en particulier des oxydes, des sulfures et des hydrures.

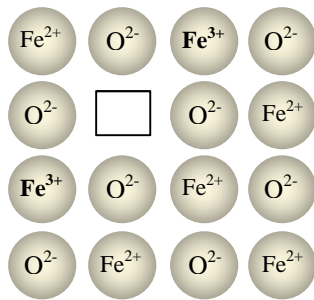


Fig. V.5 : Non stœchiométrie dans le FeO.

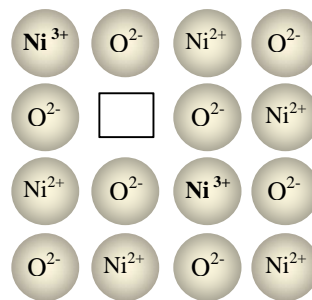


Fig. V.6 : Non stœchiométrie dans le NiO.

V. 5. Défauts dimensionnels dans les cristaux

Ces défauts concernent un alignement, un plan ou un volume du cristal. On les appelle respectivement défauts mono, bi ou tridimensionnels.

V.5.1. Défauts monodimensionnels ou linéaires

Les défauts linéaires observés dans les cristaux sont appelés dislocations. Ils se produisent lorsque le cristal est soumis à des contraintes, dépassant sa limite d'élasticité. Les dislocations sont obtenues par le glissement \vec{b} d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation proprement dite correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile. Le vecteur de glissement \vec{b} est appelé vecteur de Burgers de la dislocation (représente une translation du réseau).

On distingue les **dislocations coin**, pour lesquelles \vec{b} est perpendiculaire à la ligne de dislocation, et les **dislocations vis**, pour lesquelles \vec{b} est parallèle à la ligne de dislocation. Les autres dislocations sont dites mixtes et elles sont liées à la disparition ou à l'insertion d'une rangée réticulaire dans un plan.

V.5.1.1. Dislocation coin

Une dislocation est un défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Elle se caractérise par la présence d'un demi-plan réticulaire dans le réseau par suite de contraintes déformantes. La dislocation peut migrer vers la surface qui acquiert alors une structure en gradins, voir la figure V.7. Ces déformations plastiques, très répandues dans les métaux, rendent ceux-ci moins durs et moins cassants.

La figure V.7 montre la formation d'une dislocation de type coin par le glissement \vec{b} d'une partie d'un cristal cubique simple le long d'un plan (ABCD). La ligne de dislocation coin (PO) s'étend à l'infini dans le plan de glissement, dans une direction perpendiculaire à la direction de glissement \vec{b} .

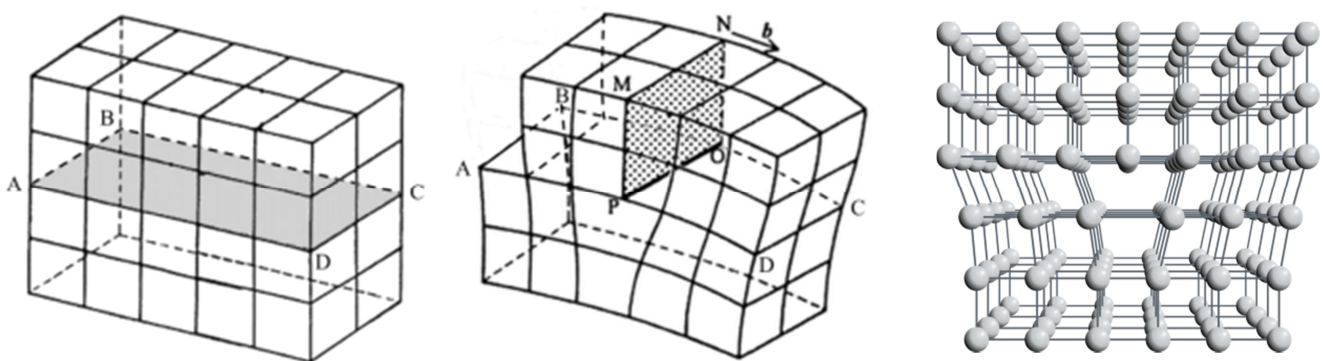


Fig. V.7 : Dislocation de type coin [14].

V.5.1.2. Dislocation vis

On peut représenter une dislocation vis en imaginant que l'on fait une coupure plane à travers le cristal, et que l'on fait glisser l'un des bords obtenus par rapport à l'autre d'une distance interatomique. La ligne de dislocation vis correspond alors au fond de la coupure. Une dislocation vis transforme les plans successifs d'atomes en surfaces hélicoïdales, d'où son nom [15].

La figure V.8 montre une dislocation vis (OP) dans le plan de glissement ABCD. La portion de cristal située à droite du plan de glissement et au-dessus de la ligne de dislocation (OP) subit un

glissement b par rapport au cristal situé en-dessous. Autrement dit, la ligne de dislocation vis (OP) marque la limite entre la région du cristal qui a glissé et celle qui n'a pas glissé. Celle-ci s'étend à l'infini dans le plan de glissement, dans une direction parallèle à la direction de glissement \vec{b} . C'est le résultat d'un mouvement de cisaillement.

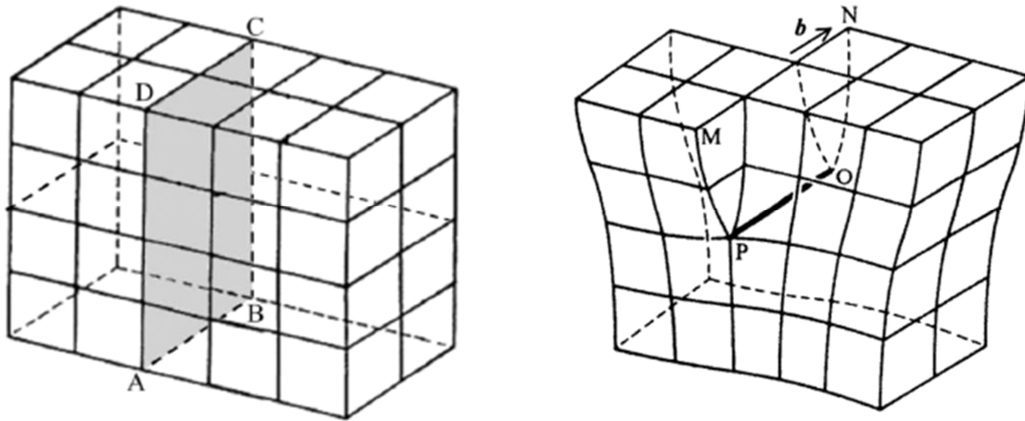


Fig. V.8 : Formation d'une dislocation vis (OP) dans le plan de glissement ABCD [13].

V.5.2. Défauts bidimensionnels

Ils résultent d'une modification structurale de l'arrangement des plans réticulaires dans un cristal. Ces défauts sont de trois types

V.5.2.1. Glissement de plans réticulaires ou cisaillement

Par glissement de plan d'atomes dans un empilement métallique compact (types ABCABC... ou ABAB...) il peut apparaître une succession différente des plans réticulaires, par exemple ABCABAABC... Ce glissement peut être homogène (figure V.9).

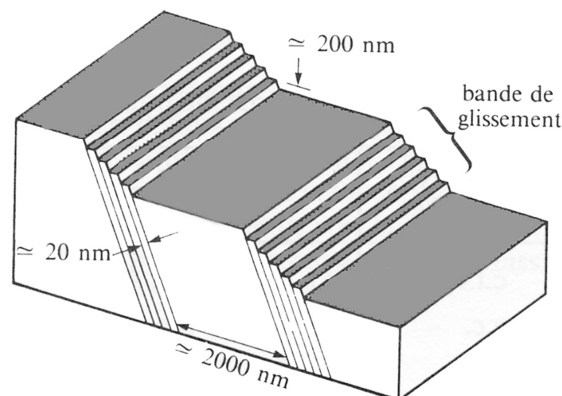


Fig. V.9 : Glissement de plans réticulaires.

V.5.2.2. Décalage angulaire entre deux cristallites ou joints de grains

La solidification d'un métal conduit le plus souvent à la formation d'une structure microcristalline. Un joint de grains est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin (figure V.10). Le cristal est appelé grain et les joints entre les cristaux, joints de grains. En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable (de l'ordre de 2 à 3 distances interatomiques). Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations et peut en émettre dans certaines conditions. Ils constituent aussi une zone de faiblesse du métal ; ils sont plus riches en impuretés et ont une réactivité plus grande.

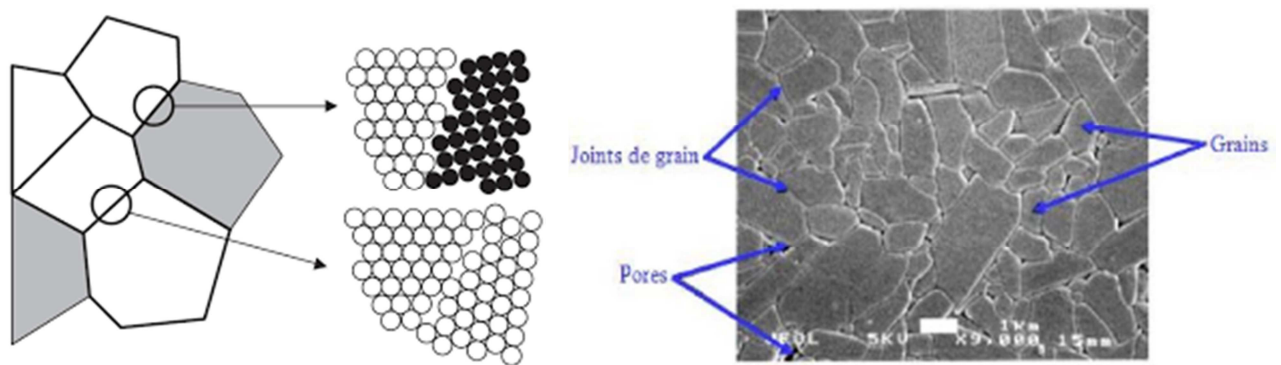


Fig. V.10 : Représentation schématique des grains et joints de grains.

V.5.2.3. Notion de macle

Un macle est l'association de plusieurs cristaux d'une même espèce dont la germination (ou croissance) s'est effectuée dans plusieurs directions. Les macles sont des groupements de deux ou plusieurs cristaux d'une même espèce où la disposition des cristaux les uns par rapport aux autres présente une relation géométrique remarquable. La figure V.11 montre quelques types de macles.



Pyrite cubique



Macle d'Aragonite



Quartz-Gardette

Fig. V.11 : Images de macles de Pyrite (cubique), d'Aragonite et de Quartz.

V.5.3. Défauts tridimensionnels

Lors de la cristallisation, il peut se former des zones amorphes vitreuses. Celles-ci constituent des défauts tridimensionnels au sein du cristal. On peut considérer que le remplacement d'une partie du cristal par un volume d'un composé différent est un défaut tridimensionnel. Ce composé "étranger" peut différer du cristal par sa nature chimique et/ou cristallographique et peut être soit un précipité soit une inclusion.

Les précipités sont des particules de seconde phase qui sont formés par combinaison entre les atomes du métal et les atomes des éléments d'alliage.

Les inclusions correspondent à des impuretés qui proviennent généralement de son élaboration depuis l'état liquide. Ce sont généralement des sulfures, des oxydes ou des silicates.

Le schéma ci-dessous, figure V.12, représente schématiquement deux types de précipités. Les précipités cohérents présentent une continuité cristallographique avec la matrice (les réseaux cristallins de la matrice et du précipité sont semblables mais leur paramètres de maille peuvent être différents ce qui entraîne une distorsion élastique de la matrice). Les précipités incohérents n'ont aucune relation cristallographique avec la matrice. Les inclusions sont toujours incohérentes. Enfin, les précipités semi-cohérents ne présentent une cohérence avec la matrice que selon certains plans.

La taille et la distribution des précipités jouent un très grand rôle dans les propriétés mécaniques des matériaux.

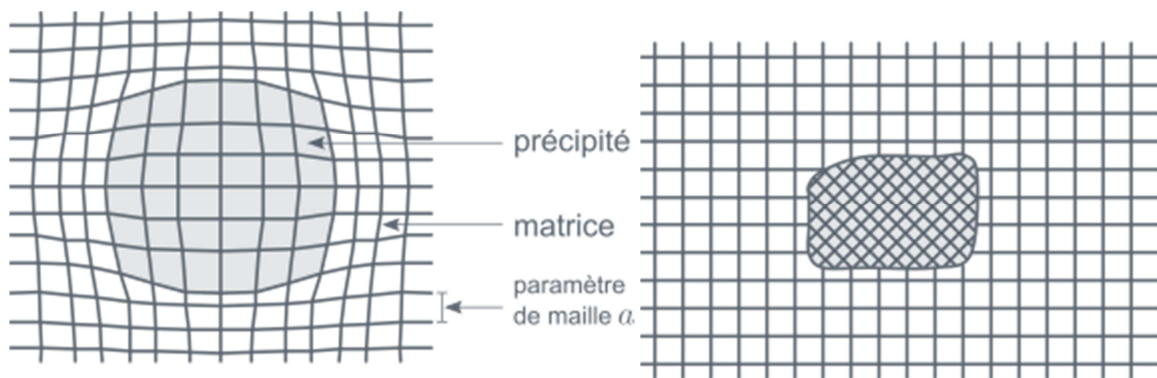


Fig. V.12 : Représentation schématique de deux types de précipités; Cohérents et Incohérents.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie :

- [1] J-J Rousseau, A. Gibaud, « Cristallographie géométrique et radiocristallographie », 3^e édition, Ed. Dunod, Paris, 2000, 2007.
- [2] Pierre Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », ICMCB-CNRS, Université Bordeaux, 2012.
- [3] M. Guymont, « Structure de la Matière : Atomes, Liaisons Chimiques et Cristallographie », Ed. Belin, 2003.
- [4] Latelli H'mida, « Eléments de cristallographie géométrique », Ed. Office des publications Universitaires, 2015.
- [5] R. Ouahes, « Eléments de Radiocristallographie », 2^e édition, Ed. Office des publications Universitaires, Alger, 1984.
- [6] Ludovic Berthier, « Entre géométrie et physique statistique : structure d'un empilement désordonné », Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5521, CNRS/Univ. Montpellier 2, Montpellier.
- [7] Jean-Luc Bonnardet, Gérard Papin, « L'indispensable en état solide », Ed. Bréal, 2004.
- [8] J. Angenault, « Symétrie et Structure » Cristallochimie du solide, Ed. Vuibert, Paris, 2001.
- [9] R.D. Shannon, Acta Cryst A 32 (1976) 751-767.
- [10] Base de données PDF (powder diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data), fiche 00-021-1276.
- [11] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, and E. H. Evans, "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns », Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 25 Section 7, 188 pages (Sept. 1969).
- [12] L. Smart, Elaine Moore, « Introduction à la chimie du solide », Ed. Masson, Paris, 1997.
- [13] Jean-Luc. Martin, « Dislocations et plasticité des cristaux », Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR), 2000.
- [14] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, «Traité des matériaux - Vol 8 - Physique des matériaux », Ed. PPUR, 1997.
- [15] Frederick Charles Frank, « L3 Physique et Applications - Structure de la matière », Ed. University of Bristol Special Collections.