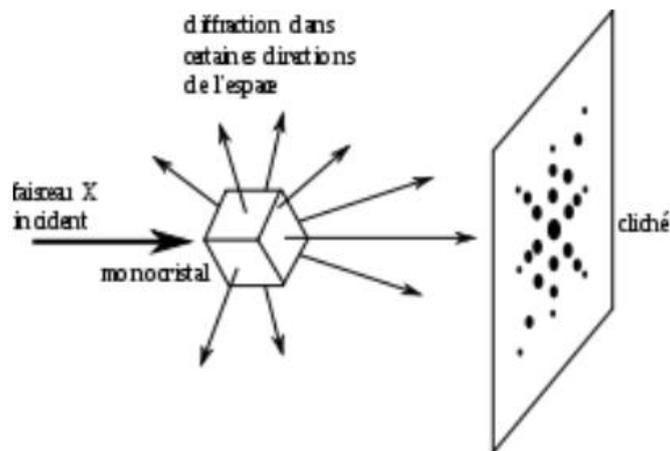


CHAPITRE II:INTRODUCTION A LA CRISTALLOGRAPHIE

INTRODUCTION

La cristallographie a réellement pris son essor à partir du développement de la méthode d'analyse par diffraction des rayons X, méthode imaginée par **Max Von Laue** (Prix Nobel de physique 1914) et développée par William et Lawrence **Bragg** (Prix Nobel de Physique 1915). Cette méthode permet, par analyse de clichés de diffraction, de déterminer la structure atomique tridimensionnelle dans un cristal.



À la suite des travaux de Von Laue et de Bragg, l'état cristallin est défini par un arrangement ordonné et périodique à l'échelle atomique. C'est sur cette périodicité spatiale que repose toute la théorie traditionnelle de la cristallographie, à laquelle sont associées les définitions fondamentales suivantes : réseau cristallin, mailles, nœud et motifs

II.1 RESEAU CRISTALLIN, NOTION DE MAILLE

II.1.1 Définition de réseau cristallin

Le réseau cristallin décrit la façon dont les composants, atomes, ions ou molécules, sont disposés de façon fixe dans l'espace. Ce milieu présente certaines symétries, mais avant tout il est invariant pour les translations définies selon les trois directions de l'espace euclidien. Autrement dit, le réseau cristallin est une notion purement géométrique, il est constitué de l'ensemble de points, extrémités de tous les vecteurs de translations possibles.

Le vecteur de translation s'écrit : $\vec{T} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$

Avec : u, v et w trois entiers ; a, b et c les trois périodes suivant les trois directions de l'espace ox, oy et oz, respectivement.

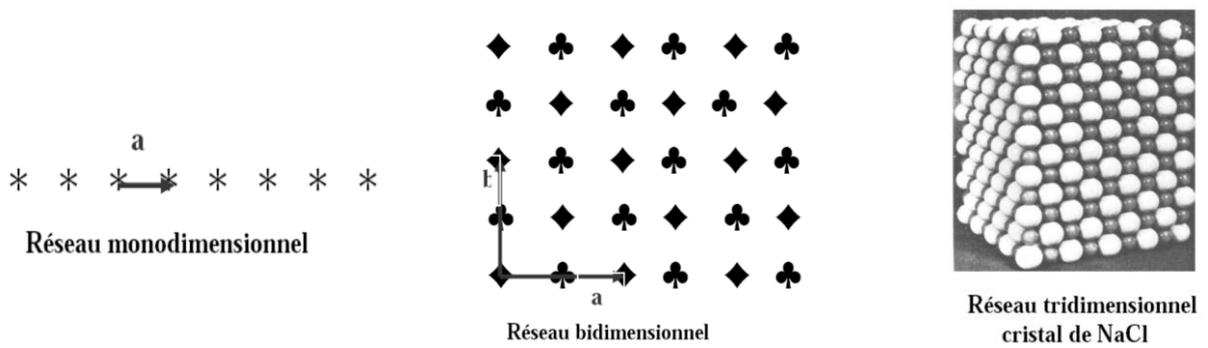


Figure II-1 : exemples de réseaux.

II.1.1.1 Définition de motif

Le motif constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau spatial engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées.

II.1.1.2 Définition des nœuds

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau.

II.1.1.3 Définition de la maille

Le réseau est théoriquement infini. Pour le décrire, on choisit une unité structurale qui le produit par translation ; cette unité est appelée maille. La maille contient le motif d'atomes qui se répète. Les mailles ont donc un volume de forme géométrique simple (cube, parallélépipède) dont la répétition dans l'espace engendre le réseau et le cristal. Les valeurs absolues a , b et c des trois vecteurs qui forment les arêtes de la maille sont appelées les paramètres de la maille et les angles α , β , γ qu'ils forment entre eux. Avec cette maille on peut remplir tout l'espace du cristal sans laisser des lacunes.

1. la période représente la distance entre deux points homologues de deux dessins consécutifs.

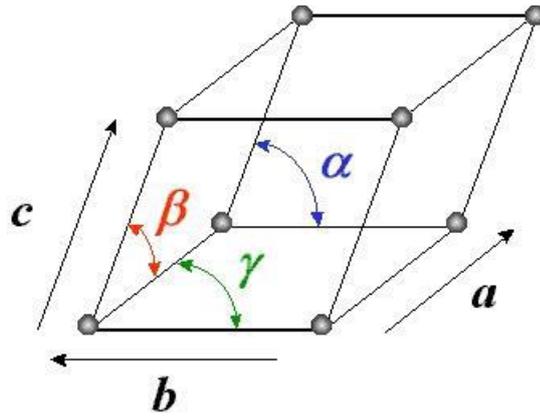


Figure II-2 : Maille cristalline: 3 longueurs (a, b, c) et 3 angles (α , β , γ).

On distingue deux types de mailles, simple et multiple :

Une maille est dite *simple* (*primitive*) si elle ne possède des nœuds que sur les sommets du parallélogramme (réseau plan) ou du prisme (réseau à trois dimensions) correspondant. Une maille simple est la plus petite entité qui permet de générer l'ensemble des nœuds par des translations entières de réseau. S'il existe des nœuds supplémentaires (à l'intérieur, sur les faces ou les arêtes), la maille est dite *multiple*.

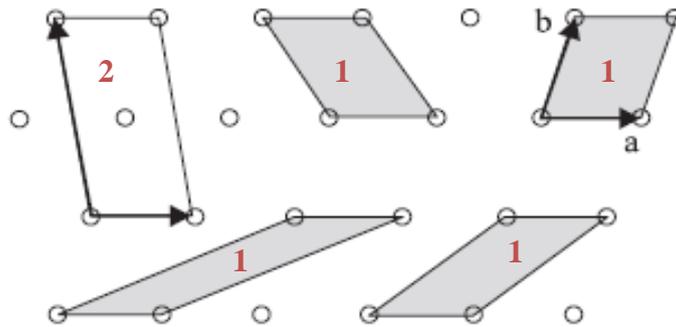


Figure II-3 : Les différents types de mailles à deux dimensions : La maille conventionnelle (multiple) du réseau (numéro 2 dans la figure) possède des côtés parallèles aux axes de symétrie du réseau et englobe deux motifs. Les mailles (numéro 1 dans la figure) sont des exemples de mailles primitives (simple).

Pour une maille à trois dimensions, le système cubique se trouve sous trois structures qui sont représentées dans la figure II-4 :

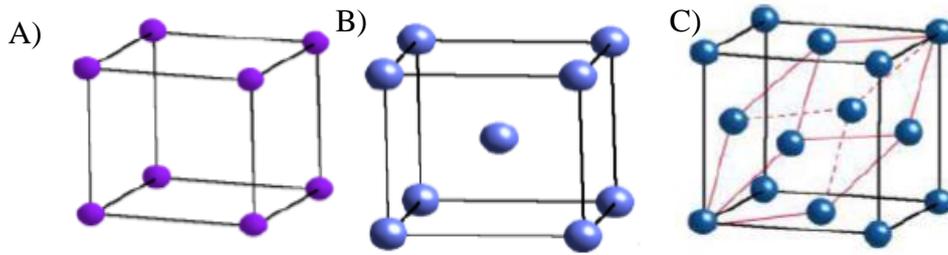


Figure II-4 : Les différents types de mailles à trois dimensions : **A)** Cubique simple (maille simple/primitive) ; **B)** Cubique centrée (CC) ; **C)** Cubique à faces centrées (CFC) (mailles multiples).

La figure II-5 représente la maille élémentaire et le réseau du chlorure de sodium. Les dimensions de la maille élémentaire de ce cristal sont voisines de 0,3 nm, ce qui signifie qu'il y a environ trois millions de mailles élémentaires sur une distance de 1 mm.

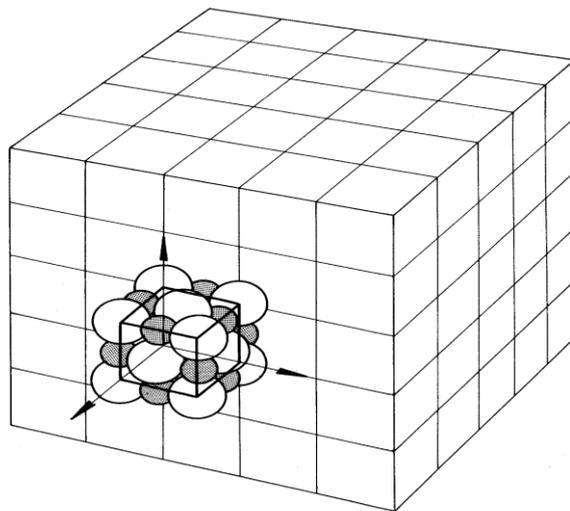


Figure II-5 : Représentation de la maille cubique du cristal de NaCl et de son réseau.

II.1.1.4 Structure cristalline

La structure cristalline est engendrée par translation dans l'espace du motif qui vient occuper les nœuds du réseau spatial. La structure cristalline est donc déterminée à la fois par son motif et par son réseau spatial. Il est équivalent de dire que le cristal est engendré par la juxtaposition des mailles parallélépipédiques identiques de cotés a, b et c.

Structure cristalline = Réseau + Motif

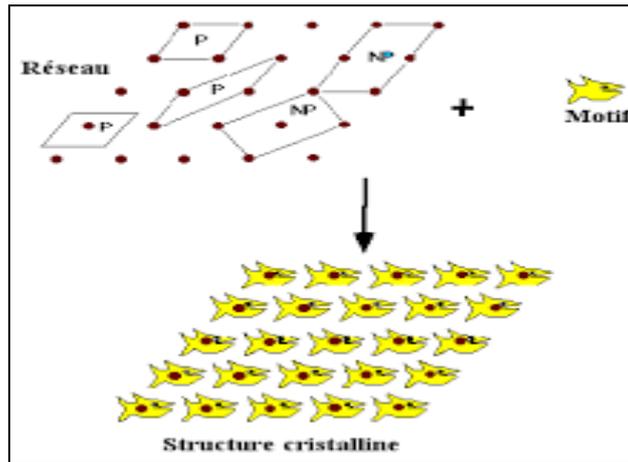


Figure II-4 : Représentation de structure cristalline.

II.1.2 Caractéristiques des réseaux cristallins

II.1.2.1 Multiplicité d'une maille

La multiplicité d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille. Nous la symbolisons par m , n ou z .

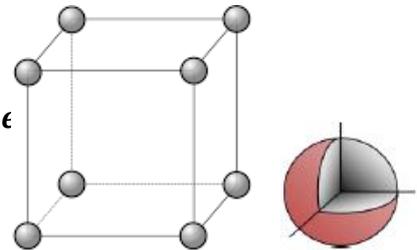
Un motif appartenant à n mailles simultanément se compte en $1/n$ dans la maille.

Exemple 1 : Cubique simple (P)

Calcul de la multiplicité :

Les atomes occupent les 8 sommets du cube, et chaque motif participe par $\frac{1}{8}$ à chaque sommet.

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1 \text{ motif/maille}$$

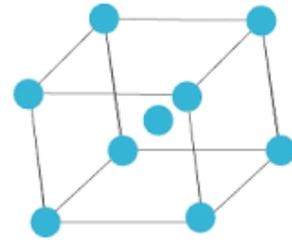


Exemple 2 : Cubique centré (CC) (Maille multiple)

Les atomes occupent les sommets et le centre du cube

-(1/8) à chaque sommet : $8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1$

-Centre du cube : 1



$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 1 = 2 \text{ motifs/maille}$$

II.1.2.2 La compacité

La compacité exprime le taux de remplissage d'une structure par l'ensemble des atomes ou des ions de celle-ci. On peut réaliser une compacité maximum à partir des sphères dures (atomes ou ions) au contact les unes des autres. Par définition le calcul de la compacité est donné par le rapport du volume des atomes occupant une maille et du volume de la même maille calculé à partir de ses paramètres ; ce rapport est toujours inférieur à 1.

$$\text{Compacité} = \frac{V_p}{V_m}$$

Avec :

V_p : volume occupé par les particules de matière (atomes, molécules, ions).

$$V_p = N \cdot V$$

Avec : N nombre de motif et V volume du motif.

V_m : volume de la maille.

$$V_{\text{maille}} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

NB : dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes (ions) assimilables à des sphères dures de rayon r, le volume d'atome est donné par la relation suivante :

$$\text{Compacité} = N \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{V_m}$$

II.1.2.3 Coordinence (ou indice de coordination)

La coordinence représente le nombre d'atomes (ou d'ions) immédiatement voisins d'un atome (ou ion) central donné dans le cristal considéré.

II.1.2.4 La masse volumique

La masse volumique ρ (g/cm^3) est définie par le rapport de la masse des motifs appartenant à la maille au volume de la maille.

$$\rho = \frac{N.M}{N_A.V_m}$$

Avec :

N : nombre de motifs par maille (la multiplicité).

N_A: nombre d'Avogadro.

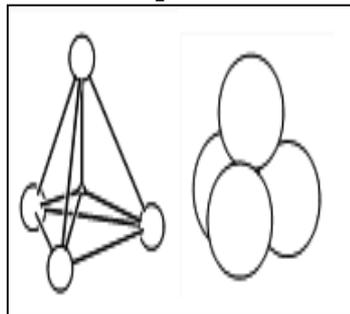
M: masse molaire du motif.

V_m : volume de la maille.

II.1.2.4 Les sites interstitiels

Dans les empilements compacts 74% de l'espace est occupé par les atomes et 20% est constitué de vide. Ce vide est appelé vide interstitiel entre les atomes et il est peut être occupé par des espèces différentes. Les sites les plus fréquents sont : sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.

Site Tétraédrique



Site Octaédrique

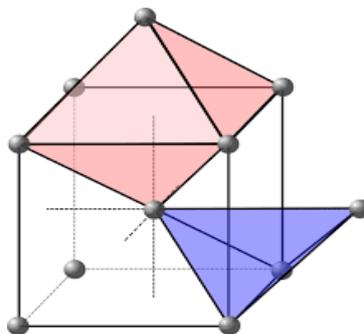
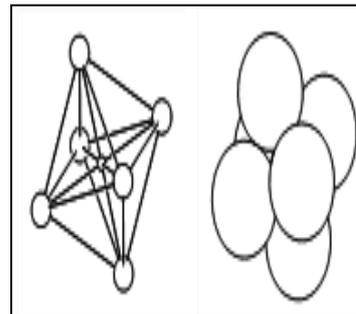


Figure II-5 : Les sites interstitiels dans une structure cubique centrée.

II.2 LES 7 SYSTEMES CRISTALLINS

Dans la nature, il existe seulement 7 formes polyédriques de base, 7 briques élémentaires, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux. Ces formes polyédriques représentent les sept systèmes cristallins qui sont définis selon les relations entre ces paramètres (les longueurs a , b , c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α , β , γ) et/ou les valeurs remarquables qu'ils peuvent prendre. Chaque système cristallin est caractérisé par un certain nombre de symétries du réseau (par exemple les plans miroirs ou une inversion par rapport à un point) qui existent en plus des symétries de translation.

Ils sont représentés par le moins symétrique, le triclinique (a , b et c différents entre eux, α , β et γ quelconques et différents entre eux) au plus symétrique, le cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$), dont la maille élémentaire dessine un cube.

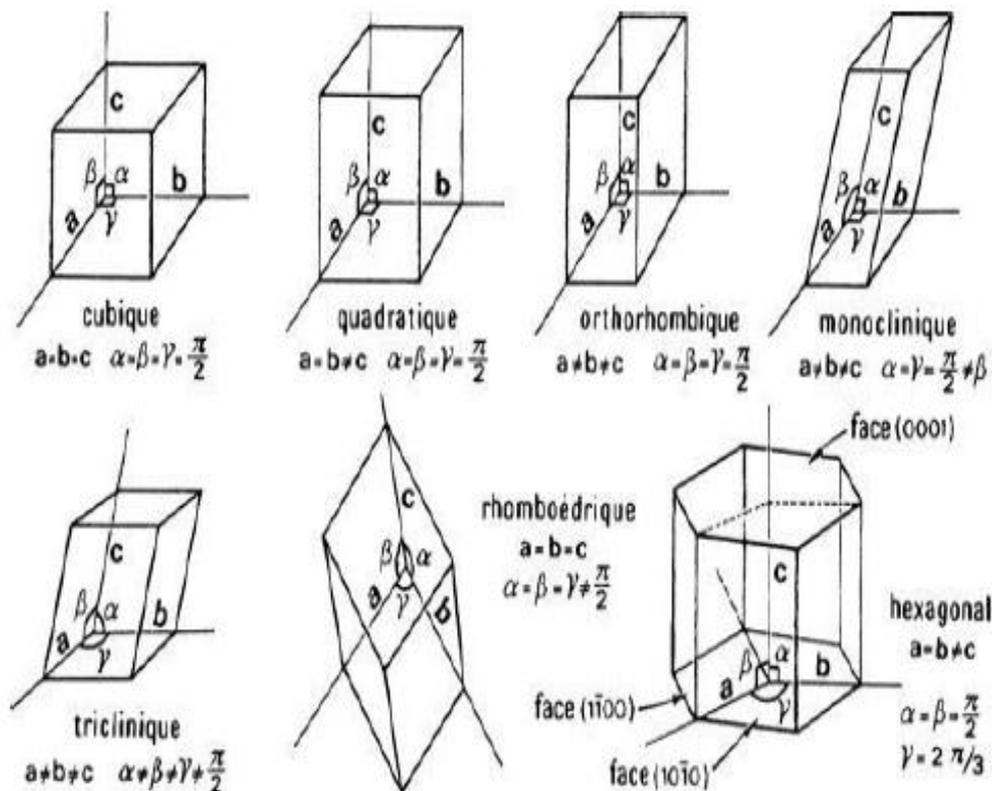


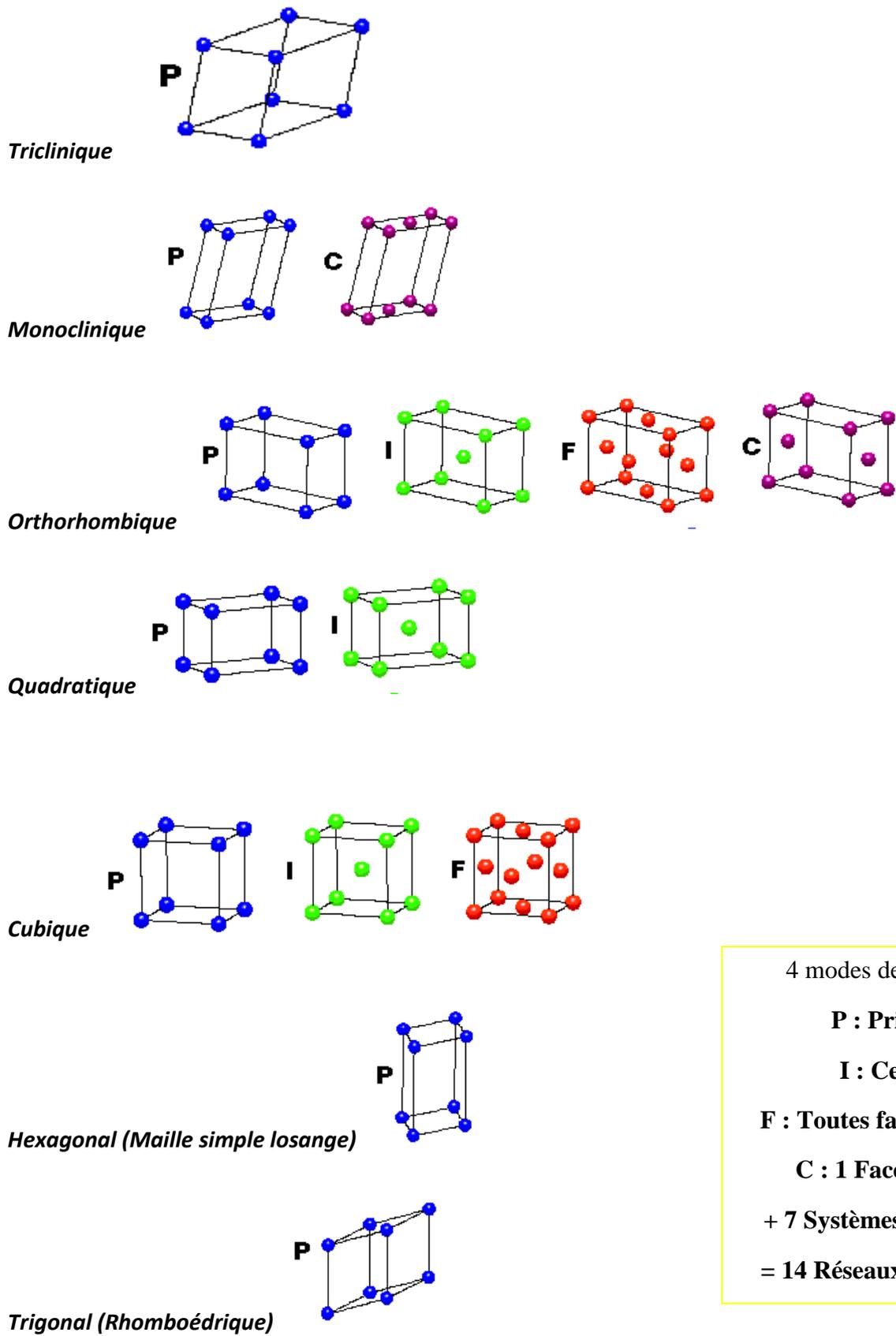
Figure II-6 : Représentation des 7 systèmes cristallins.

II.3 LES 14 RESEAUX DE BRAVAIS

Pour les sept systèmes présentés certains entre eux admettent plusieurs modes de centrage. En effet, il arrive que la symétrie du réseau ne se révèle complètement que si on le décrit par une maille multiple, comprenant plusieurs nœuds. On distinguera les modes suivants :

- **Mode P (primitif)** : les nœuds se trouvent uniquement à l'origine de chaque maille. Il faut remarquer que, du fait de la périodicité du réseau, chaque sommet de la maille élémentaire porte un nœud ; mais chacun de ces nœuds est partagé entre les huit mailles qui se rencontrent en ce sommet. Dans le mode P, le nombre de nœuds par maille est donc $8 \times \frac{1}{8} = 1$.
- **Mode C** : outre les nœuds situés sur les sommets, il y a des nœuds supplémentaires au centre de deux faces opposées (par convention, le vecteur de base perpendiculaire à ces faces est appelé C). Ces nœuds supplémentaires sont donc partagés entre deux mailles et on compte $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ nœuds par maille.
- **Mode I (de l'allemand *innenzentriert*)** : un nœud supplémentaire au centre géométrique de la maille ; soit 2 nœuds par maille.
- **Mode F (de l'allemand *flächenzentriert*)** : des nœuds supplémentaire aux centres des 6 faces de la maille. Soit $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ nœuds par maille.

La combinaison des systèmes cristallographiques et des modes de centrage, compte tenu des contraintes de symétrie du réseau, aboutit à quatorze réseaux de bravais.



4 modes de réseaux :

P : Primitif

I : Centré

F : Toutes faces centrées

C : 1 Face centrée

+ 7 Systèmes Cristallins

= 14 Réseaux de Bravais

Figure II-7 : Représentation des 14 réseaux de Bravais

II.4 RANGEES CRISTALLINES

Toute droite passant par deux nœuds du réseau est appelée rangée cristalline (Fig. II-8). Le réseau étant à priori supposé infini, il y a une infinité de nœuds régulièrement espacés sur une même rangée. Tous les autres nœuds du réseau peuvent être décrits par des rangées parallèles à la première rangée considérée. Le faisceau de rangées ainsi considéré est appelé une famille de rangées cristallines.

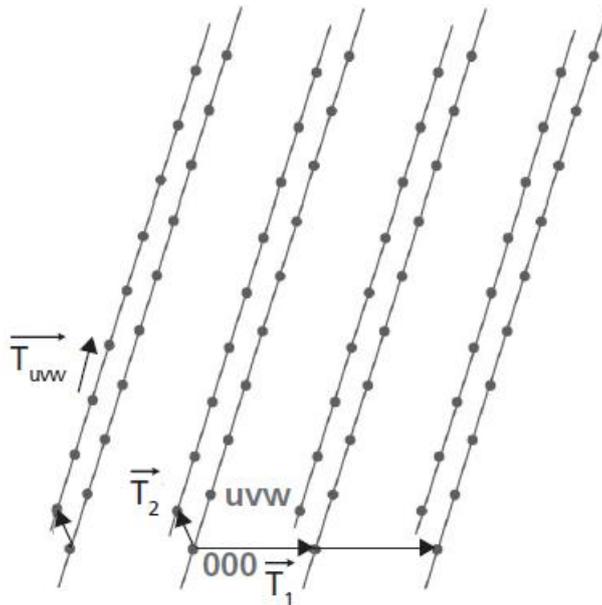


Figure II-8 : Famille de rangées $[uvw]$ d'un réseau cristallin.

- ✓ Une famille de rangées dans un réseau cristallin contient donc tous les nœuds du réseau.
- ✓ Il y a une infinité de manières de regrouper les nœuds en famille de rangées.
- ✓ Il y a donc une infinité de familles de rangées dans un réseau cristallin.

Remarque : Au sein d'une même famille de rangées, les rangées sont parallèles entre elles, la période d'espacement des nœuds sur les rangées est la même pour toutes les rangées de la même famille. En revanche, les rangées de la famille ne présentent pas la même équidistance selon les différentes directions ($\vec{T}_1 \neq \vec{T}_2$, Fig. II-8).

II.4.1 Indices caractéristiques d'une famille de rangées :

Une des rangées de la famille considérée passe nécessairement par le nœud choisi comme origine : 0, 0, 0. Sur cette rangée, on considère le premier nœud à partir de l'origine. Il est repéré par la translation \vec{T}_{uvw} et donc par ses coordonnées u, v, w . Toutefois, cette translation \vec{T}_{uvw} est caractéristique de toute la famille de rangées puisqu'elle donne la

direction de toutes les rangées de la famille et la période de la répartition des nœuds sur les rangées. Dans un réseau donné, la connaissance de u, v, w est donc suffisante pour distinguer une famille de rangées de toutes les autres familles.

NB : Conventionnellement on désigne une famille de rangées par les trois entiers u, v, w disposés entre crochets $[u, v, w]$ et appelés indices de la famille de rangées. Ces indices u, v, w sont les coordonnées du premier nœud à partir de l'origine et se trouvant sur la rangée de la famille passant par l'origine du repère a, b, c . On parle alors de la famille de rangées $[u, v, w]$.

-Quelques exemples simples de rangées cristallines sont représentés dans la figure II-9 : les rangées correspondant aux directions données par les vecteurs a, b, c , à savoir les rangées $[100], [010]$ et $[001]$, ainsi que les rangées $[110]$ et $[111]$.

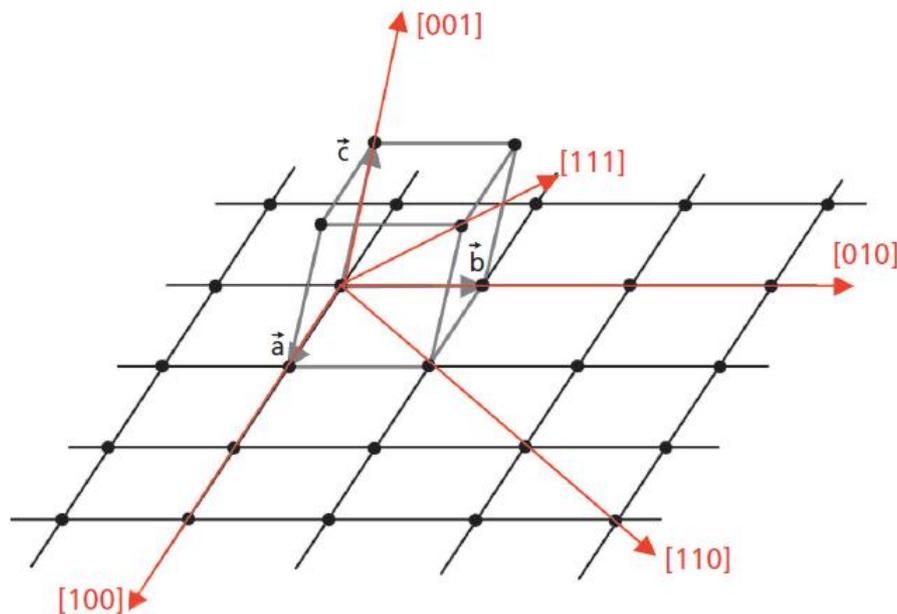


Figure II-9 : Exemples d'indices des principales familles de rangées.

II.5 PLANS RETICULAIRES (PLANS CRISTALLINS)

II.5.1 Définition

Trois nœuds non situés sur une même rangée définissent un plan cristallin (ou plan réticulaire). Tous les autres nœuds du réseau peuvent être disposés dans des plans parallèles au précédent. En raison de la périodicité du réseau cristallin, dans une direction donnée, tous les plans parallèles sont équidistants. Cet ensemble de plans cristallins parallèles et équidistants est appelé une famille de plans cristallins (ou réticulaires).

- ✓ Un plan réticulaire contient une infinité de nœuds.

- ✓ La famille de plans réticulaires considérée contient tous les nœuds du réseau.
- ✓ Il y a une infinité de manières de regrouper les nœuds d'un réseau en familles de plans réticulaires.

II.5.2 Indices caractéristiques d'une famille de plans réticulaires

Une famille de plans réticulaires (parallèles et équidistants) découpe des segments égaux sur toute droite non parallèle aux plans de la famille. Dans les trois directions [100], [010] et [001], il y a un nœud à l'origine O et un nœud à chacune des extrémités des trois vecteurs a, b et c. Des plans de la famille considérée passent donc par O ou par les extrémités des vecteurs a, b et c.

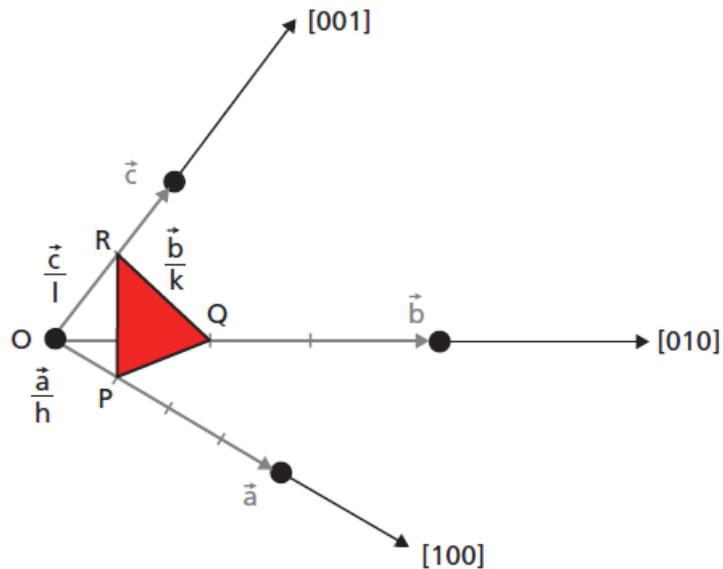


Figure II-10 : Définition des indices h, k et l de la famille de plans réticulaires (hkl).

Toutefois (et en général) d'autres plans de la famille s'intercalent et découpent le vecteur a en h parties égales, le vecteur b en k parties égales et le vecteur c en l parties égales. Le premier plan de la famille, à partir du plan passant par l'origine, passe par les points P, Q et R (Fig. II-10) ; ils sont tels que :

$$\overrightarrow{OP} = \frac{\vec{a}}{h} \quad \overrightarrow{OQ} = \frac{\vec{b}}{k} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{OR} = \frac{\vec{c}}{l}$$

Sur la figure II-10, les trois vecteurs \overrightarrow{OP} , \overrightarrow{OQ} et \overrightarrow{OR} sont orientés dans le sens positif des axes [100], [010] et [001]. Toutefois, le premier plan rencontré depuis l'origine pourrait être tel que l'un ou l'autre de ces vecteurs soit orienté dans le sens négatif. On rendrait alors compte de cela en introduisant un signe négatif dans l'entier h, k ou l correspondant.

Dans le repère Ox, Oy, Oz, le plan passant par P, Q et R (fig. II-10) peut être défini par une équation de la forme $px + qy + rz = 1$. Les axes Ox, Oy, Oz portent respectivement les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Ce plan coupe l'axe Ox en P ; P est tel que $y = z = 0$ et $px = 1$ soit $x = OP = 1/p$
On a de même $OQ = 1/q$ et $OR = 1/r$

En comparant avec les expressions de OP, OQ et OR écrites plus haut, il vient :

$$1/p = a/h, 1/q = b/k \text{ et } 1/r = c/l$$

d'où :

$$p = h/a,$$

$$q = k/b, \text{ et}$$

$$r = l/c$$

Dans le repère Ox, Oy, Oz, l'équation du premier plan de la famille (hkl) à partir de l'origine est donc :

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 1$$

Pour les différents systèmes cristallins, cette notation des familles de plans à l'aide des trois indices h, k et l (dits de Miller) permet en général de répondre à tous les besoins, y compris celui impliquant que les familles de plans équivalentes dans une opération de symétrie soient distinguées par des indices qui présentent des relations linéaires simples entre eux.

II.6 LA SYMETRIE DANS LES CRISTAUX

Dans la quasi-totalité des cristaux une ou plusieurs directions sont équivalentes à une direction donnée : la symétrie d'orientation d'un cristal sera représentée par la symétrie de la figure formée par l'ensemble des demi-droites qui, issues d'un même point 0, sont parallèles aux directions suivant lesquelles toutes les propriétés du milieu cristallin envisagé sont identiques. Il existe dans les cristaux et dans leurs réseaux cristallins des éléments de symétrie d'orientation : axes de rotation, plans de symétrie également appelés miroirs et centres de symétrie appelés également centres d'inversion.

II.6.1 Symétrie de translation

Un cristal reste identique à lui-même lorsqu'on lui applique une translation du réseau sur lequel il a été construit : $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, u , v et w étant des nombres entiers. On dit qu'un cristal présente une symétrie de translation.

II.6.2 Opérateurs de symétrie avec rotation

Il existe deux types d'opérateurs de symétrie avec rotation :

- Des opérateurs de symétrie de première espèce : ce sont les rotations $2\pi/n$ (n entier) autour d'un axe ayant une orientation donnée par rapport aux axes de la maille élémentaire choisie. Un cristal possède un tel opérateur de symétrie s'il reste toujours identique à lui-même lorsqu'on le fait tourner de $2\pi/n$, $2 \times 2\pi/n$, $3 \times 2\pi/n$, etc..., $(n-1) \times 2\pi/n$ autour de l'axe de rotation considéré, dans un sens ou dans l'autre. Le dénominateur n est l'ordre de l'axe de rotation.

La figure II-11 représente une translation \vec{a} perpendiculaire à un axe de rotation. D'autres nœuds du réseau sont représentés $-\vec{a}$ (inversion), \vec{a}' rotation de \vec{a} de $2\pi/n$ et \vec{a}'' rotation de $-\vec{a}$ de $-2\pi/n$. Le vecteur $\vec{a}' - \vec{a}''$ doit être un vecteur de réseau et puisqu'il est parallèle à \vec{a} on a :

$$\vec{a}' - \vec{a}'' = m\vec{a} \quad (m \text{ est un entier})$$

En divisant par \vec{a} on obtient :

$$2 \cos \alpha = m$$

Les solutions sont :

m	$\cos \alpha$	α	n
-2	-1	π	2
-1	-1/2	$2\pi/3$	3
0	0	$\pi/2$	4
1	1/2	$\pi/3$	6
2	1	0	1

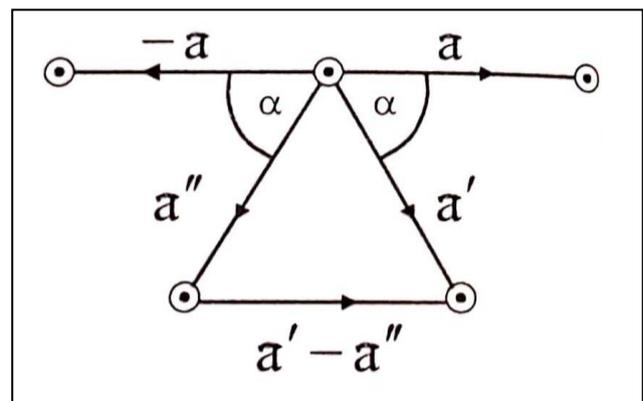


Figure II-11 : rotation au tour d'un axe.

Ce sont les seules valeurs de n possibles pour un réseau tridimensionnel. Cependant des réseaux avec $n = 5, 7, 8$ et 12 sont possibles dans un espace à 4 dimensions.

Exemple d'une opération de rotation, d'un axe d'ordre 4, est représenté sur la figure II-12.

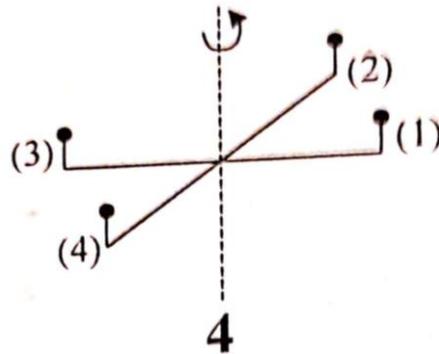


Figure II-12 : Axe de rotation d'ordre 4.

- Des opérateurs de symétries de deuxième espèce : si une partie d'une structure ou d'une molécule est reliée à une autre partie par une réflexion, la structure est dite posséder un plan de symétrie, que l'on appelle miroir en cristallographie est désigné par la lettre m (fig II-13).

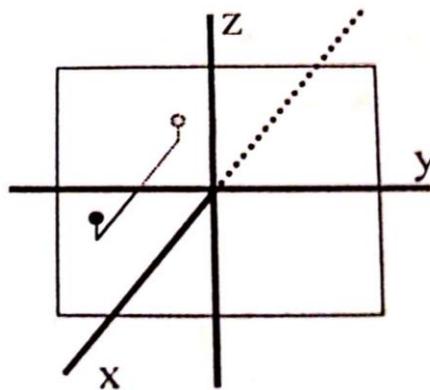


Figure II-13 : Miroir plan.

Ces éléments peuvent être combinés pour donner une symétrie plus complexe.

A titre d'exemple citons la combinaison d'un axe d'ordre 2 et d'un miroir plan perpendiculaire.

La position (1) est amenée vers la position (2) par rotation de 180° autour de 2. La position (2) est amenée vers la position (3) par réflexion par rapport à m . On constate que les positions (1) et (3) sont reliées par un centre de symétrie.

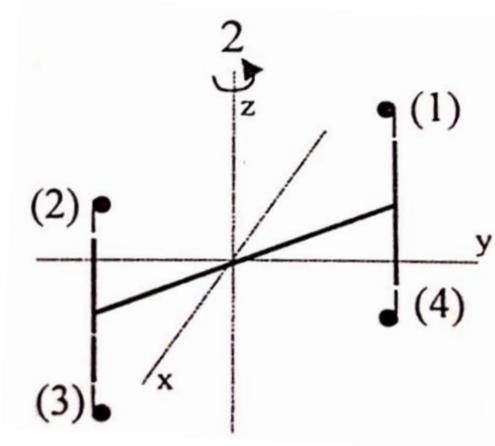


Figure II-14 : Le centre d'inversion.

L'opération dite inversion par rapport à 0 donne la position (3) directement à partir de la position (1) (Fig. II-14). Soient x , y et z les coordonnées de (1), la position (2) a pour coordonnées $(-x, -y, z)$ et la position 3 a pour coordonnées $(-x, -y, -z)$.

La combinaison d'un axe de symétrie d'ordre 2 et d'un plan perpendiculaire à cet axe engendre un centre d'inversion. De même un axe combiné avec un centre d'inversion donne un miroir m et la combinaison d'un miroir avec un centre d'inversion fait apparaître l'axe 2.

Un autre type d'élément de symétrie que l'on rencontre dans les cristaux est l'axe de rotation-inversion. Il s'agit d'une combinaison d'un axe de rotation avec un centre d'inversion.

Si le point (1) a pour coordonnées (x, y, z) (Fig. II-15), les coordonnées des points (2), (3) et (4) sont respectivement $(-y, x, -z)$, $(-x, -y, z)$ et $(y, -x, -z)$.

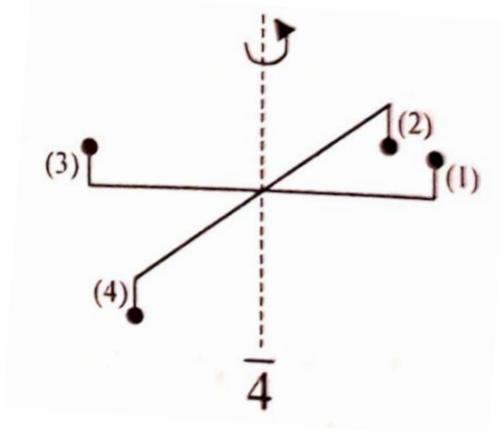


Figure II-15 : Axe de rotation-inversion.

II-6-3 Formalismes utilisés pour représenter les éléments de symétrie d'orientation

Deux formalismes, héritages de l'histoire, sont utilisés :

- Formalisme de Hermann-Mauguin (dit des cristallographes) ;
- Le formalisme de Schoenflies (dit des spectroscopistes).

Le tableau II-1 donne, pour les deux formalismes, les symboles utilisés pour représenter les principaux éléments de symétrie d'orientation rencontrés dans les cristaux et dans les réseaux.

Tableau II-1 : Symboles utilisés pour représenter les principaux éléments de symétrie d'orientation rencontrés dans les cristaux et dans les réseaux cristallins selon les formalismes de Hermann-Mauguin (H.M.) et de Schoenflies.

Éléments de symétrie d'orientation	Symbole Hermann-Mauguin	Symbole Schoenflies
Axe de rotation d'ordre n n = 1, 2, 3, 4 ou 6	\bar{n}	C_n
Axe inverse d'ordre n n = 3, 4 ou 6	N	S_n
Miroir horizontal (\perp à l'axe principal)	$\frac{1}{m}$	σ_h
Miroir vertical (// à l'axe principal)	m	σ_v
Centre d'inversion	$\bar{1}$	i

Tableau II-2 regroupe l'ensemble des éléments de symétrie que l'on peut rencontrer dans les cristaux.

Tableau II-2 : Les éléments de symétrie.

	Axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan de projection (Symbole 2)
	Axe d'ordre 2 parallèle au plan de projection (Symbole 2)
	Axe d'ordre 3 perpendiculaire au plan de projection (Symbole 3)
	Axe d'ordre 4 perpendiculaire au plan de projection (Symbole 4)
	Axe d'ordre 6 perpendiculaire au plan de projection (Symbole 6)
	Centre d'inversion (Symbole $\bar{1}$)
	Axe de rotation inversion d'ordre 4 (Symbole $\bar{4}$)
	Axe de rotation inversion d'ordre 3 (Symbole $\bar{3}$)
	Axe de rotation inversion d'ordre 6 (Symbole $\bar{6}$)
	Plan de réflexion perpendiculaire au plan de projection (Symbole $\bar{2}$)
	Plan de réflexion parallèle au plan de projection (Symbole $\bar{2}$)

II-7 RESEAU RECIPROQUE

II-7-1 Définition du réseau réciproque

La base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ du réseau réciproque est définie à partir de la base, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ du réseau direct, par les relations suivantes:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

Tel que : $V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})|$ Volume de la maille élémentaire dans le réseau direct.

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi$$

$$\vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0$$

$$\vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0$$

$$\vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi$$

$$\vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0$$

$$\vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0$$

$$\vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi$$

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{b} &= 0 & b^* \cdot b &= 2\pi & c^* \cdot b &= 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 2\pi \end{aligned}$$

Ces ensembles de relations définissent sans ambiguïté les trois vecteurs (les trois périodes) $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, du réseau réciproque.

Le réseau construit sur les trois vecteurs de la base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ s'appelle "Réseau réciproque", R^* . Il est constitué par l'ensemble des points, ou nœuds, extrémités de tous les vecteurs (\vec{R}^*) définis par :

$$\vec{R}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \text{ avec } h, k \text{ et } l \text{ des entiers.}$$

Ce réseau est aussi appelé "Réseau polaire".

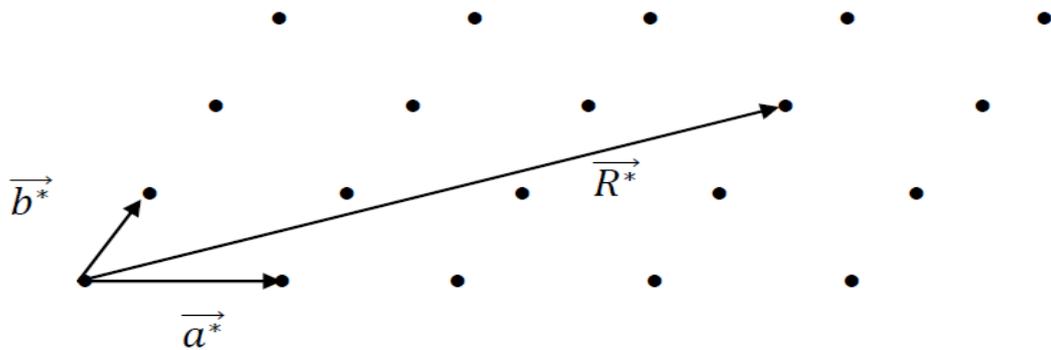


Figure II-16 : Exemple de vecteur de translation R^* aboutissant à un nœud du réseau réciproque.

Ici : $\vec{R}^* = 3 \cdot \vec{a}^* + 2 \cdot \vec{b}^*$.

II.7.2 Propriétés du réseau réciproque et relation avec le réseau direct

A chaque famille de plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin (réseau direct) correspond une rangée du réseau réciproque, perpendiculaire au plan (hkl), et de distance nodale:

$$|\vec{R}^*_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire (distance entre les plans notés (hkl) dans le réseau direct).

On notera une rangée du réseau réciproque par : $[hkl]^*$.

Quant aux paramètres angulaires du réseau réciproque, ils peuvent être calculés à partir de la géométrie sphérique:

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

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

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

La maille réciproque a pour volume : $V^* = |\vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \wedge \vec{c}^*)|$.

II.7.3 La distance interréticulaire (distance entre plans cristallins) d_{hkl} :

À partir de la relation :

$$|\vec{R}^*_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$d^2_{hkl} = \frac{4\pi^2}{|\vec{R}^*_{hkl}|^2}$$

$$|\vec{R}^*_{hkl}|^2 = h^2 \cdot \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* + k^2 \cdot \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* + l^2 \cdot \vec{c}^* \cdot \vec{c}^* + 2h \cdot \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + 2h \cdot \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* + 2kl \cdot \vec{b}^* \cdot \vec{c}^*$$

$$d^{-2}_{hkl} = \frac{1}{V^2} \{ h^2 |\vec{b} \wedge \vec{c}|^2 + k^2 |\vec{c} \wedge \vec{a}|^2 + l^2 |\vec{a} \wedge \vec{b}|^2 + 2h \cdot k (\vec{b} \wedge \vec{c}) \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) + 2k \cdot l (\vec{c} \wedge \vec{a}) \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) + 2h \cdot l (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \}$$

Le volume V de la maille élémentaire du réseau direct est:

$$V^2 = a^2 \cdot b^2 \cdot c^2 (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma)$$

On utilise également la propriété suivante du produit vectoriel:

$$(a \wedge b) \cdot (b \wedge c) = (a \cdot b) \cdot (b \cdot c) - (a \cdot c) \cdot (b \cdot b) = ab^2 \cdot c [\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta]$$

On aura:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{a^2 b^2 c^2}{V^2} \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) \right\}$$

Cette relation est valable pour le cas général le système triclinique

($a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$).

Exemples :

- Pour le système hexagonal : ($a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$).

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\left(h^2 + k^2 + h \cdot k + \frac{3}{4} \cdot \frac{a^2}{c^2} \cdot l^2 \right)^{1/2}}$$

- Pour le système cubique : ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$).

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

CHAPITRE III : LES STRUCTURES METALLIQUES

INTRODUCTION

La grande majorité des métaux, auxquels appartiennent les éléments des colonnes 1, 2 du bloc **d** cristallisent suivant un nombre limité de structures simples. Ces structures peuvent être rationalisées dans un modèle où les atomes constitutants sont assimilés à des sphères rigides « empilées » dans l'espace.

Une meilleure interprétation des propriétés physique, d'un matériau donné, nécessite la connaissance de sa structure.

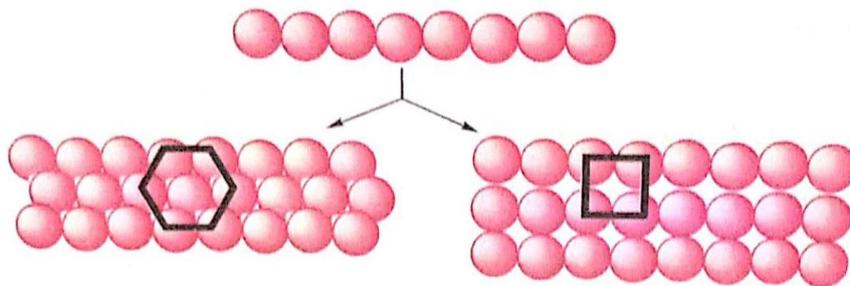
III.1 EMPILEMENT DANS LE RESEAU CRISTALLIN

III.1.1 Empilement compact

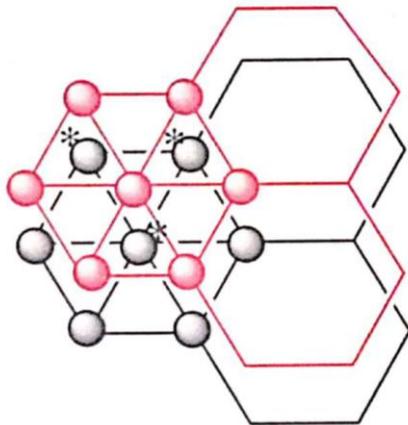
Cherchons à empiler des sphères jointives, en laissant le minimum d'espace entre elles. On construit un réseau par couches planes successives.

On distingue deux grands types de couches planes :

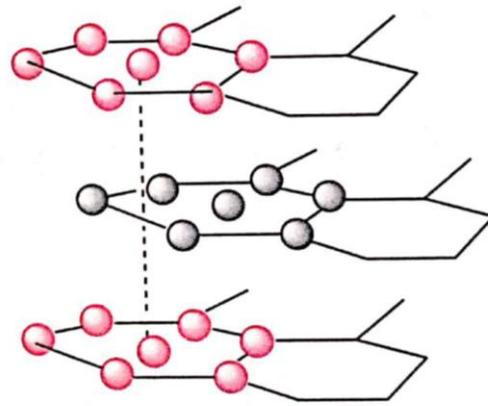
- A une première ligne de sphères jointives, il est possible d'en ajouter d'autres de deux façons (figure ci-dessous). La plus compacte consiste à placer les lignes successives dans les intervalles libres de la précédente (motif hexagonal).
- La deuxième façon consiste à répéter le même motif sans le décaler (carré).



Les remplissages de l'espace les plus compacts sont décrits dans la figure ci-dessous.

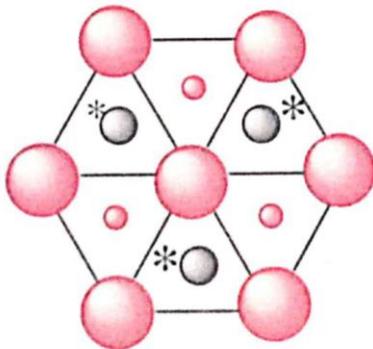


Deuxième couche dans les creux de la première

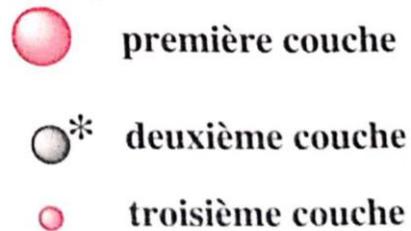


Troisième couche comme la première

Hexagonal compact



Troisième couche dans les creux de la deuxième



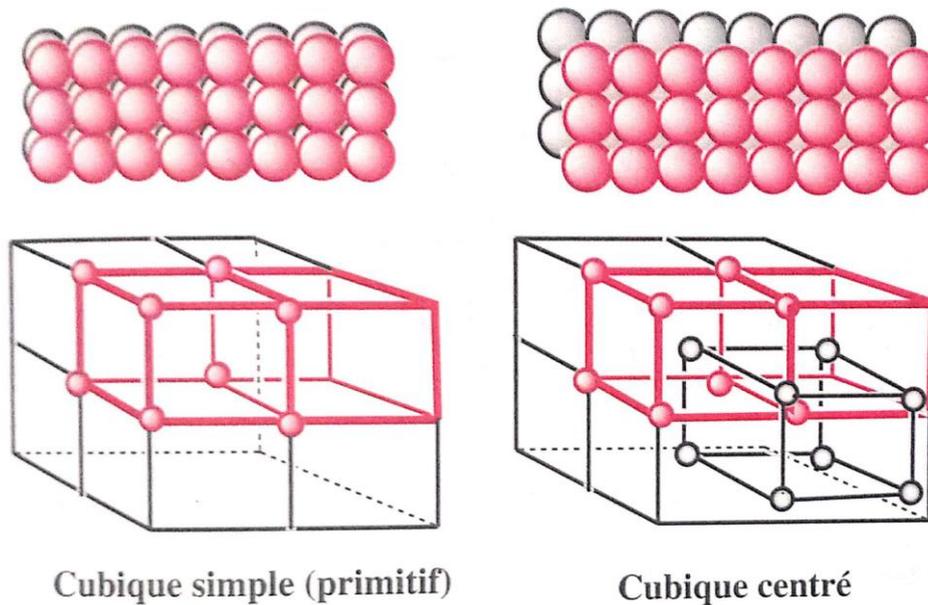
Cubique à faces centrées

A la première couche, A, on superpose une deuxième dans les intervalles libres, B. En répétant le motif ABABAB, etc..., on obtient le réseau hexagonal compact. Si à l'ensemble AB, on superpose une couche C dans les intervalles de B, on obtient le motif ABCABC, etc..., qui définit le réseau cubique à face centrées.

III.1.2 Empilement non compact

Partant de la première couche (motif carré), il existe deux possibilités pour superposer une deuxième couche :

- Soit on construit le système cubique primitif (simple), du type AAAA ;
- Soit on place les couches successives dans les intervalles de la précédente (type ABAB), conduisant au système cubique centré.



III.2 LES CRISTAUX METALLIQUES

III.2.1 Structure cubique simple

Dans la structure cubique simple, le paramètre a s'exprime par $a=2R$ (Fig. III-5) dans cette structure, chaque atome est situé aux sommets de la maille et ainsi la coordinence est de 6 proches voisins.

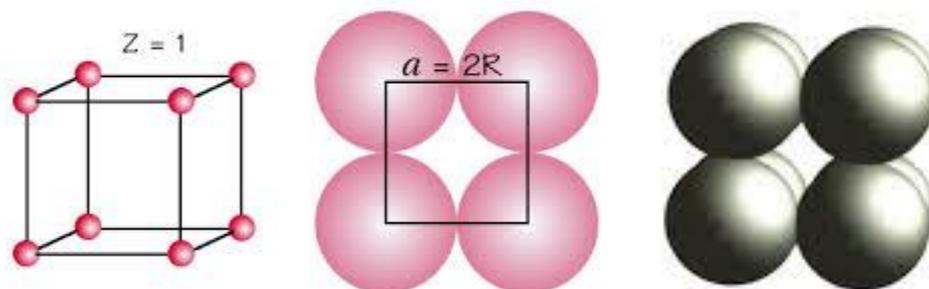


Figure III-1 : Maille cubique simple.

Le calcul de la multiplicité de maille cubique simple est déjà cité au deuxième chapitre, paragraphe II.1.2 concernant les réseaux cristallins.

*Compacité C :

La compacité de cette maille est déterminée par la relation suivante :

$$\text{Compacité} = \frac{V_p}{V_m}$$

D'où :

$$V_p : \text{est le volume de motif} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$$

$$V_m : \text{volume de la maille} = a^3 \text{ avec } a=2R$$

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52.$$

C'est-à-dire une valeur de $C=0.52$ montrant que le degré de remplissage, des sphères dures au contact est de **52%**.

*La masse volumique :

La masse volumique est calculée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m}$$

III.2.2 Structure semi-compact cubique centrée (C.C)

Dans la structure C.F.C, les éléments chimiques ont tendance à occuper le maximum d'espace (maximum de compacité). D'autres structures ont tendances à occuper un espace inférieur, il s'agit notamment de la structure cubique centrée (C.C) dont l'empilement est dit non compact ou semi-compact.

Les sphères ne sont plus jointives dans une couche (Fig. III-2) mais elles sont plutôt tangentes d'un empilement à un autre. Cet empilement étant de type ABABAB... Les couches A et B sont constituées des mêmes éléments.

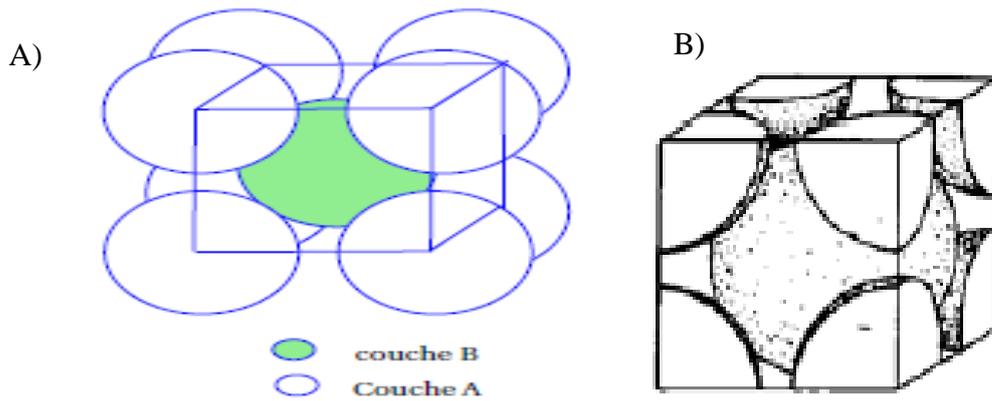


Figure III-2 : **A)** Maille cubique centrée, **B)** Illustration du nombre d'atomes appartenant à la maille de la structure (C.C).

Le calcul de la multiplicité de la maille cubique centrée est déjà vu dans le paragraphe II.1.2 du deuxième chapitre (réseaux cristallins).

***Compacité C :**

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}$$

Avec :

$N=2$ motifs par maille.

a^3 : le volume de la maille

NB : Pour calculer la compacité il faut calculer le volume de la maille et pour calculer ce dernier il faut trouver la relation entre a : paramètre de la maille et r : rayon du motif.

***Relation entre a et R :**

Les atomes sont en contact suivant la diagonale.

- a : paramètre de la maille.

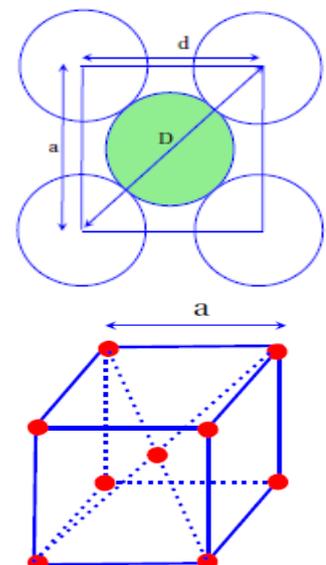
- R : rayon du motif.

-la diagonale de la face :

$$d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \text{ donc } d = a\sqrt{2}$$

-la diagonale du cube :

$$D^2 = a^2 + d^2 = 3a^2 \text{ donc } D = a\sqrt{3} \text{ avec } D = 4R$$



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

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\left(\frac{a}{4}\sqrt{3}\right)^3}{a^3} = \frac{2}{16} \pi \sqrt{3} = 0.68$$

On peut dire : 68% du volume de la maille est remplie par les atomes.

***La masse volumique :**

$$\rho = \frac{2 \cdot M}{Na \cdot Vm}$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Dans ce type de structure, l'atome situé au centre possède 8 proches voisins occupant les sommets, à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, donc la coordination est 8.

III.2.3 Structure compact Cubique à Faces Centrées (C.F.C)

Il s'agit d'un arrangement de type ABC. C'est un empilement compact. Les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces. Les couches A, B et C sont constituées d'un même élément.

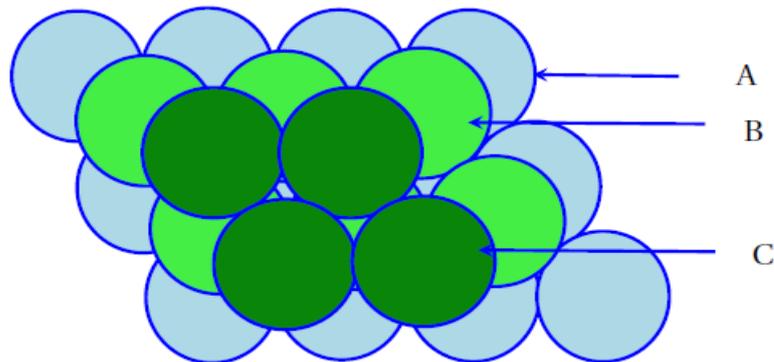


Figure III-3 : Type d'empilement structure C.F.C.

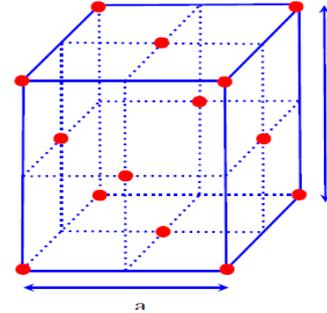
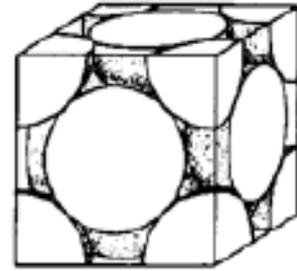
***La multiplicité :**

Les atomes occupent les sommets et le centre du cube

-(1/8) à chaque sommet : $8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1$

-un atome au centre de face se compte en $\frac{1}{2}$

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) = 4 \text{ motifs/ma}$$



***Compacité C :**

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}$$

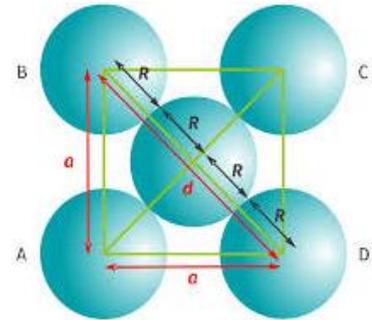
***Relation entre a et R :**

-les atomes sont tangents suivant la diagonale de la face.

$$d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \text{ avec } d = 4R$$

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

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0.74$$



-Le taux de remplissage, des sphères dures au contact vaut 74%.

***La masse volumique :**

$$\rho = \frac{4 \cdot M}{Na \cdot V_m}$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

On peut remarquer que la coordination dans ce type de structure est de 12, c'est-à-dire qu'un

atome donné est entouré de 12 autres voisins à une distance de $\frac{a\sqrt{2}}{4}$.

III.2.4 Structure Hexagonale Compacte HC

Dans la structure hexagonale, les atomes ont tendance à occuper le maximum d'espace. En réalité il n'y a que deux assemblages compacts, un à symétrie cubique (C.F.C) et un autre à symétrie hexagonale (H.C).

Les structures d'un grand nombre d'éléments chimiques appartiennent soit à l'un, soit à l'autre de ces types de structures. Par exemple la structure compacte (H.C) est caractéristique des petits alcalino-terreux (Be, Mg) et de très nombreux métaux de transition (Sc, Ti, Co, Y, Zr, Ru, Cd, La, lanthanides).

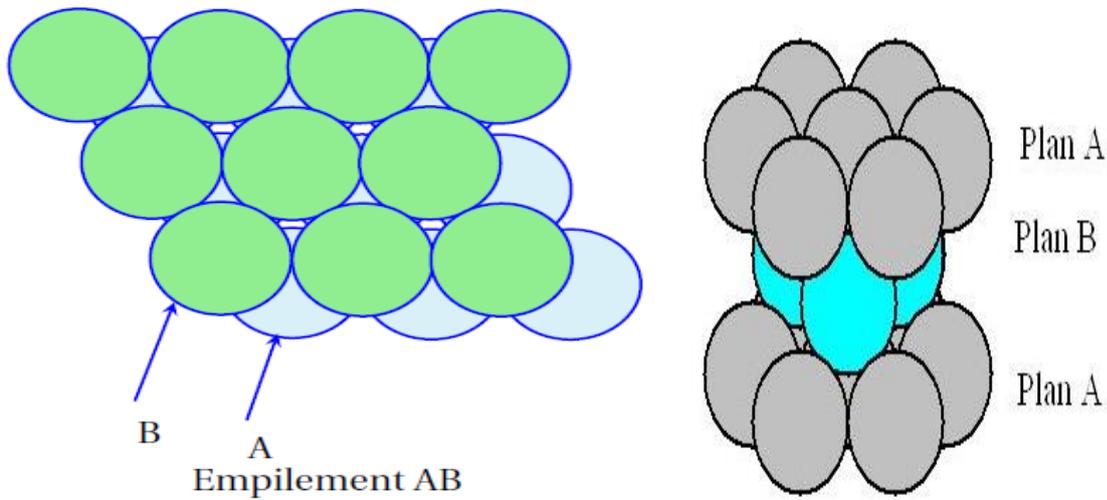


Figure III-4 : Types d'empilements de la structure H.C.

La figure III-5(A) représente la structure éclatée d'un empilement hexagonal compact ; on peut remarquer que les plans denses hexagonaux sont disposés de deux en deux suivant la verticale les uns des autres.

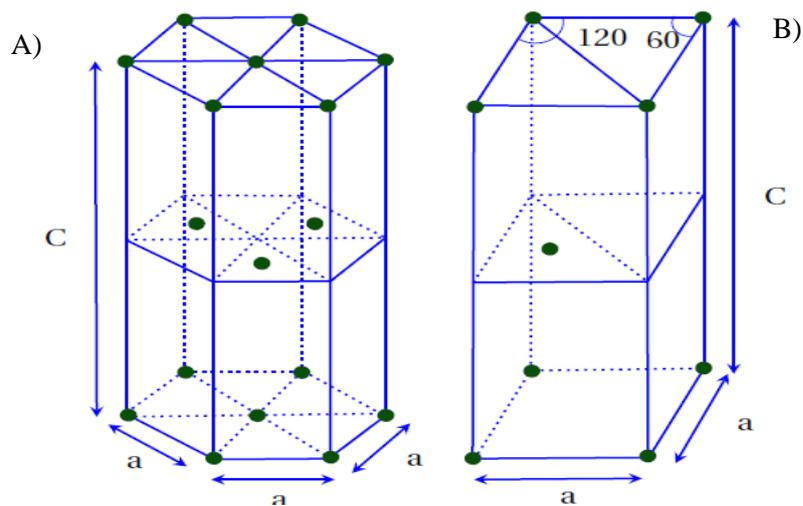


Figure III-5: Description de la maille, (A) : Prisme droit à base hexagonale, (B) : Prisme droit à base losange (1/3 de la maille)

-Description de la maille

Les Paramètres de la maille :

a : arête des bases hexagonales

c : hauteur de l'hexagone

Le nombre de motif par maille :

3 atomes au centre.

2 atomes sur les bases appartenant chacun à 2 mailles.

12 sur les sommets appartenant chacun à 6 mailles

*La multiplicité :

-Nombre d'atomes par prisme droit à base hexagonale :

1 atome à chaque sommet se compte en $\frac{1}{6}$;

1 atome au centre des deux bases se compte en $\frac{1}{2}$;

3 atomes au centre.

$$N = 12 \cdot \left(\frac{1}{6}\right) + 2 \left(\frac{1}{2}\right) + 3 = 6 \text{ motifs/maille}$$

-Nombre d'atomes par prisme droit à base losange :

1 atome à chaque sommet : 8 x 1/8

1 atome au centre : 1

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 1 = 2 \text{ motifs/maille}$$

*Compacité C :

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}$$

*Relation entre a et R :

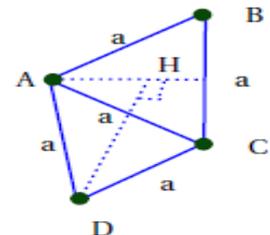
- a = 2R

- ABC : triangle équilatéral : M : milieu de BC

- $AM^2 + MC^2 = AC^2 = a^2$ avec $MC = \frac{a}{2}$

$$AM^2 = \frac{3}{4} a^2$$

- $AH = \frac{2}{3} AM \rightarrow AH^2 = \frac{4}{9} \cdot \frac{3}{4} a^2$ donc $AH^2 = \frac{a^2}{3}$



- Dans le triangle **AHD** : $AD^2 = AH^2 + HD^2$ avec $HD = \frac{c}{2}$ donc $a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a \text{ avec } a=2R \quad c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

***Volume de la maille**

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \quad \text{avec } a=b \text{ et } c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\vec{a} \wedge \vec{b} = a^2 \sin \frac{\pi}{3} \quad \text{donc } V = a^2 \cdot c \cdot \sin \frac{\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a$$

$$V = 8\sqrt{2} \cdot R^3$$

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{8\sqrt{2} \cdot R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

-Pour une structure H.C : $C = 74\%$.

***La masse volumique :**

$$\rho = \frac{2 \cdot M}{Na \cdot Vm}$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Dans le cas de la structure hexagonale compacte, la coordination est égale à 12. Ainsi un atome au centre d'un hexagone possède 12 atomes proches voisins.

III.3 LES SITES INTERSTITIELS

III.3.1 Les sites interstitiels dans la structure cubique centrée C.C

***Les sites octaédriques :**

La figure III-6 représente un site octaédrique.

Dans ce type de maille on peut repérer six sites aux centres des faces comptant pour $\frac{1}{2}$ chacun et douze autres aux milieux des arêtes comptant chacun pour $\frac{1}{4}$.

Le nombre total de sites contenus dans la maille est égale à 6.

La dimension du site est donnée par la relation :

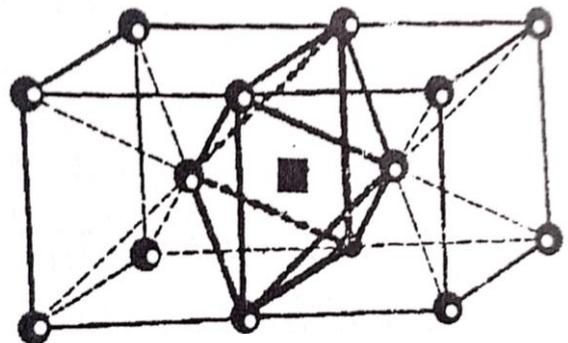


Figure III-6 : Site octaédrique.

$$r(O) = d - R(A) = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{a}{4}(2 - \sqrt{3}) = 0.067a$$

Soit $r(O) = 0.067a$.

a étant le paramètre de maille et R(A) le rayon de l'atome.

***Les sites tétraédriques**

On dénombre quatre sites tétraédriques sur chaque face comptant chacun $\frac{1}{2}$; soit au total douze sites par maille. La dimension de ce site est donnée par le calcul suivant :

$$r(T) = d - R(A) = \frac{a\sqrt{5}}{4} - \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{a}{4}(\sqrt{5} - \sqrt{3}) = 0.127a$$

Soit : $r(T) = 0.127a$.

III.3.2 Les sites interstitiels dans la structure cubique à faces centrées C.F.C

***Les sites octaédriques :**

Le polyèdre de référence est l'octaèdre dont le centre correspond à celui du site octaédrique. Quatre sites octaédriques sont observés dans la maille dont un au centre de la maille et trois aux milieux des arêtes (Fig. III-7).

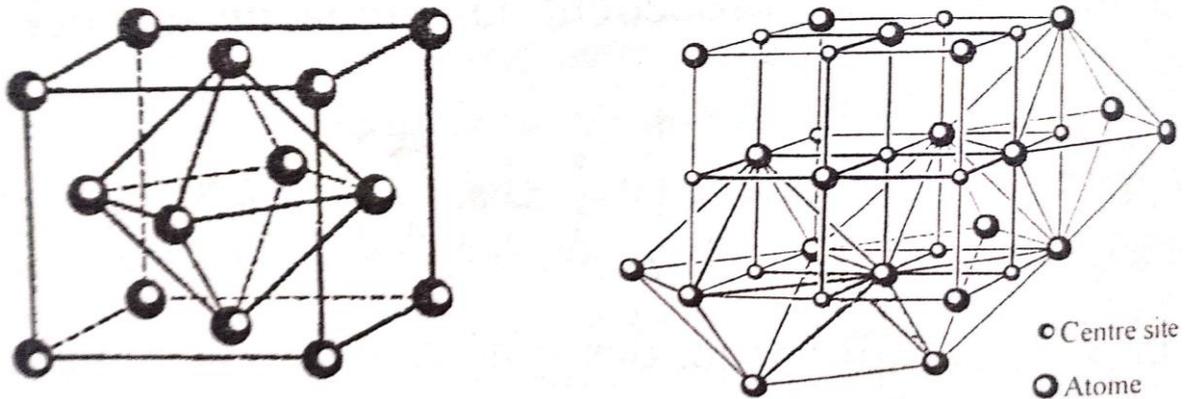


Figure III-7 : Sites octaédriques.

Du fait que l'on a quatre sites pour quatre atomes alors chaque site sera occupé par un atome.

La dimension r(O) de ces sites peut être calculée :

$$r(O) = d - R(A) = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0.146a$$

a étant le paramètre de maille et R (A) le rayon de l'atome.

***Les sites tétraédriques**

Le polyèdre de référence est un tétraèdre dont le centre constitue le site. Le nombre de sites tétraédriques s'élève à 8, situés sur les quatre diagonales (Fig. III-8). Ce type de site se situe au quart de la diagonale cube.

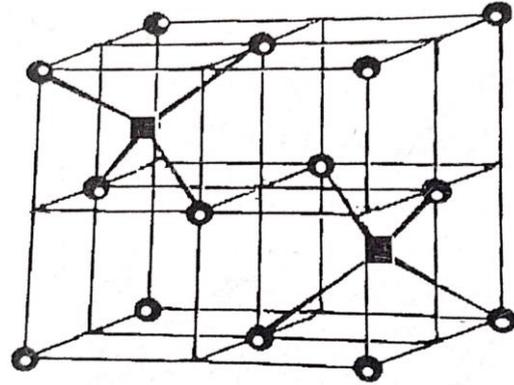


Figure III-8 : Sites tétraédriques.

On peut remarquer qu'il apparaît deux fois plus de sites tétraédriques que de motifs constituant la maille élémentaire.

L'expression du rayon du site tétraédrique est :

$$r(T) = d - R(A) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0.08 a$$

III.3.3 Les sites interstitiels dans la structure hexagonale compacte (H.C)

***Les sites octaédriques :**

Le nombre de sites octaédriques dans une structure hexagonale compacte s'élève à 6 (maille triple). La figure III-9 représente le site dont la dimension peut être calculée.

Soient :

-r(O) : le rayon du site octaédrique.

- r(A) : le rayon de l'atome.

$$r(O) = d - r(A) = d - \frac{a}{2}$$

$$d^2 = (c/4)^2 + \left[\left(\frac{2}{3} \cdot a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right]^2 = \frac{c^2}{16} + \frac{a^2}{3}$$

$$d = \left[\frac{c^2}{16} + \frac{a^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Comme : $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$

alors : $r(O) = a \sqrt{2/2} - a/2$

d'où : $r(O) = 0.207a$

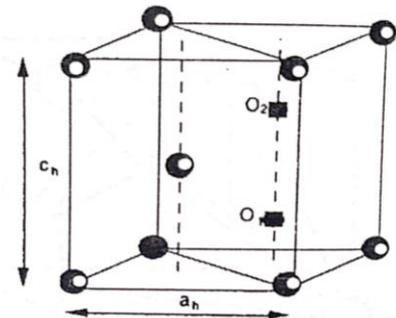


Figure III-9 : Sites octaédriques O₁ et O₂.

***Les sites tétraédriques :**

La figure III-10 représente les deux types de sites tétraédriques qu'on rencontre dans la structure hexagonale compacte. Le nombre de ces sites s'élève à 12 (en considérant une maille triple) et la dimension du site peut être calculée.

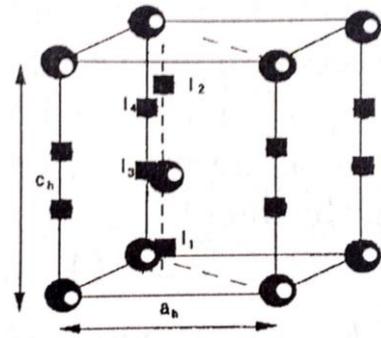


Figure III-10 : Sites tétraédrique.

Soient :

- $r(T)$: le rayon du site (T).

- d : la distance d'un sommet du tétraèdre au centre de celui-ci (Fig. III-11)

-Si h est la hauteur du tétraèdre, alors :

$$h = 2d_{111} = 2a \frac{\sqrt{3}}{3} \dots \dots (1)$$

$$d = a \frac{\sqrt{3}}{2} \dots \dots (2)$$

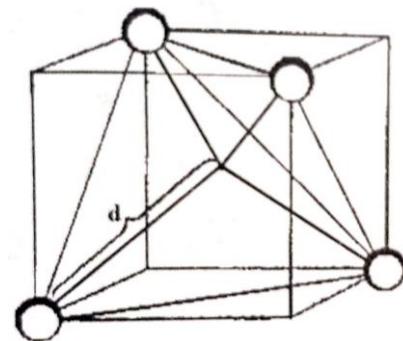


Figure III-11 : Dimension du site.

De (1) et (2) on tire :

$$\frac{d}{h} = \frac{3}{4}$$

C'est-à-dire :

$$d = \frac{3}{4} \cdot \frac{c}{2} = \frac{3 \cdot c}{8}$$

Le calcul de la dimension du site tétraédrique dans la structure hexagonale compacte serait :

$$r(T) = \frac{3 \cdot c}{8} - \frac{a}{2} = \frac{3}{8} \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \cdot a - \frac{a}{2} = \frac{a}{2} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right] \text{ d'ou: } r(T) = 0.112a$$

CHAPITRE IV : LES STRUCTURES IONIQUES

INTRODUCTION

Les solides ioniques sont composés au minimum de deux éléments différents, l'un sous forme cationique et l'autre sous forme anionique. Dans les cas les plus simples, notamment pour beaucoup de solides binaires A_mB_x , le modèle des sphères dures reste un guide utile. Nous noterons dans la suite **A** l'élément présent sous forme cationique, et **B** l'élément présent sous forme anionique.

La lettre A évoque un métal. Lorsque les éléments métalliques se combinent avec d'autres, ils sont très souvent ionisés positivement (au moins partiellement, liaison iono-covalente polarisée) du fait de leur faible énergie d'ionisation.

Mais il faut maintenant considérer deux familles de sphères de tailles différentes. Les anions sont presque toujours plus gros que les cations. D'autre part, certains types de voisinage vont être préférés : énergétiquement, il est stabilisant qu'un cation soit entouré d'anion, et vice versa. Pour ces raisons, il est souvent pertinent de se représenter ces structures comme des empilements d'anions, dont les cations occupent les interstices. Suivant les cas, les cations se placeront dans des sites cubiques, octaédriques ou tétraédriques. L'occupation de ces différents sites sera conditionnée par le rapport du rayon des ions r_M/r_X .

VI.1 STRUCTURES DU TYPE AB

Ces structures concernent des sels dont l'anion et le cation ont des charges égales en valeurs absolues (par exemple +1 et -1), de telle sorte que la stœchiométrie AB correspond à l'électroneutralité.

IV.1.1 Structure du chlorure de Césium CsCl

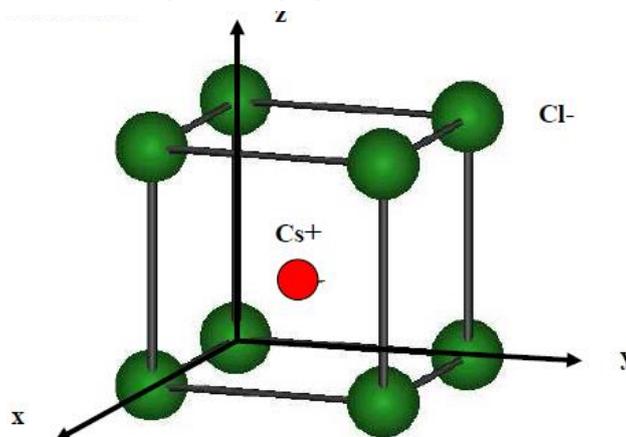


Figure IV-1 : Maille élémentaire de CsCl.

Dans cette structure (Figure IV-1), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour $1/8$.

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ ion /maille.}$$

$$N_{\text{Cs}^+} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ ion/maille.}$$

-le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $N=1$.

-La maille est neutre électriquement.

***Condition d'existence de la structure type CsCl (Stabilité de la structure) :**

On suppose qu'un cristal ionique est stable si :

- Il y a contact (soit tangence) entre anions et cations plus proches voisins ;

- Il n'y a pas de contact anion-anion et cation-cation

-Soient r^+ et r^- les rayons de Cs^+ et Cl^-

-La condition de contact entre Cs^+ et Cl^- est

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

-On pose $x = \frac{r^+}{r^-}$ donc $x < 1$.

-le contact anionique suivant la diagonale :

$$a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-)$$

D'où : $a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \dots \dots \dots (1)$

-La plus courte distance a entre deux ions Cl^- doit donc être supérieure à $2r^-$ et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux :

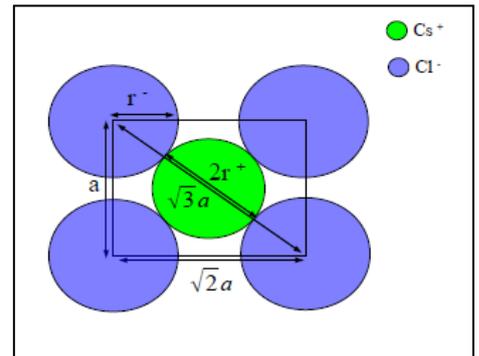
$$a \geq 2r^- \dots \dots \dots (2)$$

$$(1) + (2) \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r^- \dots \dots \dots (3)$$

Donc $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$ ou encore $\frac{r^+}{r^-} \geq 0.732 \dots \dots (4)$

Comme $r^+ < r^- : \frac{r^+}{r^-} < 1 \dots \dots \dots (5)$

$$(4) + (5) \quad 0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \dots \dots \dots (6)$$



Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl, CsBr, CsI, TlCl...

***La compacité :**

$$C = \frac{Vp}{Vm} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3}{a^3} = \frac{4}{3} \pi \frac{(r^-)^3}{a^3} (1 + x^3)$$

-Pour CsCl: $r^+ = r_{Cs^+} = 169 \text{ pm}$; $r^- = r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$ donc $x = 0,93$.

- $a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-) \rightarrow a = 404 \text{ pm}$.

La compacité $C_{CsCl} = 0.68$ ou 68% .

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot Vm} = \frac{M_{CsCl}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{Cs} = 132,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{CsCl} = 3.99 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Un ion Cl^- possède huit ions Cs^+ plus proches voisins et réciproquement : donc $Cl^-/Cs^+ = 8$ et $Cs^+/Cl^- = 8$. On note la coordination (8, 8).

IV.1.2 Structure de chlorure de sodium NaCl

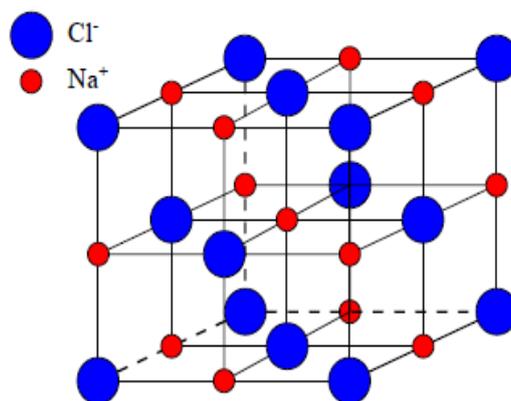


Figure IV-2:Maille élémentaire de NaCl.

Dans cette structure (figure IV-1), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions

Na⁺ occupent les sites octaédriques du réseau c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl⁻ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl⁻ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2,

$$N_{Cl^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

- 12 cations Na⁺ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na⁺ au centre du cube, soit 4 cations Na⁺.

$$N_{Na^+} = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

***Condition d'existence de la structure type NaCl (Stabilité de la structure) :**

-Contact mixte :

$$2(r^+ + r^-) = a \dots (1)$$

-Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré.

c.-à-d. :

$$2r^- \leq a \sqrt{2} / 2 \dots (2)$$

$$(1)+(2) \quad 2r^- \leq 2(r^+ + r^-) \sqrt{2} / 2 \dots (3)$$

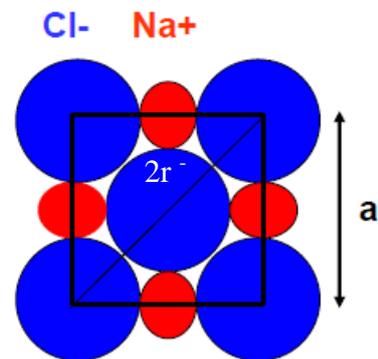
D'où :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.414 \dots (4)$$

Compte tenu de la relation (4) et de la condition d'existence de la structure CsCl

(0.732 ≤ $\frac{r^+}{r^-}$ < 1). La condition d'existence de la structure type NaCl est :

$$0.414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.732$$



***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3 \right]}{a^3} = \frac{4(4\pi r^+ r^-)^3 (1 + x^3)}{3a^3}$$

$r^+ = 97 \text{ pm}$, $r^- = 181 \text{ pm}$, $x = 0,52$

La compacité $C_{\text{NaCl}} = 0.68$ ou **68%**.

*Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{\text{NaCl}}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2.16 \text{ g/cm}^3$$

* Coordination ou Indice de coordination :

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- : coordination 6-6.

IV.1.3 Structure de la blende ZnS

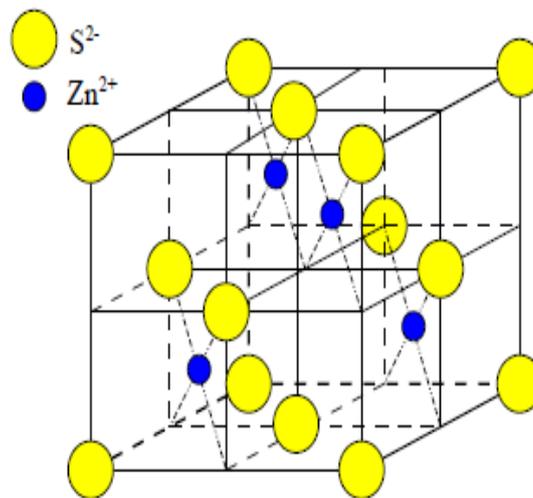


Figure IV-3 : Maille élémentaire de ZnS blende.

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure IV-3) les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c'est à dire les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches, en quinconce.

***La multiplicité :**

-La maille élémentaire comporte 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$,

$$N_{S^{2-}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour

$$N_{Zn^{2+}} = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc $N = 4$.

***Condition d'existence de la structure type ZnS (Stabilité de la structure) :**

Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$.

$$\text{Donc : } r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \dots\dots(1)$$

$$\text{D'où : } a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \dots\dots(2)$$

D'autre part, pour que les anions n'empiètent pas les uns sur les autres sur la diagonale d'une face, il faut

$$4r^- \leq a\sqrt{2} \dots\dots(3)$$

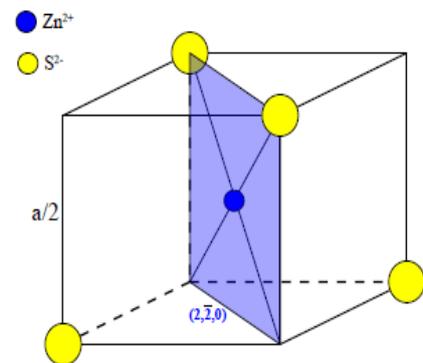
$$(2)+(3) \quad 4r^- \leq \frac{(r^+ + r^-)4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \dots\dots(4)$$

D'où :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{2}} \quad \text{ou encore} \quad \frac{r^+}{r^-} \geq 0.225 \dots\dots(5)$$

Compte tenu de la relation (5) et la condition d'existence de structure NaCl, la condition d'existence de la structure de type ZnS Blende est :

$$0.225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.414$$



***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+ + r^-)^3 \right]}{a^3} = \frac{(16\pi r^-)^3}{3a^3} (1 + x^3)$$

$r^+ = 184\text{pm}$, $r^- = 60\text{pm}$, $x = 0,225$.

La compacité $C_{ZnS} = 0.75$ ou 75% .

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{ZnS}}{Na \cdot a^3}$$

Les tables donnent :

-Masses molaires : $M_{Zn} = 65,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_S = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{ZnS} = 4,10 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordination ou Indice de coordination :**

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$. L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

IV.1.4 Structure de ZnS wurtzite

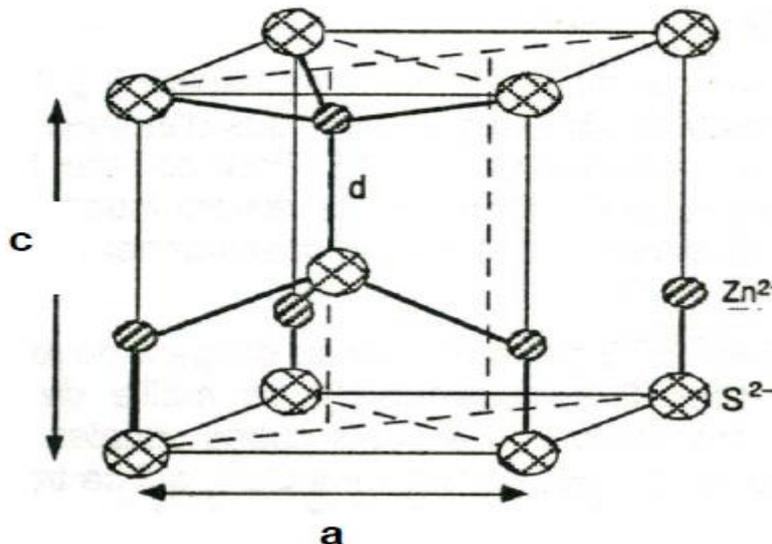


Figure IV-4: Maille élémentaire de ZnS wurtzite.

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordination 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

***La multiplicité :**

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-} , le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est donc: $N=2$.

*** Coordination ou Indice de coordination :**

La coordination des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} :coordination 4-4.

VI.2 STRUCTURES DU TYPE AB_2

Il existe bien sûr un grand nombre de composés ioniques où cations et anions ne portent pas le même nombre de charges. Appelons $+z_A$ la charge de cation, $-z_B$ la charge de l'anion. L'électroneutralité du sel formé doit toujours être assurée, de telle sorte qu'une condition nécessaire relie les coefficients stœchiométriques dans la formule du sel, A_mB_x : $m.z_A = x.z_B$. Pour la stœchiométrie AB_2 , on doit donc avoir $z_A = 2z_B$.

IV.2.1 Structure type fluorine CaF_2

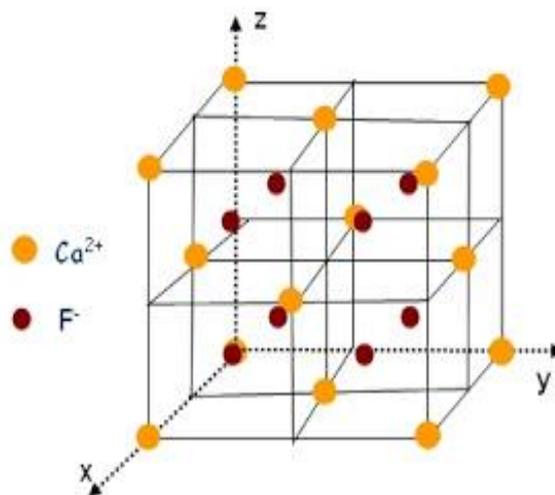


Figure IV-5 : Maille élémentaire de CaF_2 .

Cette structure appartient au réseau cubique à face centrée de cations Ca^{2+} . Les ions fluorures occupent l'ensemble des sites tétraédriques. Cependant cette description pose quelques problèmes puisque les ions calcium sont plutôt petits que les ions fluorures et donc physiquement les ions fluorures ne peuvent prétendre s'insérer dans les sites tétraédriques du réseau.

***La multiplicité :**

-La maille comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- .

$$N_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ions/maille.}$$

$$N_{\text{F}^-} = 8 \text{ ions/maille.}$$

-Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

***Condition d'existence de la structure type NaCl (Stabilité de la structure) :**

$$\text{-Contact mixte : } 2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3}/2$$

$$\text{-Contact anionique : } 2r^- \leq a/2 \text{ donc } 1 + x \geq \sqrt{3}$$

$$x \geq 0.732$$

-Pour la coordinence (8,4), la condition de stabilité : $0,732 \leq x \leq 1$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^+)^3 \right] + 8 \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^-)^3 \right]}{a^3}$$

$$r^+ = 0.112 \text{ nm}, r^- = 0.131 \text{ nm.}$$

La compacité $C_{\text{CaF}_2} = 0.62$ ou 62%.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot V_m} = \frac{4M_{\text{CaF}_2}}{Na \cdot a^3}$$

-Masses molaires : $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{F}} = 18.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\rho_{\text{CaF}_2} = 3.18 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Chaque anion F^- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les anions F^- : coordination 8-4.

IV.2.2 Structure type rutile TiO₂

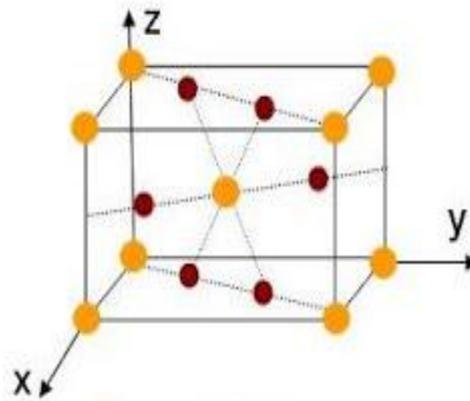


Figure IV-6 : Maille élémentaire de TiO₂.

Une des trois variétés du dioxyde de titane TiO₂ s'appelle « rutile ». On peut distinguer la variété de l'oxyde de titane appelée « anatase » et la « brookite ». La variété rutile est celle qui est stable dans les conditions de référence. La structure est de type ionique (ionicité avoisinant les 59% pour une différence d'électronégativité de 1.90).

La structure de la rutile cristallise dans une maille quadratique centrée avec les paramètres : $a=4.7 \text{ \AA}$ et $c=3.2 \text{ \AA}$

La stœchiométrie du composé oblige les ions Ti⁴⁺ occupent 50% des sites octaédriques d'un réseau hexagonal compact formé par les ions oxygène.

*La multiplicité :

-La maille comprend 2 cations Ti⁴⁺ et 4 anions O²⁻.

2 Ti: 1 à l'origine (aux sommets) + 1 au centre de la maille.

$$N_{\text{Ti}^{4+}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ ions/maille.}$$

4 O: 2 à l'intérieur de la maille + 2 sur les 2 bases.

$$N_{\text{O}^{2-}} = 4 \cdot \frac{1}{2} + 2 = 4 \text{ ions/maille.}$$

-Il y a donc 2 motifs ou groupements formulaires TiO₂ par maille.

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordinance du titane vaut 6. Ce dernier est situé dans un octaèdre déformé avec les distances des liaisons Ti-O légèrement différentes : $d_1=1.94 \text{ \AA}$ et $d_2=1.98 \text{ \AA}$.

O²⁻ est entouré de 3 cations Ti⁴⁺ situés dans le plan (110) de la maille. D'où: $[\text{Ti}^{4+}]=4+2=6$ et $[\text{O}^{2-}]=3$.

CHAPITRE V : LES STRUCTURES COVALENTES

INTRODUCTION

Les structures covalentes sont des structures dans lesquelles les liaisons sont véritablement covalentes. En général, il s'agit de structures dont les atomes sont neutres et mettent en commun leur deux électrons pour former la liaison. Dans ce type de structure, la liaison est forte et dirigée puisque les angles entre ces liaisons sont connus. A titre d'exemple l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène $E_1(\text{H}_2)=458 \text{ j.mol}$.

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite ont déjà été abordés dans le premier chapitre (paragraphe I.5.4).

V.1 STRUCTURE DU DIAMANT

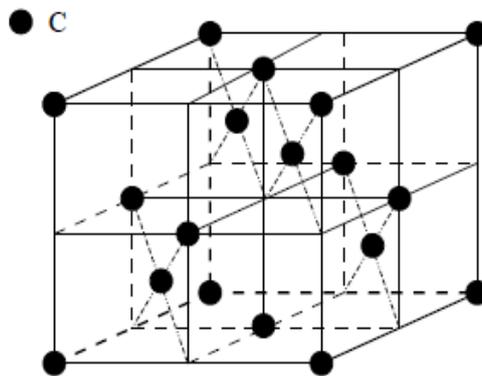


Figure V-1 : Structure du carbone diamant.

Le diamant est un matériau stable sous très hautes pressions (p supérieure à 10^4 bars à température ambiante). Il constitue la variété cubique du carbone. Sa structure est isotype de celle du germanium et du silicium.

***La multiplicité :**

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \cdot 1 = 8 \text{ atomes / maille}$$

-Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

-La distance entre deux atomes de carbone

$d_{c-c}=154\text{pm}$

-L'angle : $\hat{C}\hat{C}\hat{C}=109^\circ28'$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{154}{2} = 77 \text{ pm}$$

-Le paramètre de maille :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2d_{c-c} = 4r$$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$$

*La compacité :

$$C = \frac{Vp}{Vm} = \frac{8 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$$

-La compacité $C=0.34$ ou 34%, le diamant est un matériau très peu dense.

*Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \cdot M}{Na \cdot Vm} = \frac{8M}{Na \cdot a^3} = 3.55 \text{ g/cm}^3$$

* Coordination ou Indice de coordination :

La coordination C/C : 4. Chaque carbone forme des liaisons covalente avec ses 4 plus proches voisins (atomes formant le site tétraédrique dans lequel est inséré l'atome de carbone, cf. Fig. V-1). On dit que l'atome de carbone est tétravalent dans le diamant.

V.2 STRUCTURE DU GRAPHITE

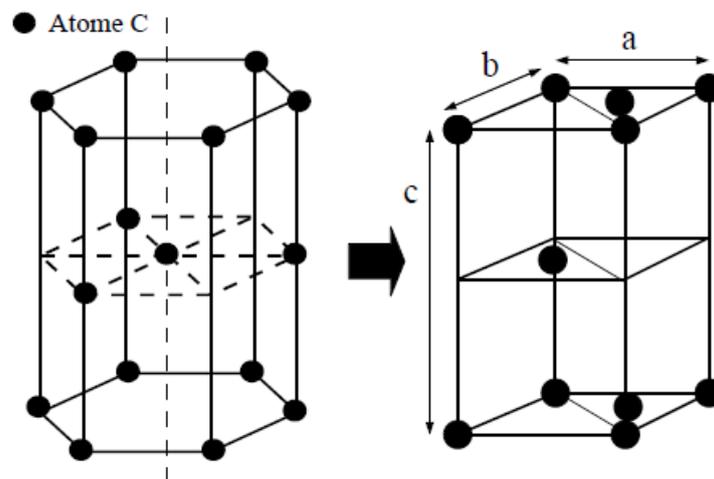


Figure V-2 : La maille élémentaire du graphite.

IL s'agit de la variété hexagonale du carbone (Fig. V-2). Son domaine de stabilité est particulièrement étendu puisque son diagramme présente un point triple [sol ↔ liq ↔ vap] aux environs de 3800 °C et 130 Kbar. Dans ce cas le carbone est formé de plans de feuillets hexagonaux et ces plans s'empilent les uns sur les autres, suivant l'axe Oz, pour former une symétrie hexagonale.

***La multiplicité :**

-12 atomes aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/6 ; 3 aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/3 et 1 au centre.

$$N = 12 \cdot \frac{1}{6} + 3 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 4 \text{ atomes/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 atomes de carbone.

-La distance entre deux atomes de carbone

$$d_{c-c} = 142 \text{ pm}$$

-Le rayon de carbone est :

$$r = \frac{d_{c-c}}{2} = \frac{142}{2} = 71 \text{ pm}$$

- $d = \frac{2}{3}h$ avec h hauteur du triangle équilatéral correspondant à une demi-base.

$$-h = a \frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$a = \sqrt{3d} = 246 \text{ pm}$$

-La distance entre deux plans successifs est 335 pm

-Le volume de la maille

$$V = (a \wedge b) \cdot c = a^2 c \sin 60 = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

***La compacité :**

$$C = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)}{v_m} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16}$$

-La compacité C=0.17 ou 17%, le graphite est très peu compact.

***Masse volumique :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_a \cdot V_m} = \frac{4M}{N_a \cdot a^3} = 2.28 \text{ g/cm}^3$$

*** Coordinence ou Indice de coordination :**

La coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3atomes situés dans un même plan (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons C--C est de 120° .