

Chapitre 2 : La structure atomique du cristal

2.1 Introduction

La plupart des cristaux naturels sont limités par des faces planes. Pour une espèce donnée, on a observé que ces faces pouvaient présenter un développement inégal, mais par contre, que les angles entre ces faces étaient constants et totalement indépendants de leurs dimensions.,Fig. 2_1 C'est ce qu'exprime la première loi de la cristallographie (loi de Romé de l'Isle 1783) :

Les angles dièdres que forment entre elles les différentes faces d'un cristal sont constants pour une même espèce cristalline.

Ces angles sont liés à la structure cristalline du cristal.

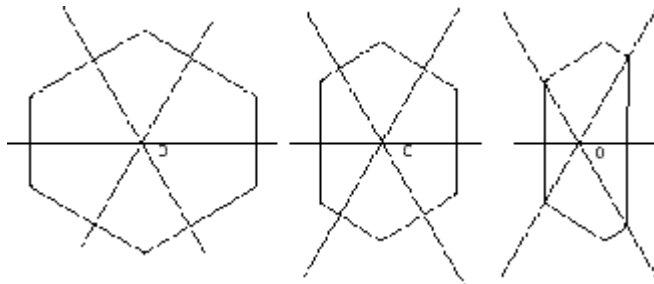


Figure 2.1 - Cristaux à première vue irréguliers, arrangés pour mettre en évidence le parallélisme de leurs faces et la symétrie d'ordre 6.

La première approche de la cristallographie est de se limiter au cristal idéal, c'est-à-dire homogène et parfaitement ordonné dans un domaine ayant des dimensions supérieures aux distances interatomiques de plusieurs ordres de grandeur.

2.2 Caractéristiques macroscopiques du cristal

Le cristal est un solide **anisotrope** et **homogène** selon les trois directions de l'espace.

2.2.1 Anisotropie

Un cristal possède des propriétés physiques qui dépendent de la direction d'observation : ce phénomène caractérise l'anisotropie cristalline.

Exemples :

- **la vitesse de croissance** : elle varie d'une face à l'autre. Cette anisotropie de croissance est responsable de l'inégalité de développement des faces cristallines (leur orientation reste rigoureusement constante). Si les cristaux étaient isotropes, ils se développeraient sous forme de sphères et ne seraient pas polyédriques
- **le clivage** : c'est la propriété qu'ont certains cristaux de se fendre facilement suivant des plans privilégiés qui sont toujours parallèles à des plans cristallins. Le sel gemme (NaCl) se clive suivant trois plans orthogonaux, quant au mica, il se clive suivant des plans parallèles aux feuillets. On verra, Chap 5.5, que ces plans de clivage sont parallèles à des plans réticulaires de grand espacement.
- **la dureté** d'une face cristalline est d'autant plus élevée que cette face est parallèle à des plans de faible espacement. Rappelons que la dureté du diamant est la plus élevée qu'on connaisse, elle est maximale sur les faces de l'octaèdre, en s'écartant de quelques degrés (2 à 3) de cette orientation cristalline, la dureté diminue considérablement.

- **les macles** : un cristal maclé est la réunion de deux cristaux associés autour d'un plan commun particulier - dit plan de macle - de façon à être symétriques par rapport à ce plan. Les macles sont fréquentes dans les cristaux naturels.
- **la diffraction** : les cristaux diffractent les rayonnements sélectivement dans des directions particulières. Les familles de plans diffractant ont des orientations discrètes les unes par rapport aux autres.

La croissance cristalline, le clivage, la dureté, le maclage, la diffraction sont des exemples de propriétés vectorielles discontinues :

- vectorielles parce qu'elles dépendent de la direction d'observation
- discontinues parce qu'elles existent ou n'existent pas - ou présentent des maxima et des minima (pratiquement nuls) - suivant certaines directions.

Un cristal peut présenter aussi des propriétés vectorielles continues c'est-à-dire sensibles à la direction d'observation mais variant de façon continue pour un léger changement de direction (attention ce n'est pas une caractéristique obligatoire du milieu cristallin).

Exemple : la conductivité électrique, thermique, le magnétisme

La densité, la composition chimique sont des propriétés scalaires qui ne font pas intervenir la notion de direction.

Remarque : La diffraction désigne un cas particulier de diffusion se produisant dans quelques directions privilégiées : c'est la conséquence de l'anisotropie vectorielle discontinue du milieu cristallin.

Elle est la meilleure technique pour caractériser la cristallinité d'un matériau : la diffusion des rayonnements par un matériau **non-cristallin** est **continue** (halo de diffusion), elle est **discontinue** (tâches ou anneaux de diffraction), si le matériau est **cristallin**.

2.2.2 Homogénéité

Considérons un point quelconque A d'un milieu homogène, les points **analogues** de A sont des points autour desquels propriétés et environnement atomique sont strictement identiques à ceux de A

Afin d'adapter la notion d'homogénéité à l'échelle microscopique, on fait l'hypothèse suivante (1) :

Il existe dans le milieu cristallin une infinité discrète de points analogues, illimitée dans les trois directions de l'espace.

On suppose donc que le point A est séparé des autres points analogues par des distances très petites mais finies, ce qui est en accord avec la structure atomique de la matière.

Remarque : dans le cas des fluides et des solides amorphes, la distribution atomique autour de deux sites atomiques quelconques est identique mais en moyenne seulement.

On va montrer maintenant qu'un tel ensemble de points analogues forme un réseau triplement périodique.

Soit en effet dans une direction quelconque à partir d'un point P_0 , un point P_1 analogue de P_0 tel qu'il n'y ait pas d'autre point analogue sur le segment P_0P_1 . Soit $\vec{a} = \overline{P_0P_1}$

Le point P_2 tel que $\overrightarrow{P_1 P_2} = \vec{a}$ fait partie de l'ensemble puisque P_1 est analogue à P_0 ; la droite $P_0 P_1$ porte ainsi un nombre infini de points tels que $\overrightarrow{P_{n-1} P_{n+1}} = \vec{a}$ analogues à P_0 , équidistants de a . En vertu de l'hypothèse de départ, il n'y a pas d'autres points analogues à P_0 sur cette droite.

En vertu de l'hypothèse (1), il existe un point R_1 analogue à P_0 situé en dehors de la droite $P_0 P_1$. Dans le plan déterminé par ce point et la droite $P_0 P_1$, déplaçons la droite $P_0 P_1$ parallèlement à elle-même jusqu'à ce qu'elle rencontre le point R_1 . Les points analogues ayant les mêmes propriétés, la droite support du vecteur $\vec{b} = \overrightarrow{P_0 R_1}$ porte un nombre infini de points analogues à P_0 , équidistants de $\|\vec{b}\|$. A partir de chacun de ces points il passe une rangée parallèle à $P_0 P_1$: on a donc dans le plan un réseau bidimensionnel de points analogues à P_0 , et il n'y en a pas d'autres dans ce plan.

On peut déplacer le plan $P_0 P_1 R_1$ parallèlement à lui-même jusqu'à ce qu'il rencontre un point S_1 analogue à P_0 : soit $\vec{c} = \overrightarrow{P_0 S_1}$. On peut construire sur $P_0 S_1$ une rangée de points analogues S_1, S_2, \dots et, à partir de chacun de ces points un réseau bidimensionnel parallèle à $P_0 P_1 R_1$.

L'ensemble des points analogues à P_0 forme un réseau triplement périodique ; il est généré en appliquant à l'un quelconque d'entre eux l'ensemble des translations :

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \text{ où } u, v, w \in \mathbb{Z}$$

\mathbb{Z} est l'ensemble des entiers relatifs

Les points analogues sont aussi appelés **noeuds** du réseau. Les propriétés du milieu cristallin sont triplement périodiques, de périodes $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

2.3 Symétrie

On a vu que les propriétés du cristal varient avec la direction. De plus, on retrouve exactement les mêmes propriétés dans un certain nombre de directions, dites équivalentes : on dit que le cristal possède des propriétés de symétrie.

D'une manière générale, on dit qu'un objet ou phénomène possède de la symétrie, s'il existe une ou plusieurs opérations (de symétrie) qui le laisse(nt) invariant. On vient de voir qu'un cristal reste invariant par translation : la translation est une opération de symétrie pour le cristal.

Un cristal naturel a souvent l'aspect extérieur d'un polyèdre, c'est-à-dire d'un solide limité par des polygones plans. Les faces qui présentent les mêmes propriétés, se déduisent les unes des autres par des opérations de symétrie.

2.3.1 Quelques définitions

Une opération de symétrie est une opération qui transforme une figure " F " en une figure " F " indiscernable de " F ".

Les éléments en coïncidence sont dits **équivalents**. Les points, droites et plans restant immobiles dans ces opérations sont les éléments de symétrie, ils se coupent en un point qui est le centre de masse, si le solide est fini.

- le centre de symétrie divise en deux les segments qui unissent les éléments équivalents : il coïncide avec le centre de masse. Tous les solides possèdent un centre de masse, mais tous les cristaux n'ont pas un centre de symétrie.
- un cristal possède un axe d'ordre n s'il existe une droite telle qu'une rotation de $2\pi/n$ autour de cet axe amène le cristal en coïncidence avec lui-même.
- un plan de symétrie (ou miroir) divise le cristal en deux parties égales.

Les opérations de symétrie observables dans les cristaux peuvent être directes ou inverses.

- une opération de symétrie directe d'ordre n s'effectue par rotation d'un angle égal à $2\pi/n$ autour d'une droite appelée axe de rotation.
- une opération de symétrie inverse se compose d'une rotation d'ordre n , suivie d'une inversion par rapport à un point situé sur l'axe de rotation. Cet axe est l'axe inverse de symétrie, l'opération est notée : \bar{n} .

Ces opérations de symétrie sont isométriques : elles conservent les longueurs.

2.3.2 Limitation de l'ordre des opérations de symétrie

Pour les figures finies, l'ordre n des axes de rotation n'a pas de restriction, par contre pour les cristaux, les opérations de symétrie ; directes et inverse sont d'ordre :

$$1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 6 \ \text{et} \ \bar{1} \ \bar{2} \ \bar{3} \ \bar{4} \ \bar{6}$$

ce sont les seules possibles, les autres ne sont pas compatibles avec la triple périodicité.

Pour établir cette importante propriété des cristaux, on admettra que la symétrie d'un cristal ne peut être supérieure à celle de son réseau .

Considérons un réseau comportant une opération de symétrie directe d'ordre n . Le plan de la figure est le plan normal à l'axe A_n : l'axe de symétrie passe par le nœud A Fig. 2.2. On verra plus loin qu'un axe de symétrie est obligatoirement perpendiculaire à un plan réticulaire (plan passant par 3 nœuds du réseau et donc contenant une infinité de nœuds).

Soient A la trace de A_n et B le nœud le plus proche de A. Par B passe un axe de rotation de même ordre que A_n .

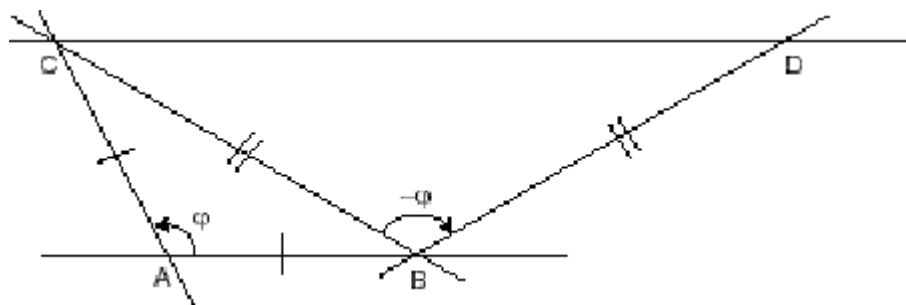


Figure 2.2 - Nœuds dans un plan normal à l'axe A_n passant par A.

$\overrightarrow{AB} = \vec{t}$ est, par hypothèse, la translation de réseau la plus courte dans la direction AB.

Le nœud C se déduit de B par la rotation de centre A et d'angle $\varphi = 2\pi/n$, Le nœud D se déduit de C par la rotation de centre B et d'angle $-\varphi$. Par construction CD est parallèle à AB.

Puisque ces segments sont parallèles, il en résulte que la distance entre les nœuds C et D est un multiple du module du vecteur AB

$$\overrightarrow{CD} = \overrightarrow{AB} = k \vec{t}$$

Le scalaire k est un **entier relatif** puisque \vec{t} est la translation de réseau la plus courte dans cette direction

Par ailleurs $CB = 2 t \sin \varphi/2$ et $CD = 2 CB \sin \varphi /2$

soit : $CD = 4 t \sin^2 \varphi/2 = k t$ avec

$$\sin^2 \varphi/2 = k / 4 \text{ ou encore } \cos \varphi = 1 - k/2$$

Ce qui donne :

k	cos φ	φ	2 p / n	An
0	1	360	2 p / 1	A 1 = E
1	1/2	60	2 p / 6	A 6
2	0	90	2 p / 4	A 4
3	-1/2	120	2 p / 3	A 3
4	-1	180	2 p / 2	A 2

On remarque que **l'axe 5 est interdit** : il est impossible de paver un plan avec seulement des tuiles pentagonales.

Un réseau est toujours centrosymétrique : on peut en effet faire correspondre à tout nœud u v w le nœud -u -v -w symétrique du premier par rapport à un centre placé sur un nœud. Cette propriété entraîne l'existence d'opérations de symétrie inverse de même ordre et ayant des éléments de symétrie dans la même direction car : $\bar{p} = p \cdot \bar{1}$

Un réseau ne peut donc avoir que des axes d'ordre :

$$1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 6 \ \text{et} \ \bar{1} \ \bar{2} \ \bar{3} \ \bar{4} \ \bar{6}$$

et un cristal aussi.

Remarque : l'opération de symétrie $\bar{2}$, notée "m" est une réflexion ou roto-inversion ; l'élément de symétrie est un miroir ou plan de symétrie. Le symbole $\bar{1}$ représente une opération de symétrie d'inversion par rapport à un point appelé centre de symétrie. Le symbole 1 est l'opération unité.

2.4 Classification en sept systèmes cristallins : Tableau 2.1

Compte-tenu de leur **symétrie**, les solides cristallins peuvent être classés dans sept systèmes cristallins seulement,

Ce sont les systèmes :

- Triclinique
- Monoclinique
- Orthorhombique
- Quadratique (Tetragonal en anglais)
- Trigonal

- Hexagonal
- Cubique ou Isométrique.

On associe à chaque système une maille obtenue en joignant un nœud origine à trois autres nœuds, ces quatre nœuds n'étant pas coplanaires.

Les trois vecteurs de la maille ainsi définie sont conventionnellement désignés par : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, leur module par $a b c$ et les angles qu'ils font entre eux par $\alpha \beta \gamma$

Le choix de la maille est lié à la présence d'éléments de symétrie. On choisit comme axe principal de la maille (axe c) l'élément de symétrie correspondant à l'opération d'ordre n le plus élevé ; les axes a et b correspondent aux translations perpendiculaires que génère toute opération de symétrie (à l'exception du centre de symétrie). Fig. 2.3

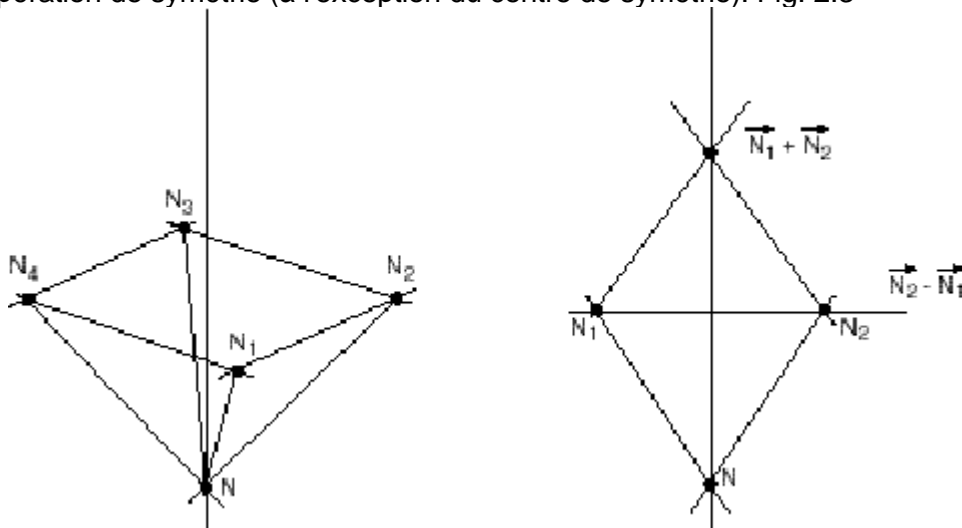


Figure 2.3 - Translations perpendiculaires générées par une opération d'ordre n et une opération miroir.

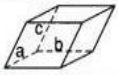

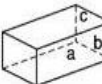


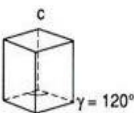
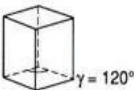

La présence d'opérations de symétrie caractéristiques, décelées dans ses formes extérieures ou son spectre de diffraction, permet la détermination du système cristallin du cristal

Exemples :

- la présence d'axes A_3 implique l'appartenance au système trigonal ou cubique,
- la présence d'axes A_4 suppose un réseau quadratique ou cubique.
- le fait qu'une maille possède trois angles droits ne signifie pas nécessairement que le cristal appartienne au système orthorhombique, il peut être en effet triclinique. Pour être orthorhombique, le cristal doit accepter au minimum trois axes binaires selon trois directions orthogonales.

On retiendra que la symétrie impose la métrique de la maille, à savoir : les paramètres $a b c$ et les angles. On présente ,Tableau 2.1, les sept systèmes cristallins et les sept bases de réseau qui leur sont associées : cette classification est suffisante pour la description de n'importe quel cristal.

Remarque :on peut attribuer au système trigonal deux représentations : un repère rhomboédrique ou un repère hexagonal.

Système	*Symétrie minimale	Maille	Orientation des axes	
triclinique	1 (ou $\bar{1}$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	n'est pas spécifiée	
monoclinique	Un 2 (ou $2 = m$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ > \beta > 90^\circ$	b parallèle à l'axe d'ordre 2	
orthorhombique	Trois 2 (ou $2\bar{2}$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c parallèles aux trois axes d'ordre 2	
quadratique	Un 4 (ou $\bar{4}$)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	c parallèle à l'axe d'ordre 4	
trigonal	Un 3 (ou $\bar{3}$)	1) maille rhomboédrique $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 2) maille hexagonale $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	a, b, c, également inclinés par rapport à l'axe d'ordre 3 c parallèle à l'axe d'ordre 3	 
hexagonal	Un 6 (ou $\bar{6}$)	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	c parallèle à l'axe d'ordre 6	
cubique (isométrique)	Quatre 3 (ou $\bar{3}$)	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c, doivent être parallèles aux axes 2 (ou 4). Les quatre axes 3 sont les 4 diagonales du cube	

* L'axe de rotation peut être un axe hélicoïdal

 $2 = m$ peut être un plan de réflexion avec glissement.

Tableau 2_1 : Les 7 systèmes cristallins

2.5 Introduction à la détermination des structures cristallines

Connaître la structure cristalline d'un cristal, c'est connaître l'agencement des atomes ou des ions dans ce cristal. Il faut avoir déterminé :

- 1 : le système cristallin, c'est - à - dire les paramètres a b c et les angles α β γ de la maille
- 2 : le réseau de Bravais, c'est - à - dire l'organisation des nœuds dans la maille.
- 3 : le groupe d'espace, il concerne les opérations de symétrie du cristal.
- 4 : le nombre et la position des atomes dans la maille.

Pour le moment, seul le point 1 a été introduit, les points 2 et 3 seront traités dans les chapitres suivants. Quant à la détermination de la position des atomes dans la maille, elle résulte du traitement des données de la diffraction, l'exposé des méthodes de détermination structurale sort du cadre de ce cours.

2.5.1 Exemple de structure cristalline (simple)

Considérons pour fixer les idées, un corps fictif dont on aurait déterminé la structure :

- système cristallin : orthorhombique (a b c connus),
- réseau de Bravais : primitif (P : un seul nœud par maille),
- opérations de symétrie : un miroir de normale a, un autre miroir de normale b et un troisième miroir de normale c. (groupe P m m m),
- nombre d'atomes dans la maille : 6.

○ position des atomes de l'unité asymétrique du motif en coordonnées fractionnaires x, y, z (fraction de a b c), (voir 3.6.1) :

	x	y	z
atome " O " :	0	0	0,382
atome " □ " :	0,252	0,332	0

Ces informations sont suffisantes pour décrire quantitativement cette structure : elle est projetée sur le plan (ab) de la maille, Fig. 2.4 : les miroirs sont placés selon les indications fournies, l'origine de la maille est au point d'intersection des 3 miroirs.

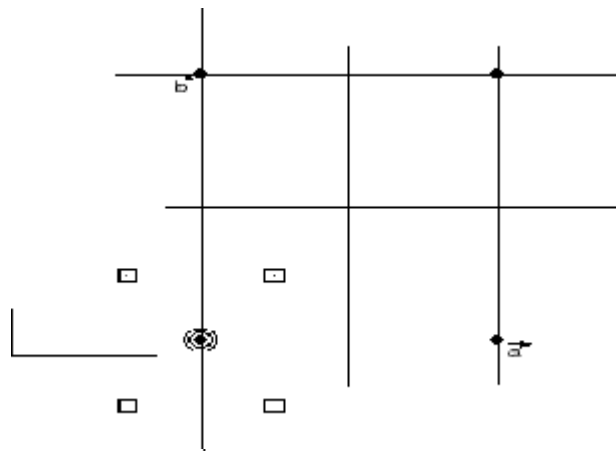


Figure 2.4 Position des miroirs dans la maille

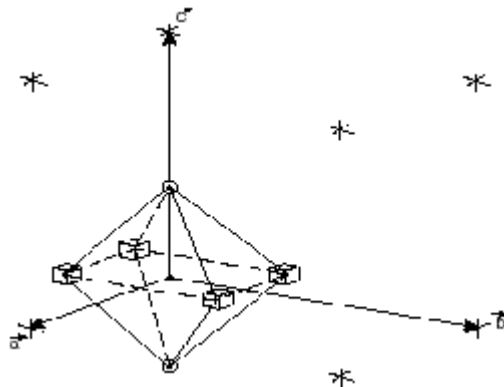
L'action des opérations de symétrie (miroirs) sur l'unité asymétrique compose le motif. Le miroir de normale c génère une autre position pour l'atome "O" :

$$0 \ 0 \ 0,382 \implies 0 \ 0 \ -0,382$$

Les miroirs de normale a et b sont sans action sur les atomes " O " puisque ceux-ci se trouvent à leur intersection, par contre ils génèrent 3 positions supplémentaires pour les atomes " □ " qui sont :

$$0,252 \ 0,332 \ 0 \implies -0,252 \ 0,332 \ 0 ; -0,252 \ -0,332 \ 0 ; 0,252 \ -0,332 \ 0$$

Le motif formé par ces 6 atomes est centré sur l'origine de la maille. Fig. 2.5. On verra ultérieurement que la présence de ces 3 miroirs entraîne l'existence d'un centre à leur intersection.



Les **nœuds** du réseau sont générés par les translations :

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \text{ où } u, v, w \in \mathbb{Z}$$

La figure 2.6 reproduit la projection du réseau sur le plan a, b.

Quand on connaît l'agencement du motif, on connaît celui du cristal grâce à la répétition périodique du motif dans les trois directions de l'espace par les translations de réseau. Fig. 2.7.

On obtient ainsi la projection de la structure sur le plan (a, b) les atomes " O " ont pour cote $+z = 0,382$ les atomes " □ " étant dans le plan de projection sont à la cote $z = 0$.

2.5.2 Conclusion

Le motif est donc l'objet répété par l'ensemble des translations \vec{r}_{uvw} ; à chaque nœud du réseau est associé un motif.

Dans les structures simples, le motif se compose d'un seul atome (les métaux Fe, Ni, Cu, Ag, ...) d'où la confusion fréquente entre "nœuds" et "atomes". Généralement, le motif est constitué d'un ou plusieurs atomes liés chimiquement ou non (structure minérales, métaux ...) ou d'une ou plusieurs molécules (structures moléculaires de la chimie organique). Dans certaines substances naturelles le nombre d'atomes du motif peut atteindre plusieurs milliers.

Il faut distinguer clairement les termes suivants :

- **1 - réseau** : c'est l'ensemble des vecteurs de translation, c'est donc une abstraction mathématique ;
- **2 - motif** : c'est un objet physique : il est composé d'un atome ou d'un groupe d'atomes
- **3 - structure cristalline** : c'est l'arrangement triplement périodique des atomes constituant le cristal

On retiendra que **la matière cristallisée présente des caractères de symétrie dans sa structure et ses propriétés.**

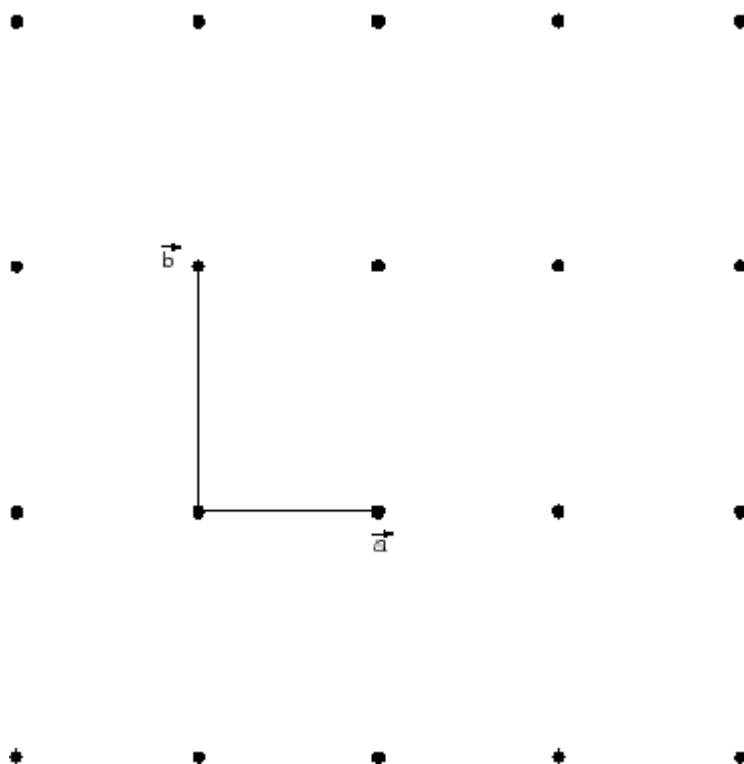


Figure 2.6 - Réseau ponctuel

Note : Décalquer ce réseau et superposer le calque sur la Fig. 2.7

(tenir compte des inexactitudes du dessin)



Figure 2.7 - Répétition du motif par les translations \vec{r}_{uvw}