# Chapitre 3 : Maille primitive Maille multiple

## 3.1 Introduction

En associant trois vecteurs non coplanaires $\left(\vec{a}\,\vec{b}\,\vec{c}\right)$ avec un triplet quelconque de nombres entiers relatifs (u, v, w), on constitue un réseau triplement périodique :

$$\vec{r} = u\,\vec{a} + v\,\vec{b} + v\,\vec{c} = \left(\vec{a}\,\vec{b}\,\vec{c}\right)\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

L'origine choisie pour la description du réseau est arbitraire, tous les nombres entiers sont équivalents modulo 1.

Les trois vecteurs $\left(\vec{a}\,\vec{b}\,\vec{c}\right)$ sont les vecteurs de la base associée à la maille, le volume : $V = \vec{a}\,.(\vec{b} \wedge \vec{c})$ constitue une maille du réseau et chaque point $\vec{r}$ un nœud,

*Remarque : l'écriture des vecteurs de base $\vec{a}\ \vec{b}\ \vec{c}$ en matrice ligne est conforme aux conventions des TABLES INTERNATIONALES de CRISTALLOGRAPHIE.*

- o vecteurs de base : matrice "ligne " (1,3)
- o coordonnées: matrice "colonne" (3,1)

## 3.2 Maille primitive

Quand la description du réseau ne fait intervenir que des $u\ v\ w \in \mathbb{Z}$, la maille ne contient qu'un seul nœud : on dit alors que le réseau est **primitif**. Son symbole est “**P**”.

D’après le théorème de Dirichlet (1848) :

**Dans un espace de dimension égale ou inférieure à 3, toute maille construite sur les trois plus petites translations non coplanaires est primitive.**

On a vu, Chapitre 2, que les solides cristallins pouvaient être classés dans sept systèmes cristallins, et qu'à chacun de ces systèmes correspondait une base de réseau particulière caractérisée par : les trois vecteurs $\left(\vec{a}\ \vec{b}\ \vec{c}\right)$ et les trois angles $a\ b\ g$ .

Tous les réseaux peuvent être ramenés à une description primitive rapportée à une de ces sept bases de réseau (voir Tableau 2.1)

### *3.2.1 Tenseur métrique associé à la maille (a,b,c)*

Considérons deux vecteurs-position $\vec{r}_1$ *et* $\vec{r}_2$ joignant l'origine à deux nœuds quelconques "1 " et "2" :

$$\vec{r}_1 = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix} \qquad \vec{r}_2 = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix}$$

Leur produit scalaire $(\vec{r}_1 \,|\, \vec{r}_2)$ s'écrit :

$$(\vec{r}_1 \,|\, \vec{r}_2) = (u_1, v_1, w_1)\,(G) \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad (G) = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$$

$(\vec{r}\,| = (u, v, w) \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$ est la représentation transposée de $|\,\vec{r}\,) = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$

$(G)$ est le tenseur métrique associé à la maille (a,b,c) :

$$(G) = \begin{pmatrix} (\vec{a}\,|\vec{a}) & (\vec{a}\,|\vec{b}) & (\vec{a}\,|\vec{c}) \\ (\vec{b}\,|\vec{a}) & (\vec{b}\,|\vec{b}) & (\vec{b}\,|\vec{c}) \\ (\vec{c}\,|\vec{a}) & (\vec{c}\,|\vec{b}) & (\vec{c}\,|\vec{c}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab\cos g & ac\cos b \\ ba\cos g & b^2 & bc\cos a \\ ca\cos b & cb\cos a & c^2 \end{pmatrix}$$

Le tenseur métrique $(G)$, appelé aussi matrice métrique, est symétrique. Il est égal $a^2$ fois la matrice unité pour une maille cubique de paramètre a. C'est pour cela que le tenseur métrique est superflu lorsqu'on n'a besoin que du système cubique. Par contre, on pourra se convaincre de son utilité pour tout calcul rapporté à une base de réseau non-orthogonale.

A chaque système cristallin est associé un tenseur métrique : son allure permet de reconnaître le système auquel il est associé.

système **triclinique** : (6) $\begin{pmatrix} a^2 & ab\cos g & ac\cos b \\ ab\cos g & b^2 & bc\cos a \\ ac\cos b & cb\cos a & c^2 \end{pmatrix}$

système **monoclinique** (4) : $\begin{pmatrix} a^2 & 0 & ac\cos b \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac\cos b & 0 & c^2 \end{pmatrix}$

système **trigonal** (2):

$$\begin{pmatrix} a^2 & a^2\cos a & a^2\cos a \\ a^2\cos a & a^2 & a^2\cos a \\ ac\cos a & a^2\cos a & a^2 \end{pmatrix}$$

(maille rhomboédrique)

système **hexagonal** (2):

$$\begin{pmatrix} a^2 & -1/2\, a^2 & 0 \\ -1/2\, a^2 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

système **orthorhombique** : (3)

$$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

système **quadratique** (2) :

$$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

système **cubique** : (1)

$$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$$

Le nombre de données nécessaires pour décrire la maille est indiqué entre parenthèses.

### *3.2.2 Changement de base de réseau*

Pour diverses raisons : symétrie, transformation structurale, simplification de la représentation ou des calculs, etc ..., la description primitive, ou la description initiale, ne sont pas les plus appropriées. On est alors amené à choisir une autre base.

Le passage d'une base $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ à une base $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ est décrit par la transformation linéaire :

$$(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}') = (\vec{a},\vec{b},\vec{c})\begin{pmatrix} u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ w_1 & w_2 & w_3 \end{pmatrix} = (\vec{a},\vec{b},\vec{c})(P)$$

Cette transformation implique un changement d'orientation ou de longueur, ou les deux à la fois, des vecteurs de base $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$

Si les vecteurs $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ sont associés à une maille primitive, $(P)$ ne comporte que des entiers et le déterminant de $(P)$ est entier.( en notation abrégée :det$(P)$ )

Considérons un vecteur $\vec{r}$ du réseau ayant pour coordonnées $u\ v\ w$ dans la base $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ et $u'\,v'\,w'$ dans la base transformée $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$. Ecrivons que ce vecteur $\vec{r}$ est invariant au cours d'un changement de base :

$$\vec{r}=(\vec{a},\vec{b},\vec{c})\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}=(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')\begin{pmatrix}u'\\v'\\w'\end{pmatrix}=(\vec{a},\vec{b},\vec{c})\,(P)\begin{pmatrix}u'\\v'\\w'\end{pmatrix}$$

Les coordonnées $u'\,v'\,w'$ du vecteur $\vec{r}\,'$ dans $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ sont transformées des coordonnées $u\ v\ w$ du vecteur $\vec{r}$ dans $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ par :

$$\begin{pmatrix}u'\\v'\\w'\end{pmatrix}=(P)^{-1}\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}\qquad (u',v',w')=(u,v,w)\,(P^{-1})^{t}$$

### 3.3 Maille multiple

Une maille $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ contenant **plusieurs nœuds** est **multiple**. Soit $(P)$ la matrice de passage de la base $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ à la base $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ Le volume $V'$ de la maille $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ est égal à la valeur absolue du produit mixte $(\vec{a}',\vec{b}',\vec{c}')$ :

$$\begin{aligned}\vec{b}'\wedge\vec{c}'&=(u_2\,\vec{a}+v_2\vec{b}+w_2\,\vec{c})\wedge(u_3\,\vec{a}+v_3\vec{b}+w_3\,\vec{c})\\&=\{(u_2v_3-v_2u_3)\,(\vec{a}\wedge\vec{b})+(v_2w_3-w_2v_3)\,(\vec{b}\wedge\vec{c})+(u_2w_3-w_2u_3)\,(\vec{a}\wedge\vec{c})\ \}\end{aligned}$$

$$V'=(\vec{a}'|\vec{b}'\wedge\vec{c}')=(u_1\,\vec{a}+v_1\vec{b}+w_1\,\vec{c}\,|\{........\})$$

Sachant que $(\vec{a}\,|\,\vec{a}\wedge\vec{b})=0$ et que $(\vec{a}\,|\,\vec{a}\wedge\vec{c})=0$, il reste :

$$V'=u_1\,(v_2\ w_3-w_2\ v_3)\,(\vec{a}\,|\vec{b}\wedge\vec{c})+v_1(u_2\ w_3-w_2\ u_3)\,(\vec{b}\,|\,\vec{a}\wedge\vec{c})+w_1(u_2v_3-v_2u_3)\,(\vec{c}\,|\,\vec{a}\wedge\vec{b})$$

Par ailleurs $(\vec{a}\,|\vec{b}\wedge\vec{c})=(\vec{b}\,|\,\vec{c}\wedge\vec{a})=(\vec{c}\,|\,\vec{a}\wedge\vec{b})$ est égal au volume de la maille (a b c).

$$V'=[u_1\,(v_2w_3-w_2v_3)-v_1\,(u_2w_3-w_2u_3)+w_1\,(u_2v_3-v_2u_3)](\vec{a}.(\vec{b}\wedge\vec{c})$$

$$V'=\left|\det(P)\right|V$$

Noter que $\det(P) < 0$ correspond à un changement du sens de l'espace d'une maille à l'autre.

En conclusion, le nombre de nœuds dans la maille $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ est égal au nombre de nœuds dans la maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ multiplié par la valeur absolue de det$(P)$. Nous allons envisager les deux cas suivants :

- o la maille de départ $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est primitive : elle contient un seul nœud ; le nombre de nœuds contenu dans la maille multiple $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ est alors simplement égal à la valeur absolue de det $(P)$.

- o la maille multiple $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ est transformée d'une maille simple $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ par la matrice $(P)$ : det$(P)$ est un **entier** relatif différent de +1 ou de -1, $\det(P^{-1})$ est un nombre rationnel inférieur à 1.; certains termes de $(P^{-1})$ sont eux-mêmes des nombres rationnels inférieurs à 1.

  Comme $(u', v', w') = (u, v, w)\,(P^{-1})^t$, les indices u' v' w' de certains nœuds dans la maille multiple $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ seront des **nombres rationnels**.

*Rappel : un nombre rationnel peut s'écrire sous la forme d'un rapport p/q où p et q sont des entiers (l'écriture n'est pas unique). L'ensemble des rationnels est désigné par* $\mathbb{Q}$

### 3.3.1 Un exemple de maille multiple

Les réseaux trigonaux sont aussi invariants dans une rotation de 2 π/3 autour de la direction [1 1 1]. Leur description est simplifiée quand ils sont rapportés à des axes hexagonaux.

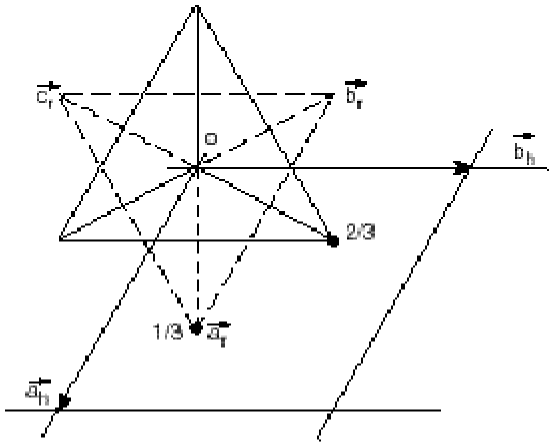


Figure 3.1
- Maille rhomboédrique projetée sur le plan perpendiculaire à [ 1 1 1 ]

La matrice de transformation usuelle est :

$$(P) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix} \quad avec \quad (\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H) = (\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R)\,(P) \qquad \det(P) = 3$$

Dans la description hexagonale, Fig. 3.1, il y a trois nœuds par maille : le premier en 0 0 0, les deux autres en 2/3 1/3 1/3 et 1/3 2/3 2/3.

## 3.4 Les 14 réseaux de BRAVAIS. *Tableau 3.1*

Aux sept systèmes cristallins est associée une maille élémentaire simple. Les réseaux de Bravais sont une classification des réseaux obtenue en recherchant les mailles multiples compatibles avec la symétrie de la maille initiale simple.

On peut vérifier simplement que les nœuds des mailles multiples de Bravais occupent des positions demi - entières dans la maille.

Tous les réseaux (à l'exception du système triclinique) possèdent des miroirs passant par chaque nœud. Considérons une maille bâtie sur trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$

- o $\vec{a}$ : représente la translation la plus courte suivant la normale du miroir,
- o $\vec{b}$ et $\vec{c}$ : sont les translations les plus courtes dans le plan du miroir, et donc les vecteurs de base d'une maille bidimensionnelle simple.

Si la maille est multiple, il existe une translation de réseau

$$\vec{t} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad avec \quad x\ y\ z \in [0,1[$$

Soit $\vec{t}\,'$ le vecteur transformé de $\vec{t}$ par le miroir $\vec{t}$ ,Fig; 3.2

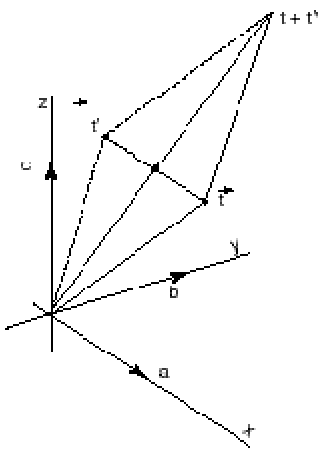


Figure 3.2 - Transformation d'un vecteur $\vec{t}$ en un vecteur $\vec{t}'$ par un miroir contenant les axes b et c de la maille

On en déduit :

- o (1) $\vec{t} - \vec{t}\,' = u\vec{a}$ avec u entier puisque $\vec{a}$ est la plus petite translation dans la direction Ox
- o (2) $\vec{t} + \vec{t}\,' = v\vec{b} + w\vec{c}$ avec v et w entiers puisque la maille construite sur $\vec{b}$ et $\vec{c}$ est simple par définition.

En faisant la somme des relations (1) et (2) ,on arrive à :

$2x\vec{a} + 2y\vec{b} + 2z\vec{c} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ soit $2x = u \quad 2y = v \quad 2z = w$

Les coordonnées x y z des nœuds sont nécessairement 0 ou 1/2. Les seules translations possibles sont donc :

$$\vec{t} = 1/2\ \vec{a} \quad \vec{t} = 1/2(\vec{a} + \vec{b}) \quad \vec{t} = 1/2(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$$
$$\vec{t} = 1/2\ \vec{b} \quad \vec{t} = 1/2(\vec{b} + \vec{c})$$
$$\vec{t} = 1/2\ \vec{c} \quad \vec{t} = 1/2(\vec{c} + \vec{a})$$

- o $\vec{t} = 0$ correspond à la maille de départ (simple)
- o $\vec{t} = 1/2\ \vec{a}$ ; $\vec{t} = 1/2\ \vec{b}$ ; $\vec{t} = 1/2\ \vec{c}$ sont des solutions contraires aux hypothèses de départ puisque la maille bâtie sur $\vec{b}$ et $\vec{c}$ est simple et que $\vec{a}$ représente la translation la plus courte.
- o $\vec{t} = 1/2(\vec{c} + \vec{a})$ (face B centrée) et $\vec{t} = 1/2(\vec{b} + \vec{c})$ (face A centrée)

sont des solutions identiques correspondant à un échange des axes a et b.

En recherchant systématiquement les solutions possibles, on dénombre 14 réseaux (ou classes) de BRAVAIS qui sont :

| Système cristallin | Type de maille |
|---|---|
| o 1 - Triclinique | P |
| o 2 – Monoclinique | P ; C |
| o 3 - Orthorhombique | P ; F ; I ; C ; [A, B] |
| o 4 - Quadratique | P ; I |
| o 5 – Trigonal | R |
| o 6 – Hexagonal | P |
| o 7 – Cubique | P ; I ; F |

P : maille simple ; F maille à faces centrées ; I corps centré ; A, B, C respectivement face A, B, C centrée ; R maille rhomboédrique.

On trouvera, Chapitre 9, un exemple de dénombrement des mailles de Bravais appliqué au système quadratique.

### *3.4.1 Conclusion*

Un réseau (ou une classe) de Bravais est caractérisée par :

- o la base de réseau (voir les systèmes cristallins)
- o le type de la maille (simple P, multiple A, B, C, F, I, R)

### *3.4.2 Translations non-entières des mailles multiples*

On trouvera, Tableau 3.1, la représentation des 14 réseaux de Bravais. On retiendra :

- o les mailles à "une face centrée "qui contiennent 2 nœuds :

  0,0,0 1/2, 1/2, 0 Symbole : C

  0,0,0 0 1/2, 1/2 Symbole : A

0,0,0 1/2, 0, 1/2 Symbole : B

- o les mailles " faces centrées " Symbole : F

4 nœuds situés en : 0,0,0 1/2, 1/2, 0 1/2, 0, 1/2 0 1/2, 1/2

- o les mailles " corps centré " Symbole : I

2 nœuds situés en : 0,0,0 1/2, 1/2, 1/2

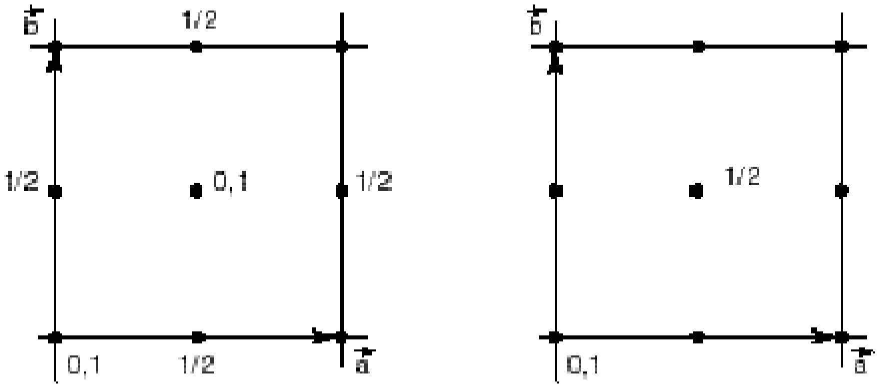


Figure 3.3 - Projection sur le plan (a, b) des mailles F. C. et C. C.

Le dénombrement des nœuds s'effectue en comptant chaque nœud se trouvant :

- o sur une face, pour 1/2 (il est partagé entre 2 mailles)
- o sur une arête, pour 1/4 (il est partagé entre 4 mailles)
- o sur un sommet, pour 1/8 (il est partagé entre 8 mailles)
- o à l'intérieur de la maille, pour 1.

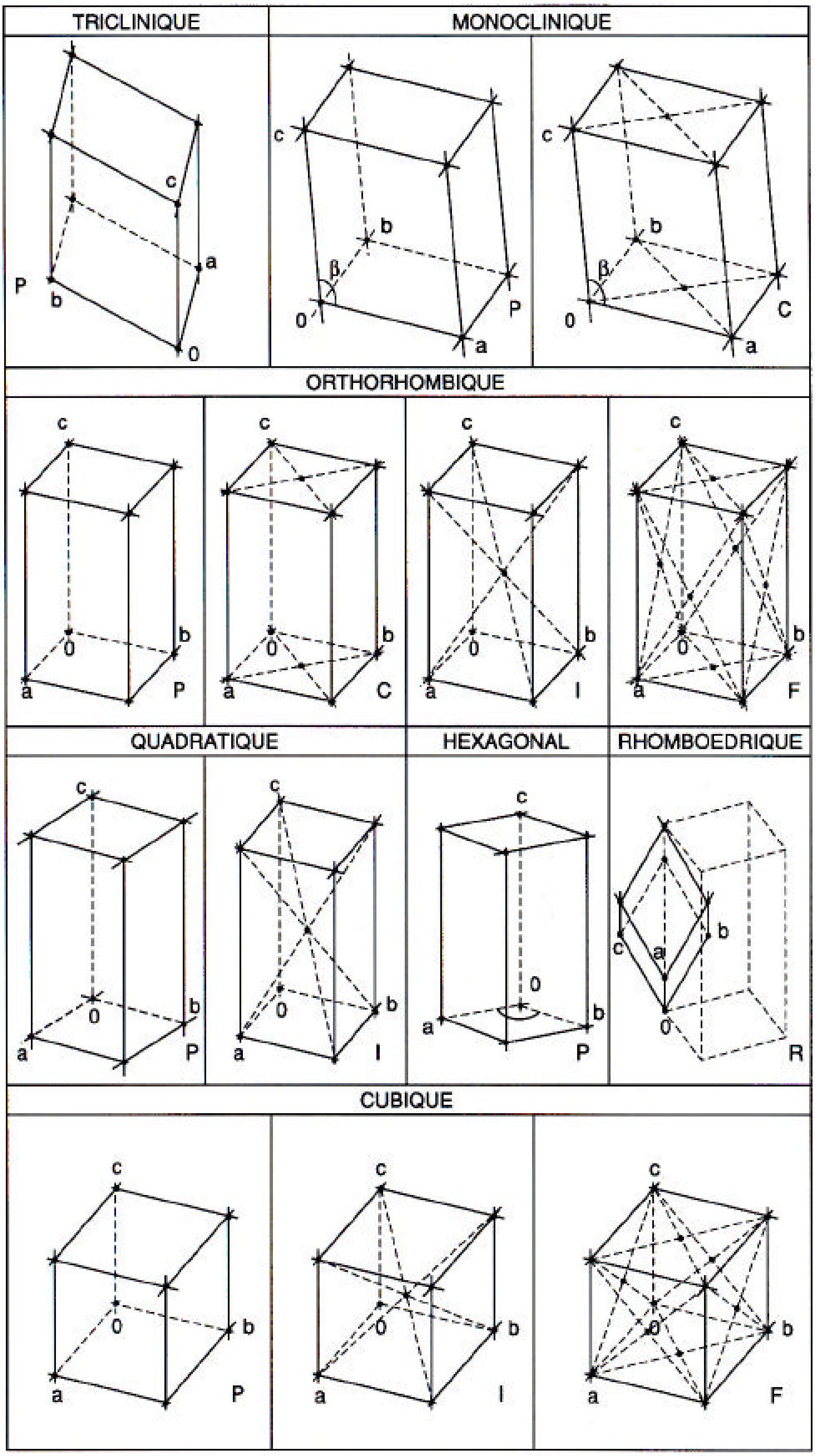


Tableau 3_1 : les 14 réseaux de Bravais

### 3.5 Motif et unité asymétrique du motif

Le motif est l'unité structurale répétée par les translations du réseau.

*Exemple* :

Considérons une maille triclinique possédant un centre de symétrie $(P\bar{1})$.

Supposons que **l'unité asymétrique** se compose d'un seul atome situé en :x y z

Le **motif** est composé de l'atome de l'unité asymétrique répété par les opérations de symétrie. Dans cet exemple très simple, le motif sera composé de deux atomes situés en :

x y z -x -y -z

On a représenté, Fig. 3.4, une structure fictive : les atomes sont projetés sur le plan (a, c) d'un réseau monoclinique primitif. Un exemple de motif est représenté Fig. 3.5 : on voit qu'il est composé de deux unités (qui ne sont pas superposables par translation). Une unité constitue l'unité asymétrique du motif : tout point de cette unité est associé à un certain nombre d'autres points, dits équivalents, du motif par l'application des opérations de symétrie de rotation. Dans l'exemple Fig. 3.5, chaque point de l'unité asymétrique, est reproduit dans le motif par une rotation d'ordre 2 d'axe parallèle à b et passant en (1/2, 0, 1/2). On remarque que l'opération de symétrie binaire du motif est compatible avec celle du réseau monoclinique. (cf. le Tableau 2.1). La représentation, Fig. 3.4, est un exemple de structure moléculaire en chimie organique. Le motif peut être constitué de plusieurs atomes liés chimiquement ou non (minéraux, métaux, .....) ou d'une ou plusieurs molécules (substances organiques, protéines).

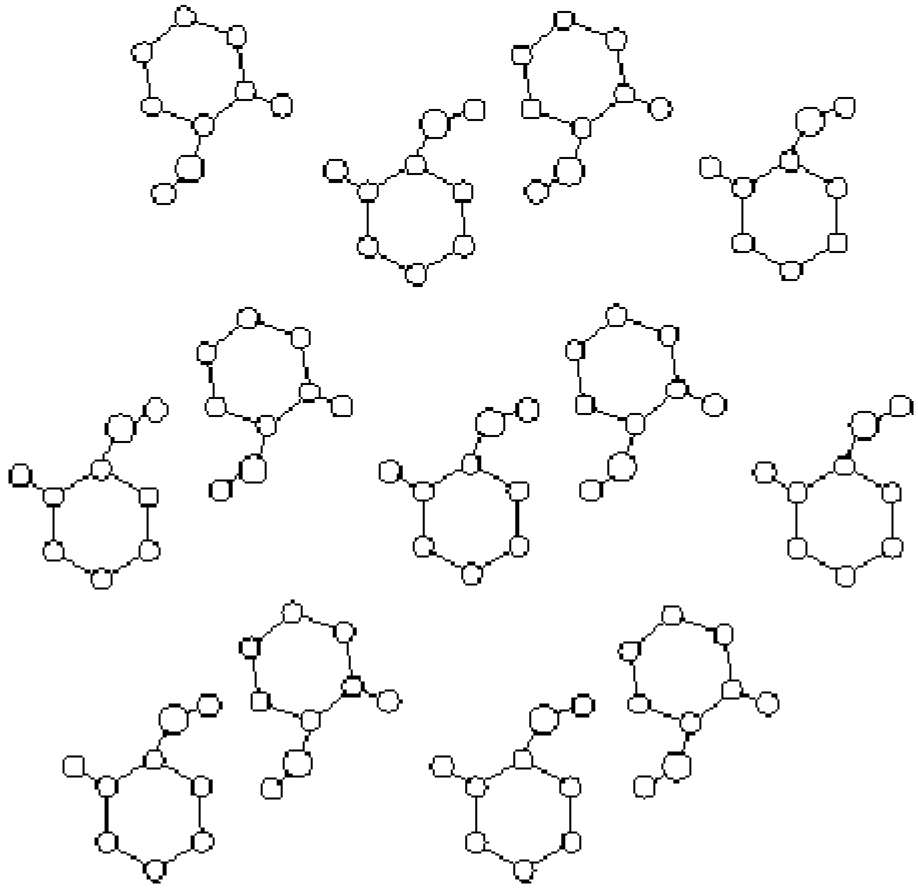

Figure 3.4 - Cristal moléculaire fictif

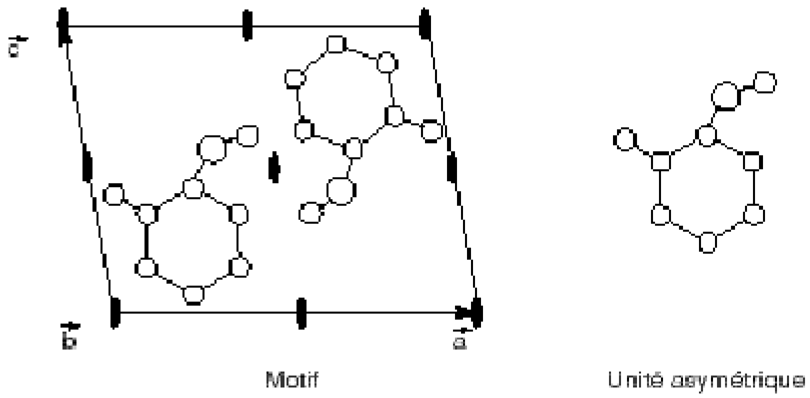


Figure 3.5 - Motif et unité asymétrique du motif

## 3.6 Composantes atomiques

Chaque élément du motif, situé à l'intérieur de la maille est repéré par ses 3 composantes : $x\ y\ z \quad \in [0,1[$

Les éléments de coordonnées $x\ y\ z$ $et$ $x+u$ $y+v$ $z+w$ sont **analogues :** si le réseau est **primitif** : $u\ v\ w \in \mathbb{Z}$., s'il est **multiple**, les $u\ v\ w$ sont **entiers ou fractionnaires.**

*Exemple :*

( x y z ) et ( x+1, y, z+1) sont analogues (réseau primitif).

( x y z ) et ( x+1/2, y+1/2, z+1/2) sont analogues (réseau corps centré).

*Exemple :*

L'origine de la maille est prise sur un centre de symétrie. On a représenté, Fig. 3.6, les atomes situés en :

(0,17, 0,375, 0,15) et (-0,17, -0,375, -0,15)

L'atome situé en (-0.17, -0,375, -0,15) est à l'extérieur de la maille, il se retrouve à l'intérieur en (0,83,0.625, 0,85) : le premier est associé au nœud 0,0,0, le second au nœud 1,1,1.

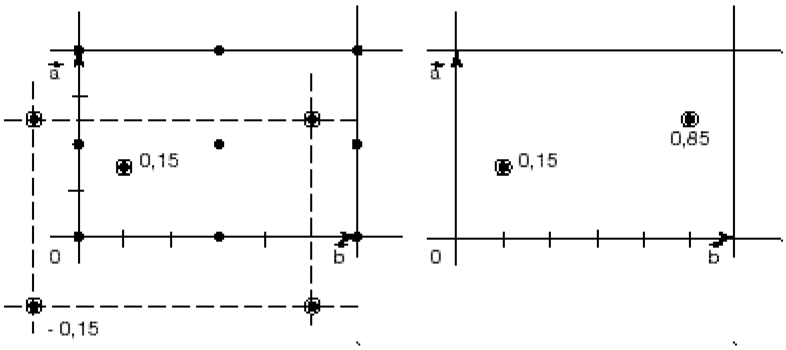


Figure 3.6 - Coordonnées atomiques
(projection sur le plan a b)

La règle **x, y, z [0,1[** évite de compter plusieurs fois le même élément dans la maille.

*Remarque : ces coordonnées gardent leur signification pour toute déformation de la maille : ce sont des données affines. Les coordonnées numériques valent xa, yb, zc, elles sont exprimées dans les unités de a, b, c.*

### *3.6.1 Positions générales*

Dans une maille, on distingue les positions générales des positions particulières, toutes sont répétées par les opérations de symétrie du cristal. La position x, y, z est dite générale parce que x, y, z sont des nombres réels prenant toute valeur de l'intervalle [ 0,1 [

Les coordonnées ci-dessous correspondent aux positions suivantes :

- 0,+- x, +- x respectivement sur les diagonales des faces A, B, C
- +- x, +- x, +- z dans un plan diagonal
- +- x, +- x, +- x sur la grande diagonale
- 0, y, z dans la face A ; x, 0, z dans la face B ; x, y, 0 dans la face C.

  1, y, z est identique à 0, y, z, mais est associé au nœud 1 0 0

- 0, 0, z sur l'axe c, elle est analogue à 1, 0, z, 0, 1, z 1, 1, z
- 0, 0, 0, sur les sommets (= 1 0 0, 0 1 0, etc ....)

Pour résumer, on retiendra :

**1 zéro : une face** **2 zéros : un axe** **3 zéros : un sommet**

### *3.6.2 Positions particulières*

1/4 1/4 3/4, 3/4 3/4 1/4 sont deux positions particulières de la maille pour lesquelles aucune coordonnée n'est libre. 0, y, 1/4 0, -y, 3/4 sont deux positions se déduisant l'une de l'autre par un centre de symétrie, (3/4 = -1/4 +1).

La coordonnée y est libre, elle peut valoir 0,250 par exemple, elle n'est connue qu'à la précision des mesures. Par contre les coordonnées 0, 1/4 et 3/4 sont strictement définies : on les écrit comme un rapport d'entiers, pour indiquer que les positions correspondantes se trouvent à l'intersection d'éléments de symétrie, tandis qu'on écrit la coordonnée y sous forme décimale pour indiquer qu'elle a été mesurée.

Quelques positions particulières remarquables :

- 1/2, y ,z se trouve dans le plan médian parallèle à la face A
- x, 1/2, z dans le plan médian parallèle à la face B
- x, y ,1/2 dans le plan médian parallèle à la face C
- 1/2, 1/2, z sur l'axe se projetant au milieu de la face C

On trouvera ces positions générales et particulières dans les TABLES INTERNATIONALES de CRISTALLOGRAPHIE