

Notions

Cristallographie géométrique

WWW.TALIB24.COM

ÉTATS DE LA MATIÈRE

A) Les trois états de la matière

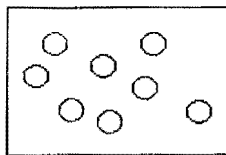
La matière est un ensemble d'atomes. Ce qui différencie les trois états de la matière, c'est la façon dont est fait l'assemblage des atomes.

Il y a un état dispersé et deux états condensés.

L'état dispersé correspond à l'état gazeux.

L'état condensé correspond à un rapprochement des atomes (= compression), état liquide et état solide.

1- État gazeux :



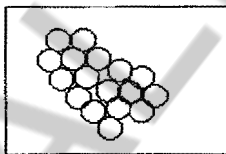
Les molécules enfermées dans ce volume sont en mouvement permanent.

Les distances interatomiques ou intermoléculaires (entre atomes ou molécules) sont de l'ordre de 30Å . Les interactions entre molécules sont faibles, même négligeables.

C'est un état dispersé et désorganisé.

2- État liquide :

Pour passer de l'état gazeux à l'état liquide, on exerce des pressions pour forcer les molécules à se toucher.

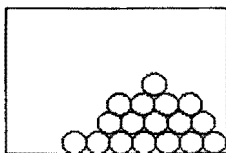


Les molécules sont ainsi en mouvement. Les distances interatomiques vont être 3Å . Les interactions intermoléculaires sont fortes, ce qui explique la cohésion des liquides. Ces interactions dépendent de la nature des molécules. Un gaz n'est pas rigide mais, dans le cas d'un liquide, il n'y a pas vraiment aussi de rigidité particulière. Un liquide est globalement un état désorganisé, mais il y a un arrangement local (ordre local) (sur quelques atomes.)



L'état liquide est un état condensé qui présente un ordre local.

3- État solide :



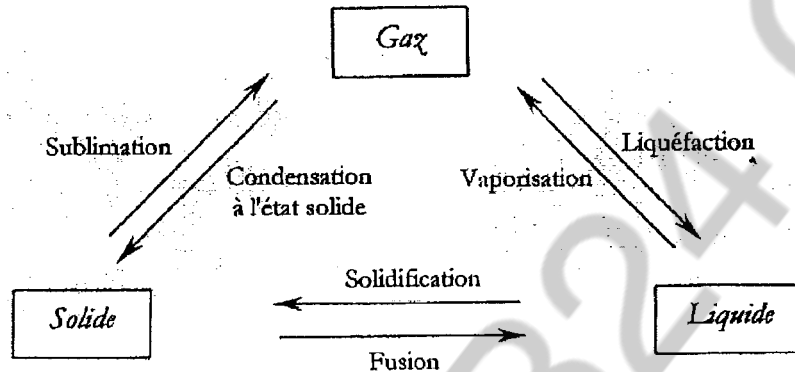
Il y a arrangement rectiligne des atomes, il n'y a donc pas de mouvement. Les distances interatomiques sont de l'ordre de 3Å .

C'est un arrangement périodique d'atomes, c'est ce que l'on appelle un « réseau cristallin. » Ce qui caractérise l'arrangement, c'est un ordre à longue distance, un ordre sur tout le solide. Les interactions intermoléculaires sont très fortes, dépendant cependant des atomes (craie ≠ diamant.)

Cet état est une forme condensée ordonnée très organisée.

B) Les changements d'état

Ces changements d'état sont conditionnés par deux grandeurs thermodynamiques : température et pression.



C) La Cristallographie

Fille d'autres sciences : Géométrie et Minéralogie

Cousine d'autres sciences : Mathématiques et Physique

Mère d'autres sciences : La chimie structurale... et La biologie structurale...

Un cristal possède un agencement périodique d'atomes. La cristallographie géométrique a pour but de rendre compte et de décrire cette structure ordonnée.

La cristallographie : Elle détermine l'organisation des atomes dans la matière pour en comprendre et en utiliser les propriétés.

1- Nœud du réseau

On appelle nœud la position d'une particule (ion, atome ou molécule) dans un réseau cristallin défini par un référentiel oxyz. Les nœuds du réseau sont définis par les vecteurs ON, tel que

$$O\vec{N} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \text{avec } u, v, w \text{ sont les coordonnées du nœud}$$

2- Rangée cristallographique

La rangée ou direction cristallographique est désignée par le nœud dont les coordonnées sont des entiers premiers entre eux, elle représente la somme des vecteurs liés au référentiel qui donne un nœud particulier dont la position est définie par le vecteur résultant :

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

La rangée cristallographique est notée [uvw]

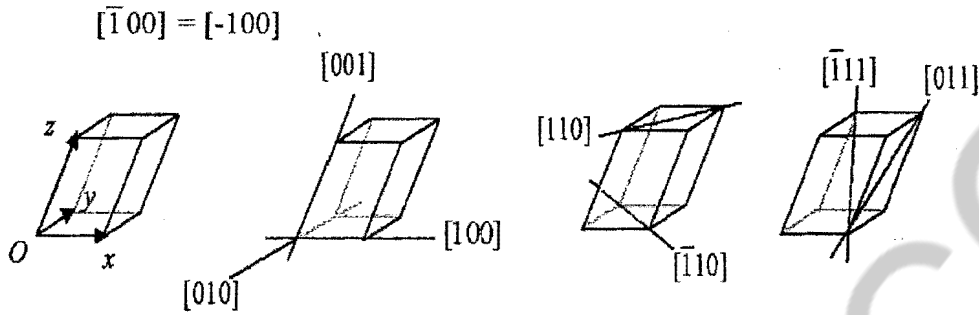
L'axe ox est défini par la rangée : [100]

oy [010]

oz [001]

Si la rangée passe par le nœud de coordonnées (u,v,w) elle passe nécessairement par les nœuds de coordonnées (2u,2v,2w) et (1/2u,1/2v,1/2w).

Les coordonnées peuvent être positives, négatives ou nulles



3- Plan réticulaire (Indices de Miller)

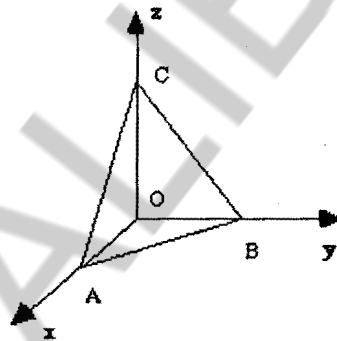
Un plan cristallographique (ou plan réticulaire) est un plan déterminé par les nœuds qu'il contient. On le définit par ses indices de Miller h, k et l .

Imaginons un plan qui coupe les axes du repère quelconque en trois nœuds du réseau, A, B, C .

Les unités choisies sur les trois axes sont a, b et c ; on peut écrire :

$OA = x.a, OB = y.b, OC = z.c$

Les coordonnées de A sont $(x,0,0)$; celles de B sont $(0,y,0)$ et celles de C sont $(0,0,z)$.



Indices de Miller

Le plan $(k k l)$ coupe

L'axe Ox en : $OA = a / h$

L'axe Oy en : $OB = b / k$

L'axe Oz en : $OC = c / l$

On obtient trois nombres premiers entre eux h, k, l qui sont les indices de Miller du plan considéré.

Les indices de Miller d'un plan sont notés entre des parenthèses : $(h k l)$.

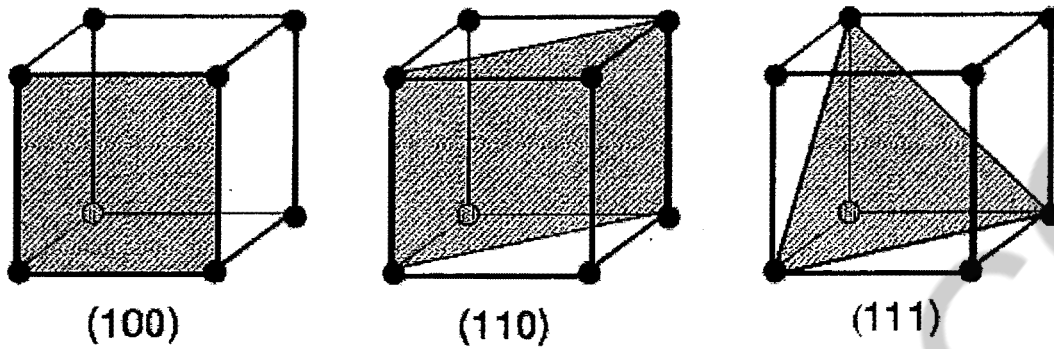


Figure 2 : exemples de plans réticulaires

4- Réseau Réciproque (RR)

L'utilisation du réseau réciproque RR est indispensable à la résolution des structures cristalline par radiocristallographie.

Si le réseau direct est défini par le référentiel $oxyz$ et par les vecteurs unitaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, le réseau réciproque est défini par le référentiel $OXYZ$ et les vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ perpendiculaire au réseau direct (RD) tel que :

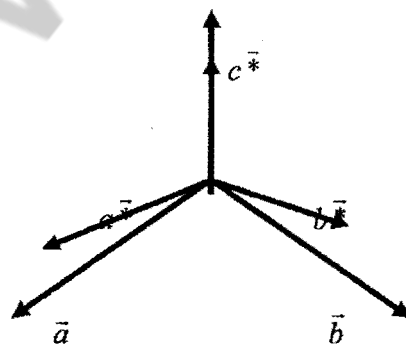
OX est perpendiculaire à	oy et oz	\vec{a}^* perp	\vec{b} et \vec{c}
OY	ox et oz	\vec{b}^* perp	\vec{a} et \vec{c}
OZ	ox et oy	\vec{c}^* perp	\vec{a} et \vec{b}

Soit un réseau direct RD de vecteur a, b, c construit sur un référentiel $oxyz$. Le réseau réciproque de vecteurs a^*, b^*, c^* sera construit sur le référentiel réciproque $OXYZ$ en tenant compte des conditions géométriques précités ci-dessus.

L'exemple ci-dessous montre que le référentiel direct correspond à un angle de 120° entre les vecteurs a et c , alors que a et b , a et c sont perpendiculaires.

Le réseau réciproque est superposé au réseau direct en tenant compte des règles :

- \vec{a}^* perp \vec{b} et \vec{c}
- \vec{b}^* perp \vec{a} et \vec{c}
- \vec{c}^* perp \vec{a} et \vec{b}



La notion du réseau réciproque est un concept purement géométrique, il repose sur les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j &= \delta_{ij} \\ \text{si } i=j & \quad \delta_{ij} = 1 \\ \text{si } i \neq j & \quad \delta_{ij} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= 1 & \vec{b} \cdot \vec{b}^* &= 1 & \vec{c} \cdot \vec{c}^* &= 1 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} &= 0 & \vec{a}^* \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} &= 0 \end{aligned}$$

On peut alors calculer les modules des vecteurs :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = |\vec{a}| |\vec{a}^*| \cos \alpha = 1 \quad \text{or si } \vec{a} \text{ et } \vec{a}^* \text{ sont colinéaires } \alpha = 0 \quad \cos \alpha = 1$$

$$|\vec{a}^*| = \frac{1}{|\vec{a}|} \quad a^* = \frac{1}{a}$$

$$\text{De même } b^* = \frac{1}{b} \quad c^* = \frac{1}{c}$$

Expression de la distance inter-réticulaire d_{hkl}

Système	distance inter-réticulaire d_{hkl}
Cubique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Quadratique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinique	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Rhomboédrique	$\frac{1}{d^2} = \frac{(1 + \cos \alpha) \left[(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{1}{2} \alpha) (hk + kl + lh) \right]}{a^2 (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)}$

5- La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α , β , γ . a, b et c constituent les paramètres de la maille.

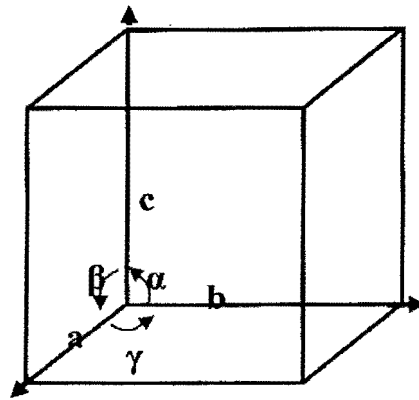


Figure 1 : Schéma d'une maille cristalline

Une maille est dite simple si elle ne contient qu'un seul nœud.

Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.

La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

6- Les systèmes cristallins

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a , b , c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α , β , γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par:

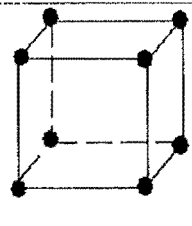
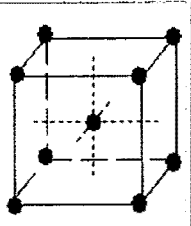
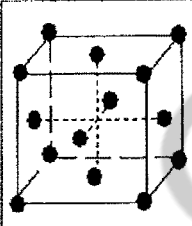
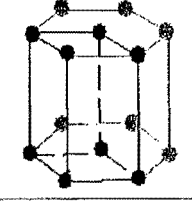
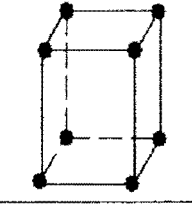
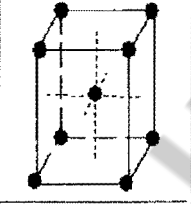
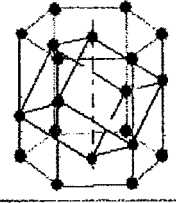
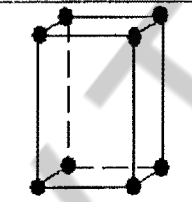
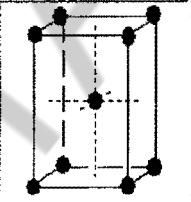
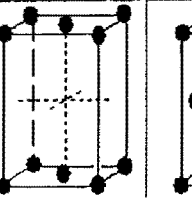
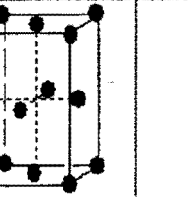
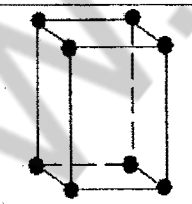
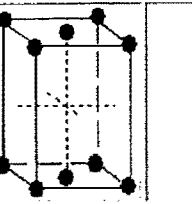
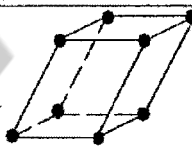
Tableau 1- Les 7 systèmes cristallins

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \beta\neq 90^\circ$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

Selon le mode de réseau les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

Tableau 2- Les 14 réseaux de Bravais

Système	simple (P)	centré (I)	à 2 faces centrées (C)	à faces centrées (F)	structure rhomboédrique (R)
Cubique					
hexagonal					
tétragonal (quadratique)					
trigonal (rhomboédrique)					
orthorhombique					
monoclinique					
triclinique					

7- SYMETRIE DU RESEAU CRISTALLIN

- Echelle macroscopique

D'après la 1^{ère} loi de la cristallographie, les normales des faces ne change pas d'orientation.

L'ensemble de ces demi-droites présente des éléments de symétrie

- Echelle microscopique

Le réseau cristallin est un réseau de motifs (translation), le motif lui-même est symétrique.

Donc, la matière cristallisée présente dans sa structure des caractères de symétrie à l'échelle microscopique ou macroscopique.

Une opération de symétrie fait passer le cristal d'une position initiale à une position finale indiscernable

Deux types de symétrie $\left\{ \begin{array}{l} \text{-- Symétries d'orientation (symétries ponctuelles)} \\ \text{-- Symétries de position (symétries de recouvrement)} \end{array} \right.$

a – Symétries d'orientation (symétries ponctuelles)

Sont des symétries qui doivent transformer des demi-droites issues d'un même point et perpendiculaire aux faces du cristal.

Il n'en existe que trois types :

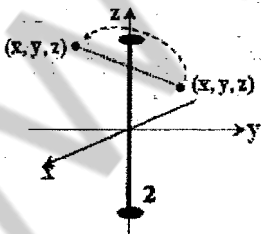
- 1 - Rotation autour d'un axes avec un angle de $\theta = 2\pi/n$ (n ordre de l'axe)
- 2 - Inversion par rapport à un point (centre de symétrie)
- 3 - Réflexion par rapport à un plan (miroir)

La combinaison de 1 et 2 conduit à un 4^{ème} type : la rotation-inversion
(rotation puis inversion % à un centre de symétrie sur l'axe de rotation)

i – Rotation

- Elle s'effectue autour d'un axe (axe de rotation)
- L'angle de rotation $\theta = 2\pi/n$ (n doit être entier)
- n est l'ordre de la rotation \Rightarrow l'axe de rotation est noté A_n ou n

Exemple



L'angle de rotation est $\theta = \pi = 2\pi/2$

\Rightarrow Axe de rotation d'ordre 2 (noté A_2 ou 2)

$$(x, y, z) \xrightarrow{A_2} (\bar{x}, \bar{y}, z)$$

Dans un repère orthonormé l'opération $A_2 //$ à l'axe z est représenté par la matrice $M(A_2)$ tel que :

$$\begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix} = M(A_2) \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad M(A_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les positions (x, y, z) et $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ sont dites équivalentes, elles se déduisent l'une de l'autre par une opération de symétrie (A_2)

A_2 est représenté par : \bullet si $A_2 \perp$ au plan de projection

$\bullet \text{---} \bullet$ ou \longleftrightarrow si $A_2 //$ au plan de projection

En général, l'opération rotation ($\theta = 2\pi/n$) peut être représentée par un opérateur de symétrie ponctuel (A_n) ou par une matrice orthogonale $M(A_n)$ telle que :

$$M(A_n) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{si } A_n // \text{ à l'axe } z$$

Important

Pour un milieu cristallin seuls les axes de rotation d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 existent.

Les axes d'ordre 5, 7, 8, Ne sont pas compatibles avec l'état cristallin

si A_n est \perp au plan de projection il est représenté par :

\blacktriangle si $n = 3$ (A_3) \blacksquare si $n = 4$ (A_4) \blacklozenge si $n = 6$ (A_6)

si A_n est $//$ au plan de projection il est représenté par :

ii – Inversion

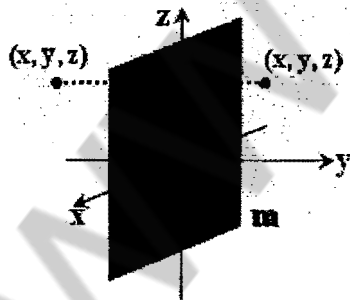
Elle s'effectue par rapport à un point (centre d'inversion ou centre de symétrie) noté i

$$(x, y, z) \xrightarrow{i = \text{inversion}} (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \quad M(i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Un centre de symétrie est représenté par : \bullet

iii – Réflexion

Elle s'effectue par rapport à un plan (miroir) noté m



$$(x, y, z) \xrightarrow{m // (x, z)} (\bar{x}, \bar{y}, z)$$

$$M(m) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si $m \perp$ au plan ---

Si $m //$ au plan ┌

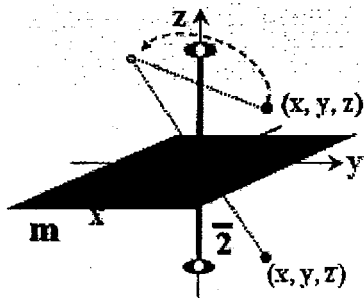
iiii – Rotation-inversion

Combinaison de deux opérations de symétrie :

- rotation d'un angle $\theta = 2\pi/n$ (n doit être entier)
- inversion par rapport à un centre de symétrie sur l'axe de rotation)

L'axe de rotation inversion (ou axe inverse) est noté \bar{A}_n ou \bar{n}

Exemple



L'angle de rotation est $\theta = \pi = 2\pi/2$

\Rightarrow Axe de rotation d'ordre 2 (noté \bar{A}_2 ou $\bar{2}$)

$$(x, y, z) \xrightarrow{\bar{A}_2 // z} (x, y, \bar{z})$$

(la réflexion est une opération de symétrie inverse)

$$\bar{z} \equiv m$$

Pour un axe impropre d'ordre n (\bar{A}_n)

$$M(\bar{A}_n) = M(i) \times M(A_n) = \begin{pmatrix} -\cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & -\cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les axes impropres sont notés par :

\bar{A}_1 (ou $\bar{1}$) = i (centre d'inversion)

\bar{A}_2 (ou $\bar{2}$) = m (miroir)

\bar{A}_3 (ou $\bar{3}$) = 3 + i

\bar{A}_4 ou $\bar{4}$

\bar{A}_6 ou $\bar{6}$

Existence d'un axe 2

$\equiv 3/m$ ($3 \perp m$)

Positions équivalentes (ou points équivalents)

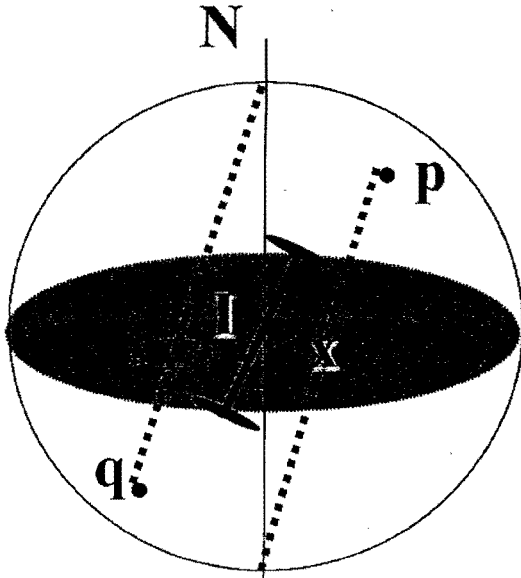
Les positions équivalentes sont toutes les positions qui se déduisent les une des autres par l'application des opérations de symétrie d'un élément de symétrie

Afin de déterminer l'ensemble de positions équivalentes pour un élément ou un ensemble d'élément de symétrie, on utilise une représentation pratique appelée

« **Projection stéréographique** »

Projection stéréographique

Hémisphère nord

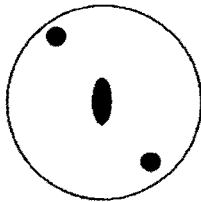


Hémisphère sud



Projection stéréographique

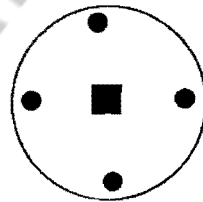
Exemple



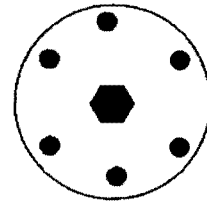
Axe 2



Axe 3



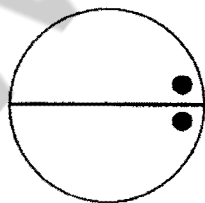
Axe 4



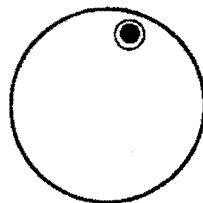
Axe 6



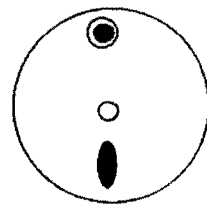
i



m



m



$\bar{2}$

Combinaisons des symétries ponctuelles cristallines

Les combinaisons possibles ne sont pas des combinaisons dues au hasard. Elles obéissent à des règles « THEORIE DES GROUPES »

En mathématique, un groupe est un ensemble d'éléments liés entre eux par quatre règles fondamentales

Règle I : le produit de 2 éléments quelconques du groupe ainsi que le carré de chaque élément du groupe doit être un élément du groupe

Règle II : Un élément parmi les éléments du groupe doit permuter avec tous les autres et les laisser inchangés : c'est l'élément identité (neutre).

Règle III : La multiplication est associative

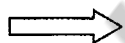
Règle IV : Chaque élément doit avoir un élément réciproque ou inverse qui est aussi un élément du groupe.

L'ensemble des opérations de symétrie ponctuelle doit constituer un groupe au sens mathématique du terme.

Remarques et théorèmes

- 1 - Tous les éléments de symétrie d'une figure finie se coupent au moins en un point
- 2 - Si un axe d'ordre pair est perpendiculaire à un miroir, l'intersection est un centre de symétrie
- 3 - Si une figure n'a qu'un axe de symétrie, tout plan de symétrie doit passer par cet axe ou lui être perpendiculaire
- 4 - Si un axe d'ordre n est dans un plan de symétrie alors il existe n plans de symétrie formant entre eux des angles de π/n
- 5 - S'il existe un seul axe d'ordre supérieur à 2, tout axe d'ordre 2 doit lui être perpendiculaire
- 6 - Si un axe d'ordre 2 est perpendiculaire à un axe d'ordre n , il existe n axes d'ordre 2 qui lui sont perpendiculaires et formant entre eux des angles de π/n
- 7 - L'existence de plans miroirs horizontaux et verticaux entraîne l'existence d'axes d'ordre 2 à leur intersection

Lorsqu'une figure possède un ou plusieurs éléments de symétrie, l'ensemble des opérations de symétrie ponctuelle doit constituer un groupe au sens mathématique du terme.



Les 32 groupes ponctuels de symétrie (G.P.S.)

(ou bien les 32 classes cristallines)

Notation des groupes selon Hermann et Mauguin

- Groupes tricliniques : Notation à un seul symbole : 1 ou $\bar{1}$
- Groupes monocliniques : Notation à un seul symbole : 2, m ou $2/m$
- Groupes des autres systèmes : Notation à trois symboles, chaque symbole précise la nature des opérateurs de symétrie le long de trois directions indépendantes

Système	1 ^{er} symbole	2 ^{ème} symbole	3 ^{ème} symbole
Orthorhombique	[1 0 0]	[0 1 0]	[0 0 1]
Quadratique	[0 0 1]	[1 0 0]	[1 1 0]
Rhomboédrique ¹	[0 0 1]	[1 0 0]	[1 0 0]
Hexagonal ¹	[0 0 1]	[1 0 0]	[1 0 0]
Cubique	[1 0 0]	[1 1 1]	[1 1 0]

Sur les trois symboles, un peut être omis, soit qu'il correspond à l'identité (ou absence d'opération de symétrie), soit qu'il découle de l'existence des autres :

Exemple : $2\ 3\ 1 = 2\ 3$ $\bar{6}2m = \bar{6}m$

Les 32 groupes ponctuels de symétrie

Système cristallin	Groupes ponctuels de symétrie	Groupes de Laue (centrosymétriques)	Symétrie du réseau
Triclinique	1 $\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoclinique	2 m $\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$
Orthorhombique	222 2mm m m m	m m m	m m m
Trigonal	3 $\bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{3}m$
	32 3m $\bar{3}m$	$\bar{3}m$	
Quadratique	4 $\bar{4}$ $\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}mm$
	422, $\bar{4}2m$, 4mm, $\frac{4}{m}mm$	$\frac{4}{m}mm$	
Hexagonal	6 $\bar{6}$ $\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}mm$
	622 $\bar{6}2m$ 6mm $\frac{6}{m}mm$	$\frac{6}{m}mm$	
Cubique	23 $m\bar{3}$	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$
	432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	

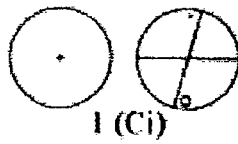
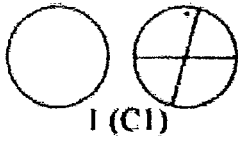
32 classes cristallines

Classe de Laue

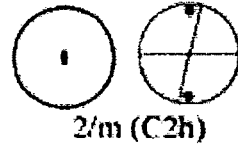
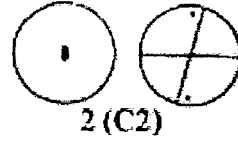
Classe holoèdre

Projections stéréographiques des 32 groupes ponctuels de symétrie

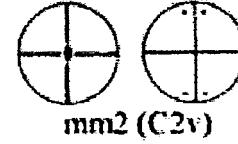
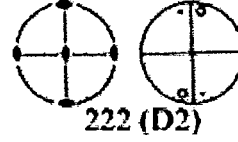
Triclinique



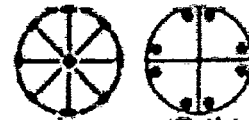
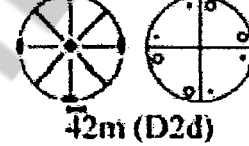
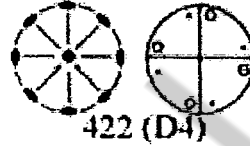
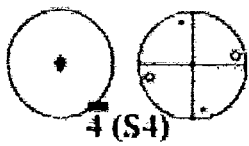
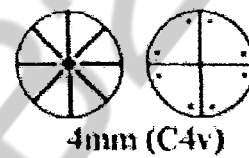
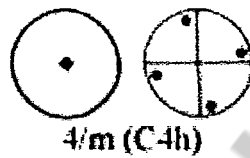
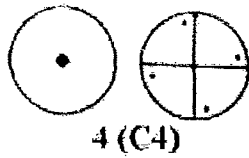
Monoclinique



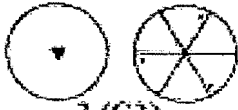
Orthorhombique



Quadratique



Trigonal



3 (C3)



$\bar{3}$ (S6)



32 (D3)



3m (C3v)



$\bar{3}m$ (D3d)

Hexagonal



6 (C6)



$\bar{6}$ (C3h)



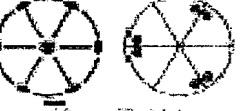
6/m (C6h)



622 (D6)



6mm (C6v)

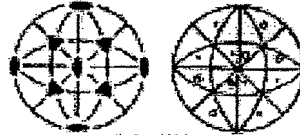


62m (D3h)

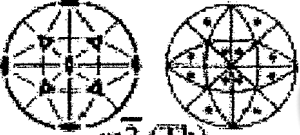


6/mmm (D6h)

Cubique



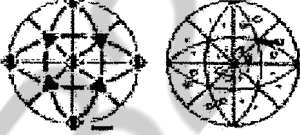
23 (T)



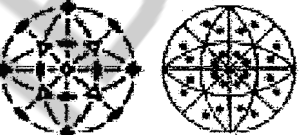
$\bar{m}3$ (Th)



432 (O)



43m (Td)



$\bar{m}3m$ (Oh)

