

Chapitre I

CRISTALLOGRAPHIE

1 - L'ETAT CRISTALLIN

Parmi les trois états de la matière : gaz, liquide, solide, l'état solide est souvent cristallisé, c'est-à-dire que les atomes qui le composent y forment un *motif* qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace. Cette répartition présente ce que l'on appelle la *symétrie de translation*. La définition d'un cristal repose alors sur l'affirmation suivante : *un cristal est défini par le fait qu'il présente une symétrie de translation*.

Cette définition est l'héritage de l'*hypothèse réticulaire** qui constitue les bases de la Cristallographie contenues dans l'ouvrage de l'abbé René Just HAÛY (1743-1822) publié en 1784.

Une illustration possible à deux dimensions est l'examen d'un mur de briques. Chacune des briques identiques est le motif, lequel est reproduit par des translations périodiques selon une géométrie rectangle ou oblique.

* *réticulaire* signifie en forme de réseau.

1-1 Maille élémentaire, motif et réseau

Le motif qui se répète tri-périodiquement est le contenu du *plus petit volume* qu'il est possible de choisir tout en garantissant la symétrie de translation (une des briques de l'exemple précédent). Ce volume est appelé *maille élémentaire*. Elle contient par définition tout le *motif*, lequel est composé d'atomes respectant la formulation chimique du corps.

Par exemple, l'oxyde d'aluminium (alumine ou corindon) de formulation Al_2O_3 possède une maille élémentaire qui contient nécessairement un nombre entier de formulations, à savoir deux. Son motif est donc constitué de quatre atomes d'aluminium et de six atomes d'oxygène, soit dix atomes au total.

On retiendra que le motif est le contenu de la maille élémentaire.

La maille élémentaire possède des côtés qui, dans chaque direction du référentiel de l'espace, sont les plus courts vecteurs possibles de translation. Ils forment les *vecteurs de base* de la maille notés respectivement \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} dans les directions x , y , z du référentiel de l'espace. Les angles entre ces vecteurs sont notés α , β , γ avec la convention : α est l'angle opposé à \vec{a} , c'est-à-dire l'angle entre \vec{b} et \vec{c} , β est l'angle opposé à \vec{b} , γ est l'angle opposé à \vec{c} . Le volume formé par les vecteurs de base est un *polyèdre à 6 faces* de volume $V_c = \vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}$. Les longueurs a , b , c des arêtes du polyèdre sont les *paramètres de maille*.

Les huit sommets du polyèdre $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont appelés *nœuds*. L'ensemble de ces nœuds forme ce que l'on nomme *réseau* (sous-entendu réseau de nœuds ou réseau de points). Par application de la symétrie de translation, chaque polyèdre est en contact avec sept autres. Chacun des nœuds appartient seulement pour $1/8$ de la maille, laquelle contient $8 \times 1/8 = 1$ nœud en propre, comme il se doit.

Revenant à l'exemple de l'alumine, son réseau est formé par les extrémités de trois vecteurs de même longueur qui font entre eux un même angle valant $55,25^\circ$. Le polyèdre est un rhomboèdre de côté $5,13 \text{ \AA}$ et de volume $85,5 \text{ \AA}^3$. Son motif est constitué de deux pentaèdres Al_2O_3 attachés à chaque nœud du réseau rhomboédrique (Fig. 1.1).

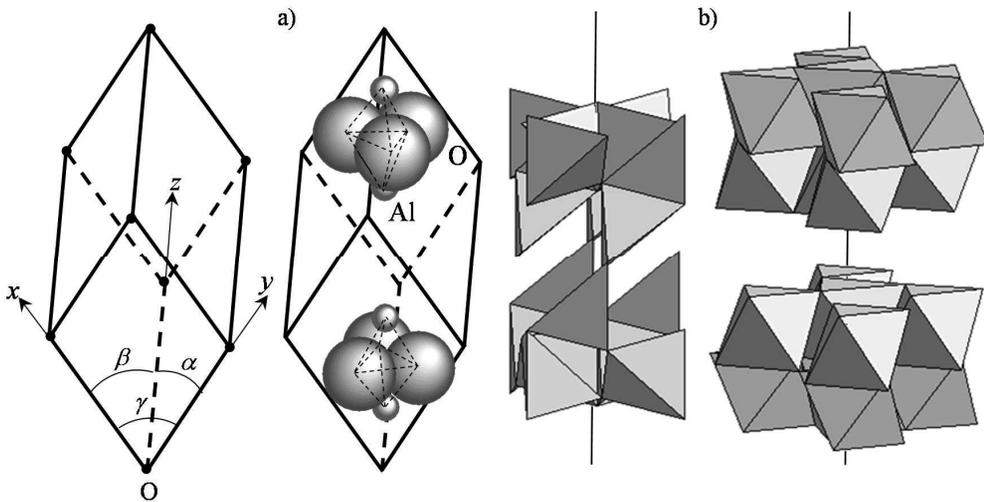


Figure 1-1 : a) Réseau et motif du corindon - b) Sites tétraédriques Al centrés sur les O et sites octaédriques O centrés sur les Al (une réduction du diamètre des atomes est appliquée).

En résumé, un cristal est décrit par un ensemble périodique de nœuds formant le réseau cristallin où un motif d'atomes composé d'un nombre entier de molécules y est attaché.

En multipliant le motif par translation des vecteurs de base du réseau jusqu'aux limites du corps ou du grain, on forme le cristal en entier. Au sein du cristal, on peut parfois isoler des volumes de géométrie simple constitués par les plus proches voisins d'un atome. On isole ainsi des *sites* tétraédriques (4 voisins situés à des distances égales ou voisines et 4 faces triangulaires), des sites octaédriques (6 voisins et 8 faces triangulaires), des sites cubiques (8 voisins et 6 faces carrées), des sites icosaédriques (12 voisins et 20 faces triangulaires), sites dodécaédriques (20 sommets et 12 faces pentagonales). La figure 1-1b indique que les atomes d'aluminium occupent des sites octaédriques (à raison de 2 sur 3 possibles en fait).

Pour terminer ce paragraphe, on doit faire la remarque que toute matière organisée n'est pas forcément cristalline. Il existe un état solide arrangé en motifs mais non doté de symétrie de translation. On lui donne le nom de *quasi-cristal*. L'arrangement de son réseau est basé sur une symétrie 5 incompatible avec la symétrie de translation.

1-1-1 Réseaux et symétrie de réseau

La symétrie de translation est assez restrictive pour ne devoir envisager qu'un nombre limité de géométries de réseau. Elles sont au nombre de quatre pour les cristaux à deux dimensions (2D) et au nombre de sept pour les cristaux à trois dimensions (3D).

Les réseaux 2D sont à géométrie *Oblique*, *Carrée*, *Rectangle* et *Hexagonale*. Les réseaux 3D sont de forme *Triclinique*, *Monoclinique*, *Orthorhombique*, *Rhomboédrique*, *Quadratique*, *Hexagonale* et *Cubique*. La reproduction de leurs nœuds peut se faire en considérant des éléments de symétrie simples comme des points d'inversion, des axes de rotation simple ou de roto-inversion, des miroirs que nous allons décrire.

Point (ou centre) d'inversion : Un point quelconque est reproduit par inversion par rapport à un centre I (Fig. 1-2a). Il est noté $\bar{1}$.

Axe de rotation simple (dit axe direct) : Un point quelconque est reproduit par rotation autour de l'axe d'un angle $2\pi/O$, si O est l'ordre de l'axe (Fig. 1-2a). On démontre que la symétrie de translation n'autorise que les axes d'ordre 2, 3, 4 et 6. Un axe d'ordre O génère donc O homologues.

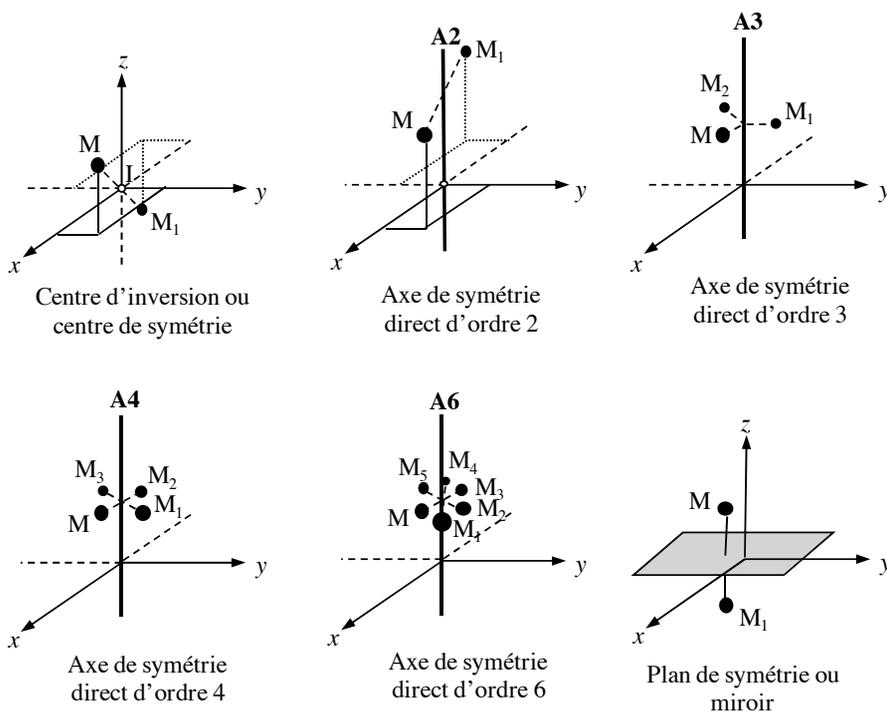


Figure 1-2a : *Éléments de symétrie centre d'inversion, axes directs et miroir.*

Axe de roto-inversion (dit axe inverse) : Un point quelconque est reproduit par rotation autour de l'axe d'un angle $2\pi/O$, suivie d'une inversion par rapport à un point de l'axe. Les ordres possibles de ces axes sont les mêmes que les précédents.

Ils sont repérés par les notations $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Ils créent O homologues, excepté l'axe $\bar{3}$ qui en génère 6 (Fig. 1-2b).

Miroir : Un point quelconque est reproduit symétriquement par rapport au plan du miroir (Fig. I-2a). Il est noté m . L'axe $\bar{2}$ n'est pas considéré car il équivaut à m .

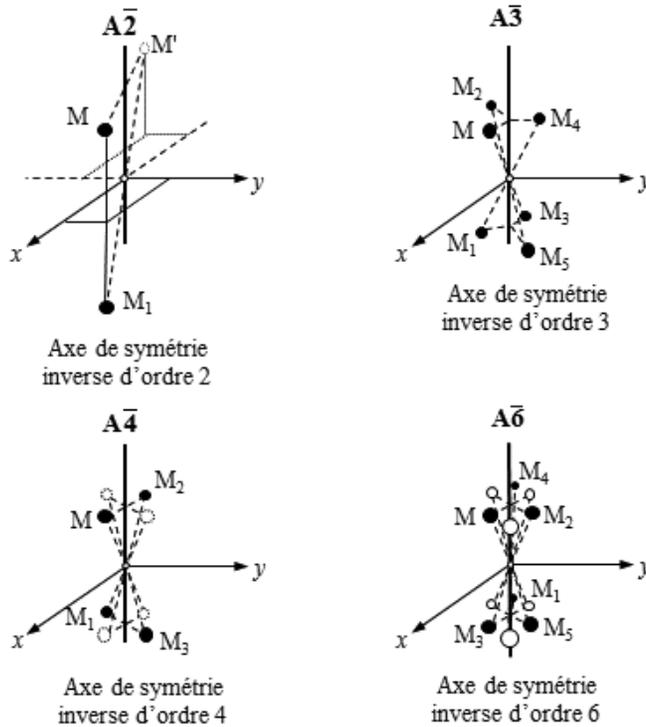


Figure 1-2b : Eléments de symétrie axes inverses.

Ces éléments n'existent pas dans tous les réseaux. Examinons le lien entre ces divers éléments et la géométrie de chaque réseau 3D (Fig. 1-3).

Réseau triclinique : $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\bar{1}$

C'est le réseau le moins symétrique de tous. Le centre d'inversion $\bar{1}$ existe dans tous les réseaux mais il est le seul présent dans le système triclinique. Il est placé à chaque nœud, au milieu de chaque arête, au centre des faces et au centre du réseau. Sa représentation consiste en une tache circulaire à centre vide : \circ

Réseau monoclinique : $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $2/m$

Le réseau monoclinique, en plus des centres de symétrie, possède des axes directs d'ordre 2 normaux aux faces non rectangles et des miroirs perpendiculaires à ces axes. Il est usuel de choisir la direction y pour ces axes, d'où le choix de β pour l'angle non droit. Ils passent par les sommets, les milieux des arêtes des faces non rectangles et le centre du réseau. Ce réseau est noté $2/m$, le caractère $/$ signifiant perpendiculaire.

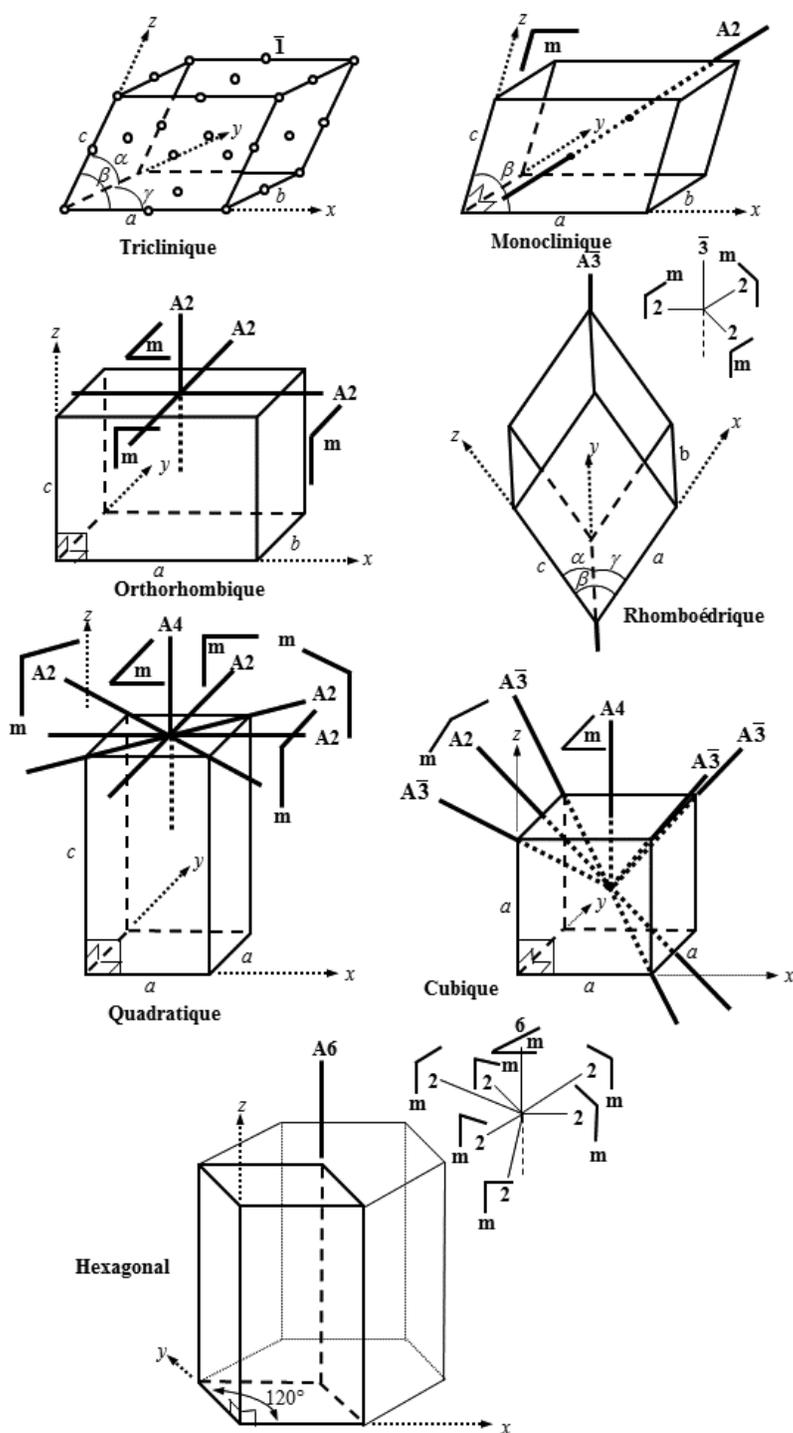


Figure 1-3 : Les sept réseaux cristallins et leurs éléments de symétrie.

Réseau orthorhombique : $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $2/m \ 2/m \ 2/m$

Il est aisé de voir les trois axes directs d'ordre 2 dans les trois directions du repère orthogonal et les miroirs qui leur sont perpendiculaires, d'où la notation $2/m2/m2/m$. Ces axes passent par les sommets, les milieux des arêtes et le centre du réseau.

Réseau rhomboédrique : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $\bar{3}2/m$

Ce réseau possède deux familles d'axes, des axes inverses $\bar{3}$ portés par la grande diagonale du rhomboèdre et trois séries d'axes directs d'ordre 2 orthogonaux aux axes $\bar{3}$. Les axes directs passent par les milieux des arêtes. Ils sont à 120° les uns des autres. Des miroirs sont perpendiculaires aux axes directs, d'où la notation $\bar{3}2/m$ pour ce réseau. Noter que le $2/m$ est écrit une fois alors qu'il y a trois séries de $2/m$ car elles sont équivalentes entre elles en raison de la symétrie de niveau 3 du réseau.

NOTE : Compte tenu du manque de facilité à visualiser les nœuds et plus tard les atomes, dans le référentiel rhomboédrique, il s'avère judicieux de choisir un autre système d'axes pour gérer diverses indexations comme celles des plans réticulaires. Ce référentiel est le référentiel hexagonal que l'on détaillera plus loin (§ 1-1-4). Attention, on parle de référentiel hexagonal et non de réseau hexagonal qui a une symétrie d'ordre 6, trop élevée pour représenter le réseau rhomboédrique.

Réseau quadratique : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $4/m \ 2/m \ 2/m$

La notation $4/m2/m2/m$ fait d'abord référence à l'axe direct d'ordre 4 parallèle à Oz et aux miroirs qui lui sont orthogonaux, puis à une première série d'axes directs d'ordre 2 parallèles à Ox et Oy ainsi qu'aux miroirs perpendiculaires (premier $2/m$). Le deuxième $2/m$ fait référence à la série d'axes 2 à 45° des premiers, c'est-à-dire qu'ils sont parallèles à $Ox + Oy$ et $Ox - Oy$ avec miroirs perpendiculaires. Ces axes passent par les nœuds et les milieux des arêtes.

Réseau hexagonal : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$ $6/m \ 2/m \ 2/m$

La notation $6/m \ 2/m \ 2/m$ fait référence à l'axe direct d'ordre 6 parallèle à Oz ($6/m$), à une première série d'axes directs d'ordre 2 parallèles à Ox , Oy et $Ox + Oy$ ainsi qu'aux miroirs perpendiculaires (donc perpendiculaires à Ox , Oy et $Ox + Oy$) ($2/m$ en premier dans la notation) et à la deuxième série d'axes 2 perpendiculaires à Ox , Oy et $Ox + Oy$ avec miroirs perpendiculaires (donc parallèles à Ox , Oy et $Ox + Oy$) ($2/m$ placé en dernière position). Les axes de chaque série sont à 60° les uns des autres (symétrie 6 oblique) et un décalage de 30° existe entre chacune des séries.

La répétition des mailles élémentaires hexagonales permet de créer un *prisme hexagonal* par l'association de trois mailles, comme le montre la figure 1.3. Bien sûr, *ce prisme ne peut pas être confondu avec le réseau hexagonal* ne serait-ce que parce qu'il offre huit faces et non six comme il se doit.

Réseau cubique : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $4/m\bar{3}2/m$

Ce réseau comporte trois séries d'axes directs parallèles aux axes de base Ox , Oy , Oz passant par les nœuds et les milieux des faces et avec des miroirs perpendiculaires (notation $4/m$). Les axes inverses d'ordre 3 sont portés par les quatre grandes diagonales du cube. Il reste une série d'axes directs d'ordre 2 portés par les diagonales des faces carrées et passant par les nœuds et les milieux des côtés opposés. Ils sont, tout comme les miroirs qui leur sont perpendiculaires, au nombre de 6.

NOTE : Les notations utilisées pour exprimer les symétries contenues dans les réseaux (2/m par exemple) ont été initiées par Carl Heinrich HERMANN (1898-1961) et Charles MAUGIN (1878-1958). On parle alors de la *notation d'HERMANN-MAUGIN*.

Les éléments inscrits dans cette notation sont dans un *ordre bien précis* qu'il est interdit d'inverser sous peine de confondre les éléments de symétrie et plus tard les groupes d'espace. Par exemple, dans le système hexagonal, le premier 2 fait référence aux axes parallèles à Ox , Oy et $Ox + Oy$ et le second 2 fait référence aux axes perpendiculaires à Ox , Oy et $Ox + Oy$. De fait, pour les miroirs orthogonaux, c'est l'inverse.

REMARQUE : A propos de la symétrie miroir, chaque entité possède son homologue qui est sa propre image. L'ensemble est donc constitué de deux moitiés non superposables dites *énantiomorphes* (du grec *énantios*, inverse ou contraire et de *morphe*, forme) signifiant *qui est formé des mêmes parties disposées en ordre inverse de façon à être identique sans être superposable*.

1-1-2 Degré de symétrie

Le degré de symétrie est défini comme le nombre de points homologues d'un point quelconque que peuvent engendrer les réseaux via leur symétrie. Il est d'autant plus grand que la symétrie de réseau est élevée. Par exemple, le réseau monoclinique 2/m possède un degré de symétrie valant 4 car l'axe direct 2 produit deux homologues tandis que le miroir perpendiculaire les reproduit.

Les degrés de symétrie sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Triclinique	2
Monoclinique	4
Orthorhombique	8
Rhomboédrique	12
Quadratique	16
Hexagonal	24
Cubique	48

Tableau 1-4 : Degré de symétrie des réseaux.

1-1-3 Réseaux multiples – Réseaux de BRAVAIS

Le réseau primitif suffit à la construction des espaces cristallins et à la reconnaissance des symétries. Cependant dans certains cas pour mieux observer les symétries du réseau, il est préférable d'utiliser un réseau plus étendu que le réseau constitué des plus courts vecteurs de translation. On le qualifie alors, lui et sa maille, de *multiple*. Le vrai réseau est qualifié de *primitif* (ce sont ceux que l'on vient de décrire). Un réseau multiple est l'association d'un nombre entier de plusieurs polyèdres primitifs.

Ces cas sont considérés lorsque le réseau primitif présente des angles particuliers. Prenons l'exemple d'un réseau rhomboédrique dont l'angle entre arêtes vaut 60° . Ce polyèdre est compatible avec une symétrie cubique.

En effet, il est inscriptible dans un cube car il suffit de joindre un sommet du cube au milieu de chacune de six faces pour obtenir les arêtes de base d'un rhomboèdre d'angles de 60° (Fig. 1-5a).

On vérifie facilement que le rhomboèdre est d'angle 60° , car ses arêtes s'étendent selon les diagonales des faces carrées dont le cosinus de leur angle vaut $\frac{1}{2}$.

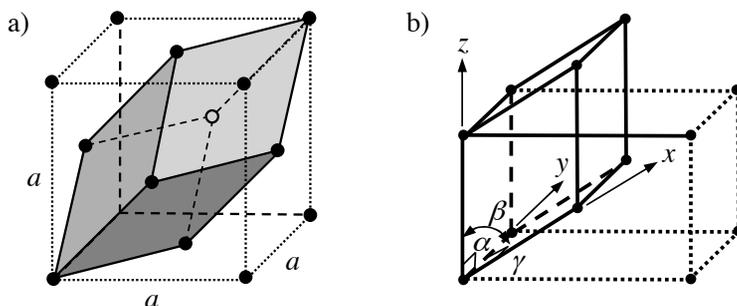


Figure 1-5 : a) Construction d'un rhomboèdre d'angle 60° à partir d'un cube - b) Réseau monoclinique primitif construit à partir d'un réseau multiple orthorhombique à faces centrées B.

A l'évidence, il est plus aisé d'identifier la symétrie cubique si on considère une distribution de nœuds d'un réseau répartis aux sommets et au milieu des faces d'un cube, plutôt que de considérer le rhomboèdre primitif. Le réseau ainsi construit est dit **réseau cubique à faces centrées**, noté *cfc*. Ce réseau est plus grand que nécessaire, son volume valant quatre fois celui du rhomboèdre. En effet, le décompte des nœuds en propre dans le cube donne quatre nœuds contre un pour le rhomboèdre (1 pour les sommets + 3 venant du partage en deux des nœuds au milieu des six faces). C'est pour cela que l'on parle de réseau multiple dont le degré de *multiplicité* ici vaut 4.

Six autres cas semblables à celui-ci ont été identifiés par les cristallographes fixant ainsi à **14 le nombre de réseaux cristallins**, 7 primitifs et 7 multiples. L'ensemble forme les **réseaux de BRAVAIS** (1811-1863). Cependant, il subsiste toujours 7 systèmes cristallins et 14 ne signifie pas deux fois 7, c'est à dire qu'il n'y a pas systématiquement un réseau multiple par système.

Le tableau 1-6 donne par système la liste des réseaux de BRAVAIS. Ils sont désignés par un **P** s'ils sont primitifs, par un **F** s'ils sont à toutes faces centrées, par un **I** s'ils sont centrés (nœuds aux sommets et nœud au centre de la maille) et par un **B** (respectivement **A**, **C**) si seules les faces xOz (respectivement yOz , xOy) de la maille sont centrées. Le chiffre entre parenthèses indique le degré de multiplicité.

La notation d'HERMANN-MAUGUIN des réseaux multiples reste celle de leur réseau primitif.

Un autre exemple de réseau multiple, celui du réseau orthorhombique à base centrée B est présenté sur la figure 1-5b. Son réseau primitif est en réalité un réseau monoclinique ayant $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\cos\beta = c/2a$ (a et c , paramètres du monoclinique). Sa multiplicité est 2. Quant au réseau cubique I, c'est en réalité un réseau rhomboédrique d'angle $109^\circ 28'$.