
*COURS
DE
CRISTALLOGRAPHIE
GEOMETRIQUE
ET
CRISTALLOCHIMIE I*

*SEMESTRE 4
FILIERES SMP-SMC*

Professeur Abderrafie BRITEL

Professeur Farida BENNANI

FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRIZ. FES.

VERSION 2018-2019

بسم الله الرحمن الرحيم

Avant-propos

Ce document est destiné aux étudiants scientifiques de l'enseignement supérieur. Il est conseillé essentiellement aux étudiants des filières SMP et SMC (semestre 4) poursuivant leurs études aux facultés des sciences nationales. Il traite le cours de cristallographie géométrique et cristallographie chimie I conformément aux nouveaux programmes adoptés par la dernière réforme pédagogique qui a pris effet au courant de l'année universitaire 2014-2015.

Le contenu de ce document constitue l'essentiel de ce que doit apprendre l'étudiant concerné en cristallographie géométrique et cristallographie chimie I. Son acquisition ne doit pas dispenser l'étudiant d'assister au cours magistral. Bien au contraire, pour tirer le meilleur profit de ce document, l'étudiant doit assister au cours magistral question de mieux comprendre son contenu et de noter les détails et explications complémentaires (certaines démonstrations de calculs ne seront traitées que pendant les séances du cours !!!).

L'effort déployé pour la conception de cet ouvrage puis sa mise à la disposition des étudiants concernés vise à les aider à mieux surmonter les difficultés liées à la prise de notes de cours. En cas où ce but sera atteint, nous serons énormément satisfaits.

Nous souhaitons que le présent document puisse être un outil de travail efficace pour les étudiants et qu'il contribuera à les aider à mieux comprendre les bases de la cristallographie géométrique et de la cristallographie chimie.

BON COURAGE ET BONNE REUSSITE.

Professeur Abderrafie BRITEL

Professeur Farida BENNANI

Faculté des Sciences Dhar el Mahraz. Fes.

« VERSION 2018-2019 »

TABLE DES MATIERES

PARTIE I. CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE	6
I.1- GENERALITES SUR LES SOLIDES	6
I.1.a les solides amorphes	6
I.1.b les solides cristallisés.....	6
I.2- NOTIONS PRELIMINAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE	7
I.2.a la maille	7
I.2.b le motif	8
I.2.c les nœuds-le réseau ponctuel.....	8
I.2.d la rangée réticulaire	10
I.2.e le plan réticulaire.....	10
I.2.f réseaux de bravais et systèmes cristallins.....	11
I.2.g réseau réciproque :	13
I.2.g.1- définition	13
I.2.g.2- détermination de l'expression de la distance interréticulaire d_{hkl} :	14
I.2.h introduction à la diffraction des rayons X – loi de bragg	15
I.2.i symétrie d'orientation et de position :	16
I.2.i.1- symétrie des figures finies (ou symétrie d'orientation)	16
(voir vidéos correspondantes).....	16
I.2.i.1.a centre de symétrie (ou d'inversion) :	17
I.2.i.1.b plan de symétrie (ou miroir):.....	17
I.2.i.1.c axes de rotation d'ordre n (axes propres ou directs):	17
I.2.i.1.d axes de rotation-inversion (ou axes impropres):.....	19
(voir vidéo correspondante sur youtube)	19
I.2.i.1.e axes de rotation-réflexion (ou axe de roto-réflexion ou réflexion rotatoire):.....	20
I.2.i.1.f les différents groupes ponctuels et leurs représentation :	21
I.2.h.1.f.1. propriétés d'un groupe de symétrie :	21
I.2.h.1.f.2. dénombrement des groupes ponctuels de symétrie :	22
I.2.h.1.f.3. classification des groupes ponctuels de symétrie :	25
I.2.i.2- symétrie des figures infinies (ou symétrie de position)	27
I.2.i.2.a les axes hélicoïdaux.....	28
I.2.i.2.b les plans de glissement	31
I.2.j les groupes d'espace.....	33
I.2.j.1- passage du groupe ponctuel au groupe d'espace	33
I.2.j.2- notation des groupes d'espace :	35
PARTIE II. CRISTALLOCHIMIE I	38
II.1- STRUCTURE DES SOLIDES METALLIQUES.....	38
II.1.a solides métalliques a empilement h.c.....	38
II.1.a.1- construction de l'empilement hexagonal compact	38

II.1.a.2- caractéristiques d'une structure hexagonale compacte	39
II.1.a.2.a représentation de la maille usuelle :	39
II.1.a.2.b nombre d'atomes par maille usuelle :	39
II.1.a.2.c coordinence atomique :	39
II.1.a.2.d représentation de la maille élémentaire :	39
II.1.a.2.e nombre d'atomes par maille élémentaire :	40
II.1.a.2.f masse volumique d'un solide de structure de type H.C :	41
II.1.a.2.g rapport c/a caractéristique de l'empilement H.C :	41
II.1.a.2.h compacité de l'empilement H.C :	41
II.1.b solides métalliques à empilement c.f.c.....	41
II.1.b.1- construction de l'empilement c.f.c.....	41
II.1.b.2- caractéristiques d'une structure c.f.c.....	42
II.1.b.2.a maille hexagonale correspondant à l'empilement C.F.C:	42
II.1.b.2.b représentation de la maille cubique usuelle de l'empilement C.F.C:.....	43
II.1.b.2.c nombre d'atomes Z par maille :	43
II.1.b.2.d masse volumique d'un solide de structure de type CFC:	43
II.1.b.2.e coordinence atomique :	44
II.1.b.2.f compacité de l'empilement C.F.C :	44
II.1.c solides métalliques à empilement c.c.c.....	44
II.1.c.1- construction de l'empilement c.c.c.....	44
II.1.c.2- caractéristiques d'une structure c.c.c.....	45
II.1.c.2.a représentation de la maille cubique usuelle de l'empilement C.C.C :	45
II.1.c.2.b nombre d'atomes par maille :	45
II.1.c.2.c coordinence atomique :	45
II.1.c.2.d compacité de l'empilement C.C.C :	46
II.2- SITES INTERSTITIELS TETRAEDRIQUES ET OCTAEDRIQUES	46
II.2.a sites interstitiels tétraédriques :	46
II.2.a.1- cas des structures cubiques à faces centrées :	46
II.2.a.2- cas des structures hexagonales :	47
II.2.b sites interstitiels octaédriques.....	49
II.2.b.1- cas des structures cubiques à faces centrées :	49
II.2.b.2- cas des structures hexagonales :	49
II.3- STRUCTURES DES SOLIDES IONIQUES	51
II.3.a introduction	51
II.3.b exemples de structures ioniques cubiques :	51
II.3.b.1- structures de type "CsCl "	51
II.3.b.1.a description de la maille CsCl.....	51
II.3.b.1.b nombre de groupements formulaires CsCl par maille	52
II.3.b.1.c coordinence des ions	53
II.3.b.1.d condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "CsCl"	53
II.3.b.1.e compacité	53
II.3.b.2- structures de type "NaCl ".....	54
II.3.b.2.a description de la maille NaCl	54

II.3.b.2.b nombre de groupements formulaires NaCl par maille.....	55
II.3.b.2.c coordinence des ions	55
II.3.b.2.d condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "NaCl"	56
II.3.b.2.e compacité	56
II.3.b.3- structures de type "ZnS "blende.....	56
II.3.b.3.a description de la maille ZnS (blende).....	56
II.3.b.3.b nombre de groupements formulaires ZnS par maille	58
II.3.b.3.c coordinence des ions	58
II.3.b.3.d condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "ZnS"blende.....	59
II.3.b.3.e compacité	59
II.3.b.4- structures de type "CaF ₂ " fluorine.....	59
II.3.b.4.a description de la maille CaF ₂	59
II.3.b.4.b nombre de groupements formulaires CaF ₂ par maille	61
II.3.b.4.c coordinence des ions	61
II.3.b.4.d condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "CaF ₂ "	61
II.3.b.4.e compacité	62
II.3.b.5- structures de type antifrurine "K ₂ O": coordinence 4-8	62
II.3.b.5.a description de la structure.....	62
II.3.b.5.b nombre de groupements formulaires K ₂ O par maille :	63
II.3.b.5.c coordinence des ions :	63
II.3.b.5.d condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "K ₂ O" :	63
II.3.b.5.e compacité	64
II.3.c exemples de structures ioniques hexagonales :	66
II.3.c.1- structures de type "ZnS " würtzite : coordinence 4-4	66
II.3.c.1.a description de la maille usuelle de ZnS würtzite	66
II.3.c.1.b description de la maille élémentaire de ZnS würtzite.....	67
II.3.c.1.c nombre de groupements formulaires ZnS par maille elementaire:	69
II.3.c.1.d coordinence des ions :	69
II.3.c.1.e condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "ZnS" :	70
II.3.c.1.f compacité.....	70
II.3.c.2- structures de type NiAs : coordinence 6-6.....	71
II.3.c.2.a description de la maille usuelle de NiAs	71
II.3.c.2.b description de la maille élémentaire de NiAs	73
II.3.c.2.c nombre de groupements formulaires NiAs par maille elementaire:.....	74
II.3.c.2.d coordinence des ions :	74
II.3.c.2.e condition mathématique sur le rapport r^+/R^- caractérisant la structure "NiAs" :	75
II.3.c.2.f compacité.....	75

PARTIE I. CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE

I.1- GENERALITES SUR LES SOLIDES

Les solides naturels ou artificiels peuvent être schématiquement placés en deux groupes :

♦ solides amorphes

et

♦ solides cristallisés.

I.1.a LES SOLIDES AMORPHES

Les solides amorphes (exp : verre, matières plastiques, etc...) n'ont pas de forme spécifique. Ils présentent des propriétés physiques ou mécaniques indépendantes de la direction envisagée. On les appelle composés **amorphes** et **isotropes** (Exemple d'isotropie dans les solides amorphes : la dureté est la même en tout point).

L'étude aux rayons X, d'un solide amorphe, montre que son spectre de diffraction est continu et que sa structure est désordonnée à longue distance (la structure peut être ordonnée mais seulement à très courte distance).

I.1.b LES SOLIDES CRISTALLISES

Les solides cristallisés se présentent sous forme de volumes bien caractéristiques (cube, prisme, ou autres polyèdres). Leurs propriétés varient suivant la direction envisagée. On les appelle solides **cristallisés** et **anisotropes** (comme les propriétés suivant une direction donnée d'un cristal ne varient pas on dit aussi que le cristal présente une isotropie directionnelle).

L'étude aux rayons X d'un solide cristallisé montre que son spectre de diffraction est discontinu et que sa structure est une répartition périodique et régulière dans un réseau à deux ou à trois dimensions, d'un motif formé d'atomes, d'ions ou de molécules.

REMARQUE



un solide cristallisé est généralement polycristallin c-à-d qu'il est constitué de plusieurs monocristaux (monocristal = cristal parfait). Dans la suite de ce cours, nous ne nous intéresserons qu'à l'étude du monocristal.

Les solides cristallisés (cristaux) peuvent être classés d'après la nature de liaison chimique assurant la cohésion des atomes, ions ou molécules de ces cristaux.

On distingue essentiellement :

- 1- les cristaux métalliques (exp : Na, Fe, Cu...);
- 2- les cristaux ioniques (exp : CsCl, NaCl...);
- 3- les cristaux covalents (exp : Carbone graphite et carbone diamant);

et

- 4- les cristaux moléculaires (exp : CO₂(s), H₂O(s)...) ;

I.2- NOTIONS PRELIMINAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE

La cristallographie géométrique repose sur un certain nombre de notions dont nous nous proposons d'exposer celles qui en constituent la base. (**Voir vidéos correspondantes sur youtube**)

I.2.a LA MAILLE

Une maille (figure ci-dessous) est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal (le cristal est obtenu par juxtaposition périodique et régulière des mailles qui le composent). L'étude d'un cristal se limitera donc à l'étude de l'une de ses mailles.

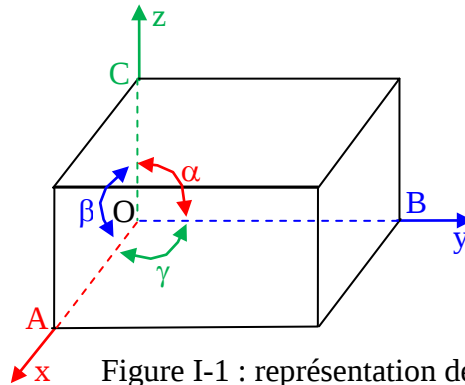


Figure I-1 : représentation de la maille cristalline

De façon générale, la maille est un parallélépipède dont la description nécessite la connaissance de six paramètres géométriques :

⇒ trois paramètres linéaires ; c-à-d trois distances a , b et c , telles que :

$$a = OA, b = OB \text{ et } c = OC.$$

⇒ trois paramètres angulaires ; c-à-d trois angles α , β et γ , tels que :

$$\alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{c}, \vec{a}) \text{ et } \gamma = (\vec{a}, \vec{b}).$$

Toute maille du cristal, s'obtient en faisant subir à la maille origine la translation suivante :

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

$\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont les vecteurs de base de la maille origine.

u , v et w sont des nombres entiers relatifs ($\in \mathbb{Z}$).

REMARQUE

Il est possible de définir dans un cristal donné plusieurs mailles de différentes orientations et différents volumes. Cependant, il convient de choisir la maille dont le volume est le plus faible possible et la symétrie est la plus élevée possible.

I.2.b LE MOTIF

Le motif cristallin est l'ensemble des entités contenues dans la maille. Les entités peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. L'ensemble régulier de motifs est appelé réseau cristallin.

I.2.c LES NŒUDS-LE RESEAU PONCTUEL

Pour une meilleure description du réseau cristallin, il est plus commode de remplacer les entités (motifs) constituant la maille générant ce réseau par des points qu'on appelle des nœuds.

L'arrangement tridimensionnel triplement périodique des nœuds d'un cristal s'appelle réseau ponctuel.

A titre d'exemple, la figure suivante montre la transformation de motifs (molécules ABC) situés dans un plan en réseau ponctuel bidimensionnel.

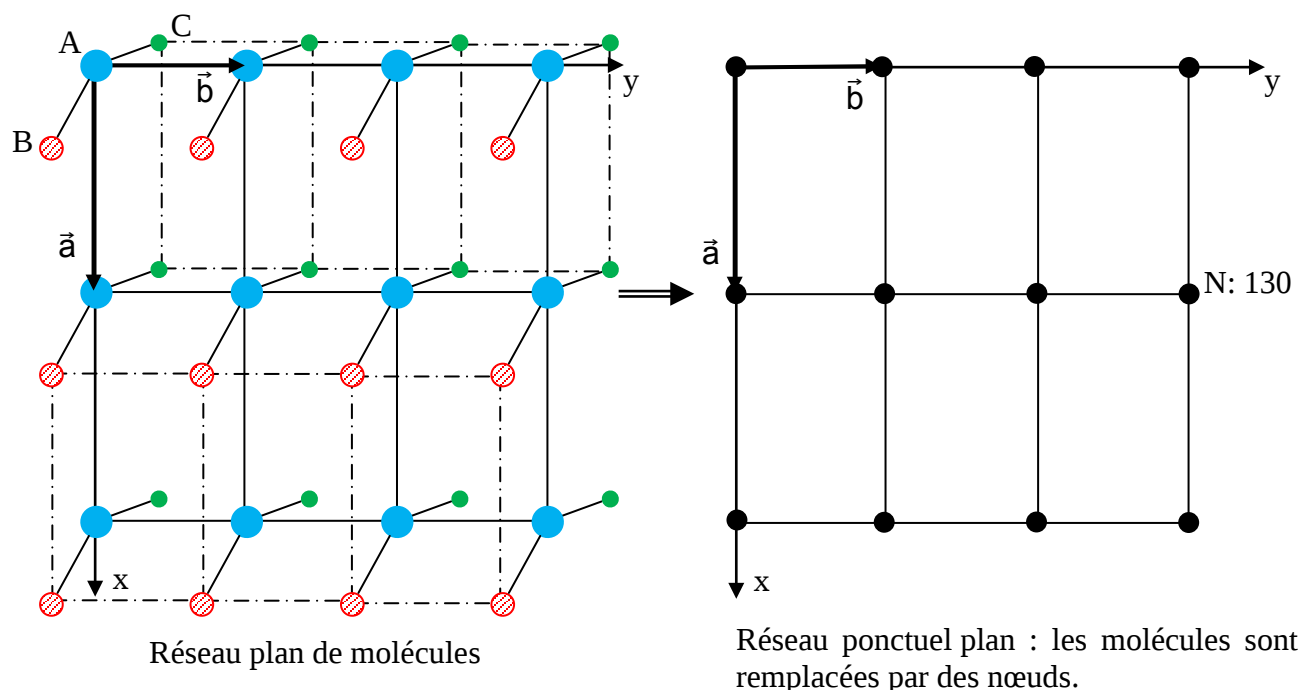


Figure I-2

L'origine du réseau ponctuel est arbitraire. Ses nœuds ne coïncident pas forcément avec les atomes (ou ions) du motif. A titre d'exemple, la figure de gauche ci-dessus, montre qu'on peut placer l'origine du réseau ponctuel sur les atomes A, B ou C (cette origine peut être prise sur les liaisons AB ou AC ou sur un autre point n'appartenant pas à la molécule ABC).

REMARQUES

- généralement, la symétrie du réseau ponctuel est plus élevée que celle du réseau de motifs (dans l'exemple ci-dessus le réseau ponctuel est centrosymétrique alors que le réseau de molécules ne possède pas de centre de symétrie).
- les nœuds constituant un réseau et les droites passant par ces nœuds n'ont aucune existence physique.

Les différents nœuds du réseau ponctuel se déduisent du nœud origine par des translations de type :

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1)$$

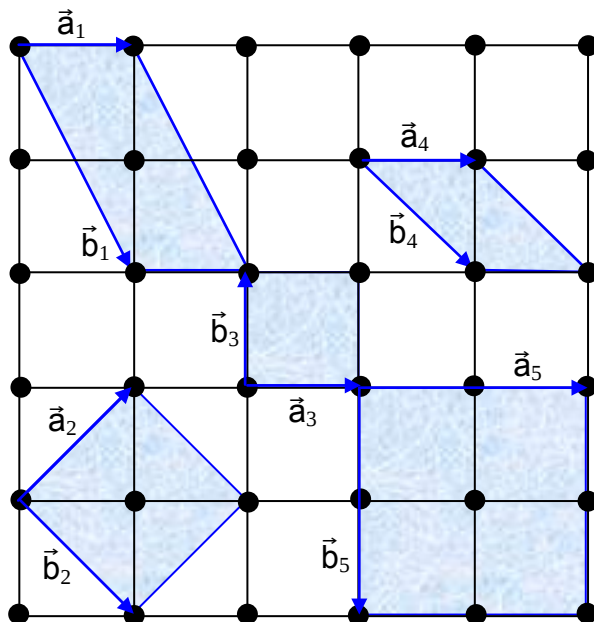
$\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont les vecteurs de base de la maille origine du réseau.

u , v et w sont des nombres entiers relatifs ($\in \mathbb{Z}$).

Par convention, le nœud obtenu par la translation (1) sera noté $u \ v \ w$. Par exemple, le nœud N de la figure ci-dessus sera noté 1 3 0.

REMARQUES

- ✋ si les nœuds d'une maille n'occupent que les sommets, la maille est dite simple ou primitive (ce qu'on désigne par P). La maille simple ne contient alors qu'un seul nœud ($8 \text{ sommets} \times 1/8 = 1$).
- ✋ si, en plus des nœuds occupant les sommets, d'autres nœuds occupent soit le centre de la maille soit les milieux d'arêtes soit les centres de deux faces parallèles soit les centres de toutes les faces, la maille est dite multiple d'ordre n (généralement double ou quadruple). Dans ce cas, la maille contient n nœuds (voir cas bidimensionnel de la figure suivante).
- ✋ lors du calcul du nombre de nœuds appartenant à une maille, les sommets des mailles parallélépipédiques comptent chacun pour $1/8$, les nœuds occupant les milieux d'arêtes comptent chacun pour $1/4$ et les nœuds occupant les centres de faces comptent chacun pour $1/2$.



- Les mailles de paramètres (a_1, b_1) et (a_2, b_2) sont d'ordre 2 (puisque'elles contiennent deux nœuds chacune : $1 \times 1 + 4 \times 1/4$).
- Les mailles de paramètres (a_3, b_3) et (a_4, b_4) sont simples (puisque'elles contiennent un seul nœud chacune : $4 \times 1/4$).
- La maille de paramètres (a_5, b_5) est d'ordre 4 (puisque'elle contient quatre nœuds : $1 \times 1 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/2$)

Figure I-3 : mailles primitives et mailles multiples dans un réseau bidimensionnel

REMARQUE

- ✋ la structure cristalline correspond au réseau cristallin + motifs.

I.2.d LA RANGÉE RETICULAIRE

On appelle rangée réticulaire toute droite passant par deux nœuds d'un réseau ponctuel. Comme les nœuds se répartissent tridimensionnellement de façon périodique dans le réseau ponctuel, une rangée réticulaire donnée contient donc plusieurs nœuds et ces derniers sont équidistants. L'équidistance des nœuds (distance entre deux nœuds consécutifs) est appelée période ou paramètre de la rangée. D'un autre côté, une rangée donnée n'est pas unique mais il existe plusieurs rangées identiques et équidistantes qui lui sont parallèles. L'ensemble de ces rangées constituent une famille de rangées réticulaires. La rangée représentant toute la famille est celle passant par l'origine choisie. Cette rangée sera notée $[uvw]$; u , v et w (premiers entre eux) sont les coordonnées du nœud le plus proche de l'origine.

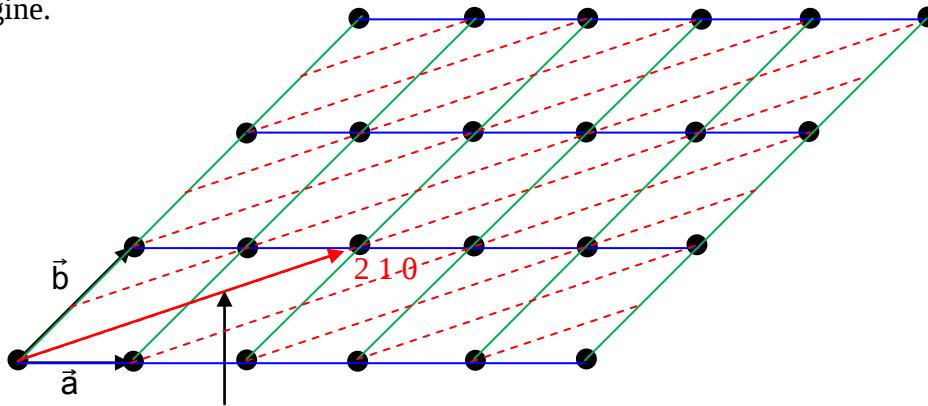


Figure I-4 : vecteur unitaire $\vec{n}_{210} = 2\vec{a} + \vec{b}$ de la rangée réticulaire $[210]$

I.2.e LE PLAN RETICULAIRE

Les nœuds d'un réseau ponctuel peuvent être regroupés suivant des plans appelés plans réticulaires. Comme il existe plusieurs nœuds équivalents aux nœuds d'un plan réticulaire donné, on en déduit alors qu'il existe une famille de plans réticulaires parallèles et équidistants.

Une famille de plans réticulaires se note (hkl) de telle sorte que le plan le plus proche de l'origine du réseau coupe les axes cristallographiques aux points A, B et C tels que :

$$OA = a/h, OB = b/k \text{ et } OC = c/l$$

a , b et c sont les paramètres de maille.

h , k et $l \in \mathbb{Z}$ et sont premiers entre eux. Ils sont appelés indices de Miller.

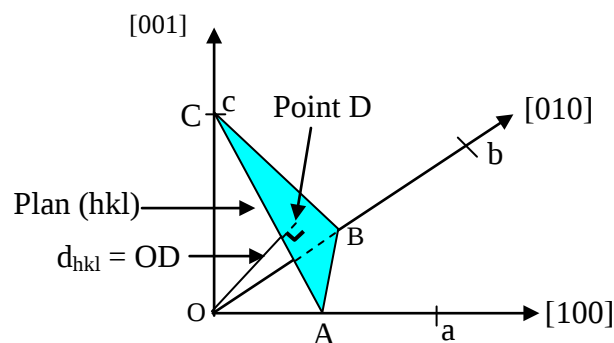


Figure I-5 : définition du plan représentant la famille de plans réticulaires (hkl) : le plan de la figure représente la famille (221)

Les plans d'une même famille (h k l) sont équidistants et leur équidistance est appelée distance inter-réticulaire et on la note d_{hkl} .

REMARQUES

-  chaque famille réticulaire (h k l) contient un plan qui passe par l'origine du réseau.
-  par convention, le plan représentant une famille (h k l) donnée est le plan le plus proche de l'origine et non celui passant par l'origine. Ainsi, indexer un plan passant par l'origine revient à indexer le premier plan de la même famille qui lui est parallèle (voir exercices d'application).
-  les familles réticulaires (0 k l), (h 0 l) et (h k 0) sont respectivement parallèles aux axes Ox, Oy et Oz.
-  les familles réticulaires (0 0 l), (h 0 0) et (0 k 0) sont respectivement parallèles aux plans (xOy), (yOz) et (xOz).
-  lorsque l'un des indices h, k et l est négatif, on convient de mettre le signe moins au dessus de l'indice en question : ainsi on écrira par exemple ($\bar{1}\bar{2}\bar{3}$) au lieu de (1 -2 -3) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) au lieu de (-1 -1 -1).

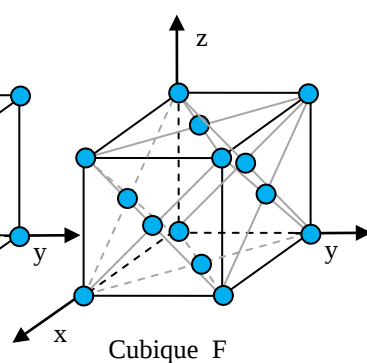
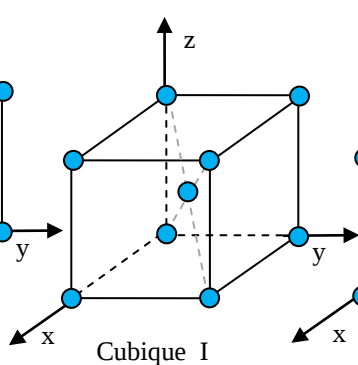
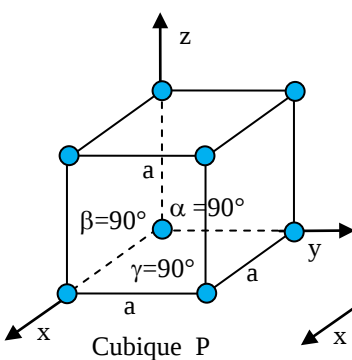
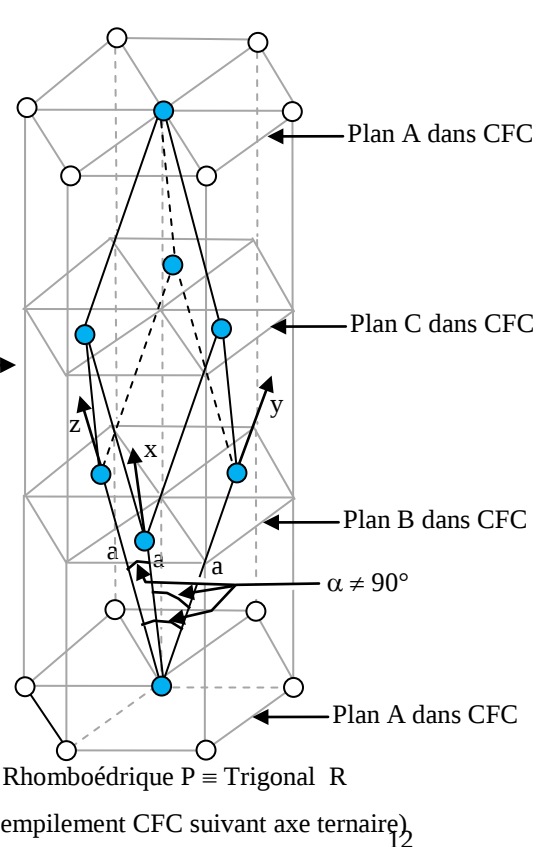
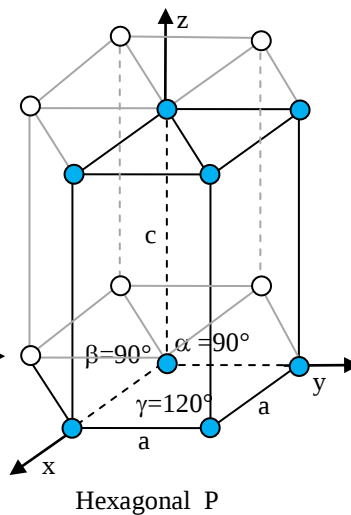
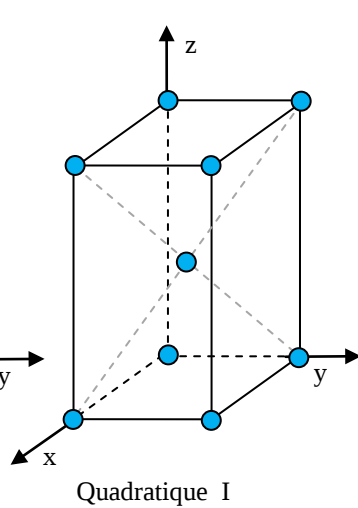
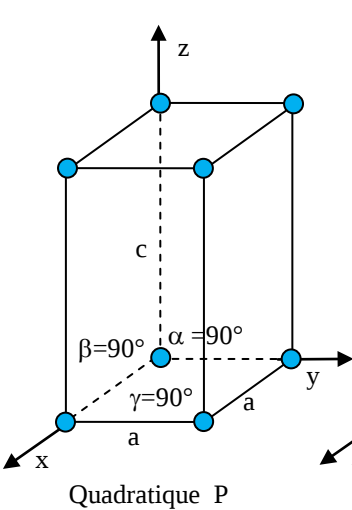
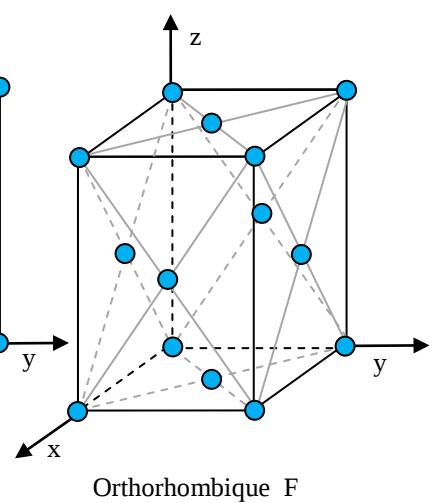
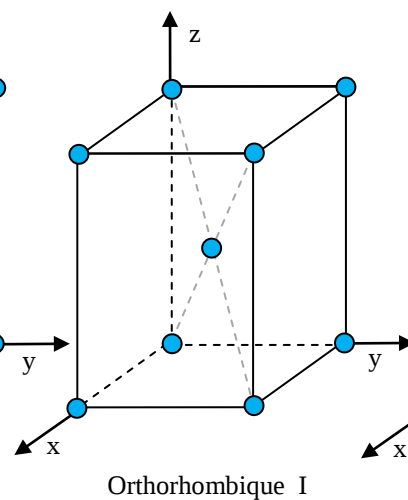
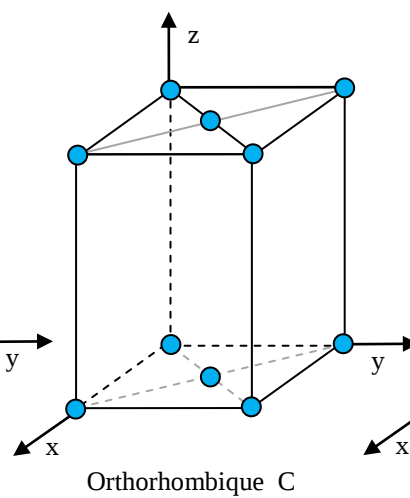
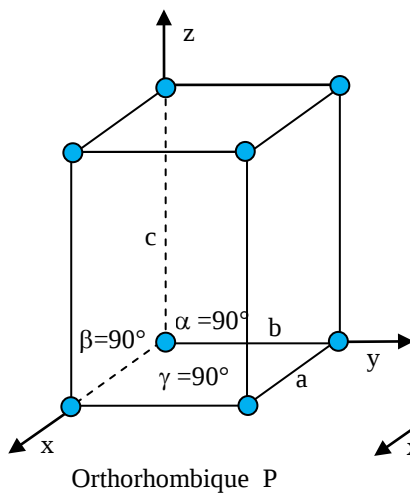
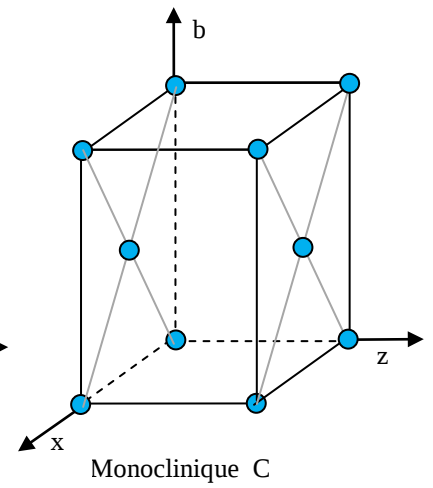
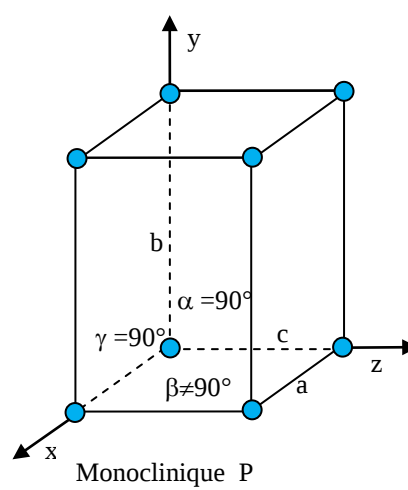
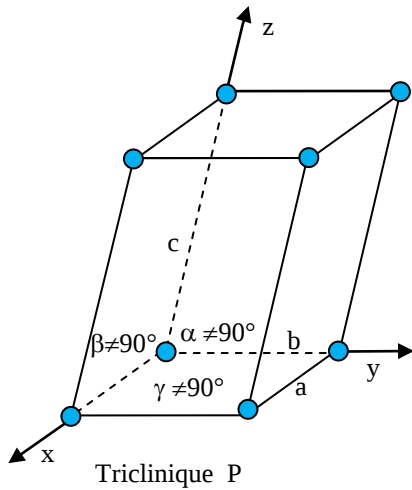
1.2.f RESEAUX DE BRAVAIS ET SYSTEMES CRISTALLINS

Soit un réseau ponctuel tridimensionnel généré par une maille de paramètres linéaires a, b et c et angulaires α , β et γ . A partir de considérations sur la symétrie, le cristallographe Bravais a pu distinguer 14 types de réseaux (portant son nom). La description de ces derniers, se fait à l'aide de sept systèmes d'axes caractérisés chacun par une maille spécifique. Les six paramètres a, b, c, α , β et γ caractérisant la maille d'un système donné diffèrent d'un système à un autre.

Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais sont reportés sur le tableau suivant :

Les 7 systèmes cristallins	paramètres de maille	Les 14 réseaux de Bravais	Nombre de réseaux
Triclinique	a, b, c, α , β et γ quelconques	P	1
monoclinique	a, b, c quelconques, α et $\gamma = 90^\circ$ et $\beta \neq 90^\circ$	P, C	2
orthorhombique	a, b, c, quelconques $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C (ou A ou B), F	4
quadratique (ou tétragonal)	a = b, c quelconque $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I	2
rhomboédrique (ou trigonal)	a = b = c et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P (noté R par convention)	1
hexagonal	a = b, c quelconque $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$	P	1
cubique	a = b = c et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F	3
		Total	14

La figure I-6 suivante montre la représentation géométrique des 14 réseaux de BRAVAIS :



I.2.g RESEAU RECIPROQUE :**I.2.g.1- DEFINITION**

Soient $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ les vecteurs de base sur lesquels se construit le réseau d'un cristal donné. Un tel réseau est appelé réseau direct ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$). C'est l'espace réel dans lequel sont repérées les positions atomiques.

Le réseau réciproque est un réseau purement mathématique et ce réseau est bâti sur trois vecteurs $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$ et il est lié mathématiquement au réseau direct par les relations suivantes :

$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ ont même origine

et

$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$	$\vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0$	$\vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0$
$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0$	$\vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1$	$\vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$
$\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0$	$\vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0$	$\vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$

Les équations ci-dessus traduisent le fait que :

- $\vec{a}^* \perp \text{plan}(\vec{b}, \vec{c})$ et comme le produit scalaire $\vec{a} \times \vec{a}^*$ est positif, alors $\vec{a}^*$ et $\vec{a}$ sont situés du même côté par rapport au plan $(\vec{b}, \vec{c})$.
- $\vec{b}^* \perp \text{plan}(\vec{a}, \vec{c})$, et comme le produit scalaire $\vec{b} \times \vec{b}^*$ est positif, alors $\vec{b}^*$ et $\vec{b}$ sont situés du même côté par rapport au plan $(\vec{a}, \vec{c})$.
- $\vec{c}^* \perp \text{plan}(\vec{a}, \vec{b})$ et comme le produit scalaire $\vec{c} \times \vec{c}^*$ est positif, alors $\vec{c}^*$ et $\vec{c}$ sont situés du même côté par rapport au plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

Inversement :

- $\vec{a} \perp \text{plan}(\vec{b}^*, \vec{c}^*)$, $\vec{b} \perp (\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ et $\vec{c} \perp (\vec{a}^*, \vec{b}^*)$

Le réseau réciproque est généré par la maille de paramètres $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$, α^* , β^* et γ^* avec $\alpha^* = \text{angle}(\vec{b}^*, \vec{c}^*)$, $\beta^* = \text{angle}(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ et $\gamma^* = \text{angle}(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$.

D'un autre côté :

$\alpha + \alpha^* = \beta + \beta^* = \gamma + \gamma^* = \pi$

L'étude des conditions géométriques de diffraction des RX par un cristal montre qu'à chaque famille de plans (hkl) correspond une rangée réticulaire réciproque notée $[hkl]^*$. Cette dernière est normale à la famille de plans (hkl) et permet d'expliquer la diffraction des RX par la famille (hkl) :

$[hkl]^* \perp (hkl)$

Le paramètre (ou période) de la rangée $[hkl]^*$ ayant pour module :

$$|\vec{n}_{hkl}^*| = |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*|$$

($\vec{n}_{hkl}^*$ étant le vecteur unitaire de la rangée réticulaire $[hkl]^*$)

correspond à l'inverse de la distance inter-réticulaire de la famille (hkl) càd que :

$$d_{hkl} = 1/|\vec{n}_{hkl}^*|.$$

NB : Voir, sur youtube, les vidéos que nous avons consacrées à la démonstration de ces propos.

A la famille de plans réticulaires parallèles au plan ($\vec{b}, \vec{c}$) (famille (100)), correspond le vecteur $\vec{a}^*$, normal à ces plans et dont la longueur est l'inverse de leur écartement càd que $d_{100} = 1/a^*$ (signalons au passage que $d_{100} = a$).

On définit de la même manière des vecteurs $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$ normaux aux plans (010) et (001) respectivement avec en plus $d_{010} = 1/b^*$ et $d_{001} = 1/c^*$.

1.2.2- DETERMINATION DE L'EXPRESSION DE LA DISTANCE INTERRETICULAIRE d_{hkl} :

Le calcul montre (voir vidéo correspondante sur youtube) que la distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux indices h, k, l et aux paramètres de la maille par la relation :

$$d_{hkl} = [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk a^* b^* \cos \gamma^* + 2hl a^* c^* \cos \beta^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^*]^{-1/2}$$

Soit :

$$d_{hkl} = [(h^2 / (a^2 \cos^2(\vec{a}, \vec{a}^*))) + (k^2 / (b^2 \cos^2(\vec{b}, \vec{b}^*))) + (l^2 / (c^2 \cos^2(\vec{c}, \vec{c}^*))) - (2hkc \cos \gamma / ((ab \cos(\vec{a}, \vec{a}^*) \cos(\vec{b}, \vec{b}^*))) - (2hlc \cos \beta / ((ac \cos(\vec{a}, \vec{a}^*) \cos(\vec{c}, \vec{c}^*))) - (2klc \cos \alpha / ((bc \cos(\vec{b}, \vec{b}^*) \cos(\vec{c}, \vec{c}^*)))])^{-1/2}$$

Dans le cas particulier du système monoclinique par exemple :

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^* c^* \cos \beta^*]^{1/2} \\ &= [(h^2 / (a^2 \sin^2 \beta)) + (k^2 / b^2) + (l^2 / (c^2 \sin^2 \beta)) - (2hl \cos \beta / (ac \sin^2 \beta))]^{-1/2} \end{aligned}$$

L'expression de d_{hkl} la plus simple est celle du système cubique et correspond à :

$$d_{hkl} = a/[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$$

I.2.h INTRODUCTION A LA DIFFRACTION DES RAYONS X – LOI DE BRAGG

Le cristallographe Bragg a démontré qu'on peut considérer la diffraction des rayons X par les particules placées aux nœuds d'un réseau cristallin comme une "réflexion" par les divers plans réticulaires de ce réseau. Ce concept a permis à Bragg de déterminer la loi permettant le calcul de la distance inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans réticulaires (h k l). Cette loi porte le nom de "loi de Bragg".

Détermination de l'expression de la loi Bragg : (voir vidéo correspondante sur youtube)

Considérons une famille de plans réticulaires (h k l) de distance inter-réticulaire d_{hkl} sur laquelle tombe un faisceau monochromatique parallèle de R.X de longueur d'onde λ (cette dernière est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques), sous une incidence θ_{hkl} (figure suivante) :

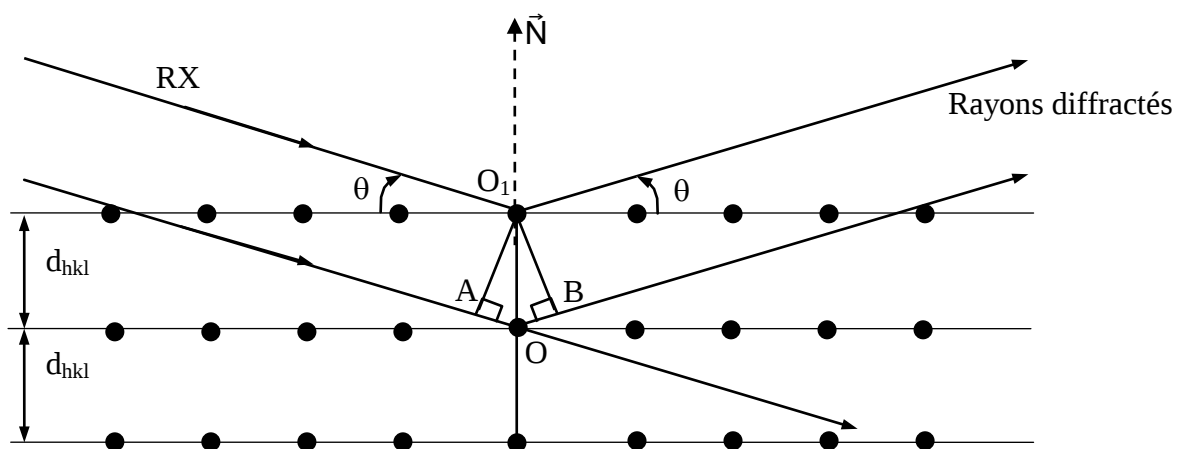


Figure I-7 : réflexion sélective sur une famille de plans (hkl)

La différence de marche entre les ondes diffractées par deux plans successifs est :

$$\delta = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} (= AO + OB = 2 OO_1 \sin \theta_{hkl})$$

Pour que les ondes diffractées par deux plans consécutifs (et par conséquent, par tous les plans réticulaires de la famille (h k l)) soient en phase, il faut que la différence de marche soit un multiple de la longueur d'onde λ (figure suivante), soit :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$$

Cette relation est appelée loi de Bragg. n est l'ordre de la diffraction. $n \in \mathbb{N}^*$.

Les distances réticulaires observables sont telles que :

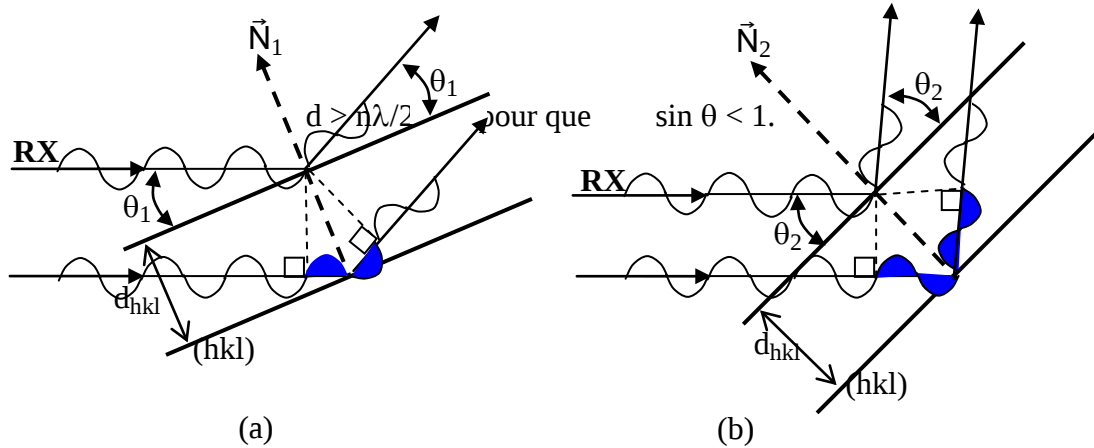


Figure I-8 : diffractions sélectives sur une même famille de plans (hkl)

(a) - ordre $n = 1 \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta_1 = 1 \lambda$

(b) - ordre $n = 2 \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta_2 = 2 \lambda$

I.2.i SYMETRIE D'ORIENTATION ET DE POSITION :

D'une façon générale, on dit qu'une figure F possède de la symétrie s'il existe une ou plusieurs opérations (de symétrie) qui, appliquées aux éléments de la figure, la transforment en une figure F' indiscernable de F .

La structure microscopique, supposée infinie, d'un cristal (arrangement atomique) ou les propriétés macroscopiques qui en découlent (telle que les caractères morphologiques : les faces qui présentent les mêmes propriétés se déduisent les unes des autres par des opérations de symétrie) sont décrites par des opérations de symétrie.

Comme le polyèdre que constitue un cristal parfait est une figure finie (il en est de même pour la maille cristalline), le nombre d'éléments de symétrie de cette figure est par conséquent un nombre fini contrairement aux éléments de symétrie décrivant la structure microscopique périodique infinie, qui sont en nombre infini.

I.2.i.1 SYMETRIE DES FIGURES FINIES (OU SYMETRIE D'ORIENTATION)

(Voir vidéo correspondante sur youtube)

Les opérations de symétrie d'une figure finie (la maille par exemple) sont des opérations qui laissent invariant cette figure. Les points, droites et plans restant immobiles dans ces opérations sont les éléments (ou opérateurs) de symétrie.

Les différents éléments de symétrie d'une figure finie se coupent en un seul point : ainsi ces éléments de symétrie constituent ce qu'on appelle un **groupe ponctuel de symétrie** (on dit couramment « **groupe ponctuel** »).

Les éléments de symétrie d'une figure finie que nous allons décrire sont :

- le centre de symétrie (ou d'inversion)
- le plan de symétrie (ou miroir)
- les axes de rotation d'ordre n (appelés aussi axes directs ou axes propres)
- les axes de rotation-inversion d'ordre n (appelés aussi axes indirects ou axes impropres)
- les axes de rotation-réflexion d'ordre n .

I.2.i.1.a CENTRE DE SYMETRIE (OU D'INVERSION) :

Une figure (maille par exemple) possède la symétrie d'inversion par rapport à un point I, si tout point A (atome ou ion dans le cas d'une maille) admet comme image un point B de telle sorte que le point I se trouve au milieu du segment AB.

Si par exemple le centre d'inversion est l'origine d'un repère orthonormé (Oxyz), tout point de coordonnées (x,y,z) aura comme image le point de coordonnées ($\bar{x},\bar{y},\bar{z}$). La figure est dite alors « centrosymétrique ».

Symbole du centre de symétrie : c (ou $\bar{1}$)

Représentation graphique du centre de symétrie : $\circ$

I.2.i.1.b PLAN DE SYMETRIE (OU MIROIR) :

Une figure (maille par exemple) possède un plan de symétrie ou miroir, si tout point A (atome ou ion dans le cas d'une maille) situé d'un côté du miroir admet comme image un point B situé de l'autre côté du miroir et à la même distance du miroir que le point A de telle sorte que le segment AB soit perpendiculaire au miroir.

Si par exemple le plan de symétrie est le plan (xOy) d'un repère orthonormé (Oxyz), tout point de coordonnées (x,y,z) aura comme image le point de coordonnées (x,y, $\bar{z}$).

Symbole du plan de symétrie : m

Représentation graphique du plan de symétrie :

— pour m perpendiculaire au plan du dessin.

L pour m dans le plan du dessin.

I.2.i.1.c AXES DE ROTATION D'ORDRE N (AXES PROPRES OU DIRECTS) :

Un axe de rotation d'ordre n fait coïncider le cristal avec lui-même après une rotation, dans le sens trigonométrique, d'angle $2\pi/n$, n est un nombre entier positif.

Si par exemple l'axe 2 est l'axe Oz d'un repère orthonormé (Oxyz), tout point de coordonnées (x,y,z) aura comme image le point de coordonnées ($\bar{x},\bar{y},z$).

Un axe de rotation d'ordre n se note n (dans la notation d'Hermann-Mauguin) ou C_n (dans la notation de Schönflies), n représente l'ordre de l'axe de rotation, c'est-à-dire le nombre de fois où la rotation doit être appliquée pour retrouver la situation d'origine (position initiale).

La figure suivante schématise l'opération de rotation autour d'un axe de rotation d'ordre n dans l'espace et en projection cotée (+ signifie au dessus du plan de projection) :

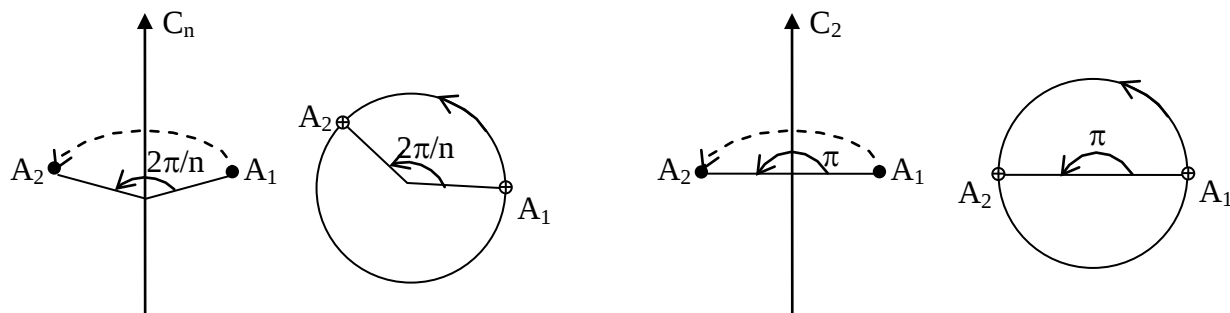


Figure I-9 : schématisation de l'opération de rotation autour d'un axe de rotation d'ordre n cristallin (voir video de demonstration sur youtube).

iii

L'axe 2 est appelé l'axe binaire

L'axe 3 est appelé l'axe ternaire

L'axe 4 est appelé l'axe quaternaire

L'axe 6 est appelé l'axe sénaire

Symboles graphiques et positions équivalentes générées par les axes n :

Symboles graphiques et positions équivalentes des axes n					
n	1	2	3	4	6
Symbole	aucun	0	▲	■	⬡
Positions équivalentes		+ ○ — ○ +	+ ○ — ○ + + ○ — ○ +	+ ○ — ○ + + ○ — ○ + + ○ — ○ +	+ ○ — ○ + + ○ — ○ + + ○ — ○ + + ○ — ○ +

Les symboles ci-dessus correspondent à des axes n perpendiculaires au plan de la figure.

Des fois, l'axe 2 peut être dans le plan de figure, dans ce cas il est représenté par une flèche indiquant sa position et sa direction ($\rightarrow$, $\downarrow$ ou $\searrow$).

REMARQUES



l'application d'un axe de symétrie d'ordre n à une position atomique située en dehors de l'axe conduit à n positions autour de l'axe. A titre d'exemple, les coordonnées de ces positions sont reportées sur le tableau suivant dans le cas où l'axe d'ordre n est l'axe Oz (voir vidéo de démonstration sur youtube).

n	Positions générées par l'axe $n = Oz$					
2	(x,y,z)	$(\bar{x},\bar{y},z)$				
3	(x,y,z)	$(\bar{y},x-y,z)$	$(y-x,\bar{x},z)$			
4	(x,y,z)	$(\bar{y},x,z)$	$(\bar{x},\bar{y},z)$	$(y,\bar{x},z)$		
6	(x,y,z)	$(x-y,x,z)$	$(\bar{y},x-y,z)$	$(\bar{x},\bar{y},z)$	$(y-x,\bar{x},z)$	$(y,y-x,z)$



comme le montre le tableau ci-dessus, un axe d'ordre $2n$ est au même temps un axe d'ordre n et un axe d'ordre 6 est au même temps un axe d'ordre 2.

L'ensemble des opérations de symétrie de chaque axe n (rotations de $2\pi/n$, $2 \times 2\pi/n = 4\pi/n$, $3 \times 2\pi/n = 6\pi/n$, ..., $n \times 2\pi/n = 2\pi$) constitue un « groupe ponctuel cyclique » d'ordre n .

La combinaison d'axes n conduit à la mise en évidence de six groupes ponctuels liés aux opérations de rotations (voir groupes ponctuels).

I.2.i.1.d AXES DE ROTATION-INVERSION (OU AXES IMPROPRES):

(Voir vidéo correspondante sur youtube)

Un **axe de rotation-inversion** (dite aussi **roto-inversion** ou **inversion rotatoire**) fait coïncider le cristal avec lui-même après une **rotation d'angle $2\pi/n$ autour de l'axe, dans le sens trigonométrique, suivie d'une symétrie (ou inversion) par rapport à un point situé sur cet axe** (point I sur la figure ci-dessous).

Un **axe de rotation-inversion** se note $\bar{n}$ où n est l'ordre de la rotation.

Comme pour les axes directs, seuls les axes de rotation inverses $\bar{n}$ d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 sont compatibles avec la périodicité du réseau cristallin.

La figure suivante schématise l'opération de rotation-inversion autour d'un axe de rotation d'ordre n dans l'espace et en projection cotée (+ signifie au dessus et – au dessous du plan de projection). Ce plan est perpendiculaire à l'axe de rotation au centre d'inversion :

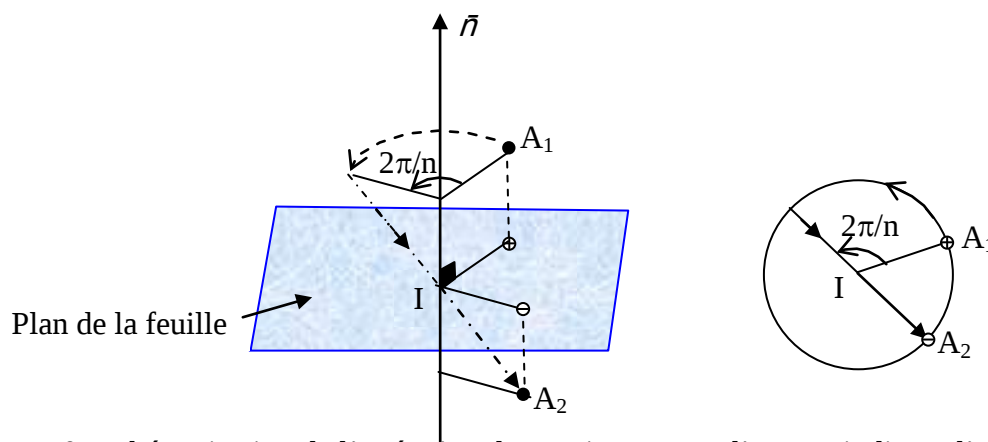
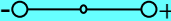
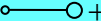
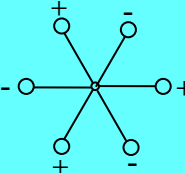
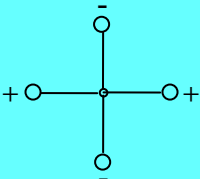
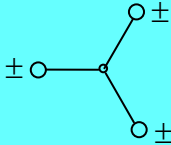


Figure I-10 : schématisation de l'opération de rotation autour d'un axe indirect d'ordre n

Symboles graphiques, positions équivalentes générées par les axes et interprétation des axes $\bar{n}$:

$\bar{n}$	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Symbole		 ou m			
Positions équivalentes					
Opération équivalente	$\bar{1}$ équivaut à un centre d'inversion I	$\bar{2}$ équivaut à un miroir $\perp$ à l'axe 2	$\bar{3}$ équivaut à un axe 3 confondu avec lui et un centre d'inversion I $\bar{3} = 3 + \bar{1}$	$\bar{4}$ entraîne l'existence d'un axe 2 confondu avec lui	$\bar{6}$ équivaut à un axe 3 confondu avec lui et un miroir $\perp$ $\bar{6} = 3/m$

Les symboles ci-dessus correspondent à des axes $\vec{n}$ perpendiculaires au plan de la figure de projection (plan de la feuille).

$\bar{1}$ est l'inversion pure.

$\bar{2}$ correspond à une rotation de π suivie d'une inversion, ce qui est équivalent à une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de la rotation. Cette opération est plus fréquemment indiquée comme m : réflexion par rapport à un miroir.

L'écriture $3/m$ ($= \bar{6}$) signifie : axe 3 perpendiculaire à un miroir m . De façon générale, un axe n perpendiculaire à un miroir se note n/m .

REMARQUES

 l'application d'un axe de symétrie inverse d'ordre pair ($n = 2, 4$ et 6) à une position atomique située en dehors de l'axe conduit comme dans le cas des axes directs à n positions autour de l'axe. Cependant les axes 1 et 3 génèrent respectivement 2 et 6 positions autour de l'axe. A titre d'exemple, les coordonnées de ces positions sont reportées sur le tableau suivant dans le cas où l'axe inverse d'ordre n est l'axe Oz et le centre d'inversion situé à l'origine de la maille (0,0,0).

$\bar{n}$	Positions générées par l'axe $\bar{n} = Oz$ et centre d'inversion situé sur (0,0,0)					
$\bar{1}$	(x,y,z)	($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$)				
$\bar{2}$	(x,y,z)	(x,y, $\bar{z}$)				
$\bar{3}$	(x,y,z)	(y, $\bar{y}-x, \bar{z}$)	(y-x, $\bar{x}, z$)	($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$)	($\bar{y}, x-y, z$)	(x-y,x, $\bar{z}$)
$\bar{4}$	(x,y,z)	(y, $\bar{x}, \bar{z}$)	($\bar{x}, \bar{y}, z$)	($\bar{y}, x, \bar{z}$)		
$\bar{6}$	(x,y,z)	(y-x, $\bar{x}, \bar{z}$)	($\bar{y}, x-y, z$)	(x,y, $\bar{z}$)	(y-x, $\bar{x}, z$)	($\bar{y}, x-y, \bar{z}$)

 l'axe d'inversion d'ordre 4 est identique à l'axe de rotation-réflexion $4'$: $\bar{4} \equiv 4'$ (voir axes de rotation-réflexion plus loin).

 les axes d'inversion d'ordre 6 et 2 sont identiques respectivement aux axes de rotation-réflexion $3'$ et $1'$ ou à des axes de rotation directs 3 et 1 perpendiculaire à un miroir, c'est-à-dire que : $\bar{6} \equiv 3' \equiv 3/m$ et $\bar{2} \equiv 1' \equiv 1/m$ ($= m$).

 un axe d'inversion d'ordre impair ($2p+1$) est identique à l'axe de rotation-réflexion d'ordre ($4p+2$) ou à l'axe de rotation direct d'ordre ($2p+1$) associé à un centre d'inversion, c'est-à-dire que : $\bar{1} \equiv 2' \equiv 1+\bar{1} (= \bar{1})$ et $\bar{3} \equiv 6' \equiv 3+\bar{1}$

L'ensemble des opérations de symétrie de chaque axe impropre $\bar{n}$ (rotations de $(2\pi/n)+i$, $(4\pi/n)+i$, $(6\pi/n)+i$, ..., $2\pi+i$) constitue un « groupe ponctuel cyclique ».

Contrairement aux axes propres, il n'y a pas de combinaison d'axes impropres seuls. Les axes impropres se combinent avec les axes propres pour conduire à d'autres groupes (ponctuels) de symétrie : on obtient ainsi 16 groupes (voir groupes ponctuels).

1.2.1.1. AXES DE ROTATION-REFLEXION (OU AXE DE ROTO-REFLEXION OU REFLEXION ROTATOIRE)

Un **axe de rotation-réflexion** (dite aussi roto-réflexion ou réflexion rotatoire) fait coïncider le cristal avec lui-même après une **rotation d'angle $2\pi/n$ autour de l'axe n , suivie d'une symétrie (ou réflexion) par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe.**

Un **axe de rotation-réflexion se note n'** où n est l'ordre de la rotation.

On démontre que **tous les axes de réflexion rotatoire sont équivalents à un axe de symétrie directe ou inverse ou à une combinaison de ces axes.**

Ainsi : $1' = m$, $2' = \bar{2}$, $3' = \bar{6} = 3/m$, $4' = \bar{4}$ et $6' = \bar{3} = 3 + \bar{2}$

La figure suivante schématise l'opération de rotation-réflexion autour d'un axe n' dans l'espace et en projection cotée (+ signifie au dessus et – au dessous du plan de projection). Ce plan est perpendiculaire à l'axe de rotation (c'est le plan de réflexion ou miroir m) :

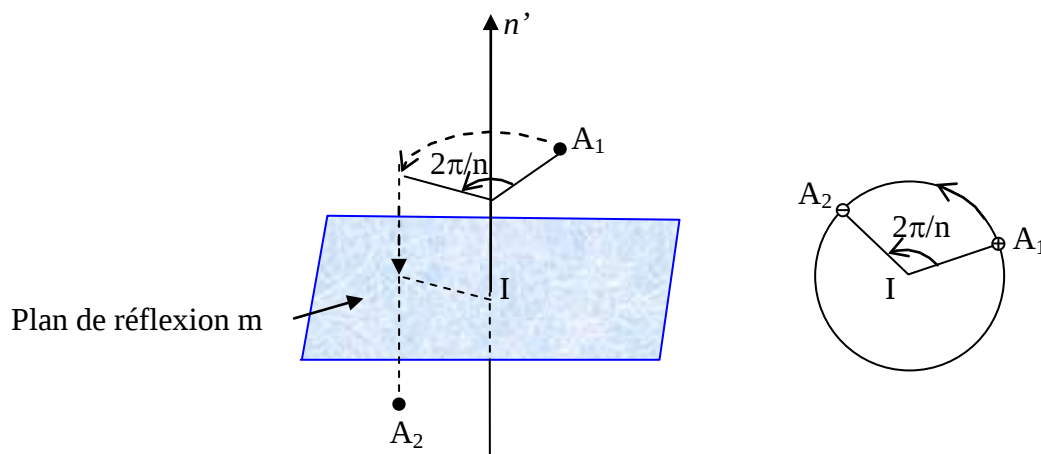


Figure I-11 : schématisation de l'opération de rotation-réflexion autour d'un axe n'

I.2.i.1.f LES DIFFERENTS GROUPE PONCTUELS ET LEURS REPRESENTATION :

I.2.h.1.f.1. PROPRIETES D'UN GROUPE DE SYMETRIE :

Les opérations de symétrie découlant des éléments de symétrie d'orientation d'un cristal (ou maille) forment un groupe au sens mathématique du terme.

Les propriétés définissant un groupe (au sens mathématique) de symétrie sont :

- 1- existence de l'opération de symétrie identité (élément neutre)
- 2- toute opération de symétrie a une opération inverse qui appartient au groupe
- 3- la composition de deux opérations de symétrie est une opération de symétrie
- 4- la combinaison des opérations de symétrie est associative

L'ordre du groupe de symétrie est son nombre d'éléments de symétrie.

REMARQUE

 tous les éléments de symétrie d'orientation d'un cristal (ou d'une maille cristalline) se coupent en un point d'où l'appellation "**groupe ponctuel de symétrie**" (ou "**groupe ponctuel**" de façon abrégée).

I.2.a.1.f.2. DENOMBREMENT DES GROUPE PONCTUELS DE SYMETRIE :

L'ensemble des opérateurs de symétrie qui caractérisent un système cristallin constitue le **groupe ponctuel** (ou **classe de symétrie**) de ce système. Pour chaque système cristallin, seules les combinaisons d'éléments de symétrie compatibles avec les propriétés de ce système sont retenues.

Les différentes associations possibles entre les opérateurs de symétrie ponctuelle, conduisent à l'établissement de 32 groupes ponctuels de symétrie (voir vidéo correspondante sur youtube) répartis comme suit :

- 5 groupes cycliques n : 1, 2, 3, 4 et 6
- 5 groupes cycliques $\bar{n}$: $\bar{1}$, $\bar{2}$ ($\equiv m$), $\bar{3}$, $\bar{4}$ et $\bar{6}$
- 6 groupes ne combinant que les axes directs : 222, 32(2), 422, 622, 233, 432
- 16 groupes combinant axes propres, axes impropres et miroirs :

$2/m$, $4/m$, $6/m$, $2mm$, $3mm$, $4mm$, $6mm$, $\bar{3}2m$, $\bar{4}2m$, $\bar{6}2m$, $\bar{4}3m$, mmm , $4/mmm$, $6/mmm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$.

Les tableaux suivants montrent la répartition des 32 groupes ponctuels sur les différents systèmes cristallins :

Tableau résumé des 32 groupes ponctuels		
Systèmes	Groupe ponctuels	Nombre de groupes
Triclinique	1, $\bar{1}$	2
Monoclinique	2, $\bar{2}$ (ou m), $2/m$	3
Orthorhombique	222, $mm2$, mmm	3
Rhomboédrique	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$	5
Quadratique (tétragonal)	4, $\bar{4}$, 422, $4/m$, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$	7
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 622, $6/m$, $6mm$, $\bar{6}2m$, $6/mmm$	7
Cubique	23, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$	5
	Total	32

Répartition sur les différents systèmes cristallins des 32 groupes ponctuels selon les différentes combinaisons des éléments de symétrie								
Types de groupe →	n	$\bar{n}$	n n'n''	n/m	nmm	$\bar{n}nm$	n/m 2/m 2/m ou (n/m) m m	Nombre de groupes / système
Systèmes ↓			axe n +axes2⊥	axe n +m⊥	axe n +miroirs // à l'axe	axe $\bar{n}$ +m passant par l'axe	axe n +m⊥ +m//+i	
Triclinique	1	$\bar{1}$						2
Monoclinique	2	$\bar{2}$ (≡ m)		2/m				3
Orthorhombique			222		2mm (ou mm2)		2/m 2/m 2/m (ou mmm)	3
Rhomboédrique	3	$\bar{3}$	322 (ou 32)		3mm (ou 3m)	$\bar{3}2m$ (ou $\bar{3}m$)		5
Quadratique (tétragonal)	4	$\bar{4}$	422	4/m	4mm	$\bar{4}2m$	4/m 2/m 2/m (ou (4/m)mm noté aussi 4/mmm)	7
Hexagonal	6	$\bar{6}$ (≡ 3/m)	622	6/m	6mm	$\bar{6}2m$	6/m 2/m 2/m (ou (6/m)mm noté aussi 6/mmm)	7
Cubique			233 (ou 23) 432			$\bar{4}3m$	2/m $\bar{3}$ (ou m $\bar{3}$) 4/m $\bar{3}$ 2/m (ou m $\bar{3}m$)	5
Nombre de groupes	5	5	6	3	4	4	5	
				16				
Nombre total de groupes	32							

Les différents groupes ponctuels sont représentés par des symboles internationaux appelés **symboles d'Hermann-Mauguin**. Ces symboles permettent de retrouver l'ensemble des opérations de symétrie constituant le groupe. Par exemple, le groupe de symbole $2/m\ 2/m\ 2/m$ est constitué de trois axes de rotation d'ordre 2 dans les trois directions du repère cristallographique orthorhombique et de trois plans de réflexion (miroirs) m qui leur sont perpendiculaires.

Les symboles d'Hermann-Mauguin sont des symboles orientés : l'orientation de chaque élément de symétrie peut se lire à partir du symbole, en sachant que dans chaque système cristallin les directions de symétrie sont données dans un ordre conventionnel. L'orientation des éléments de symétrie suivant les directions principales des systèmes cristallins est indiquée dans le tableau suivant :

Orientation des éléments de symétrie suivant les directions principales des systèmes cristallins (voir vidéo correspondante sur youtube)							
Position dans le symbole du groupe	triclinique	monoclinique	orthorhombique	rhomboédrique ou trigonal	quadratique ou tétragonal	hexagonal	Cubique
1 ^{ère} position	Toute direction dans le cristal	2 suivant [010]	2 suivant [100]	3 ou $\bar{3}$ suivant [001] (*) ou suivant [111] (**)	4 ou $\bar{4}$ suivant [001]	6 ou $\bar{6}$ suivant [001]	2 ou $\bar{2}$ ou 4 ou $\bar{4}$ suivant [100], [010] et [001]
2 ^{ème} position	-	-	2 suivant [010]	2 suivant [100] ou [010] (*) ou suivant [110] (**)	2 suivant [100] et [010]	2 suivant [100] [010] et [110]	3 ou $\bar{3}$ suivant [111], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] et [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
3 ^{ème} position	-	-	2 suivant [001]	-	2 suivant [110] ou [$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$]	2 suivant [210], [120] et [$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$]	2 suivant [110], [$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$], [101], [$\bar{1}\bar{0}\bar{1}$], [011] et [$\bar{0}\bar{1}\bar{1}$]

REMARQUES

-  les directions principales d'une maille cristalline sont les directions selon lesquelles ses éléments de symétrie sont orientés.
-  pour le système trigonal, deux mailles sont possibles : rhomboédrique ou hexagonale. L'axe 3 est soit l'axe c de la maille hexagonale (voir (*) au tableau ci-dessus) soit la diagonale principale du rhomboèdre (voir (**) au tableau ci-dessus).

- ☞ dans les symboles d'Hermann-Mauguin, lorsqu'on écrit un axe de symétrie suivant une direction donnée, l'axe est alors parallèle à cette direction.
- ☞ dans les symboles d'Hermann-Mauguin, lorsqu'on écrit un plan de symétrie suivant une direction donnée, le plan est alors perpendiculaire à cette direction.
- ☞ le groupe $\bar{6}$, identique à $3/m$, pourrait être classé dans le système rhomboédrique, colonne n/m.
- ☞ l'écriture de certains groupes ponctuels peut être abrégée en se limitant aux éléments de symétrie dont la présence entraîne celles des autres :

Exemples :

- Le groupe $2mm$ peut s'écrire $2m$ (voir dessin ci-dessous)
- Le groupe $2/m \bar{3}$ peut s'écrire $m\bar{3}$
- Le groupe $4/m \bar{3} 2/m$ peut s'écrire $m\bar{3}m$
- Le groupe $6/m 2/m 2/m$ peut s'écrire $6/mmm$ etc...

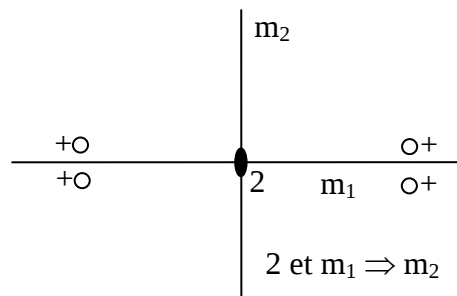


Figure I-12 : dessin justifiant la réduction de la notation du groupe ponctuel $2mm$ en $2m$

1.2.1.3 CLASSIFICATION DES GROUPE PONCTUELS DE SYMETRIE :

11 des 32 groupes ponctuels sont centro-symétriques (possèdent un centre de symétrie) : on les appelle **groupes de Laue** ($\bar{1}$ - $2/m$ - mmm - $\bar{3}$, $\bar{3}m$ - $4/m$, $4/mmm$ - $6/m$, $6/mmm$ - $m\bar{3}$ et $m\bar{3}m$). Parmi les 11 groupes de Laue, 7 groupes ($\bar{1}$ - $2/m$ - mmm - $\bar{3}m$ - $4/mmm$ - $6/mmm$ et $m\bar{3}m$) ont la symétrie du réseau ponctuel càd qu'ils ont un degré de symétrie maximum (ils génèrent le nombre maximal de positions équivalentes à la position générale) : on dit qu'ils sont **holoèdres** (les 7 systèmes cristallins correspondent aux 7 groupes holoèdres). Les 4 autres groupes de Laue font partis des **groupes dits hélièdres** (voir plus bas) : ils possèdent la moitié du degré de symétrie du réseau ponctuel.

Les 25 groupes non holoèdres (dont 4 sont centrosymétriques (font donc partie des groupes de Laue) : $\bar{3}$, $4/m$, $6/m$ et $m\bar{3}$) ont une symétrie inférieure à celle du réseau : on dit qu'ils sont **mérièdres**. Ces groupes peuvent être scindés en 2 types de groupes :

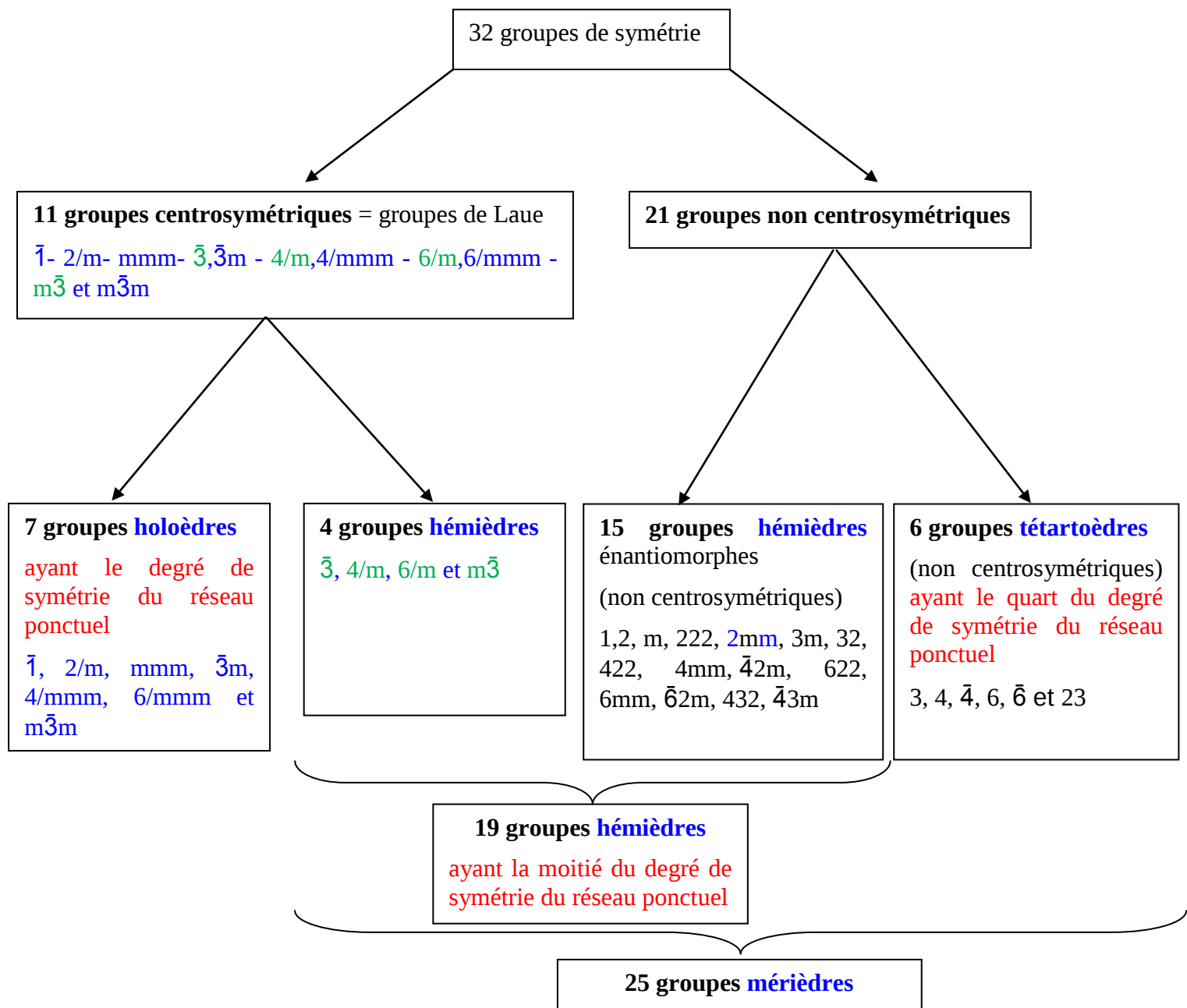
- **groupes hélièdres** : ils sont au nombre de 19 et se particularisent par le fait qu'ils possèdent la moitié du degré de symétrie du réseau ponctuel. Parmi ces groupes on rencontre :
 - 4 groupes hélièdres centrosymétriques: ce sont des groupes hélièdres faisant partie des groupes de Laue. ($\bar{3}$ - $4/m$ - $6/m$ et $m\bar{3}$)

- 15 groupes hémièdres énantiomorphes : ce sont des groupes hémièdres non centrosymétriques (1, 2, m, 222, 2mm, 3m, 32, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 622, 6mm, $\bar{6}2m$, 432 et $\bar{4}3m$)

→ **groupes téartoèdres** : ils sont au nombre de 6 et se particularisent par le fait qu'ils possèdent le quart du degré de symétrie du réseau ponctuel (3, 4, $\bar{4}$, 6, $\bar{6}$ et 23).

Le schéma suivant montre la classification des 32 groupes de symétrie.

Classification des 32 groupes de symétrie



Le tableau suivant montre le nombre de positions équivalentes (ou multiplicité) à la position générale (P.G) dans les différents groupes ponctuels :

NOMBRE DE POSITIONS EQUIVALENTES DANS LES DIFFERENTS GROUPES PONCTUELS							
Système cristallin	7 Groupes holoèdres	Nb de positions $\equiv$ à xyz (P.G)	25 Groupes méridres	19 Groupes hémidres	Nb de positions $\equiv$ à xyz (P.G)	6 Groupes tétrartoèdres	Nb de positions $\equiv$ à xyz (P.G)
triclinique	$\bar{1}$	2	1	1	1		
monoclinique	$2/m$	4	$2, m$	$2, m$	2		
orthorhombique	mmm	8	$222, mm2$	$222, mm2$	4		
Rhomboédrique (ou Trigonal)	$\bar{3}m$	12	$3, \bar{3}, 3m, 32$	$\bar{3}, 3m, 32$	6	3	3
Quadratique (ou Tétragonal)	$4/mmm$	16	$4, \bar{4}, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/m$	$422, 4mm, \bar{4}2m, 4/m$	8	$4, \bar{4}$	4
Hexagonal	$6/mmm$	24	$6, \bar{6}, 622, 6mm, \bar{6}2m, 6/m$	$622, 6mm, \bar{6}2m, 6/m$	12	$6, \bar{6}$	6
Cubique	$m\bar{3}m$	48	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m$	$m\bar{3}, 432, \bar{4}3m$	24	23	12

Exemples montrant les positions équivalentes dans des groupes holoèdres et hémidres d'un même système cristallin :

- groupe monoclinique holoèdre $2/m$:

Les positions équivalentes du groupe monoclinique holoèdre $2/m$ sont au nombre de 4 (on parle de position générale de multiplicité 4) et sont :

$$(x,y,z), (\bar{x},y,\bar{z}), (x, \bar{y}, z), (\bar{x},\bar{y},\bar{z}).$$

NB : L'axe 2 est orienté suivant la direction [010]

- groupe monoclinique hémidre m :

Les positions équivalentes du groupe monoclinique hémidre m sont au nombre de 2 (on parle de position générale de multiplicité 2) et sont :

$$(x,y,z), (x, \bar{y}, z).$$

1.2.2- SYMETRIE DES FIGURES INFINIES (OU SYMETRIE DE POSITION)

Les groupes ponctuels décrivent la symétrie macroscopique du cristal (ou de la maille). Pour décrire la symétrie microscopique du cristal, on a besoin de définir des opérations de symétries supplémentaires. La périodicité infinie du réseau cristallin implique la présence de translations, qui sont absentes des figures finies. Ces translations sont à l'origine de l'existence de nouveaux éléments de symétrie à l'échelle atomique, qui étaient absents dans les polyèdres (ou dans les mailles) : il s'agit des plans de glissement et des axes hélicoïdaux.

I.2.i.2.a LES AXES HELICOÏDAUX

Un axe hélicoïdal combine deux opérations de symétrie : une rotation autour d'un axe direct n + une translation T parallèlement à cet axe. Un tel axe est noté n_p avec p/n = coefficient de translation de telle sorte que $T = p/n \times \text{paramètre de l'axe}$ (illustration par le schéma ci-dessous).

REMARQUE

 p est un entier qui peut prendre $n-1$ valeurs entre 1 et $n-1$ ($1 \leq p \leq n-1$).

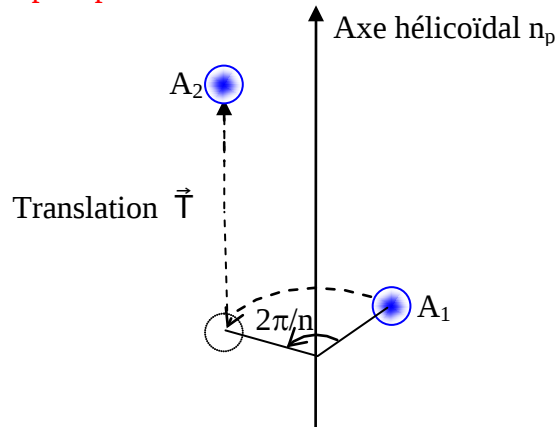


Figure I-13 : schématisation de l'opération de symétrie autour d'un axe hélicoïdal n_p

Il y a en tout 11 axes hélicoïdaux. Ces axes (de formule générale n_1 à n_{n-1}) sont :

- 2_1 ,
- $3_1, 3_2$
- $4_1, 4_2, 4_3$,
- $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

Exemples :

$2_1//Oz \Rightarrow$ rotation de π autour de Oz + translation de $\vec{C}/2$

$3_2//Oz \Rightarrow$ rotation de $2\pi/3$ autour de Oz + translation de $2\vec{C}/3$

En général $n_p//Oz \Rightarrow$ rotation de $2\pi/n$ autour de Oz + translation de $(p/n) \vec{C}$

Symboles et représentations graphiques des axes hélicoïdaux											
Axe	2_1	3_1	3_2	4_1	4_2	4_3	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5
Symbole											

Les figures suivantes montrent l'emplacement des positions atomiques autour des axes hélicoïdaux orientés suivant l'axe Oz :

(Voir la vidéo consacrée aux axes hélicoïdaux)

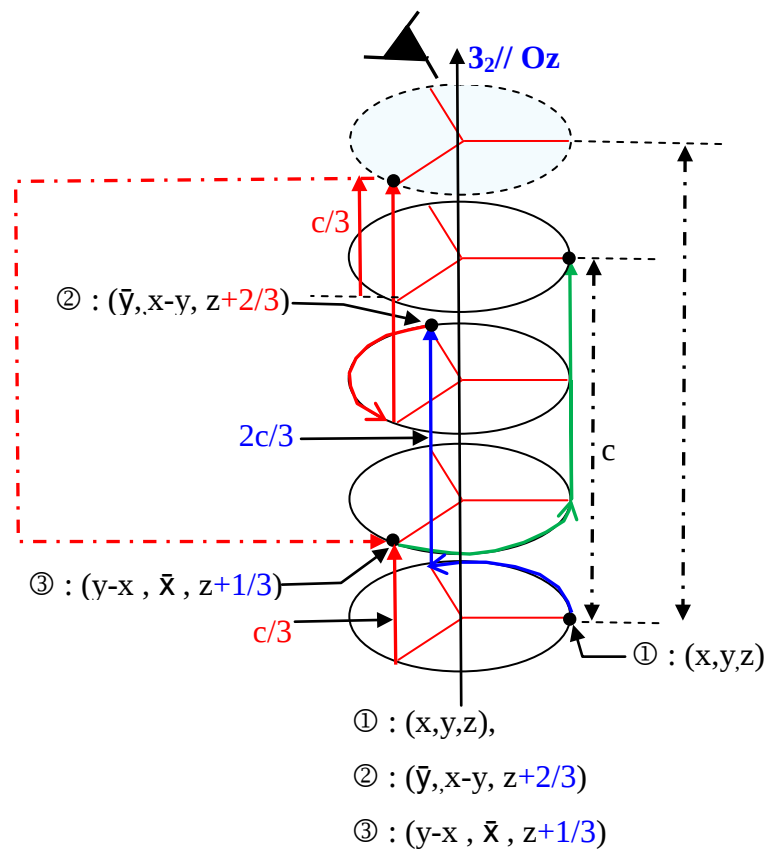
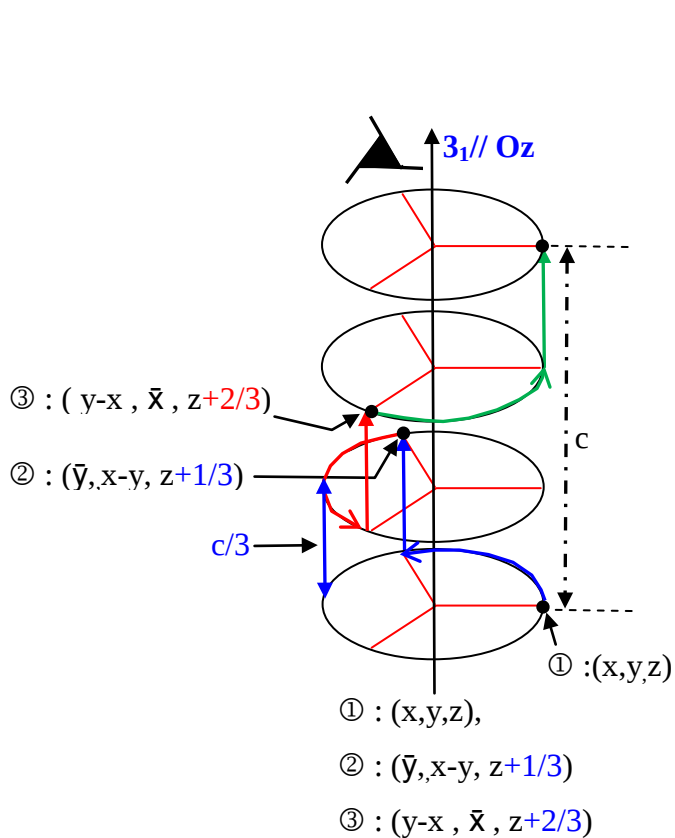
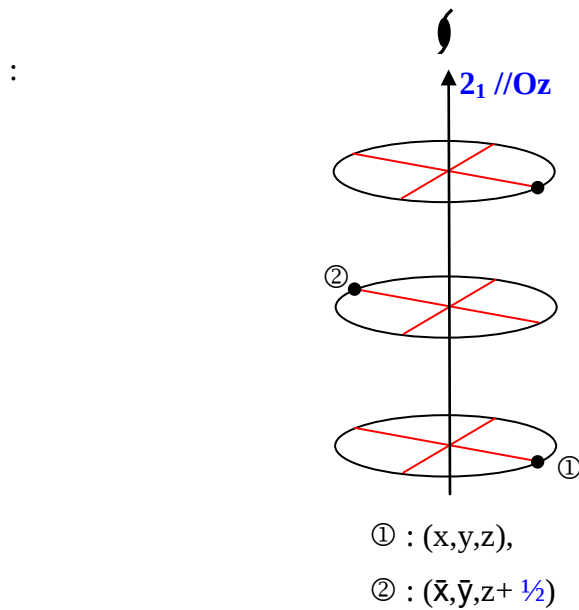
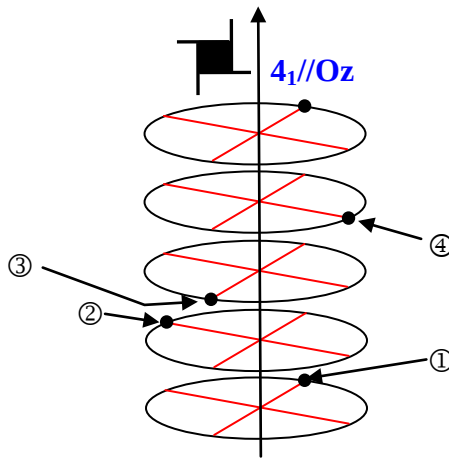
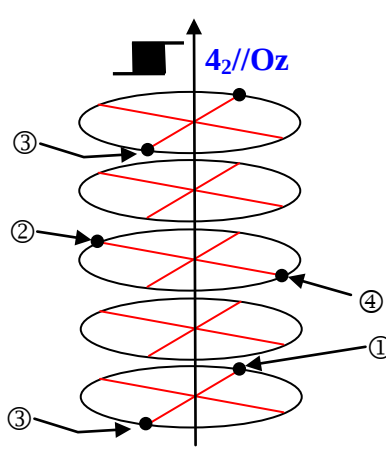


Schéma montrant les images de (x, y, z) par l'axe 3_1

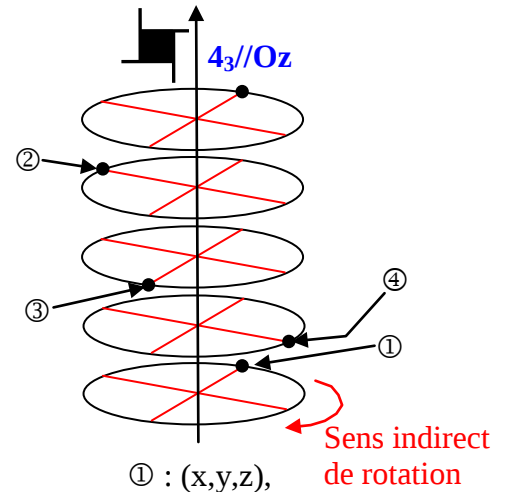
Schéma montrant les images de (x, y, z) par l'axe 3_2



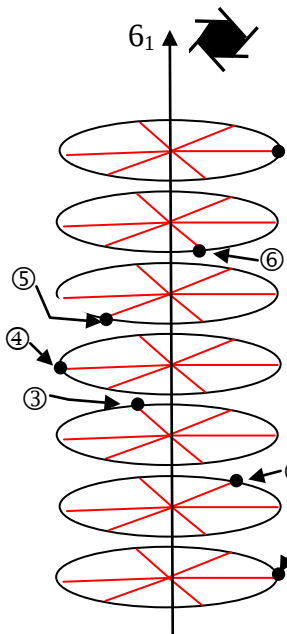
- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(\bar{y},x,z+\frac{1}{4})$,
 ③ : $(\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2})$ et
 ④ : $(y,\bar{x},z+\frac{3}{4})$



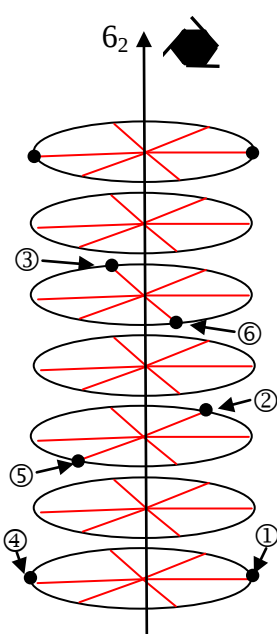
- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(\bar{y},x,z+\frac{1}{2})$,
 ③ : $(\bar{x},\bar{y},z)$ et
 ④ : $(y,\bar{x},z+\frac{1}{2})$



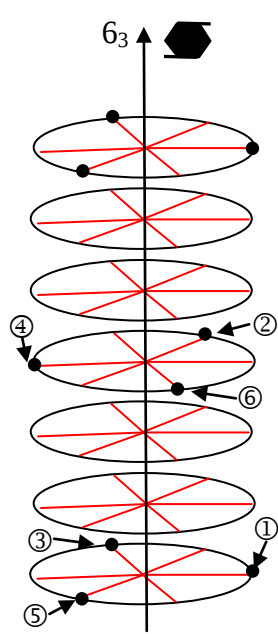
- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(\bar{y},x,z+\frac{3}{4})$,
 ③ : $(\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2})$ et
 ④ : $(y,\bar{x},z+\frac{1}{4})$



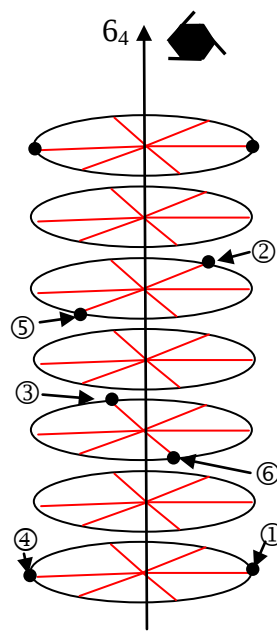
- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(x-y, x, z+\frac{1}{6})$
 ③ : $(\bar{y},x-y,z+\frac{1}{3})$
 ④ : $(\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2})$
 ⑤ : $(y-x,\bar{x},z+\frac{2}{3})$
 ⑥ : $(y,y-x, z+\frac{5}{6})$



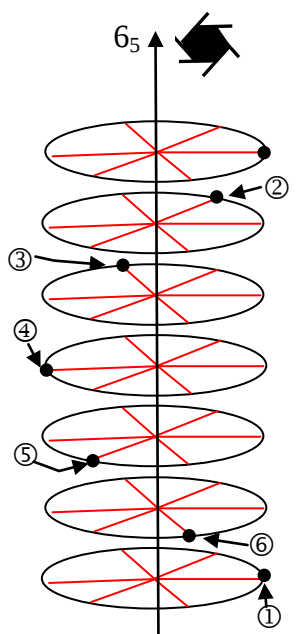
- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(x-y, x, z+\frac{1}{3})$
 ③ : $(\bar{y},x-y,z+\frac{2}{3})$
 ④ : $(\bar{x},\bar{y},z)$
 ⑤ : $(y-x,\bar{x},z+\frac{1}{3})$
 ⑥ : $(y,y-x, z+\frac{2}{3})$



- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(x-y, x, z+\frac{1}{2})$
 ③ : $(\bar{y},x-y,z)$
 ④ : $(\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2})$
 ⑤ : $(y-x,\bar{x},z)$
 ⑥ : $(y,y-x, z+\frac{1}{2})$



- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(x-y, x, z+\frac{2}{3})$
 ③ : $(\bar{y},x-y,z+\frac{1}{3})$
 ④ : $(\bar{x},\bar{y},z)$
 ⑤ : $(y-x,\bar{x},z+\frac{2}{3})$
 ⑥ : $(y,y-x, z+\frac{1}{3})$



- ① : (x,y,z) ,
 ② : $(x-y, x, z+\frac{5}{6})$
 ③ : $(\bar{y},x-y,z+\frac{2}{3})$
 ④ : $(\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2})$
 ⑤ : $(y-x,\bar{x},z+\frac{1}{3})$
 ⑥ : $(y,y-x, z+\frac{1}{6})$

REMARQUE

comme l'indique clairement les figures ci-dessus, un axe hélicoïdal n_p génère n positions autour de lui.

I.2.i.2.b LES PLANS DE GLISSEMENT

Un plan de glissement combine deux opérations de symétrie : une réflexion par rapport à un miroir + une translation T parallèlement à ce miroir (illustration par le schéma ci-dessous) :

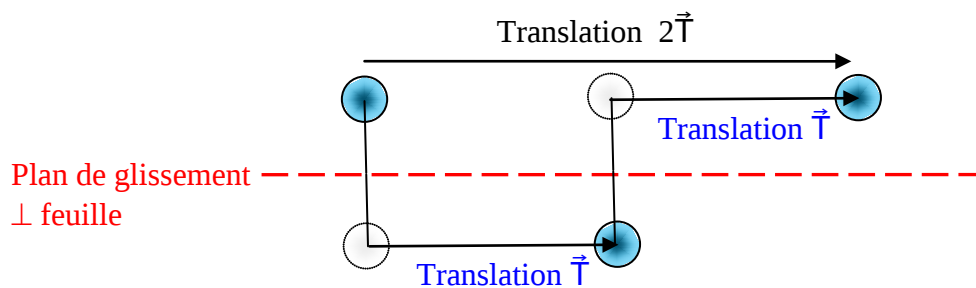


Figure I-15 : schématisation de l'opération de symétrie par rapport à un plan de glissement

Les plans de glissement sont de trois types : **axiaux**, **diagonaux** ou de **type diamant**.

1- Plans de glissement axiaux :

Un plan de glissement axial est noté comme suit :

- **le plan se note a** si la translation T correspond à $\vec{a}/2$,
dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$ ou $(xOz) \equiv (010)$
- **le plan se note b** si la translation T correspond à $\vec{b}/2$,
dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$ ou $(yOz) \equiv (100)$
- **le plan se note c** si la translation T correspond à $\vec{c}/2$,
dans ce cas $m = (yOz) \equiv (100)$ ou $(xOz) \equiv (010)$

2- Plans de glissement diagonaux :

- **le plan se note n** si la translation T correspond à :
 $(\vec{a}+\vec{b})/2$ (translation de la demi-diagonale de la face (a, b)),
dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$
 $(\vec{a}+\vec{c})/2$ (translation de la demi-diagonale de la face (a, c)),
dans ce cas $m = (xOz) \equiv (010)$
 $(\vec{b}+\vec{c})/2$ (translation de la demi-diagonale de la face (b, c)),
dans ce cas $m = (yOz) \equiv (100)$

$(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/2$ (translation de la demi-diagonale principale de la maille),
dans ce cas $m \equiv (1\bar{1}0)$

3- Plans de glissement de type diamant :

→ le **plan se note d** si la translation T correspond à :

- $(\vec{a} \pm \vec{b} \pm \vec{c})/4$ (translation d'un quart de la diagonale principale). Ce type de translation est rencontré dans le cas des mailles centrées.
dans ce cas $m \equiv (1\bar{1}0)$
- $(\vec{a} \pm \vec{b})/4$ (translation de $\frac{1}{4}$ de la diagonale de la face (a, b)),
dans ce cas $m = (xOy) \equiv (001)$
- $(\vec{a} \pm \vec{c})/4$ (translation de $\frac{1}{4}$ de la diagonale de la face (a, c)),
dans ce cas $m = (xOz) \equiv (010)$
- $(\vec{b} \pm \vec{c})/4$ (translation de $\frac{1}{4}$ de la diagonale de la face (b, c)),
dans ce cas $m = (yOz) \equiv (100)$

Les trois derniers types de translation sont rencontrés dans le cas des mailles à faces centrées.

REMARQUE



les plans de glissement de type d n'existent que dans les 12 groupes suivants :

- Fdd2 et Fddd (orthorhombique F)
- $I4_1md$, $I4_1cd$, $I\bar{4}2d$, $I4_1/amd$, $I4_1/acd$ (quadratique I)
- Fd3, $I\bar{4}3d$, Fd3m, Fd3c, Ia3d (cubique I et F)

Les plans de glissement ont pour symboles des petites lettres alphabétiques et sont représentés graphiquement (sur la projection de la maille sur le plan xOy) par des traits continus ou discontinus comportant parfois des flèches, fixant ainsi le type de plan et sa disposition dans la maille (tableau suivant)

Caractéristiques et représentation des plans de glissement (la flèche indique le sens de la translation)											
Symbole	a	b	c	n				d			
Plan de glissement	(010) ou (001)	(100) ou (001)	(100) ou (010)	(100)	(010)	(001)	(1 $\bar{1}$ 0)	(100)	(010)	(001)	(1 $\bar{1}$ 0)
Translation T	a/2	b/2	c/2	(b+c)/2	(a+c)/2	(a+b)/2	(a+b+c)/2	(b±c)/4	(a±c)/4	(a±b)/4	(a±b±c)/4
Symbole si plan dans le plan de la feuille (plan de projection)			aucun								
Symbole si plan ⊥ au plan de la feuille (plan de projection)											

I.2.j LES GROUPES D'ESPACE

I.2.j.1- PASSAGE DU GROUPE PONCTUEL AU GROUPE D'ESPACE

L'ensemble des opérations de symétrie qu'admet un cristal (ponctuelle + translation) forme son groupe d'espace (ou groupe spatial) de symétrie.

Il existe 230 manières de combiner axes de rotation, plans de réflexion et réseaux de Bravais. Ce sont les **230 groupes d'espace**, décrits dans le premier volume des Tables Internationales de Cristallographie.

Les groupes d'espace s'obtiennent à partir des groupes ponctuels. Pour passer d'un groupe ponctuel à un groupe d'espace, on procède comme suit :

- 1- on fait précéder le nom du groupe ponctuel d'une lettre majuscule qui indique le type de réseau de Bravais :

P, A, B, C, R, I, F

Le mode de réseau de Bravais attribué à un groupe ponctuel donné doit être parmi ceux caractérisant le système cristallin auquel est rattaché le groupe ponctuel considéré.

- 2- on remplace éventuellement dans le nom du groupe ponctuel les symboles 2, 3, 4, 6 et m par les symboles correspondants aux éléments de symétrie translatatoires existant dans le groupe d'espace considéré.

Passage des éléments de symétries directs du groupe ponctuel aux éléments de symétrie correspondant dans le groupe d'espace							
2	$\Rightarrow$	2	2_1				
3	$\Rightarrow$	3	3_1	3_2			
4	$\Rightarrow$	4	4_1	4_2	4_3		
6	$\Rightarrow$	6	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5
m	$\Rightarrow$	m	a	b	c	n	d

Par exemple, pour obtenir tous les groupes dérivés du groupe ponctuel **orthorhombique mmm**, on doit attribuer à ce dernier l'un des modes P, A, B, C, I, et F, puis, pour un mode donné, on peut garder le premier miroir ou le remplacer par b, c ou n, comme on peut garder le second miroir m ou le remplacer par a, c ou n et comme on peut garder le troisième miroir m ou le remplacer par a, b ou n (on ne peut trouver un miroir de type a normal à Ox, b normal à Oy, c normal à Oz...). Si le réseau est F, il faut aussi envisager les miroirs d.

Réciproquement, on dérive le symbole du groupe ponctuel du symbole du groupe d'espace, en supprimant les références aux parties translatatoires des éléments de symétrie :

- on supprime la lettre caractéristique du réseau,
- on remplace les axes hélicoïdaux par des axes de rotation et
- on remplace les miroirs de glissement (lettres a, b, c, n, d) par des miroirs ordinaires (m).

Exemples :

Groupe ponctuel quadratique $4/mmm \Rightarrow P4/mmm$ ou $P4_2/mbc$ ou $P4_2/nbc$ ou $I4_1/amd$ etc.....

Groupe ponctuel orthorhombique $mm2 \Rightarrow Pmm2$ ou $Pmc2_1$ ou $Abm2$ ou $Iba2$, $Fmm2$ etc.....

Groupes symmorphiques :

Les groupes d'espaces les plus simples sont ceux qu'on appelle les **groupes symmorphiques** : ils ne contiennent que les éléments de symétrie sans translations (éléments de symétrie d'orientation figurant dans les groupes ponctuels). Ces groupes sont au nombre de 73 et sont obtenus en faisant agir uniquement les translations liées aux modes de réseau de Bravais du système auquel appartient le groupe ponctuel sur chacun des 32 groupes ponctuels (voir tableau suivant).

Systèmes	Réseau de Bravais	Groupes ponctuels	Groupes symmorphiques
Triclinique	P	$1, \bar{1}$	$P1, P\bar{1}$
Monoclinique	P, C	$2, m, 2/m$	$P2, Pm, P2/m$ $C2, Cm, C2/m$
Orthorhombique	P, I, C (ou A ou B), F	$222, mm2, mmm$	$P222, Pmm2, Pmmm$ $I222, Immm, Immm$ $C222, Cmm2, Amm2^*, Cmmm$ $F222, Fmm2, Fmmm$
Rhomboédrique	R, P	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	$P3, P\bar{3}, P312, P321^*, P3m1, P31m^*, P\bar{3}1m, P\bar{3}m1^*$ $R3, R\bar{3}, R32, R3m, R\bar{3}m$
Quadratique (tétragonal)	P, I	$4, \bar{4}, 422, 4/m, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$	$P4, P\bar{4}, P422, P4/m, P4mm, P\bar{4}2m, P\bar{4}m2^*, P4/mmm$ $I4, I\bar{4}, I422, I4/m, I4mm, I\bar{4}2m, I\bar{4}m2^*, I4/mmm$
Hexagonal	P	$6, \bar{6}, 622, 6/m, 6mm, \bar{6}2m, 6/mmm$	$P6, P\bar{6}, P622, P6/m, P6mm, P\bar{6}2m, P\bar{6}m2^*, P6/mmm$
Cubique	P, I, F	$23, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}, m\bar{3}m$	$P23, P432, P\bar{4}3m, Pm\bar{3}, Pm\bar{3}m$ $I23, I432, I\bar{4}3m, Im\bar{3}, Im\bar{3}m$ $F23, F432, F\bar{4}3m, Fm\bar{3}, Fm\bar{3}m$

12.2 NOTATION DES GROUPES D'ESPACE :

Chaque groupe d'espace est désigné par une suite caractéristique d'opérations de symétrie : le **symbole d'Hermann-Mauguin**. L'ordre des caractères est bien défini pour chaque système cristallin.

Chaque groupe spatial est caractérisé par un mode de réseau, ainsi que par des éléments de symétrie « finis » (centre de symétrie, axes de symétrie, plans de symétrie, axes d'inversion) ou « infinis » (axes hélicoïdaux, plans de glissements).

La notation générale des groupes spatiaux est la suivante :

$$X a_1/p_1 a_2/p_2 a_3/p_3$$

avec :

- ➡ X = symbole du mode de réseau de Bravais
- ➡ a_1 , a_2 et a_3 = axes directs, axes d'inversion ou axes hélicoïdaux parallèles aux axes cristallographiques a , b et c , respectivement (monoclinique, orthorhombique). Pour les systèmes cristallins comportant un seul axe multiple (rhomboédrique, tétragonal, hexagonal), cet axe est représenté en premier lieu dans la notation (a_1) et est parallèle à l'axe cristallographique c , alors que les axes de symétrie a_2 et a_3 sont dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre multiple. Pour le système cubique, les axes d'ordre 4 sont représentés en a_1 , les axes d'ordre $\bar{3}$ (ou 3) en a_2 , et les axes d'ordre 2 en a_3 .
- ➡ p_1 , p_2 et p_3 = plans de symétrie (miroir) ou plans de glissement perpendiculaires aux axes de symétrie mentionnés ci-dessus.

Exemples :

→ $P2_1/c$:

- système monoclinique,
- réseau de Bravais : primitif,
- axe hélicoïdal 2_1 parallèle à b
- plan de glissement c perpendiculaire à b (le glissement s'effectue donc selon c et a une amplitude de $c/2$).

→ $Pnma$ (notation développée $P2_1/n 2_1/m 2_1/a$):

- système orthorhombique,
- réseau de Bravais : primitif
- plan de glissement n perpendiculaire à a
(le glissement s'effectue selon $b/2 + c/2$),
- plan de réflexion m (miroir) perpendiculaire à b ,
- plan de glissement a perpendiculaire à c
(le glissement s'effectue selon a et a une amplitude de $a/2$).

Le tableau suivant montre la répartition des 230 groupes d'espace sur les différents systèmes cristallins :

Répartition des 230 groupes d'espace

sur les 7 systèmes cristallins

Systèmes	Classes de symétrie (ou groupes ponctuels)	Nombre de groupes
Triclinique 2 groupes (1 à 2) :	1	1
	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoclinique 13 groupes (3 à 15)	2 (3 à 5)	P2 P ₂ ₁ C2
	$\bar{2}$ (ou m) (6 à 9)	Pm Pc Cm Cc
	2/m (10 à 15)	P2/m P ₂ ₁ /m C2/m P2/c P ₂ ₁ /c C2/c
Orthorhombique 59 groupes (16 à 74)	222 (16 à 24)	P222 P222 ₁ P ₂ ₁ 2 ₁ 2 P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁ C222 ₁ C222 F222 I222 I ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁
	mm2 (25 à 46)	Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pna2 ₁ Pnn2 Cmm2 Cmc2 ₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Aba2 Fmm2 Fdd2 Imm2 Iba2 Ima2
	mmm (47 à 74)	Pmmm Pnnn Pccm Pban Pmma Pnna Pmna Pcca Pbam Pccn Pbcm Pnnm Pmmn Pbcn Pbca Pnma Cmcm Cmca Cmmm Cccm Cmma Ccca Fmmm Fddd Immm Ibam Ibca Imma
Quadratique (Tétragonal) 68 groupes (75 à 142)	4 (75 à 80)	P4 P ₄ ₁ P4 ₂ P4 ₃ I4 I4 ₁
	$\bar{4}$ (81 à 82)	P $\bar{4}$ I $\bar{4}$
	4/m (83 à 88)	P4/m P4 ₂ /m P4/n P4 ₂ /n I4/m I4 ₁ /a
	422 (89 à 98)	P422 P42 ₁ 2 P4 ₁ 22 P4 ₁ 2 ₁ 2 P4 ₂ 22 P4 ₂ 2 ₁ 2 P4 ₃ 22 P4 ₃ 2 ₁ 2 I422 I4 ₁ 22
	4mm (99 à 110)	P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4cc P4nc P4 ₂ mc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md I4 ₁ cd
	$\bar{4}2m$ (111 à 122)	P $\bar{4}2m$ P $\bar{4}2c$ P $\bar{4}2_1m$ P $\bar{4}2_1c$ P $\bar{4}m2$ P $\bar{4}c2$ P $\bar{4}b2$ P $\bar{4}n2$ I $\bar{4}m2$ I $\bar{4}2c$ I $\bar{4}2m$ I $\bar{4}2d$
	4/mmm (123 à 142)	P4/mmm P4/mcc P4/nbm P4/nnc P4/mbm P4/mnc P4/nmm P4/ncc P4 ₂ /mmc P4 ₂ /mcm P4 ₂ /nbc P4 ₂ /nnm P4 ₂ /mbc P4 ₂ /mnm P4 ₂ /nmc P4 ₂ /ncm I4/mmm I4/mcm I4 ₁ /amd I4 ₁ /acd
Trigonal 25 groupes (143 à 167)	3 (143 à 146)	P3 P3 ₁ P3 ₂ R3
	$\bar{3}$ (147 à 148)	P $\bar{3}$ R $\bar{3}$
	32 (149 à 155)	P312 P321 P3 ₁ 12 P3 ₁ 21 P3 ₂ 12 P3 ₂ 21 R32
	3m (156 à 161)	P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c
	$\bar{3}m$ (162 à 167)	P $\bar{3}1m$ P $\bar{3}1c$ P $\bar{3}m1$ P $\bar{3}c1$ R $\bar{3}m$ R $\bar{3}c$
Hexagonal 27 groupes (168 à 194)	6 (168 à 173)	P6 P6 ₁ P6 ₅ P6 ₂ P6 ₄ P6 ₃
	$\bar{6}$ (174)	P $\bar{6}$
	6/m (175 et 176)	P6/m P6 ₃ /m
	622 (177 à 182)	P622 P6 ₁ 22 P6 ₅ 22 P6 ₂ 22 P6 ₄ 22 P6 ₃ 22
	6mm (183 à 186)	P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc
	$\bar{6}2m$ (187 à 190)	P $\bar{6}m2$ P $\bar{6}c2$ P $\bar{6}2m$ P $\bar{6}2c$
	6/mmm (191 à 194)	P6/mmm P6/mcc P6 ₃ /mcm P6 ₃ /mmc
Cubique 36 groupes (195 à 230)	23 (195 à 199)	P23 F23 I23 P ₂ ₁ 3 I ₂ ₁ 3s
	$m\bar{3}$ (200 à 206)	Pm $\bar{3}$ Pn $\bar{3}$ Fm $\bar{3}$ Fd $\bar{3}$ Im $\bar{3}$ Pa $\bar{3}$ Ia $\bar{3}$
	432 (207 à 214)	P432 P4 ₂ 32 F432 F4 ₁ 32 I432 P4 ₃ 32 P4 ₁ 32 I4 ₁ 32
	$\bar{4}3m$ (215 à 220)	P $\bar{4}3m$ F $\bar{4}3m$ I $\bar{4}3m$ P $\bar{4}3n$ F $\bar{4}3c$ I $\bar{4}3d$
	$m\bar{3}m$ (221 à 230)	Pm $\bar{3}m$ Pn $\bar{3}n$ Pm $\bar{3}n$ Pn $\bar{3}m$ Fm $\bar{3}m$ Fm $\bar{3}c$ Fd $\bar{3}m$ Fd $\bar{3}c$ Im $\bar{3}m$ Ia $\bar{3}d$

PARTIE II. CRISTALLOCHIMIE I

II.1- STRUCTURE DES SOLIDES METALLIQUES

Les atomes d'un solide métallique sont considérés comme des sphères rigides et non inter-pénétrables formant des empilements compacts ou semi-compacts. Ces empilements sont de trois types :

- 1- empilement hexagonal compact H.C.
- 2- empilement cubique à faces centrées C.F.C.
- 3- empilement cubique centré (on dit aussi cubique corps centré) C.C.C.

II.1.a SOLIDES METALLIQUES A EMPILEMENT H.C

II.1.a.1- CONSTRUCTION DE L'EMPILEMENT HEXAGONAL COMPACT

L'empilement hexagonal compact correspond à la séquence d'empilement AB/AB/AB/AB/... A et B sont des plans hexagonaux où chaque atome est tangent à six autres atomes voisins. Au dessus de la moitié des creux situés autour de chacun des atomes du plan A (positions 1, 3, 5 ou 2, 4, 6) viennent se loger les atomes du plan B ; ce qui conduit à la formation de tétraèdres réguliers (de côté $2R$; R étant le rayon atomique).

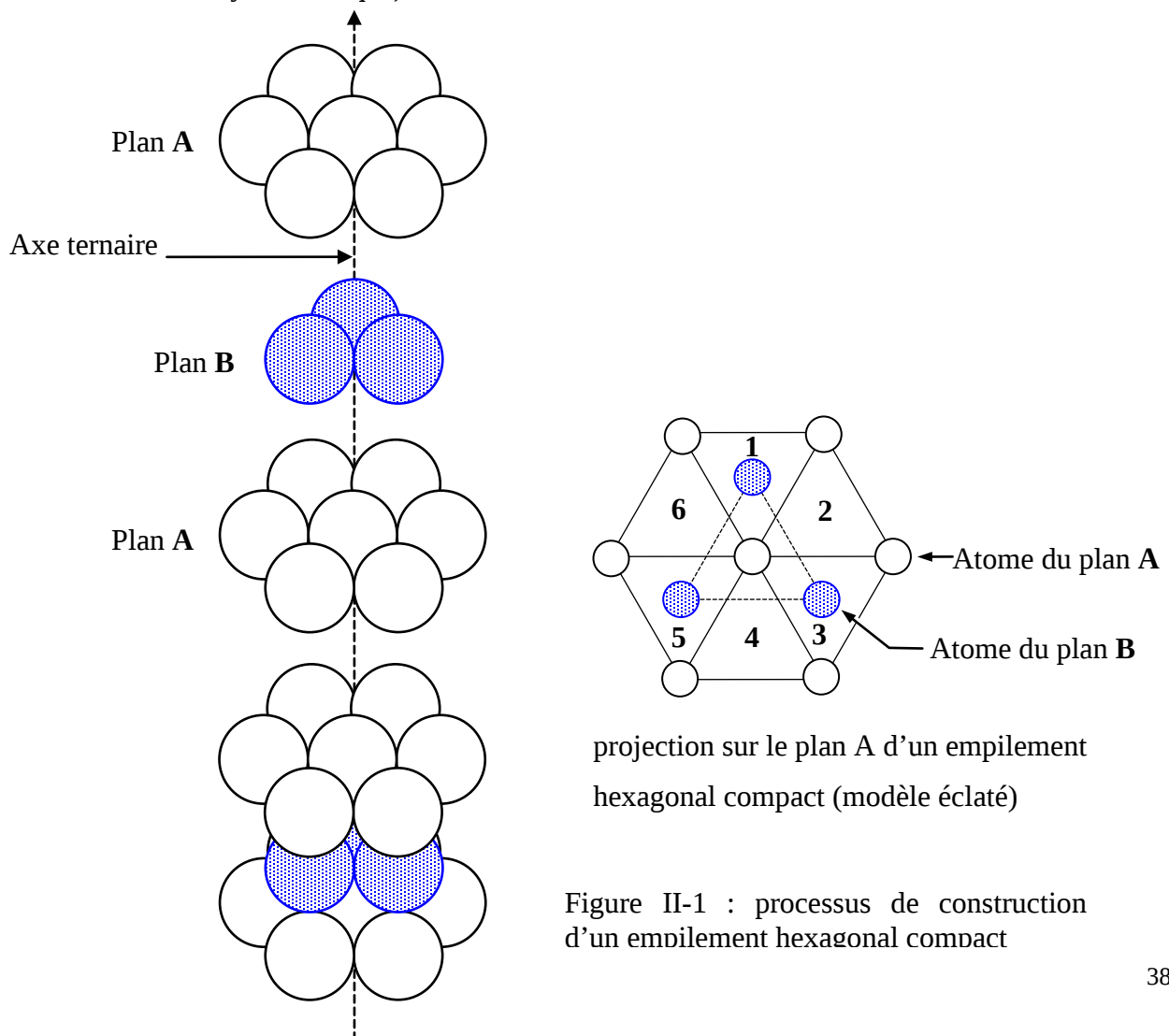


Figure II-1 : processus de construction d'un empilement hexagonal compact

REMARQUE

les plans A et B sont identiques, seul l'emplacement de l'un par rapport à l'autre permet de différencier leur appellation (A ou B).

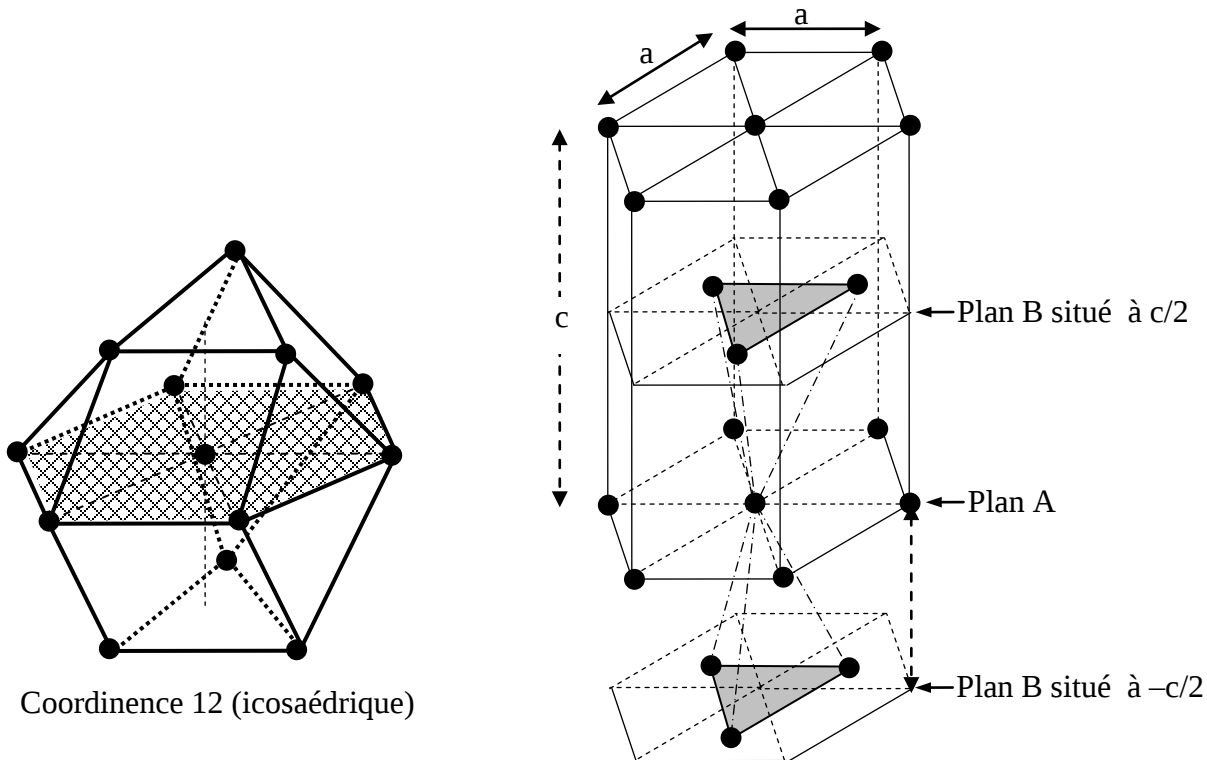
II.1.a.2- CARACTERISTIQUES D'UNE STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE**II.1.a.2.a REPRESENTATION DE LA MAILLE USUELLE :**

Figure II-2 : maille usuelle de l'empilement hexagonal compact mettant en évidence la coordinance 12.

II.1.a.2.b NOMBRE D'ATOMES PAR MAILLE USUELLE :

Statistiquement, les 12 atomes des sommets comptent pour $1/6$, ceux des faces comptent pour $1/2$ et ceux à l'intérieur comptent pour 1 (ils appartiennent à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille est alors :

$$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 = 6 \text{ atomes par maille usuelle.}$$

II.1.a.2.c COORDINANCE ATOMIQUE :

Un atome donné du plan A (la figure II-2 montre celui du centre d'une face hexagonale) est tangent à : 6 atomes dans le même plan, 3 atomes au dessus (appartenant à un plan B) et 3 atomes au dessous (appartenant à un autre plan B symétrique au premier par rapport à A) soit 12 atomes au total. Comme tous les atomes sont identiques, leur coordinance atomique est la même. Cette **coordinance est de 12**.

II.1.a.2.d REPRESENTATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE :

La maille élémentaire (appelée aussi pseudo-maille) correspond au tiers de la maille hexagonale.

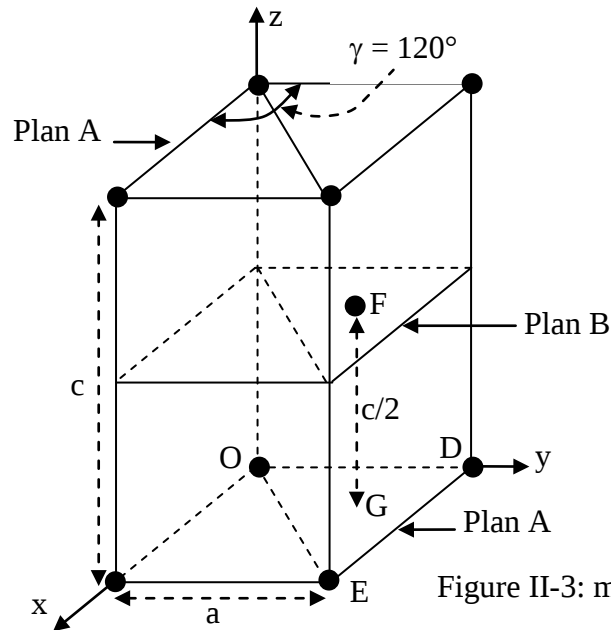


Figure II-3: maille élémentaire de l'H.C.

II.1.a.2.e NOMBRE D'ATOMES PAR MAILLE ELEMENTAIRE :

Dans la maille élémentaire, **4 atomes** parmi les 8 atomes des sommets **comptent pour 1/12** (il s'agit des atomes qui se trouvent à **60°**), les **4 autres atomes** des sommets **comptent pour 1/6** (il s'agit des atomes qui se trouvent à **120°**) comme on peut le comprendre par la figure suivante :

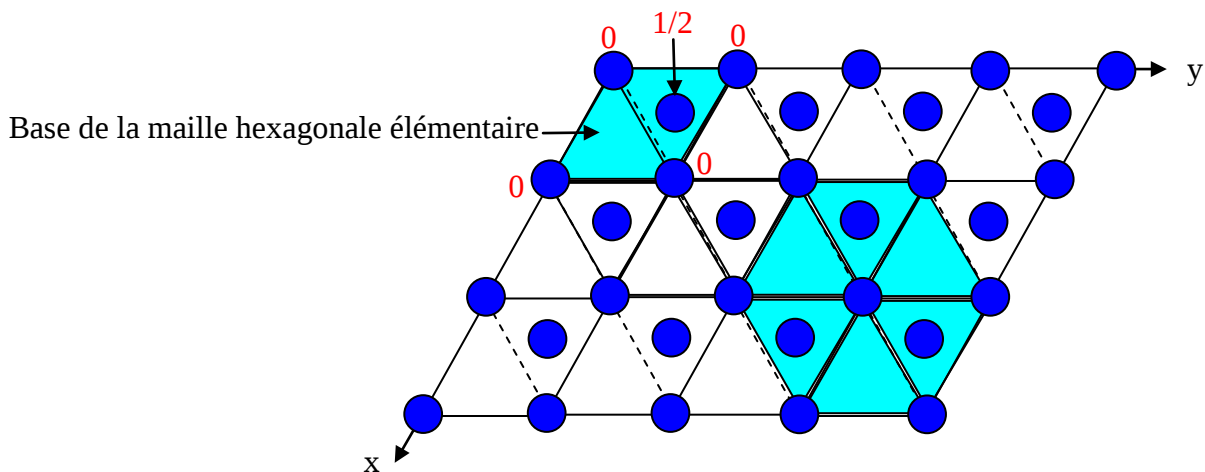


Figure II-4 : dessin montrant le taux de participation des sommets d'une maille hexagonale

D'autre part, l'atome situé à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100 % à la maille).
Le nombre d'atomes par maille élémentaire est alors :

$$4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 \times 1 = 2 \text{ atomes par maille élémentaire}$$

(= nombre d'atomes par maille usuelle /3).

Les coordonnées des atomes sont :

(0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2).

II.1.a.2.f) MASSE VOLUMIQUE D'UN SOLIDE DE STRUCTURE DE TYPE H.C :

La masse volumique ρ du solide a pour expression :

$$\rho = Z A / \mathcal{N} V_m$$

A est la masse atomique, V_m le volume de la maille, Z = nombre d'atomes par maille et $\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro.

II.1.a.2.g) RAPPORT c/a CARACTERISTIQUE DE L'EMPILEMENT H.C :

Le calcul montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) le rapport c/a a pour valeur :

$$c/a = 1,633$$

II.1.a.2.h) COMPACTITE DE L'EMPILEMENT H.C :

Le calcul montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) la compacité de l'empilement H.C a pour valeur :

$$\tau = 0,74$$

Les structures H.C, sont donc très compactes.

Exemples de cristaux ayant une structure métallique cristallisant en H.C : Zn, Cd...

II.1.b) SOLIDES METALLIQUES A EMPILEMENT C.F.C

II.1.b.1- CONSTRUCTION DE L'EMPILEMENT C.F.C

L'empilement des atomes est identique à celui de l'empilement hexagonal compact pour les deux plans A et B. Quant aux atomes du troisième plan (plan également hexagonal comme A et B), ils occupent les sites se trouvant à la verticale des positions 2, 4, 6 (les sites se trouvant aux dessus des positions 1, 3, 5 étaient occupées auparavant par les atomes du plan B). Dans ce cas le troisième plan sera noté C, puisqu'il n'est superposable ni avec A ni avec B. L'empilement résultant sera alors une succession de motifs ABC. La séquence d'empilement est alors : ABC/ABC/ABC/ABC/...

REMARQUE

👉 l'empilement ABC n'est confirmé dans un CFC que par observation de la structure suivant la diagonale principale du cube (axe ternaire).

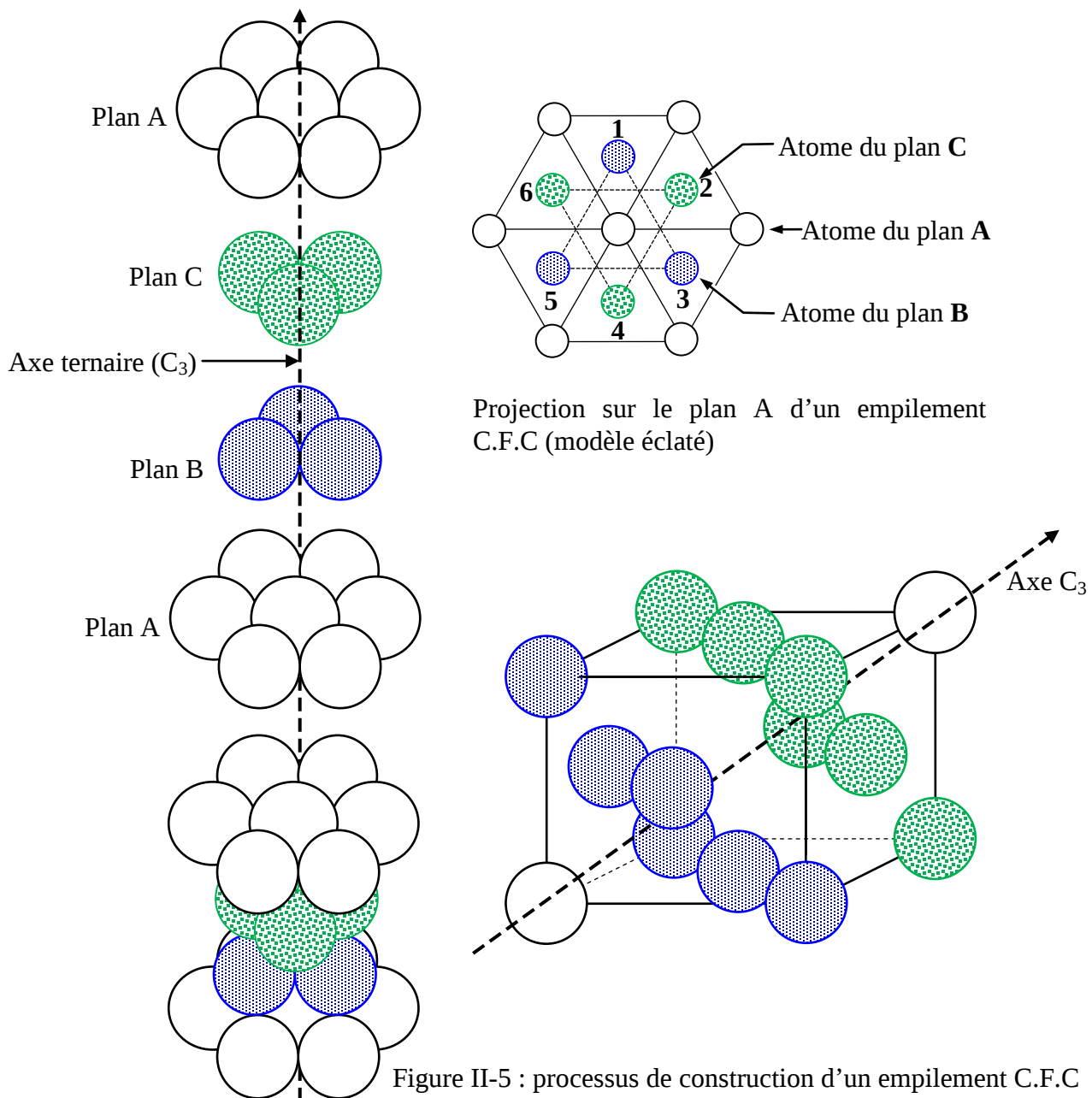
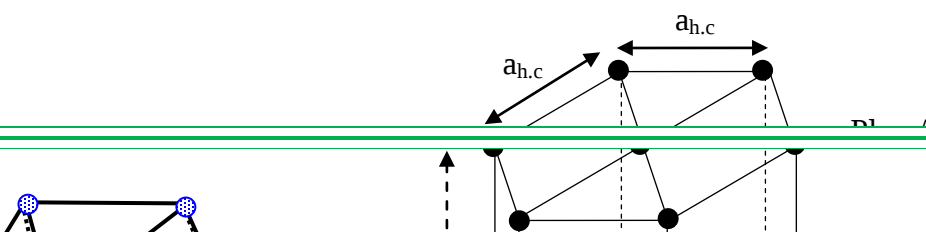


Figure II-5 : processus de construction d'un empilement C.F.C

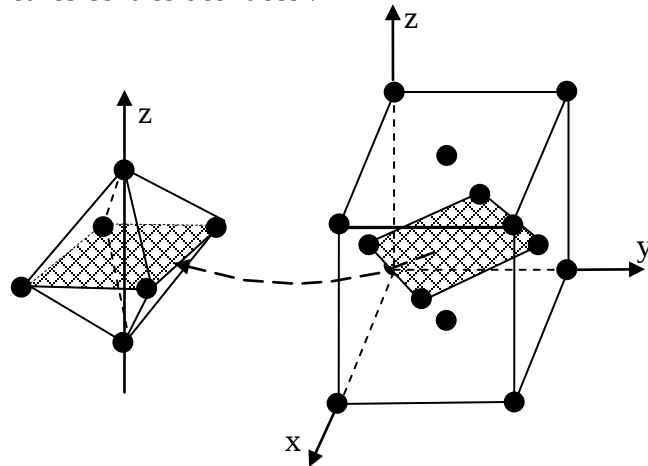
II.1.b.2 CARACTERISTIQUES D'UNE STRUCTURE C.F.C

II.1.b.2.a MAILLE HEXAGONALE CORRESPONDANT A L'EMPILEMENT C.F.C.



II.1.b.2.b REPRESENTATION DE LA MAILLE CUBIQUE USUELLE DE L'EMPILEMENT C.F.C:

La maille la plus simple pour décrire un empilement C.F.C est une maille cubique où les atomes occupent les sommets et les centres des faces :



Les c Figure II-7 : Projection en perspective de la maille C.F.C d'un solide métallique.

(0, 0, 1) ; (0, 1, 0) ; (1, 0, 0) ; (1, 1, 1) ; (1, 1, 0) ; (1, 0, 1) ; (0, 1, 1) ; (0, 0, 0)

II.1.b.2.c NOMBRE D'ATOMES Z PAR MAILLE :

Les atomes sont en CFC $\Rightarrow Z=4$ atomes par maille.

II.1.b.2.d MASSE VOLUMIQUE D'UN SOLIDE DE STRUCTURE DE TYPE CFC:

La masse volumique ρ du solide a pour expression :

$$\rho = ZA / \mathcal{N}V_m$$

A est la masse atomique, V_m le volume de la maille, Z = nombre d'atomes par maille et $\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro.

II.1.b.2.e COORDINENCE ATOMIQUE :

Un atome donné (la figure II-5 montre celui du centre d'une face hexagonale) est tangent à : 6 atomes dans le même plan A, 3 atomes au dessus (appartenant au plan B) et 3 atomes au dessous (appartenant au plan C) soit 12 atomes au total. La coordinence atomique dans les structures métalliques C.F.C est alors de 12.

II.1.b.2.f COMPACTE DE L'EMPILEMENT C.F.C :

Le calcul montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) la compacité de l'empilement C.F.C a pour valeur :

$$\tau = 0,74$$

Les structures métalliques cristallisant en C.F.C sont donc très compactes et leur compacité est la même que celles des structures cristallisant en H.C.

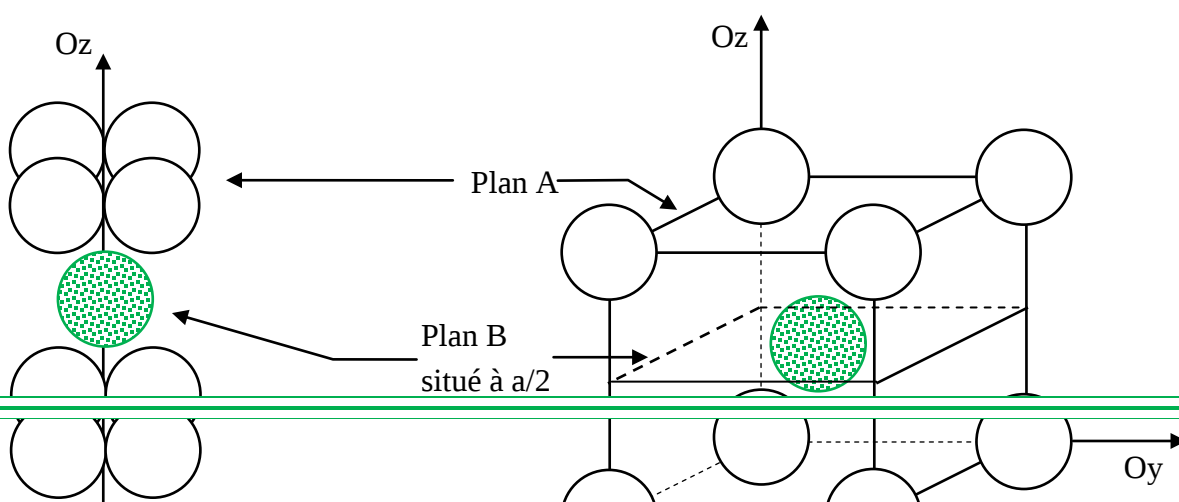
Exemples de cristaux ayant une structure métallique cristallisant en C.F.C :

Cu, Ag, Al...

II.1.e SOLIDES METALLIQUES A EMPILEMENT C.C.C

II.1.e.1 CONSTRUCTION DE L'EMPILEMENT C.C.C

Dans les structures métalliques à empilement C.C.C, il y a empilement de plans non compacts comme le montre la figure suivante :

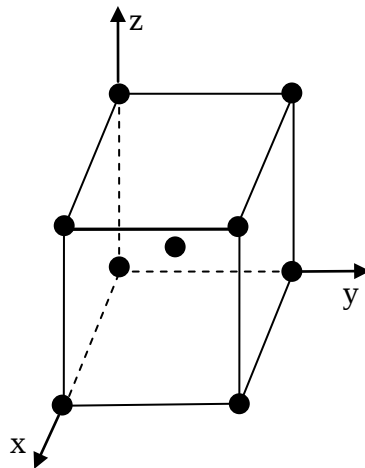


Les plans A et B ont la même structure (les atomes n'y sont pas tangents entre eux !). La disposition de l'un par rapport à l'autre se fait de telle sorte qu'un atome du plan B soit tangent à quatre atomes du plan A. La périodicité de l'empilement est ABABABA....

II.1.c.2 CARACTERISTIQUES D'UNE STRUCTURE C.C.C

II.1.c.2.a REPRESENTATION DE LA MAILLE CUBIQUE USUELLE DE L'EMPILEMENT C.C.C :

La maille permettant de décrire un empilement C.C.C est une maille cubique où les atomes occupent les sommets et le centre du cube :



Les (0, 0) Figure II-9 : projection en perspective de la maille C.C.C d'un solide métallique.

II.1.c.2.b NOMBRE D'ATOMES PAR MAILLE :

Les 8 atomes des sommets comptent pour $1/8$ et celui du centre compte pour 1 (il appartient à 100 % à la maille). Le nombre d'atomes par maille est alors :

$$8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2 \text{ atomes par maille.}$$

II.1.c.2.c COORDINENCE ATOMIQUE :

Comme le montre la figure ci-dessus, un atome donné est tangent aux 8 atomes (celui du centre de la maille par exemple est tangent aux 8 sommets). La coordinence atomique dans les structures métalliques C.C.C n'est alors que de 8 (la coordinence est dite cubique).

II.1.c.2.d COMPACITE DE L'EMPILEMENT C.C.C :

Le calcul montre que la compacité de l'empilement C.C.C a pour valeur :

$$\tau = 0,68$$

Les structures métalliques cristallisant en C.C.C sont moins compactes que celles des cristallisant en H.C ou en C.F.C. L'empilement C.C.C est alors dit semi-compact.

Exemple de structures métalliques cristallisant en C.C.C :

Métaux alcalins.

II.2- SITES INTERSTITIELS TETRAEDRIQUES ET OCTAEDRIQUES

Bien que les structures métalliques de type H.C et CFC sont très compactes, il existe de l'espace (cavité) entre les atomes et que ceux-ci ne peuvent occuper du fait de leur symétrie sphérique. Dans l'espace vide existant entre les atomes, on peut délimiter des cavités sphériques entre atomes tangents directement. Ces cavités sphériques sont appelées sites interstitiels.

Il existe deux types de sites :

- 1- les sites octaédriques (qu'on note **O**)

et

- 2- les sites tétraédriques (qu'on note **T**).

Un site octaédrique est localisé entre six atomes disposés aux sommets d'un octaèdre.

Un site tétraédrique est localisé entre quatre atomes disposés aux sommets d'un tétraèdre.

REMARQUE



il existe d'autres polyèdres de coordination autres que le tétraèdre et l'octaèdre.

II.2.a SITES INTERSTITIELS TETRAEDRIQUES :

II.2.a.1- CAS DES STRUCTURES CUBIQUES A FACES CENTREES :

Les sites interstitiels tétraédriques d'un réseau CFC sont situés au centre de tous les petits cubes d'arêtes $a/2$. Ils sont au nombre de 8 par maille (puisque la maille de paramètre a contient 8 petits cubes d'arêtes $a/2$). Leurs coordonnées réduites sont les suivantes :

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$;

$(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$.

Les 4 positions alternées $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$ sont dites positions en quinconce. Il en est de même pour les 4 autres positions alternées $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$.

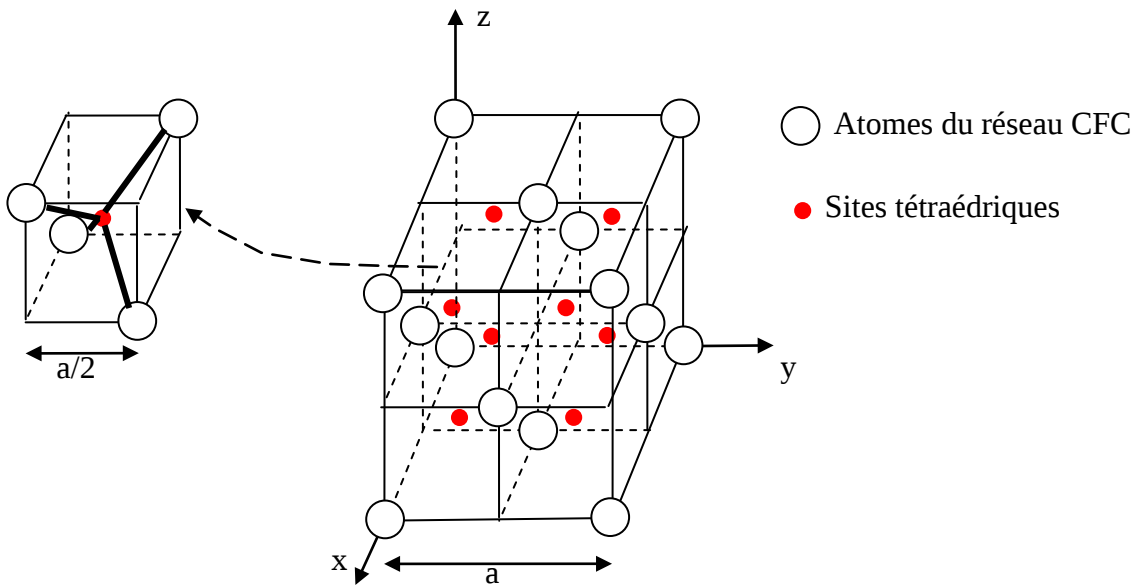


Figure II-10 : projection en perspective d'un réseau CFC montrant l'emplacement des sites tétraédriques

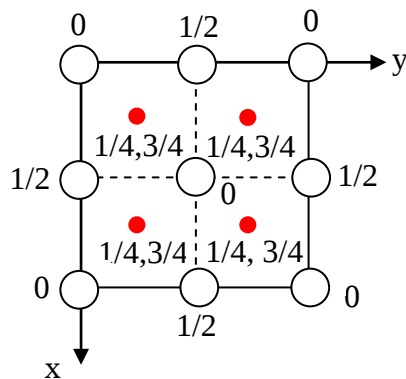


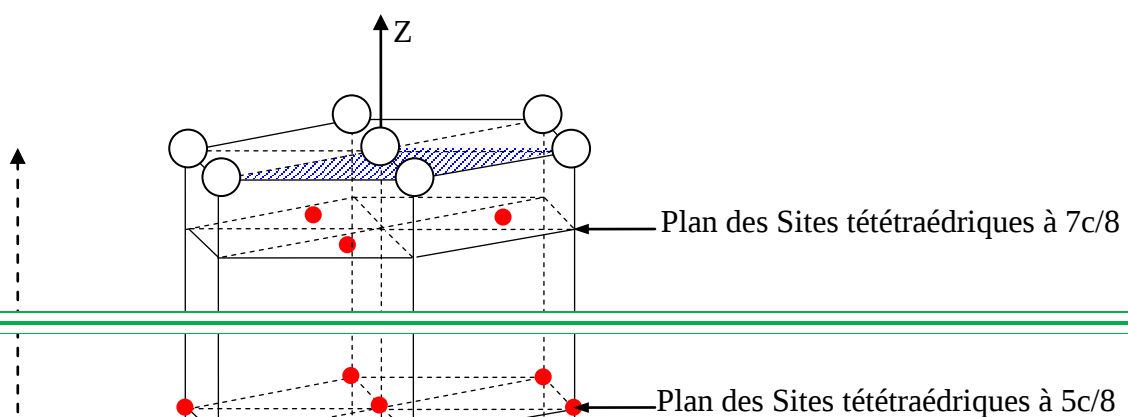
Figure II-11 : projection sur le plan xoy, d'un réseau CFC, montrant l'emplacement des sites tétraédriques

II.2.a.2 CAS

Les sites interstitiels tétraédriques d'un réseau HC sont situés sur les plans $z = 1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$. Ils sont au nombre de 12 par maille usuelle hexagonale ou 4 ($= 2 \times 1 + 4 \times 1/6 + 4 \times 1/3$) par maille élémentaire (maille élémentaire = $1/3$ maille hexagonale). Trois sites, les plus proches voisins, de chacun des plans forment un triangle équilatéral. Les coordonnées réduites des quatre sites interstitiels tétraédriques, dans la maille élémentaire, sont les suivantes :

$(2/3, 1/3, 1/8)$; $(0, 0, 3/8)$; $(0, 0, 5/8)$ et $(2/3, 1/3, 7/8)$

(ou $(1/3, 2/3, 1/8)$; $(0, 0, 3/8)$; $(0, 0, 5/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$).



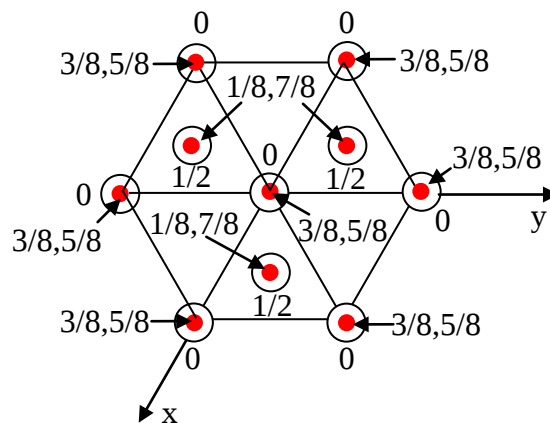
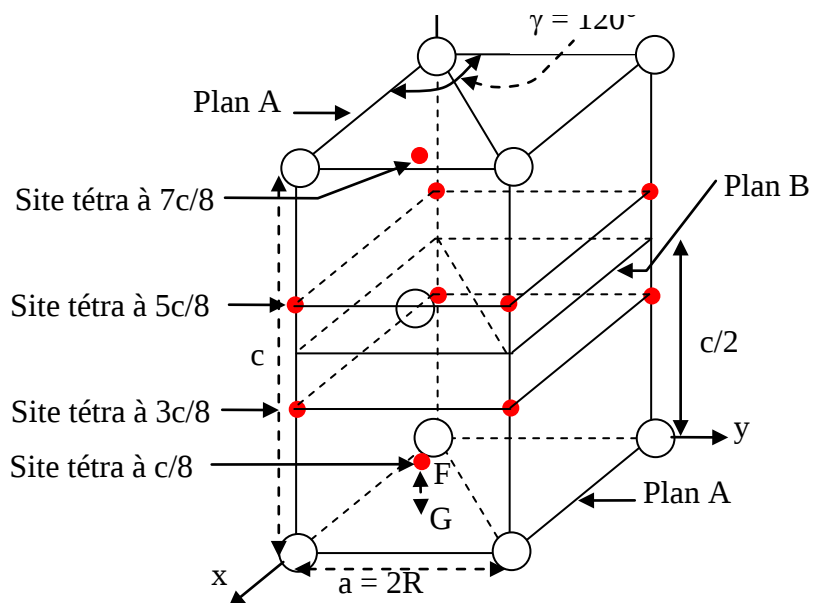


Figure II-13 : projection sur le plan xoy, d'un réseau HC, montrant l'emplacement des sites tétraédriques



Le point F a pour coordonnées $(2/3, 1/3, 1/8)$

Figure II-14 : maille élémentaire de l'H.C (prisme droit à base losange) montrant l'emplacement des sites tétraédriques

REMARQUE

le nombre de sites tétra dans le réseau CFC est le double du nombre de sites tétra dans le réseau HC

II.2.b SITES INTERSTITIELS OCTAEDRIQUES**II.2.b.1- CAS DES STRUCTURES CUBIQUES A FACES CENTREES :**

Les sites interstitiels octaédriques d'un réseau CFC sont situés au centre de la maille et aux milieux de toutes les arêtes. Ils sont au nombre de 4 par maille ($1+(12 \times 1/4)$) et leurs coordonnées réduites sont les suivantes :

$(1/2, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$.

Les coordonnées réduites des atomes du réseau CFC sont respectivement :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

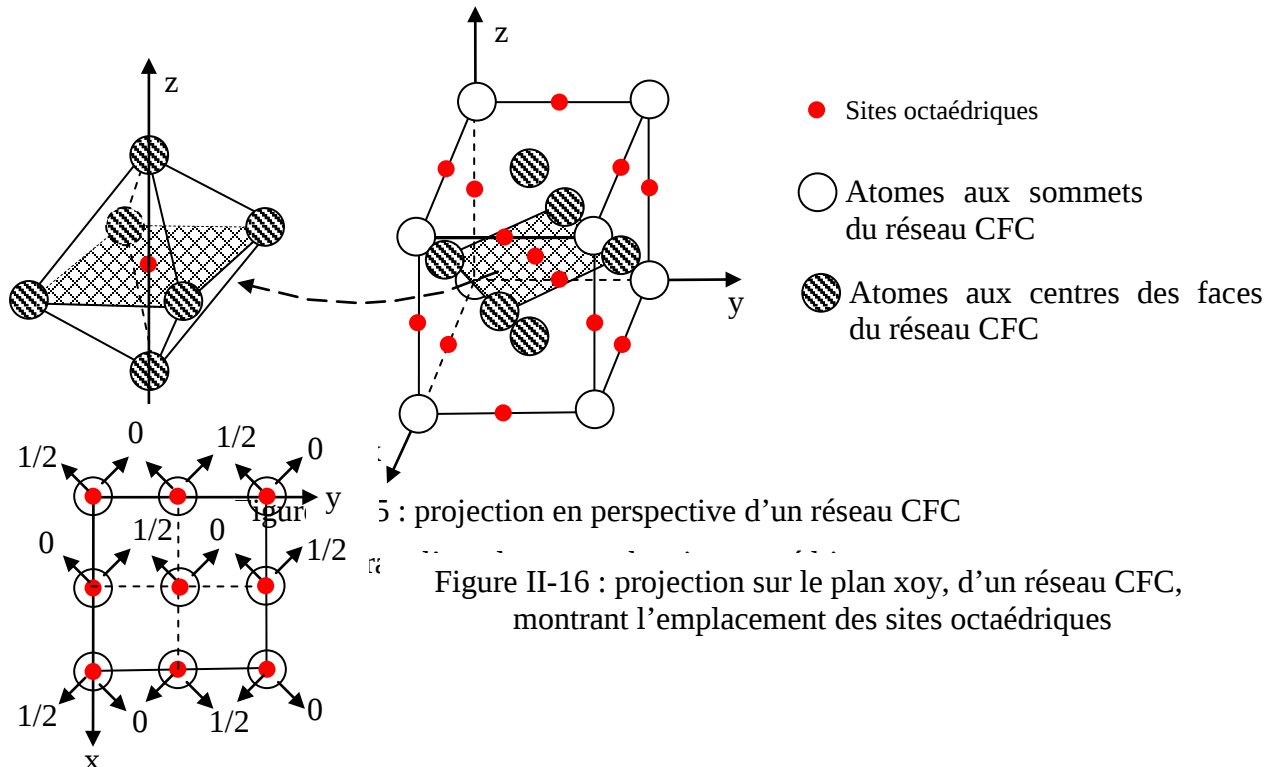


Figure II-16 : projection sur le plan xoy, d'un réseau CFC, montrant l'emplacement des sites octaédriques

II.2.b.2- CAS DES STRUCTURES HEXAGONALES :

Les sites interstitiels octaédriques d'un réseau HC sont situés sur les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Ils sont au nombre de 6 par maille usuelle hexagonale ou 2 par maille élémentaire (maille élémentaire = $1/3$ maille hexagonale). Les trois sites de chacun des plans forment un triangle équilatéral. Les coordonnées réduites des sites interstitiels octaédriques, dans la maille élémentaire (parallélépipède dont la base est losange (hachurée)), sont les suivantes :

$(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(1/3, 2/3, 3/4)$ (ou $(2/3, 1/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$).

Les coordonnées réduites, dans la maille élémentaire, des atomes du réseau HC sont respectivement :

$(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ (ou $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$).

Le site O_1 , par exemple, est entouré octaédriquement par les six atomes A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 et A_6 (ce dernier est situé à l'extérieur de la maille à $z = 1/2$; il forme avec les atomes A_3 et A_4 un triangle équilatéral). Le plan carré de l'octaèdre est formé par les atomes A_1, A_2, A_3 et A_4 ; quand aux atomes A_5 et A_6 , ils se trouvent symétriquement de part et d'autre du plan carré.

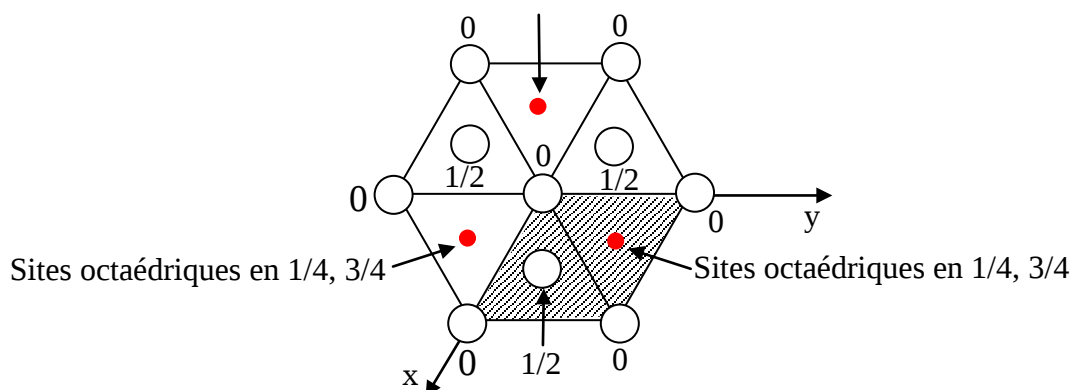
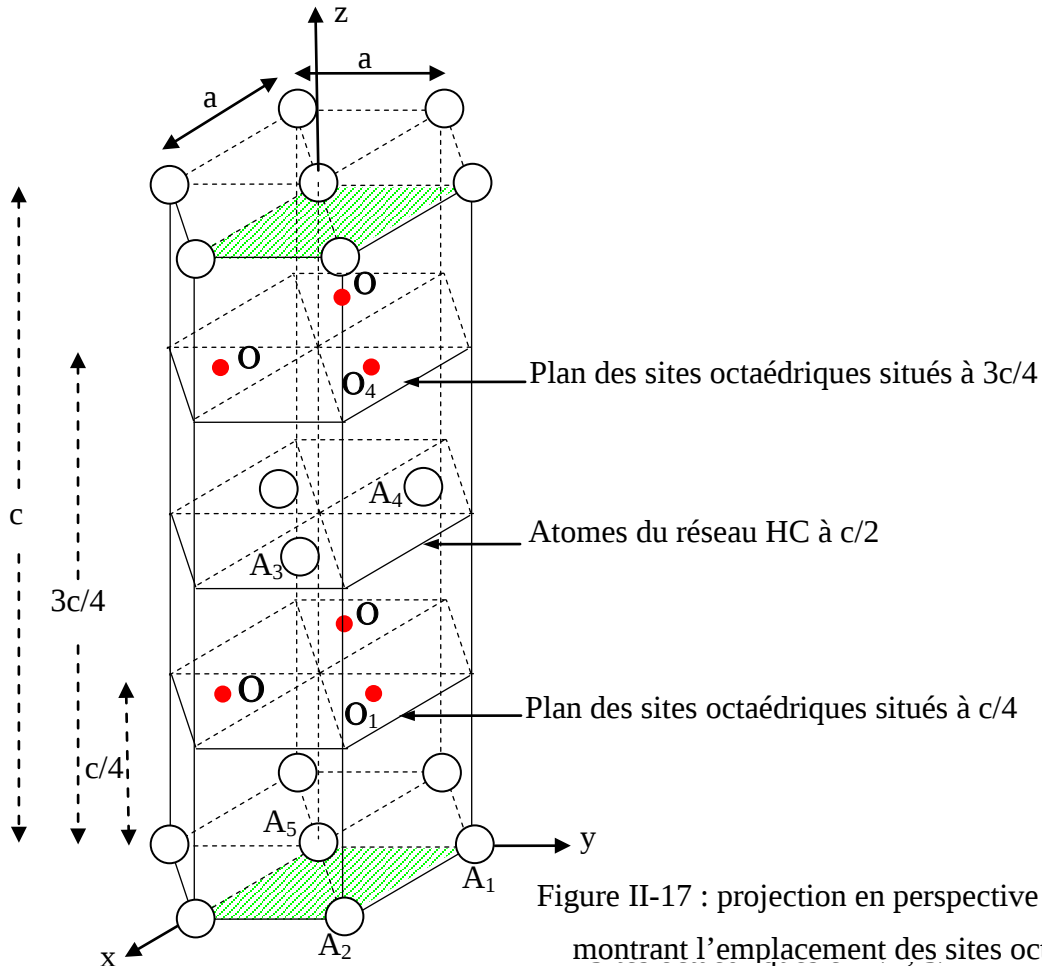


Figure II-18 : projection sur le plan xoy, d'un réseau HC, montrant l'emplacement des sites octaédriques

REMARQUE

le nombre de sites octa dans le réseau CFC est le double du nombre de sites octa dans le réseau HC.

II.3- STRUCTURES DES SOLIDES IONIQUES

II.3.a INTRODUCTION

Dans un cristal ionique, on a un empilement régulier d'anions et de cations (supposés sphériques). Dans cet empilement, chaque cation a tendance à s'entourer du maximum possible d'anions (coordination maximale) et réciproquement ce qui assure au cristal la structure la plus stable. La disposition des ions les uns par rapport aux autres est caractéristique de la structure. Il existe plusieurs types de structures ioniques. Chaque type est caractérisé par la coordination des ions et par le rapport $r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}}$. Dans le cadre de ce cours nous nous limiterons à l'étude de quelques cas simples de structures ioniques cubiques et hexagonales.

II.3.b EXEMPLES DE STRUCTURES IONIQUES CUBIQUES :

II.3.b.1- STRUCTURES DE TYPE "CsCl"

II.3.b.1.a DESCRIPTION DE LA MAILLE CsCl

La maille du chlorure de césium (dont la formule est de type CA : C $\Rightarrow$ cation et A $\Rightarrow$ anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :

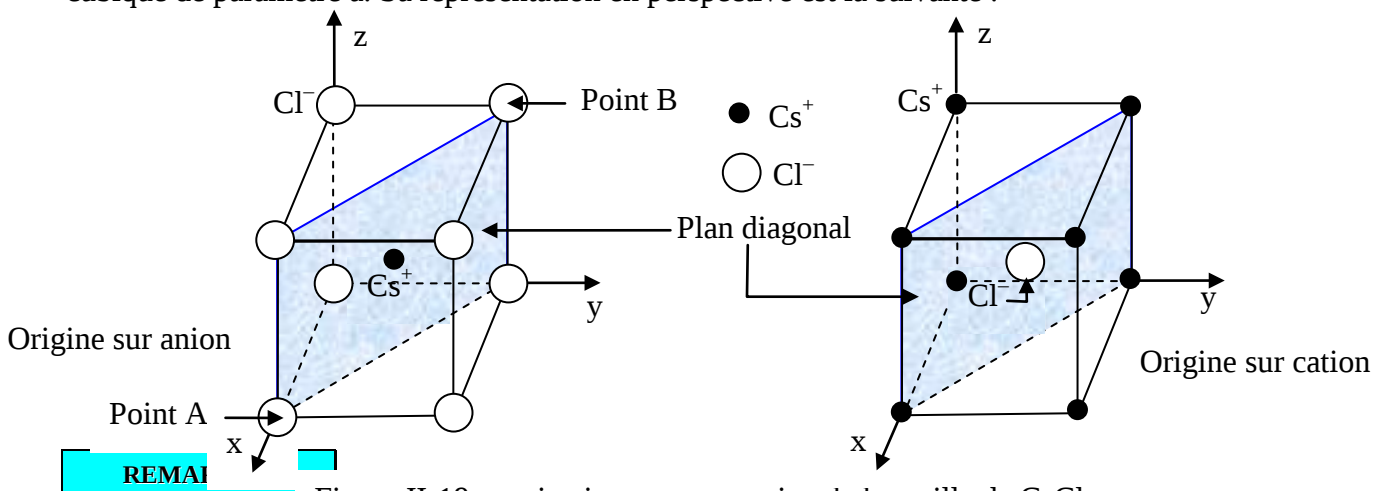
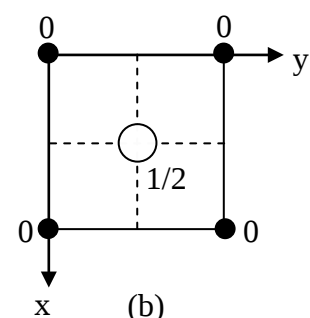
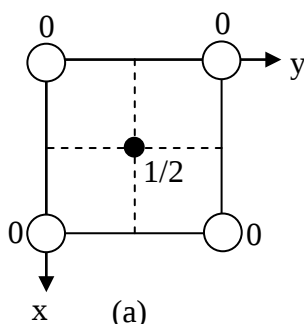


Figure II-19 : projection en perspective de la maille de CsCl

comme on a un cation pour un anion dans CsCl, alors la représentation de la maille de CsCl avec cation Cs^+ à l'origine se présente exactement comme celle avec anion Cl^- à l'origine, seules les positions des anions et cations sont permutées.

La projection de la structure CsCl sur le plan xOy est la suivante :



REMARQUES

- les Cl^- sont en contact entre eux mais on représente l'ensemble des ions par un modèle éclaté pour question de clarté. Ceci sera le cas pour toutes les structures que nous allons traiter ultérieurement.
- on appelle représentation (ou projection) en perspective une représentation d'une figure tridimensionnelle (à trois dimensions) sur un plan à deux dimensions (celui de la feuille).

Dans la structure CsCl (anion à l'origine) :

→ les anions Cl^- occupent les sommets du cube. On dit que les anions constituent un réseau cubique simple.

Les coordonnées réduites des positions anioniques sont : $(0, 0, 0)$.

→ le cation Na^+ occupe le centre du cube.

Les coordonnées réduites du cation sont $(1/2, 1/2, 1/2)$.

REMARQUES

- la valeur de la coordonnée réduite suivant un axe est comprise entre 0 et 1, cette valeur étant une proportion du paramètre a de la maille (ce dernier étant pris comme unité). Ainsi, $x = 0,5$ par exemple signifie qu'en réalité $x = 0,5 a$.
- en cristallographie, la coordonnée 0 est équivalente à 1 (Ainsi, en projection plane par exemple on peut ne mettre pas 1 à côté de 0).

II.3.b.1.b NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES CsCl PAR MAILLE

Statistiquement, un sommet (dans un cube) est commun à 8 cubes (dans l'espace). Or sur chaque sommet il y a un Cl^- ($\Rightarrow 8 \text{ Cl}^-$ sur les sommets) et chaque Cl^- compte pour $1/8$ (chaque Cl^- est commun à 8 mailles cubiques).

Donc dans une maille CsCl, il y a :

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ Cl}^- \text{ et } 1 \times 1 = 1 \text{ Cs}^+.$$

Une maille contient donc 1 CsCl ($\Rightarrow$ nombre de groupements formulaires CsCl par maille = 1).

Par convention le nombre de groupements formulaires par maille est noté Z .

Relation entre la masse volumique du solide et Z :

La masse volumique ρ du solide a pour expression :

$$\rho = ZM / N V_m$$

M est la masse molaire du groupement formulaire, Z est le nombre de groupements formulaires par maille, V_m le volume de sa maille et $\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro.

REMARQUE

☞ la formule ci-dessus sera valable pour toutes les structures qui seront étudiées ci-après.

II.3.b.1.e COORDINENCE DES IONS

Coordinance de $\text{Cs}^+ = 8$ (voir projection en perspective de CsCl origine sur anion).

Coordinance de $\text{Cl}^- = 8$ (voir projection en perspective de CsCl origine sur cation).

La structure CsCl sera donc caractérisée par les indices de coordination 8-8. Il sera de même pour toutes structures de type CsCl.

II.3.b.1.d CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/R^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE "CsCl"

Soient $r^+ = r_{\text{Cs}^+}$ et $R^- = r_{\text{Cl}^-}$.

En posant $\alpha = r^+ / R^-$, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$3^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 4^{1/2} - 1$$

ou

$$0,732 \leq \alpha \leq 1$$

Pour CsCl, $\alpha = r^+ / R^- = 1,69/1,81 = 0,93$

On montre (voir démonstration sur la vidéo correspondante) que la valeur limite (critique) du rayon que peut avoir le cation est $(a/2)(3^{1/2} - 1)$ et dans ce cas, le cation se trouve tangent aux huit anions qui l'entourent.

REMARQUE

☞ une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 8 anions (environnement cubique) et inversement l'anion tend à s'entourer de 8 cations (puisque la formule est de type CA).

II.3.b.1.e COMPACTÉ

La compacité ou taux de remplissage, qu'on note τ , est définie par le rapport entre le volume occupé par les atomes (ou les ions) de la maille et le volume de cette maille soit :

$$\tau = (\text{volume des atomes (ou ions) de la maille} / \text{volume de la maille})$$

Dans le cas de la structure CsCl, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$\tau = (\pi^{1/2} / 2) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

L'intervalle de compacité des structures de type CsCl est donc :

$$0,68 \leq \tau \leq 0,729.$$

Pour CsCl, $\alpha = r^+ / R^- = 1,69 / 1,81 = 0,93 \Rightarrow \tau = 0,68$

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type "CsCl" : CsBr, CsI, TlCl, TlBr ...

II.3.b.2- STRUCTURES DE TYPE "NaCl"

II.3.b.2.a DESCRIPTION DE LA MAILLE NaCl

La maille du chlorure de sodium (dont la formule est de type CA : C $\Rightarrow$ cation et A $\Rightarrow$ anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :

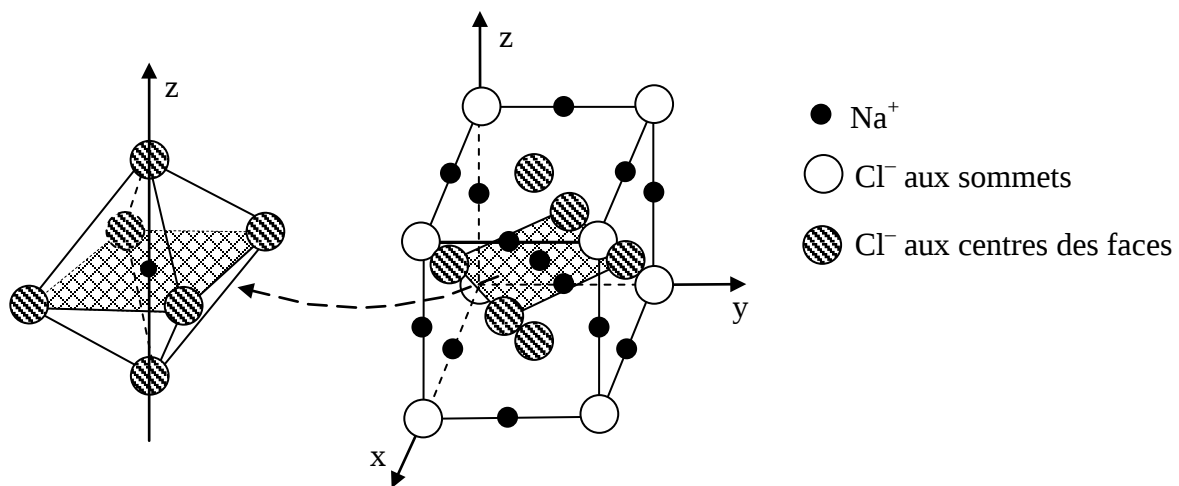


Figure II-21 : projection en perspective de la structure NaCl : origine sur anion

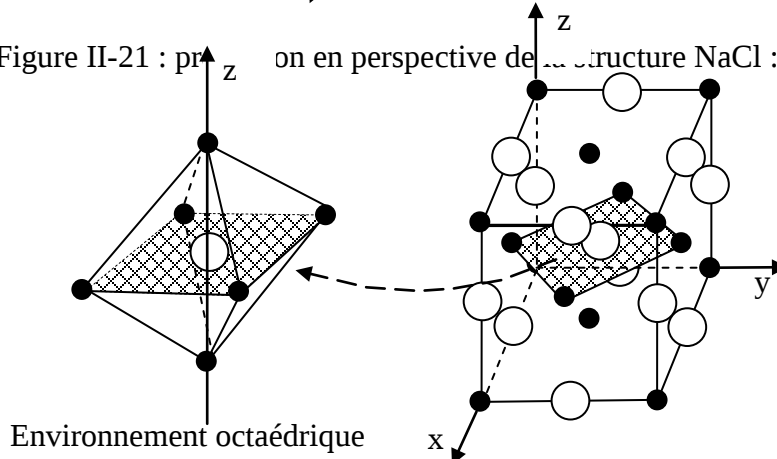
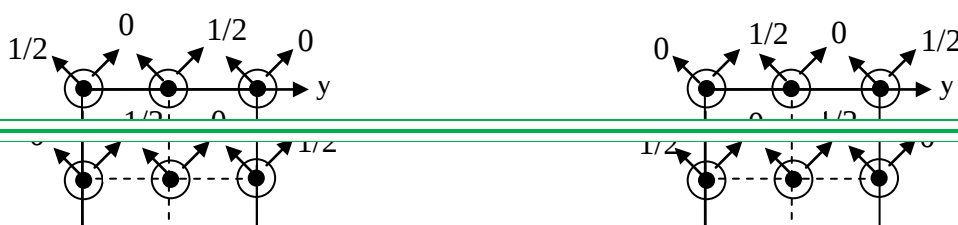


Figure II-22 : projection en perspective de la structure NaCl : origine sur cation

La projection de la structure NaCl sur le plan xOy est la suivante :



REMARQUE

 comme on a un cation pour un anion dans NaCl, alors la représentation de la maille de NaCl avec cation Na^+ à l'origine se présente exactement comme celle avec anion Cl^- à l'origine, seules les positions des anions et cations sont permutées.

Dans la structure NaCl (anion à l'origine) :

→ Les anions Cl^- occupent les sommets du cube et les centres de ses faces. On dit que les anions constituent un réseau CFC (cubique à faces centrées).

REMARQUE

 sur la 1^{ère} figure ci-dessus, les Cl^- des centres des faces ne sont hachurés que pour bien mettre en évidence l'environnement octaédrique ($\Rightarrow$ coordinence 6) des cations Na^+ .

Les coordonnées réduites des positions anioniques sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

→ Les cations Na^+ occupent le centre du cube et les milieux de ses arêtes.

Les coordonnées réduites des positions cationiques sont les suivantes :

$(1/2, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$.

II.3.b.2.b NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES NaCl PAR MAILLE

Statistiquement, dans une maille cubique, un sommet compte pour 1/8, une face compte pour 1/2, une arête compte pour 1/4 et l'intérieur compte pour 1. Dans ces conditions, la maille NaCl contient 4Cl^- et 4Na^+ soit 4 NaCl en tout. On dit que la maille contient 4 groupements formulaires NaCl ($Z = 4$).

II.3.b.2.c COORDINENCE DES IONS

Coordinence de $\text{Na}^+ = 6$ (voir projection en perspective de NaCl : anion à l'origine)

Coordinence de $\text{Cl}^- = 6$ (voir projection en perspective de NaCl : cation à l'origine)

La structure NaCl sera donc caractérisée par les indices de coordination 6-6.

II.3.b.2.d CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/R^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE "NaCl"

Soient $r^+ = r_{\text{Na}^+}$ et $R^- = r_{\text{Cl}^-}$.

En posant $\alpha = r^+ / R^-$, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$2^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 3^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,414 \leq \alpha \leq 0,732$$

Pour NaCl, $\alpha = r^+ / R^- = 0,95/1,81 = 0,525$

REMARQUE

une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 6 anions (environnement octaédrique) et inversement l'anion tend à s'entourer de 6 cations (puisque la formule est de type CA).

II.3.b.2.e COMPACTITÉ

Dans le cas de la structure NaCl, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$\tau = (2\pi/3) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

L'intervalle de compacité des structures type NaCl est donc :

$$0,561 \leq \tau \leq 0,793.$$

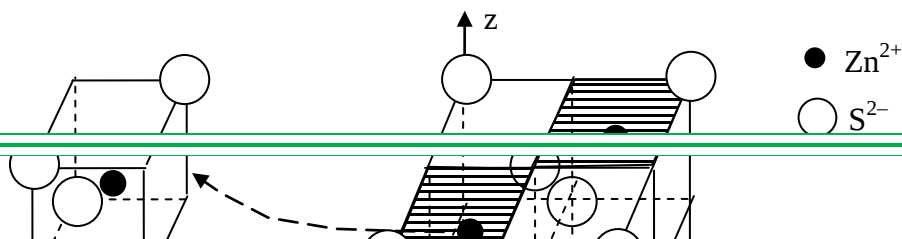
Pour NaCl, $\alpha = r^+ / R^- = 0,95/1,81 = 0,525 \Rightarrow \tau = 0,68$.

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type "NaCl" :

- Halogénures alcalins : LiF, NaX (X = F, Cl, Br, I), KX (X = Cl, Br, I).
- oxydes alcalino-terreux (CaO, BaO, MgO...)

II.3.b.3 STRUCTURES DE TYPE "ZnS" "BLENDE"**II.3.b.3.a DESCRIPTION DE LA MAILLE ZnS (BLENDE)**

La maille du sulfure de zinc (dont la formule est de type CA : C $\Rightarrow$ cation et A $\Rightarrow$ anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :



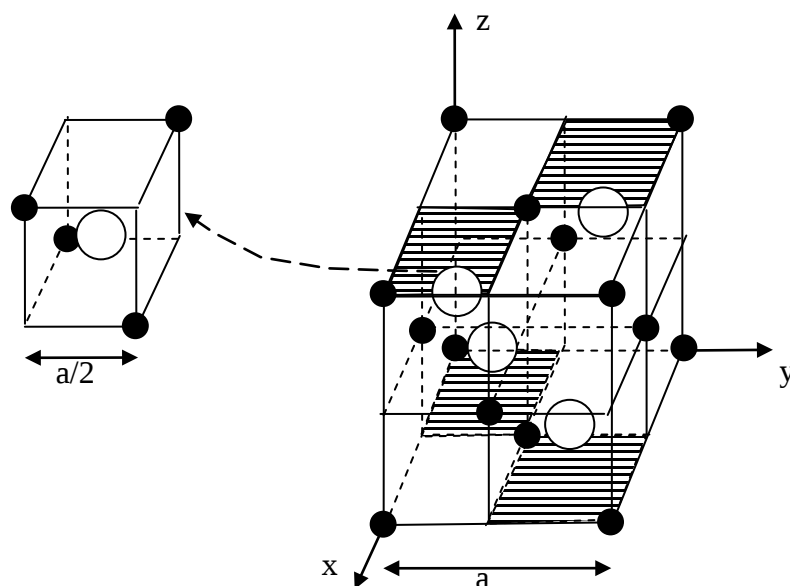


Figure II-25 : projection en perspective de la structure ZnS : origine sur cation

La projection de la structure ZnS sur le plan xOy est la suivante :

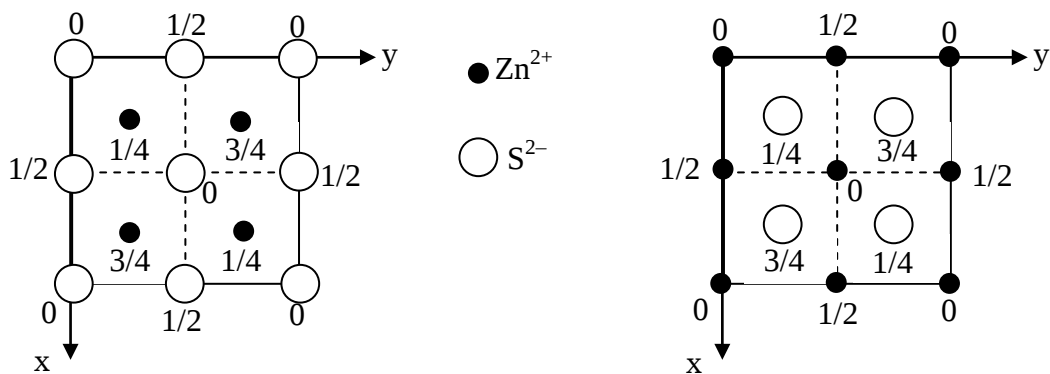


Figure II-26 : projection de la structure ZnS sur le plan xOy :

(a) origine sur anion (b) : origine sur cation

REMARQUE

 comme on a un cation pour un anion dans ZnS, alors la représentation de la maille de ZnS avec cation Zn^{2+} à l'origine se présente exactement comme celle avec anion S^{2-} à l'origine, seules les positions des anions et cations sont permutées.

Dans la structure ZnS (anion à l'origine) :

→ Les anions S^{2-} occupent les sommets du cube et les centres de ses faces. On dit que les anions S^{2-} constituent un réseau CFC (cubique à faces centrées).

REMARQUE

 les deux 1^{ères} figures de gauche ci-dessus, montrent la représentation tridimensionnelle du 8^{ème} (cube de paramètre $a/2$) de la maille de ZnS (maille de paramètre a). Cette représentation a pour intérêt de mettre en évidence l'environnement tétraédrique ($\Rightarrow$ coordinence 4) des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

Les coordonnées réduites des positions anioniques sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

→ Les cations Zn^{2+} occupent les centres de la moitié des cubes de paramètre $a/2$. Ces derniers sont occupés de façon alternée.

Les coordonnées réduites des quatre cations sont les suivantes :

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$.

REMARQUE

 les cations Zn^{2+} occupent ce qu'on appelle des positions en quinconce.

II.3.b.3.b NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES ZnS PAR MAILLE

Statistiquement, dans une maille cubique, un sommet compte pour $1/8$, une face compte pour $1/2$ et l'intérieur compte pour 1 (il appartient à 100 % à la maille). Dans ces conditions, on démontre que la maille ZnS contient 4 S^{2-} et 4 Zn^{2+} soit 4 ZnS en tout. On dit que la maille contient 4 groupements formulaires ZnS ($Z = 4$).

II.3.b.3.c COORDINENCE DES IONS

Coordinence de $\text{Zn}^{2+} = 4$ (voir 1^{ère} figure de gauche ci-dessus (cube de paramètre $a/2$)).

Coordinence de $\text{S}^{2-} = 4$ (voir 2^{ème} figure de gauche ci-dessus (cube de paramètre $a/2$)).

La structure ZnS sera donc caractérisée par les indices de **coordination 4-4**.

II.3.b.3.d CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/R^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE "ZnS" BLENDE

Soient $r^+ = r_{\text{Zn}^{2+}}$ et $R^- = r_{\text{S}^{2-}}$.

En posant $\alpha = r^+/R^-$, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$(1,5)^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 2^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414.$$

REMARQUE

une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 4 anions (environnement tétraédrique) et inversement l'anion tend à s'entourer de 4 cations (puisque la formule est de type CA).

II.3.b.3.e COMPACTE

Dans le cas de la structure ZnS, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$\tau = (\pi 3^{1/2}/4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

L'intervalle de compacité des structures de type ZnS est donc :

$$0,515 \leq \tau \leq 0,748.$$

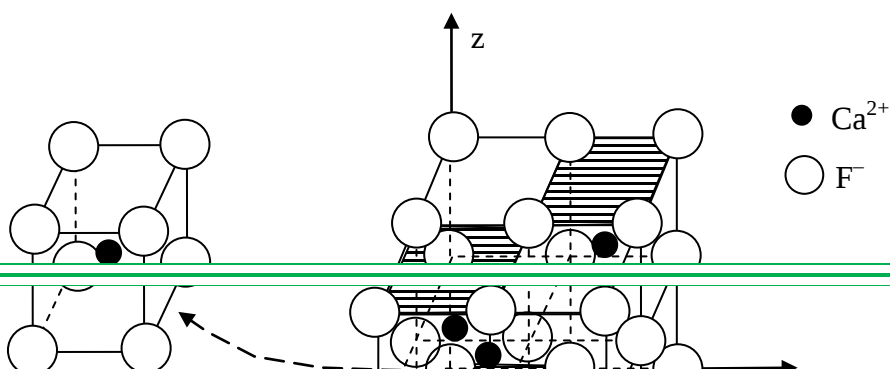
Pour ZnS, $\alpha = r^+/R^- = 0,67/1,75 = 0,383 \Rightarrow \tau = 0,54$.

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type "ZnS" blende :

ZnO, ZnSe, ZnTe, ...

II.3.b.4 STRUCTURES DE TYPE "CaF₂" FLUORINE**II.3.b.4.a DESCRIPTION DE LA MAILLE CaF₂**

La maille fluorine CaF₂ (dont la formule est de type CA₂ : C $\Rightarrow$ cation et A $\Rightarrow$ anion) est cubique de paramètre a. Sa représentation en perspective est la suivante :



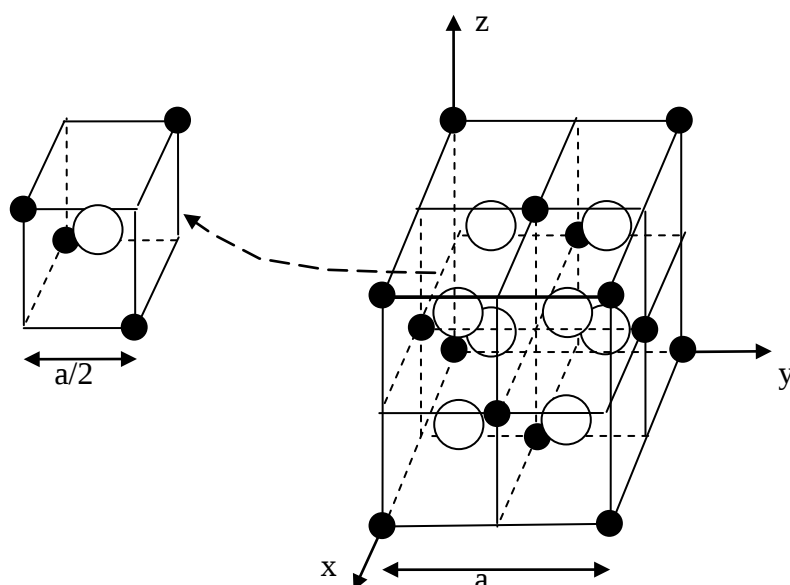


Figure II-28 : projection en perspective de la structure CaF_2 : origine sur cation

La projection de la structure CaF_2 sur le plan xOy est la suivante :

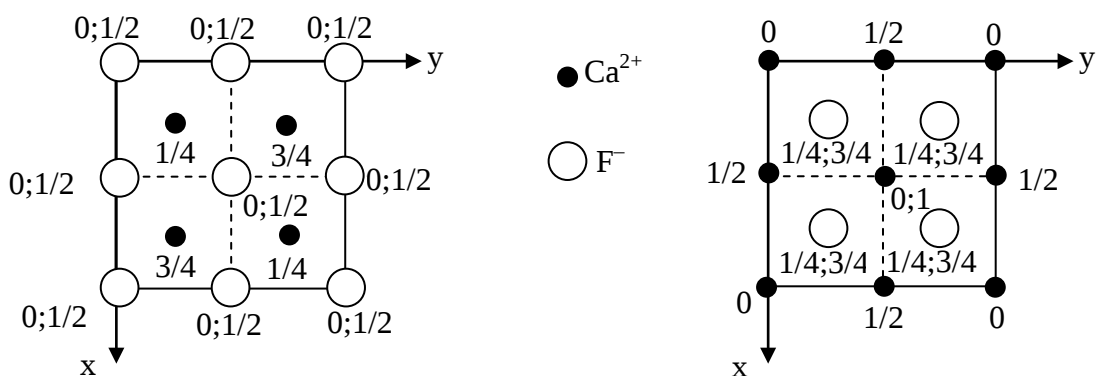


Figure II-29 : projection de la structure CaF_2 sur le plan xOy :

(a) origine sur anion (b) : origine sur cation

REMARQUE

 contrairement aux structures précédentes, la représentation de la maille de CaF_2 avec cation Ca^{2+} à l'origine ne se présente pas comme celle avec anion F^- à l'origine puisque la formule CaF_2 est de type CA_2 (le nombre d'atomes A est double de celui de C) et non pas de type CA.

Dans la structure CaF_2 (anion à l'origine) :

→ les anions F^- occupent les sommets du cube, les centres de ses faces, les milieux de ses arêtes et son centre.

REMARQUE

 les deux 1^{ères} figures de gauche ci-dessus, montrent la représentation tridimensionnelle du 8^{ième} (cube de paramètre $a/2$) de la maille de CaF_2 (maille de paramètre a). Ces représentations ont pour intérêt de mettre en évidence d'une part l'environnement cubique ($\Rightarrow$ coordinence 8) des cations Ca^{2+} et d'autre part l'environnement tétraédrique ($\Rightarrow$ coordinence 4) des anions F^- .

→ Les coordonnées réduites des positions anioniques sont les suivantes :

$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

→ les cations Ca^{2+} occupent les centres de quatre petits cubes de paramètre $a/2$ disposés en quinconce.

Les coordonnées réduites des quatre cations sont les suivantes :

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 1/4, 3/4)$.

REMARQUE

 les cations Ca^{2+} occupent les positions en quinconce comme c'est le cas pour Zn^{2+} dans ZnS .

II.3.b.4.b NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES CaF_2 PAR MAILLE

Sachant que dans une maille cubique, un sommet compte pour $1/8$, une face compte pour $1/2$ et l'intérieur compte pour 1 (il appartient à 100 % à la maille), on démontre que la maille CaF_2 contient 8F^- et 4Ca^{2+} soit 4 CaF_2 en tout. On dit que la maille contient 4 groupements formulaires CaF_2 ($Z = 4$).

II.3.b.4.c COORDINENCE DES IONS

Coordinence de $\text{Ca}^{2+} = 8$ (voir 1^{ère} figure de gauche ci-dessus (cube de paramètre $a/2$)).

Coordinence de $\text{F}^- = 4$ (voir 2^{ème} figure de gauche ci-dessus (cube de paramètre $a/2$)).

La structure CaF_2 sera donc caractérisée par les indices de coordination 8-4.

II.3.b.4.d CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/R^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE " CaF_2 "

En posant $r^+ = r_{\text{Ca}^{2+}}$ et $R^- = r_{\text{F}^-}$ et $\alpha = r^+ / R^-$, on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$3^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 1$$

ou encore :

$$0,732 \leq \alpha \leq 1$$

REMARQUES

- ☞ une fois que la condition ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 8 anions (environnement cubique) mais l'anion ne s'entoure que de 4 cations (puisque la formule est de type CA_2).
- ☞ la condition ci-dessus caractérise également les structures de type CsCl.

II.3.b.4.e COMPACITE

Dans le cas de la structure CaF_2 , on montre que (voir démonstration sur la vidéo correspondante) :

$$\tau = (\pi 3^{1/2} / 4) [(2 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

L'intervalle de compacité des structures de type CaF_2 est donc :

$$0,510 \leq \tau \leq 0,626$$

Pour CaF_2 , $\alpha = r^+ / R^- = 0,99 / 1,33 = 0,744 \Rightarrow \tau = 0,618$.

REMARQUE

- ☞ les structures de type fluorine sont moins compactes que les structures de type CsCl.

Exemples de cristaux ioniques ayant une structure de type " CaF_2 " :

BaF_2 , $BaCl_2$...

II.3.b.5- STRUCTURES DE TYPE ANTIFLURINE " K_2O ": COORDINENCE 4-8

Il existe un autre type de structure appelé "antifluorine" (dont la formule est de type C_2A : $C \Rightarrow$ cation et $A \Rightarrow$ anion) adopté par de nombreux oxydes alcalins. Dans ce type de structure dérivant de la fluorine, les cations M^+ et les anions O^{2-} prennent respectivement les places des F^- et des Ca^{2+} dans CaF_2 . Ainsi, les anions décrivent un réseau cubique à faces centrées dont tous les sites tétraédriques sont occupés par les cations. Dans l'antifluorine, on a également 4 groupements M_2O par maille (coordination des anions = 8 et coordination des cations = 4).

II.3.b.5.a DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Dans la structure K_2O (anion à l'origine):

→ les anions O^{2-} constituent un réseau CFC.

Les coordonnées réduites des huit anions sont respectivement :

$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2).$

→ les cations K^+ occupent tous les centres des cubes de paramètre $a/2$.

Les coordonnées réduites des positions cationiques sont respectivement :

$(1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (3/4, 3/4, 1/4) ;$

$(1/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 3/4).$

II.3.b.5.b NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES K_2O PAR MAILLE :

Nombre d'anions O^{2-} dans une maille :

Comme les anions forment un C.F.C, leur nombre dans la maille est égale à 4 (voir détail du calcul pour Cl^- dans NaCl).

Nombre de cations K^+ dans une maille :

Les cations occupent les centres de tous les cubes de paramètre $a/2$. Le nombre de cation est alors :

$$8 \times 1 = 8 K^+.$$

Conclusion :

Dans une maille, il y a $8K^+$ et $4 O^{2-}$ soit $4 K_2O$ en tout ($\Rightarrow$ nombre de groupements formulaires K_2O par maille = 4).

II.3.b.5.c COORDINENCE DES IONS :

Coordinance de $O^{2-} = 8$.

Coordinance de $K^+ = 4$.

La structure K_2O sera donc caractérisée par les indices de coordination 4-8.

REMARQUE



la somme des coordinences des cations est égale à la somme des coordinences des anions. Dans le cas de K_2O , on vérifie que : $2 \times \text{coordinence de } K^+ = \text{coordinence de } O^{2-}$ c'est-à-dire que $2 \times 4 = 8$.

Distance $K^+ - O^{2-}$:

Le contact entre K^+ et O^{2-} se fait le long de la diagonale principale du cube d'arête $a/2$. Il en résulte alors que:

$$r_{K^+} + r_{O^{2-}} = (a/4) \times 3^{1/2}.$$

II.3.b.5.d CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/r^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE " K_2O " :

Posons $r^+ = r_{K^+}$ et $R^- = r_{O^{2-}}$ puis calculons le rapport $\alpha = r^+ / R^-$.

Le contact anion-cation suivant l'une des diagonales principales de la maille nous permet d'écrire que :

$$r_{K^+} + r_{O^{2-}} = (a/4) \times 3^{1/2} \Rightarrow (r^+ + R^-) = (a/4) \times 3^{1/2} \quad (1)$$

D'autre part, la répartition des anions sur l'une des faces du cube nous permet d'écrire que :

$$4R^- \leq a \quad 2^{1/2} \Rightarrow R^- \leq (a/4) \quad 2^{1/2} \quad (2)$$

$$(1) / (2) \Rightarrow (r^+ + R^-) / R^- \geq (3^{1/2}) / (2^{1/2}) \Rightarrow (r^+ / R^-) + 1 \geq (3/2)^{1/2} \Rightarrow (r^+ / R^-) \geq (3/2)^{1/2} - 1 \text{ soit :}$$

$$r^+ / R^- \geq 0,225 \quad (3)$$

Or r^+ / R^- doit être inférieure à 0,414 puisque à partir de cette valeur commence les valeurs caractéristiques des structures type "NaCl". Dans ces conditions, on conclut que pour les structures de type antifuorine " K_2O ", r^+ / R^- doit être compris entre 0,225 et 0,414 autrement dit :

$$(3/2)^{1/2} - 1 \leq r^+ / R^- \leq 2^{1/2} - 1 \quad (5), \text{ cette relation peut se mettre également sous forme :}$$

$$(1,5)^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 2^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414.$$

REMARQUES

-  une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 4 anions (environnement tétraédrique) comme nous l'avons déjà vu dans le cas de ZnS blende.
-  si on a alors un composé ionique dont le rapport α est compris entre 0,225 et 0,414 ; alors il serait de type ZnS si sa formule est de type CA ou de type antifuorine si sa formule est de type C_2A .

II.3.b.5.e COMPACTE

Dans le cas de la structure K_2O , la maille contient huit cations et quatre anions. Comme ces derniers sont assimilés à des sphères, leur volume respectifs sont $(4/3)\pi R^{-3}$ et $(4/3)\pi r^{+3}$. Le volume des douze ions est donc $(16/3)\pi (R^{-3} + 2r^{+3})$ (1).

D'autre part, le volume de la maille est $V_m = a^3$ or $a^3/4 = (R^- + r^+)^3$ donc $a^3 = (4^3/3^{3/2})(R^- + r^+)^3$ (2).

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow \tau = (16/3)\pi (R^{-3} + 2r^{+3}) / [(4^3/3^{3/2})(R^- + r^+)^3] = (\pi 3^{1/2}/4) [(R^{-3} + 2r^{+3}) / (R^- + r^+)^3] \text{ soit :}$$

$$\tau = (\pi 3^{1/2}/4) [(1 + 2(r^+ / R^-)^3) / (1 + (r^+ / R^-)^3)]$$

ou

$$\tau = (\pi 3^{1/2}/4) [(1 + 2\alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

Exemples de structures de type antifuorine :

Composés ioniques :

Rb₂O et chalcogénures (oxydes, sulfures, séléniures et tellurures) de lithium, sodium et potassium (Li₂X, Na₂X, K₂X avec X= O, S, Se et Te).

Composés intermétalliques :

Mg₂X (avec X= Si, Ge, Sn et Pb) et Be₂X (avec X= B et C).

II.3.e EXEMPLES DE STRUCTURES IONIQUES HEXAGONALES :**II.3.e.1- STRUCTURES DE TYPE "ZnS " WÜRTZITE : COORDINENCE 4-4****II.3.e.1.a DESCRIPTION DE LA MAILLE USUELLE DE ZnS WÜRTZITE**

Le sulfure de zinc ZnS type würtzite (dont la formule est de type CA : C $\Rightarrow$ cation et A $\Rightarrow$ anion) cristallise dans le système hexagonal. La représentation en perspective de la maille du sulfure de zinc est la suivante :

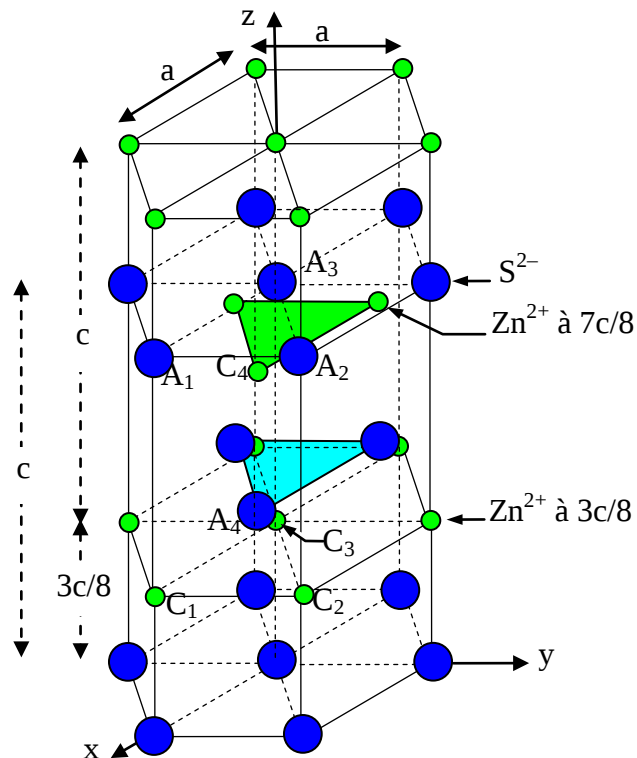


Figure II-30 : projection en perspective de la maille usuelle de la würtzite (anion à l'origine).

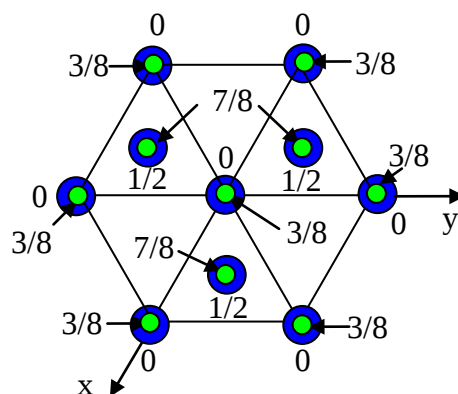
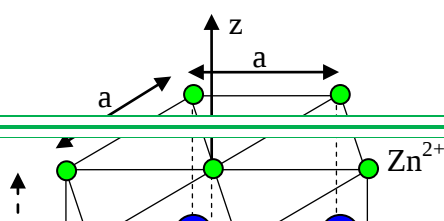


Figure II-31 : projection de la maille usuelle hexagonale de la würtzite sur le plan xOy



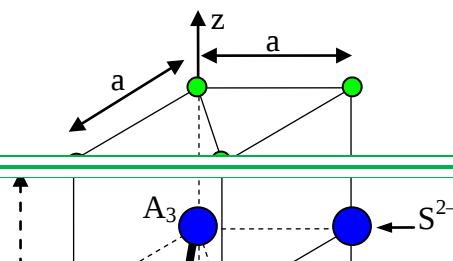
La structure ZnS würtzite peut être considérée :

- soit comme l'association de deux réseaux : celui des anions (réseau hexagonal compact HC) et celui des cations (également réseau hexagonal compact HC) décalés l'un par rapport à l'autre de la distance $(3c/8)$ parallèlement à l'axe Oz.
- soit comme dérivant du réseau des anions (les plus gros) dont la moitié des interstices tétraédriques sont occupés par les cations (les plus petits).

II.3.c.1.b DESCRIPTION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE DE ZNS WÜRTZITE

La maille élémentaire (appelée aussi pseudo-maille dans certains ouvrages) de la würtzite correspond au tiers de la maille hexagonale usuelle.

La représentation en perspective de la maille élémentaire du sulfure de zinc de type würtzite est la suivante :



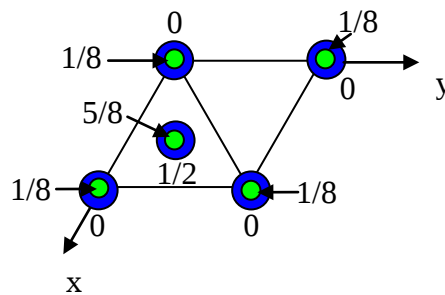


Figure II-34 : projection de la maille élémentaire de la würtzite sur le plan xOy

Dans la structure ZnS würtzite (anion à l'origine) :

→ les anions S^{2-} (rayon voisin de 1,75 Å pour l'indice de coordination 4) occupent les sommets et le centre de la moitié $A_1, A_2, A_3, A'_1, A'_2$ et A'_3 de la maille élémentaire.

Les coordonnées réduites des positions anioniques de la maille élémentaire sont respectivement :

(0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) (ou (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)).

→ les cations Zn^{2+} (rayon voisin de 0,67 Å pour l'indice de coordination 4) occupent les centres de la moitié des sites tétraédriques du réseau hexagonal compact des anions.

Les coordonnées réduites des deux cations de la maille élémentaire sont respectivement :

(0, 0, 3/8) et (2/3, 1/3, 7/8) (ou (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8)).

Dans la structure ZnS würtzite (cation à l'origine) :

Les coordonnées réduites des deux cations Zn^{2+} de la maille élémentaire sont respectivement :

$(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ (ou $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$).

Les anions occupent les centres de la moitié des sites tétraédriques du réseau hexagonal compact des cations. Les coordonnées réduites des positions anioniques de la maille élémentaire sont respectivement :

$(0, 0, 5/8)$ et $(2/3, 1/3, 1/8)$ (ou $(0, 0, 5/8)$ et $(1/3, 2/3, 1/8)$).

II.3.c.1.c NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES ZnS PAR MAILLE ELEMENTAIRE:

Nombre d'anions S^{2-} dans une maille élémentaire :

Dans la maille élémentaire, les sommets comptent pour $1/8$ (voir justification au paragraphe II.1.a.2.e).

D'autre part l'atome à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100 % à la maille). Le nombre d'anions par maille élémentaire est alors :

$8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ anions par maille élémentaire (= nombre d'anions par maille usuelle /3).

Nombre de cations Zn^{2+} dans une maille élémentaire :

Les cations occupent les arêtes de la maille élémentaire à la côte $z = 3c/8$. Comme une arête est commune à huit mailles élémentaires, le nombre des cations des arêtes est alors :

$$4 \times 1/4 = 1 \text{ } Zn^{2+}.$$

Un autre cation est situé dans la maille élémentaire à la côte $z = 7c/8$. Ce cation appartient à 100 % à la maille élémentaire.

Le nombre de cations Zn^{2+} dans une maille élémentaire est alors :

$$4 \times 1/4 + 1 \times 1 = 2 \text{ } Zn^{2+}.$$

CONCLUSION

Dans une maille élémentaire, il y a 2 S^{2-} et 2 Zn^{2+} soit 2 ZnS en tout ($\Rightarrow$ nombre de groupements formulaires ZnS par maille élémentaire $Z = 2$).

II.3.c.1.d COORDINANCE DES IONS :

La projection en perspective de la maille élémentaire montre que les coordinences cationiques et anioniques sont tétraédriques.

La structure ZnS würtzite sera donc caractérisée par les indices de coordination 4-4.

REMARQUE



la coordinence des anions est la même que celles des cations puisque la formule est de type AB.

Distance de coordination $Zn^{2+} - S^{2-}$:

La distance de coordination est :

$$r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}} = (3/8)^{1/2} a.$$

II.3.c.1.e CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/R^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE "ZnS" :

Soient $r^+ = r_{\text{Zn}^{2+}}$ et $R^- = r_{\text{S}^{2-}}$. En posant $\alpha = r^+/R^-$, on montre que :

$$(1,5)^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 2^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,225 \leq \alpha \leq 0,414.$$

REMARQUES

-  une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 4 anions (environnement tétraédrique) comme nous l'avons déjà vu dans le cas de ZnS blende et dans le cas de l'antifluorine.
-  si on a alors un composé ionique dont le rapport α est compris entre 0,225 et 0,414 ; alors il serait de type ZnS blende ou würtzite si sa formule est de type CA ou de type antifluorine si sa formule est de type C_2A .

Exemples de structures de type "ZnS" würtzite :

ZnO, ZnS, MnS, MnSe, CdS, etc...

II.3.c.1.f COMPACTÉ

Dans le cas de la structure ZnS würtzite, on montre que :

$$\tau = (\pi 3^{1/2}/4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

Cette expression est la même que celle trouvée pour ZnS blende.

Compacité aux limites des structures type ZnS würtzite on a :

$\alpha = 0,225 \Rightarrow \tau = 0,748$ et $\alpha = 0,414 \Rightarrow \tau = 0,515$, l'intervalle de compacité des structures de type ZnS würtzite est donc :

$$0,515 \leq \tau \leq 0,748.$$

Pour ZnS würtzite, $\alpha = r^+/R^- = 0,74/1,84 = 0,402 \Rightarrow \tau = 0,525$.

REMARQUE

-  pour ZnS, la variété blende est stable aux basses températures mais la variété würtzite est stable plutôt aux hautes températures (pour ZnO, c'est l'inverse).

II.3.e.2- STRUCTURES DE TYPE NiAs : COORDINENCE 6-6**II.3.e.2.a DESCRIPTION DE LA MAILLE USUELLE DE NiAs**

L'arséniure de nickel NiAs (dont la formule est de type CA : C $\Rightarrow$ cation et A $\Rightarrow$ anion) cristallise dans le système hexagonal. Les anions As^{2-} forment un réseau hexagonal compact (voir construction de l'empilement hexagonal compact dans les solides métalliques) dont tous les sites octaédriques sont occupés par les cations Ni^{2+} . La représentation en perspective de la maille de l'arséniure de nickel est la suivante :

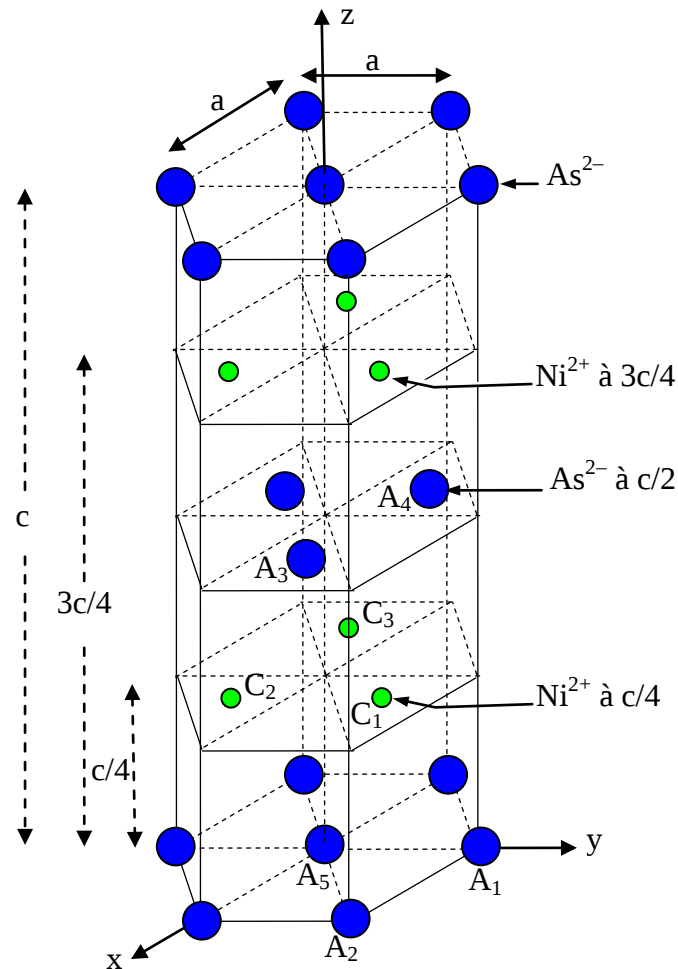


Figure II-35 : projection en perspective de la maille usuelle de NiAs (anion à l'origine).

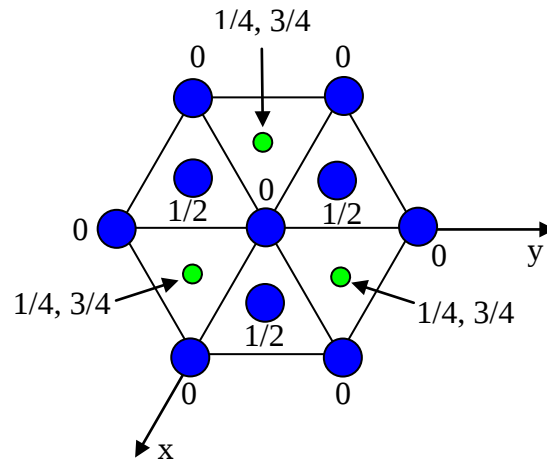


Figure II-36 : projection de la maille usuelle hexagonale de NiAs sur le plan xOy

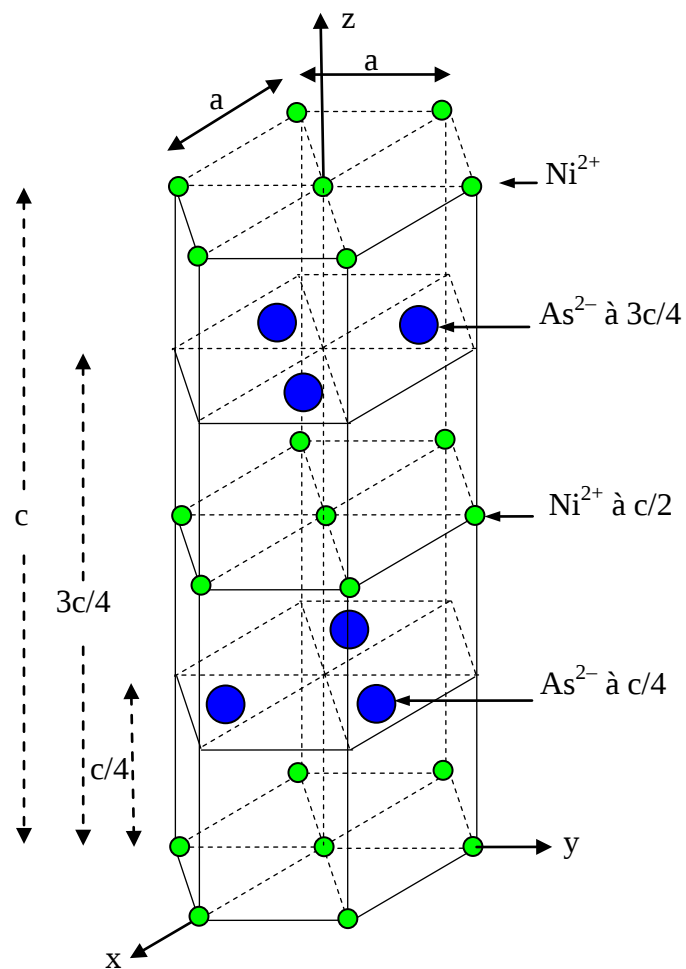


Figure II-37 : projection en perspective de la maille usuelle de NiAs (cation à l'origine).

II.3.e.2.b DESCRIPTION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE DE NiAs

La maille élémentaire (appelée aussi pseudo-maille dans certains ouvrages) correspond au tiers de la maille hexagonale usuelle.

La représentation en perspective de la maille élémentaire du l'arséniure de nickel est la suivante :

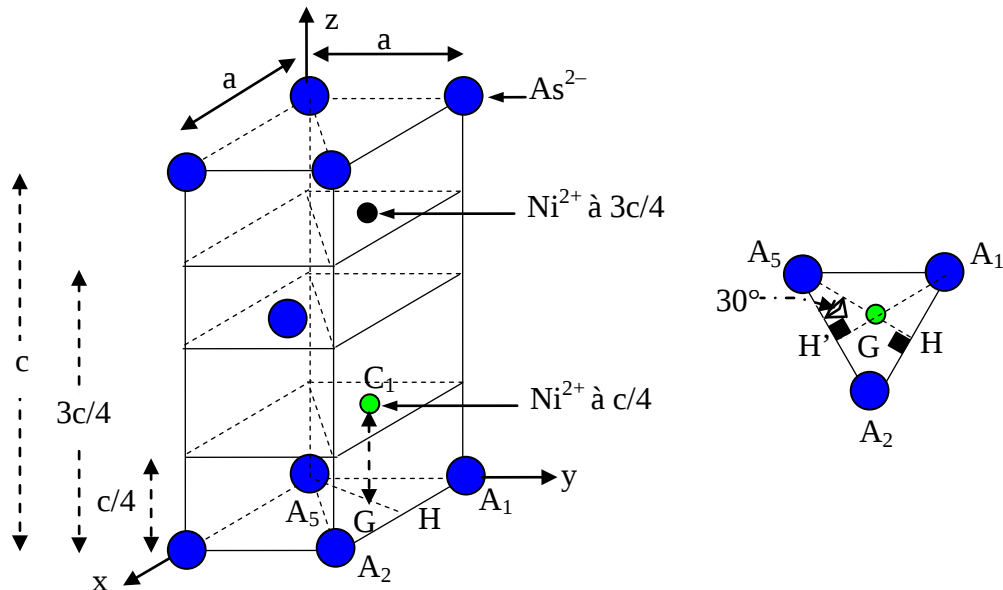


Figure II-38 : projection en perspective de la maille élémentaire de NiAs

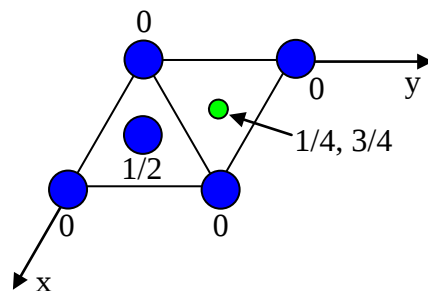


Figure II-39 : projection de la maille élémentaire de NiAs sur le plan xOy

Dans la structure NiAs (anion à l'origine) :

→ les coordonnées réduites des positions anioniques de la maille élémentaire sont respectivement : $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ (ou $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$).

→ les coordonnées réduites des deux cations de la maille élémentaire sont respectivement : $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(1/3, 2/3, 3/4)$ (ou $(2/3, 1/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$).

Dans la structure NiAs (cation à l'origine) :

Les coordonnées réduites des deux cations Ni^{2+} de la maille élémentaire sont respectivement : $(0, 0, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$.

Les coordonnées réduites des positions anioniques de la maille élémentaire sont respectivement : $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$ (ou $(2/3, 1/3, 1/4)$ et $(1/3, 2/3, 3/4)$).

II.3.c.2.e NOMBRE DE GROUPEMENTS FORMULAIRES NiAs PAR MAILLE ELEMENTAIRE:

Nombre d'anions As^{2-} dans une maille élémentaire :

Dans la maille élémentaire, les sommets comptent pour 1/8 (voir justification au paragraphe II.1.a.2.e) et l'atome situé à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100 % à la maille). Le nombre d'anions par maille élémentaire est alors :

$8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ anions par maille élémentaire (= nombre d'anions par maille usuelle /3).

Nombre de cations Ni^{2+} dans une maille élémentaire :

Les cations sont situés dans la maille élémentaire à la cote $z = 1/4$ et $3/4$. Ces cations appartiennent à 100 % à la maille élémentaire.

Le nombre de cations Ni^{2+} dans une maille élémentaire est alors :

$2 \times 1 = 2 \text{ Ni}^{2+}$.

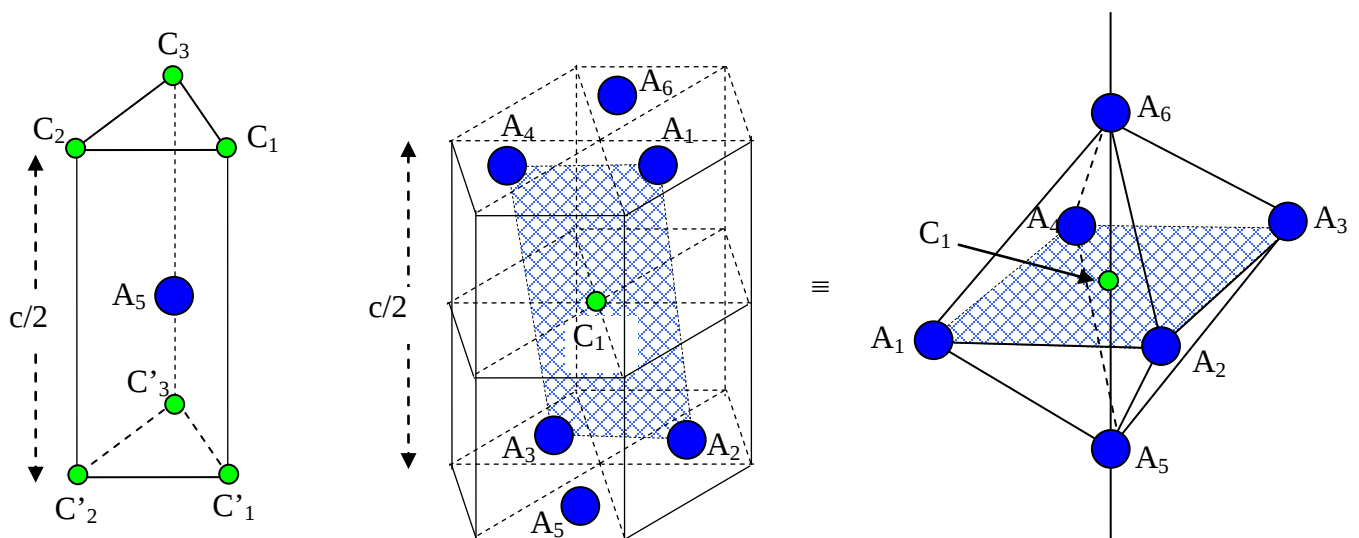
CONCLUSION

Dans une maille élémentaire, il y a 2 As^{2-} et 2 Ni^{2+} soit 2 NiAs en tout ($\Rightarrow$ nombre de groupements formulaires NiAs par maille élémentaire : $Z = 2$).

II.3.c.2.d COORDINANCE DES IONS :

La projection en perspective, anions à l'origine, montre que la coordination cationique est octaédrique. La coordination octaédrique des cations se voit mieux sur la projection en perspective avec cation à l'origine.

La projection en perspective, toujours anions à l'origine, montre que la coordination anionique est égale à 6 mais sa forme n'est pas octaédrique mais plutôt prismatique à base triangulaire.



Coordination ternaire prismatique de l'anion

Coordination octaédrique du cation

Figure II-40 : polyèdres de coordination dans la structure NiAs

La structure NiAs sera donc caractérisée par les indices de coordination 6-6.

REMARQUE

la coordinnence des anions est la même (mais pas de même géométrie) que celles des cations puisque la formule est de type AB.

Distance de coordination $\text{Ni}^{2+} - \text{As}^{2-}$:

Le calcul montre que :

$$r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{As}^{2-}} = [(a^2/3) + (c^2/16)]^{1/2}.$$

II.3.c.2.e CONDITION MATHÉMATIQUE SUR LE RAPPORT r^+/R^- CARACTÉRISANT LA STRUCTURE "NiAs" :

Soient $r^+ = r_{\text{Ni}^{2+}}$ et $R^- = r_{\text{As}^{2-}}$. En posant $\alpha = r^+ / R^-$, on montre que :

$$2^{1/2} - 1 \leq \alpha \leq 3^{1/2} - 1$$

ou encore :

$$0,414 \leq \alpha \leq 0,732.$$

REMARQUE

une fois que la formule ci-dessus est vérifiée, alors le cation tend à s'entourer de 6 anions (environnement octaédrique) comme nous l'avons déjà vu dans le cas des structures de type NaCl ou de type rutile.

Structures de type "NiAs" :

Les structures de type "NiAs" sont des structures de formule CA (1 cation C pour un anion A) tels que C est un métal de transition et A un élément à caractère non métallique tels que :

(S, Se, Te), (As, Sb, Bi) et Sn.

Exemples de structures de type "NiAs" :

CrS, CrSe, MnTe, MnAs, FeS, FeSe,

II.3.c.2.f COMPACTITÉ

Dans le cas de la structure NiAs, on montre que :

$$\tau = (\pi 3^{1/2} / 4) [(1 + \alpha^3) / (1 + \alpha)^3].$$

Compacité aux limites des structures type NiAs on a :

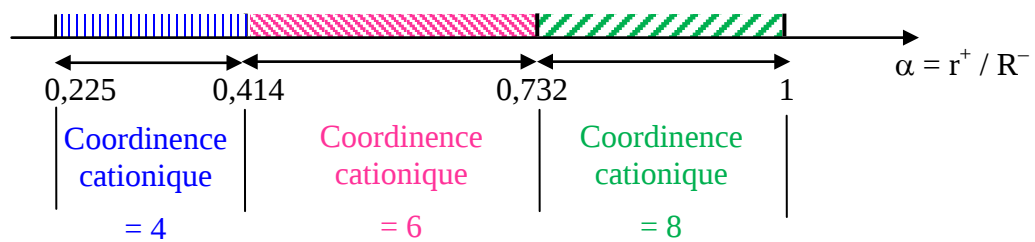
$\alpha = 0,414 \Rightarrow \tau = 0,515$ et $\alpha = 0,732 \Rightarrow \tau = 0,364$, l'intervalle de compacité des structures de type NiAs est donc :

$$0,364 \leq \tau \leq 0,515.$$

Pour NiAs, $\alpha = r^+ / R^- = 0,72/1,71 = 0,421 \Rightarrow \tau = 0,509$.

CONCLUSION GENERALE SUR LA CONDITION MATHEMATIQUE RELATIVE AU RAPPORT r^+/R^- CARACTERISANT LES STRUCTURES IONIQUES :

(Voir démonstration sur la vidéo consacrée à la détermination de l'intervalle de r^+/R^-)



REMARQUE



le rapport des rayons ioniques permet généralement de déterminer les structures géométriquement possibles. Cependant, ce-ci n'est pas toujours respecté ; ce qui provient du fait que nous n'avons envisagé que le seul critère géométrique. Il intervient parfois les facteurs de polarisation des ions ou des facteurs énergétiques qui peuvent modifier la structure envisagée géométriquement.