

INTRODUCTION A LA CRISTALLOGRAPHIE



Cristal de Quartz bleu



Cristal d'améthyste

I- Introduction :

La cristallographie, qui s'intéresse essentiellement à l'étude du solide dans son état cristallin, couvre un ensemble de techniques très puissantes pour explorer la composition et la structure de la matière à l'échelle des atomes et des molécules. Elle trouve aujourd'hui des applications dans presque tous les domaines de l'activité scientifique ou technique.

De quoi sont composées les étoiles ou les planètes ? Que sait-on des processus du vivant ? Comment expliquer les propriétés de la matière et imaginer de nouveaux matériaux ? Pourrons-nous un jour lutter de façon efficace contre les virus, les catastrophes naturelles ou la pollution ?

La plupart de ces questions ne peuvent être résolues que par une connaissance approfondie de la structure intime de la matière. En effet, les propriétés macroscopiques des matériaux qui nous entourent – minéraux, plastiques ou encore matière biologique – sont directement liées à la composition atomique mais aussi à l'arrangement des atomes entre eux.

Dans un minéral comme le diamant, les atomes sont arrangés de manière parfaitement régulière, ordonnée, dans les trois dimensions de l'espace : on dit qu'on a affaire à un cristal. La science des cristaux - ou cristallographie - s'est surtout développée à partir du 16^e siècle, accompagnant ainsi l'essor spectaculaire des sciences naturelles à cette époque.

Aujourd'hui, la cristallographie peut se définir comme un ensemble de techniques très puissantes pour explorer la composition et la structure de la matière à l'échelle des atomes et des molécules : cristallographie par rayons X, par neutrons ou par électrons.

La cristallographie est devenue un outil irremplaçable pour l'étude de toutes sortes de matériaux. Elle est aussi à la base de l'élaboration de la plupart des nouveaux matériaux, allant des cellules photovoltaïques aux composites de l'automobile ou de l'aéronautique.

Les applications de la cristallographie se retrouvent dans quasiment tous les domaines de l'activité scientifique ou technique : sciences de l'ingénieur, sciences des matériaux, physique, chimie, biologie, médecine, sciences de l'environnement, patrimoine et culture. La microélectronique, la chimie, la catalyse, la métallurgie, l'industrie pharmaceutique, les biotechnologies, les nouveaux matériaux sont autant de secteurs où la cristallographie peut s'avérer un vecteur d'innovation essentiel.

Quelques exemples d'applications de la cristallographie

- Trouver des vaccins plus efficaces pour lutter contre les virus
- Développer de nouveaux traitements pour lutter contre les maladies cardiovasculaires, les cancers ou Alzheimer...
- Synthétiser des matériaux poreux innovants pour la catalyse ou pour la diffusion lente des médicaments
- Mettre au point de nouveaux matériaux magnétiques pour les moteurs électriques
- Développer de nouveaux processus de stockage de l'énergie (batteries, stockage d'hydrogène...)
- Analyser des matériaux biologiques aux propriétés remarquables (fil de toile d'araignée, piquants d'oursin, bois...) pour les reproduire artificiellement
- Ausculter des œuvres d'art et objets archéologiques
- Utiliser des plantes « décontaminantes » pour épurer les sols pollués par les métaux lourds
- Étudier les matériaux à l'intérieur de notre planète pour mieux comprendre les phénomènes volcaniques et les tremblements de terre....

II- L'état solide :

L'état solide est un état condensé (ordonné ou non) caractérisé par :

- Des entités chimiques (atomes, ions, molécules) en contact
- Des vides interstitiels de taille inférieure à celle des entités chimiques
- Des forces d'interactions dont l'intensité est importante à cause du rapprochement des entités chimiques

On distingue l'état **amorphe** et l'état **cristallin** :

L'état solide peut être atteint par refroidissement d'un corps liquide.

- Si le refroidissement est lent : les atomes, molécules ou ions ont « le temps » de s'organiser les uns par rapport aux autres, pour donner une structure spatiale périodique, résultant d'un équilibre des différentes interactions intermoléculaires.

⇒ **Un refroidissement lent permet d'atteindre un état solide cristallin**

- Si le refroidissement est brutal : les atomes, molécules ou ions sont « figés » dans l'état désordonné qui caractérise l'état liquide.

⇒ **Un refroidissement brutal permet d'atteindre un état solide amorphe**

III- Définition d'un cristal

En entendant le mot « cristal » ou « cristaux », on pense généralement à des minéraux de couleur, mais le graphite dans les crayons, le sel de table et la neige sont également des cristaux.

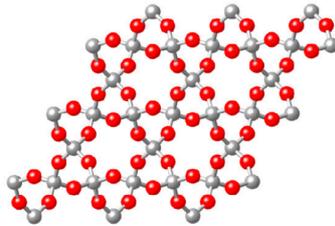
Un cristal est défini par une structure atomique ou moléculaire **bien organisée et bien ordonnée**. Il est constitué par un arrangement régulier et répétitif d'atomes (ions ou molécules), selon les trois directions de l'espace.

La composition moléculaire varie d'un minéral à l'autre et est à l'origine de structures de différentes formes. Le sel de table forme naturellement des cristaux cubiques. Les cristaux de quartz, composés de molécules de dioxyde de silicium (SiO_2), forment

des prismes hexagonaux aux deux extrémités de pyramides hexagonales. La neige est un type de cristal de glace composé de molécules d'eau (H_2O) formant des cristaux plats hexagonaux (figure suivante).

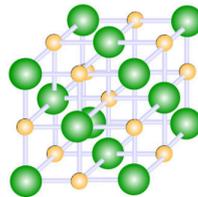
Quartz

-  Silicium
-  Oxygène



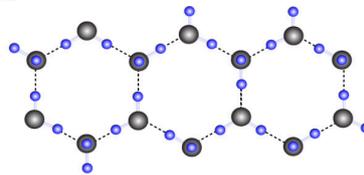
Cristal de sel

-  Chlore (Cl^-)
-  Sodium (Na^+)



Cristal de glace

-  Oxygène
-  Hydrogène



Cet ordre et cette répétition dans les cristaux simplifient largement la description des structures qui le forment. De ce fait la description peut se résumer à son motif, sa maille et son réseau.

I-1- Motif :

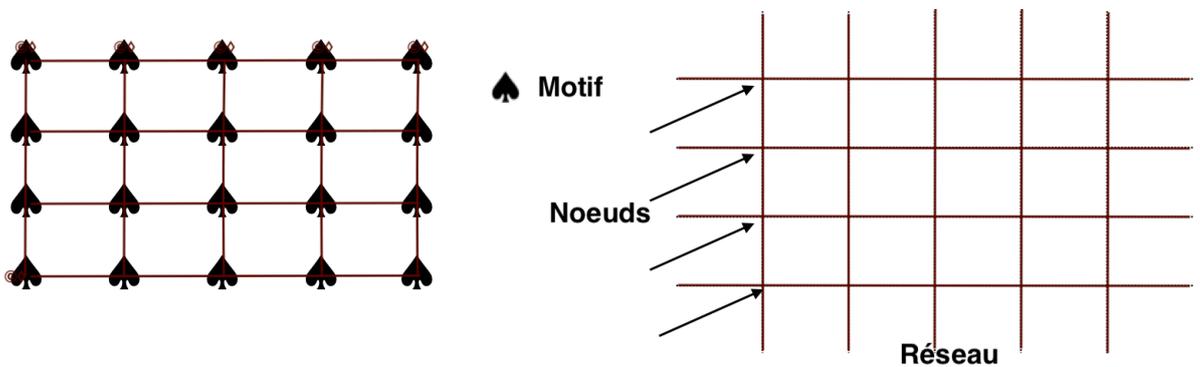
On appelle motif le plus petit « ensemble chimique » (atome, molécule ou ion, ou ensemble d'atomes, de molécules, ou d'ions) qui se répète périodiquement dans le cristal

*Exp : Dans le cristal de diamant : motif = {un atome de carbone}
 Dans le cristal de neige : motif = {une molécule de H_2O }.*

I-2- Réseau :

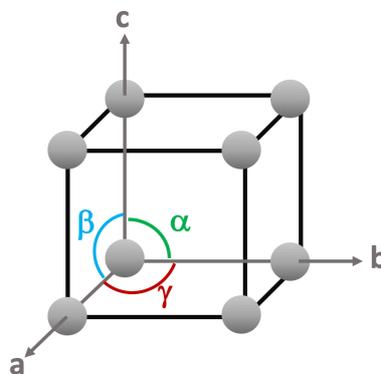
Si on repère par des points les positions des entités chimiques d'un cristal, l'ensemble de ces points repartis périodiquement se nomme réseau, et chacun des points est appelé nœud du réseau.

Le réseau est un outil géométrique permettant de décrire la périodicité d'une structure cristalline.



I-3- Maille :

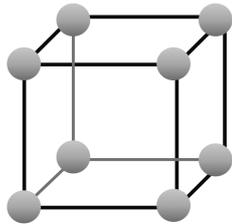
On appelle une maille un volume de l'espace qui permet de reconstituer, par translation, l'ensemble du réseau. On dit qu'un atome (ou un nœud) appartient « en propre » à une maille si la totalité de son volume est inclus dans le volume de la maille. Cette maille est généralement utilisée pour étudier simplement le cristal. Elle est définie par 3 paramètres linéaires **a**, **b**, **c** et 3 paramètres angulaires α , β , γ . Suivant la combinaison de ces 6 paramètres on obtient 7 géométries possibles qu'on appelle les **7 systèmes cristallins**.



Représentation d'une maille

Il existe quatre types de maille :

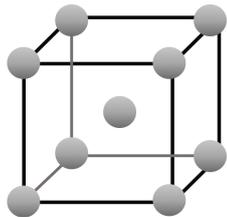
♦ **Maille simple ou primitive « P »** : C'est une maille qui possède seulement un atome à chaque sommet qui a comme coordonnée.



Maille Primitive P

Position atomique : (0, 0, 0)

♦ **Maille Multiple I** : La présence d'un atome supplémentaire au centre de la maille en position, implique une maille multiple notée I, La maille est dite centrée.

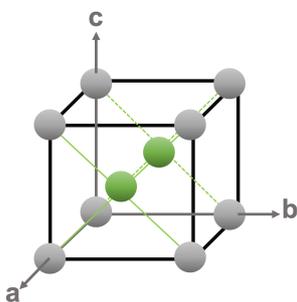


Maille multiple I

Positions atomiques : (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2)

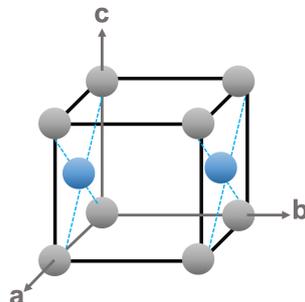
♦ **Maille multiple A, B, et C**: La présence de deux nœuds supplémentaires au centre de deux faces parallèles opposés en position:

- La maille multiple est notée **A** quand la face (**bc**) contient un atome.
- La maille multiple est notée **B** quand la face (**ac**) contient un atome.
- La maille multiple est notée **C** quand la face (**ab**) contient un atome.



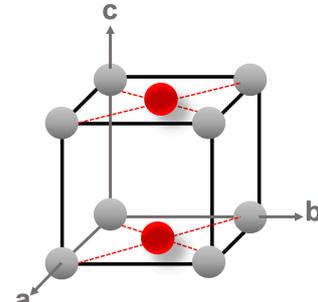
Maille A

Positions atomiques :
(0, 0, 0) et (0, 1/2, 1/2)



Maille B

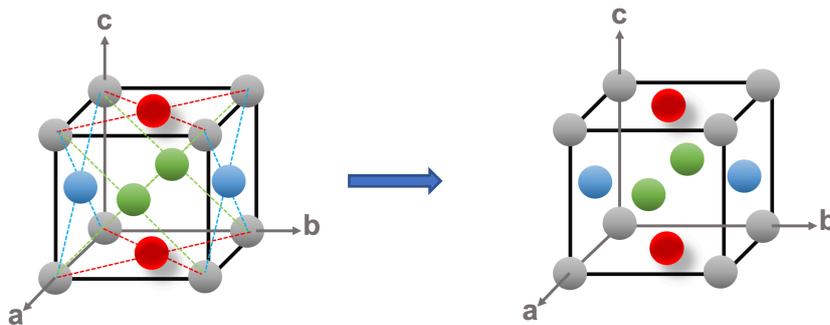
Positions atomiques :
(0, 0, 0) et (1/2, 0, 1/2)



Maille C

Positions atomiques :
(0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0)

♦ **Maille multiple F:** Quand les 6 faces de la maille contiennent en plus des atomes on dit qu'on a une maille de type **F**



Maille multiple F

Positions atomiques : $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 0)$

IV- Multiplicité de la maille (Z) :

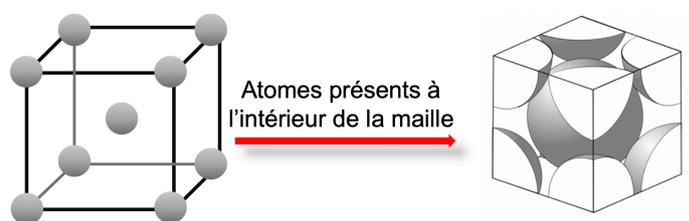
On appelle multiplicité d'une maille, qu'on note **Z**, le nombre de motifs contenus à l'intérieur de la maille.

- Si $Z = 1$, on parle de maille primitive
- Si $Z > 1$, on parle de maille multiple

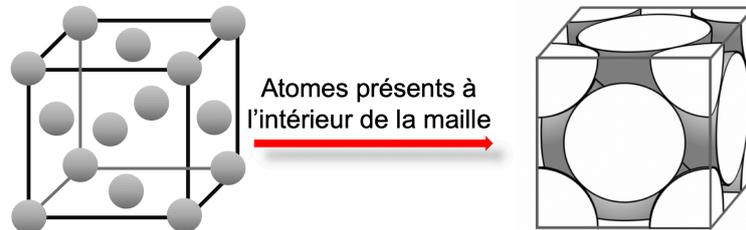
En assimilant le nœud à une sphère, le calcul de la multiplicité se fait en tenant compte du volume du nœud réellement à l'intérieur de la maille.



Maille P
 $Z = 8 \times 1/8 = 1$



Maille I
 $Z = 8 \times 1/8 + 1 = 2$

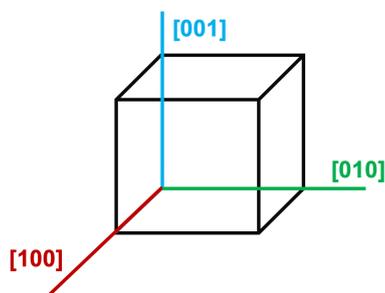


Maille F

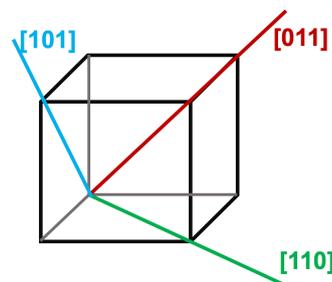
$$Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

V- Rangée :

Une rangée est une droite qui porte une infinité de nœuds (droite qui passe par deux nœuds consécutifs). A une rangée donnée il existe une infinité de rangées parallèles, cet ensemble de rangées forme une direction cristallographique. Une direction cristallographique est définie par ses coordonnées u, v, w et par sa période notée $[u, v, w]$ avec u, v, w entier premier entre eux.



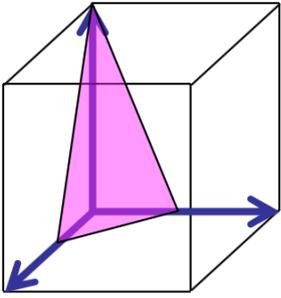
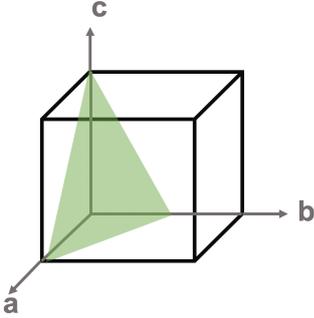
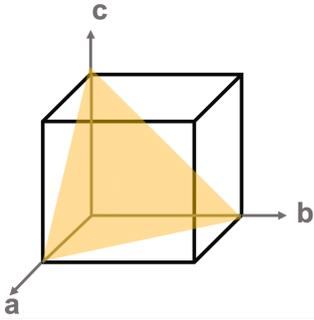
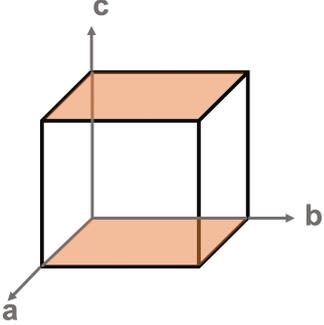
Rangées directes : axe a, axe b, axe c

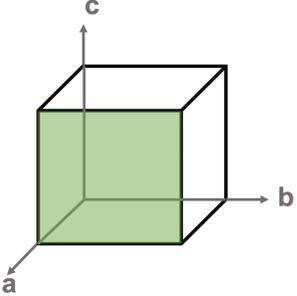
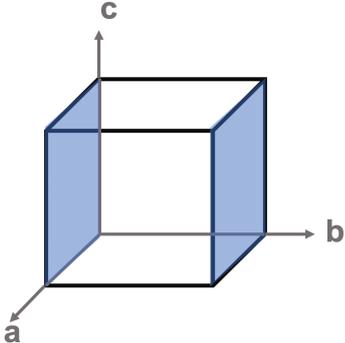


Rangées diagonales

VI- Les Plans réticulaires :

Un **plan réticulaire** est un plan passant par trois nœuds non-alignés du réseau. Le plan est désigné par les indices $(h k l)$ appelés **indices de Miller** qui sont des entiers positifs, négatifs ou nuls. Pour déterminer les indices hkl d'un plan il faut utiliser le fait qu'il coupe les trois vecteurs de bases en $a/h, b/k$ et c/l :

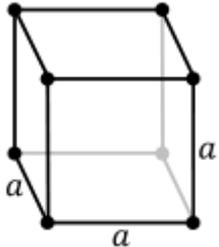
<p>Exemples :</p> <p>1- soit le plan qui coupe :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'axe des x en $a/2$. - L'axe des y en $b/2$ - L'axe des z en $c/1$. <p>Les indices de Miller de ce plan sont (221).</p>	
<p>2- Soit le plan qui coupe :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'axe des x en $a/1$. - L'axe des y en $b/2$ - L'axe des z en $c/1$. <p>Les indices de Miller de ce plan sont (121).</p>	
<p>3- Soit le plan qui coupe :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'axe des x en $a/1$ - L'axe des y en $b/1$ - L'axe des z en $c/1$ <p>Les indices de Miller de ce plan sont (111).</p>	
<p>4- Soit le plan qui coupe :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'axe des x à ∞ - L'axe des y à ∞ - L'axe des z en $c/1$ <p>Les indices de Miller de ce plan sont (001).</p>	

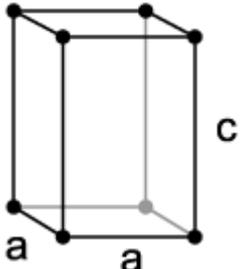
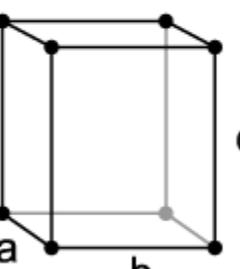
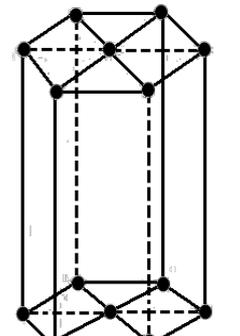
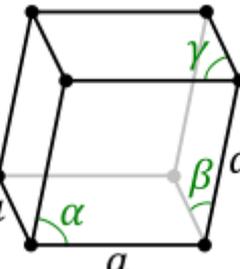
<p>5- Soit le plan qui coupe :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'axe des x en $a/1$ - L'axe des y à ∞ - L'axe des z à ∞ <p>Les indices de Miller de ce plan sont (100).</p>	
<p>6- Soit le plan qui coupe :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'axe des x à ∞ - L'axe des y en $b/1$ - L'axe des z à ∞ <p>Les indices de Miller de ce plan sont (010).</p>	

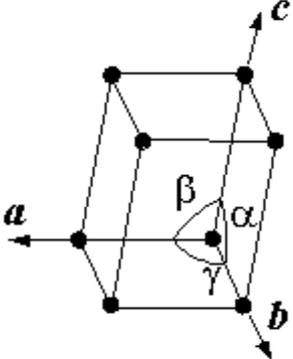
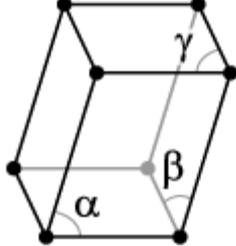
VII- Systèmes cristallins :

Il existe sept formes cristallines, tous les réseaux de cristaux connus peuvent être construits à partir d'une des 7 formes de mailles suivantes, différenciées pour rendre compte de la symétrie du réseau, dont le nom sert aussi à désigner la symétrie dominante du réseau lui-même.

Les sept systèmes cristallins sont :

Système cristallin	Distances	Angles	Représentation
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

<p>Quatratique (tetragonal)</p>	<p>$a = b, c$</p>	<p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>$a \neq c$</p> 
<p>Orthorhombique</p>	<p>a, b, c</p>	<p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>$a \neq b \neq c$</p> 
<p>Hexagonal</p>	<p>$a = b, c$</p>	<p>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$</p>	
<p>Rhomboédrique (trigonal)</p>	<p>$a = b = c$</p>	<p>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	

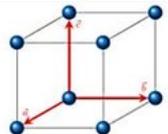
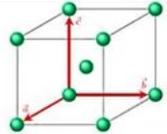
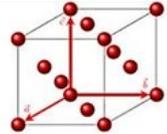
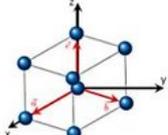
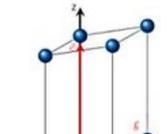
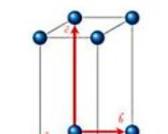
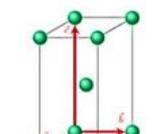
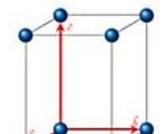
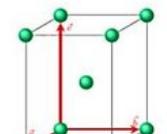
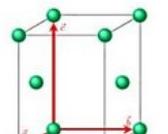
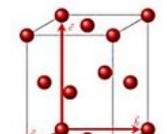
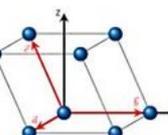
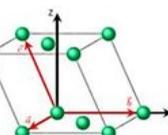
<p>Monoclinique</p>	<p>a, b, c</p>	<p>$\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$</p>	
<p>Triclinique</p>	<p>a, b, c</p>	<p>α, β, γ</p>	

VIII- LES 14 Réseaux de Bravais :

Chaque maille représentative d'un système cristallin possède également un certain nombre de symétries. Quand on tient compte de toutes ces symétries, la maille obtenue n'est pas toujours primitive mais multiple.

La recherche des mailles multiples compatibles avec la symétrie de la maille simple initiale, en utilisant les sept systèmes cristallins, a permis à Auguste Bravais de classer quatorze types de réseaux cristallins différents.

Les 14 Réseaux de Bravais

Multiplicité	m = 1	m = 2		m = 4
Type de réseau	Primitif (P)	Centré (I)	Bases centrées (C)	Faces centrées (F)
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	