

I. Présentation d'un cristal

1 - Organisation de la matière

À l'état solide, les constituants de la matière (atomes, molécules, ions,...) occupent des positions déterminées au cours du temps les uns par rapport aux autres, contrairement aux états fluides. Ces positions peuvent être désordonnées dans l'espace, c'est le cas des solides amorphes, des verres, ou au contraire régulièrement ordonnées, on parle alors de cristal. Les cristaux naturels présentent des motifs géométriques qui traduisent une organisation à l'échelle atomique.



FIGURE 1 – Cristaux naturels de Quartz

La cristallographie consiste à déterminer les caractéristiques de la matière à l'échelle atomique. On s'intéresse ici à l'organisation des atomes dans l'espace. L'étude se fait principalement à partir de diffraction des rayons X sur un échantillon. Les angles que font rayons diffusés par rapport au faisceau incident permet de remonter à la position spatiale des entités constituant le cristal.

◆ Définition :

Le cristal **parfait** est un modèle idéal de cristal infini sans défaut où les constituants sont considérés comme des sphères dures sphériques au contact les unes des autres.

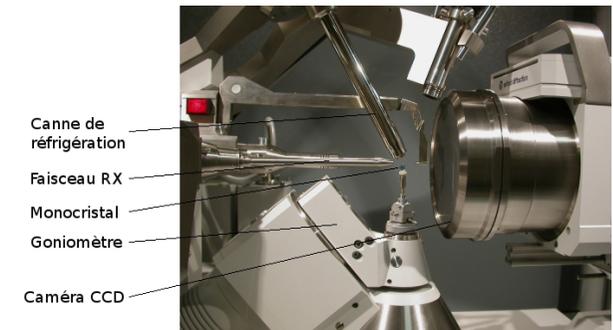
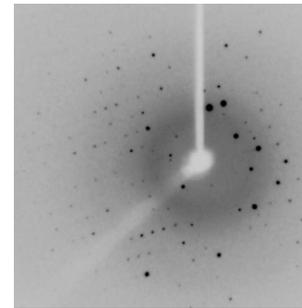


FIGURE 2 – Image de diffraction sur un monocristal et dispositif expérimental. D'après <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>

Une sphère-modèle en cristallographie a approximativement pour rayon l'orbite de l'électron dans le modèle planétaire de l'atome.

Grâce au microscope à force atomique, il est possible de « voir » les atomes à la surface d'un cristal.

2 - Vocabulaire

◆ Définition :

Le **réseau** est un ensemble de points appelés noeuds, disposés périodiquement dans les trois directions de l'espace. Associé à un **motif**, il permet la reconstruction du cristal par translations.

◆ Définition :

La **maille élémentaire** est le plus petit volume cristallin permettant de reconstruire, par translation, l'ensemble du réseau.

Il existe une grande variété de mailles différentes, nous ne nous focaliserons que sur la maille cubique. Le côté du cube noté a est appelé le **paramètre de maille**.

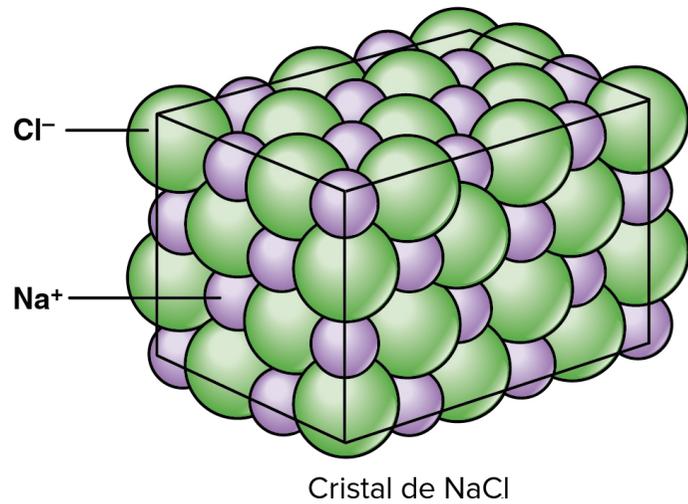


FIGURE 3 – Exemple de cristal de chlorure de sodium ($\mathcal{N}_A\text{Cl}$)

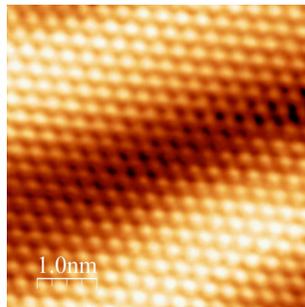


FIGURE 4 – The atomic corrugation of the gold (111) surface represented using a Kolibri AFM sensor, at a temperature of 1.1K
D'après <https://www.nanogune.eu/audiovisual-materials/atomic-structure-au111-kolibri-afm>

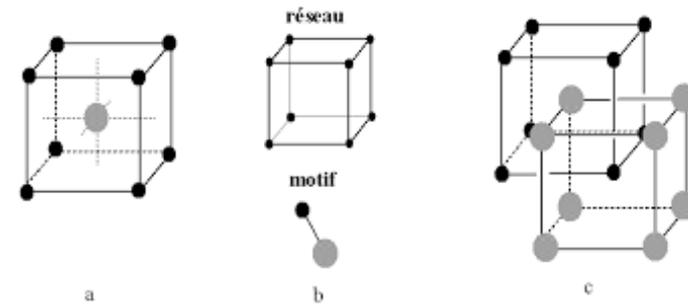


FIGURE 5 – Réseau et motif

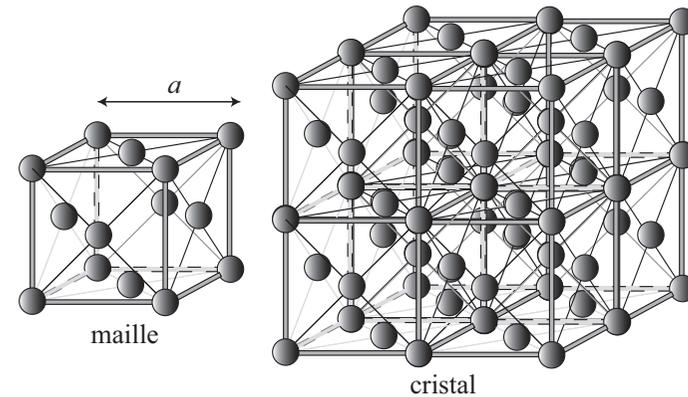


FIGURE 6 – Maille et cristal obtenu par translations de la maille

Définition :

La **coordination** ou indice de coordination est le nombre de plus proches voisins d'une particule dans un cristal.

Ce nombre permet de connaître l'environnement d'une entité.

II. Les relations fondamentales

1 - Motifs par maille

Pour une maille cubique, les motifs comptent pour

- $1/8^\circ$ au sommet du cube ;
- $1/4^\circ$ au centre de chaque arête ;
- $1/2^\circ$ au centre de chaque face ;
- 1 pour tout motif à l'intérieur du cube.

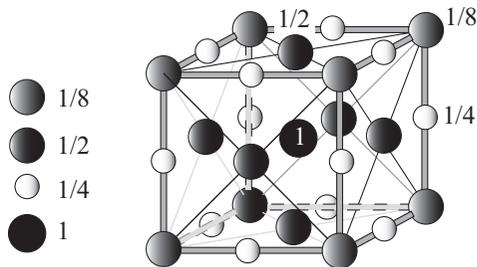
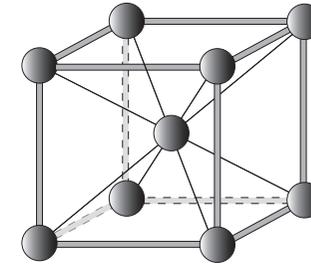


FIGURE 7 – Poids des motifs dans une maille

Exemple 1 On considère la maille cubique centrée suivante :



Déterminer le nombre de motifs par maille

Dans la maille cubique, il y a 8 motifs sur chaque somme qui comptent pour $1/8^\circ$ et 1 motif au centre du cube. Le nombre de motifs par maille vaut donc :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1$$

2 - Compacité

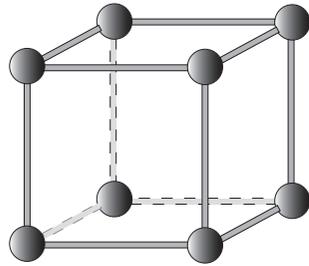
Définition :

La **compacité** est le rapport du volume occupé par les atomes sur le volume de la maille.

$$C = \frac{\text{Nbre de motifs} \times V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}}$$

Ce nombre est nécessairement inférieur à 1, il correspond au pourcentage d'espace occupé par les sphères dans la maille. Le lien entre le volume du motif ($4\pi/3R^3$ pour une sphère) et le volume de la maille (a^3 pour un cube) s'obtient grâce à la condition de contact entre deux sphères.

Exemple 2 On considère la maille cubique simple suivante :



Déterminer la compacité de cette structure.

La condition de contact s'écrit sur l'arête du cube :

$$a = 2 \times r$$

où r est le rayon du motif. La maille compte $8 \times 1/8 = 1$ motif par maille, la compacité vaut donc :

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4r^3}{3 \times (8r^3)} = \frac{\pi}{6}$$

On peut donc conclure que seul $\pi/6 \approx 52\%$ de l'espace est occupé dans une maille cubique simple.

3 - Masse volumique

Propriété :

La masse volumique se relie aux grandeurs atomiques par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\text{Nbre de motifs} \times \text{Masse molaire}}{\mathcal{N}_A \times \mathcal{V}_{\text{maille}}}$$

où la masse molaire s'exprime en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, \mathcal{N}_A représente le nombre d'Avogadro et $\mathcal{V}_{\text{maille}}$ le volume de la maille en m^3

Eau glace à 4°C	917 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
argent	$10,5 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
plomb	$11,3 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
osmium ¹	$22,6 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

TABLE 1 – Exemples de masse volumique

III. Les structures usuelles

1 - La structure cubique centrée

La maille cubique face centrée contient un motif sur chaque sommet du cube et un au centre du cube.

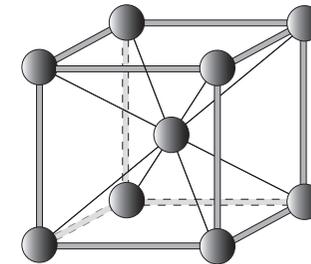
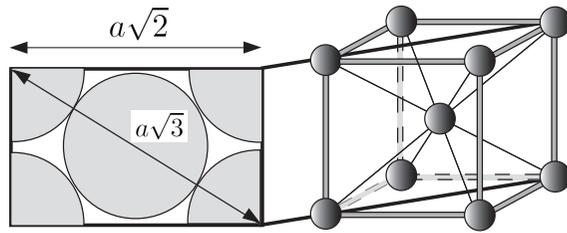


FIGURE 8 – Maille éclatée de la structure cubique centrée

Propriété :

La maille cubique centrée compte 2 motifs par maille. La coordination ou nombre de plus proche voisin est de 8.



La condition de contact s'écrit sur la diagonale d'un cube
soit $4r = a\sqrt{3}$

La compacité de la structure c.c est de

$$C = \frac{2 \times 4\pi r^3 / 3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

2 - La structure cubique face centrée

a) Propriétés

La maille cubique face centrée contient un motif sur chaque sommet du cube et un au centre de chaque face.

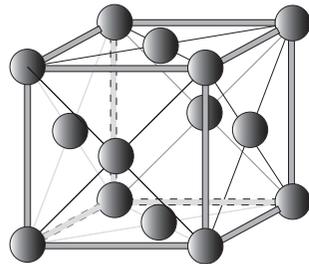
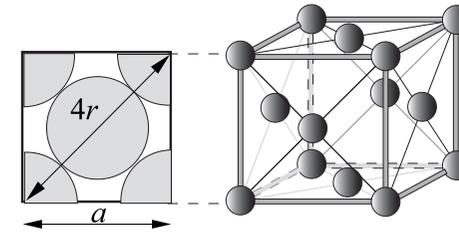


FIGURE 9 – Maille éclatée de la structure cubique face centrée

Propriété :

La maille cubique face centrée compte 4 motifs par maille.

La coordinence ou nombre de plus proche voisin est de 12.



La condition de contact s'écrit sur la diagonale d'une face
soit $4r = a\sqrt{2}$

La compacité de la structure c.f.c est de

$$C = \frac{4 \times 4\pi r^3 / 3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$$

Remarque 1 :

En 1611, Johannes Kepler, le célèbre père des lois de la gravité, énonce ce qui deviendra un véritable casse-tête mathématique : la densité maximale d'un empilement de sphères en dimension 3 est

$$\pi/3\sqrt{2} \approx 0,74$$

Il faut attendre 2014 pour que Thomas Hales fournisse la preuve formelle de la conjecture.

b) Sites interstitiels

Il existe 4 sites interstitiels de type O et 8 de type T. Une illustration d'un de ces sites est présenté ci-dessous.

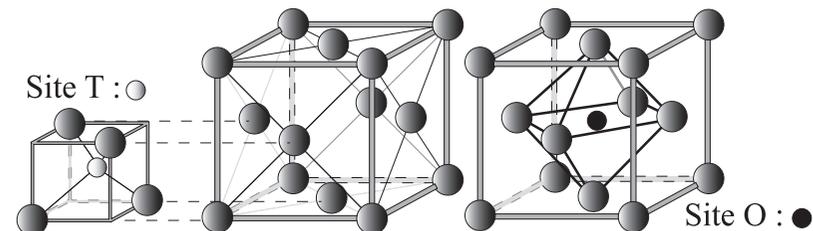
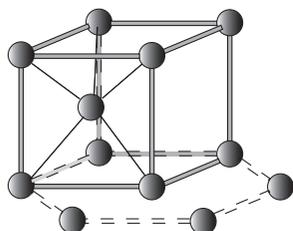


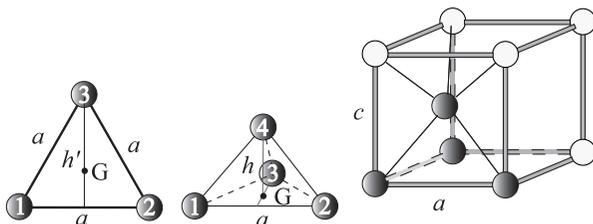


FIGURE 10 – Thomas Hales, University of Michigan.

3 - La structure cubique hexagonale compact (HP)



La maille hexagonale compte 2 atomes par maille.
La coordinnence ou nombre de plus proche voisin est de 12.



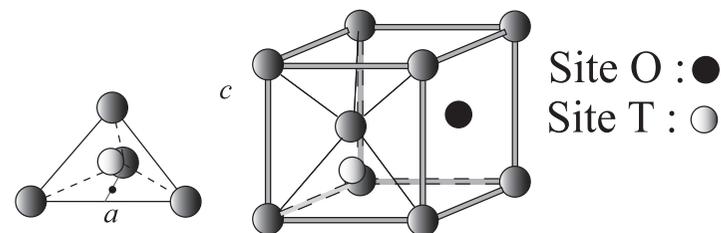
La condition de contact s'écrit sur l'arête et la hauteur d'un tétraèdre. Avec $h' = a\sqrt{3}/2$:

soit
$$a = 2r \quad \text{et} \quad h = \frac{c}{2} = a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

La compacité de la structure h.c d'un volume de $a^2c \sin 60^\circ$ est donnée par

$$C = \frac{2 \times 4\pi r^3/3}{a^2c \sin 60^\circ} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$$

Il existe 2 sites interstitiels de type O et 4 de type T dont un exemple est illustré ci dessous. Les relations de contact pour les rayons des sites sont identiques pour les structures h.c. et c.f.c.



MANQUE :

Solides ioniques Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

Solides covalents et moléculaires Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.

IV. Généralités sur les structures ioniques

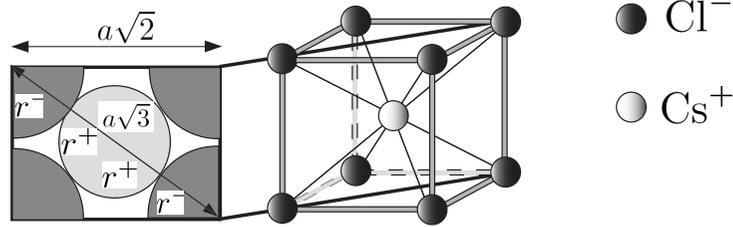
Une structure ionique notée A_xB_y , globalement neutre, est composée d'ions positifs A^{p+} et négatifs B^{q-} tels que :

$$A_xB_y = xA^{p+} + yB^{q-} \quad \text{avec} \quad x \times p + y \times q = 0$$

Seuls les ions de charges opposées peuvent être en contact

1 - La structure CsCl

Dans la structure CsCl, les ions Cl^- forment un réseau cubique simple et les ions Cs^+ sont au centre du cube



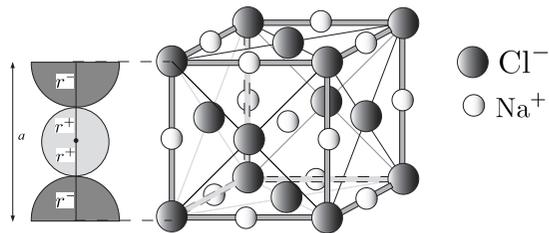
Cette maille compte 1 ion Cs⁺ et 1 ion Cl⁻ par maille.

La condition de contact s'écrit entre ions de charges opposées sur la diagonale d'un cube :

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$$

2 - La structure NaCl

Dans la structure $\mathcal{N}_A\text{Cl}$, les ions Cl⁻ sont formés un réseau c.f.c. et les ions \mathcal{N}_A^+ occupent les sites octaédriques, c'est à dire les milieux de chaque arête et le centre du cube.



Cette maille compte 4 ions \mathcal{N}_A^+ et 4 ions Cl⁻ par maille.

La condition de contact s'écrit entre ions de charges opposées sur l'arête du cube

soit

$$2r^+ + 2r^- = a$$

3 - La structure blende (ZnS)

Dans la structure ZnS, les ions S²⁻ sont formés un réseau c.f.c. et les ions Zn²⁺ occupent les sites tétraédriques.

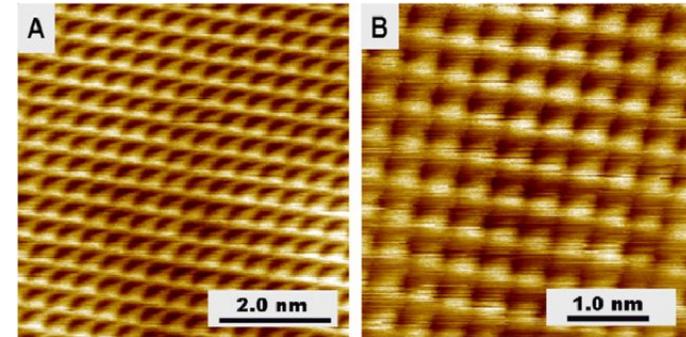
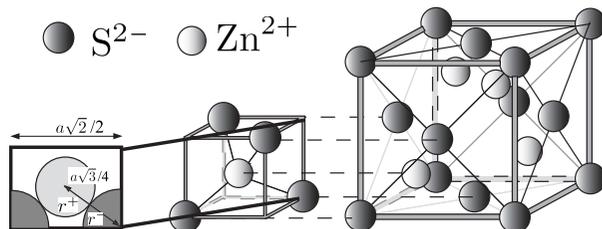


FIGURE 11 – Cristal de NaCl par microscope à force atomique (AFM). D'après : *QPlus : Atomic force microscopy on single-crystal insulators with small oscillation amplitudes at 5 K*

Cette maille compte 4 ions Zn²⁺ et 4 ions S²⁻ par maille.

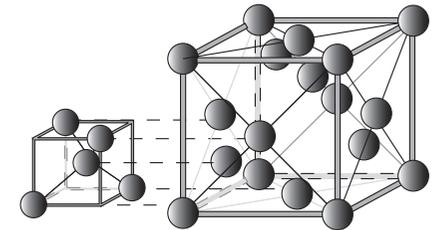
La condition de contact s'écrit entre ions de charges opposées sur la diagonale d'1/8° de cube

soit

$$r^+ + r^- = a\sqrt{3}/4$$

4 - Structure diamant

Dans le diamant, les atomes de carbones sont liés par des liaisons *covalentes*. La structure du diamant est une structure de type c.f.c avec occupation d'un site tétraédrique sur deux.



Comme dans la structure précédente, la condition de contact s'écrit sur la diagonale d'1/8° de cube

soit

$$r = a\sqrt{3}/8$$

Temporary page!

\LaTeX was unable to guess the total number of pages correctly. As there was some unprocessed data that should have been added to the final page this extra page has been added to receive it.

If you rerun the document (without altering it) this surplus page will go away, because \LaTeX now knows how many pages to expect for this document.