

## CHAPITRE 1

### STRUCTURE CRISTALLINE THEORIE DES RESEAUX DE BRAVAIS

#### Objectifs

Comme les liquides et les gaz, les solides jouent un rôle très important en chimie. Or la plupart des solides sont des solides cristallins. Il est donc important de savoir comment les atomes s'organisent dans une structure cristalline, et de connaître les outils mathématiques qui permettent de décrire et d'appréhender cette organisation.

#### Prérequis : toutes les opérations sur des vecteurs

**Attention !** dans ce texte, un vecteur est représenté par un caractère gras :  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  désignent des vecteurs. Les longueurs des vecteurs sont désignés par des caractères normaux :  $R$  est la longueur de  $\mathbf{R}$ , etc... *Il est important de ne pas confondre un vecteur et sa longueur (sa norme).*

Revoir l'addition de deux vecteurs.

Produit scalaire :  $\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_2 = V_1 V_2 \cos(V_1, V_2)$  (noté aussi  $\langle \mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2 \rangle$ ).

*Propriétés :*

Le produit scalaire de deux vecteurs mesure le produit de la longueur de l'un des vecteurs par la longueur de la projection de l'autre vecteur sur le premier.

Si deux vecteurs sont parallèles :  $\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_2 = V_1 V_2$ , en particulier :  $\mathbf{V}^2 = V^2$ .

$$\mathbf{V}_1 \cdot (\mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_3) = \mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_3.$$

Produit vectoriel :  $\mathbf{V}_1 \wedge \mathbf{V}_2 = \mathbf{V}_3$  ;  $\mathbf{V}_3$  est perpendiculaire à  $\mathbf{V}_1$  et à  $\mathbf{V}_2$  ;  $V_3 = V_1 V_2 \sin(V_1, V_2)$ .  
(noté aussi  $\mathbf{V}_1 \times \mathbf{V}_2$ ).

*Propriétés :*

Le module du produit vectoriel est égal à la surface du parallélogramme construit sur les deux vecteurs.

Si deux vecteurs sont parallèles, leur produit vectoriel est le vecteur nul.

$$\mathbf{V}_1 \wedge \mathbf{V}_2 = -\mathbf{V}_2 \wedge \mathbf{V}_1$$

$$\mathbf{V}_1 \wedge (\mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_3) = \mathbf{V}_1 \wedge \mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_1 \wedge \mathbf{V}_3.$$

Produit mixte :  $(V_1, V_2, V_3) = \mathbf{V}_1 \cdot (\mathbf{V}_2 \wedge \mathbf{V}_3)$

*Propriétés :*

Le produit mixte mesure le volume du parallélépipède construit sur les trois vecteurs.

$$\mathbf{V}_1 \cdot (\mathbf{V}_2 \wedge \mathbf{V}_3) = \mathbf{V}_2 \cdot (\mathbf{V}_3 \wedge \mathbf{V}_1) = \mathbf{V}_3 \cdot (\mathbf{V}_1 \wedge \mathbf{V}_2).$$

Si deux des vecteurs sont parallèles, le produit mixte est nul.

## 1- Qu'est-ce qu'une structure solide cristalline ?

Dans un liquide et dans un gaz, les atomes ou les molécules changent de place en permanence. Quand un solide se forme à partir du liquide ou du gaz (par abaissement de la température ou élévation de la pression), le mouvement des atomes ou des molécules se fige. Les atomes occupent alors des positions fixes (ou plus exactement, ils vibrent autour de positions moyennes fixes). Deux cas sont possibles :

- les positions atomiques sont distribuées de manière périodique (répétitive) : pour tout atome A occupant une position p, il existe 3 vecteurs **a**, **b**, **c** tels que l'on trouve un atome A à l'extrémité de chaque vecteur de la forme  $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  ( $u$ ,  $v$ ,  $w$  sont des entiers positifs négatifs ou nuls) tracé à partir de la position p. La structure est dite 'cristalline'. Elle possède un *ordre tri périodique à grande distance*. Exemple : le sel de cuisine, formé de l'association des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .
- les positions atomiques ne sont pas distribuées de manière périodique : elles s'écartent très légèrement et de manière incohérente des positions cristallines. La structure est dite 'amorphe'. Il n'y a pas d'ordre à grande distance. Exemple : le verre dont on fait les vitres.

Exercice I-1 (niveau 1) - Illustration d'une structure cristalline et d'une structure amorphe dans une espace à une dimension.

Vérifier que la figure I-1a montre une structure cristalline faite de la répétition horizontale d'un *motif* composé d'un cercle jaune et d'un cercle rouge. Utiliser un double décimètre et opérer de la manière suivante : 1) vérifier que la petite distance entre un jaune et un rouge est identique pour chaque paire rouge-jaune ; 2) vérifier qu'il en est de même pour la grande distance rouge - jaune ; 3) choisir la paire rouge-jaune du milieu du dessin ; 4) montrer que les 2 paires situées sur sa droite s'en déduisent par un déplacement positif de +3 cm (à très peu près) pour la première et de  $+2 \times 3$  cm pour la seconde ; 5) montrer que les 2 paires situées sur sa gauche s'en déduisent par un déplacement négatif de -3 cm pour la première et de  $-2 \times 3$  cm pour la seconde ; 6) en déduire que la structure représentée est obtenue à partir d'une paire rouge-jaune en la répétant au moyen des vecteurs  $\mathbf{R} = u\mathbf{a}$ , où  $u$  est une entier positif, négatif ou nul et  $\mathbf{a}$  un vecteur horizontal de longueur égale à 3 cm.

Remarques : 1) pour mesurer la distance entre deux cercles on choisit sur chacun d'eux un point identique, par exemple les centres, ou les cotés droits de chacun d'eux, ou leur coté gauche. 2) les déplacements sont comptés positivement vers la droite et négativement vers la gauche. 3) la figure représente un morceau très limité de la structure. Dans un cristal réel, le nombre de motif est immense, ce qui signifie que  $u$  varie pratiquement de  $-\infty$  à  $+\infty$ .

Vérifier maintenant que la figure I-1b représente une structure amorphe.

Exercice I-2 (niveau 1) - Illustration d'une structure cristalline et d'une structure amorphe dans une espace à deux dimensions.

Vérifier que la figure I-2a est une structure cristalline à deux dimensions.

Le motif est le même que précédemment. Il faut donc trouver deux vecteurs générateurs **a** et **b**, dont les combinaisons linéaires au moyen de deux entiers positifs, négatifs ou nuls,  $u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$  répètent le motif.

Vérifier que la figure I-2b correspond à une structure amorphe

## 2- Réseau de Bravais

On peut donner du réseau de Bravais d'un cristal deux définitions. Pour comprendre la première, revenons à l'exercice 1-2 : une fois choisi l'un des motifs comme origine, une fois choisi sur ce motif un point quelconque, on a vu que tous les autres motifs se déduisent du motif origine par une translation  $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$ . Tous les vecteurs  $\mathbf{R}$  ont la même origine, et chacun se termine sur un motif. Il est facile d'extrapoler ce résultat à l'espace à 3 dimensions. La première définition du réseau de Bravais est la suivante :

Définition 1 : l'ensemble des vecteurs  $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  forme le réseau de Bravais du cristal.

La deuxième définition fait intervenir ce que l'on appelle les nœuds du réseau : les nœuds du réseau sont les extrémités des vecteurs  $\mathbf{R}$ . Parmi ces points, se trouve celui qui correspond au vecteur  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  : c'est le nœud origine. Chaque vecteur d'un réseau de Bravais part du nœud origine (commun à tous les vecteurs) et se termine sur un nœud du réseau. D'où la deuxième définition possible :

Définition 2 : l'ensemble des extrémités des vecteurs  $\mathbf{R}$  forment les nœuds du réseau de Bravais du cristal. Un réseau de Bravais est représenté graphiquement par ses nœuds.

## 3- Réseau de Bravais et vecteurs générateurs : maille cristalline

Exercice 3-1 (niveau 1) - A l'aide d'un papier calque posé sur la figure I-1a, montrer que le réseau de Bravais du cristal est celui représenté sur la figure I-3a.

Solution : choisir un point, toujours le même, sur chaque motif (par exemple le centre du cercle jaune) et reporter ce point sur le papier calque. Puis comparer le dessin obtenu avec la figure I-3a.

Exercice 3-2 (niveau 1) - A l'aide du papier calque posé sur la figure I-2a, montrer que le réseau de Bravais du cristal est celui représenté à la figure I-3b.

Une fois trouvé le réseau, on peut procéder à son maillage. Pour illustrer cette opération, reprenons le réseau de la figure I-3b. Il est reproduit sur la figure I-3c, sur laquelle l'un des nœuds a été choisi comme origine O (nœud marqué d'une croix). Choisissons un premier vecteur issu de O et se terminant sur un nœud N voisin de O, tel que entre O et N il n'y ait pas d'autre(s) nœud(s). Un tel vecteur est dit *vecteur primitif*. Soit  $\mathbf{a}_1$  ce vecteur. Choisissons un second vecteur primitif, lui aussi issu de O. Soit  $\mathbf{b}_1$  ce deuxième vecteur.

Première constatation : chaque nœud du réseau se trouve à l'extrémité d'un vecteur  $\mathbf{R} = u_1 \mathbf{a}_1 + v_1 \mathbf{b}_1$ ,  $u_1$  et  $v_1$  étant des entiers positifs, négatifs ou nuls.

Définition : deux vecteurs tels que  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{b}_1$  sont des *vecteurs générateurs* du réseau.

Deuxième constatation : il y a plusieurs manières de choisir un couple de vecteurs générateurs, par exemple le couple  $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$  sur la figure I-3c. Si le réseau est illimité, il y a une infinité de couples de vecteurs générateurs. Soit  $\mathbf{a}_n$  et  $\mathbf{b}_n$  les vecteurs du  $n^{\text{ème}}$  choix. Les vecteurs  $\mathbf{R}$  du réseau sont invariants (c'est à dire indépendants du choix des vecteurs générateurs), mais ils s'écrivent maintenant  $\mathbf{R} = u_n \mathbf{a}_n + v_n \mathbf{b}_n$ .

Construction d'une maille : revenons au premier choix  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$ . En refermant le quadrilatère construit sur ces deux vecteurs, on obtient un parallélogramme (4 cotés parallèles deux à deux) qui constitue *une maille* du cristal. (Construire les mailles  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$  et  $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$  sur la figure I-3c)

En répétant cette maille de proche en proche par translation à l'aide des vecteurs  $\mathbf{R}$ , on réalise un *pavage exact* de la structure : 'exact' signifie qu'il n'y a pas de zone non couverte, ni de chevauchement entre deux mailles voisines.

Une maille délimite le maximum d'espace attribuable à un nœud (donc à un motif) sans empiéter sur l'espace attribué à un nœud (motif) voisin. Les mailles qui réalisent le pavage sont toutes identiques par leur contour, leur orientation et leur contenu.

A chaque choix d'un couple de vecteurs générateurs primitifs ( $\mathbf{a}_n$ ,  $\mathbf{b}_n$ ), il correspond une maille qui se distingue des précédentes par son contour. Cependant, malgré leurs contours différents, toutes ses mailles délimitent le maximum d'espace attribuable à un nœud (motif) sans empiéter sur l'espace attribué à un nœud (motif) voisin et permettent de réaliser un pavage exact de l'espace : elles ont donc toutes la même surface (le même volume pour un espace tridimensionnel).

Une maille qui contient un motif et un seul est dite *maille primitive* (maille  $\mathbf{P}$ ). Dans une maille primitive de l'espace à trois dimensions (à deux dimensions), les nœuds occupent les huit (quatre) sommets. Mais chaque sommet est commun à huit (quatre) mailles. Il y a donc bien un nœud par maille.

Exercice 3-3 (niveau 1) - Sur le dessin de la structure cristalline 2-D représentée à la figure I-2a, trouver le motif. Construire trois mailles primitives différentes. Montrer que chacune de ces mailles contient tous les éléments constitutifs d'un motif.

Une maille qui contient exactement  $n$  motifs est dite *maille multiple*. Dans la pratique, on est amené (pour des raisons qui seront indiquées plus loin) à utiliser, outre des mailles primitives, des *mailles doubles* ( $n = 2$ ), *triples* ( $n = 3$ ) et *quadruples* ( $n = 4$ ). La figure xx montre pour un réseau donné quelques mailles multiples diverses. Soit  $V$  le volume d'une maille  $\mathbf{P}$ . Il est alors évident que le volume d'une maille de multiplicité  $n$  est égale à  $nV$ .

#### 4- Les 7 systèmes cristallins et les 14 modes de réseau de Bravais

**4-1. Les 7 systèmes cristallins** - En cristallographie, les mailles cristallines, qu'elles soient primitives ou multiples, sont toujours des parallélépipèdes (polyèdres à six faces parallèles deux à deux) construits sur trois vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  linéairement indépendants. Les angles formés par ces vecteurs sont désignés par  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  :

$$\alpha = \text{angle}(\mathbf{b}, \mathbf{c}) ; \beta = \text{angle}(\mathbf{c}, \mathbf{a}) ; \gamma = \text{angle}(\mathbf{a}, \mathbf{b}).$$

Il existe sept formes de parallélépipède (figure I-4) qui correspondent aux sept systèmes cristallins. Ces sept systèmes sont décrits dans le tableau I-1.

**4-2. Maille conventionnelle et modes de réseau** – Nous avons vu que, pour un réseau donné, il existe un grand nombre de mailles parallélépiédiques possibles. Il a donc fallu fixer des règles. Quand un cristallographe déterminer expérimentalement la maille cristalline d'une substance nouvelle, il choisit ce que l'on appelle la *maille conventionnelle* de la structure. Cette maille est définie de la manière suivante : c'est la maille de la plus basse multiplicité possible qui rend compte au mieux de la symétrie d'orientation de la structure. Si, comme cela arrive parfois, plusieurs mailles répondent à ce critère, il choisit celle dont les angles sont le moins éloignés de  $90^\circ$ .



Fig. I-1a



Fig. I-1b

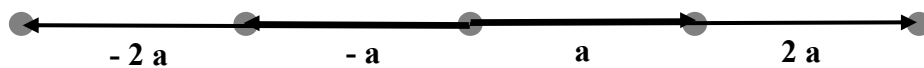


Fig. I-1c



Fig. I-1d

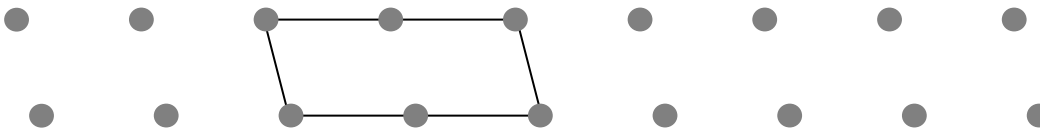
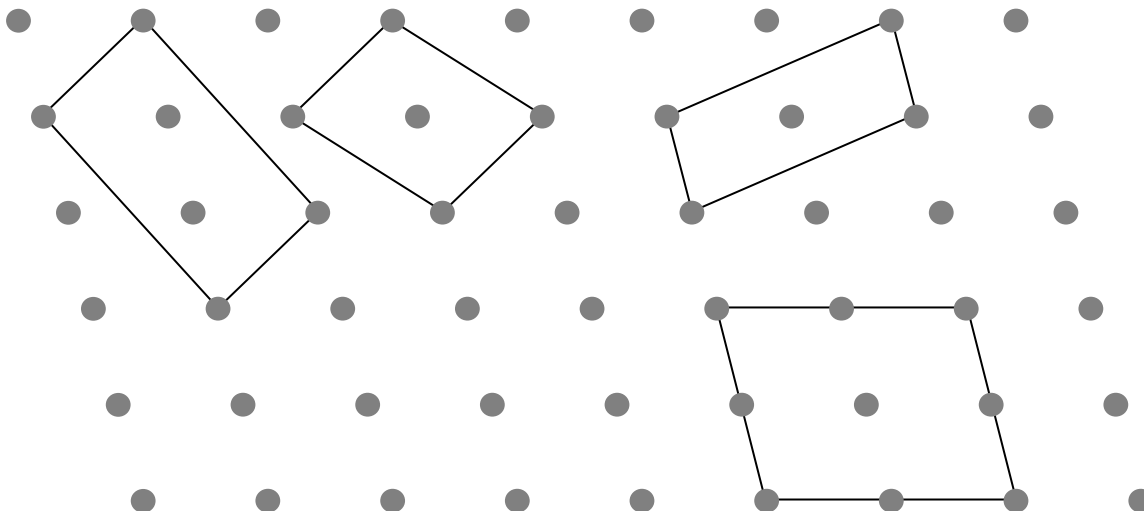


Fig. I-2e



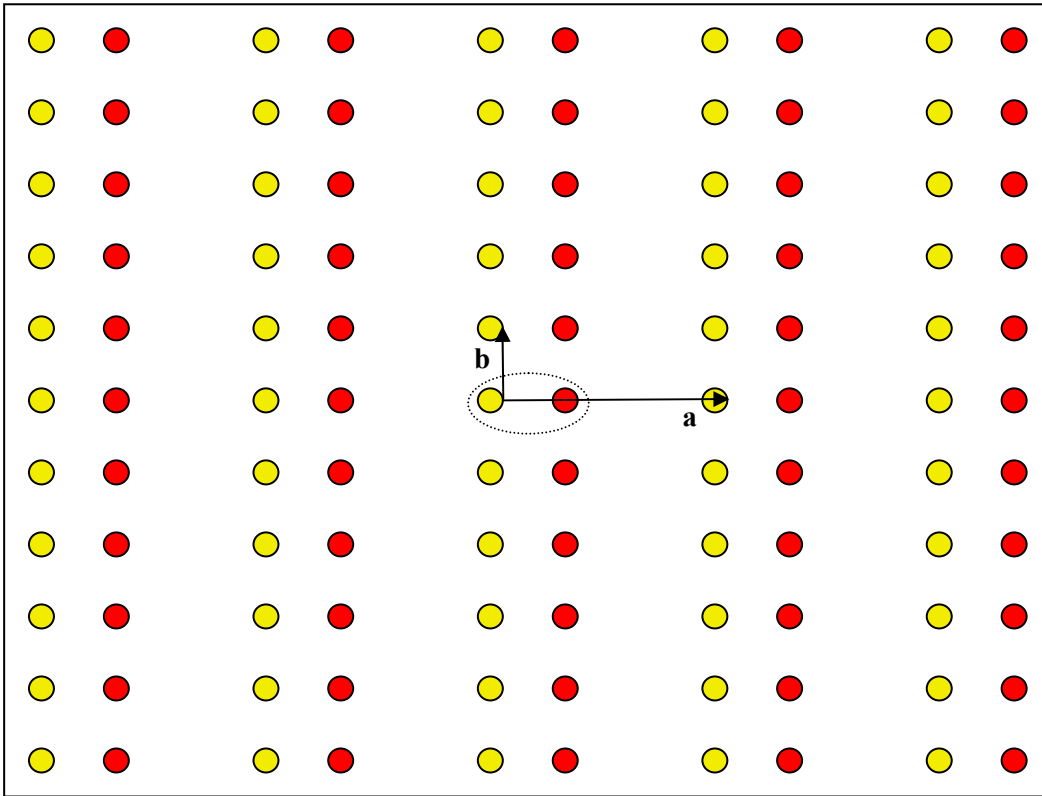


Fig. I-2a

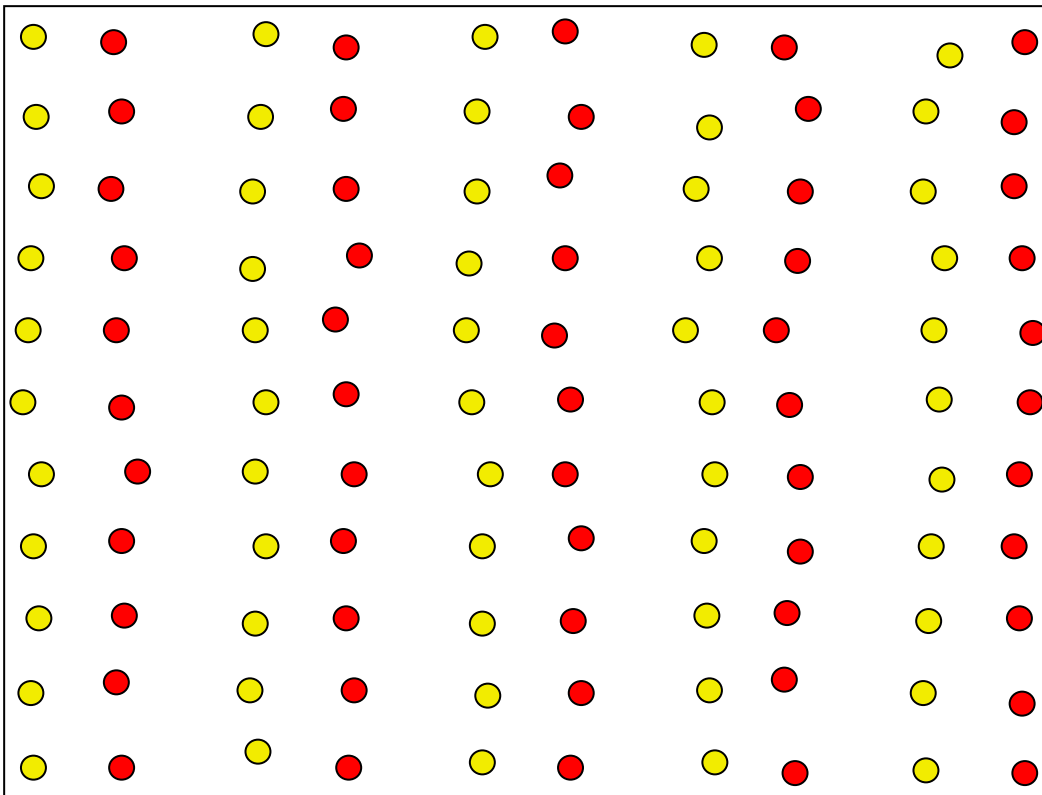


Fig. I-2b

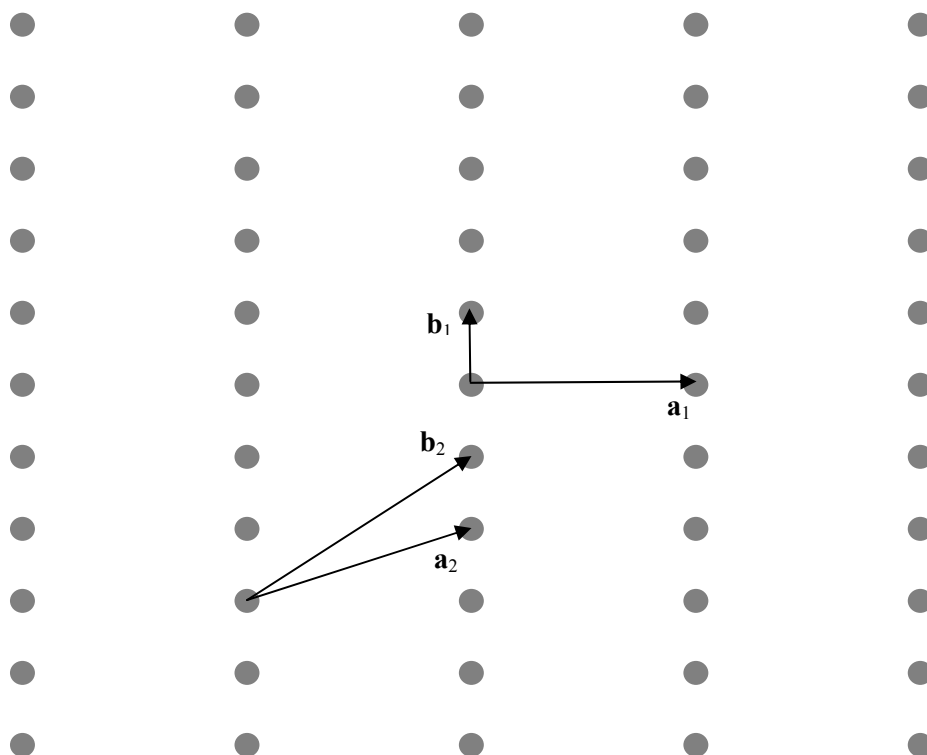


Fig. I-2c

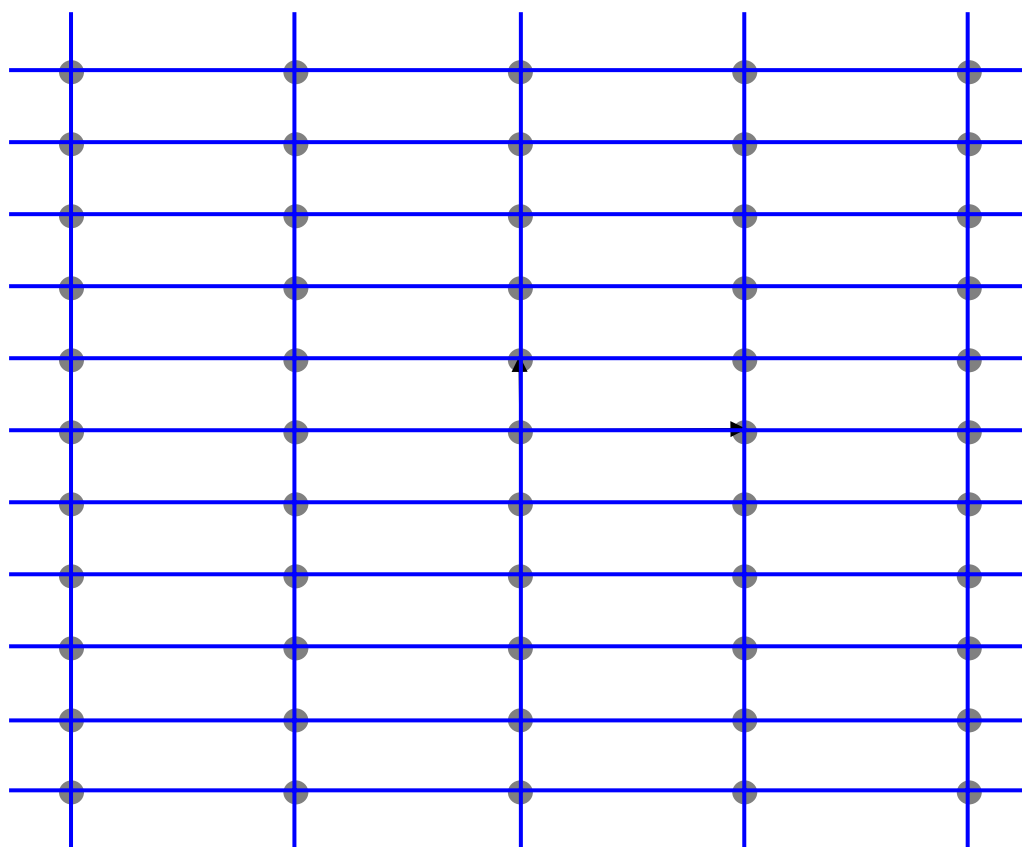


Fig. I-2d

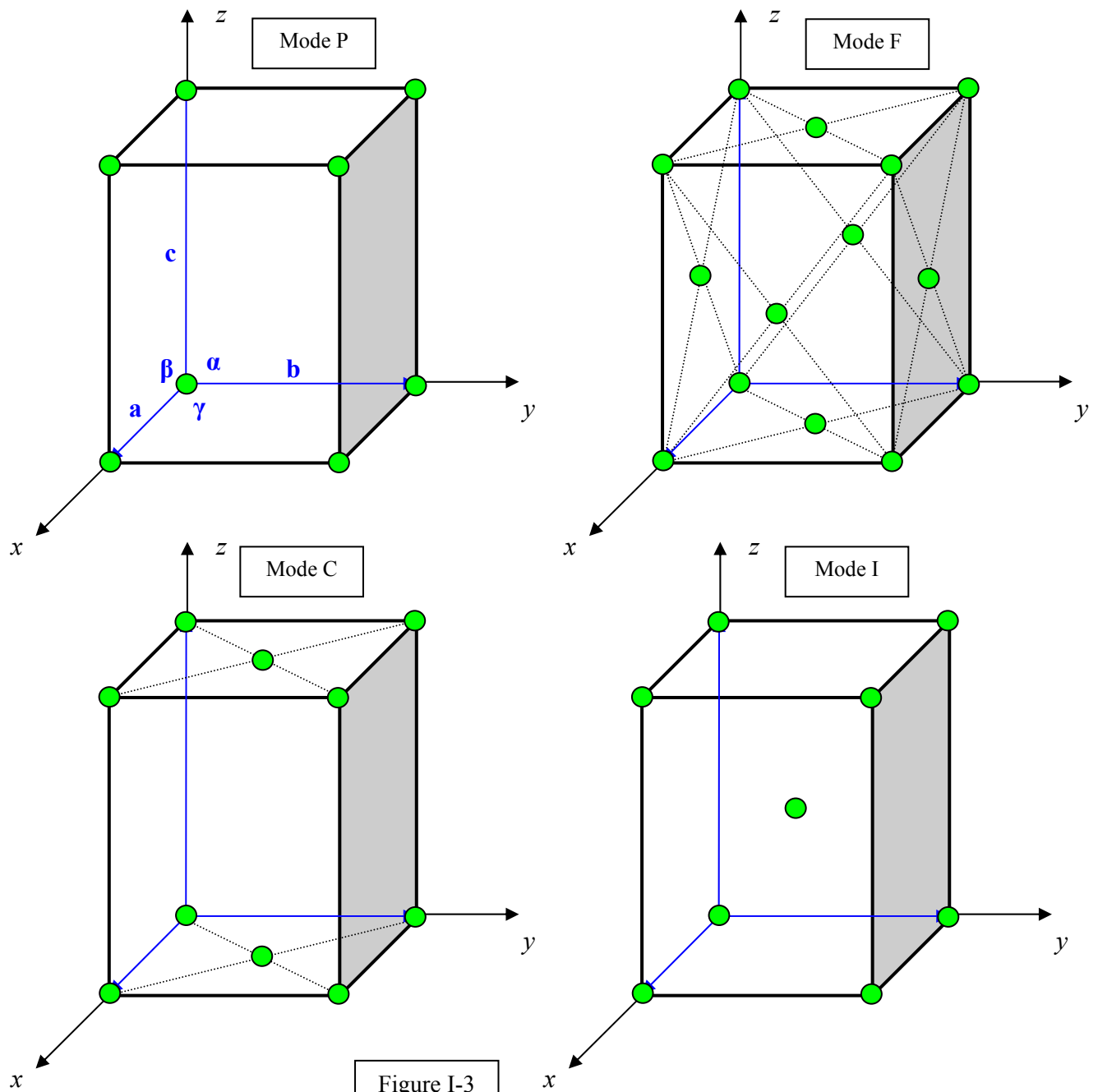
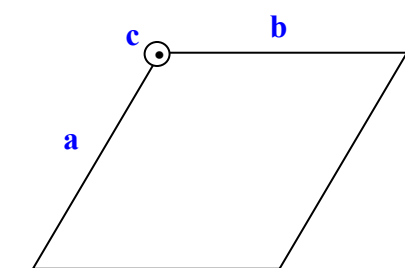
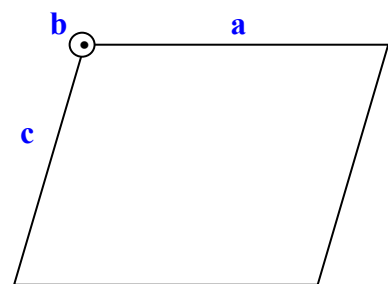


Figure I-3



Maille hexagonale projetée  
suivant le vecteur  $c$



Maille monoclinique  
projetée suivant le vecteur  $b$

Figure I-4