Chapitre C1 : Étude du cristal parfait

Table des matières

Introduction

Les cristaux sont des structures étudiées depuis longtemps. En effet, il a été remarqué très tôt des observations macroscopiques étonnantes. Par exemple, Romé de Lisle observe au XIIIe siècle la loi de constance des angles : *Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un cristal, elles présentent toujours le même angle dièdre.* Ces observations mèneront à des conjectures sur la nature des cristaux. En particulier, on envisage la structure d'un cristal comme l'empilement d'unités élémentaires de manière ordonnée. Cela permet notamment d'apporter un appui de plus à la théorie atomiste qui peinait à s'imposer. Les cristaux sont très prisés dans la recherche car il existe une méthode extrêmement puissante pour étudier leur structure : la diffraction aux rayons X. Il s'agit d'envoyer un rayonnement (X, neutrons ou électrons) qui va interagir avec la structure et subir une diffraction. La figure enregistrée est alors, une fois étudiée, caractéristique de la structure et permet de remonter aux paramètres de celle-ci.

Ressources pour visualiser les mailles :

- `https://www.ensciences.fr/animations/cristallo/index.html`
- `https://cristal.web-labosims.org/`
- `https://www.chemtube3d.com/ccp-cubic-close-packing/`

I Vocabulaire

I.1 Le réseau et les nœuds

Définition: Réseau & Noeuds

Le réseau est l'ensemble des points géométriques générés par les translations par n vecteurs non tous coplanaires et non colinéaires. Ces points sont appelés **nœuds**.

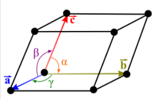
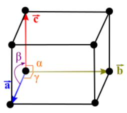
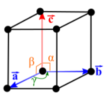
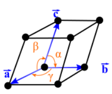
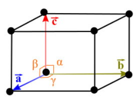
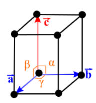
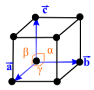
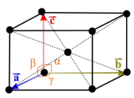
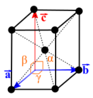
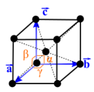
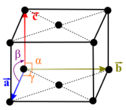
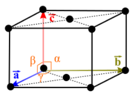
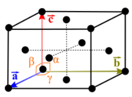
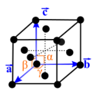
Propriété

Un réseau est caractérisé par la donnée de trois vecteurs, c'est à dire :

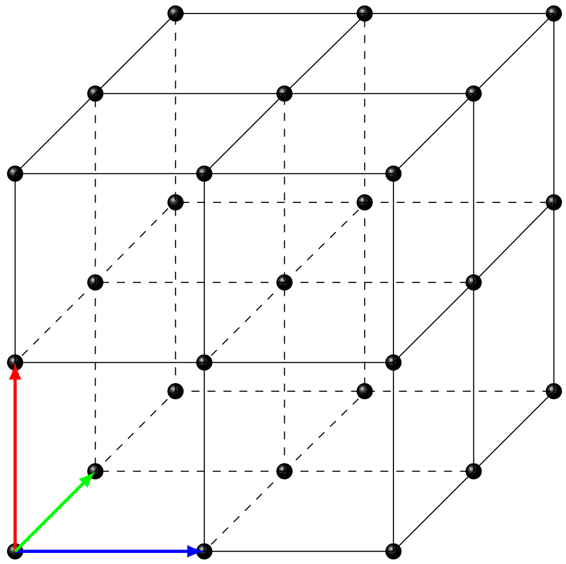
- Trois longueurs, notées a, b et c.
- Trois angles, notés α, β et γ.

Exemple

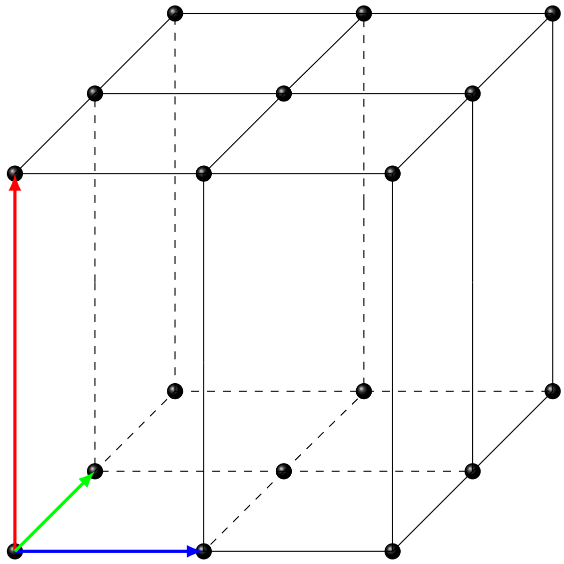
Les réseaux sont regroupés sous la figure suivante :

	Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma \neq 90°$	Hexagonal $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$	Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Primitif P							
Maille centrée I							
Deux faces centrées C							
Faces centrées F							

Il s'agit donc à partir d'une origine O d'effectuer toutes les translations possibles associées aux vecteurs du réseau pour former l'ensemble des points. Le réseau est dit orthorhombique si les vecteurs sont orthogonaux entre eux. Si de plus, les vecteurs ont même norme, le réseau est cubique.



Réseau cubique



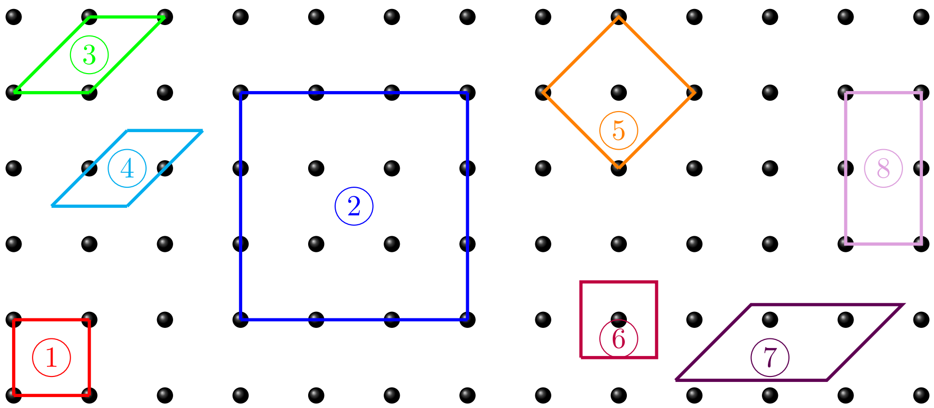
Réseau orthorhombique

I.2 Les mailles

Définition: Maille

Une maille est une forme géométrique à n dimension permettant de paver l'univers.

Exemple



Différentes mailles possibles associées à un réseau en 2D

Remarque

Par convention on les choisit toujours pour sommets de la maille des nœuds du réseau bien que ce ne soit pas imposé.

Propriété

Une maille est simple si elle ne contient qu'un noeud, multiple sinon.

Remarques

- Il existe des mailles qui semblent plus ou moins adaptées à l'étude du réseau pour des raisons géométriques. Plus précisément, les mailles qui contiennent les mêmes éléments de symétries que le réseau sont dites primitives.
- On essayera de toujours travailler avec une maille primitive si possible simple, sinon multiple.
- Attention au décompte des nœuds dans la maille : un nœud appartenant à quatre maille comptera pour 1/4 pour chaque.

Exemple

Les mailles 1, 3, 4 et 6 sont simples, les autres sont multiples. Les mailles 1, 2, 5 et 6 sont primitives.

I.3 Le motif

Définition: Motif

Le motif est la plus petite entité physique qui se répète par translation et qui permet de construire le cristal.

Remarque

Un motif peut être constitué d'une seule entité ou de plusieurs.

Exemple

Le motif peut être un atome de titane Ti, un couple d'ion Na^+ et Cl^- ou encore une molécule de I_2.

I.4 Le cristal parfait

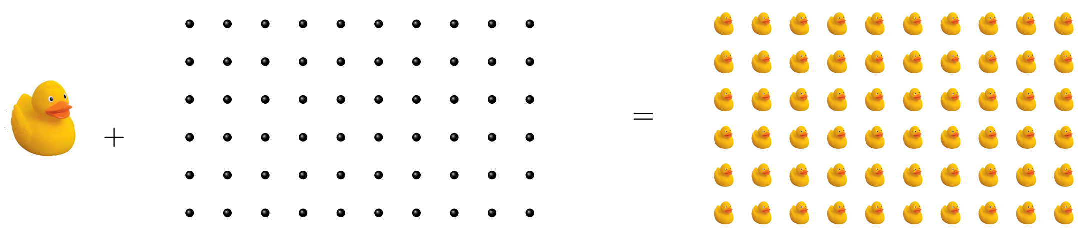
Définition: Cristal parfait

Le cristal parfait est un ensemble d'entités empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure n-périodique et permet de remplir entièrement l'espace. Il est sans défaut et de dimension infinie.

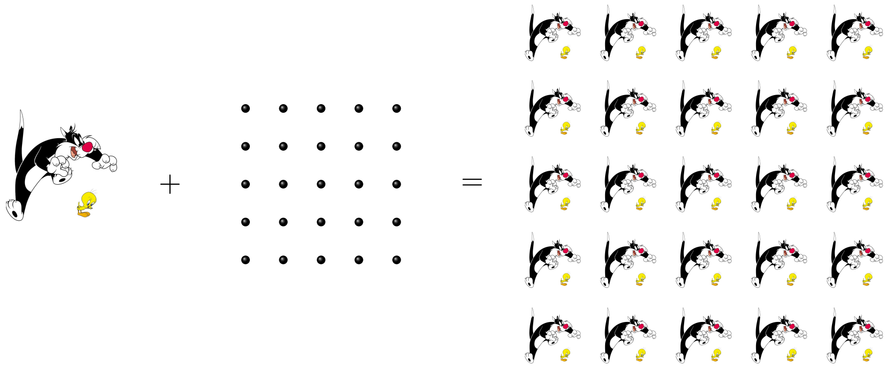
Remarque

Finalement le cristal est la répétition du motif selon le réseau. On peut donc retenir qu'un cristal c'est l'association d'un réseau et d'un motif. La maille permet elle d'étudier le cristal.

Exemple



Avec un motif simple



Motif Réseau Cristal

Avec un motif complexe

Notons dès à présent les limites du cristal parfait :

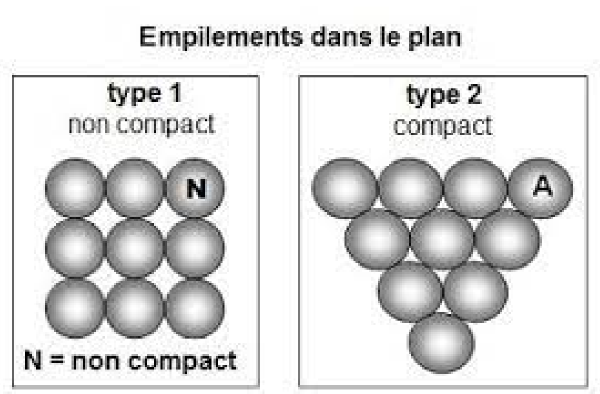
- La dimension : En effet, un volume infini de matière ne peut exister. Il faut donc pour pouvoir appliquer ce modèle que le cristal ait des dimensions grandes devant l'entité à sa base. Par exemple, un alignement de 1000 atomes.
- Toute surface est par essence un défaut. En effet, à la surface il y a rupture de périodicité. On sait alors que la description des surfaces ne saurait être correctement décrit par le cristal parfait.
- Il existe d'autres défauts comme des atomes en plus/ en moins et ce de la même nature que l'entité de base ou d'une autre. Ce sont les cristaux qui apportent les propriétés les plus visibles des cristaux (couleur, conductivité électrique...) malgré leur nombre limité. C'est pourquoi nous ne les étudierons pas.

II Les formes d'empilement

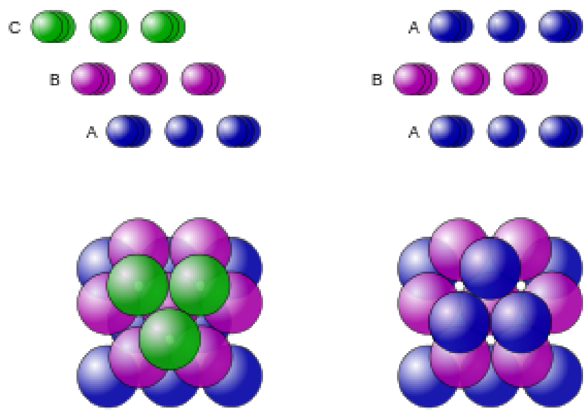
La description d'un cristal parfait repose, outre les hypothèse précédemment mentionnées, sur les approximations suivantes :

- Les entités sont modélisées par des sphères dures. Celles-ci possèdent un rayon selon la description de l'entité (rayon atomique, rayon ionique, rayon covalent).
- Les entités sont empilées avec un point de contact.

Il existe différents empilements possibles. Parmi ceux-ci on distingue les empilements compacts disposés de telle sorte à minimiser le volume perdu entre les entités. Il y a également les empilements non compacts. Parmi les empilements compacts, on discerne deux types d'empilements, comme mentionnés ci-dessous.



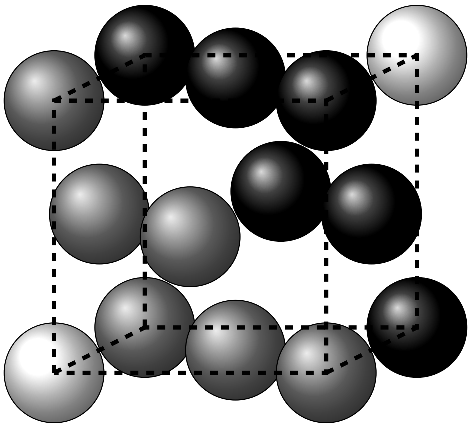
(a) Empilement compact ou non compact

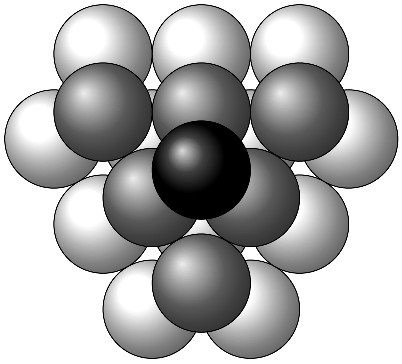


(b) Les deux types d'empilement compact

III La maille cubique face centrée (c.f.c)

De très nombreux cristaux adoptent ce mode d'empilement. Il est issu d'un empilement compact du type A/B/C/A...



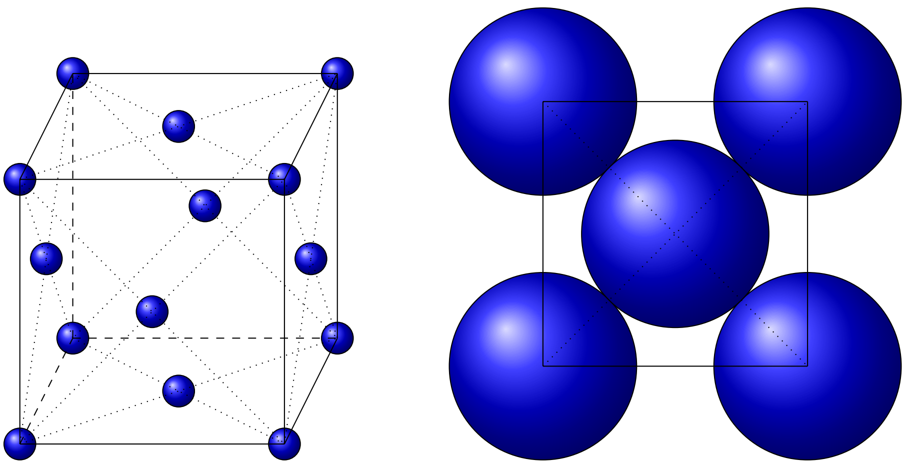


III.1 Description de la maille

La maille cubique face centrée est cubique et il y a une entité sur chaque sommet du cube ainsi qu'une entité au milieu de chaque face du cube. Il n'y a pas d'atome directement à l'intérieur. Elle est caractérisée par :

- Les trois longueurs des arêtes égales entre elles et notées a
- Le trois angles égaux entre eux et valant 90°

La maille cubique face centrée est donnée ci-dessous :



(c) Vue éclatée en 3D (d) Vue compacte de face

Maille de type c.f.c

III.2 Population

Définition: Population

On appelle population d'une maille le nombre d'entité présentes dans la maille. Elle est décomptée en prenant en compte le nombre de mailles auxquelles appartient chaque entité.

Pour la maille c.f.c., on fait le décompte suivant :

— Il y a 8 entités sur les sommets. Chacune appartient à 8 mailles et donc participe pour 1/8 . On a donc une contribution :

$$p_{Sommets} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

— Il y a 6 entités aux centres des 6 faces. Chacune appartient à 2 mailles et participe donc pour 1/2. On a donc une contribution :

$$p_{Centres} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

On a donc une population :

$$p = p_{Sommets} + p_{Centres} = 4$$

Il y a donc 4 entités par maille. Il s'agit d'une maille multiple.

III.3 Coordinence

Définition: Coordinence

On appelle coordinence le nombre d'entités directement en contact avec une entité donnée. Toutes les entités ont même coordinence lorsqu'elles sont sur les nœuds du réseau.

Remarque

Attention à ne décompter que les entités en contact direct !

Dans le cas de la maille c.f.c., on choisit par exemple l'entité sur le sommet en bas à droite. Elle appartient à 8 mailles. On peut lister les plus proches voisins :

— Dans le plan horizontal : un arrière gauche (représenté), un arrière droit, un avant gauche et un avant droit (non représentés)

— Au dessus du plan horizontal : Un au milieu de la face avant (représenté), un au milieu de la face de droite (représenté), un au milieu de la face avant de la maille non représentée à droite, un au milieu de la face entre les deux mailles non représentées à l'avant.

— En dessous du plan horizontal : symétriques par rapport à ceux du dessus.

Remarque

Dans le cas de motif complexe, il est possible de définir plusieurs coordinence avec différents voisins.

III.4 Relation entre paramètre de maille et rayon de l'entité

Dans la maille, il y a contact sur les diagonales du cube. On a donc d'après la condition de contact :

$$d = 4r$$

avec d la longueur de la diagonale. On sait de plus que :

$$d = \sqrt{2}a$$

D'où :

$$a = 2\sqrt{2}r$$

III.5 Compacité

Définition: Compacité

La compacité est le rapport du volume occupé par les entités, modélisées par des sphères dures, sur le volume de la maille.

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{Maille}}}$$

Pour la maille c.f.c, Il s'agit d'un cube. On peut donc calculer facilement son volume :

$$V_{Maille} = a^3$$

Concernant le volume des entités, il y en a 4. On a donc :

$$V_{Entites} = P \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}a^3$$

car P = 4. On a donc :

$$C = \frac{V_{Entites}}{V_{Maille}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$$

Propriété: Compacité d'un empilement compact

La compacité d'un empilement compact vaut 0,74.

III.6 Masse volumique

On peut déterminer la masse volumique en fonction du paramètre de maille. En effet, le volume d'une maille est toujours :

$$V_{Maille} = a^3$$

Il y a dans cette maille une masse :

$$m_{tot} = P \times \frac{M}{\mathcal{N}_A}$$

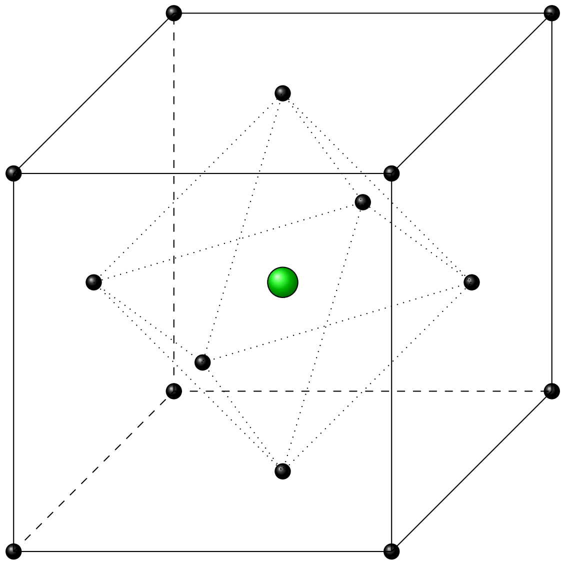
avec M la masse molaire de l'entité. On obtient donc :

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V_{Maille}} = \frac{P \times M}{\mathcal{N}_A \times a^3}$$

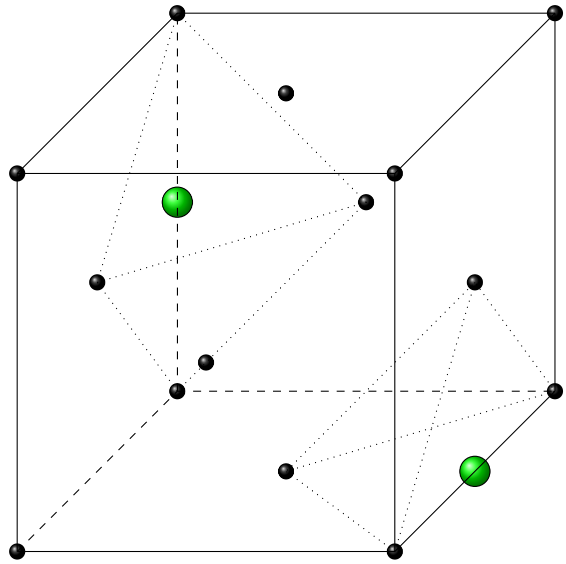
III.7 Les sites interstitiels

a) Les sites interstitiels octaèdriques

Comme on a pu le comprendre avec le calcul de compacité, même dans une maille compact, il reste un volume inoccupé. Ce volume est intéressant à considérer. Il contient deux types de sites interstitiels. Le premier que l'on étudie est le site dit octaèdrique. En effet, la géométrie dans laquelle il s'inscrit est une géométrie octaèdrique. Il y a un site complètement dans la maille et 12 quarts de site, soit un total de 4 sites octaèdriques.



Le site octaèdrique au milieu de la maille



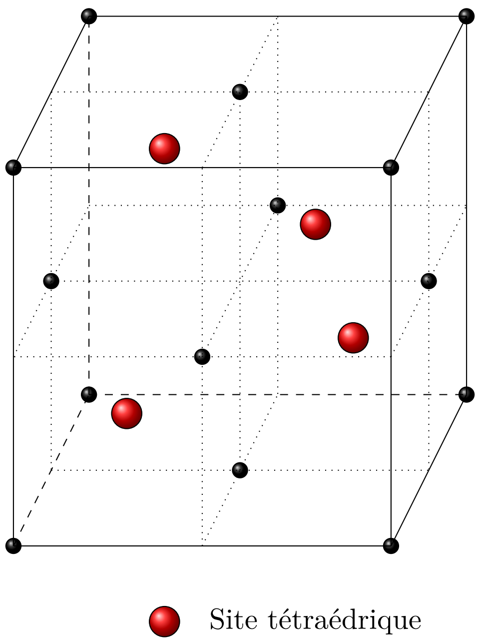
Deux sites octaèdriques sur deux côtés de la maille

Calculons l'habitabilité du site, c'est-à-dire la taille maximale de l'entité que l'on peut introduire dans le site. Pour ce faire, on considère qu'il y a contact entre l'entité (toujours modélisée par une boule dure) et l'entité qui forme la structure du cristal. On a par exemple contact le long d'une arête. En notant r_O le rayon associé au site octaèdrique, on a :

$$a = 2r + 2r_O$$

b) Les sites interstitiels tétraèdriques

On peut également définir des sites tétraèdriques au sein du cristal. Ils sont inclus dans les petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$. On peut observer qu'ils sont associé au cristal dans une géométrie tétraédrique. Il y a 8 petits cubes dans la maille cubique donc un total de 8 sites tétraèdriques.



Sites tétraèdriques, un site sur deux représenté

Calculons l'habitabilité d'un site tétraédrique. Il y a contact le long de la grande diagonale d'un petit cube d'arête $\frac{a}{2}$. On commence par calculer la longueur de la petite diagonale :

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

On peut ensuite calculer la grande diagonale :

$$D = \sqrt{d^2 + \frac{a^2}{4}} = a\frac{\sqrt{3}}{2}$$

La condition de contact impose alors :

$$2r + 2r_T = a\frac{\sqrt{3}}{2}$$

Conclusion

La maille c.f.c. permet de décrire correctement de nombreux cristaux. L'étude proposée dans ce cours doit pourvoir être menée. Il existe d'autres possibilités : maille hexagonale compacte (h.c.), cubique simple (c.s.), cubique centrée (c.c.)... Ces dernières ne sont pas à connaitre mais il faut être capable d'adapter l'étude de la malle c.f.c. a ces mailles lorsque leur structure est donnée.