Cristallographie

1 Définitions

- **Réseau :** il est constitué par une infinité, triplement périodique, de points se déduisant lest unis les autres par des translation qui sont des combinaisons linéaires de 3 vecteurs $(\overrightarrow{a}, \overrightarrow{b}, \overrightarrow{c})$ non-coplanaires.
- **Nœud :** tout point d'un réseau.
- **Maille :** parallélépipède définie par $(\overrightarrow{a}, \overrightarrow{b}, \overrightarrow{c})$, vecteurs de base du réseau, choisis en retenant ceux de plus petits modules.
- **Motif :** contenu d'une maille élémentaire.
- **Multiplicité :** nombre d'atomes appartenant **en propre** à la maille.
- **Coordinence :** nombre de plus proches voisins pour un atome donné (c'est le même pour tous les atomes).
- **Compacité :** rapport entre le volume réellement occupé par les atomes sur le volume de la maille. On a donc : $\mathcal{C} = \dfrac{\text{nb de nœuds } \times \frac{4}{3}\cdot\pi\cdot R^3}{\text{volume de la maille}}$.

2 Empilements dans les cristaux métalliques

2.1 Empilement hexagonal compact

- **Multiplicité :** $M = 12\cdot(1/6) + 2\cdot(1/2) + 3\cdot 1 = 6$ (ou $M = 4\cdot(1/12) + 4\cdot(1/6) + 1\cdot 1 = 2$ pour un tiers de maille).
- **Coordinence :** $C = 12$. La boule au centre de la face A est tangente aux six autres boules constituant l'hexagone, ainsi qu'aux six autres boules des deux couches B.
- La demi-hauteur $\dfrac{c}{2}$ correspond à la hauteur d'un tétraèdre régulier de côté a. La hauteur coupe la médiane correspondante aux deux-tiers de sa longueur.
  On a donc : $\left(\dfrac{c}{2}\right)^2 = a^2 - \left(\dfrac{2}{3}\cdot a\cdot\dfrac{\sqrt{3}}{2}\right)$. D'où : $\dfrac{c}{a} = 2\cdot\sqrt{\dfrac{2}{3}} = 1{,}63$.
- Le contact entre les sphères se fait maintenant le long d'une arête du tétraèdre régulier (côté a, hauteur c) : $a = 2\cdot R$.
- **Compacité :** Dans la maille élémentaire qui contient 2 atomes, $V_a = 2\cdot\dfrac{4}{3}\cdot\pi\cdot R^3$. D'autre part, $V_m = \underbrace{a\cdot\dfrac{\sqrt{3}}{2}\times\dfrac{a}{2}\times 2}_{\text{surface de base du losange}} \times \underbrace{2\cdot a\cdot\sqrt{\dfrac{2}{3}}}_{\text{hauteur de la structure : } c} = a^3\cdot\sqrt{2} = (2\cdot R)^3\cdot\sqrt{2}$. Donc : $\mathcal{C} = \dfrac{\pi}{3\cdot\sqrt{3}} \approx 0{,}74$.

2.2 Empilement cubique à faces centrées

- **Multiplicité :** 8 atomes aux sommets communs à 8 mailles et 6 atome au centre des faces communs à 2 mailles. Donc : $M = 8\cdot(1/8) + 6\cdot(1/2) = 4$.
- Il y a 4 atomes par maille.
- **Coordinence :** $C = 12$. La boule au centre de l'hexagone du plan B est tangente à 12 boules identiques.
- Les atomes sont tangents suivant les diagonales des faces : $4\cdot R = a\cdot\sqrt{2}$.
- **Compacité :** Le volume des atomes est $V_a = 4\cdot\dfrac{4}{3}\cdot\pi\cdot R^3 = \pi\cdot a^3\cdot\dfrac{\sqrt{2}}{6}$. Le volume de la maille est : $V_m = a^3$. Donc la compacité vaut : $\mathcal{C} = \dfrac{V_a}{V_m} = \dfrac{\pi\cdot\sqrt{2}}{6} \approx 0{,}74$.

2.3 Empilement pseudo-compact : cubique centré

- **Multiplicité :** 8 atomes aux sommets du cube et 1 au centre. $M = 8\cdot(1/8) + 1 = 2$.
- **Coordinence :** $C = 8$. L'atome au centre est situé à égale distance de chacun des sommets.

– Les atomes sont tangents suivant les diagonales principales du cube : $4 \cdot R = a \cdot \sqrt{3}$.
– **Compacité :** $V_a = 2 \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 = \frac{\pi \cdot a^3 \cdot \sqrt{3}}{8}$. $V_m = a^3$. Donc $\mathcal{C} = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} \approx 0,68$.

3 Sites interstitiels dans les structures cristallines

3.1 Définitions

L'espace vide non-occupé par les atomes correspond à des petites cavités appelées **sites interstitiels**.

3.2 Structure hexagonale compacte

– **Sites tétraédriques :** Le centre d'un interstice tétraédrique est situé au centre du tétraèdre, soit aux 3/4 de sa hauteur. Un atome de rayon r_T maximal venant occuper cet interstice est tangent aux atomes dessommes. On en déduit que $3 \cdot (c/2)/4 = r_T + R$. D'où $r_T = R \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)$.
  On compte donc $4 \cdot (1/3) + 4 \cdot (1/6) + 2 \cdot 1 = 4$ sites tétraédriques dans le tiers de maille, soit 12 sites T par maille.
– **Sites octaédriques :** Le centre d'un interstice octaédrique correspond au centre d'un carré dont les sommets sont occupés par les centres des atomes, tangents le long des côtés. Un atome de rayon r_0 maximal venant occuper cet interstice est tangent à ces atomes le long des diagonales du carré. On en déduit que $r_O + R = R \cdot \sqrt{2}$. D'où $r_O = R \cdot (\sqrt{2} - 1)$.
  Il y a donc $6 \cdot 1$ sites O par maille.

3.3 Structure cubique à faces centrées

– **Sites tétraédriques :** Il sont situés dans chacun des huit petits cubes qui forment la structure cubique. Les sites sont ainsi formés par un atome sur un sommet et ceux au centre des trois faces adjacentes à l'arête. Il y a 8 sites tétraédriques appartenant en propre à la maille usuelle cfc.
  La condition d'insertion s'écrit sur la diagonale du petit cube :

$$a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot R \qquad \text{et} \qquad a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 2 \cdot R + 2 \cdot r_T \qquad \Longrightarrow \qquad r_T = R \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0,225 \cdot R$$

– **Sites octaédriques :** Ils sont situés au centre du cube (avec les six atomes des faces) et au milieu de chacune des arêtes (avec 2 atomes sur les sommets adjacents et les 4 atomes au centre des faces qui touchent l'arête en question). Il y a $1 + 12 \cdot (1/4) = 4$ site octaédriques appartenant en propre à la maille usuelle cfc.
  La condition de contact s'écrit toujours sur la diagonale d'une face et la condition d'insertion s'écrit sur une arête :

$$a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot R \qquad \text{et} \qquad a = 2 \cdot (R + r_O) \qquad \Longrightarrow \qquad r_0 = R \cdot (\sqrt{2} - 1) = 0,414 \cdot R$$

3.4 Structure cubique à faces centrées

– **Sites tétraédriques :** Les atomes délimitant un interstice tétraédrique sont aux centres de 2 cubes adjacents et aux extrémités d'un côté commun. Le tétraèdre n'est pas régulier, mais possède un centre (côtés opposés égaux).
  Il y a 4 interstices T sur chaque face du cube, soit $4 \times 6 \cdot (1/2) = 12$ interstices tétraédriques par maille conventionnelle.
  Ils sont situés à la distance $a/2$ de l'une des arêtes et $3 \cdot a/4$ de l'autre. La coordinence est de 4.
– **Sites octaédriques :** Les atomes délimitant un interstice octaédrique occupent les sommets d'une face du cube et les centres des deux cubes partageant cette face. Les centres des interstices sont donc au milieu des arêtes et au milieu des faces.
  Il y a donc $12 \cdot (1/4) + 6 \cdot (1/2) = 6$ sites interstices octaédriques par maille conventionnelle.
  Un atome au centre d'un interstice octaédrique a deux plus proches voisins à la distance $a/2$, et 4 voisins un peu plus éloignés à la distance $a \cdot \sqrt{2}/2$. De façon rigoureuse, la coordinence est 2. De façon approchée, elle est de 6.

4 Empilements dans les cristaux ioniques

4.1 Calculs des limites du rapport pour les sites principaux

- **Site cubique** (ie. coordinence $8-8$) : La condition de contact s'écrit dans la diagonale du cube, et la condition de non-contact s'écrit sur l'arête du cube :
$$a \cdot \sqrt{3} = 2 \cdot (r_+ + r_-) \qquad \text{et} \qquad a \geqslant 2 \cdot r_- \qquad \Longrightarrow \qquad \sqrt{3} - 1 \leqslant \frac{r_+}{r_-}$$
- **Site octaédrique** (ie. coordinence $6-6$) : La condition de contact s'écrit dans la diagonale du tétraèdre, et la condition de non-contact s'écrit sur l'arête de ce même tétraèdre :
$$a = 2 \cdot (r_+ + r_-) \qquad \text{et} \qquad a \cdot \sqrt{2} \geqslant 4 \cdot r_- \qquad \Longrightarrow \qquad \sqrt{2} - 1 \leqslant \frac{r_+}{r_-}$$
- **Site tétraédriques** (ie. coordinence $4-4$) : La condition de contact s'écrit dans la diagonale du tétraèdre, et la condition de non-contact s'écrit sur son arête :
$$a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 2 \cdot (r_+ + r_-) \qquad \text{et} \qquad a \cdot \sqrt{2} \geqslant 4 \cdot r_- \qquad \Longrightarrow \qquad \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leqslant \frac{r_+}{r_-}$$

4.2 Dérivée du réseau cubique simple : $CsCl$

- Anions Cl^- : maille cubique. Cation Cs^+ : au centre du cube.
- Il y a un $CsCl$ par maille.
- La coordinence est $8-8$.
- Les atomes sont tangents suivant la diagonale du cube : $a \cdot \sqrt{3} = 2 \cdot (r_+ + r_-)$.
- Stabilité de la structure : $\sqrt{3} - 1 < \frac{r_C}{r_A} < 1$.

4.3 $NaCl$

- Anions Cl^- : maille cubique à faces centrées. Cations Na^+ : sites octaédriques (centre + milieu de chaque côté).
- Il y a 4 $NaCl$ par maille.
- La coordinence est $6-6$.
- Les atomes sont tangents suivant les arêtes du cube : $a = 2 \cdot (r_+ + r_-)$.
- Stabilité de la structure : $\sqrt{2} - 1 < \frac{r_C}{r_A} < \sqrt{3} - 1$.

4.4 ZnS (blende)

- Anions S^{2-} : maille cubique à faces centrées. Cations Zn^{2+} : moitié des sites tétraédriques (un centre sur deux des petits cubes).
- Il y a 4 ZnS par maille.
- La coordinence est $4-4$.
- Les atomes sont tangents suivant la diagonale du cube : $a \cdot \sqrt{3} = 4 \cdot (r_+ + r_-)$.
- Stabilité de la structure : $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{r_C}{r_A} < \sqrt{2} - 1$.

4.5 CaF_2 (fluorine)

- Cations Ca^{2+} : maille cubique à faces centrées. Cations F^- : tous les sites tétraédriques.
- Il y a 4 CaF_2 par maille.
- La coordinence est $8-4$.
- Les atomes sont tangents suivant les diagonales des 8 petits cubes : $a \cdot \sqrt{3} = 4 \cdot (r_+ + r_-)$.

---

5 Divers

5.1 Masse volumique

$$\boxed{\rho = \frac{\text{multiplicité} \times \text{Masse molaire moléculaire}}{\mathcal{N}_A \times \text{volume de la maille}}.}$$

La masse molaire moléculaire s'exprime en $g \cdot mol^{-1}$.

5.2 Taille maximale d'un atome insérable dans les sites du diamant

On peut considérer la structure compacte comme étant deux réseaux cfc de carbone qu'on aurait décalés l'un de l'autre d'un quart de diagonale de cube. Et si on regarde, on voit que les sites O d'un réseau sont les sites T de l'autre, et réciproquement. Il n'y a donc qu'à étudier la taille des sites T. Or un atome de Carbone entre juste dans les sites T (car $2 \cdot R = \frac{1}{2} \cdot \frac{a \cdot \sqrt{3}}{2}$, donc $R = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{8}$). La taille maximale d'un atome insérable dans les sites du diamant est celle d'un atome de carbone.