Cristallographie

1) Le réseau cristallin

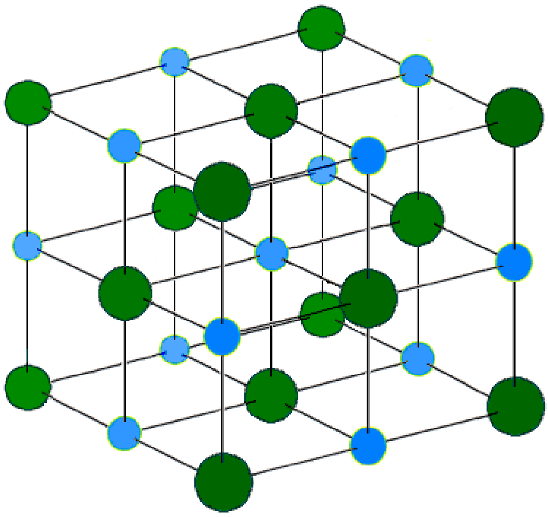
Les cristaux sont des formations solides qui croissent de façon naturelle selon des géométries particulières comme ici pour un cristal de quartz.

ou ici pour un cristal de pyrite :

ou encore pour un cristal de chlorure de sodium :

Cela suggère une organisation régulière de leurs atomes selon ce qu'on appelle **un réseau cristallin.** Un réseau cristallin est formé par la **reproduction périodique dans trois directions perpendiculaires** de l'espace d'un motif appelé **maille**, qui se définit par exemple comme un cube dont les sommets, le centre, les milieux des faces, sont ou peuvent être occupés par les centres des atomes constituant le cristal, ces centres étant appelés **nœuds** du réseau.

Ainsi, pour le réseau cristallin du Chlorure de sodium de formule $Na\ Cl$, les ions chlorure Cl^- (en vert ci-dessous) occupent les huit sommets d'un cube définissant la maille, ainsi que les centres de chacune des six faces de ce cube. On dit qu'ils forment un réseau cubique à faces centrées. Les ions sodium Na^+ beaucoup plus petits viennent se loger entre ces ions chlorure de telle sorte qu'ils forment également un réseau cristallin cubique à faces centrées obtenu en effectuant une translation du précédent de la longueur d'une demi arête dans le sens s'une arête.

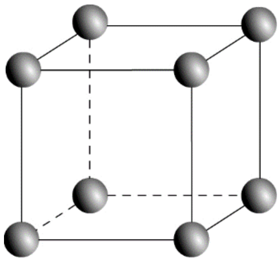


La mise en évidence de la structure cristalline se fait à partir de la diffraction de rayons X ou de neutrons. La figure précédente n'est qu'un schéma, elle sera précisée dans la suite en mettant en évidence une relation entre rayons des atomes et côté du cube.

2) Les types de mailles des cristaux les plus simples

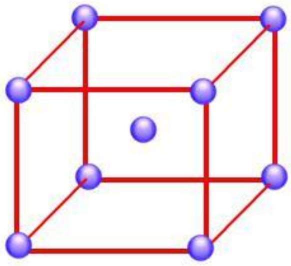
Maille cubique simple :

C'est la maille la plus simple, dans laquelle les centres des atomes occupent les huit sommets d'un cube.



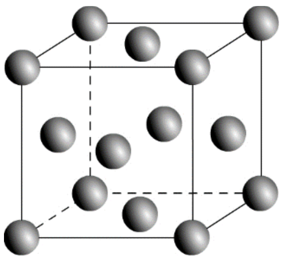
Maille cubique centrée :

C'est une maille dans laquelle les huit sommets d'un cube et son centre sont occupés par le centre d'un atome.



Maille cubique à faces centrées :

C'est une maille dans laquelle les huit sommets d'un cube et les centres des six faces du cube sont occupés par le centre d'un atome.



Exemple du fer :

Selon sa température, le fer peut être dans différentes formes cristallines.

Dans les conditions normales de pression, aux basses températures, le fer a une structure cristalline cubique centrée dite alpha, structure appelée **ferrite** et dotée de propriétés magnétiques (ce type de fer s'aimante facilement)

Aux températures supérieures à 912° C, le fer a une structure cubique à faces centrée, structure appelée **austénite** dépourvue de propriétés magnétiques.

3) Caractérisation des mailles :

Paramètre de maille : a

C'est le côté du cube formé par les centres des atomes situés aux sommets de la maille.

Volume de la maille : V_m

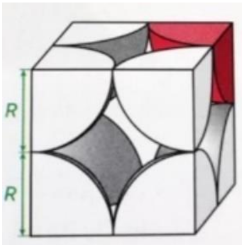
C'est le volume du cube précédent donc :

$$V_m = a^3$$

Multiplicité ou nombre d'atomes dans la maille : N

Chaque atome, vu comme une boule de rayon R, selon sa position dans la maille, au centre, au milieu d'une arête ou bien à un sommet, occupe une partie du volume du cube soit par l'intégralité de son volume, soit, pour une fraction de son volume seulement comme expliqué ci-dessous :

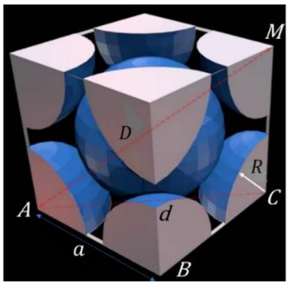
Maille cubique simple :



Chacun des atomes situés à chacun des huit sommets du cube ne se trouve dans le cube que pour un huitième de son volume. Vu autrement, il est partagé par les huit mailles ayant son centre en commun. Il y a donc dans le cube en volume la valeur d'un atome seulement, ce qu'on écrit :

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

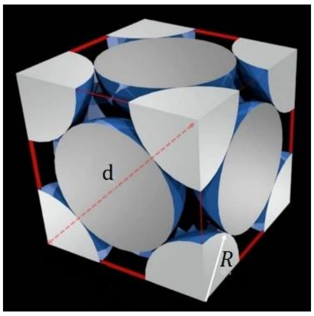
Maille cubique centrée :



Chacun des atomes situés à chacun des huit sommets du cube contribue en volume pour la valeur d'un atome dans le cube auquel il faut ajouter l'atome central, d'où :

$$\boldsymbol{N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 1 + 1 = 2}$$

Maille cubique à faces centrées :



Chacun des atomes situés à chacun des huit sommets du cube contribue en volume pour la valeur d'un atome. Chacun des atomes situés à chacun des six centres des faces du cube ne se trouve dans le cube que pour la moitié de son volume. Vu autrement, il est partagé par deux mailles adjacentes. Ainsi :

$$\boldsymbol{N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4}$$

Volume occupé par les atomes ou fraction d'atomes situés dans la maille : V_a

Si R désigne le rayon des atomes, alors le volume d'une boule représentant un atome est :

$$V_b = \frac{4}{3}\,\pi\,R^3$$

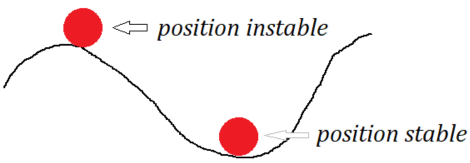
On en déduit :

$$\boldsymbol{V_a = N\,V_b = \frac{4}{3}\,N\,\pi\,R^3}$$

Relation entre rayon des atomes et paramètre de maille :

« La nature a horreur du vide » et les systèmes tendent à adopter des positions d'équilibre stables correspondant à une énergie potentielle minimale comme on l'expérimente avec ces deux exemples :

Exemple 1 : Une bille placée en haut d'un monticule finira par se retrouver dans un creux sous l'effet d'une perturbation, vent par exemple et après dissipation de son énergie mécanique sous l'action de frottements. Elle rendra ainsi minimale son énergie potentielle de pesanteur.

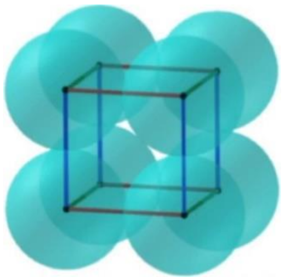


Exemple 2 : Une bille accrochée à un ressort tendu et posée sur un plan horizontal rugueux tendra aussi à se retrouver dans une position où le ressort se trouve détendu. Le système bille-ressort rendra ainsi minimale son énergie potentielle élastique.

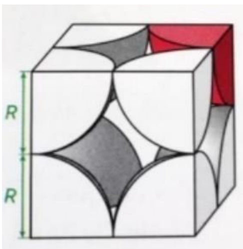
Ces principes vont permettre de mieux comprendre la façon dont s'arrangent les atomes dans une structure cristalline. C'est un peu le même principe que de ranger des oranges dans une caisse de la façon la plus compacte possible, en mettant les oranges en contact les unes avec les autres. Voyons comment cela se traduit pour les trois types de mailles évoquées précédemment :

Maille cubique simple :

Les atomes de deux sommets adjacents sont mis en contact, ce qui donne cette structure :



Ou encore, en ne retenant que les fractions d'atomes situées dans le cube :

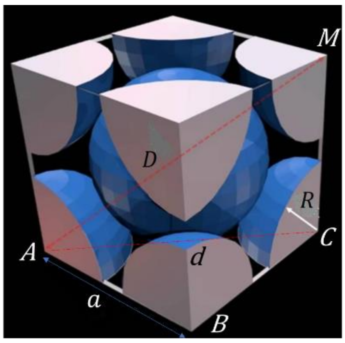


On en déduit la relation :

$$\boxed{\boldsymbol{a = 2\,R}}$$

Maille cubique centrée :

Les trois atomes d'une diagonale du cube sont mis en contact ou encore, en ne faisant apparaitre que les huit fractions d'atomes situées dans le cube et l'atome central :



Un point de géométrie préalable !!!: la diagonale du cube D s'obtient en utilisant le théorème de Pythagore dans le triangle $A\ C\ M$ rectangle en M :

$$D^2 = d^2 + a^2$$

puis dans le triangle $A\ B\ C$ rectangle en B, lequel donne la diagonale d d'une face carrée :

$$d^2 = a^2 + a^2$$

Soit, pour la diagonale du carré :

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

D'où on tire :

$$D^2 = 3\ a^2$$

Soit, pour la diagonale du cube :

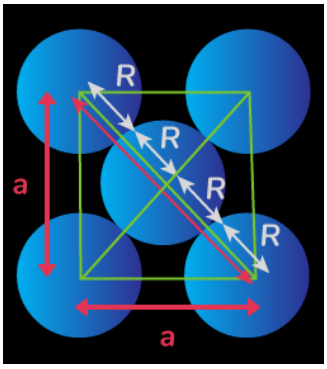
$$\boxed{\boldsymbol{D = a\sqrt{3}}}$$

On en déduit la relation :

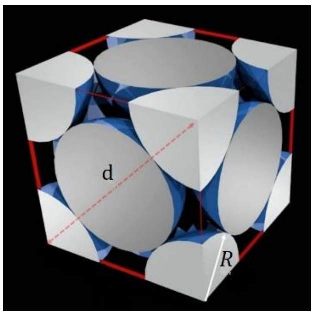
$$\boxed{\boldsymbol{a\sqrt{3} = 4\ R}}$$

Maille cubique à faces centrées :

Les trois atomes d'une diagonale d'une face sont mis en contact :



Ou encore, en ne faisant apparaitre que les fractions d'atomes situées dans le cube :



La diagonale du carré étant :

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

on en déduit la relation :

$$\boldsymbol{a\sqrt{2} = 4\,R}$$

Compacité : C

C'est rapport du volume des atomes dans la maille au volume de la maille. Ainsi :

$$C = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\frac{4}{3}\,N\,\pi\,R^3}{a^3} = \frac{4}{3}\,N\,\pi\,\left(\frac{R}{a}\right)^3$$

Voyons ce que cela donne pour les différents types de maille :

Maille cubique simple :

$$C = \frac{4}{3}\times 1\times\pi\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} \approx 0{,}524 = 52{,}4\ \%$$

Maille cubique centrée :

$$C = \frac{4}{3}\times 2\times\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = \frac{\cancel{4}\times 2\times\cancel{3}\times\sqrt{3}}{\cancel{3}\times 4\times\cancel{4}\times 4}\pi = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0{,}680 = 68{,}0\ \%$$

Maille cubique à faces centrées :

$$C = \frac{4}{3}\times 4\times\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = \frac{\cancel{4}\times\cancel{4}\times 2\times\sqrt{2}}{3\times\cancel{4}\times\cancel{4}\times 4}\pi = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0{,}740 = 74{,}0\ \%$$

4) Masse volumique :

La masse volumique d'un cristal est une grandeur pouvant être aisément mesurée en plongeant un morceau de ce cristal préalablement pesé dans une éprouvette graduée remplie d'eau et en mesurant la variation de volume. On peut ainsi mesurer le volume de ce cristal et en effectuant la division de la masse par le volume, on obtient la masse volumique.

La connaissance des paramètre de maille obtenue par les méthodes de cristallographie permet de calculer cette masse volumique en considérant qu'elle est le quotient de la masse d'atomes contenues dans une maille sur le volume d'une maille, soit, en notant m_a la masse d'un atome (mesurable avec un spectromètre de masse) :

$$\boldsymbol{\rho = \frac{N\,m_a}{a^3}}$$

Un exemple avec le polonium de masse :

$$m_a = 3{,}49\times 10^{-25}\ kg$$

De rayon atomique :

$$R = 1{,}68\times 10^{-10}\ m$$

qui cristallise dans le système cubique simple donc :

$$N = 1,\ \ a = 2\,R$$

Ainsi :

$$\rho = \frac{1 \times 3{,}49 \times 10^{-25}\ kg}{(2 \times 1{,}68 \times 10^{-10}\ m)^3} \approx 9{,}20 \times 10^3\ kg\ m^{-3}$$