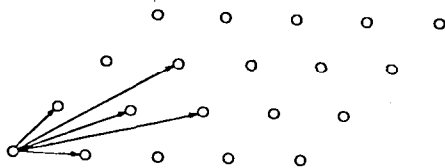


Réseau, maille et structure cristalline

Cet article a surtout pour but de rappeler des définitions cristallographiques simples mais précises. C'est dans la rigueur de l'utilisation de ces définitions que réside la justesse des descriptions des structures cristallines. Nous concrétisons ces notions essentiellement dans le cas du mode d'empilement hexagonal compact, dont la description du réseau est trop souvent éludée dans les ouvrages de Chimie.

Dans l'état cristallin, la matière est distribuée périodiquement dans les 3 dimensions du cristal. La propriété géométrique essentielle qui résulte de ce fait, réside dans la répétition périodique (symétrie de translation) d'une certaine unité structurale (le motif), et sa description nécessite l'utilisation d'un support géométrique (un réseau) possédant ces mêmes propriétés de symétrie [1] [2] [3].



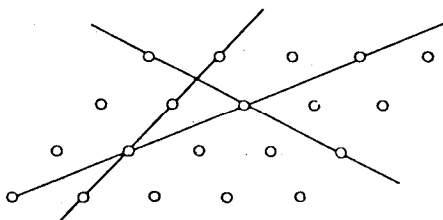
Les nœuds d'un réseau sont les extrémités des vecteurs représentant les translations.

On définit ainsi un ensemble de points (appelés *nœuds*) par des vecteurs de même origine et dont les extrémités concrétisent la propriété translatrice du *réseau* ainsi construit.

L'origine peut être prise en n'importe quel point de l'espace cristallin. Tous les nœuds sont décrits par les vecteurs :

$$n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}).$$

Toute droite contenant 2 nœuds en contient une infinité, c'est une *rangée réticulaire*. Tout plan passant par 3 nœuds (non alignés) en contient également une infinité, c'est un *plan réticulaire*. Les nœuds du réseau sont des points équivalents : un observateur



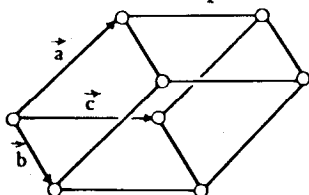
Des rangées réticulaires.

placé successivement en chacun de ces nœuds doit voir le même environnement, en nature, en distance et en orientation.

Les parallélépipèdes construits sur les vecteurs $n_1 \vec{a}$, $n_2 \vec{b}$, $n_3 \vec{c}$, sont des *mailles*.

Une *maille est simple* (ou élémentaire) si elle ne contient qu'un nœud (un à chaque sommet).

Son volume est égal au produit mixte $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, c'est un invariant ; il représente le volume imparti à chaque nœud.



Lors du dénombrement des nœuds appartenant en propre à une maille quelconque, on remarquera que certains d'entre eux peuvent être communs à m mailles voisines (nœuds situés sur un sommet ou sur une face), de sorte qu'ils n'appartiendront en fait que pour $1/m$ à la maille considérée. Une maille est multiple d'ordre n si elle contient n nœuds et son volume est égal à n fois le volume de la maille élémentaire.

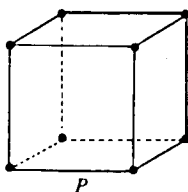
Le contenu d'une maille est le *motif*, sa répétition périodique et spatiale doit reconstituer l'ensemble du cristal. Le motif peut être un point, un atome, une molécule, un groupe d'atomes, etc.

Les nœuds du réseau d'une figure périodique infinie ne sont pas nécessairement des points matériels (des atomes) du motif comme on le verra concrètement dans le cas de l'empilement hexagonal compact.

DESCRIPTION DE QUELQUES TYPES DE STRUCTURES [1] [2] [4]

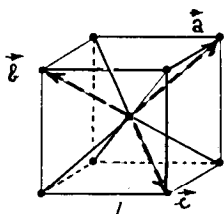
I. LE RESEAU CUBIQUE SIMPLE (c.s.) : réseau P.

La maille usuelle est élémentaire puisqu'il n'existe qu'un nœud à chaque sommet du cube.



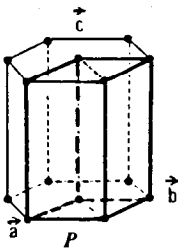
II. LE RESEAU GRAPHIQUE CENTRE (c.c.) : réseau I.

La maille cubique usuelle du réseau I contient 2 nœuds — ou 2 atomes si on place les atomes sur les positions des nœuds du réseau I.



Remarquons que tous ces nœuds sont bien équivalents. Cette maille est évidemment d'ordre 2 et la maille élémentaire qui ne contient plus qu'un seul nœud est une maille rhomboédrique construite sur les 3 vecteurs de base \vec{a} \vec{b} \vec{c} . Son volume est bien la moitié du volume de la maille cubique usuelle [5].

III. LE RESEAU HEXAGONAL SIMPLE : réseau P.



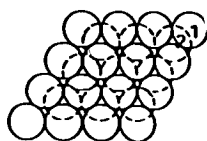
La maille usuelle est un prisme droit à base hexagonale. Elle contient 3 nœuds et est donc multiple d'ordre 3.

La maille élémentaire (qui ne contient plus qu'un nœud) est le prisme droit à base losange ($1/3$ d'hexagone régulier).

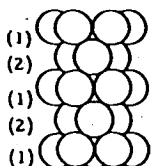
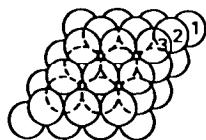
Tous les nœuds sont équivalents.

IV. LES MODES D'EMPILEMENT COMPACT.

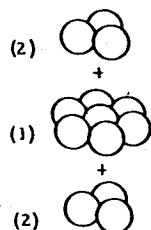
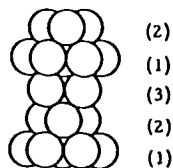
Cet aspect géométrique de l'assemblage compact de sphères identiques prend une grande importance dans le cas des structures métalliques car les liaisons qui sont alors non directionnelles vont contraindre les « sphères » à occuper le minimum d'espace (minimum d'énergie potentielle).



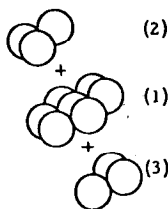
Il existe deux possibilités d'empilement compact.



Les couches de sphères tangentes peuvent se superposer suivant la séquence $\{1-2\}\{1-2\}...$ ou bien $\{1-2-3\}\{1-2-3\}...$



Dans ces deux modes d'empilement la compacité reste rigoureusement identique (contrairement à ce que l'on peut trouver dans certains ouvrages (6)), par contre, les symétries se sont différenciées.



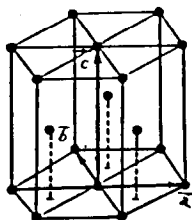
Dans le premier cas on aboutit à une symétrie du système hexagonal (h. c.) tandis que le second cas correspond à une maille que l'on a pour habitude de rattacher au système cubique (c. f. c.)

Hexagonal compact.
(h. c.)

cubique à faces
centrées.(c. f. c.)

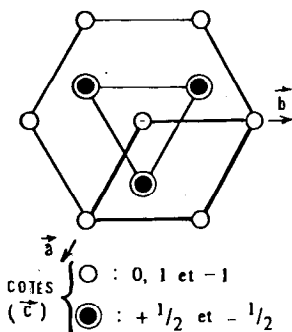
1) Empilement hexagonal compact.

La maille usuelle contient six atomes, c'est un prisme droit à base hexagonale. Comme dans le cas du réseau hexagonal simple, il est immédiat de définir une maille plus simple, représentée par le prisme droit $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ à base losange dont le volume est le tiers de la maille usuelle; son motif est constitué par les 2 atomes $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.



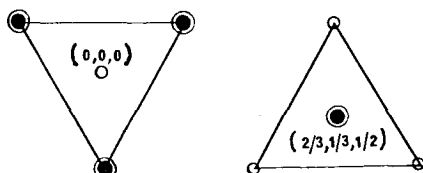
Peut-on définir une maille plus simple (élémentaire)?

Une maille élémentaire ne contenant qu'un nœud du réseau, nous devons tout d'abord définir le réseau (s'il existe) correspondant au mode d'empilement h. c.



Pour que les 2 atomes $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ soient les nœuds d'un même réseau, il faut et il suffit que l'environnement, autour de chacun de ces 2 atomes, soit identique. Or, si chacun d'eux possède six voisins dans le même plan à la distance a , à $\pi/6$ les uns des autres créant un environnement identique, il existe encore 6 autres voisins dans des plans parallèles (3 au-dessus, $c = +1/2$ et 3 au-dessous, $c = -1/2$). Ces 3 voisins sont encore à la même distance a et à $\pi/3$ les uns des autres mais l'environnement est différent; il faut effectuer une rotation de π pour passer de l'un à l'autre.

Il s'ensuit que les sites des 2 atomes ne peuvent être assimilés à 2 nœuds d'un même réseau. *Il n'existe pas de réseau simple hexagonal compact.* Il y a donc une impossibilité théorique à définir une maille ne contenant qu'un atome dans le mode d'empilement hexagonal compact.

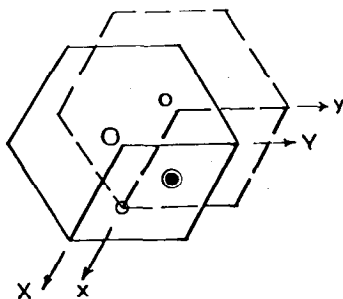


La description de ce mode d'empilement peut se faire en considérant l'imbrication de 2 réseaux hexagonaux simples intercalés l'un par rapport à l'autre à mi-distance des plans (001); les nœuds de l'un de ces réseaux se projettent dans les plans (001) au centre de 3 des 6 triangles équilatéraux que forme un nœud et son entourage de six voisins du même plan.

Il en ressort que la maille la plus simple possible pour décrire la structure hexagonale compacte devra contenir un nœud (ici un atome) de chacun des réseaux hexagonaux simples. On ne peut pas trouver une maille plus simple que celle décrite précédemment et dont le motif est constitué des 2 atomes $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$. Il est donc erroné d'appeler « réseau h.c. », comme on le trouve parfois [5] [7] [8], ce qui est, en fait, un empilement, un assemblage...

Il est intéressant de décrire la maille élémentaire telle que l'on doit la représenter pour des raisons de conventions cristallographiques (que nous ne développerons pas ici).

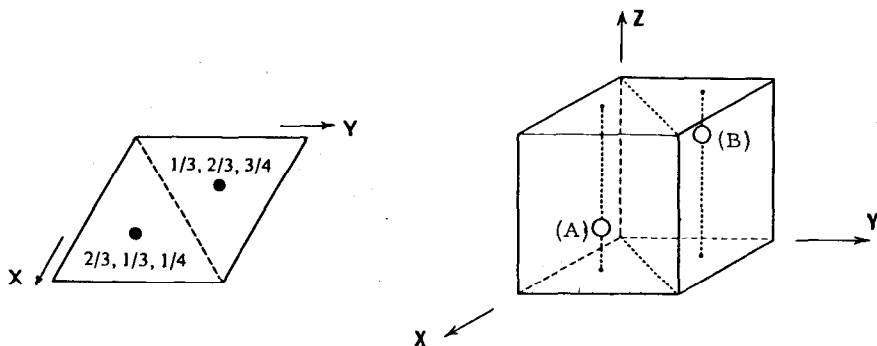
Nous sommes conduits à effectuer le décalage d'origine $(x_0 = 1/3, y_0 = -1/3, z_0 = 3/4)$ des nœuds de l'ancien réseau, de sorte que maintenant les sites atomiques ne sont plus confondus avec les nœuds du réseau.



On calcule facilement les nouvelles coordonnées atomiques (XYZ) des atomes à partir des anciennes (xyz) : $X = x - x_0$, $Y = y - y_0$, $Z = z - z_0$.

$$x_1 y_1 z_1 = 0, 0, 0 \quad X_1 Y_1 Z_1 = 2/3, 1/3, 1/4,$$

$$x_2 y_2 z_2 = 2/3, 1/3, 1/2 \quad X_2 Y_2 Z_2 = 1/3, 2/3, 3/4.$$

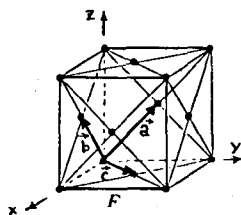


Maille élémentaire :
positions atomiques.

Il est maintenant clair que la maille ainsi obtenue est bien élémentaire (un nœud par maille) et contient un motif de 2 atomes (A) et (B). X

2) Empilement cubique à faces centrées (c.f.c.) : réseau F.

La maille usuelle du réseau F contient 4 nœuds, ou 4 atomes si on place les atomes sur les positions des nœuds du réseau F.



On peut voir que tous les nœuds (sommets du cube et milieu des faces) ont même environnement et appartiennent donc à un même réseau.

Cette maille usuelle qui est d'ordre 4 peut se réduire à une maille élémentaire (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) bâtie sur les 3 vecteurs de base aboutissant aux 3 nœuds les plus proches de l'origine (0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0). Sa symétrie devient rhomboédrique et

il est aisé de vérifier que son volume est le quart de celui de la maille usuelle [5].

R. MAHÉ.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. GUINIER. — « *Théorie et technique de la radiocristallographie* », Dunod, Paris, 1964, p. 120.
 - [2] R. GAY. — « *Cours de cristallographie* ». Tome I, Gauthier-Villars, Paris, 1959, p. 163.
 - [3] C. KITTEL. — « *Introduction à la physique de l'état solide* ». Dunod, Paris, 1958, p. 34.
 - [4] M. Van MEERSSCHE et J. FENEAU-DUPONT. — « *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale* », Oyez, Paris, 1977, p. 150.
 - [5] A. DUBOIS-SALMON. — « *Chimie* ». Tome II, Masson, Paris, 1978, p. 38.
 - [6] G. PANNETIER. — « *Chimie générale* ». Masson, Paris, 1962, p. 458, 1966, p. 538.
 - [7] M. LAFFITTE. — « *Chimie minérale* ». Gauthier-Villars - Dunod, Paris, 1967, p. 222.
 - [8] M. GARRIC. — « *Cours de chimie* ». Tome I, Dunod, Paris, 1970, p. 34.
-