CORRIGÉ TD 2, CRISTALLO.

1.1 Éléments de symétrie de la forme du diamant :

- 3 axes directs d'ordre 4 donnés dans l'énoncé;
- 4 axes d'ordre 3 : chacun passe par le centre de deux faces parallèles;
- 6 axes d'ordre 2 : chacun passe par le milieu de deux arêtes parallèles;
- 9 miroirs (plans de symétrie) :
  3 miroirs : chacun passe par 4 arêtes coplanaires,
  6 miroirs : chacun passe par deux sommets opposés et 2 milieux d'arêtes parallèles;
- le centre de l'octaèdre est un centre de symétrie.

1.2 Éléments de symétrie de la forme de la chalcopyrite :

- Un axe de symétrie inverse d'indicatif 4 passe par le milieu des petites faces supérieures et inférieures. (Il est parallèle aux arêtes les plus longues.)
- Une rotation de $2\pi/4$ ne laisse pas la forme invariante donc cette forme n'admet pas d'axe direct d'ordre 4. Le centre de la forme n'est pas un centre de symétrie.

1.3 Prisme droit régulier à base carrée (parallélépipède rectangle à base carrée) :

- Voir dessins (Figure Q1.3).

Indiquer d'abord les éléments de symétrie orthogonaux aux figures. Les plans de symétrie (miroirs) sont représentés par leur trace.
Faire remarquer que, en plus des axes directs d'ordre 2 orthogonaux aux faces rectangulaires, il y a deux autres axes directs d'ordre 2 passant par le milieu des arêtes verticales opposées (voir la perspective). Il y donc, au total, quatre axes directs d'ordre 2.
Noter que le centre de la forme est un centre de symétrie.

- Les éléments de symétrie du parallélépipède qui sont également des éléments de symétrie de la forme de la chalcopyrite sont :
  - les plans de symétrie parallèles aux faces rectangulaires du parallélépipède que l'on retrouve parallèles aux grandes faces de la forme de la chalcopyrite;
  - les deux axes directs d'ordre 2 qui intersectent les arêtes verticales en leur milieu (voir perspective de la figure Q1.3).

- L'axe inverse d'indicatif 4 est effectivement un élément de symétrie du parallélépipède rectangle à base carrée : ce parallélépipède est symétrique par un axe direct d'ordre 4 ainsi que par le centre de symétrie; il est donc symétrique par toute opération résultant de la composition des opérations de symétrie attachées à chacun de ces deux éléments de symétrie. (Nous avons vu au 1-2 que la réciproque est fausse.)

- Sans entrer dans le détail, on peut affirmer que si l'on choisit une direction orientée quelconque de l'espace (≈ une demi-droite), toutes les directions qui lui sont équivalentes par le groupe des éléments de symétrie de la forme de la chalcopyrite (= groupe ponctuel de la chalcopyrite), le sont également par le groupe ponctuel du prisme droit. (La réciproque est fausse.)

- Un prisme droit à base carrée à une seule terminaison pyramidale (voir dessin, figure Q1.3) possède un axe direct d'ordre 4, mais n'est pas symétrique par un axe inverse d'indicatif 4 (parce que ce prisme ne possède ni centre de symétrie, ni plan de symétrie orthogonal à l'axe).

- Le parallélépipède rectangle à base carrée est le plus symétrique. On ne peut pas comparer les symétries de la forme de la chalcopyrite et du prisme droit à une terminaison pyramidale.

2.1 Base du réseau : voir figure 2-3

- L'origine du réseau étant placée au centre du Cu à l'intersection de x, y, z, les centres des Cu sur les faces latérales de la maille ne sont pas des points homologues à cette origine (paysage orienté différent).

- Les sommets du parallélépipède (la maille) sont des nœuds par construction.
Le centre du parallélépipède est homologue à l'origine (même paysage orienté); c'est donc un nœud du réseau.

- $\frac{1}{2}\left(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}\right)$ est une translation du réseau.

- Chaque nœuds situé à un sommet de la maille est commun à 8 maille adjacentes. Il compte donc pour 1/8 par maille. Il y a 8 sommets donc les 8 nœuds correspondants compte pour 8 x 1/8 = 1 par maille. Le centre de la maille compte évidemment pour 1. Au total, cette maille possède 2 nœuds "en propre".

- Atomes en propre à la maille :

Cu : sommets de la maille : 8 x 1/8 =1
faces latérales (chaque face est commune à 2 mailles): 4 x 1/2 = 2
centre de la maille : 1
Total : 4 Cu

Fe : faces : 6 x 1/2 = 3
arêtes verticales (chaque arête est commune à 4 mailles): 4 x 1/4 = 1
Total : 4 Fe

S : 8 atomes de S à l'intérieur du parallélépipède.

- On obtient $Cu_4Fe_4S_8$ ce qui donne la formule stoechiométrique $CuFeS_2$.
(Les Cu n'étant pas tous homologues, on devrait plutôt utiliser, en cristallographie, $Cu_2Fe_2S_4$)

- La périodicité de l'organisation atomique de la structure cristalline infinie est "incarnée" par les nœuds du réseau. A chaque nœud du réseau, on doit donc pouvoir attribuer un ensemble d'atomes (tenant compte de la nature de ces atomes et de leur position par rapport au nœud) qui se répète à chaque nœud). Le motif contenu dans la maille doit donc correspondre aux atomes attribués à un nœud multipliés par le nombre de nœuds en propre à la maille. Le nombre d'atomes de chaque élément constituant le motif doit donc être un multiple du nombre de nœuds en propre à la maille. Ici il y a deux nœuds en propre à la maille donc les nombres d'atomes de Cu, de Fe et de S doivent tous être des multiples de 2.

- Masse volumique : manque des données dans le texte :

M_{Cu}= 63,55 g
M_{Fe} = 55,85 g
M_S = 32,06 g

$$\rho = \frac{\sum_i M_i \times n_i}{\mathcal{N} \times V_{maille}} = \frac{\left[63{,}55 + 55{,}85 + \left(32{,}06 \times 2\right)\right] \times 4}{6{,}022 \cdot 10^{23} \times \left(5{,}25\right)^2 \cdot 10{,}32 \cdot \left(10^{-8}\right)^3} = 4{,}29 g/cm^3$$

ou n_i est le nombre d'atomes de l'élément i dans la maille et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

- Motif :
Cu : (0,0,0), (0, 1/2, 1/4), (1/2, 0, 3/4), (1/2, 1/2, 1/2).
Fe : (0, 1/2, 1/2), (0, 1/2, 3/4), (1/2, 0, 1/4), (1/2, 1/2, 0).
S : (1/4, 3/4, 1/8) (3/4, 1/4, 1/8), (1/4, 1/4, 3/8), (3/4, 3/4, 3/8),
(1/4, 3/4, 5/8), (3/4, 1/4, 5/8), (1/4, 1/4, 7/8), (3/4, 3/4, 7/8).

2.2 Éléments de symétrie de position de la chalcopyrite.
En fait la projection cotée est déjà trop "chargée"; Il faut donc indiquer les éléments de symétrie sur un autre dessin de la maille sans les atomes : voir dessin, figure 2-3.

- On peut placer des axes de symétrie inverse d'indicatif 4 qui se traduisent macroscopiquement par l'invariance par symétrie inverse d'indicatif 4 de la forme de croissance examinée en 1.2.

- La structure atomique est également symétrique par des axes hélicoïdaux 2_1 qui correspondent à une opération de symétrie égale à la composée d'une rotation de $2\pi/2 = \pi$ et d'une translation de vecteur $\vec{c}/2$.

- Macroscopiquement, la translation $\vec{c}/2$ associée à l'axe hélicoïdal 2_1 se "perd" dans la périodicité de la structure atomique et cet axe hélicoïdal se traduit par un axe direct d'ordre 2 qui est "inclus" dans l'axe inverse d'indicatif 4 (En effet, appliquer à la suite deux fois l'opération de symétrie correspondant à cet axe inverse est équivalent à une rotation de π.)

2.3 Classification :
- La structure de la chalcopyrite présente une direction d'axe quaternaire. La chalcopyrite est donc à classer dans le système quadratique (appelé également système tétragonal).

- La forme de croissance du diamant présente quatre directions d'axe ternaire. On peut donc subodorer que la structure atomique du diamant possède effectivement quatre directions d'axes ternaires ce qui classe le diamant dans le système cubique, (ce que l'on sait tous être exact).

2.4 Il y a plusieurs erreurs dans les dessins de la figure 2-4 :
- il faut remplacer Au par Ti et Cu par Al;
- les symboles respectifs de Ti (Au) et Al (Cu) sont échangés lorsque l'on passe de la perspective à la projection cotée.

- En dessinant (figure Q 2.4) en projection cotée quatre mailles adjacentes de la structure, on vérifie que la perspective correspond bien à une maille de la structure. (voir figure Q 2.5)

- Caractéristiques de cette maille : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
La maille a une géométrie cubique mais la structure ne présente pas d'axe d'ordre 3. (Dans une structure atomique cubique, les directions d'axes d'ordre 3 correspondent aux directions des grandes diagonales de la maille conventionnelle cubique).
Cette structure ne possédant pas les quatre directions d'axes ternaires requises, elle n'appartient pas au système cubique.
TiAl (AuCu) présente une direction d'axe quaternaire (orthogonale à la projection cotée), donc cette structure est à rattacher au système quaternaire.

- On vérifie facilement que tous les centres de tous les atomes de Ti (Au) sont homologues. On peut donc, en choisissant l'origine du réseau sur le centre d'un atome de Ti (Au) construire une maille quadratique simple (un seul nœud en propre) qui ne prête pas à confusion.

2.5 Mode du réseau de la chalcopyrite.
- La maille proposée sur la figure Q 2.5 met bien en évidence la symétrie quaternaire et possède un nœud en son centre en plus des nœuds à ses sommets. On en déduit que le mode du réseau de la chalcopyrite est le mode centré (I).

- En construisant un bloc de deux mailles quadratiques à faces centrées superposées, on montre que l'on peut y placer une maille quadratique centrée (dont le volume est la moitié de la maille quadratique à faces centrées.) (Voir dessin)

3 Géométrie dans le réseau.
- Le nœud au centre de la maille de la chalcopyrite a pour coordonnées (1/2, 1/2, 1/2)

3.1 Les indices des directions arêtes : [100], [010], [001] (ou leurs opposés)
- Les indices des directions des diagonales des faces de la maille : [110], [101], [011], $[1\,\bar{1}\,0]$, $[10\,\bar{1}]$, $[01\,\bar{1}]$, (ou les opposés)
.
- Les indices des directions parallèles aux diagonales de la maille : $[111]$, $[\bar{1}\,11]$, $[1\,\bar{1}\,1]$, $[11\,\bar{1}]$, (ou les opposés).

3.2 Plan réticulaire orthogonal à $\vec{a}$:
Sur le dessin (Q 3.2) on montre que l'un des deux plans de la famille de plans orthogonaux à $\vec{a}$, premier voisin de l'origine, "passe" par le nœud de coordonnées (1/2, 1/2, 1/2). Il doit avoir pour équation : hp + kq +lr = 1
On en déduit que les indices de Miller à attribuer à cette famille de plans sont (200) et non (100).
De même, les familles de plans réticulaires orthogonaux à $\vec{b}$ et $\vec{c}$ ont pour indices de Miller, respectivement, (020) et (002).

- Plans diagonaux : un petit dessin en projection peut aider à montrer que les indices des plans diagonaux sont :

$(110) /\!/ \vec{c}$, $(1\,\bar{1}\,0) /\!/ \vec{c}$
$(101) /\!/ \vec{b}$, $(10\,\bar{1}) /\!/ \vec{b}$
$(011) /\!/ \vec{a}$, $(01\,\bar{1}) /\!/ \vec{a}$

- En dessinant un bloc d'au moins quatre mailles adjacentes, on vérifierait qu'il faut utiliser les indices (222) et non (111). En fait, un plan (hhh) a pour équation hp + hq + hr = t avec t entier relatif. Pour que l'un de ces plans passe par (au moins) l'un des nœuds d'indices p, q, r avec p, q, et r égaux à 1/2 ou –1/2, il faut nécessairement que h > 1. Avec h = 2, on trouve que le plan d'équation hp + hq + hr = 2p + 2q + 2r = 1 passe par les noeuds (-1/2, 1/2, 1/2), (1/2, -1/2, 1/2) et (1/2, 1/2, -1/2). On en déduit que les indices à utiliser sont effectivement (222) et non (111).

- En projetant le réseau sur le plan $(\vec{b}, \vec{c})$, on vérifie facilement que [011] n'est pas orthogonal à (011) dans ce réseau quadratique.

3.3 Réseau réciproque.

- Le produit mixte $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ représente le volume de la maille.
- Comme le réseau de la chalcopyrite est quadratique, et que la maille conventionnelle définit un repère $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ trirectangle, la détermination du réseau réciproque est très aisée. On trouve :

$\vec{A} /\!/ \vec{a}$, $\quad \left\|\vec{A}\right\| = \left\|\vec{a}\right\|^{-1} = 1/a$

$\vec{B} /\!/ \vec{b}$, $\quad \left\|\vec{B}\right\| = \left\|\vec{b}\right\|^{-1} = 1/a$

$\vec{C} /\!/ \vec{c}$, $\quad \left\|\vec{C}\right\| = \left\|\vec{c}\right\|^{-1} = 1/c$

- Les modules des vecteurs du réseau réciproque s'expriment en $Å^{-1}$

- On établit très facilement que :

$\vec{a}^{**} = \vec{a}$

$\vec{b}^{**} = \vec{b}$

$\vec{c}^{**} = \vec{c}$

- Le réseau reconstruit à partir des vecteurs $\vec{a}^{**}$, $\vec{b}^{**}$, $\vec{c}^{**}$ donne un réseau basé sur une maille simple : on ne retrouve pas, a priori, les nœuds de coordonnées (n+1/2, m+1/2, s+1/2) où n, m et s sont entiers. (Partant d'un réseau quadratique centré, on retombe sur un réseau quadratique primitif). Cela résulte du fait que la construction du réseau réciproque telle que nous l'avons proposée n'utilise que les vecteurs définissant la base du réseau direct sans faire intervenir le mode de ce réseau direct. On obtient alors le même réseau réciproque pour deux réseaux directs de même paramètres de maille mais de mode différent, ce qui n'est pas valable.

La bonne méthode consiste à utiliser une base du réseau direct $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ qui définisse une maille simple (un seul nœud en propre). Cette maille, dans le cas, par exemple, d'un réseau quadratique centré, ne sera alors pas une maille conventionnelle : elle aura la forme d'un parallélépipède quelconque qui ne mettra pas en évidence la symétrie quaternaire de la structure (et du réseau). Dans cette maille, tous les nœuds ont des coordonnées entières. A partir des vecteurs définissant cette maille simple, on calcule les vecteurs du réseau réciproque $\vec{A}'$, $\vec{B}'$ et $\vec{C}'$ qui, cette fois définissent correctement le réseau réciproque : la preuve est que, cette fois, le réseau réciproque de ce réseau réciproque est bien le réseau direct de départ, sans qu'aucun nœud ne soit laissé de côté.

On montre que dans le réseau réciproque construit sur $\vec{A}'$, $\vec{B}'$ et $\vec{C}'$, on peut construire une maille "quadratique", c'est à dire en forme de parallélépipède rectangle à base carrée dont les arêtes correspondent à $2\vec{A}$, $2\vec{B}$, $2\vec{C}$. Cette maille présente des nœuds à ses sommets mais également au centre de ses faces. Ce résultat revient à considérer que, dans le réseau définit par $\vec{A}'$, $\vec{B}'$ et $\vec{C}'$, les nœuds de coordonnées (p, q, r) qui appartiennent effectivement au réseau réciproque du réseau quadratique centré défini par $\vec{a},\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont tels que p+q+r est pair. Ainsi, par exemple, $\vec{A}$ n'est pas un vecteur du réseau réciproque, le vecteur paramétrique dans cette direction étant $2\vec{A}$.

(C'est un peu compliqué, peut-être…!)

- On devrait écrire : $[100]^* \perp (100)$.

Or :

- d'après ce qui a été trouvé au 3.2, plutôt que (100), il faut utiliser (200)
- d'après ce qui a été expliqué au 3.3, [100]* n'est pas un vecteur du réseau réciproque mais [200]* en est un.

Donc, au final on écrira : $[200]^* \perp (200)$, ce qui est parfaitement cohérent avec tout ce qui a été dit jusqu'ici.

- Inversement :
  - [220]* = 2[110]* et [110]* est effectivement un vecteur du réseau réciproque
  - On utilise les indices de Miller (110) et non (220) : il n'est pas possible de trouver dans le réseau quadratique centré un nœud de coordonnées (p, q, r) qui vérifie l'équation 2p+2q = 1, donc ce plan n'est pas un plan réticulaire.

Donc, on écrira : [220]* = 2[110]* $\perp$ (110).

3.4 Distances interréticulaires

- A partir de schémas réalisés en projection sur le plan $(\vec{b}, \vec{c})$ (voir dessins Q3.4), on calcule facilement que :
  - $d_{110} = a/\sqrt{2}$
  - $d_{200} = a/2$

- Comme $\|[200]^*\| = 2\|\vec{A}\| = 2/a$, on a bien $d_{200} = \|[200]^*\|^{-1}$

- Le calcul "géométrique" de d_{222} est très lourd.

Par contre :

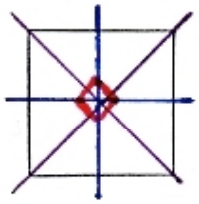
$$\|[222]^*\|^2 = [222]^* \cdot [222]^* = 4\vec{A}^2 + 4\vec{B}^2 + 4\vec{C}^2 = 4\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right) = 4\left(\frac{2}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)$$

d'où :

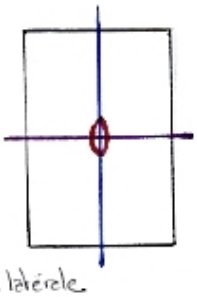
$$d_{222} = \frac{1}{2\sqrt{\frac{2}{a^2} + \frac{1}{c^2}}}$$

Figures

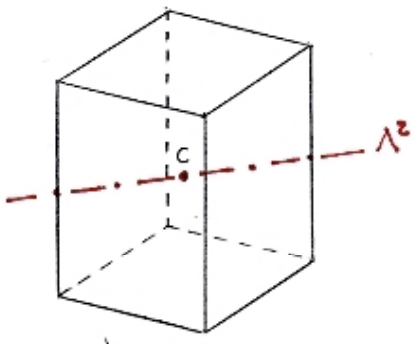
Q 1.3 parallélépipède rectangle à base carrée



base



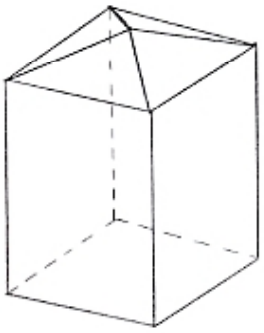
face latérale



perspective

= un axe Λ^4

= un axe Λ^2



Prisme droit à base carrée à une terminaison pyramidale.

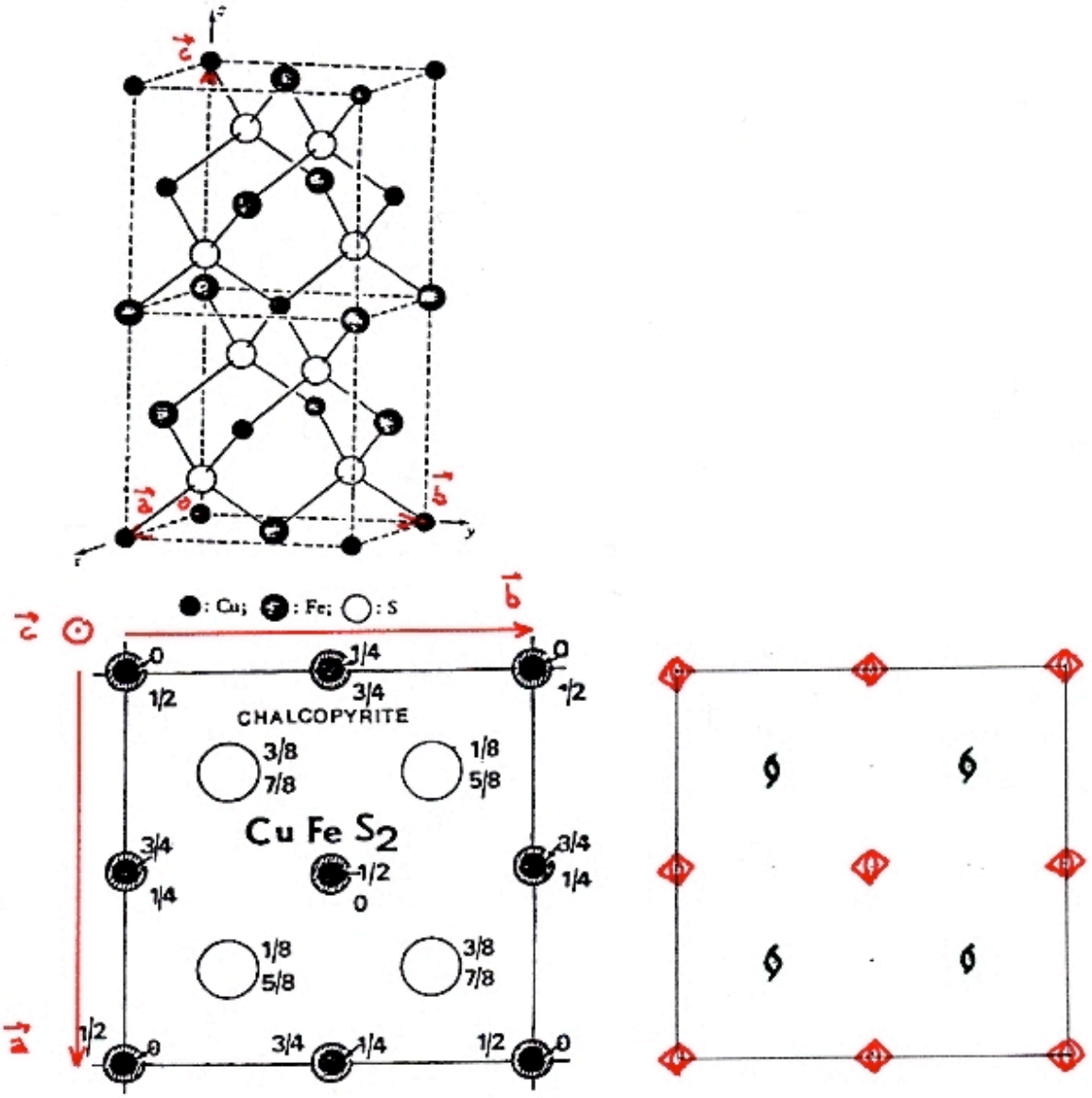


Figure 2-3 : Structure de la chalcopyrite, perspective et projection cotée.

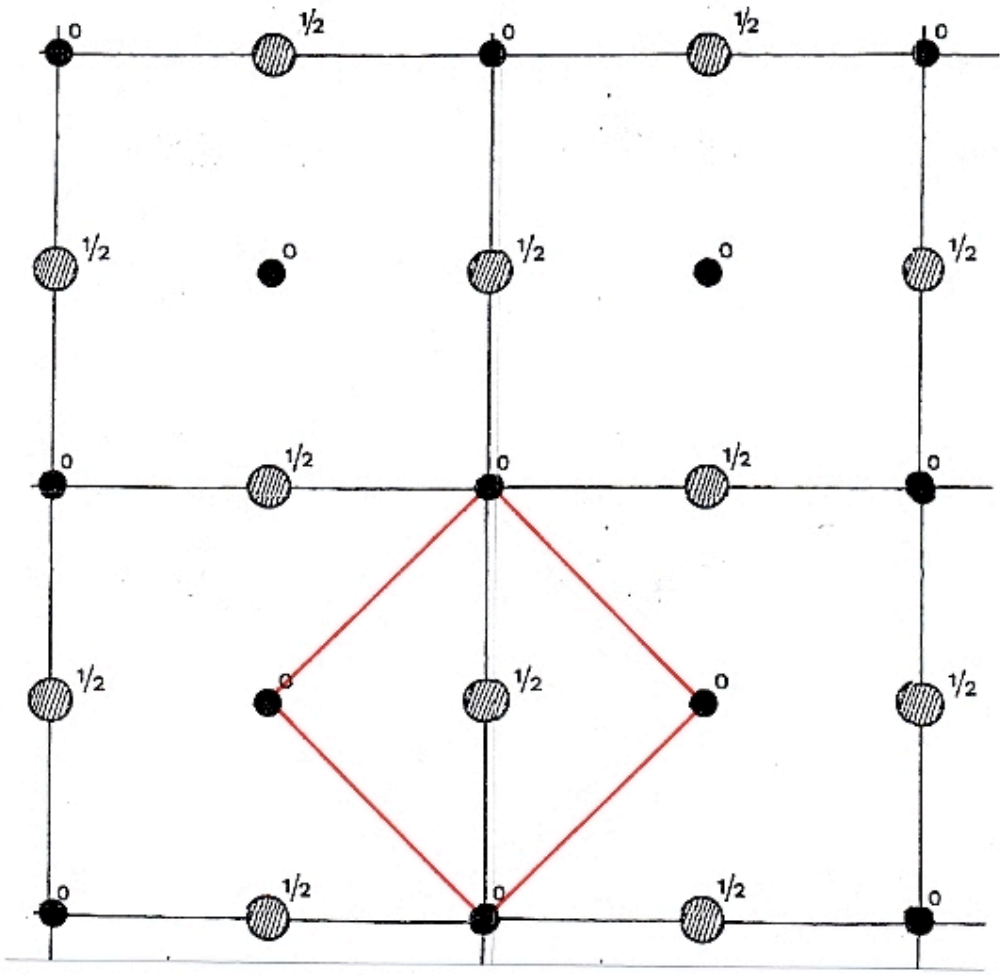
a = b = 5,25 Å, c = 10,32Å

$\bar{4}$ = $\bar{4}$, axe de symétrie inverse d'indice 4

2_1 = 2_1 axe hélicoïdal : rotation de $\frac{2\pi}{2} = \pi$ suivie d'une translation de $\frac{\vec{c}}{2}$

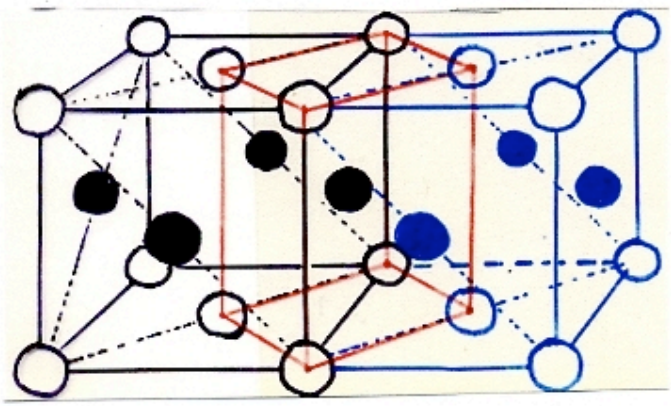
Figures

Q 2.4



= Al Ti

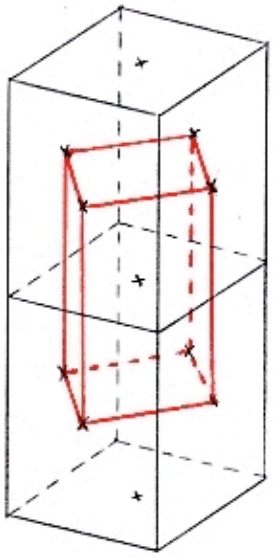
maille "quadratique"

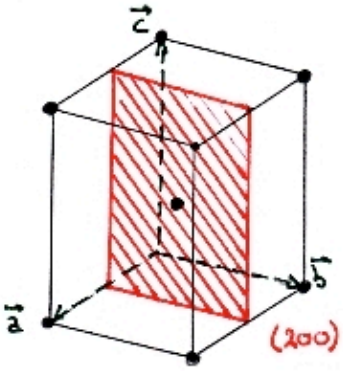
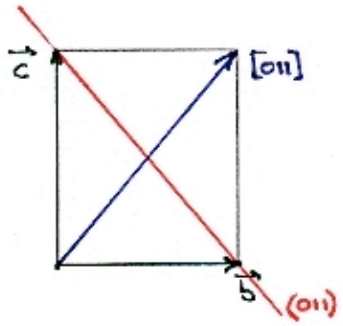


Al Ti

figures

Q 2.5



maille "quadratique centrée" construite dans deux mailles "quadratiques à faces centrées (les nœuds aux sommets des 2 mailles n'ont pas été symbolisés)

Q 3.2