ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Thèse présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Marie-Noëlle de NOIRFONTAINE

Étude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique

soutenue le 24 janvier 2000 devant le jury composé de :

H. VAN DAMME	Président
M. MORANVILLE REGOURD	Rapporteur
J. RODRIGUEZ-CARVAJAL	Rapporteur
F. DUNSTETTER	
P. JAUGEY	
H. ZANNI	

Thèse présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Marie-Noëlle de NOIRFONTAINE

Étude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique

soutenue le 24 janvier 2000 devant le jury composé de :

H. VAN DAMME	Président
M. MORANVILLE REGOURD	Rapporteur
J. RODRIGUEZ-CARVAJAL	Rapporteur
F. DUNSTETTER	
P. JAUGEY	
H. ZANNI	

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Solides Irradiés, à l'École Polytechnique, grâce à un cofinancement C.E.A. / Ciments CALCIA - Italcementi Group. Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement les personnes qui m'ont accordé leur confiance pour mener cette étude : M. Frédéric Dunstetter (C.E.A.), M. Pierre Jaugey (CALCIA) et Mme Hélène Zanni (Université Paris VI / E.S.P.C.I) directrice de ces travaux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme Micheline Moranville Regourd et M. Juan Rodriguez-Carvajal qui ont accepté le travail minutieux de rapporteurs, et M. Henri Van Damme qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie chaleureusement Frédéric Dunstetter qui a assuré pendant trois ans l'encadrement de ce travail de recherche. Je ne le remercierai jamais assez pour les innombrables conseils et les discussions fructueuses qu'il m'a accordé. Son enthousiasme et sa grande rigueur scientifique ont représenté pour moi un soutien constant et précieux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mireille Courtial : je ne saurai oublier sa gentillesse, son aide et le temps précieux qu'elle m'a consacré.

J'ai été très sensible à l'accueil si chaleureux qui m'a été réservé au Centre Technique Group (Italcementi Group). Je remercie d'abord M. Signes Frehel, responsable du Laboratoire de diffraction des rayons X, pour ses nombreux conseils, sa grande disponibilité et son soutien. Mes remerciements s'adressent aussi à M. Gasecki qui a réalisé la synthèse des échantillons nécessaires, M. Bertin qui m'a initié à la microscopie optique. Je suis aussi très reconnaissante envers M. Duchêne pour son initiation aux techniques de broyage et ses remarques pertinentes. J'ai également apprécié l'aide de Marie-Christine Lejay, Claude Le Penven et Line Lopez du Service Documentation. Les portes étaient toujours ouvertes à la discussion : je remercie en particulier L. Bonafous et X. Launay.

J’ai pu aussi bénéficier d’une collaboration avec le laboratoire P.M.C. de l’École Polytechnique. Un grand merci à Isabelle Maurin qui m’a toujours si gentiment accueillie.

J’ai été très profondément touchée par l’appui amical de tous les thésards, techniciens et stagiaires de mon laboratoire et des laboratoires voisins au sein de l’École Polytechnique. Ce n’est pas sans une certaine émotion que je rejoins à présent le groupe des anciens thésards.

Enfin je remercie de tout coeur tous mes amis et mes parents qui m’ont soutenue et entourée si chaleureusement. Je tiens à leur assurer à nouveau toute mon amitié et mon affection.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 11

CHAPITRE I 15

POLYMORPHISME DU SILICATE TRICALCIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Problématique de la thèse 20

1-1 Silicate tricalcique et ciments 20
1-2 Phases du clinker et polymorphisme : variabilité du clinker 23
1-3 Bilan 24

2 Cristallographie du silicate tricalcique C_3S 25

2-1 Les diverses phases 25
2-2 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudres 29
2-2-1 C_3S pur 29
2-2-2 Alite dans un clinker 32
2-3 Bilan 34
2-4 Modèles structuraux 35
2-4-1 Pseudo-structure de Jeffery 35
2-4-2 Structure R : description du désordre orientationnel 37
2-4-3 Structure M3 39
2-4-4 Structure T1 de Golovastikov 45
2-4-5 Matrices de transformation entre les diverses mailles 49
2-4-6 Bilan 50

3 Conclusion 52

4 Bibliographie 55

CHAPITRE II : 59

MÉTRIQUE DES MAILLES DU C_3S

1 Variabilité de l'alite dans les clinkers 64

1-1 Diffraction des rayons X sur des clinkers 64
1-2 Diffraction des rayons X sur des alites de synthèse M1 et M3 65
1-2-1 Synthèses des alites M1 et M3 66
1-2-2 Caractérisation par D.R.X. 68

2 Métrique des mailles monocliniques M1 et M3 69

2-1 Relations de surstructures dans l'espace direct 70
2-1-1 Relation entre <M> et M3 70
2-1-2 Relation entre <M> et M1 72
2-2 Surstructures et diffractogrammes 73
2-2-1 Calcul de la structure M'3 74
2-2-2 Indexation des raies de surstructure : mailles M'3 et <M> 75
2-2-3 Utilisation du Full Pattern Matching : détermination d'une maille multiple minimale 78
2-2-4 Indexation des raies de surstructure : vecteur de propagation 81
2-2-5 Indexation des raies de surstructure : mailles M'1 et <M> 82
2-3 Conclusion 82

3 Métrique de la maille triclinique T1 84

3-1 Notations 85
3-2 Introduction de nouvelles mailles 85
3-2-1 Introduction d'une nouvelle maille triclinique T'1 85
3-2-2 Introduction d'une maille triple quasi-monoclinique T'3 87
3-2-3 Introduction d'une maille quasi-monoclinique T''3 88
3-3 Description de la maille quasi-monoclinique T''3 en terme de surstructure : maille moyenne <T> 91
3-4 Nouvelle notation des mailles 92

4 Une palette de modèles 93

4-1 Que faire de ces diverses mailles ? 96
4-1-1 Variation des paramètres de maille 96
4-1-2 Positions et extinctions des raies de diffraction 96
4-1-3 <M> et <T> : deux briques de base possibles 97

5 Bilan 99

6 Bibliographie 101

CHAPITRE III : 103

ATOMES DES MAILLES DU C_3S

1 Position des atomes dans l'alite M3 108

1-1 Modèles proposés dans la littérature pour M3 108
1-1-1 Calcul de la maille moyenne $<M>_N$ 109
1-1-2 Comparaison des deux mailles moyennes 112
1-2 Compréhension du désordre : structure moyenne et surstructures 113
1-3 Environnements des silicates : pseudo-symétrie et anisotropie de la coordinence 127
1-3-1 Environnement des trois silicates 127
1-3-2 Éléments de symétrie locaux : pseudosymétrie rhomboédrique et symétrie monoclinique 128
1-3-3 Coordinence dans le plan monoclinique 134
1-4 Organisation en chaînes de silicates et chaînes de calcium 136
1-5 Dissymétrie entre les chaînes : hypothèses sur la cohésion du C_3S et sa réactivité lors de l'hydratation. 139
1-6 Introduction d'impuretés : tentative d'interprétation 141
1-7 Conséquences structurales de la structure en chaînes 142

2 Position des atomes dans T1 146

3 Modélisation de l'alite M1 147

3-1 Démarche 147
3-1-1 Deux démarches possibles 147
3-1-2 Choix de la démarche 147
3-2 Recherche d'une maille moyenne <M> monoclinique 150
3-3 Recherche d'une surstructure 3<M> monoclinique 151
3-4 Analyse des résultats 153
3-4-1 Relations de groupes et sous-groupes entre les polymorphes 153
3-4-2 Test des autres groupes d'espace monoclinique 156
3-5 Conclusion 157

4 Modélisation de la structure 158

4-1 Analyse dans le plan monoclinique 162
4-1-1 Déformation des triplets 162
4-1-2 Désordre orientationnel et triplets 163
4-2 Analyse tridimensionnelle 166
4-2-1 Distances SiO_4-SiO_4 167
4-2-2 Symétrie ternaire et analyse bidimensionnelle : une vision rhomboédrique de la structure 168
4-2-3 Une vision monoclinique de la structure : zigzags et « spaghettis » 170
4-2-4 Retour aux distances : espacement entre chaînes de silicates parallèles 173
4-2-5 Enchevêtrement des zigzags : retour à une vision hexagonale de la structure 176
4-3 Désordre orientationnel 177
4-3-1 Description du désordre orientationnel en relation avec les triplets 177
4-3-2 Corrélations orientationnelles 180
4-3-3 Deux types de désordre : désordre corrélé et désordre frustré 182
4-4 Cohésion et désordre orientationnel 183
4-5 Conclusion 185

5 Motif structural et choix des mailles 192

6 Conclusion 195

7 Bibliographie 196

CHAPITRE IV : 197

APPLICATION ET VALIDATION DES MODÈLES

1 Bilan des différents modèles 202

1-1 Bilan des modèles pour le polymorphe T1 203
1-2 Bilan des modèles pour le polymorphe M3 204
1-3 Bilan des modèles pour le polymorphe M1 206
1-4 Conclusion 207

2 Notations utilisées pour nos ajustements 209

3 Ajustements d'un diffractogramme de C_3S T1 211

4 Ajustements de diffractogrammes d'alites de synthèse 214

4-1 Alite M3 215
4-1-1 Modèles de mailles moyennes 215
4-1-2 Surstructure 215
4-2 Alite M1 218
4-2-1 Vers la modélisation de M1 218
4-2-2 Nos modèles pour la maille M1 218
4-3 Alite M2 221
4-4 Conclusion 225

5 Ajustements de diffractogrammes de clinkers industriels 228

5-1 Diffractogrammes des deux clinkers 228
5-2 Ajustements du diffractogramme du clinker A (alite M3) 229
5-3 Ajustements du diffractogramme du clinker B (alite M1) 229
5-4 Discussion sur les résultats d'analyse quantitative 232
5-5 Conclusion 233

6 Conclusion 234

7 Bibliographie 237

CONCLUSION ET PERPECTIVES 239

ANNEXES 245
ANNEXE 1 249
ANNEXE 2 289
ANNEXE 3 297
ANNEXE 4 305
ANNEXE 5 321

INTRODUCTION

Contexte général de la thèse : ciment et recherche fondamentale

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau qui possède la propriété de se durcir en présence d'eau. On distingue le ciment anhydre (poudre) du ciment hydraté (pâte).

Le ciment est souvent confondu avec le béton dont il est la matière première active : l'hydratation du ciment anhydre produit pour l'essentiel des composés mal cristallisés, constituant un gel à l'origine de l'effet de « colle » du ciment qui permet ainsi d'assurer la bonne cohésion entre les granulats (sable et gravillons) du béton. Jusqu'à présent, l'immense majorité des recherches a porté sur les phases hydratées du ciment pour apporter des réponses aux problèmes posés par les industriels du béton. Pour être jugé performant, un béton de construction doit posséder une facilité de mise en oeuvre, une bonne résistance mécanique et une bonne durée dans le temps. Les thèmes de recherche fondamentale se sont essentiellement articulés autour de l'ouvrabilité et de la durabilité des bétons, privilégiant ainsi des études sur les structures complexes des phases hydratées du ciment (études de RMN, d'EXAFS...), de cinétique d'hydratation et de mécanismes de prise du ciment. Devant l'essor des ouvrages d'art, l'ouvrabilité demeure un sujet en pleine vogue.

De son côté, le cimentier doit comprendre le lien entre les propriétés finales du ciment et les sources (matières premières extraites de la carrière) et les moyens (usines) dont il dispose. C'est dans cette problématique que s'inscrit en particulier la nécessité de contrôler la **minéralogie** des composés de carrière et de ceux produits par les usines. Le ciment anhydre (Portland) est composé d'une roche artificielle, le **clinker**, obtenue par cuisson dans les fours à ciment d'un mélange de minéraux extraits de la carrière. La variabilité des carrières et des paramètres de cuisson sont autant de paramètres qui introduisent des différences dans le clinker produit, qui seront répercutées sur le produit final. Il est donc nécessaire de savoir identifier cette **variabilité** pour la corriger dans l'optique d'un produit de qualité stable et c'est dans ce contexte que se situe le sujet de cette thèse.

Problématique de la thèse

Dans cette étude, on s'intéresse au clinker de **ciment Portland**, composé de silicates de calcium, d'aluminates de calcium et d'aluminates de fer et de calcium, et de façon plus spécifique à la phase majoritaire, l'alite, solution solide de **silicate tricalcique** (Ca_3SiO_5). Cette phase est en grande partie responsable de la **variabilité** observée dans les clinkers. En effet, le silicate tricalcique possède un **polymorphisme** complexe qui a été étudié dans le cas des composés purs dans les années 1950-1970. Mais dans le composé réel, la présence d'**éléments mineurs** et le **processus de trempe** à la sortie du four stabilisent telle ou telle phase existant à haute température, si bien que la phase observée n'est pas la phase thermodynamiquement stable. On observe des phénomènes analogues pour les autres phases minoritaires du clinker mais celles-ci sont mieux connues.

L'étude d'un composé réel nécessite de déterminer à la fois les phases en présence et leur proportion. Les rayons X sont très utilisés dans ce contexte. Actuellement, la fluorescence X permet de déterminer en usine (contrôle « on line ») les proportions relatives des cations métalliques (Si^{4+}, Ca^{2+}, Al^{3+},...) et de simples règles de trois permettent de remonter aux compositions des diverses formules chimiques des différents silicates et aluminates. Mais cette méthode ne donne aucune information sur la structure cristalline du ou des polymorphes présents. Or il est possible que la nature du **polymorphe** ait une influence sur la **réactivité** chimique du ciment. Il s'agit de déterminer, maintenant par la **diffraction des rayons X**, **la nature et la proportion du ou des polymorphes présents dans le clinker**. La disposition relativement récente d'une part d'ordinateurs peu coûteux et suffisamment puissants et d'autre part de programme efficaces et bien documentés a permis l'utilisation de la diffraction des rayons X comme outil d'analyse dans les mélanges de phases. La méthode la plus utilisée, la **méthode de Rietveld**, connaît un engouement certain depuis quelques années. Mais cette méthode requiert une bonne connaissance de la **cristallographie** des phases analysées (modèles structuraux précis) et un temps important de mise en oeuvre, pour l'instant réservé au laboratoire. Par ailleurs, la nécessité d'utiliser des **échantillons polycristallins** se traduit par une **perte d'information** et la nécessité d'utiliser des **modèles** dont le nombre de paramètres ajustables soit raisonnable. En outre, le nombre de composés qu'on peut

raisonnablement séparer dans un mélange dépend fortement de la **qualité des modèles** dont on dispose. Or les composés observés dans le ciment sont pour la plupart de basse symétrie, monocliniques ou tricliniques, avec de grandes mailles. Le composé majoritaire du ciment Portland se présente le plus souvent sous deux phases monocliniques. L'une est connue par une étude sur monocristal datant des années 1980 et conduisant à un modèle très compliqué (228 atomes dans le motif et des « splitting » pour décrire le désordre) [Nishi, Takeuchi et al. 1985] ; l'autre n'est connue que par une liste de quelques dizaines de raies sur une échelle d'intensité à sept niveaux (entre « très très faible » et « très très fort »). Ni l'une ni l'autre de ces descriptions, pour des raisons opposées (trop ou au contraire trop peu d'informations), ne sont adaptées aux études quantitatives nécessaires.

C'est pourquoi, nous nous sommes limités à l'étude du **silicate tricalcique**, composé le plus mal connu en travaillant sur des composés de synthèse ayant des compositions en impuretés bien définies, en nous attachant à déterminer des modèles permettant de prendre en compte valablement ces phases dans une étude quantitative basée sur la méthode de Rietveld.
Par ailleurs, l'étude bibliographique décrit le polymorphisme du silicate tricalcique en montrant pour l'essentiel une **liste de phases sans relation claire**. A l'exception d'**une étude systématique** effectuée sur poudres s'intéressant de manière globale à tous les polymorphes purs, les autres études sur monocristaux ont conduit à la détermination **au coup par coup** des structures complexes comme celle mentionnée plus haut.

Nous avons pour cette raison repris en détail les résultats connus sur monocristaux. En introduisant des mailles définies de manière différente jointes à des modèles plus simples (en éliminant des détails que la diffraction sur poudres ne permet pas de distinguer), nous avons pu montrer les relations entre ces différentes phases. Nous avons aussi déterminé un modèle pour la phase qui n'en avait pas.
De même, la bibliographie discute de façon approfondie mais sélective de l'orientation des trois tétraèdres (SiO_4) présents dans la formule chimique élémentaire, donnant ainsi l'impression que ces seuls silicates sont responsables du polymorphisme observé. Seul Jeffery a discuté des calcium. Cependant, les calcium ont une importance très grande vis à vis des propriétés chimiques **puisqu'ils sont**

les premiers à passer en solution lors de l'hydratation. Nous nous sommes donc attachés à traiter ces atomes de manière plus approfondie, mettant en évidence des éléments structuraux plus globaux et des directions cristallographiques spécifiques favorisées par telle ou telle phase.

Un premier chapitre purement bibliographique dresse un bilan des études structurales concernant les composés du clinker, en insistant particulièrement sur le silicate tricalcique. Les deuxième et troisième chapitre sont consacrés à l'étude cristallographique de divers polymorphes du silicate tricalcique (noté C_3S) incluant successivement une étude de la métrique des mailles (chapitre II) et une étude des positions atomiques (chapitre III). Sur le plan fondamental, ces chapitres font apparaître le lien entre les divers polymorphes et apportent un nouvel éclairage sur la structure du C_3S. D'un point de vue plus industriel, ils répondent à l'objectif visant à progresser dans l'identification du polymorphe présent dans le clinker. L'obtention d'une nouvelle maille moyenne constitue une avancée pour l'objectif de quantification. Le dernier chapitre met en oeuvre les divers modèles proposés sur des échantillons de synthèse et des clinkers industriels représentatifs.

CHAPITRE I :

POLYMORPHISME DU SILICATE TRICALCIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : 15

POLYMORPHISME DU SILICATE TRICALCIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Problématique de la thèse 20

1-1 Silicate tricalcique et ciments 20
1-2 Phases du clinker et polymorphisme : variabilité du clinker 23
1-3 Bilan 24

2 Cristallographie du silicate tricalcique C_3S 25

2-1 Les diverses phases 25
2-2 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudres 29
2-2-1 C_3S pur 29
2-2-2 Alite dans un clinker 32
2-3 Bilan 34
2-4 Modèles structuraux 35
2-4-1 Pseudo-structure de Jeffery 35
2-4-2 Structure R : description du désordre orientationnel 37
2-4-3 Structure M3 39
2-4-4 Structure T1 de Golovastikov 45
2-4-5 Matrices de transformation entre les diverses mailles 49
2-4-6 Bilan 50

3 Conclusion 52

4 Bibliographie 55

Dans la première partie de ce chapitre, nous introduisons le contexte général de cette thèse, l'étude de la variabilité des phases du clinker (roche composant le ciment anhydre Portland). Après une brève description de ces phases, nous montrons qu'elles présentent toutes un polymorphisme plus ou moins connu, fonction de différents facteurs intervenant à divers stades de la production. Notre étude vise à améliorer la connaissance cristallographique de la phase majoritaire du clinker, l'alite, solution solide de silicate tricalcique.

Pour ce composé, la lecture de la bibliographie est particulièrement difficile à cause des différentes conventions de terminologie ou de cristallographie choisies par les auteurs. Nous relevons certaines ambiguïtés de la littérature, puis nous montrons les données dont on dispose à l'heure actuelle pour identifier les différentes formes de ce composé par diffraction des rayons X, et le type de représentation structurale qui a été proposée jusqu'à maintenant.

1 Problématique de la thèse

Cette présentation a pour but de situer cette thèse dans le contexte général de l'industrie cimentière. Nous replaçons les composés de notre étude, le clinker et en particulier le silicate tricalcique, parmi tous les composés du ciment, puis nous introduisons le concept de variabilité des clinkers.

1-1 Silicate tricalcique et ciments

Il existe une très grande variété de ciments pour lesquels il faut distinguer les ciments **anhydres** des ciments **hydratés** : les plus couramment discutés et utilisés sont les ciments **Portland**. Les problèmes et les composés en présence sont multiples.

Les notations utilisées ci-après sont celles de la chimie des oxydes :

C = CaO,

S = SiO_2,

A = Al_2O_3,

F = Fe_2O_3,

H = H_2O.

Dans cette thèse, nous nous intéressons au cas du ciment **Portland anhydre** constitué principalement d'une roche artificielle, le **clinker**, à laquelle on ajoute 5 % de gypse et divers additifs destinés à régulariser la prise. Le clinker est obtenu à haute température à partir d'un mélange de calcaire et de phase argileuse : celle-ci, contenant l'oxyde de fer et l'alumine, va jouer le rôle de fondant. Le clinker est formé essentiellement de deux phases de **silicates** et de deux phases d'**aluminates de calcium**. Les silicates se composent d'**alite** (**silicate tricalcique** impur, environ 60 %), et de bélite (silicate bicalcique impur, environ 15 %). Les silicates tricalcique et dicalcique sont respectivement désignés C_3S et C_2S (C_3S = Ca_3SiO_5 et C_2S = Ca_2SiO_4). Les aluminates sont composés d'aluminate tricalcique (C_3A) et d'alumino-ferrites (C_4AF), avec C_3A = $Ca_3Al_2O_6$ et C_4AF = $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$. Le clinker se présente sous la forme de granules d'un gris foncé.

L'examen d'une section polie d'un nodule de clinker au microscope optique, sous un grossissement compris entre 50 et 100, montre des cristaux de quelques micromètres d'alite et de bélite, enrobés dans une matrice d'aluminate tricalcique C_3A et d'aluminoferrite tétracalcique C_4AF distinguables après une attaque chimique sélective. La microscopie optique nous renseigne sur l'histoire de la fabrication du clinker, en donnant des informations sur la qualité du cru, sur les processus de cuisson et de refroidissement. La Figure I-1 montre les formes normales de l'alite et de la bélite dans le cas d'une bonne cuisson du clinker : l'alite se présente sous forme pseudo-hexagonale, la bélite sous forme de cristaux arrondis bistriés, dans une phase interstitielle constituée de C_3A et C_4AF.

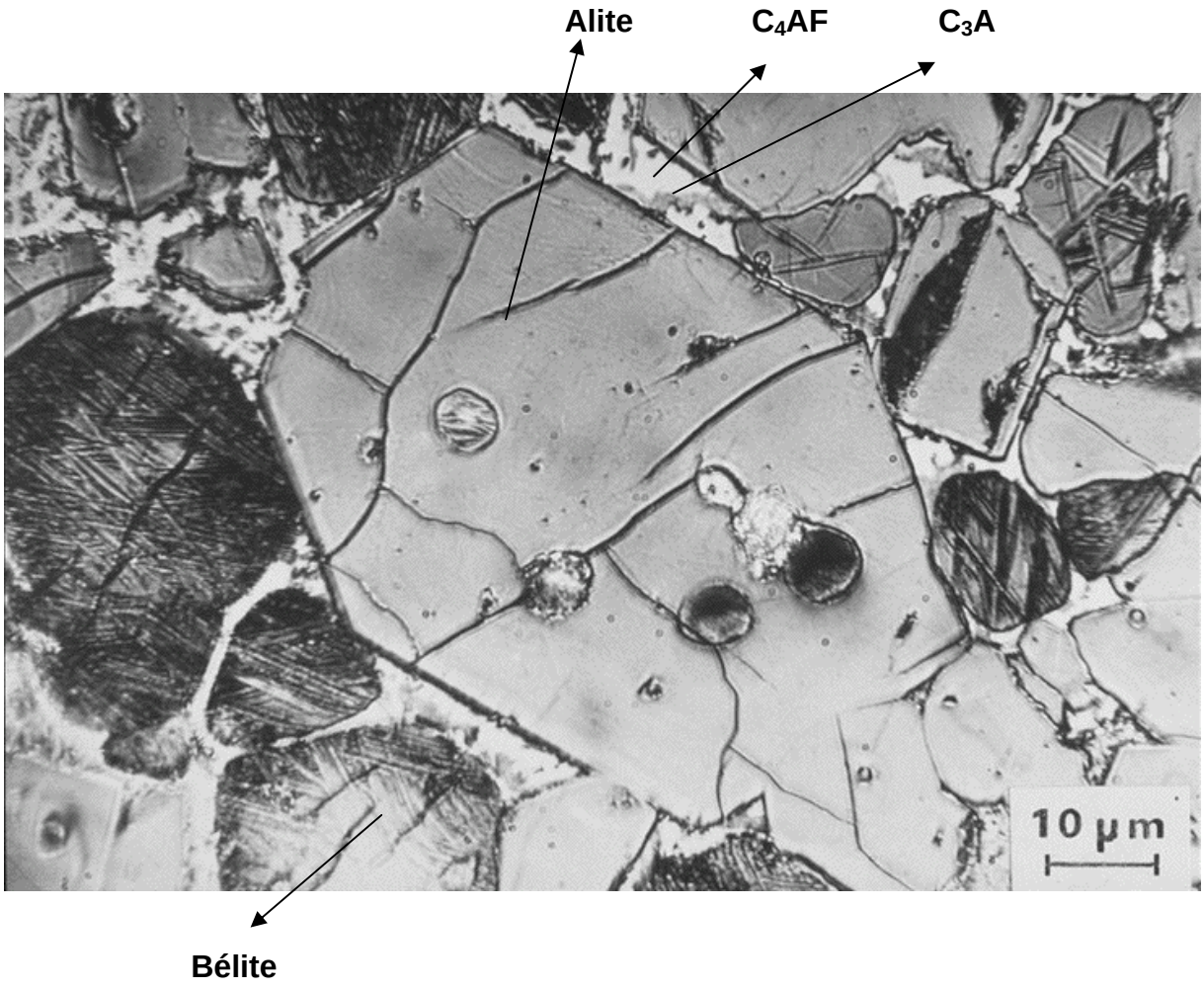


Figure I-1 : Vue d'un clinker au microscope optique (J.C Bertin, C.T.G.)

La Figure I-2 récapitule les composés intervenant dans le ciment Portland.

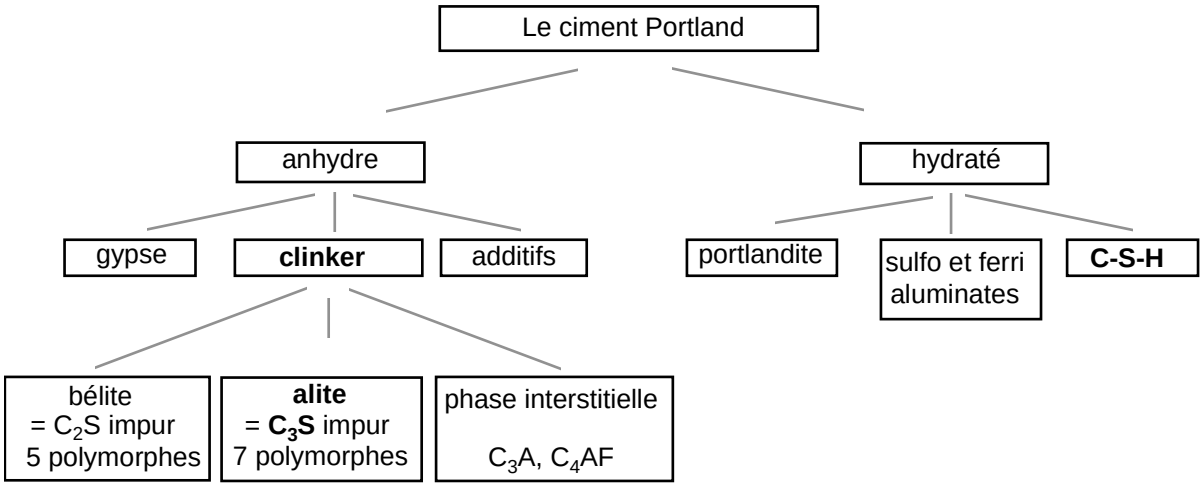


Figure I-2 : Le ciment Portland et les divers constituants qui le composent

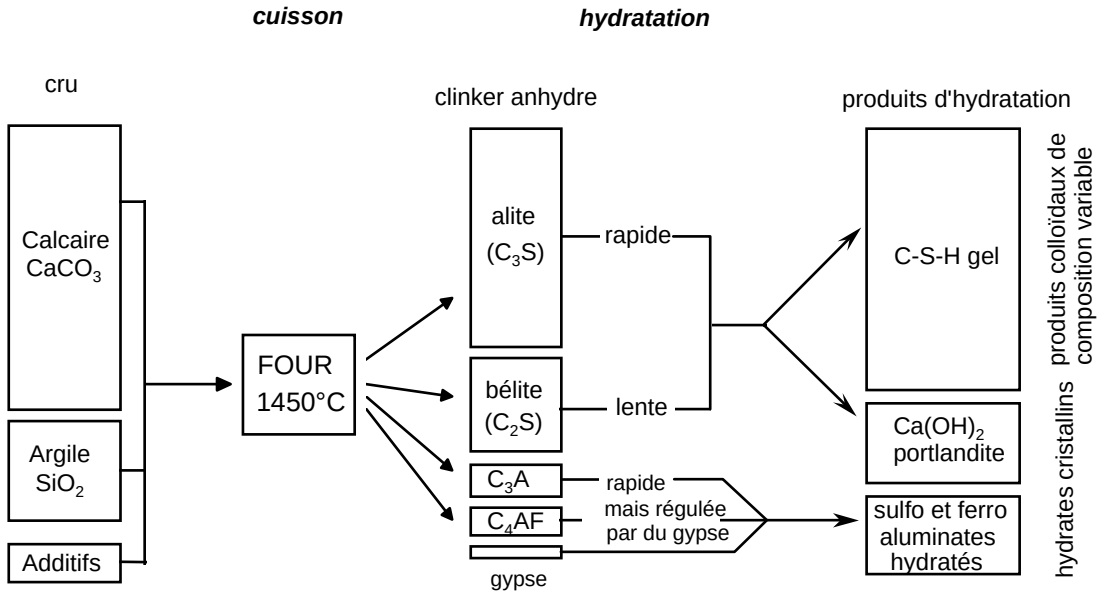


Figure I-3 : Le ciment Portland, du cru au ciment hydraté
L'alite est le composé majoritaire du clinker

1-2 Phases du clinker et polymorphisme : variabilité du clinker

Le clinker est produit à partir d'un mélange (le cru) à base de calcaire (80 % environ) et de phase argileuse (20 % environ) progressivement porté dans un four à une température de 1450 °C. La composition des matières premières, les conditions de traitement thermique du four, et le refroidissement sont autant de paramètres qui influent sur la nature des phases du clinker. Notre étude s'inscrit dans la problématique générale du contrôle de cette **variabilité** qui va se répercuter dans le mécanisme d'hydratation.

La Figure I-3 schématise les différentes étapes, les différents composés et leurs proportions intervenant dans la fabrication du ciment Portland. En présence d'eau, les composés du clinker donnent progressivement les **produits d'hydratation** suivants : des produits mal cristallisés, nommés C-S-H, à l'origine de la cohésion du ciment, des hydrates cristallins (la portlandite $Ca(OH)_2$ et des sulfo et ferro-aluminates hydratés).

L'alite et la bélite sont des solutions solides de silicate tri- et dicalciques (C_3S et C_2S). Ces derniers cristallisent respectivement sous différentes formes, fonction de la température et des impuretés qu'ils contiennent. Il existe sept polymorphes pour le C_3S. Dans le clinker, les impuretés présentes et le processus de trempe permettent de stabiliser certaines de ces phases, de symétrie monoclinique ou plus rarement triclinique. Un meilleur contrôle de la variabilité du clinker nécessite essentiellement une amélioration de la **description du polymorphisme du C_3S encore mal connu** ; les autres phases ont des structures plus stables d'un clinker à l'autre et bien décrites. Le C_2S présente cinq polymorphes mais se trouve quasiment toujours sous la même forme dans le clinker. Le C_3A ne possède pas de polymorphisme lorsqu'il est pur. Des substitutions d'alcalins tels que Na et K sur les sites de calcium produisent des changements du symétrie du réseau cristallin de C_3A pur. On distingue des phases de symétrie cubique ou orthorhombique dans les clinkers. La phase alumino-ferrite est une solution solide de formule $Ca_2(Al_xFe_{1-x})O_5$ où x varie entre 0 et 0.7. Toutes les solutions solides sont orthorhombiques.

1-3 Bilan

■ Le clinker Portland est composé essentiellement d'alite (C_3S impur, 60 %), de bélite (C_2S impur, 15 %), et d'une phase interstitielle englobant des aluminates de calcium (C_3A et C_4AF, 20 %).

■ D'une usine à une autre, on constate une certaine variabilité du clinker qui se manifeste au niveau minéralogique par le polymorphisme de certaines phases qui cristallisent sous différentes formes en fonction des impuretés présentes.

■ Le contrôle de cette variabilité exige une bonne connaissance cristallographique de ces phases, ce qui est le cas pour la bélite et les aluminates. Dans un clinker, le C_2S se présente essentiellement sous forme β, le C_3A sous formes cubique et orthorhombique, le C_4AF exclusivement sous formes orthorhombiques. Pour toutes ces formes, on dispose de modèles structuraux déterminés grâce à des études sur monocristaux et directement utilisables dans des ajustements de diagrammes de poudres. Les modèles et les diffractogrammes de ces structures sont discutés à l'annexe 5.

■ Notre étude vise à améliorer la description de l'alite, phase majoritaire du clinker pour laquelle le polymorphisme est le plus complexe et encore très mal connu.

2 Cristallographie du silicate tricalcique C_3S

Le terme de **C_3S** est réservé au silicate tricalcique **pur**, celui d'**alite** au silicate tricalcique **impur**. Cependant, cette distinction n'est pas toujours respectée dans la littérature : beaucoup d'auteurs utilisent la notation abrégée C_3S, même pour l'alite.

Après avoir décrit les différentes phases observées pour le silicate tricalcique, nous décrirons d'abord les éléments dont on dispose pour **identifier** puis ceux dont on dispose pour **quantifier** ces phases par diffraction des rayons X.

2-1 Les diverses phases

La mise en évidence des différents polymorphes a été difficile car les différentes phases ne se distinguent que par de très légères variations structurales et montrent des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) **très semblables** ; de même, les enthalpies de transformations sont très faibles (moins de 1 $cal.g^{-1}$) voire nulles. Les phases ont été mises en évidence en conjuguant analyse thermique différentielle (ATD), DRX en fonction de la température, et observations en **microscopie optique** (maclage, propriétés optiques comme l'orientation optique et la biréfringence) sur C_3S et alites (Tableau I-1).

Il résulte de tous ces travaux que le silicate tricalcique possède **sept phases polymorphiques** : trois **tricliniques**, trois **monocliniques**, et une **rhomboédrique**.
Comme on peut le constater dans le Tableau I-1, les auteurs ont adopté en leur temps des notations différentes pour désigner les polymorphes, ce qui induit des difficultés de compréhension : par exemple, la forme appelée MIIb par M. Regourd est la forme M3 de Maki et Nishi. Le Tableau I-2 fait le point sur ces équivalences. Nous choisissons d'adopter les notations T1, T2, T3, M1, M2, M3 et R.
Le polymorphisme du C_3S en fonction de la température se schématise alors de la manière suivante :

T1 $\xleftrightarrow{620°}$ **T2** $\xleftrightarrow{920°}$ **T3** $\xleftrightarrow{980°}$ **M1** $\xleftrightarrow{990°}$ **M2** $\xleftrightarrow{1070°}$ **M3** $\xleftrightarrow{1080°}$ **R**

On ne peut stabiliser par trempe aucune des formes haute température pures [Regourd 1982].

Les principaux résultats obtenus par diffraction des rayons X sur le C_3S et les alites (paramètres de maille, groupe d'espace, nombre de groupements de formule Z par maille) sont récapitulés dans le Tableau I-3. La maille de symétrie rhomboédrique (de volume V_R) est toujours décrite dans la littérature avec les paramètres cristallins de la maille multiple hexagonale de volume triple (les relations entre les paramètres rhomboédriques, hexagonaux et orthohexagonaux sont rappelées dans l'annexe 1, B-1). La maille pseudo-orthohexagonale (OH) de volume double de la maille pseudo-hexagonale (H) est utilisée dans les études du diagramme de phase en fonction de la température (Regourd et al.)

C_3S en fonction de la température				**Alites**
T° C	**DRX**	**ATD**		**Microscopie**
		signal observé	(cal.g^{-1})	
1070	**R**	**MIIb → R** : aucun	—	**R** M3 → R : maclage et propriétés optiques ≠
1060	**MIIb**	**MIIa → MIIb** : aucun	—	**M3** (M1,M2) → M3 : maclage et propriétés optiques ≠
990	**MIIa**	**MIa → MIIa** : faible signal réversible	0.05	**M1**, **M2** : aucune ≠ T3 → M1 : maclage et propriétés optiques ≠
980	**MIa**	**TIII → MIa** : signal intense, bref ; réversible, faible hystérèse (10° C)	0.5	**T2**, **T3** : aucune ≠ T1 → (T2, T3) : propriétés optiques ≠
920	**TIII**	**TII → TIII** : signal intense, bref ; réversible, sans hystérèse	1	
620	**TII**	**TI → TII** : signal large ; réversible ; forte hystérèse (20-40°C) au refroidissement	0.6	
20	**TI**	aucun	—	**T1**

T = Triclinique, **M** = Monoclinique, **R** = Rhomboédrique

Tableau I-1: Mise en évidence des sept polymorphes du silicate tricalcique :
- effet de la température :
DRX [Regourd 1979], et ATD [Guinier et Regourd 1969]
- effet des impuretés :
microscopie sur des alites [Maki et Chromy 1978a]

T1	T2	T3	M1	M2	M3	R
triclinique Jeffery 52, 54 Il'inets 89			**monoclinique, pseudo-orthorhombique** Yamaguchi 60		**monoclinique** Jeffery 52, 54	**rhomboédrique** Jeffery 52, 54 Nishi 84
TI Bigaré 67 Eysel 70 Golovastikov 75 Guinier 69 Il'inets 92 Regourd 67, 70, 74, 79a, 82 Sinclair 84	**TII** Bigaré 67 Eysel 70 Guinier 69 Il'inets 92 Regourd 67, 70, 74, 79a, 82 Sinclair 84	**TIII** Bigaré 67 Eysel 70 Guinier 69 Il'inets 92 Regourd 67, 70, 74, 79a ,82 Sinclair 84	**MI** Bigaré 67 Guinier 69 Regourd 67, 70, 74 Sinclair 84	**MII** Bigaré 67 Guinier 69 Regourd 67,70,74 Sinclair 84	**MIII** Guinier 69 Il'inets 92 Sinclair 84	**R = R (a, c)** Bigaré 67 Eysel 70 Guinier 69 Maki 78, 86 Nishi 85 Regourd 67, 70, 74, 92 Taylor 90
			MIa Eysel 70 Regourd 79a, 82	**MIIa** Eysel 70 Regourd 79a, 82	**MIIb** Regourd 79a, 82	**R = R (2a, c)** Il'inets 92
					MIb Eysel 70	
T1 Maki 78a Regourd 92 Taylor 90	**T2** Maki 78a Taylor 90	**T3** Maki 78a Taylor 90	**M1** Maki 78, 82a, 82b, 86 Taylor 90	**M2** Maki 78 Regourd 92 Taylor 90	**M3** Maki 78, 82a, 82b, 86 Regourd 92 Taylor 90	
T Nishi 85						

Tableau I-2 : Notations équivalentes utilisées pour les différentes formes de C_3S et alites

On choisit les notations T1, T2, T3, M1, M2, M3 et R pour désigner les différents polymorphes : pour chaque phase, sont reportées les notations utlisées par les différents auteurs. Par exemple M3 est désigné MIII, MIIb, MIb selon les auteurs.

Ex : « Jeffery 52 » signifie que Jeffery dans son article de 1952 désigne par forme « triclinique » le polymorphe T1

forme, M = monocristal, P = poudre		référence	groupe		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α °	β °	γ °	V (Å^3)	V/V$_R$	Z	(a/b)$_{OH}$
R, pseudo-structure	M	[Jeffery 1952]	R3m	H	7	7	25	90	90	120	1061	2.94	9	
				OH	12.124	7	25	90	90	90	2122	5.88		1.732
C_3S à 1100°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	R3m	H	7.15	7.15	25.560	90	90	120	1132	3.14	9	
		[Guinier et Regourd 1969]		OH	12.384	7.15	25.560	90	90	90	2263	6.27		1.732
$Ca_{2.98}Si_{0.98}Al_{0.04}O_5$,1200°C	M	[Nishi et Takeuchi 1984]	R3m	H	7.135	7.135	25.586	90	90	120	1128	3.13	9	
				OH	12.358	7.135	25.586	90	90	90	2256	6.25		1.732
R stabilisé Sr		[Il'inets et Malinovskii 1985]	R3m	H	7.0567	7.0567	24.974	90	90	120	1078	2.99	9	
				OH	12.222	7.0567	24.974	90	90	90	2256	6.25		1.732
M3, C_3S+MgO, Al_2O_3	M	[Jeffery 1952]	Cm		33.08	7.07	18.56	90	94.17	90	4330	12.01	36	
				OH	12.245	7.07	25.004	90	90.01	90	2165	6		1.732
C_3S+0.5%ZnO, 1020-90°C	P	[Regourd 1979]		OH	12.372	7.123	25.440	90	90	90	2242	6.21	**?**	1.737
$Ca_{2.89}SiMg_{0.11}O_5$	M	[Nishi, Takeuchi et al. 1985]	Cm		33.083	7.027	18.499	90	94.12	90	4289	11.89	36	
				OH	12.242	7.027	24.932	90	90.14	90	2145	5.95		1.742
Alite d'un clinker	M	[Mumme 1995]	Cm		12.235	7.073	9.298	90	116.31	90	721	2	6	
				OH	12.235	7.073	25.005	90	89.71	90	2164	6	6	1.730
M2, C_3S à 1000°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	**?**	OH	12.342	7.143	25.434	90	90	90	2242	6.22	**?**	1.728
C_3S+0.5%ZnO, 990°C		[Regourd 1979]	**?**	OH	12.333	7.137	25.442	90	90	90	2239	6.21	**?**	1.728
M1, C_3S à 980°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	**?**	OH	12.332	7.142	25.420	90	89.85	90	2239	6.21	**?**	1.727
M3 ?		[Taylor 1964]	**?**	OH	12.246	7.045	24.985	90	90.07	90	2155	5.98	**?**	1.738
T3, C_3S à 940°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	**?**	OH	24.633	14.290	25.412	90.06	89.86	89.91	8945	24.80	**?**	1.724
T2, C_3S à 680°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	**?**	OH	24.528	14.270	25.298	89.98	89.75	89.82	8854	24.55	**?**	1.719
T1, C_3S à 20°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	**?**	OH	24.398	14.212	25.103	89.91	89.69	89.69	8704	24.14	**?**	1.717
		[Golovastikov, Matveeva et al. 1975]	P-1		11.67	14.24	13.72	105.5	94.33	90	2190	6.08	18	
				OH	12.32	7.05	25.21	89.95	90.41	89.66	2190			1.75

Tableau I-3 : Principales résolutions structurales

V_R est le volume de la maille rhomboédrique de Mumme correspondant à la détermination la plus récente, avec $V_R = V_{Mumme}/2 = 360.6$ Å^3
Les paramètres des mailles rhomboédriques sont donnés en description hexagonale (H) et orthohexagonale (OH).
Les paramètres des mailles T1, T2, T3, M1, M2, et M3 ([Bigare 1967 et Regourd 1979]) sont donnés en notation pseudo-orthohexagonale (annexe 1, B-1).
Remarque : pour les deux mailles M1, on peut remplacer β par 180°-β sans changer les paramètres de maille a, b, c, tout en décrivant la même maille en appliquant les 4 matrices de transformation -x,-y,z x,y,-z x,-y,-z -x,y,z. C'est pourquoi les deux jeux de paramètres donnés par Taylor et Bigaré et al. décrivent bien un même type de composé.

2-2 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudres

Effectuons d'abord le bilan des travaux dont on dispose pour identifier la forme polymorphique présente à partir d'un diffractogramme de C_3S pur ou de clinker.

2-2-1 C_3S pur

Les premiers travaux de diffraction des rayons X en fonction de la **température** sur le silicate tricalcique [Bigare, Guinier et al. 1967, Guinier et Regourd 1969] ont montré que certains pics caractéristiques permettent de différencier les polymorphes. La distinction entre les formes tricliniques, monocliniques et rhomboédrique se fait dans deux domaines angulaires (voir Tableau I-4) où les **triplets** de raies des phases tricliniques se transforment en **doublets** de raies dans les phases monocliniques, en **singulet** dans la phase rhomboédrique (Figure I-4).

	1^{er} domaine	$2^{ème}$ domaine
λ_{Cu} = 1.54 Å	2θ = 31 - 33 °	2θ = 51 - 52 °
λ_{Co} = 1.78 Å	2θ = 36 - 38.3 °	2θ = 59.7 - 61 °
d	2.71 - 2.88 Å	1.75 - 1.78 Å

Tableau I-4 : Domaines angulaires caractéristiques d'un diffractogramme de C_3S

Par exemple, dans l'intervalle $2\theta_{Cu}$ = 31 - 33°, le triplet de raies (444, $4\bar{4}4$, $\bar{8}04$) observé dans les phases T1, T2, T3 devient un doublet (224, $\bar{4}04$) dans les phases M1, M2, M3, puis un singulet $\bar{2}04$ dans la phase R. Les formes monocliniques M2 et M3 se distinguent par des doublets (224, $\bar{4}04$) **inversés** [Regourd 1979], repérés par une flèche sur la Figure I-4.

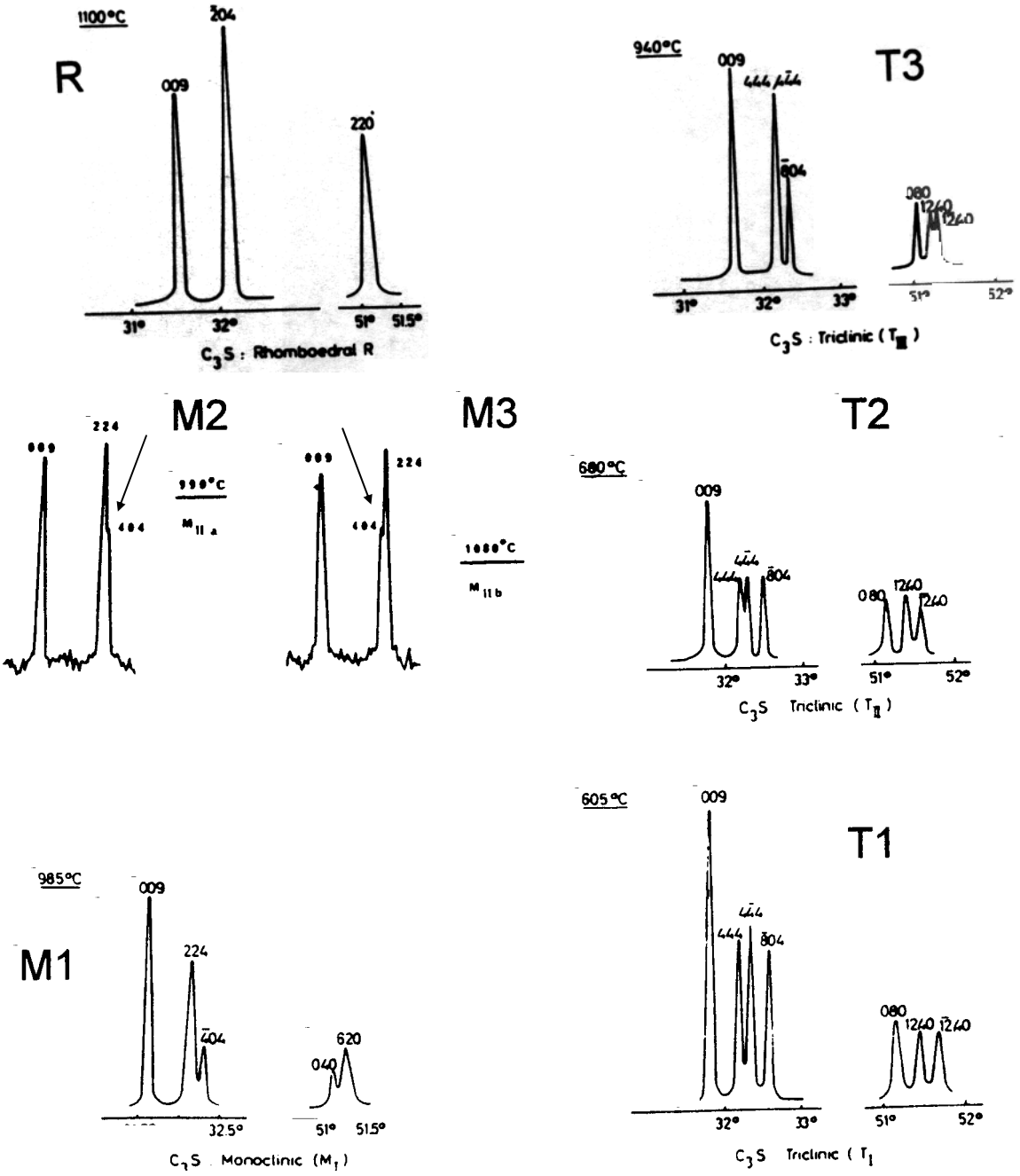


Figure I-4 : DRX sur C_3S et alites

Évolution des raies hexagonales 009 204 220 dans les différents polymorphes du C_3S (radiation CuKα).
Les pics de T1, T2, T3, M1 et R sont extraits de l'article de Guinier et Regourd 1969 (C_3S pur), ceux de M2 et M3 de Regourd 1979 (C_3S + 0.5% ZnO).
Les diffractogrammes monocliniques et tricliniques sont indéxés sur une maille triclinique pseudo-orthohexagonale et le diffractogramme rhomboédrique sur une maille hexagonale.
Il faut changer les indexations des diffractogrammes M2 et M3 pour avoir soit 224, 40-4, soit 22-4, 404. On retrouve alors bien un choix compatible avecelui effectué pour M1.

Les variations de ces polymorphes peuvent se décrire en terme de distorsions par rapport aux mailles hexagonale H (a_H, b_H, c_H) ou orthohexagonale OH (a_{OH}, b_{OH}, c_{OH}) associées à la maille rhomboédrique (annexe 1, B-1). Dans les formes monocliniques M2 et M1, seul le plan hexagonal est déformé ($a_H \neq b_H$). Par contre, l'axe $\vec{c}$, normal à la base, s'incline dans les formes tricliniques T3, T2, et T1, la déviation étant de l'ordre de quelques minutes d'arc seulement. La Figure I-5 montre la déformation du plan hexagonal, avec les axes (pseudo) - hexagonaux et (pseudo) - orthohexagonaux.

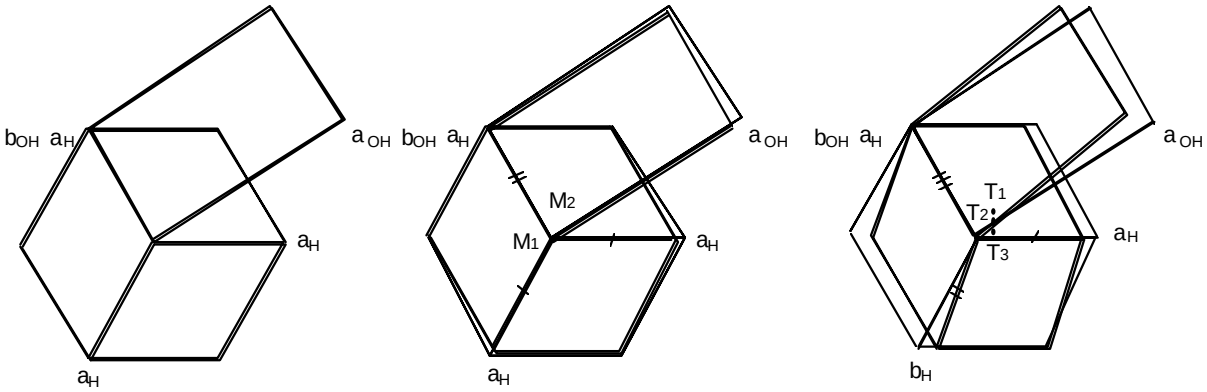


Figure I-5 : Déformation du plan basal hexagonal [Regourd 1970]

H = (pseudo) - hexagonal
OH = (pseudo) - orthohexagonal

La différence entre les deux formes monocliniques M2 et M3, dont les mailles sont de vraies mailles orthorhombiques (β_{OH} = 90°), se traduit par une inversion du rapport a_{OH} / b_{OH} légèrement inférieur à $\sqrt{3}$ dans M2 et légèrement supérieur à $\sqrt{3}$ dans M3 [Regourd 1979]. Ces mailles orthorhombiques sont les mailles doubles d'une maille monoclinique pseudo-hexagonale ($a_H = b_H$, $\alpha_H = \beta_H$ =90°, $\gamma_H \approx 120°$).

M3 et M2 font place à une maille monoclinique pseudo-orthorhombique ($\beta_{OH} \neq 90°$) dans la maille M1, faisant donc intervenir une autre déformation de la maille pseudo-hexagonale : c'est maintenant l'axe $\vec{c}$ qui cesse d'être normal au plan hexagonal. La déformation a maintenant lieu dans le plan monoclinique au lieu du plan hexagonal.

2-2-2 Alite dans un clinker

Dans un clinker, le silicate tricalcique se trouve sous forme impure : lors de la fabrication, des ions étrangers comme par exemple Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} s'introduisent dans le réseau cristallin. Ces impuretés se placent soit en substitution soit en insertion dans le réseau cristallin du silicate tricalcique [Regourd 1982].

Dans un clinker, la forme présente à température ambiante n'est pas T1, mais M1 ou M3 ou un mélange des deux (plus rarement T2). La variété observée dépend de la composition de l'alite et de la cinétique de refroidissement. Dans les clinkers industriels, les alites sont pratiquement toutes **monocliniques** (on n'observe que rarement les formes rhomboédrique ou triclinique). Maki a étudié, sur de nombreux clinkers, l'influence de la teneur en MgO et SO_3[1] dans le clinker sur la forme de l'alite [Maki et Goto 1982b] (Figure I-6). En résumé,

- une forte teneur en **MgO** favorise l'étape de **germination** de la précipitation de l'alite, et ainsi la formation de petits cristaux facettés de forme **M3**.
- une forte teneur en **SO_3** (>1 %) favorise l'étape de **croissance** des germes de l'alite et ainsi la formation de gros cristaux de forme **M1**.
- **MgO + SO_3** conduit à un mélange de **M1 + M3** (alite zonée), avec en général M1 au coeur du cristal, et M3 à la périphérie.

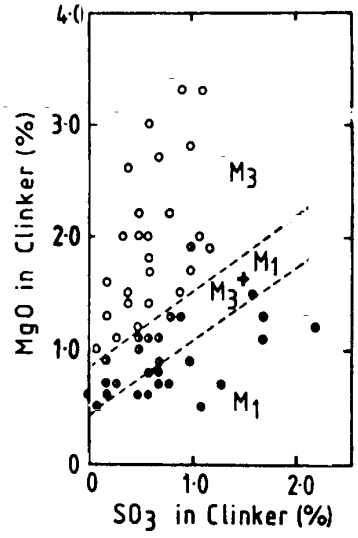


Figure I-6 : Diagramme de phase proposé par Maki [Maki et Goto 1982b]
Influence des teneurs en MgO et SO_3 dans un clinker sur la forme d'alite présente dans le clinker.

[1] Bien que ce soit des sulfates de calcium qu'on rajoute, les calculs sont faits par rapport à SO_3

Maki a caractérisé en microscopie optique, par des mesures de biréfringence, plusieurs clinkers de composition chimique différente favorisant ainsi des alites différentes, M1, M1+M3, M3 [Maki et Kato 1982a]. Il a aussi étudié ces mêmes échantillons en diffraction des rayons X, ce qui lui a permis de dégager des allures caractéristiques des pics d'alite M1, M1+M3, M3 à partir d'un diffractogramme de clinker (Figure I-7). On voit que seul un diffractomètre de haute résolution permet de faire la différence entre une alite M1 et M3 lorsqu'on dispose seulement du diffractogramme du clinker. Une simple « estimation » visuelle sur des données de résolution insuffisante peut conduire à des erreurs d'interprétation.

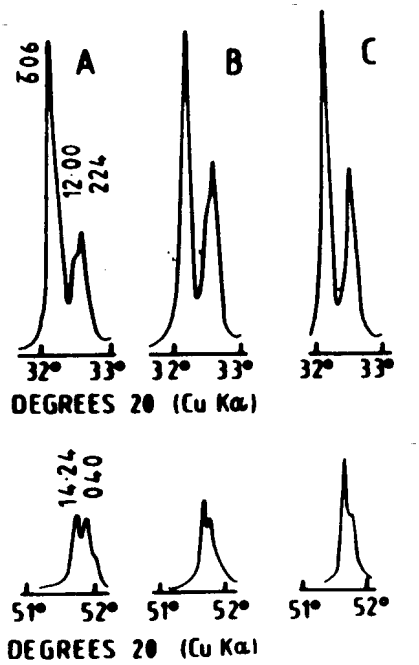


Figure I-7 : Allures des pics caractéristiques des alites M3 (A), M1+M3 (B), M1 (C) dans des diffractogrammes de clinkers (radiation CuKα) [Taylor 1990]
Les indices de M3 (A) sont calculés dans la maille monoclinique de Nishi [Nishi, Takeuchi et al. 1985] et non dans la maille hexagonale comme dans la Figure I-4.

La Figure I-8 présente un spectre type de clinker avec les raies de chaque phase c'est-à-dire l'alite (A), la bélite (B) et les aluminates de calcium (C_3A et C_4AF) : les **raies fortes** de l'alite (A) se superposent aux raies de la bélite (B) dans la majeure partie du diffractogramme : il est donc clair qu'il faut tenir compte aussi des très nombreuses **raies faibles**, généralement mal interprétées, présentes dans l'ensemble du spectre pour identifier de manière sûre tel ou tel polymorphe.

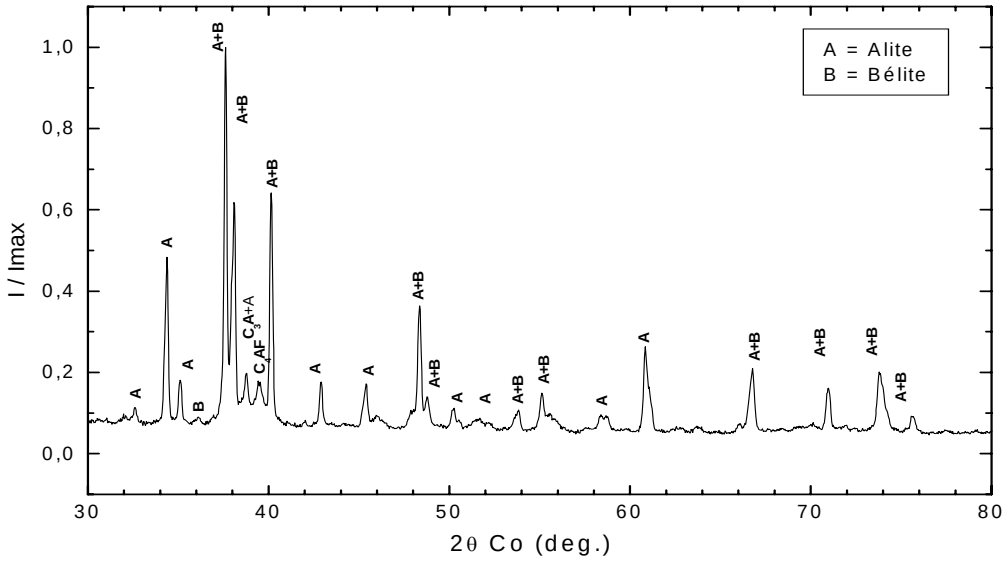


Figure I-8 : Diffractogramme type d'un clinker

2-3 Bilan

■ Le silicate tricalcique C_3S possède **sept phases polymorphiques** entre la température ambiante et 1100° C : trois **tricliniques** (T1, T2, T3), trois **monocliniques** (M1, M2, M3), et une **rhomboédrique** (R).

■ Les différentes transformations sont displacives : les diffractogrammes des différentes formes sont assez voisins.

L'identification du polymorphe repose sur l'examen de deux fenêtres angulaires du diffractogramme.

■ L'identification de la forme de l'alite dans un clinker est difficile car les raies de l'alite sont superposées aux raies de la bélite sur la quasi-totalité du diffractogramme. Les discussions à partir des formes de raies dans ces deux domaines angulaires sont beaucoup plus hasardeuses. Au contraire, on peut utiliser le doublet à 3 Å et 1.75 Å.

Effectuons maintenant le bilan des principaux résultats concernant la modélisation de l'alite. Cette partie est plus développée car elle est à la base de tous nos travaux ultérieurs.

2-4 Modèles structuraux

La description du polymorphisme du silicate tricalcique est très incomplète. Certaines études sur monocristaux ont permis de résoudre la structure cristalline des polymorphes R, T1, M3 mais aucun modèle structural n'a été proposé pour T2, T3, M1, M2.

La première étude fondamentale est celle de Jeffery qui a montré que les formes **R**, **T1**, **M3** avaient une structure voisine et a alors défini une pseudo-structure commune aux trois [Jeffery 1952].

Par la suite, les structures R, T1, M3 ont été résolues plus précisément, en partie grâce à l'essor des diffractomètres à 4 cercles, conduisant à des modèles complexes avec des grandes mailles traduisant des surstructures liées à des orientations multiples de tétraèdres.

2-4-1 Pseudo-structure de Jeffery

a) Modèle structural de la pseudo-structure

La pseudo-structure, de groupe d'espace **R3m** (n°160), a pour paramètres $a_H = b_H = 7$ Å, $c_H = 25$ Å et contient neuf groupements de formule brute C_3S par maille (**Z = 9**) soit **81 atomes par maille** (9 Si, 27 Ca, 45 O). La maille primitive est rhomboédrique (Z = 3).

Le motif de base (Figure I-9) est construit à partir de trois tétraèdres indépendants SiO_4 (Jeffery note Si(1) le tétraèdre du centre, Si(2) celui du haut, Si(3) celui du bas) ainsi que de trois ions oxygènes indépendants (O4, O5, O6) placés sur les axes trigonaux, et d'ions calcium notés Ca(1), Ca(2), Ca(3). Par souci de cohérence avec la littérature, nous conserverons cette numérotation.

Tous les tétraèdres SiO_4 ont un sommet oxygène (O1, O2, O3) sur un axe d'ordre trois (oxygène apical) et sont reliés les uns aux autres par un atome de calcium. Les atomes d'oxygène des tétraèdres sont coordonnés chacun avec trois atomes de calcium, les autres (O4, O5, O6) sont situés au centre d'un octaèdre irrégulier de calcium.

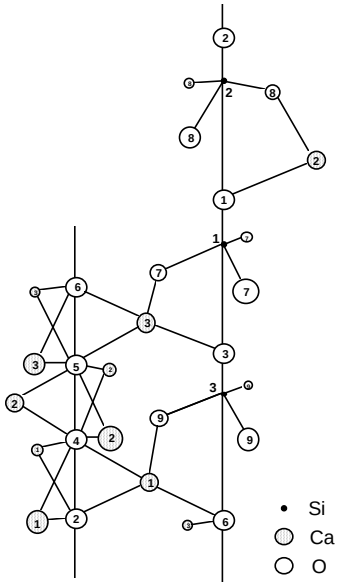


Figure I-9 : Motif de base dans la pseudo-structure de Jeffery

On reconstitue ensuite la structure en reportant ce motif sur l'axe ternaire voisin de gauche puis en lui appliquant une translation 1/3 ou 2/3 le long de cet axe.

b) Alite M3 : paramètres de maille et groupe d'espace

La vraie symétrie, les paramètres de maille et le groupe d'espace ont été déterminés par Jeffery sur une alite (M3) de composition $54CaO.16SiO_2.Al_2O_3.MgO$ équivalente à 18 groupements C_3S où on observe la substitution de deux atomes de silicium par deux atomes d'aluminium et l'insertion d'un atome de magnésium dans un trou vacant pour équilibrer les charges ($2\ Si^{4+} \rightarrow 2Al^{3+} + Mg^{2+}$).

Cette forme est **monoclinique**, de groupe **Cm** (n°8), de paramètres a_{M3} = 33.08 Å, b_{M3} = 7.07 Å, c_{M3} = 18.56 Å et β = 94°16'.

La Figure I-10, qu'on retrouve partout dans la littérature, fait apparaître la transformation hexagonale-monoclinique. La maille monoclinique est quatre fois plus grande que la maille hexagonale et comporte donc Z = 36 groupements formulaires par maille, soit 324 atomes.

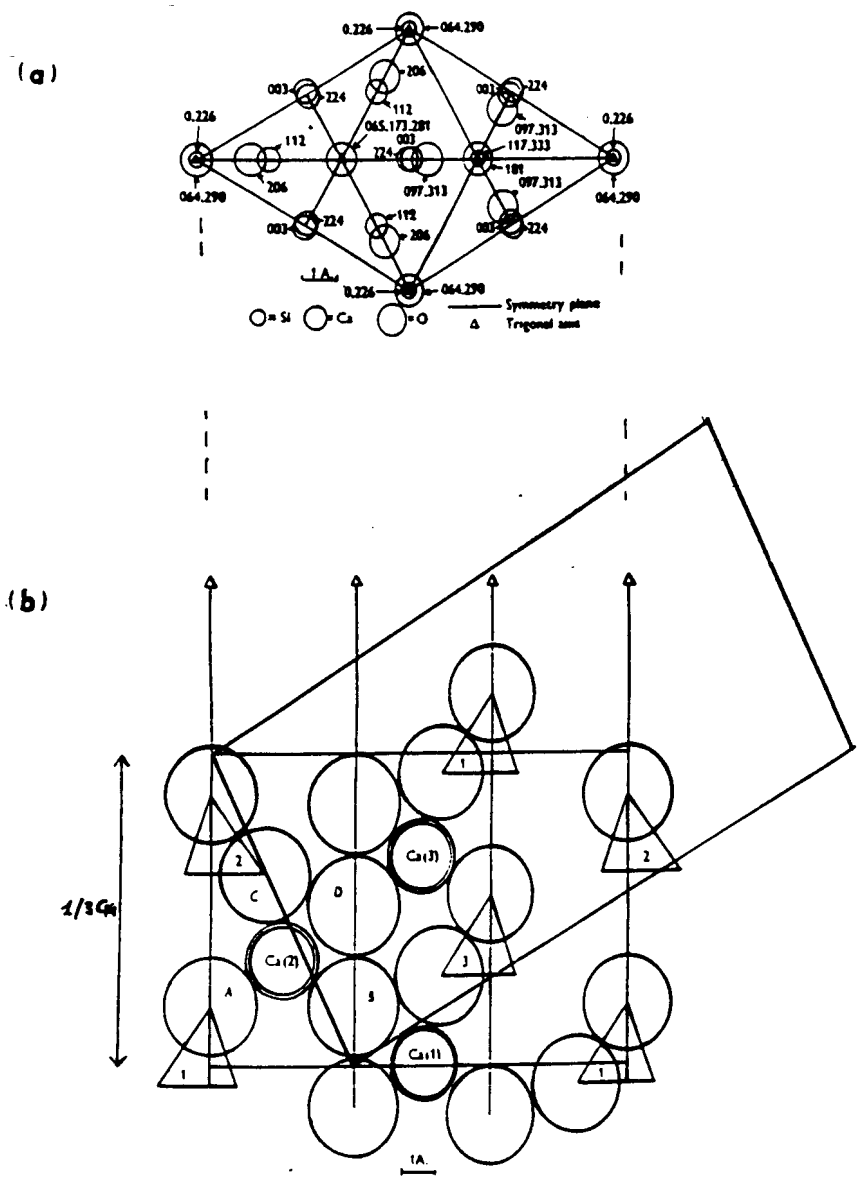


Figure I-10 :

(a) Projection sur le plan hexagonal avec les cotes des atomes (z×1000) [Jeffery 1952]
(b) Section verticale passant par la diagonale de base [Jeffery 1952]

2-4-2 Structure R : description du désordre orientationnel

Nishi et Takeuchi [Nishi et Takeuchi 1984] ont déterminé la structure de la forme à haute température R de C_3S, à 1200° C, sur un monocristal par les méthodes de précession, de Laue et de diffractomètre à 4 cercles.

La structure a été ajustée à partir de 159 réflexions, avec un facteur d'accord R = 10 %.

Cette forme est **rhomboédrique** (groupe **R3m**) avec les paramètres a_H = 7.135 Å, c_H = 25.586 Å. L'unité asymétrique comporte **21 atomes** et **Z = 9** groupements de formule $Ca_{2.98}Si_{0.98}Al_{0.04}O_5$ par maille, soit **81 atomes par maille**. Elle est voisine de celle de Jeffery, mais plus compliquée car elle fait intervenir un désordre orientationnel des tétraèdres SiO_4.

La Figure I-11 permet de comparer le modèle proposé par Nishi avec la structure moyenne de Jeffery (Figure I-9).

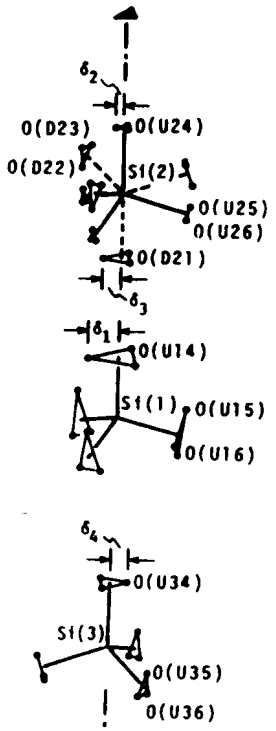


Figure I-11 : Motif élémentaire pour la phase R [Nishi et Takeuchi 1984]

Les tétraèdres Si(1) et Si(3) sont orientés U (U = Up) comme dans la structure de Jeffery, le tétraèdre Si(2) se décrit avec une orientation 70 % D (D = Down) et 30 % U.
Les paramètres δ représentent les écarts des oxygènes apicaux par rapport à l'axe trigonal

Le motif de base reste le même, avec trois tétraèdres SiO_4 indépendants sur des axes d'ordre 3 et trois atomes de calcium indépendants dans le plan miroir. Les positions des atomes de silicium, de calcium et des oxygènes liés aux calciums sont quasi identiques à celles de Jeffery.

En revanche, Nishi introduit un **désordre orientationnel dans les tétraèdres SiO_4** :

→ Tous les tétraèdres sont un peu inclinés, les atomes de silicium restant fixés sur les axes d'ordre trois. En conséquence, chaque oxygène des tétraèdres est

partagé entre trois positions. On caractérise ceci par le calcul du déplacement δ de chaque oxygène apical.

$\rightarrow$ La principale différence est l'introduction de deux types de tétraèdres **U** et **D** pointant soit vers le haut de l'axe $\vec{c}$ (orientation **U** = **U**p) soit vers le bas (orientation **D** = **D**own), alors que tous les tétraèdres étaient U dans la structure de Jeffery. Le tétraèdre Si(2) est orienté statistiquement à **70 %** avec la pointe vers le bas (D), à **30 %** avec la pointe vers le haut (U).

$\rightarrow$ Si(1) est tourné de 60° autour de l'axe trigonal par rapport à la structure de Jeffery.

Le Tableau I-5 rassemble les orientations des tétraèdres dans les modèles de Jeffery et de Nishi.

	Jeffery		**Nishi**	
Tétraèdre	**U** (%)	**D** (%)	**U** (%)	**D** (%)
Si(2) haut	100	0	30	70
Si(1) centre	100	0	100	0
Si(3) bas	100	0	100	0

Tableau I-5 : Orientations des tétraèdres dans les modèles de la phase R proposées par Jeffery et Nishi.

2-4-3 Structure M3

a) Description complète du désordre orientationnel (Nishi)

Suite à ses travaux sur la structure R, Nishi a déterminé la structure de la forme M3, sur monocristal par les méthodes de précession et diffractomètre à 4 cercles [Nishi, Takeuchi et al. 1985]. L'étude porte sur une alite, solution solide de composition $Ca_{2.89}Mg_{0.11}SiO_5$.

La structure a été ajustée avec un facteur R = 9.9 %. Cette forme est monoclinique, de groupe **Cm**, de paramètres a = 33.083 Å, b = 7.027 Å, c = 18.499 Å et β = 94,12°, avec une unité asymétrique de **228 atomes** et **Z = 36** groupements de formule $Ca_{2.89}Mg_{0.11}SiO_5$ par maille, soit **324 atomes par maille**.

En fait, la maille M3 de Nishi est semblable à la maille monoclinique déjà décrite par Jeffery : on peut de la même façon définir une maille moyenne

rhomboédrique, notée ici $<M>_r$, par une transformation semblable à celle de Jeffery (bien que des conventions différentes pour la transformation hexagonale-rhomboédrique obscurcissent cette similitude). L'équivalence entre les transformations de Jeffery et de Nishi pour l'alite M3 est décrite en annexe 2.

Nishi définit aussi une maille monoclinique plus petite, notée $<M>_m$ dont l'un des axes est parallèle à la grande diagonale de $<M>_r$ (Figure I-12). On dira donc soit que la maille M3 est une surstructure de la maille moyenne $<M>_m$, soit que la structure M3 admet une maille moyenne $<M>_m$ plus petite. Les vecteurs $\vec{b}$ de ces deux mailles étant de sens contraire, nous serons amenés plus loin à redéfinir ces mailles (chap. II). Le Tableau I-6 récapitule les paramètres des différentes mailles déterminées par Nishi.

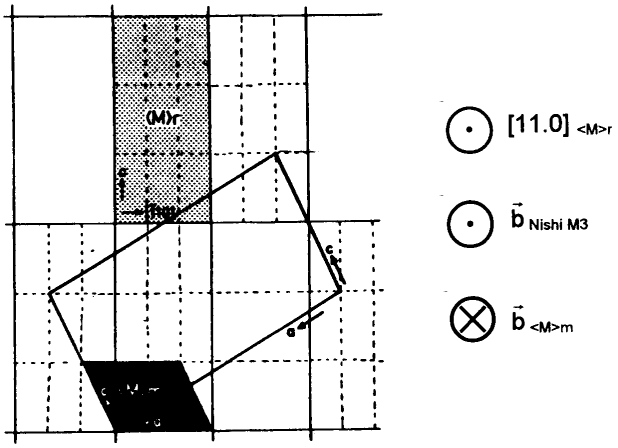


Figure I-12 : Mailles M3, <M>m, et $<M>_r$ [Nishi, Takeuchi et al. 1985]

structure	groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α °	β °	γ °	Z	V (Å^3)	V/Z (Å^3)
$<M>_r$	R3m	7.027	7.027	24.93	90	90	120	9	1061	117.9
M3	Cm	33.083	7.027	18.499	90	94.12	90	36	4289	119.1
$<M>_m$		12.242	7.027	9.250	90	116.04	90	6	715	119.2

Tableau I-6 : Mailles définies par Nishi

<M>r de type Jeffery
$<M>_m$ = 1/6 de M3

Le désordre orientationnel a d'abord été déterminé sur la maille $<M>_m$.

Ces résultats ont ensuite servi de base pour la détermination du désordre structural sur la vraie maille de surstructure M3.

● **Désordre orientationnel des tétraèdres**

i) Calcul dans la maille élémentaire moyenne

La maille élémentaire contient un triplet de tétraèdres, $3SiO_4$, présentant un désordre orientationnel comme dans la structure R.

Nishi conclut que l'orientation du tétraèdre du centre est contrôlée par celles des deux autres : elle est décrite par une configuration spécifique, appelée **G**, intermédiaire entre les deux autres, U et D.

Pour les calculs, les tétraèdres sont supposés réguliers[1]. L'affinement de la structure converge vers R = 8.4 % pour la configuration présentée dans le Tableau I-7.

Tétraèdre	moyenne **U** (%)	moyenne **D** (%)	moyenne **G**(%)
Si(2) haut	**30**	**70**	0
Si(1) centre	30	20	**50**
Si(3) bas	**80**	**20**	0

Tableau I-7 : Orientation des tétraèdres du triplet du motif dans la maille <M>m

La Figure I-13 illustre l'évolution du désordre structural du triplet du motif de base dans les mailles de Jeffery (b), de la maille R de Nishi (c) et de la maille $<M>_m$ de Nishi (a).

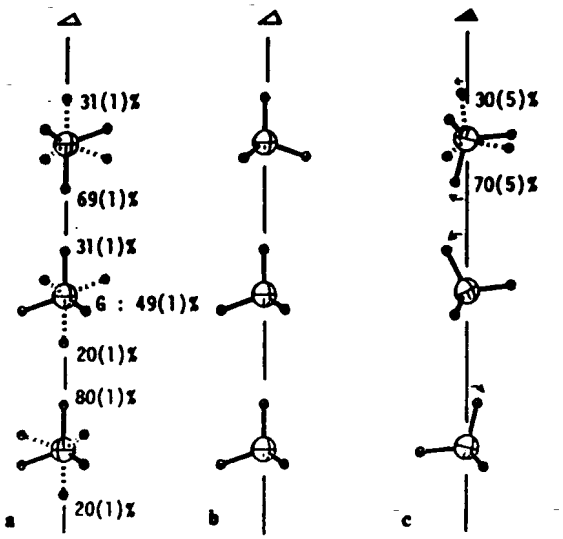


Figure I-13 : Comparaison du triplet Si1-Si2-Si3 du motif de base dans les mailles <M>m (a), Jeffery (b) et de la phase R (c) ; figure extraite de [Nishi, Takeuchi et al. 1985]

[1] Si—O = 1.62 Å , O —Si—O = 109.5 °

ii) Détermination du désordre sur la vraie surstructure M3

A partir des résultats précédents, on peut construire un modèle de désordre sur la maille multiple d'ordre 6, c'est-à-dire sur les 18 tétraèdres (soit 6 triplets).
Nishi différentie deux types de tétraèdres sur les axes pseudo-trigonaux :

- ceux à orientation **fixe** : **U** ou **D**
- ceux décrits en terme de **désordre statistique** : désordre **U-D-G** ;

dans cette catégorie, on peut distinguer les désordres à deux orientations (désordre U-D) des désordres à trois orientations (désordre U-D-G).
Sur les 18 tétraèdres, 6 ont une orientation fixe (en grisé dans le Tableau I-8), 4 sont U à 100 %, 2 sont D à 100 % ; les 12 autres ont des orientations statistiques définis en termes U-D-G.
Les 6 triplets sont parallèles à l'axe $\vec{c}$ de la structure moyenne rhomboédrique : cette direction se transforme en $[\bar{2}07]$ dans la vraie structure monoclinique. L'orientation des tétraèdres de chaque triplet est détaillée dans le Tableau I-8 dans lequel chaque ligne représente un triplet, avec les trois tétraèdres qui le composent (celui du bas, du centre et du haut).

bas (Jeffery **Si3**)			centre (Jeffery **Si1**)				haut (Jeffery **Si2**)		
Si()	**U**	**D**	Si()	**U**	**D**	**G**	Si()	**U**	**D**
5	100	0	**17**	7	0	93	**16**	7	93
2	100	0	**8**	0	0	100	**1**	0	100
10	41	59	**9**	32	59	9	**7**	32	68
14	63	37	**13**	0	37	63	**3**	0	100
6	100	0	**18**	78	0	22	**15**	78	22
4	100	0	**12**	43	0	57	**11**	43	57

Tableau I-8 : Description de l'orientation des 6 triplets (% U, % D, % G)

Le Tableau I-9 permet de rapprocher l'orientation des tétraèdres dans la maille M3 et dans la maille $<M>_m$.

tétraèdres	moyenne **U** (%)	moyenne **D** (%)	moyenne **G** (%)
<**Si2**> = <6 en haut>	**27**	**73**	0
<**Si1**> = <6 au centre>	27	16	**57**
<**Si3**> = <6 en bas>	**84**	**16**	0

Tableau I-9 : Moyenne des orientations des 6 tétraèdres du bas, centre et haut dans les triplets de la maille M3

● **Polyèdres de Ca**

Nishi introduit des « splits[1] » sur les atomes de calcium et les atomes d'oxygène qui ne sont liés qu'aux calcium. Chaque atome de calcium et d'oxygène est décrit par deux demi-atomes, notés CaA et CaB pour le calcium, et OA et OB dans le cas de l'oxygène.

Parmi les 36 atomes de calcium, on distingue les 18 qui sont sur le plan miroir des 18 autres situés sur un plan voisin de x,1/4,z.

Les longueurs de liaison Ca—O sont comprises entre 2.20 et 3 Å, avec une valeur moyenne de 2.4 Å.

La coordination des atomes de Ca est définie par Nishi et Takeuchi par le nombre de liaisons Ca—O ≤ 3 Å. Les coordinences trouvées par ces auteurs sont comprises entre 6 et 7.12, avec une moyenne de **6.15**.

Le modèle de Nishi est trop complexe pour servir tel quel pour des ajustements de diagramme de poudres.

Une étude plus récente a fourni un modèle plus simple dans la maille minimale $<M>_m$, alors utilisable dans un tel contexte [Mumme 1995].

b) Description plus simple du désordre orientationnel (Mumme)

Mumme a eu la chance de pouvoir étudier la structure d'un monocristal d'alite de type M3, **ne présentant pas de surstructure** (méthodes de Weissenberg et

[1] de l'ordre de 0.1 à 0.2 Å, avec quelques exceptions beaucoup plus faibles de presque 0 Å ou beaucoup plus fortes de 0.5 Å.

diffractomètre). Les paramètres de maille trouvés sont proches de ceux de la maille $<M>_m$ de Nishi : a = 12.235 Å, b = 7.073 Å, c = 9.298 Å, α = 90°, β = 116.3°, γ = 90°, V = 721 Å^3, et V/Z = 120.2 Å^3. Le groupe d'espace est **Cm** (n°8). Nous noterons <M> cette maille de Mumme.

Le motif de base est construit à partir de trois tétraèdres SiO_4 (Si(1), Si(2), Si(3)), de trois ions oxygènes indépendants en position miroir, et de 6 atomes de calcium (3 en position miroir, 3 en position générale). Chaque tétraèdre est défini par un atome de silicium en position miroir et trois atomes d'oxygène parmi lesquels deux appartiennent au plan miroir, le troisième étant en position générale.
Les orientations des tétraèdres sont reportés dans le Tableau I-10.

Tétraèdre	**U** (%)	**D** (%)
Si(2) haut	0	100
Si(1) centre	100	0
Si(3) bas	100	0

Tableau I-10 : Orientation des tétraèdres dans la structue de Mumme

Il semble que les variations d'orientation des tétraèdres SiO_4 dans M3 se traduisent dans la maille <M> par des valeurs plus ou moins grandes des facteurs d'agitation thermique des oxygènes des silicates. Par exemple, les oxygènes O3, O4, et O6 liés à Si(2) dans <M> ont des facteurs d'agitation thermique anormalement élevés, de l'ordre de 7 Å^2 : tous les tétraèdres correspondant à Si(2) dans M3 ont des orientations statistiques U ou D. En revanche, les oxygènes O1, O10 et O12 liés à Si(3) ont les plus faibles facteurs d'agitation thermique, de l'ordre de 1.6 Å^2 : la moitié des tétraèdres leur correspondant dans M3 sont orientés 100 % U.

Les calciums sont entourés de cinq ou six atomes d'oxygène. Les longueurs de liaisons Ca—O varient entre 2.27 et 2.50 Å.

Ce modèle contient un nombre de paramètres beaucoup plus raisonnable que celui de Nishi. Mumme a alors testé son modèle, par la méthode de Rietveld alors déjà en vogue, sur un diffractogramme de clinker et a alors ouvert toute une voie à l'analyse quantitative des clinkers par diffraction des rayons X : pour la première fois, on va au-delà de l'examen visuel de deux fenêtres angulaires du diffractogramme.

2-4-4 Structure T1 de Golovastikov

Cette structure a été résolue par diffraction X sur monocristaux [Golovastikov, Matveeva et al. 1975] par des méthodes de Weissenberg et Laue.

Golovastikov propose pour T1 une surstructure triclinique, de groupe **P -1** (n°2), de paramètres a = 11.67 Å, b = 14.24 Å, c =13.72 Å, α = 105.50°, β = 94.33°, γ = 90°, avec une unité asymétrique de **83 atomes** (29 Ca, 9 Si, 45 O) et **Z = 18** groupements de formule Ca_3SiO_5 par maille, soit **162 atomes par maille**.

a) Comparaison avec la structure moyenne de Jeffery

La structure décrite (Figure I-14) est formée d'une succession de polyèdres de calcium de formes ici différentes, à 6 ou 7 sommets, liés surtout par des faces en commun (3 Ca sur 29 en coordinence 7, les 26 autres en coordinence 6).

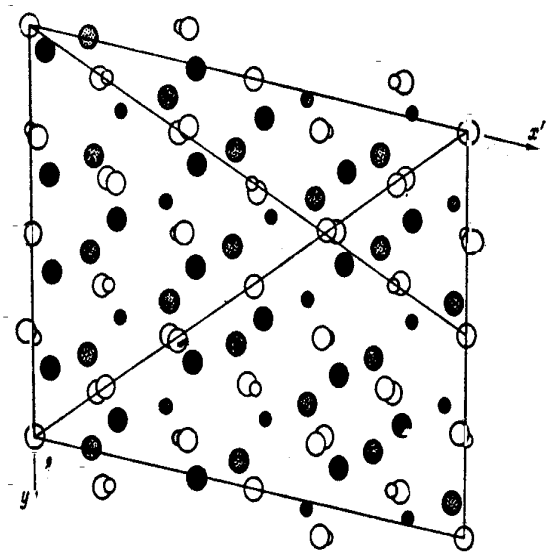
Cet arrangement laisse des trous qui contiennent les tétraèdres de silicium, qui peuvent ici avoir des orientations variées.

Golovastikov trouve une coordinence moyenne de **6.2** pour les atomes de calcium.

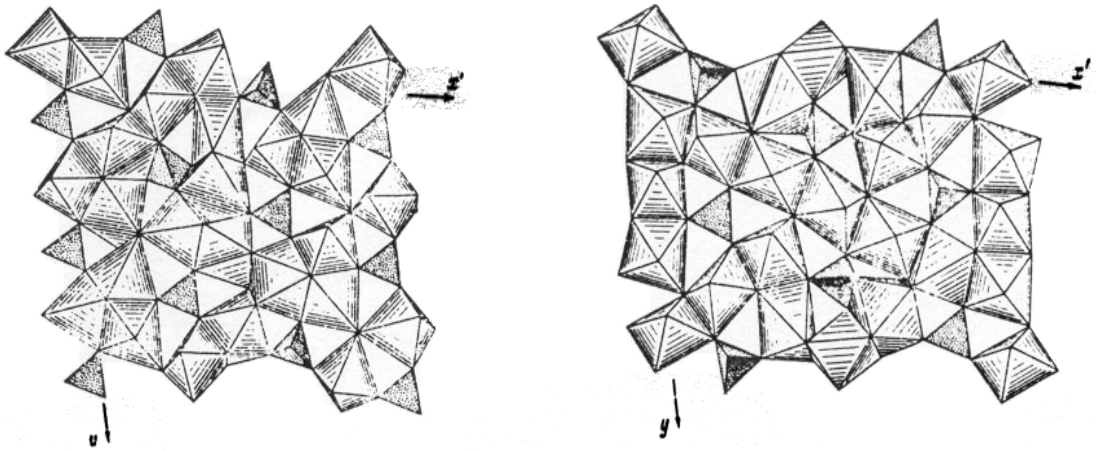
b) Comparaison avec les résultats obtenus en diffraction sur poudre

La matrice de transformation donnée par Sinclair et Groves [Sinclair et Groves 1984] permet de déterminer les mailles pseudo-orthohexagonales équivalentes à la maille de Golovastikov.

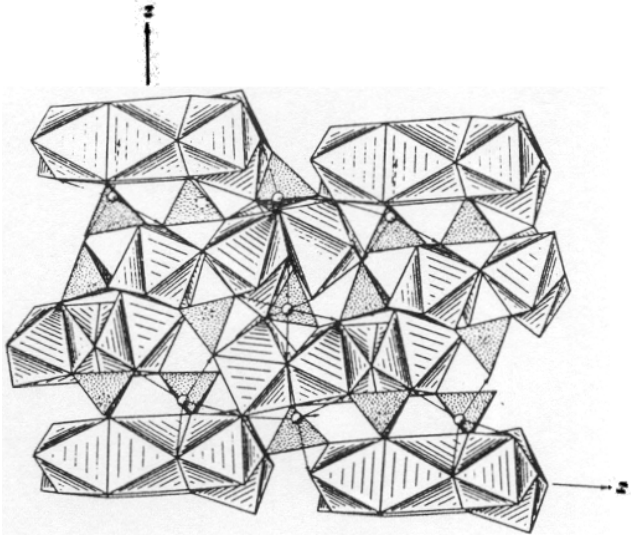
Il n'y a pas unicité des mailles orthohexagonales et on peut en trouver 8 qui ont les mêmes valeurs des côtés a_{OH}, b_{OH}, c_{OH}, mais des angles supplémentaires deux à deux, associés à des changements de sens des divers axes (α, π - α), (β ou π - β), (γ, π - γ) conduisant à $2 \times 2 \times 2$ possibilités.



(a) Positions des calciums (grands cercles) et des siliciums dans la structure de Golovastikov. Projection des quatre niveaux suivant la diagonale a + c.



(b) gauche : Polyèdres de Ca et Si correspondant au premier niveau dans (a)
droite : Polyèdres de Ca et Si correspondant au deuxième niveau dans (a)



(c) Projection de deux des 4 niveaux de la structure suivant y. Certains Ca sont symbolisés par des cercles.

Figure I-14 : Structure de Golovastikov

Si on se limite aux mailles directes (conservant l'orientation de la base) il en reste quatre distinctes qui se distinguent seulement par leurs angles. On peut associer à chaque maille orthohexagonale un jeu de trois mailles hexagonales, conduisant à douze mailles hexagonales qui se distinguent non seulement par leurs angles mais aussi par leurs deux côtés a_H et b_H (à choisir dans une permutation de trois nombres). Dans ces douze mailles hexagonales, la moitié est obverse et l'autre reverse, conduisant à des spectres de diffraction un peu différents dans les phases à basse symétrie. En effet pour une maille hexagonale donnée, il existe deux mailles rhomboédriques dites reverse et obverse (par rapport à la maille hexagonale) correspondant à des motifs cristallins distincts donnant des spectres de diffraction distincts. Toutes les mailles hexagonales équivalentes conduisent en fait toujours à deux mailles rhomboédriques distinctes (du point de vue du contenu de la maille) ou à deux autres mailles qui leurs sont équivalentes. Cette distinction entre un motif obverse ou reverse disparaît à la transition M1 $\rightarrow$ M2, lorsque la maille pseudo-orthohexagonale devient une vraie maille orthorhombique (§ 3-2-1). C'est alors que le choix des indexations obverse ou reverse est libre et devient conventionnel.

Si on choisit la maille orthohexagonale qui permet de retrouver les mêmes indexations que celle de M. Regourd, moyennant le doublement de maille (Figure I-4), on obtient les mailles suivantes (OH et H) équivalentes à la maille de Golovastikov, en choisissant des mailles pseudo-hexagonales qui ne diffèrent que par des angles complémentaires. La maille H obverse correspond à celle qui est donnée par [Guinier et Regourd 1969].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α °	β °	γ °	V (Å)	$(a/b)_{OH}$
OH	12.332	7.047	25.205	89.95	90.41	89.66	2190	1.750
H obverse	7.0832	7.047	25.205	90.05	89.62	119.48	1095	
H reverse	7.120	7.083	25.206	89.95	90.38	119.48	1095	

On peut alors comparer la maille orthohexagonale avec les diverses mailles déterminées sur poudres par M. Regourd (Tableau I-3).

En négligeant le doublement de maille observé au passage entre les phases monocliniques et tricliniques, et en se ramenant à des sous-mailles $0.5 \times 0.5 \times 1$ de volume comparable, on obtient pour le C_3S pur :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α °	β °	γ °	V (Å^3)	$(a/b)_{OH}$
T3 ≡ T_{III} (940° C)	12.317	7.145	25.412	90.06	89.89	89.91	2236	1.724
T2 ≡ T_{II} (680° C)	12.264	7.135	25.298	89.98	89.75	89.82	2213	1.719
T1 ≡ T_{I} (20° C)	12.199	7.106	25.103	89.91	89.69	89.69	2176	1.717

Du fait de multiples jeux d'angles supplémentaires possibles, on limite la comparaison aux paramètres a_{OH}, b_{OH} et c_{OH} et au volume. Le paramètre a_{OH} = 12.331 Å de Golovastikov (correspondant en fait à la valeur trouvée pour M1), apparaît comme nettement dans le domaine T3, alors que le paramètre b_{OH} = 7.047 Å de Golovastikov apparaît comme nettement dans le domaine T1. Par contre le paramètre c_{OH} = 25.206 Å et le volume V = 2190 Å^3 de Golovastikov sont dans la moyenne.

Le rapport $(a/b)_{OH}$, qui rend compte de la déformation dans le plan hexagonal, augmente régulièrement avec la température et traverse la valeur $\sqrt{3}$ à la transition M2 $\rightarrow$ M3 (§ 2-2-1 et Tableau I-3).

La valeur obtenue avec l'échantillon de Golovastikov, $(a/b)_{OH}$ = 1.75, est très « exotique » par rapport à l'ensemble des valeurs obtenues sur l'ensemble du diagramme de phase. Il est donc difficile de relier la maille obtenue sur monocristal à une des mailles obtenues sur poudre, et d'associer directement cette maille à l'un des polymorphes T1, T2 ou T3.

C'est peut-être la raison pour laquelle la maille de Golovastikov donne souvent de bons résultats dans l'analyse quantitative des composés industriels. Son caractère mixte (ni T1 ni T2 ni T3) lui permettrait en effet, en étant à la fois vraie un peu partout et fausse un peu partout, de mieux s'accorder aux divers composés auxquels on l'applique dans des conditions (température, impuretés, résolution expérimentale) beaucoup moins bien définies que celles des études sur poudres. Il semble raisonnable de considérer celles ci comme la référence en terme de paramètres de maille. Mais l'ajustement des paramètres de maille de la maille de Golovastikov permet de s'accomoder des variations en générant des intensités convenables pour la plupart des composés.

2-4-5 Matrices de transformation entre les diverses mailles

Les matrices publiées par les différents auteurs sont rassemblées dans le Tableau I-11.

On précise à chaque fois la forme (P, ^tP, Q ou ^tQ) sous laquelle l'auteur a donné la matrice dans son article. Les définitions des matrices P, ^tP, Q ou ^tQ sont rappelées en annexe 1-A).

◆ **base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **M3 / H** ❶ H = reverse R1 (Jeffery) [Ordway 1960] : $^tP_{21}$ [Hudson et Groves 1982]: $^tQ_{21}$	$\begin{bmatrix} 14/3 & 0 & 4/3 \\ 7/3 & 1 & 2/3 \\ 2/3 & 0 & -2/3 \end{bmatrix}$ det P = -4	$\begin{bmatrix} 1/6 & 0 & 1/3 \\ -1/2 & 1 & 0 \\ 1/6 & 0 & -7/6 \end{bmatrix}$ det Q = -1/4
❷ H = obverse R1 [Il'inets et Malinovskii 1985] : $^tP_{21}$	$\begin{bmatrix} -7/3 & 1 & 2/3 \\ 7/3 & 1 & -2/3 \\ 2/3 & 0 & 2/3 \end{bmatrix}$ det P = -4	$\begin{bmatrix} -1/6 & 1/6 & 1/3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/6 & -1/6 & 7/6 \end{bmatrix}$ det Q = -1/4
◆ **M3 / OH** [Maki et Kato 1982a] : $^tP_{21}$	$\begin{bmatrix} 7/3 & 0 & 2/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2/3 & 0 & 2/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/3 & 0 & 7/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **T_1 / H** H = reverse R1 [Sinclair et Groves 1984] : $^tP_{21}$ [Fayos et Perez-Mendez 1986] : $^tQ_{21}$	$\begin{bmatrix} 2/3 & -2 & -1/3 \\ 4/3 & 0 & -5/3 \\ 1/3 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 1/3 & 5/3 \\ -1/2 & 1/6 & 1/3 \\ 0 & -1/3 & 4/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2

Tableau I-11 : Matrices publiées entre les diverses mailles

Remarques :

- L'article de **Ordway** donne en page 50 la bonne relation entre les bases M et H, mais la relation qu'il donne ensuite entre les bases R et H (extraite des T.I. de 1952) correspond à une transformation reverse R3 (h6 dans nos notations de l'annexe 2, voir aussi la figure A1-1) qui n'est pas celle qu'a utilisée Jeffery (reverse R1 = h4 dans nos notations) puisque $\vec{c}_H = -2\,\vec{a}_R$ (Jeffery) = $-2\,\vec{c}_R$ (Ordway).

- L'article de **Il'inets** donne γ = 94.2° (au lieu de β) et sa matrice correspond à une base changeant le sens de $\vec{c}_{\text{monoclinique}}$ et donnant β = 85.84° = 180° - 94.16° si on applique sa matrice à la maille hexagonale donnée.

- L'article de Sinclair et Groves utilise l'ancienne convention H reverse. Ce point est détaillé à l'annexe 1-B, § B-2-4 et au chapitre II, § 3).

2-4-6 Bilan

■ Les différentes transformations de C_3S sont toutes « displacives[1] » : le polymorphisme est en fait lié à de **petits déplacements d'atomes** et à un **désordre orientationnel des tétraèdres SiO_4**.

■ Parmi les sept polymorphes connus pour le C_3S, seuls les polymorphes **T1**, **M3** et **R** disposent d'un **modèle** structural, connu grâce à des études sur monocristaux.

Jeffery a décrit une **pseudo-structure** commune aux formes T1, M3, et R avec des tétraèdres SiO_4 et des polyèdres CaO_6. Tous les tétraèdres sont en orientation U, mais l'un des trois ne se superpose pas aux deux autres ; les tétraèdres de silicates cessent d'avoir tous la même orientation.

Les vraies structures des formes T1, M3, et R sont associées à des **orientations variées des tétraèdres de silicates SiO_4**, et à des polyèdres de calcium distordus.

- Dans la forme R, le motif élémentaire est le même que celui de Jeffery mais les trois tétraèdres d'un même triplet ont des orientations différentes : seule la description du triplet $3SiO_4$ change. Nishi et Takeuchi introduisent un désordre orientationnel des $3SiO_4$, avec deux tétraèdres U et un tétraèdre désordonné 70 % D et 30 % U.
- Dans la forme M3, la symétrie est plus basse et on observe une surstructure avec apparition d'un désordre entre les triplets distincts : il faut maintenant 6 triplets c'est-à-dire 18 tétraèdres distincts dans le motif pour décrire la maille. Jeffery avait déjà proposé la même surstructure mais sans proposer de modèle pour les atomes.

[1] Les transformations « displacives » induisant de petits déplacements d'atomes sont systématiquement opposées dans la littérature aux transformations reconstructives.

Mumme a proposé un modèle de la maille moyenne <M> relative à la surstructure M3 : les variations d'orientation des SiO_4 dans M3 se répercutent dans <M> sur les valeurs des facteurs d'agitation thermique (B_{iso}) des oxygènes liés aux silicium.

En résumé, les discussions qui sont faites autour de ces modèles portent essentiellement sur le désordre orientationnel des silicates et sur l'analyse des distances Ca-O dans les polyèdres de calcium. On dispose pour chaque modèle d'une information extrêmement précise sur la description du désordre des silicates ; on n'a en revanche aucune vision globale de la structure.

3 Conclusion

L'étude de la bibliographie disponible montre une foule de résultats et de modèles parfois très complexes, mais pose encore un grand nombre de questions auxquelles la suite de ce travail tentera d'apporter quelques réponses.

■ L'identification de l'alite présente dans un clinker par diffraction des rayons X ne repose pas sur des bases suffisamment solides. Elle est actuellement surtout basée sur un examen visuel de deux plages du diffractogramme, difficile à transposer tel quel aux méthodes informatiques telles que la méhode de Rietveld.

■ La seule étude systématique qui donne une vision globale du polymorphisme du C_3S a été réalisée sur le C_3S pur en fonction de la température.

La discussion repose sur la symétrie et les paramètres de maille, car on n'avait pas alors de connaissance des positions atomiques de chaque phase.

Grâce à l'apparition de nouvelles techniques de résolution structurales sur monocristaux, les structures de T1, M3 et R ont pu être déterminées, mais de façon ponctuelle et isolée. Les modèles trouvés ont été décrits dans des mailles très différentes, obscurcissant ainsi le lien qui existe entre elles. Du fait des conventions diverses utilisées et de quelques errreurs, les matrices de transformation données dans la littérature ne peuvent être appliquées sans un luxe de précautions.

Nous avons reporté dans la Figure I-15 les projections dans le plan monoclinique et le plan hexagonal des différentes mailles T1, M1, <M> et M3 proposées dans la littérature :

On peut exprimer toutes ces mailles en fonction des bases $(\vec{u}_O, \vec{v}, \vec{w})$ ou $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$. Cet aspect un peu technique est développé en annexe 1 : § B-2-1 pour M3 et <M>, § B-2-3 pour M1, § B-2-4 pour T1.

Aucun lien évident n'apparaît entre toutes ces mailles.

- La relation de surstructure entre <M> et M3 n'est pas du tout triviale sur la base du simple examen des mailles.
- Comment faire apparaître un lien entre tous les polymorphes ?

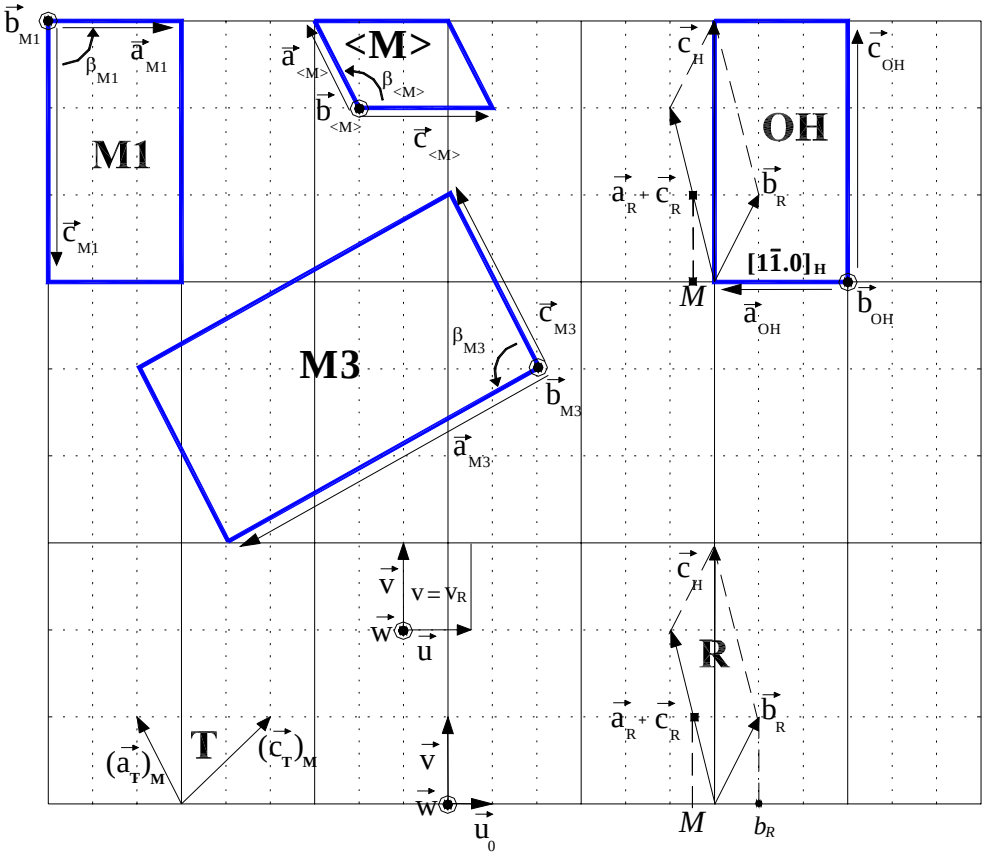
Notre premier objectif, décrit dans le chapitre II, vise à améliorer l'identification de l'alite dans les clinkers en prenant en compte l'ensemble du diffractogramme.

On montrera comment deux études conjointes, l'une basée sur la métrique des mailles (chapitre II) et l'autre basée sur les positions atomiques dans les modèles de M3 et T1 (chapitre III) nous ont permis de décrire autrement ces mailles et de faire alors apparaître un lien entre les structures T1, <M>, M1 et M3. Les relations entre les structures M1 et M3 permettent de progresser dans l'étape d'identification de l'alite.

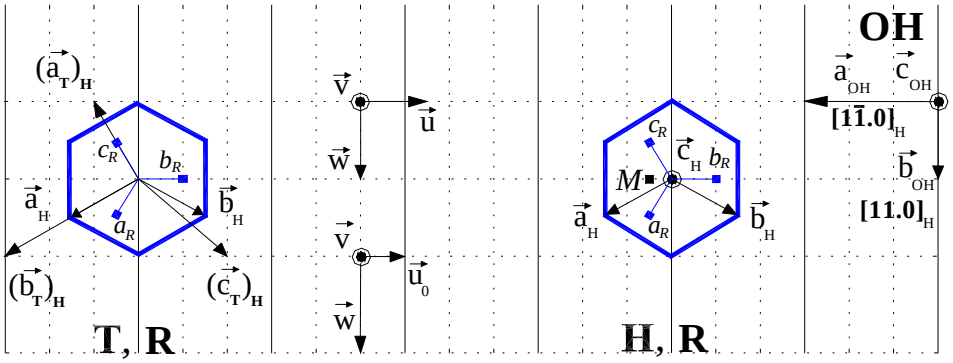
■ On ne dispose pas de modèle structural pour tous les polymorphes, en particulier pour la forme M1 qui est pourtant fréquente dans les clinkers industriels.
Notre objectif est de proposer un modèle pour cette phase sachant qu'on n'a pas de monocristal. Notre point de départ est la seule connaissance des paramètres de mailles et d'une liste de quelques dizaines de raies sur une échelle d'intensité à sept niveaux (entre « très très faible » et « très très fort »). Dans la suite du polymorphisme des différentes phases du C_3S, la forme M1 se place entre les formes T1 et M3.
La structure de M1 est-elle plus proche de celle de T1 ou de celle de M3 ? La modélisation de M1 requiert donc d'abord une bonne compréhension des modèles connus pour T1 et M3.

- Quelle est la différence entre les deux modèles de <M> proposé par Nishi et Mumme ?
- Peut-on se limiter à une description de la structure uniquement basée sur la description du désordre orientationnel des silicates ?

Grâce à l'introduction de nouvelles mailles au chapitre II, nous pourrons répondre à ces questions dans le chapitre III, et proposer alors un modèle pour M1.



Plan monoclinique



Plan hexagonal

Figure I-15 : Projection dans le plan monoclinique et le plan hexagonal des mailles publiées

4 Bibliographie

Bigare M., Guinier A., Mazieres C., Regourd M., Yannaquis N., Eysel W., Hahn T. et Woermann E. (1967), « Polymorphism of Tricalcium Silicate and its Solid Solutions, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**[11], 609-19.

Fayos J. et Perez-Mendez M. (1986), « Crystallography of Ca_3OSiO_4(C_3S) Related Phases, » *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**[8], 1191-1195.

Golovastikov N.I., Matveeva R.G. et Belov N.V. (1975), « Crystal Structure of the Tricalcium Silicate $3CaO.SiO_2 = C_3S$, » *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20**[4], 441.

Groves G.W. (1983), « T.e.m studies of cement clinker compounds, their hydratation and strong cement pastes, » *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A 310**, 79-83.

Guinier A. et Regourd M. (1969), « Structure of Portland Cement Minerals, » *Proc. of the 5th ISCC*, Tokyo, **Vol. 1**, 1-41.

Hudson K.E. et Groves G.W. (1982), « The Structure of Alite in Portland Cement Clinker, TEM Evidence, » *Cem. Conc. Res.*, **12**[1], 61-68.

Il'inets A.M. et Malinovskii Y.A. (1985), « Crystal Structure of the Rhombohedral Modification of Tricalcium Silicate Ca_3SiO_5, » *Sov. Phys. Dokl.*, **30**, 191.

Jeffery J.W. (1952), « The Crystal Structure of Tricalcium Silicate, » *Acta Cryst.*, **5**, 26-35.

Maki I. et Chromy S. (1978a), « Microscopic Study on the Polymorphism of Ca_3SiO_5, » *Cem. Conc. Res.*, **8**[4], 407-414.

Maki I. et Goto K. (1982b), « Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker, » *Cem. Conc. Res.*, **12**, 301-308.

Maki I. et Kato K. (1982a), « Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker, » *Cem. Conc. Res.*, **12**[1], 93-100.

Mumme W.G. (1995), « Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and its Application to Quantitative XRD Analysis, » *N. Jb. Miner. Mh.*, **H. 4**, 145-160.

Nishi F. et Takeuchi Y. (1984), « The Rhombohedral Structure of Tricalcium Silicate at 1200°C, » *Zeit. Crist.*, **168**, 197-212.

Nishi F., Takeuchi Y. et Maki I. (1985), « The Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$: the Monoclinic Superstructure, » *Zeit. Crist.*, **172**, 297-314.

Ordway F. (1960), « Crystal structures of Clinker Constituents, » *Proc. of the 4th ISCC*, Washington, 39-58.

Regourd M. (1970), « Cristallographie des constituants du clinker de ciment Portland, » *Bull. Liais. Labo. Routiers*, **N° spécial 0**, 58-73.

Regourd M. (1979), « Polymorphisme du silicate tricalcique. Nouvelles données de la diffraction des rayons X, » *C. R. Acad. Sc. Paris*, **t. 289, Série B**, 17.

Regourd M. (1982), « L'hydratation du ciment Portland, » *Le béton hydraulique,* Ed. Presses LCPC,Paris, **Chap. 11,** 193-221.

Sinclair W. et Groves G.W. (1984), « Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction of Doped Tricalcium Silicate, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **Vol. 67**, 325-330.

Taylor H.F.W. (1964), *Cement Chemistry*, London, Academic Press

Taylor H.F.W. (1990), *Cement Chemistry*, London, Academic Press.

Références du Tableau I-2 :

Bigare M., Guinier A., Mazieres C., Regourd M., Yannaquis N., Eysel W., Hahn T. et Woermann E. (1967), « Polymorphism of Tricalcium Silicate and its Solid Solutions, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**[11], 609-19.

Eysel W. et Hahn T. (1970), « Polymorphism and Solid Solution of Ca_3GeO_5 and Ca_3SiO_5, » *Zeit. Krist.*, **131**, 40-59.

Golovastikov N.I., Matveeva R.G. et Belov N.V. (1975), « Crystal Structure of the Tricalcium Silicate $3CaO.SiO_2 = C_3S$, » *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20**[4], 441.

Guinier A. et Regourd M. (1969), « Structure of Portland Cement Minerals, » *Proc. of the 5th ISCC*, Tokyo, **Vol. 1**, 1-41.

Il'inets A.M. et Bikbau M.J. (1989), « New Rhombohedral Modification Ca_3SiO_5 and Mechanism of Atomic Transformation during the Phase Transition, » *XII European Crystallographic Meeting*, Moscow, **Vol. 2**, 77-78.

Il'inets A.M. et Bikbau M.J. (1992), « Phase Transitions in Dicalcium and Tricalcium Silicates, » *Diffraction Methods in Materials Science,* Ed. J. Haseln Nova Science, 161-175.

Jeffery J.W. (1952), « The Crystal Structure of Tricalcium Silicate, » *Acta Cryst.*, **5**, 26-35.

Jeffery J.W. (1954), « The Tricalcium Silicate Phase, » *Proc. of the 3rd ISCC*, London, **Vol. 1**, 30-48.

Maki I. et Chromy S. (1978a), « Microscopic Study on the Polymorphism of Ca_3SiO_5, » *Cem. Conc. Res.*, **8**[4], 407-414.

Maki I. et Kato K. (1982a), « Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker, » *Cem. Conc. Res.*, **12**[1], 93-100.

Maki I. et Goto K. (1982b), « Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker, » *Cem. Conc. Res.*, **12**, 301-308.

Maki I. (1986), « Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties ; Influence of Minor Components, » *Proc. of the 8th ICCC*, Rio de Janeiro, **Vol 1**, 34-47.

Nishi F. et Takeuchi Y. (1984), « The Rhombohedral Structure of Tricalcium Silicate at 1200°C, » *Zeit. Crist.*, **168**, 197-212.

Nishi F., Takeuchi Y. et Maki I. (1985), « The Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$: the Monoclinic Superstructure, » *Zeit. Crist.*, **172**, 297-314.

Regourd M. (1967), « Les transformations polymorphiques du silicate tricalcique, » *Rev. Matér. Constr.*, **N° 620**, 167-176.

Regourd M. (1970), « Cristallographie des constituants du clinker de ciment Portland, » *Bull. Liais. Labo. Routiers*, **N° spécial 0**, 58-73.

Regourd M. et Guinier A. (1974), « Cristallochimie des constituants du clinker de ciment Portland, » *Proc. of the 6th ICCC*, Moscow, 201-215.

Regourd M. (1979a), « Polymorphisme du silicate tricalcique. Nouvelles données de la diffraction des rayons X, » *C. R. Acad. Sc. Paris*, **t. 289**, .

Regourd M. (1982), « L'hydratation du ciment Portland, » *Le béton hydraulique,* Ed. Presses LCPC,Paris, **Chap. 11,** 193-221.

Regourd M. et Boikova A.I. (1992), « Polymorphism and Structure of Portland Phases, » *Proc. of the 9th ICCC*, New-Delhi, **Vol. 1, Part II : Chemistry, structure, properties and quality of clinker**, 3.

Sinclair W. et Groves G.W. (1984), « Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction of Doped Tricalcium Silicate, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **Vol. 67**, 325-330.

Taylor H.F.W. (1990), *Cement Chemistry*, London, Academic Press.

Yamaguchi G. et Miyabe H. (1960), « Precise determination of the 3CaO. SiO2 cells and interpretation of their X-Ray Diffraction patterns, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **43-4**, 219-224.

CHAPITRE II :

MÉTRIQUE DES MAILLES DU C_3S

CHAPITRE II : 59

MÉTRIQUE DES MAILLES DU C_3S

1 Variabilité de l'alite dans les clinkers 64

1-1 Diffraction des rayons X sur des clinkers 64
1-2 Diffraction des rayons X sur des alites de synthèse M1 et M3 65
1-2-1 Synthèses des alites M1 et M3 66
1-2-2 Caractérisation par D.R.X. 68

2 Métrique des mailles monocliniques M1 et M3 69

2-1 Relations de surstructures dans l'espace direct 70
2-1-1 Relation entre <M> et M3 70
2-1-2 Relation entre <M> et M1 72
2-2 Surstructures et diffractogrammes 73
2-2-1 Calcul de la structure M'3 74
2-2-2 Indexation des raies de surstructure : mailles M'3 et <M> 75
2-2-3 Utilisation du Full Pattern Matching : détermination d'une maille multiple minimale 78
2-2-4 Indexation des raies de surstructure : vecteur de propagation 81
2-2-5 Indexation des raies de surstructure : mailles M'1 et <M> 82
2-3 Conclusion 82

3 Métrique de la maille triclinique T1 84

3-1 Notations 85
3-2 Introduction de nouvelles mailles 85
3-2-1 Introduction d'une nouvelle maille triclinique T'1 85
3-2-2 Introduction d'une maille triple quasi-monoclinique T'3 87
3-2-3 Introduction d'une maille quasi-monoclinique T''3 88
3-3 Description de la maille quasi-monoclinique T''3 en terme de surstructure : maille moyenne <T> 91
3-4 Nouvelle notation des mailles 92

4 Une palette de modèles 93

4-1 Que faire de ces diverses mailles ? 96
4-1-1 Variation des paramètres de maille 96
4-1-2 Positions et extinctions des raies de diffraction 96
4-1-3 <M> et <T> : deux briques de base possibles 97

5 Bilan 99

6 Bibliographie 101

Dans une première partie de ce travail, nous nous sommes d'abord attachés à répondre au premier objectif, celui d'améliorer l'**identification** rapide par diffraction des rayons X de la forme de l'alite présente dans un clinker industriel.
Dans les clinkers, les alites se trouvant le plus souvent sous les formes monocliniques **M1** et **M3**, le problème réside surtout dans la différenciation de ces deux formes.

Ainsi, nous avons sélectionné **deux clinkers représentatifs** par leur différence de composition chimique, conduisant ainsi à des alites de forme M1 ou M3. Nous avons cherché comment se manifeste la variabilité de l'alite dans les diffractogrammes de clinkers. Nous avons eu besoin de valider certaines hypothèses et observations par l'étude des diffractogrammes d'**alites de synthèse M1 et M3** sur lesquels on s'affranchit ainsi de la contribution des autres phases du clinker. L'interprétation de tous les pics des diffractogrammes d'alite et de clinkers nous a conduit à revenir sur la cristallographie des deux mailles M1 et M3 proposées dans la littérature. Nous avons introduit de **nouvelles mailles** (non conventionnelles) qui seront décrites dans la deuxième partie de ce chapitre, ce qui nous a permis d'interpréter les différences observées dans les diffractogrammes.

Nous nous sommes alors intéressés au cas de la maille triclinique **T1** proposée par Golovastikov pour voir comment elle pouvait se rattacher aux mailles trouvées pour les alites M1 et M3.

Cette étude a apporté de nouveaux outils pour l'identification et a aussi permis de faire apparaître le lien entre les mailles des divers polymorphes.

Les résultats de ce chapitre reposent essentiellement sur une analyse de la **métrique** des mailles. Les positions atomiques des modèles connus interviennent parfois dans certains calculs, mais ne sont pas discutées ici : leur étude sera développée au chapitre suivant portant sur la modélisation du contenu des mailles.

1 Variabilité de l'alite dans les clinkers

Nous avons sélectionné deux clinkers industriels représentatifs par leur composition chimique et favorisant ainsi des **formes d'alite différentes** [Maki et Kato 1982a]. Ils ont été caractérisés par les méthodes cimentières standard (analyse élémentaire par fluorescence X, microscopies optique et électronique à balayage, diffraction des rayons X) et analysés à la microsonde de Castaing afin de déterminer la répartition des impuretés dans les différentes phases du clinker.
Les teneurs en MgO et SO_3 de ces deux clinkers, résultant de l'analyse par fluorescence X, sont données dans le Tableau II-1. D'après les travaux de Maki (figure I-7), celles-ci permettent de s'attendre à telle ou telle forme d'alite.

Clinker	A	B
% MgO	3.42	0.54
% SO_3	0.31	0.77
Alite attendue	**M3**	**M1**

Tableau II-1 : Pourcentages en MgO et SO_3 de deux clinkers représentatifs et forme d'alite attendue d'après les travaux de Maki [Maki et Kato 1982a]

Nous avons alors caractérisé ces deux clinkers par diffraction des rayons X.

1-1 Diffraction des rayons X sur des clinkers

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus au C.T.G avec le même diffractomètre Philips PW 1050/70, en montage Bragg-Brentano, équipé d'un tube Cuivre et d'un monochromateur arrière de graphite.
Les enregistrements ont été effectués avec des pas angulaires de 0.02°.
Sur les diffractogrammes des clinkers A et B (Figure II-1), on observe :

- des décalages angulaires de pics.

- les allures des pics caractéristiques des formes M1 et M3 entre $2\theta_{Cu}$ = 31.5 et 33.5° (cf. encart de la Figure II-1). Ces deux premières observations correspondent à celles discutées au chapitre I.

- **la présence ou l'absence de certains pics de plus faible intensité**, par exemple aux angles $2\theta_{Cu}$ = **28.1** et **36.7°**, non prises en compte dans la littérature jusqu'à présent. Il est difficile à ce stade d'attribuer ces raies de façon sûre à l'alite : Dans un tel matériau polyphasé, il peut s'agir d'une phase minoritaire.

Il s'avère donc nécessaire de travailler aussi sur des alites de synthèse.

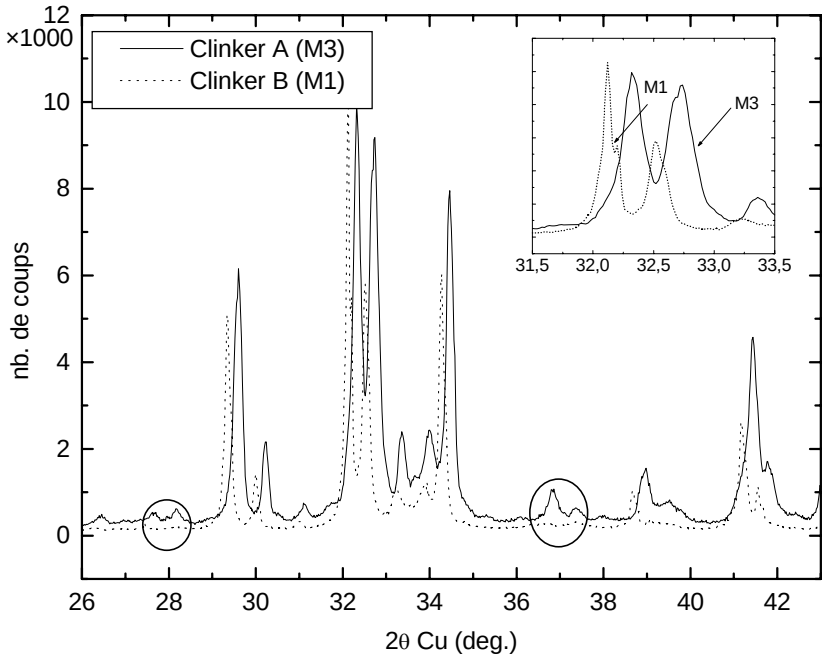


Figure II-1 : Diffractogrammes de clinkers

1-2 Diffraction des rayons X sur des alites de synthèse M1 et M3

Les alites M1 et M3 ont été synthétisées au CTG. La synthèse de l'alite M1, non réalisée jusqu'à présent dans le laboratoire, a nécessité la mise en place d'un protocole expérimental.

Après avoir défini les formulations chimiques utilisées pour ces synthèses, nous discuterons de l'analyse des composés obtenus par diffraction des rayons X.

1-2-1 Synthèses des alites M1 et M3

a) Synthèse de l'alite M3

La formule utilisée est celle retenue par M. Regourd,

$$Ca_{2.879}\ Si_{0.971}\ Mg_{0.112}\ Al_{0.0439}\ O_5$$

Le protocole expérimental peut se résumer de la façon suivante :

En prenant en compte la pureté et la perte au feu à 1000° C de chaque constituant, les quantités nécessaires de carbonate de calcium ($CaCO_3$), de silice (SiO_2), de magnésie (MgO), et d'alumine (Al_2O_3) sont calculées puis pesées. Ces produits sont mélangés dans un malaxeur avec de l'eau déminéralisée. La pâte obtenue est mise sous forme de « boudins » qui sont disposés en pyramide sur une sole de platine, et séchés à l'étuve à 120° C.

Le mélange est cuit dans un four électrique à très haute température et la durée de la cuisson est de l'ordre de six heures. La matière est amenée progressivement à une température de 1550° C à raison d'environ 8° C par minute, en respectant deux paliers successifs, un premier de 40 minutes vers 1000 °C pour la décarbonatation, un autre de deux heures à 1550° C pour la formation de l'alite.

Les réactions chimiques au cours de la cuisson sont les suivantes :

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	**décarbonation** entre 700 et 900° C
$CaO + SiO_2 \rightarrow CS$	entre 900 et 1000° C
$CS + CaO \rightarrow C_2S$	formation de la **bélite** entre 1100 et 1300° C
$C_2S + CaO \rightarrow C_3S$	formation de l'**alite** entre 1300 et 1500° C

À cause de la décarbonatation, le matériau obtenu après cette première cuisson est très poreux. C'est pourquoi, après un broyage jusqu'à une granulométrie inférieure à 80 µm, il subit une seconde cuisson.

Une fois trempé à l'air comprimé (afin d'éviter la formation de bélite et de chaux libre secondaires par rétrogradation de l'alite) et bien refroidi, le produit est concassé à 2.5 mm buis broyé à une granulométrie inférieure à 80 µm. Après le concassage, un échantillonnage sur une quantité de 15g est effectué afin de faire les différentes analyses nécessaires (test de la chaux libre, diffraction des rayons X, analyse élémentaire par fluorescence X) pour vérifier la qualité du produit.

La synthèse est considérée comme satisfaisante si le pourcentage de chaux libre est inférieur ou égale à 1.5 %, ce qui est bien le cas ici puisqu'il est de 0.47 %.

b) Synthèse de l'alite M1

L'article de Qing montre qu'on peut obtenir la forme M1 par addition de $CaSO_4$ sur une alite M2 [Qing, Jianmin et al. 1992].

Deux procédés de synthèse ont été testés au C.T.G. :

- Le premier consiste à synthétiser la forme M1 en dopant l'alite M2 avec 4% de $CaSO_4$, conformément au diagramme de phases présenté dans le Tableau II-2.

M1 = M2 (96%) + $CaSO_4$ (4%)

CaF_2 (wt %)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
5	R	R	R	R					
4	R	R	R	R	R	M3			
3	R	R	R	R	R	M3	M3		
2	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3	
1	M2	M2	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1

$CaSO_4$ (wt %)

Tableau II-2 : Variation des formes cristallines de l'alite M2 en fonction du dopage en CaF_2 et $CaSO_4$ [Qing, Jianmin et al. 1992]

L'alite M2 est obtenue par dopage de C_3S pur en Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3 suivant la composition suivante :

M2 = C_3S (97%) + Al_2O_3 (1%) + MgO (1%) + Fe_2O_3 (1%)

Cela implique de synthétiser le C_3S pur, puis l'alite M2 et l'alite M1. Le C_3S est synthétisé de la même manière que l'alite M3 (en deux cuissons) en n'utilisant que du carbonate de calcium ($CaCO_3$) et de la silice (SiO_2). Les alites M2 et M1 sont obtenues en une seule cuisson. La matière est amenée progressivement jusqu'à 1350° C, à raison d'environ 20° C par minute, et maintenue deux heures à cette température. Après avoir été trempé, le produit final est ensuite préparé pour les analyses.

Quatre cuissons sont donc nécessaires dans ce protocole expérimental.

- Le second consiste à mélanger directement tous les additifs sur le C_3S dans les proportions suivantes :

M1 = C_3S (93.13%) + Al_2O_3 (0.96%)+ MgO (0.96%) + Fe_2O_3 (0.96%)+ $CaSO_4$ (4%)

Les deux procédés donnent des résultats identiques : le second a l'avantage d'économiser une cuisson puisqu'on ne synthétise pas l'alite M2.
Le test de la chaux libre donne pour l'alite M1 un pourcentage de 0.78 %.

1-2-2 Caractérisation par D.R.X.

Les alites M1 et M3 ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure II-2) sur le même appareillage que celui décrit pour les clinkers, à savoir l'appareil Philips PW 1050/70 (Tube Cu, pas angulaire de 0.02°, monochromateur arrière de graphite).

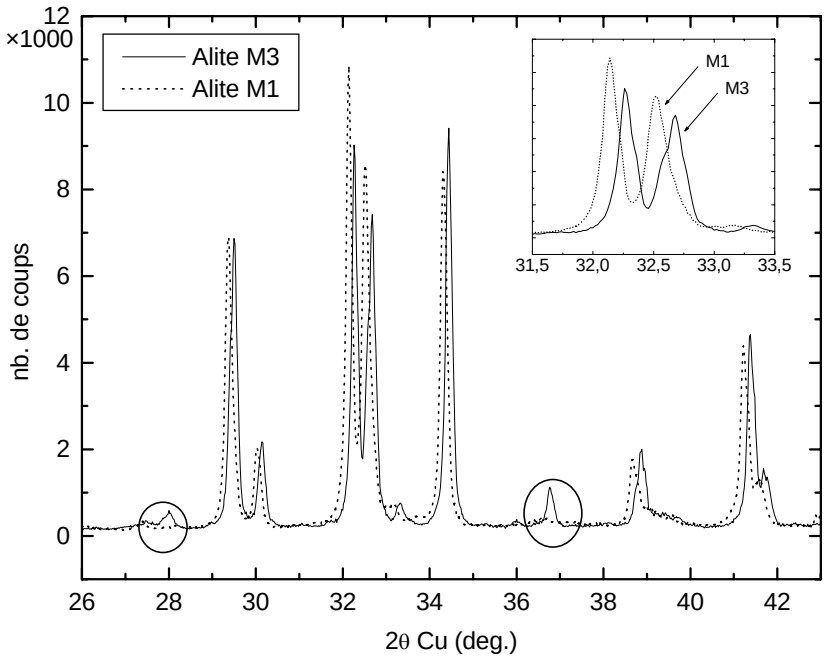


Figure II-2 : Diffractogrammes des alites de synthèse M1 et M3

On retrouve les mêmes différences que celles observées précédemment sur les clinkers. Le diffractogramme de l'alite M3, contrairement à celui de l'alite M1, présente les raies à 28.1° et 36.7° observées dans le clinker A (alite M3), ce qui

permet de les attribuer de façon sûre à des **raies de l'alite M3**, et non à une éventuelle autre phase qui serait présente dans le clinker. Ces petites raies peuvent donc servir aussi à identifier la forme d'alite présente dans un clinker. L'alite M3 a été décrite par Nishi comme surstructure d'une maille moyenne $<M>_m$, modélisée ensuite par Mumme.

Par souci de cohérence, nous noterons désormais,

- $<M>_N$, la maille $<M>_m$ de Nishi
- $<M>_M$, la maille moyenne proposée par Mumme

Nous montrerons plus loin, à l'aide des diffractogrammes calculés des mailles de Mumme et M3 que ces pics, présents seulement dans l'alite M3, sont des **raies** de **surstructure**.

On peut alors se demander si les formes M1 et M3 ne sont pas des surstructures différentes d'une même maille moyenne <M>, induisant ainsi différentes raies de surstructure dans les diffractogrammes. Pour répondre à cette question, il est indispensable de revenir sur la cristallographie des mailles M1 et M3.

2 Métrique des mailles monocliniques M1 et M3

Les notions de cristallographie nécessaires à la compréhension de cette partie sont rappelées dans l'annexe 1. La notion de matrices de transformation est introduite en annexe 1-A, les transformations entre mailles monocliniques équivalentes en annexe 1-B, § B-3.

En calculant les mailles monocliniques équivalentes aux mailles M1 et M3 publiées dans la littérature, on met d'une part en évidence la relation de surstructure entre les mailles <M> et M3, et on fait d'autre part apparaître une relation de surstructure entre les mailles <M> et M1.

2-1 Relations de surstructures dans l'espace direct

2-1-1 Relation entre <M> et M3

La détermination des mailles monocliniques équivalentes à la maille M3 de Nishi permet de mettre en évidence de manière beaucoup plus apparente la relation de surstructure entre <M> et M3.

Les paramètres des différentes mailles monocliniques équivalentes sont obtenus par application des matrices de transformation P entre les **choix 1, 2** et **3** (annexe 1, § B-3-2) et listés dans le Tableau II-3.

M3	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
choix 1 : $M3^1$	33.083	7.027	18.499	94.12
choix 2 : $M3^2$	36.725	7.027	33.083	149.84
choix 3 : $M3^3$	18.499	7.027	36.725	**116.04**

Tableau II-3 : Mailles monocliniques équivalentes à l'alite M3. Le choix 1 correspond à la maille de Nishi [Nishi, Takeuchi et al. 1985]

La maille M3 en choix 3, que nous notons M'3, avec un angle de 116°, se trouve ainsi superposable à la maille <M> et apparaît directement comme six fois plus grande qu'elle. Mais le choix des axes de <M> fait par Nishi et Mumme (maille conventionnelle respectant a>c) conduit à un vecteur $\vec{b}$ de sens opposé à celui de M3 (Figure I-15). Pour garder la même représentation graphique standard et conforme à celle des Tables Internationales, nous inverserons les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ de <M> (un choix contraire inverserait les choix 1 et 2 de M3 et obligerait à réécrire les matrices prises dans les Tables Internationales).

Si on permute ainsi les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ de <M>, $\vec{b}_{<M>}$ et $\vec{b}_{M3}$ sont alors dans le même sens, et on fait coïncider les nouveaux axes de <M> avec ceux de M'3. On prendra donc pour la suite les mailles du Tableau II-4 :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	V(Å^3)
M3	33.083	7.027	18.499	94.12	4289.4
M'3	18.499	7.027	36.725	**116.04**	4289,4
<M>	9.250	7.027	12.242	**116.04**	714.9

Tableau II-4 : Mailles monocliniques considérées pour l'alite M3

↳ La maille M'3 se décrit ainsi comme surstructure de type **2×a**, **1×b**, **3×c** de la maille <M> (Figure II-3), qu'on notera,

$$M'3 = (2,1,3)\ \langle M \rangle$$

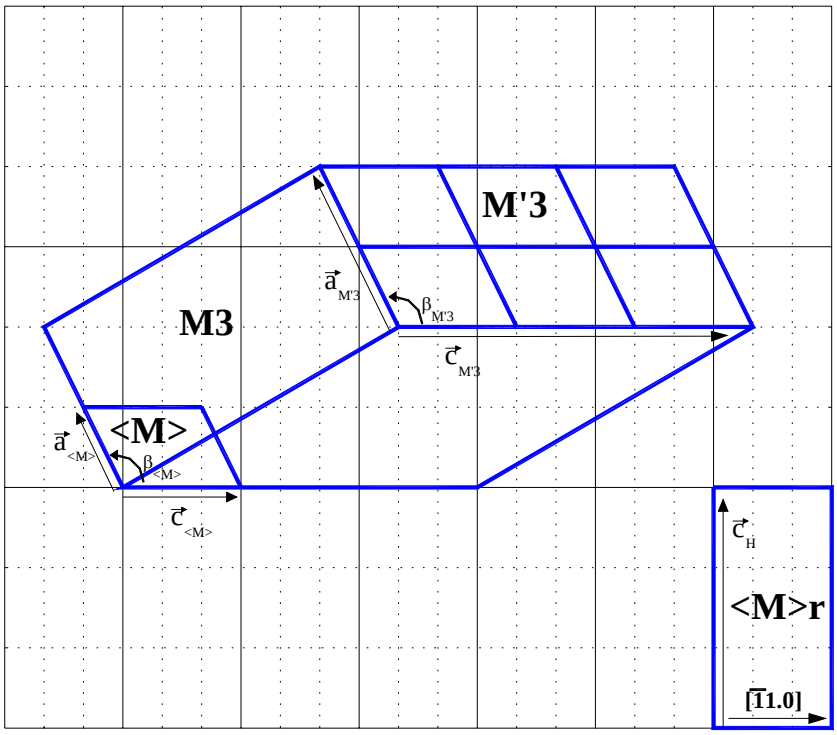


Figure II-3 : Mailles <M>, M3, M'3

2-1-2 Relation entre <M> et M1

De même, le Tableau II-5 liste les paramètres des mailles monocliniques équivalentes à l'alite M1 (annexe 1, B-3-3) :

M1	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
choix 1 : $M1^1$	12.332	7.142	25.420	89.85
choix 2 : $M1^2$	28.282	7.142	12.332	**116**
choix 3 : $M1^3$	25.42	7.142	28.282	154.15

Tableau II-5 :
Mailles monocliniques équivalentes pour l'alite M1.
Le choix 1 correspond à la maille du tableau I-5

On remarque qu'on peut aussi définir une maille M1 en choix 2 que nous noterons M'1, qui apparaît comme trois fois plus grande qu'une maille <M> semblable à celle de Mumme mais de paramètres légèrement différents (Tableau II-6).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	V($Å^3$)
M1	12.332	7.142	25.420	89.85	2238.8
M'1	28.282	7.142	12.332	**116**	2238.8
<M>	9.427	7.142	12.332	**116**	**746.3**

Tableau II-6 : Mailles monocliniques considérées pour l'alite M1

↳ La maille M'1 peut ainsi se décrire comme surstructure de type **3×a**, **1×b**, **1×c** d'une maille <M> (Figure II-4), qu'on notera donc,

$$M'1 = (3,1,1)\ \langle M \rangle$$

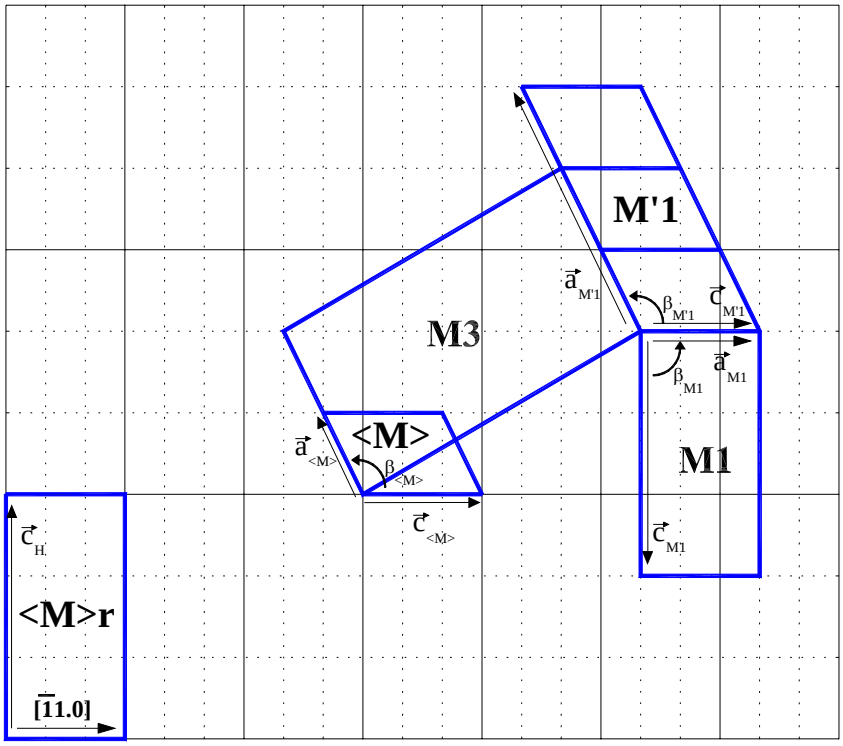


Figure II-4 : Mailles <M>, M1, M'1

Ainsi, cette étude des mailles M1 et M3 nous a permis de montrer que ces deux mailles pouvaient s'écrire comme deux surstructures M'3 et M'1 de la maille moyenne <M> similaire à celle introduite par Nishi puis par Mumme pour M3.

2-2 Surstructures et diffractogrammes

Puisque les alites M1 et M3 peuvent être décrites comme deux surstructures différentes d'une maille <M>, **les raies de surstructure** vont donc constituer une **signature** de la forme M1 ou M3, ce qui implique de ne pas se limiter aux deux fenêtres angulaires citées dans la littérature lors de l'interprétation des diffractogrammes de poudre. Sur la base des résultats connus à ce jour, on peut chercher de façon systématique toutes les raies de surstructure de la forme M3.

Pour identifier les raies de surstructure de la maille M'3, on procède de la manière suivante : on recalcule la structure proposée par Nishi dans la maille M'3 (calcul des

positions atomiques, détermination du groupe d'espace, indexation des raies), puis il suffit de transformer les indices hkl de la maille de base <M> dans la base M'3 afin de distinguer, dans M'3, les raies qui proviennent de <M> de celles qui sont propres à la surstructure.

2-2-1 Calcul de la structure M'3

Pour calculer le diffractogramme de la structure M'3, il faut connaître ses paramètres de maille, son groupe d'espace et les positions atomiques du motif.

☞ paramètres de maille :

a = 18.499 Å b = 7.027 Å c = 36.725 Å β = 116.04°

☞ positions atomiques du motif :

Les positions atomiques dans la maille M'3 sont calculées à partir de la matrice de transformation Q entre le choix 1 (maille publiée par Nishi) et le choix 3 (annexe 1-C : matrices de transformation, maille M'3, transformation M'3 / M3).

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}_{\text{choix 3}} = Q.\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{choix 1}}$$

☞ groupe d'espace :

Lorsqu'on passe du choix 1 au choix 3, la translation C se transforme en translation I, faisant ainsi passer du groupe Cm au groupe **Im** (la table du groupe Cm est restituée à la fin de l'annexe 1-B).

Remarque :

Dans les Tables Internationales, le groupe Cm est retenu comme choix standard. Nous utilisons dans cette thèse le « groupe Cm » dans son sens le plus large, incluant les groupes Am et Im. Nous prenons le soin de préciser le choix Cm, Am ou Im pour étudier l'effet des extinctions dans chaque cas (§ 2-2-3) ou pour discuter de la structure d'un composé (cf. chapitre IV, § 1).

2-2-2 Indexation des raies de surstructure : mailles M'3 et <M>

La matrice de transformation entre <M> et M'3 est donnée en annexe 1-C.

$$(h, k, l)_{M'3} = (h, k, l)_{<M>} \; P_{M'3<M>}$$

Parmi l'ensemble des raies de M'3, on peut distinguer directement les raies qui proviennent de la maille <M> des raies de surstructure. L'annexe 4 détaille l'indexation des raies sur la base du modèle structural de Nishi.

L'affinement « Full Pattern Matching (FPM) » avec les paramètres de maille <M> (Figure II-5) permet déjà de reproduire de manière satisfaisante l'ensemble du diffractogramme. Les raies qui ne sont pas indexées sont les raies de surstructure. L'affinement « FPM » avec la surstructure M'3 (Figure II-6) permet d'indexer toutes les raies et donne ainsi de bien meilleurs facteurs d'accord. Les paramètres et figures de mérite sont reportés dans le Tableau II-7.

	<M>	M'3
Paramètres de réseau	a = 9.2777 Å b = 7.0515 Å c = 12.2640 Å β = 116.011°	a = 18.4951 Å b = 7.0314 Å c = 36.70 Å β = 116.014°
Domaine angulaire	20 - 90°	20 - 90°
Fonction de profil		
η	0.2120	0.0889
U	0.2357	- 0.02645
V	- 0.1014	0.08433
W	0.0392	- 0.00333
Facteurs d'accord		
Rp	21	10.3
Rwp	20.1	9.06
χ^2	**8.2**	**1.77**

Tableau II-7: Paramètres et figures de mérite des affinements FPM de l'alite M3 de synthèse

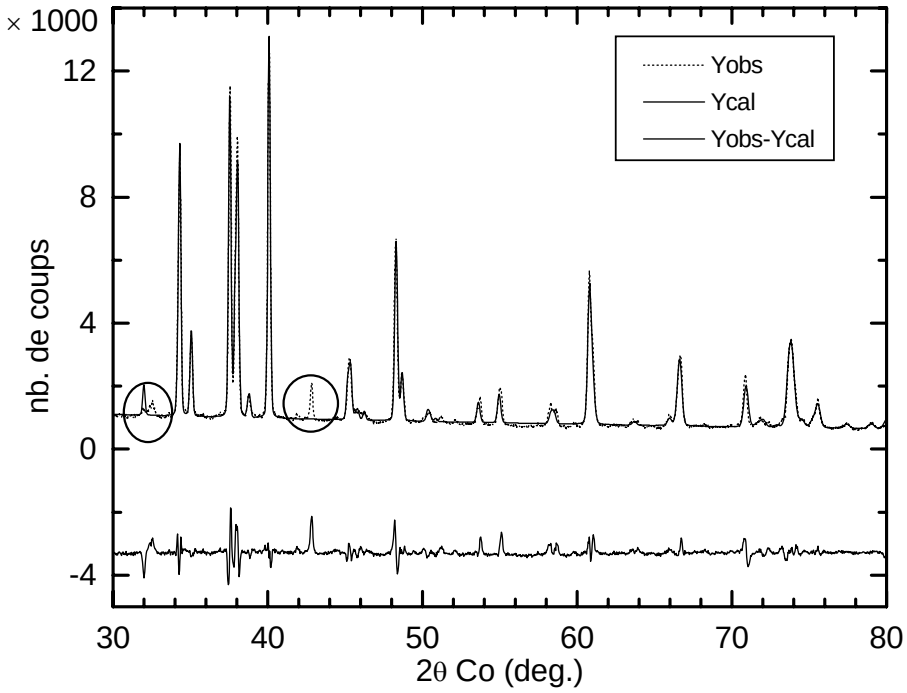


Figure II-5: Ajustement d'une alite M3 avec la maille <M>

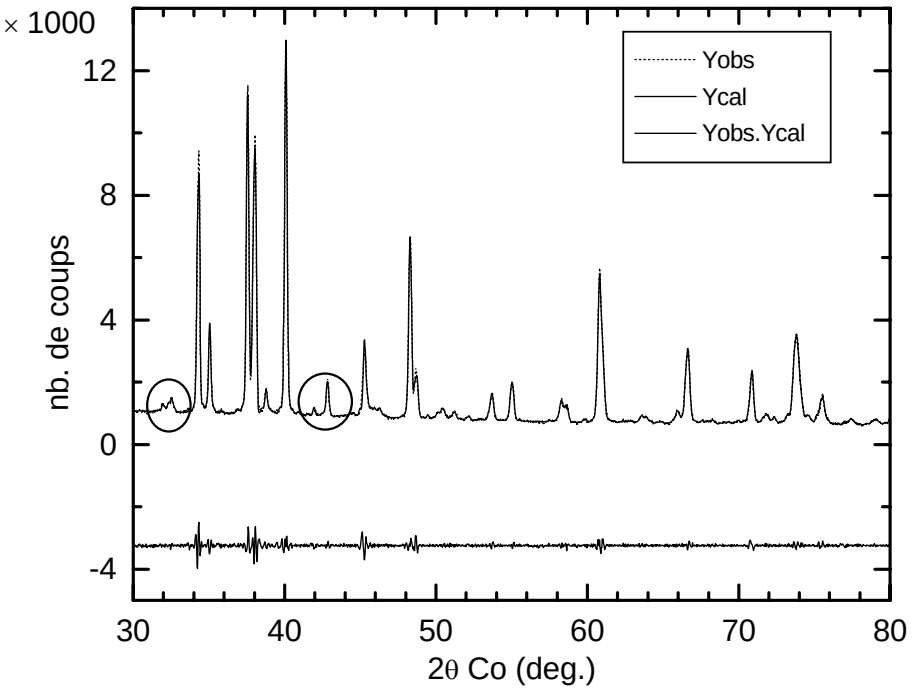


Figure II-6 : Ajustement d'une alite M3 avec la maille M'3

Le Tableau II-8 présente les transformations des indices hkl des raies faibles qu'il faut considérer pour interpréter les données expérimentales tant du clinker que de l'alite M3 de synthèse au voisinage des raies caractéristiques (cercles sur les Figure II-1 et Figure II-6). La Figure II-7 montre un agrandissement de ces deux zones et repère sous les noms R1 à R7 les raies visibles, dont aucune n'est prise en compte convenablement par le modèle de Mumme.

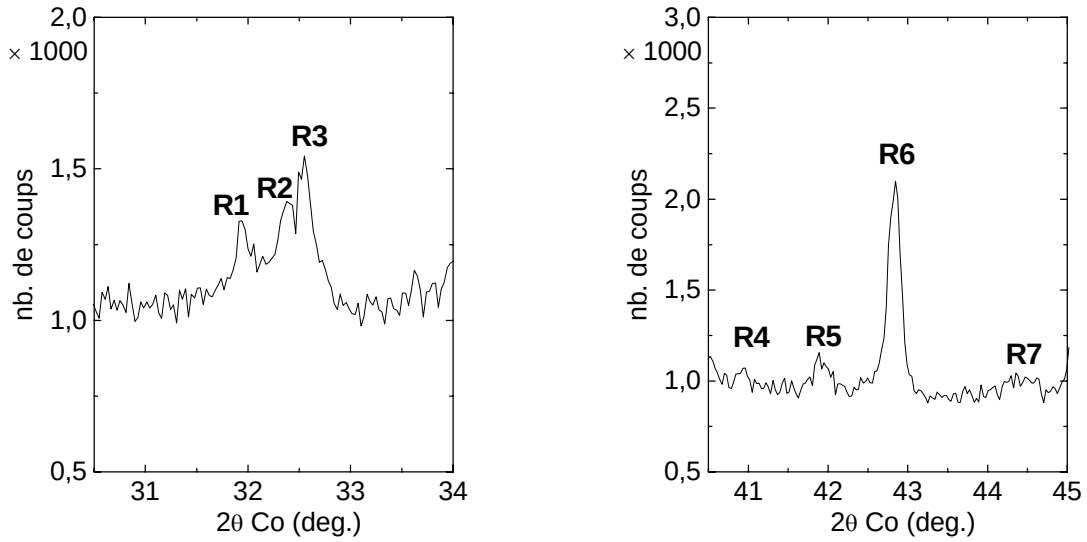


Figure II-7: Zones caractéristiques de l'alite M3

raie	d (Å)	$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	hkl M3	hkl M'3	hkl <M>	hkl OH	$6F_{<M>}$	F_{M3}	ΣI
R1	3.2505	27.41	31.95	910	019	013	31-3	75.54	45.47	142500
	3.2456	27.46	31.99	514	41-9	21-3	313	77.82	31.09	
	3.2366	27.54	32.09	91-1	118				42.87	
	3.2362	27.54	32.09	22-2	220	120	02-3	74.82	52.09	
R2	3.2085	27.78	32.37	10 01	1 0-11				64.15	37800
R3	3.1716	28.11	32.76	60-5	501				117.57	123700
R4	2.5549	35.09	40.99	80-6	602				86.05	54600
	2.5526	35.13	41.02	10 0-5	505				50.85	
R5	2.4963	35.94	41.99	225	52-7				62.28	575000
	2.4957	35.95	42.00	82-3	325				40.87	
R6	2.4465	36.70	42.89	60-7	70-1				227.07	254700
R7	2.3656	38.00	44.43	915	51-14				54.23	48700
	2.3594	38.11	44.56	14 0-1	1013				69.37	

Tableau II-8 : Indexation des raies situées dans les domaines caractéristiques de l'alite M3

L'examen des données plus détaillées présentées à l'annexe 4 montre que la plupart des raies faibles calculées avec le modèle de Nishi ne deviennent visibles que lorsqu'elles sont proches et que leurs intensités s'ajoutent pour donner l'impression d'une raie plus forte. Par exemple la « raie » R1 est une combinaison d'au moins 4 raies d'intensités voisines mais très proches, dont aucune ne serait visible si elles étaient plus éloignées les unes des autres. La raie R2, isolée, est à peine visible, de même que les « raies » R4, R5 et R7 constituées par des groupes de deux raies d'intensité voisine.

Seules les raies R3 et R6 sont isolées, très nettes, et caractéristiques de l'alite M3, puisqu'elles n'existent ni avec la structure <M> ni dans le spectre du clinker associé à l'alite M1.

Par ailleurs, l'examen des diffractogrammes calculés à l'annexe 4 pour les divers composés du clinker autres que l'alite montrent qu'ils ne présentent pas de raies fortes dans ces domaines angulaires. Seules les raies de C_2S_β peuvent se superposer et gêner. Mais on ne les voit guère dans le clinker de type M1 (Figure II-1) qui comporte pourtant du C_2S en quantité non négligeable. Il est cependant préférable de ne pas se limiter à ces deux raies et prendre en compte tout le spectre si on veut séparer C_2S et C_3S.

Par contre l'interprétation de ces raies en terme d'impuretés ne semble pas crédible.

2-2-3 Utilisation du Full Pattern Matching : détermination d'une maille multiple minimale

L'indexation du Tableau II-8 est basée sur la connaissance du modèle de Nishi, détaillé en annexe 4, § 1. Mais il est déjà possible de montrer que la structure M3 est celle qui s'ajuste le mieux aux données parmi toutes les surstructures

$$(m, n) <M> \equiv (m \times \vec{a}_{<M>}, n \times \vec{c}_{<M>})$$

qu'on peut ajuster en Full Pattern Matching en variant m et n.

A titre d'exemple, la Figure II-8 montre trois ajustements FPM sur trois surstructures,

$(1, 1) <M> \equiv <M>$ groupe Am

$(3, 1) <M> \equiv M'1$ groupe Im

$(2, 3) <M> \equiv M'3$ groupe Im

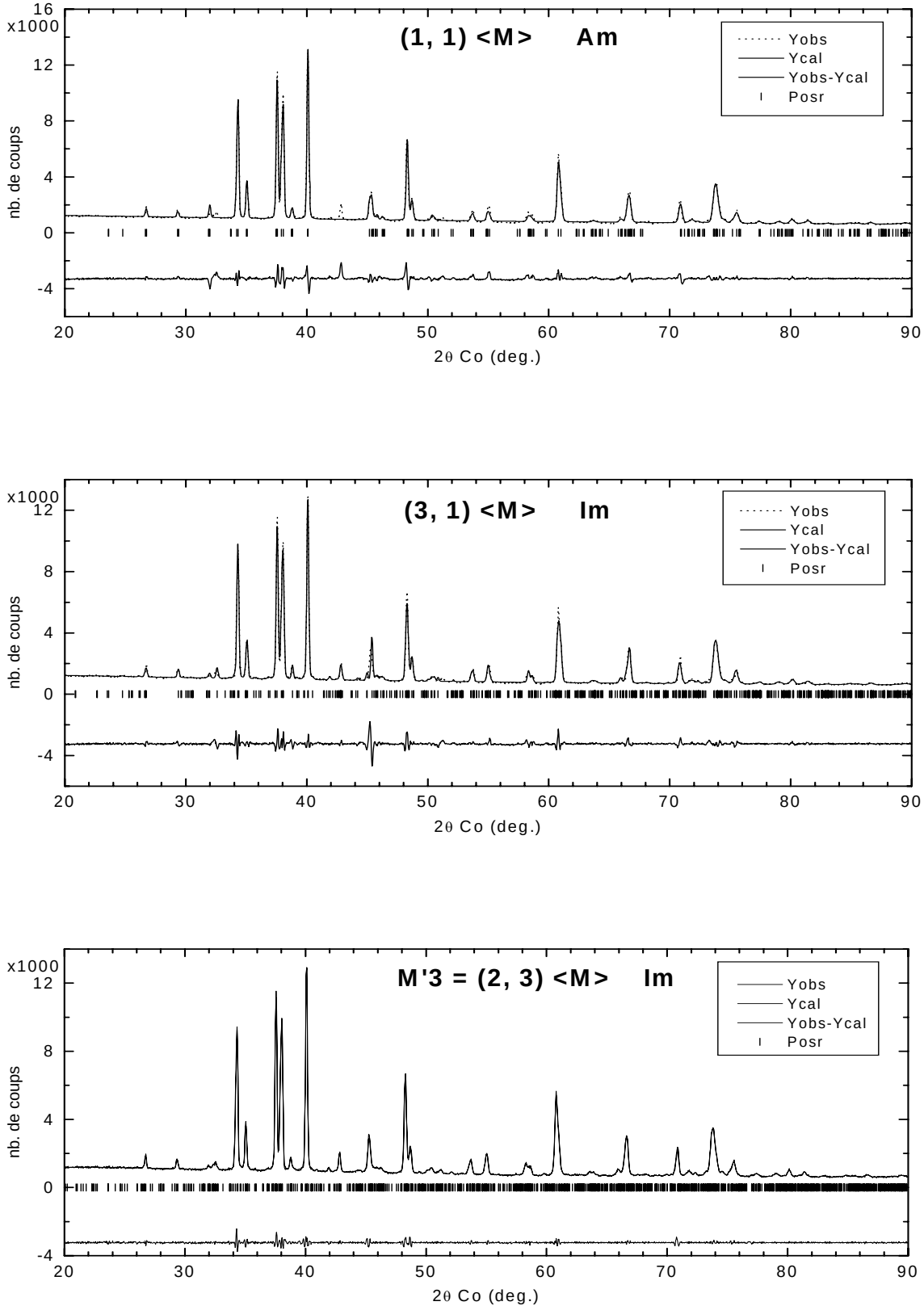


Figure II-8: Comparaison des ajustements FPM pour diverses surstructures de (m, n) <M> de la maille moyenne

On voit que pour la surstructure (2, 3) <M> tout le spectre est convenablement reproduit alors que ce n'est pas le cas pour les mailles plus petites. Bien sûr **les indexations des raies sont fausses en l'absence de modèle**, mais le Full Pattern Matching rend déjà bien compte de la densité des raies calculables et permet d'éliminer toutes les surstructures (m, n) de maille trop petite qui ne produisent pas de raies aux emplacements où les données en montrent. On n'est pas alors sûr d'avoir trouvé une maille minimale, mais on peut éliminer les mailles à coup sûr trop petites.

Il est en particulier clair que toute structure moyenne basée sur la seule maille de Mumme est incapable de décrire le domaine angulaire $2\theta_{Co}$ = 40.3-45.4° (ou $2\theta_{Cu}$ = 34.5-38.8°). Les raies non prises en compte par ce modèle courent le risque d'être attribuées aux autres composés, en exagérant donc leur contribution, biaisant les autres raies de l'alite et rendant hasardeux tout affinement à vocation quantitative basé sur l'ajustement d'un modèle structural trop simpliste dont les paramètres serviraient surtout de fourre-tout aux erreurs dues à l'insuffisance de ce modèle.

La comparaison des affinements FPM sur les mailles M3 (ou M'3) et <M> montre que l'utilisation de la maille <M> augmente le bruit de fond et élargit les raies (Figure II-9) pour prendre en compte par ce biais les petites raies d'intensité voisine pavant les intervalles entre raies fortes (Tableau II-7).

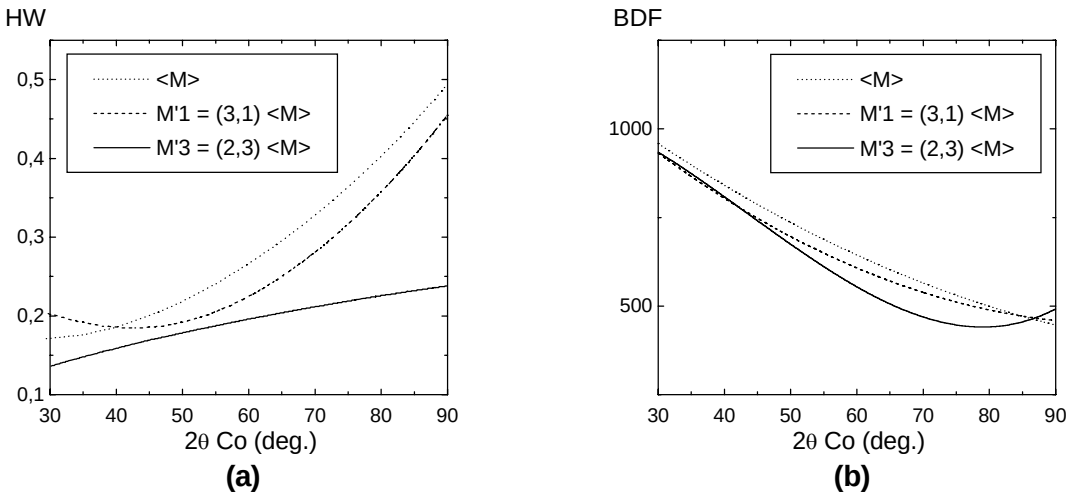


Figure II-9: (a) Largeur à mi-hauteur (HW) en fonction de 2θ
(b) Bruit de fond (BDF) en fonction de 2θ

Pour les mailles trop petites, on note un renforcement de la composante lorentzienne H (annexe 3), qui simule les petites raies situées dans les pieds des raies fortes. Au contraire lorsque la maille choisie est trop grande et génère trop de raies, cette composante lorentzienne H devient négative pour compenser l'excès de raies calculées.

On voit donc l'intérêt que peut avoir l'utilisation d'un étalon interne afin de faire la part des choses entre la largeur instrumentale et les artefacts dus aux modèle utilisé.

2-2-4 Indexation des raies de surstructure : vecteur de propagation

Après avoir ainsi identifié les raies de surstructure, il est alors possible de déterminer un (ou plusieurs) vecteur(s) de propagation $\delta\vec{q}$ tel(s) que

$$\vec{q}_{M'3} = \vec{q}_{<M>} + n\,\delta\vec{q}$$

où $\vec{q}_{M'3}$ est un noeud du réseau réciproque de la maille M'3, $\vec{q}_{<M>}$ est un noeud du réseau réciproque de la maille <M>, et n est un entier.

Le vecteur de propagation

$$\delta\vec{q} = 1/2\ \vec{a}^*_{<M>} - 1/3\ \vec{c}^*_{<M>}$$

permet d'indexer presque toutes les raies de surstructure.

En particulier les deux raies caractéristiques de l'alite M3 (M'3) sont les satellites d'ordre 1 de la raie $(300)_{<M>}$ très forte :

$$2\theta_{Co} = 32.76° : (501)_{M'3} = (300)_{<M>} - \delta\vec{q}$$
$$2\theta_{Co} = 42.89° : (70\bar{1})_{M'3} = (300)_{<M>} + \delta\vec{q}$$

Les raies qui restent sont interprétables avec un autre vecteur de propagation $\delta\vec{q}' = 1/2\ \vec{a}^*_{<M>}$ mais toutes ces raies sont très faibles et non détectables sur un diffractogramme de poudre. Par conséquent la seule modulation $\delta\vec{q}$ suffit à décrire l'essentiel de la surstructure.

Cet aspect, plus technique, est développé en annexe 4, § 1.

2-2-5 Indexation des raies de surstructure : mailles M'1 et <M>

Les raies de surstructure ont été identifiées de la même façon, mais elles sont beaucoup plus faibles et il est plus difficile de trouver un vecteur de propagation net.

2-3 Conclusion

■ On retenait de la synthèse bibliographique du premier chapitre que deux fenêtres angulaires suffisent à séparer les symétries rhomboédrique, monoclinique et triclinique.

■ Ce chapitre vient de montrer que la prise en compte de raies faibles est indispensable pour distinguer les différentes formes monocliniques :

- Pour l'alite M3, deux raies de surstructure bien visibles vers $2\theta_{Co}$ = 32.0°, 32.5° et 42.8° (c'est-à-dire $2\theta_{Cu}$ = 27.5°, 27.9° et 36.6°) constituent une signature de la structure.
- Les autres raies de surstructure ont une intensité tellement faible qu'elles se confondent à première vue avec le bruit de fond. Un ajustement du spectre est nécessaire pour les mettre en évidence.
- Par ailleurs, l'analyse en terme de surstructure de l'alite M3 a été finalisée par l'obtention d'un vecteur de propagation qui permet d'interpréter le quasi totalité des raies de surstructure en terme de satellites des raies de la maille moyenne <M>.

En résumé, l'identification des formes M1 et M3 à partir des diffractogrammes de poudre repose sur trois aspects :

- la **position des pics** qui est reliée à la variation de la métrique de la maille moyenne <M>.

- la **forme de raies** qui prend en compte plusieurs effets :

• la plupart des raies visibles englobent en fait plusieurs raies d'intensité voisine et l'intensité de ces raies composites ne reflète que la densité de ces raies. De légères variations dimensionnelles de la maille moyenne engendrent des inversions dans ces multiplets et modifient donc la forme de ces raies composites (épaulements, multiplets, intensité du maximum...)

• la densité de raies est différente d'une structure à l'autre en fonction de la surstructure du composé et des extinctions du groupe de symétrie.

- **la présence ou l'absence de certaines petites raies** qui constituent une signature de telle ou telle surstructure.

Cette étude des mailles M1 et M3 nous a permis de progresser dans l'identification des deux alites et, d'un point de vue plus fondamental, de comprendre le lien entre ces deux structures, qui n'était pas du tout apparent au vu de la bibliographie.

La structure triclinique T1 avait aussi été résolue sur monocristal : comme on l'a rappelé dans le chapitre I, la structure proposée par Golovastikov est complexe et sans lien apparent avec les autres polymorphes monocliniques, avec des vecteurs de base dans des directions obliques sans relation évidente avec les directions monocliniques et hexagonales. De même le lien avec l'une des diverses mailles tricliniques T1, T2 ou T3 obtenues sur poudre semble problématique. Mais pour simplifier les discussions nous considérerons dans la suite qu'elle représente la phase T1 stable à température ambiante.

Nos premiers résultats donnent envie de trouver une maille équivalente à T1 qui serait plus proche de M1 et M3. Dans ce but, une étude approfondie de la structure T1 a été entreprise.

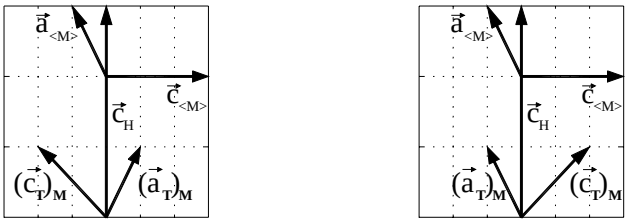
3 Métrique de la maille triclinique T1

Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, la structure T1 de Golovastikov [Golovastikov, Matveeva et al. 1975] est difficile à rapprocher des autres structures.

La Figure II-10(a) et la Figure I-15 montrent les projections $(a_T)_M$ et $(c_T)_M$ des vecteurs de base $\vec{a}_T$ et $\vec{c}_T$ de la maille triclinique T1 de Golovastikov dans le plan monoclinique. Ils ont été obtenus à l'aide de la matrice de transformation entre la maille triclinique T1 et la maille hexagonale donnée par Sinclair et Groves [Sinclair et Groves 1984] à partir d'une indexation de clichés de microscopie électronique à transmission. Cherchant à appliquer cette matrice de transformation aux positions atomiques de la maille T1, nous avons constaté qu'elle ne permettait pas de placer les atomes sur des positions compatibles avec les phases monocliniques connues. Il apparaît en fait que ces auteurs ont, sans le préciser, indexé leurs clichés sur une maille hexagonale « reverse » associée à l'ancienne convention des Tables Internationales de 1930 (abandonnée depuis 1952).

Il est donc nécessaire de modifier la matrice donnée par Sinclair et Groves pour satisfaire à la convention « obverse » et replacer les atomes.

Avec cette matrice (Figure II-10(b)), on constate que la projection du vecteur $\vec{a}_T$ dans le plan monoclinique, $(a_T)_M$, n'est autre que $\vec{a}_{<M>}$ et que celle du vecteur $\vec{c}_T$, $(c_T)_M$, est la diagonale $\vec{a}_{<M>} + \vec{c}_{<M>}$ de la maille <M>. Cette description est beaucoup plus satisfaisante et permet de placer convenablement les atomes.



(a) **(b)**

Figure II-10 : projection des axes de la maille T1 dans le plan monoclinique
(a) d'après la matrice de Sinclair et Groves, convention « reverse » de H
(b) convention « obverse » de H

Les vecteurs $\vec{a}_{T1}$, $\vec{b}_{T1}$, et $\vec{c}_{T1}$ s'expriment maintenant de la manière suivante :

$\vec{a}_{T1} = -\vec{u}_o + \vec{v} - \vec{w}$	$(\vec{a}_{T1})_H = -2(\vec{c}_R)_H$	$(\vec{a}_{T1})_M = \vec{a}_{<M>}$
$\vec{b}_{T1} = -3\vec{u}_o + \vec{w}$	$(\vec{b}_{T1})_H = \vec{b}_{T1}$	$(\vec{b}_{T1})_M = -\vec{c}_{<M>}$
$\vec{c}_{T1} = 2\vec{u}_o + \vec{v} + \vec{w}$	$(\vec{c}_{T1})_H = 2\vec{u}_o + \vec{w}$	$(\vec{c}_{T1})_M = \vec{a}_{<M>} + \vec{c}_{<M>}$

Les vecteurs $\vec{u}_0$, $\vec{v}$, $\vec{w}$ ont été définis à la Figure I-15 (chapitre I et annexe 1).
Cherchons à décrire autrement cette maille T1 pour faire apparaître des vecteurs de base $\vec{a}$ et $\vec{c}$ dans le plan monoclinique.

3-1 Notations

Nous allons introduire successivement une série de mailles dérivées de la maille initiale de Golovastikov.
Nous noterons dans un premier temps T'1 et T''1 des mailles ayant même volume que la maille T1 de Golovastikov, T'3 et T''3 des mailles ayant un volume triple.
Puis nous redéfinirons en fin de chapitre toutes les notations à partir des nouvelles mailles que nous allons d'abord construire.

3-2 Introduction de nouvelles mailles

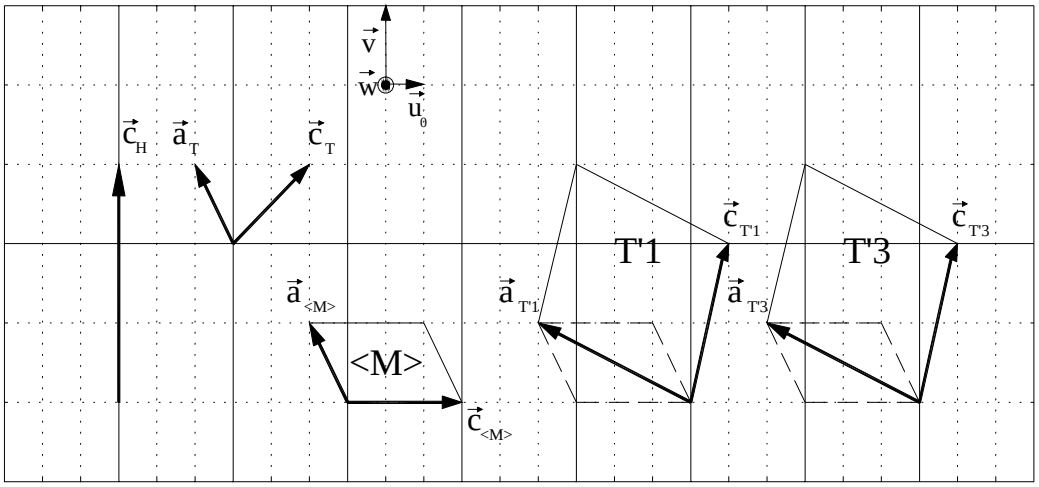
3-2-1 Introduction d'une nouvelle maille triclinique T'1

Introduisons la maille T'1 représentée à la Figure II-11, avec les deux vecteurs $\vec{a}_{T'1}$ et $\vec{c}_{T'1}$ dans le plan monoclinique. Le vecteur de base $\vec{a}_{T'1}$ n'est autre que la diagonale $\vec{a}_{<M>} - \vec{c}_{<M>}$ de <M>. Le Tableau II-9 liste les paramètres de la maille T'1, calculés à partir de la matrice de transformation $P_{T'1/T1}$ entre les mailles T'1 et T1 :

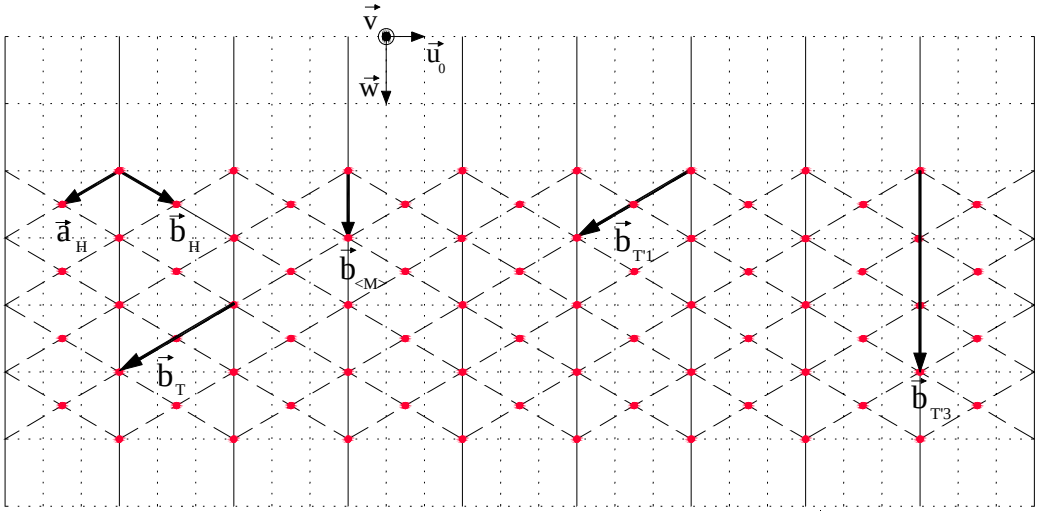
$$P_{T'1/T1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \det P_{T'1/T1} = 1$$

maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	V (Å^3)
T1	11.67	14.24	13.72	105.50	94.33	90	2190
T'1	18.41	14.24	17.33	102.22	76.98	39.34	2190

Tableau II-9 :
Paramètres des mailles T1 (Golovastikov) et T'1 (dérivée de Golovastikov)



Plan monoclinique



Plan hexagonal

Figure II-11 : Représentation des mailles T'1 et T'3 dans les plans monoclinique et hexagonal
La projection dans le plan monoclinique de T'3 est identique à celle de T'1 :
$\vec{a}_{T'3} = \vec{a}_{T'1}$, $\vec{c}_{T'3} = \vec{c}_{T'1}$ $\qquad$ $\vec{b}_{T'1} = 2\vec{a}_{H}$, $\vec{b}_{T'1} = 3\vec{b}_{<M>}$

Afin de vérifier l'exactitude de nos calculs, nous avons pris soin de vérifier, comme nous l'avons fait à chacune des étapes ultérieures, que le diffractogramme calculé à partir des paramètres de notre structure T'1 (paramètres de mailles et positions atomiques) était rigoureusement le même que celui de la structure initiale T1.

Dans cette structure T'1, l'axe $\vec{b}$ montre une surstructure d'ordre 2 le long d'un des axes hexagonaux :

$$\vec{b}_{T'1} = \vec{b}_{T1} = 2\vec{a}_H$$

3-2-2 Introduction d'une maille triple quasi-monoclinique T'3

Cependant, on peut constater que : $-\vec{a}_{T1} + \vec{b}_{T1} + \vec{c}_{T1} = 3\vec{w} = 3\vec{b}_{<M>}$ et ainsi établir le lien avec l'axe monoclinique $\vec{b}_{<M>}$.

Une maille quasi-monoclinique T'3 (Figure II-11), triple de la nouvelle maille T'1, peut alors être obtenue, montrant une surstructure d'ordre 3 le long de l'axe $\vec{b}$ monoclinique :

$$\vec{b}_{T'3} = 3\ \vec{b}_{<M>}$$

Le Tableau II-10 liste les paramètres de la maille T'3, déduits de la matrice de passage $P_{T'3/T1}$ entre les mailles T'3 et T1 :

$$P_{T'3/T1} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \qquad \det P_{T'3/T1} = 3$$

maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	V (Å^3)
T1	11.67	14.24	13.72	105.50	94.33	90	2190
T'3	18.41	21.14	17.33	90.03	76.98	89.66	6570

Tableau II-10 :

Paramètres des mailles T1 (Golovastikov) et T'3 (dérivée de Golovastikov)

A ce stade, on ne voit pas encore directement le lien avec les autres mailles monocliniques.

3-2-3 Introduction d'une maille quasi-monoclinique T''3

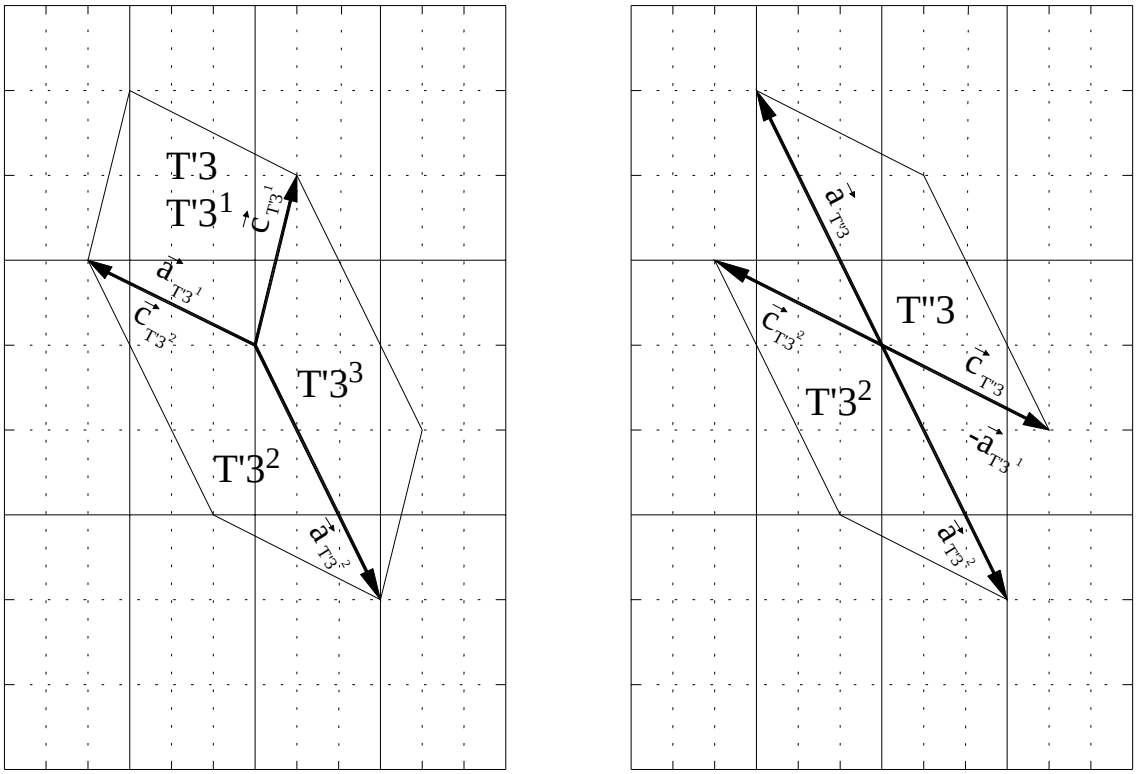
La maille T'3 étant pseudo-monoclinique, on peut chercher ses mailles équivalentes (Tableau II-11).

T'3	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)
choix 1 : $T'3^1$	18.41	21.14	17.33	90.03	76.98	89.66
choix 2 : $T'3^2$	**27.98**	21.14	**18.41**	89.66	142.89	90.21
choix 3 : $T'3^3$	17.33	21.14	27.98	90.21	140.13	90.02

Tableau II-11 : Mailles équivalentes de T'3

Lorsqu'on trace les trois mailles équivalentes, on s'aperçoit que la maille $T'3^2$ correspondant au choix 2, a un vecteur $\vec{a}$ opposé à celui de $\vec{a}_{M'1}$ et un vecteur $\vec{c}$ égal à $\vec{a}_{<M>} - \vec{c}_{<M>}$ (Figure II-4 et Figure II-12(a)).

Si on inverse le sens des vecteurs $\vec{a}_{T'3^2}$ et $\vec{c}_{T'3^2}$, on trouve une maille qu'on nommera provisoirement T''3, représentée à la Figure II-12(b).



(a) **(b)**

Figure II-12

(a) Mailles équivalentes de T'3 (choix 1,2,3), avec T'3¹ = T'3
(b) Maille T''3, qui est plus proche de M'1

Les paramètres de la maille T''3, calculés à partir de la matrice de passage $P_{T''3/T'3}{}^{2}$ entre T''3 et T'3², sont précisés dans le Tableau II-12. Seuls les angles α et γ sont modifiés.

$$P_{T''3/T'3}{}^{2} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \det P_{T''3/T'3}{}^{2} = 1$$

maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	V (Å^3)
T'3²	27.98	21.14	18.41	89.66	142.89	90.21	6570
T''3	27.98	21.14	18.41	90.34	142.89	89.79	6570

Tableau II-12 : Paramètres de la maille T''3

Pour calculer les positions atomiques de T''3, on applique la matrice de passage $P_{T''3/T'1}$ entre T''3 et T1 sur les 83 atomes de T1 puis on cherche les translations $\vec{t}_1$ et $\vec{t}_2$ qui permettent de générer les atomes dans cette maille non primitive de volume triple.

$$P_{T''3/T1} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \det P_{T''3/T1} = 3$$

$$\vec{t}_1 = \frac{2}{3}\vec{a}_{T''3} + \frac{1}{3}\vec{b}_{T''3} + \frac{2}{3}\vec{c}_{T''3}$$

$$\vec{t}_2 = \frac{1}{3}\vec{a}_{T''3} + \frac{2}{3}\vec{b}_{T''3} + \frac{1}{3}\vec{c}_{T''3}$$

La maille T''3 comprend trois fois plus d'atomes que la maille T1, c'est-à-dire 486 atomes! La symétrie P-1 est conservée dans cette structure, réduisant le motif à 243 atomes.

Il a fallu ici adapter le programme utilisé (Fullprof) pour calculer le diffractogramme d'une structure avec tant d'atomes. La simulation du diffractogramme de T''3 a permis de vérifier que cette structure restait bien strictement équivalente à celle de T1.

Cette maille T''3, de volume triple de T1, ressemble beaucoup à la maille M'1 : la seule distinction concerne le vecteur $\vec{c}$ et la surstructure selon $\vec{b}$.

$$\vec{a}_{T''3} = \vec{a}_{M'1}$$

$$\vec{b}_{T''3} = 3\ \vec{b}_{M'1}$$

Nous sommes ainsi parvenus à rapprocher la forme triclinique des autres mailles monocliniques. Nous allons maintenant montrer comment on peut décrire T''3 en terme de surstructure.

3-3 Description de la maille quasi-monoclinique T''3 en terme de surstructure : maille moyenne <T>

L'examen des positions atomiques dans la structure T''3 montre qu'on a à la fois une surstructure d'ordre 3 suivant l'axe $\vec{b}$ et une surstructure d'ordre 3 suivant l'axe $\vec{a}$.

On peut donc obtenir des mailles plus petites en moyennant cette maille T''3 (triple de T1) selon $\vec{a}$ et $\vec{b}$.

En moyennant selon $\vec{b}_{T''3}$ on obtient une maille T''1 de même volume que les mailles T1 ou M1. En moyennant cette maille T''1 selon $\vec{a}_{T''3}$ on obtient une maille de même volume que la maille moyenne <M>, que nous noterons <T> (Figure II-13).

Les mailles <M> et <T> ont les mêmes axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. L'axe $\vec{c}$ de l'une est la diagonale de l'autre : la matrice de transformation est

$$P_{<T>/<M>} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \det P_{<T>/<M>} = 1$$

Le Tableau II-13 liste les paramètres des mailles T''3, T''1, <T>, et de la maille <M> qu'on obtient en appliquant la matrice de transformation entre <T> et <M> sur les paramètres de la maille <T>.

maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	V (Å^3)
T''3	27.98	21.14	18.41	90.34	142.89	89.79	6570
T''1	27.98	7.04	18.41	90.34	142.89	89.79	2190
<T>	9.33	7.04	18.41	90.34	142.89	89.79	730
<M>	9.33	7.04	12.33	90.34	115.72	89.79	730

Tableau II-13 : Paramètres des mailles T''3, T''1, <T> et <M> dérivée de <T>

↳ On peut donc considérer les mailles T''1 et T''3 comme des surstructures de la maille <T> selon ses axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$:

T’’3 = (3, 3, 1) <T> $V_{T''3} = 9\ V_{<T>}$

T’’1 = (3, 1, 1) <T> $V_{T''1} = 3\ V_{<T>}$

en utilisant ici des notations semblables à celles utilisées précédemment pour les surstructures de <M> (§ 2-1-1 et 2-1-2).

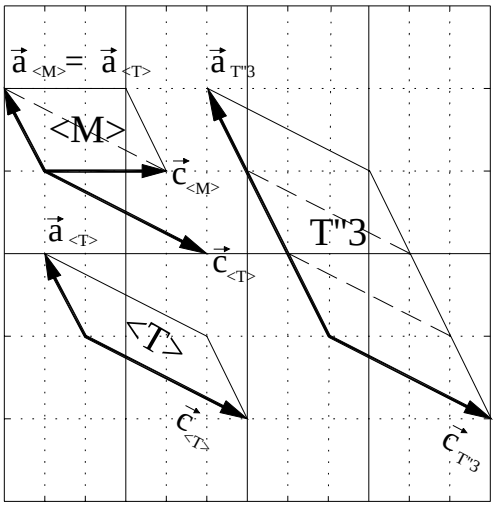


Figure II-13 : T’’3 surstructure d’ordre 9 de <T>

T’’1 est obtenue en moyennant T’’3 trois fois suivant b
<T> est obtenue en moyennant T’’1 trois fois suivant a

3-4 Nouvelle notation des mailles

Nous allons maintenant simplifier les notations en ne gardant que les mailles utiles pour la suite et en les renommant en terme de surstructure des briques de base <T> ou <M>. Nous utiliserons soit une notation de la forme n<T> ou n<M>, où n est le rapport du volume de la maille à celui de la brique de base, soit la notation complète ($n_{a<T>}$,$n_{b<T>}$,$n_{c<T>}$) <T> ou ($n_{a<M>}$,$n_{b<M>}$,$n_{c<M>}$) <M>.
Avec ces notations, les diverses mailles introduites dans ce chapitre s’écrivent :

M’3 = (2, 1, 3) <M> = 6 <M>

M’1 = (3, 1, 1) <M> = 3 <M>

T’’1 = (3, 1, 1) <T> = 3 <T>

T’’3 = (3, 3, 1) <T> = 9 <T>

On notera par ailleurs

T1 = G la maille de Golovastikov

T'1 = G' la maille triclinique dérivée de la maille de Golovastikov au § 3-2-1

T'3 = 3G' la maille triple quasi-monoclinique dérivée au § 3-2-2

Pour ces mailles il n'existe pas de relation de surstructure plus simple que la matrice de transformation.

4 Une palette de modèles

Le Tableau II-14 récapitule les diverses mailles introduites dans ce chapitre avec les diverses notations utilisées. Il montre, à titre d'exemple, comment se transforment les paramètres de maille pour les quelques composés extraits de la littérature que nous avons utilisés jusqu'ici comme support à notre raisonnement.

La Figure II-14 résume les relations entre ces diverses mailles et leur mode d'obtention.

• Les flèches simples ↔ correspondent à des transformations qui laissent inchangé le contenu de la maille et constituent plusieurs alternatives à la production du même diffractogramme.

• Les flèches doubles ⇔ ou ⇌ correspondent à une modification du contenu de la maille et les modèles situés de part et d'autre de telles flèches produisent des diffractogrammes distincts.

• Les flèches en pointillés <-----> illustrent la problématique posée pour l'alite M1.

• Les flèches ⇌ sont explicitées dans ce chapitre.

• Les flèches ⇔ et <-----> font l'objet des chapitres suivants.

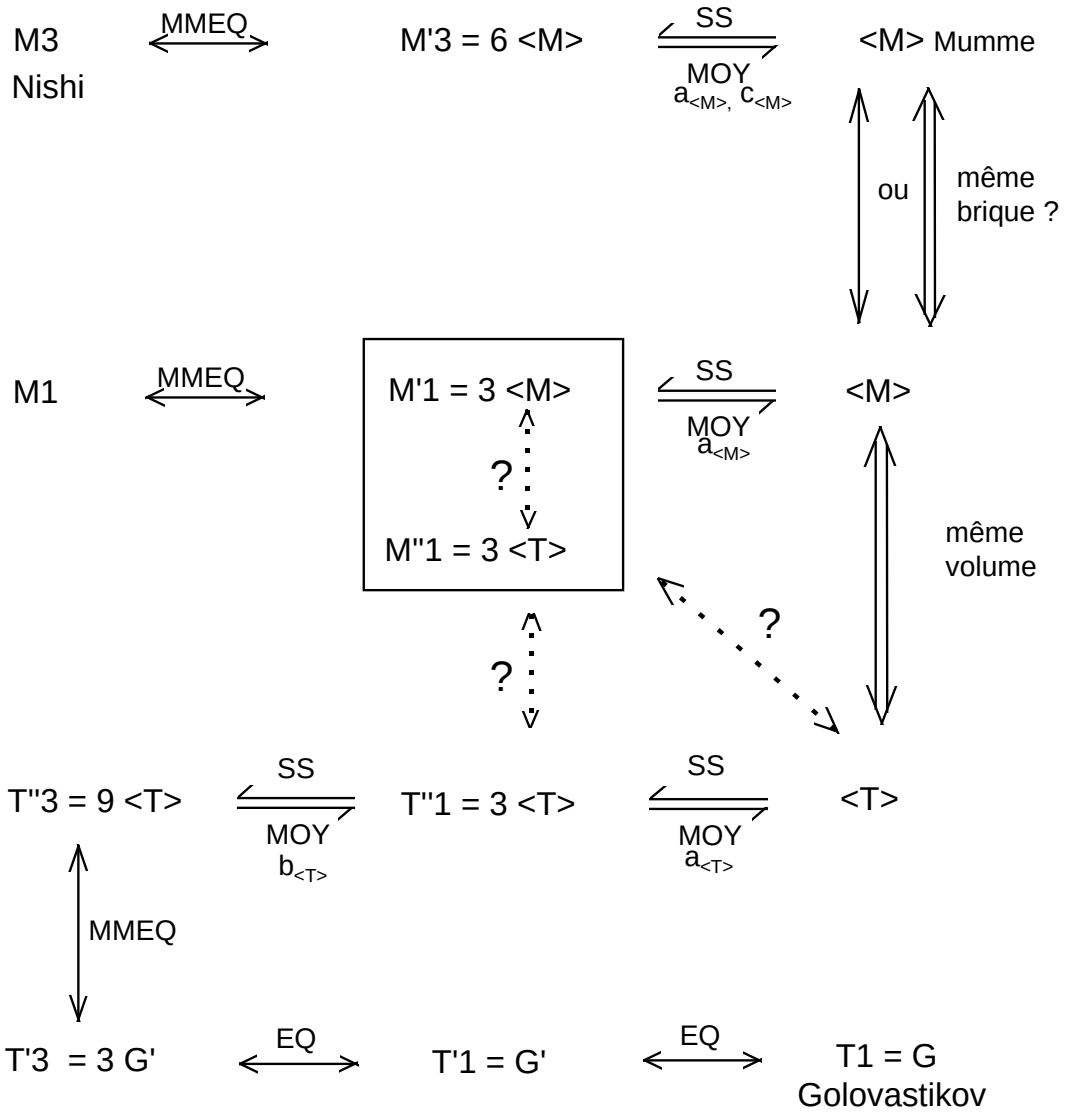


Figure II-14 : Relation entre les diverses mailles

MMEQ : ***Mailles Monocliniques Equivalentes***
EQ : ***Mailles Equivalentes par transformation des axes (avec intervention d'une maille triple non primitive pour la transformation G' - 3G')***
SS : ***SurStructure*** ***MOY : Moyenne : on distingue les directions le long desquelles se développe la surstructure où s'effectue la moyenne***

composé	maille (* = exp.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V	V/Z
Alite M3	M3*	33.083	7.027	18.499	90	94.12	90	4289	
Nishi 1985	M'3 = 6<M>	18.499	7.027	36.725	90	116.04	90	4289	
	<M>	9.250	7.027	12.242	90	116.04	90	715	119.15
	<T>	9.250	7.027	18.299	90	143.05	90	715	119.15
	OH	12.242	7.027	24.932	90	90.14	90	2145	
Alite M3	$<M>^*_M \equiv <M>$	12.235	7.073	9.298	90	116.31	90	721	
Mumme 1995	<M>	9.298	7.073	12.235	90	116.31	90	721	120.2
	<T>	9.298	7.073	18.411	90	116.31	90	721	120.2
	OH	12.235	7.073	25.005	90	89.71	90	2164	
Alite M1	M1*	12.332	7.142	25.420	90	89.85	90	2239	
Bigare et al. 1967	M'1 = 3 <M>	28.282	7.142	12.332	90	116	90	2239	
	<M>	9.427	7.142	12.332	90	116	90	746	124.38
	<T>	9.427	7.142	18.517	90	143.23	90	746	124.38
	OH	12.331	7.142	25.42	90.01	89.86	90	2239	
C_3S T1, 20° C	T1* = G	11.67	14.24	13.72	105.5	94.33	90	2190	
Golovastikov 1975	T'1 = G'	18.41	14.24	17.33	102.22	76.98	39.34	2190	
	T'3 = 3G	18.41	21.14	17.33	90.03	76.98	89.66	6570	
	T''3 = 9 <T>	27.98	21.14	18.41	90.34	142.89	89.79	6570	
	T''1 = 3 <T>	27.98	7.047	18.41	90.34	142.89	89.79	2190	
	<T>	9.327	7.047	18.41	90.34	142.89	89.79	730	121.7
	<M>	9.327	7.047	12.33	90.35	115.75	89.79	730	121.7
	OH	12.332	7.047	25.205	89.95	90.41	89.66	2190	

Tableau II-14 : Transformation des mailles, en considérant Z = 6 pour <M>
Les mailles portant une astérisque (*) correspondent aux mailles déterminées expérimentalement.

4-1 Que faire de ces diverses mailles ?

Nous disposons maintenant de toute une palette de mailles équivalentes ou reliées par des relations de surstructure parfois peu évidentes. Le choix de telle ou telle maille va dépendre du degré de précision de l'ajustement aux données désiré et de l'usage fait de ces données. Donnons rapidement quelques exemples, en se rappelant qu'on suppose toujours qu'il s'agit de données sur poudre.

4-1-1 Variation des paramètres de maille

En rapportant chaque composé aux mailles <T> ou <M>, l'examen des paramètres de mailles ajustés permet d'estimer les déformations structurales de la même façon que l'indexation en maille pseudo-hexagonale H ou pseudo-orthohexagonale OH (cf. Tableau I-5) a permis aux auteurs précédents de comparer les diverses phases, bien qu'ils n'aient pas disposé de modèle atomique du fait de l'absence de résultats sur monocristal. C'est également le raisonnement que nous avons tenu pour comparer la maille de Golovastikov aux mailles obtenues sur poudre (chapitre I, § 2-4-4b).

Nous verrons au chapitre suivant comment les axes des diverses mailles H (ou OH), <M> ou <T> peuvent être associés à des directions particulières du motif cristallin. Ainsi, la déformation de tel ou tel paramètre de telle ou telle maille peut être interprétée directement en terme de déformation du motif.

4-1-2 Positions et extinctions des raies de diffraction

Toutes les mailles de même volume (reliées par une matrice entière de déterminant 1) sont équivalentes pour décrire les positions d'un même ensemble de raies de Bragg. La seule information qu'on puisse en extraire est le jeu de paramètres de maille dont l'usage vient d'être discuté.

Par contre, l'introduction de mailles plus grandes (ou plus petites) permet de prendre en compte plus (ou moins) de raies de Bragg.

Tout ceci reste phénoménologique tant qu'on ne connaît rien du contenu des mailles. Mais avant de connaître les positions atomiques, on peut déjà déterminer les éléments de symétrie présents par le choix du groupe de symétrie associé à telle ou telle maille.

Nous avons montré au § 2-2-3 (et annexe 4) comment la prise en compte des seules extinctions des raies par le choix de tel ou tel groupe de symétrie permet d'aller un peu plus loin, sans pour autant disposer d'un modèle atomique.
En considérant des mailles de plus en plus grandes, considérées comme des surstructures (n_a, n_b, n_c) <M> d'une brique de base <M>, et en éteignant certaines raies par le choix de tel ou tel groupe de symétrie, il est déjà possible de déterminer par un simple ajustement des positions de raies (« Full Pattern Matching ») les meilleures mailles qui rendent compte des positions et de l'existence des raies observées. L'ajustement des données expérimentales obtenues avec notre alite M3 de synthèse conduit ainsi aux mailles M'3 = (2, 1, 3) <M> avec les groupes Pm ou Im, correspondant après transformation à des mailles M3 avec les groupes Pm ou Cm. Des 36 possibilités testées, il n'en reste que 2, qu'on ne peut pas séparer par une méthode aussi simple. Mais le seul jeu des extinctions de raies et des biais introduits par les mailles trop grandes générant trop de raies suffit déjà à simplifier considérablement le problème en diminuant beaucoup le nombre de groupes et de modèles atomiques à tester par la suite.

4-1-3 <M> et <T> : deux briques de base possibles

En moyennant 9<T> selon la direction $\vec{b}_{<T>}$, on perd la surstructure dans cette direction et on obtient une maille 3<T> de même volume que les mailles T1 ou M1. La perte de la surstructure dans cette direction montre que cette maille ne peut représenter le C_3S triclinique (qu'on rend compte de façon exacte et équivalente par les mailles G, G' ou 3G). Mais les mailles 3<T> et <T> peuvent éventuellement représenter des modèles simplifiés (ou réels?) des diverses structures tricliniques T1, T2, T3 aussi bien pour les composés purs que pour les diverses alites.
Rappelons ici que le jeu de paramètres obtenu sur monocristal par Golovastikov comporte à la fois des aspects 'T1' et des aspects 'T3' des jeux de paramètres obtenus par M. Regourd (chapitre I, § 2-4-4) et que les vraies mailles tricliniques observées sur poudre montrent des surstructures qui se développent dans le plan hexagonal avec des mailles plus grandes que la maille de Golovastikov.

Un jeu de paramètres de maille figé ne semble donc pas une bonne approche de la variabilité observée sur les divers composés étudiés. En plus de l'ajustement

des paramètres de maille, on peut prendre en compte un nombre plus ou moins grand de raies faibles considérées comme de surstructures en utilisant des mailles plus petites. C'est typiquement la démarche utilisée par Nishi qui avait introduit la brique de base $<M>_N$ plus simple que sa maille réelle M3. Cette démarche a prouvé son intérêt quand Mumme a ultérieurement étudié un monocristal qui montrait justement cette structure plus simple.

S'il semble clair que <T> est la bonne brique de base pour la maille triclinique et <M> la bonne brique de base pour l'alite M3, on ne peut pas en dire autant de l'alite M1. Au vu de ce qu'on connaît actuellement de la maille M1, elle peut aussi bien être représentée par une maille 3<T> que par une maille 3<M> (de même volume) puisque seule la métrique est connue.
La précision sur les intensités des quelques raies connues (7 niveaux d'intensité de très très faible à très très forte) ne permet pas de distinguer ces deux mailles. Nous avons déjà mentionné que nos résultats avec l'alite de synthèse M1 montrent que la maille moyenne <M> décrit assez bien cet échantillon mais que les raies de surstructure sont plus difficiles à interpréter que celles de l'alite M3 car moins nombreuses et plus faibles. Est-ce parce que ce n'est pas la bonne brique de base ?

Quelle est la bonne brique de base pour l'alite M1 ?

C'est à cette question que tentera de répondre le chapitre suivant en introduisant des arguments supplémentaires sur les intensités de raies c'est-à-dire sur la position des atomes et des éléments de symétrie.

5 Bilan

■ L'introduction de nos mailles équivalentes permet de décrire les structures T1, M1 et M3 en terme de surstructures d'une brique de base <M> ou <T>.

• M1 et M3 sont deux surstructures d'une maille de type <M> :

$$M1 \equiv M'1 = (3, 1, 1) <M> = 3 <M>$$

$$M3 \equiv M'3 = (2, 1, 3) <M> = 6 <M>$$

• T1, par le biais d'une maille équivalente pseudo-monoclinique de volume triple, est surstructure d'une maille <T> :

$$T1 \equiv T''3 = (3, 3, 1) <T> = 9 <T>$$

Deux questions viennent immédiatement à l'esprit :

① Les deux mailles <M> servant de briques de base pour décrire l'alite M1 et l'alite M3 ont-elles le même contenu ?

② Quelle est la relation entre les briques de base <M> et <T> ?

Au delà de la simple relation matricielle, triviale, comment le motif évolue-t-il pour passer d'une maille à l'autre ?

■ Ces résultats ont trois applications directes :

• L'étude des formes **M1 et M3** permet de progresser dans l'**identification** des formes de l'alite présentes dans un clinker par diffraction des rayons X, en prenant en compte la totalité du diffractogramme.

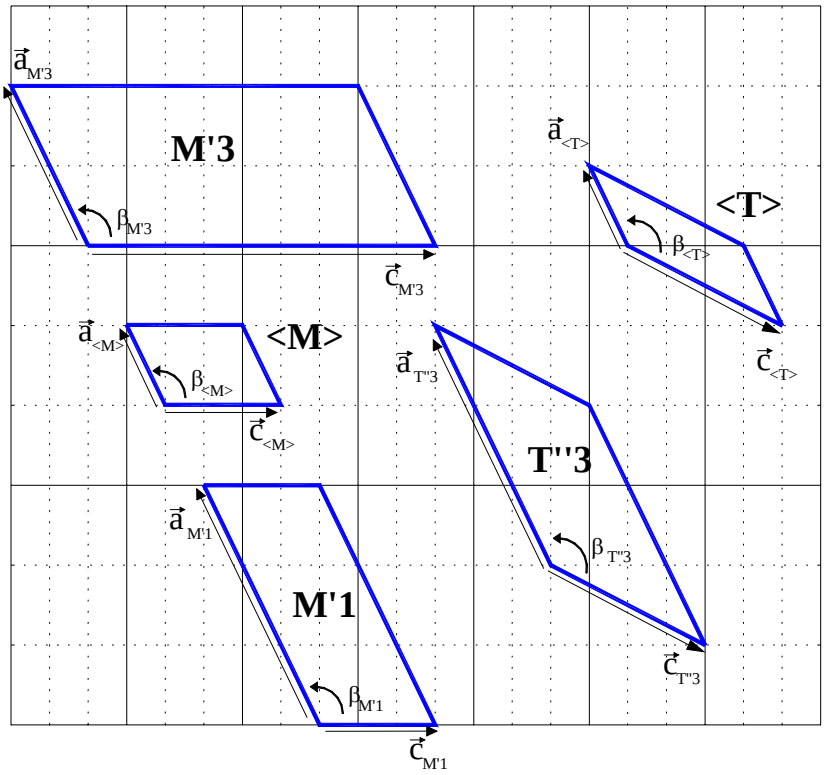
Nous noterons à ce sujet que suite au développement de la méthode de Rietveld, il est important d'avoir une bonne connaissance de l'ensemble du diffractogramme.

• Pour la structure **T1**, nous disposons de trois degrés d'approximations différents, <T>, 3<T> et 9<T>. Nous montrerons au chapitre IV les ajustements du diffractogramme de C_3S triclinique par ces trois modèles successifs.

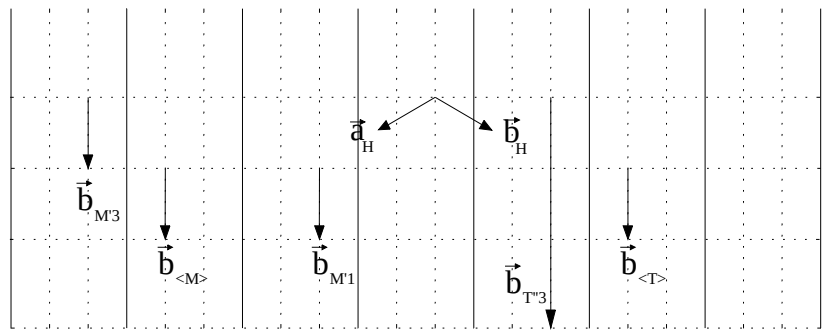
• D'un point de vue plus fondamental, nous avons fait apparaître le lien jusqu'à présent non visible entre les mailles des différents polymorphes T1, M1 et M3.

On se demandait à la fin du premier chapitre si M1 était plutôt proche de T1 ou de M3.

A la fin de ce chapitre, on peut dire que si la maille peut être décrite par 3<M>, elle est également très proche de 3<T> : on montrera au chapitre suivant comment on a pu construire un modèle pour l'alite M1 en s'appuyant sur ces résultats.
La Figure II-15 représente les nouvelles projections dans les plans monocliniques et hexagonaux des différents polymorphes. Elle doit être comparée à la Figure I-15.



Plan monoclinique



Plan hexagonal

Figure II-15 : Nouvelles relations entre les diverses mailles

Le chapitre suivant est consacré à la modélisation des alites M1 et M3.

6 Bibliographie

Golovastikov N.I., Matveeva R.G. et Belov N.V. (1975), « Crystal Structure of the Tricalcium Silicate $3CaO.SiO_2 = C_3S$, » *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20**[4], 441.

Maki I. et Kato K. (1982a), « Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker, » *Cem. Conc. Res.*, **12**[1], 93-100.

Nishi F., Takeuchi Y. et Maki I. (1985), « The Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$: the Monoclinic Superstructure, » *Zeit. Crist.*, **172**, 297-314.

Qing Y., Jianmin K. et Baoyuan L. (1992), « Effect of Fluorite-Gypsum Composite Mineralizer on the Microstructure and Properties of Portland Cement Clinker Phase, » *Proc. of the 9th ICCC*, New Delhi, **2**, 342-350.

Sinclair W. et Groves G.W. (1984), « Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction of Doped Tricalcium Silicate, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **Vol. 67**, 325-330.

Taylor H.F.W. (1964), « *Cement Chemistry* », London, Academic Press.

CHAPITRE III :

ATOMES DES MAILLES DU C_3S

CHAPITRE III : 103

ATOMES DES MAILLES DU C_3S 103

1 Position des atomes dans l'alite M3 108

1-1 Modèles proposés dans la littérature pour M3 108
1-1-1 Calcul de la maille moyenne $<M>_N$ 109
1-1-2 Comparaison des deux mailles moyennes 112
1-2 Compréhension du désordre : structure moyenne et surstructures 113
1-3 Environnements des silicates : pseudo-symétrie et anisotropie de la coordinence 127
1-3-1 Environnement des trois silicates 127
1-3-2 Éléments de symétrie locaux : pseudosymétrie rhomboédrique et symétrie monoclinique 128
1-3-3 Coordinence dans le plan monoclinique 134
1-4 Organisation en chaînes de silicates et chaînes de calcium 136
1-5 Dissymétrie entre les chaînes : hypothèses sur la cohésion du C_3S et sa réactivité lors de l'hydratation. 139
1-6 Introduction d'impuretés : tentative d'interprétation 141
1-7 Conséquences structurales de la structure en chaînes 142

2 Position des atomes dans T1 146

3 Modélisation de l'alite M1 147

3-1 Démarche 147
3-1-1 Deux démarches possibles 147
3-1-2 Choix de la démarche 147
3-2 Recherche d'une maille moyenne <M> monoclinique 150
3-3 Recherche d'une surstructure 3<M> monoclinique 151
3-4 Analyse des résultats 153
3-4-1 Relations de groupes et sous-groupes entre les polymorphes 153
3-4-2 Test des autres groupes d'espace monoclinique 156
3-5 Conclusion 157

4 Modélisation de la structure 158

4-1 Analyse dans le plan monoclinique 162
4-1-1 Déformation des triplets 162
4-1-2 Désordre orientationnel et triplets 163
4-2 Analyse tridimensionnelle 166
4-2-1 Distances SiO_4-SiO_4 167
4-2-2 Symétrie ternaire et analyse bidimensionnelle : une vision rhomboédrique de la structure 168
4-2-3 Une vision monoclinique de la structure : zigzags et « spaghettis » 170
4-2-4 Retour aux distances : espacement entre chaînes de silicates parallèles 173
4-2-5 Enchevêtrement des zigzags : retour à une vision hexagonale de la structure 176
4-3 Désordre orientationnel 177
4-3-1 Description du désordre orientationnel en relation avec les triplets 177
4-3-2 Corrélations orientationnelles 180
4-3-3 Deux types de désordre : désordre corrélé et désordre frustré 182
4-4 Cohésion et désordre orientationnel 183
4-5 Conclusion 185

5 Motif structural et choix des mailles 192

6 Conclusion 195

7 Bibliographie 196

Dans une seconde partie de ce travail, nous allons maintenant nous consacrer au second objectif visant à progresser dans la **modélisation** des différentes formes de l'alite. La meilleure connaissance structurale des alites M1 et M3 est motivée par un double intérêt :

- la **quantification** des phases d'un clinker par diffraction des rayons X.
- l'interprétation des différences de **réactivité** des clinkers.

Cette modélisation a d'abord nécessité une meilleure compréhension du désordre structural dans les structures connues M3 et T1. L'étude de M3, exposée dans la première partie de ce chapitre, a permis de dégager de nouveaux paramètres structuraux. Nous discuterons de la cohésion du C_3S et de sa réactivité lors de l'hydratation. Nous avons alors voulu comprendre comment se modifient ces paramètres dans la structure T1, en utilisant la nouvelle description de la maille décrite au chapitre précédent.

Cette meilleure compréhension des structures de C_3S nous a permis de nous pencher sur le cas de l'alite M1 pour laquelle il n'existe pas de modèle.
Nous avons montré au chapitre II que M1, par l'intermédiaire d'une maille équivalente M'1, était une surstructure de type 3<M>.
La première démarche consiste à partir de la brique de base <M> de Mumme, de la dupliquer 3 fois suivant l'axe $\vec{a}$, puis d'ajuster toutes les positions atomiques afin de générer une surstructure. On est alors confronté à deux problèmes : la détermination du groupe d'espace de la surstructure, et le nombre important de paramètres à ajuster, qui donne à cette démarche un caractère hasardeux en la limitant à une collection d'ajustements sans ligne directrice claire.
La seconde approche possible s'appuie sur l'hypothèse suivante : la maille M1 a le même volume que la maille T1 pour laquelle on connaît un modèle. En outre, on a montré au chapitre II que la maille M'1 = 3<M> était assez proche de la maille 3<T> que nous avons introduite (deux vecteurs de base identiques) et de même volume que la maille M1. On peut donc essayer de s'inspirer de cette maille 3<T>, qui est elle même déjà une surstructure, pour modéliser M1. Nous avons choisi d'adopter cette démarche et de laisser de côté la première.

Afin de ne pas alourdir ce chapitre avec les résultats des ajustements expérimentaux qui ont permis d'en valider les résultats, nous ne présentons dans ce chapitre que la démarche et les résultats en terme de dessin des structures obtenues. La discussion des ajustements des divers modèles sur les divers échantillons sera abordée au chapitre suivant.

1 Position des atomes dans l'alite M3

Cette partie discute des positions atomiques proposées pour la forme M3 par Mumme [Mumme 1995] et Nishi [Nishi, Takeuchi et al. 1985]. On montrera en quoi ce travail a permis d'apporter un tout nouvel éclairage sur la structure.

1-1 Modèles proposés dans la littérature pour M3

Les modèles de Mumme et Nishi exposés dans la synthèse bibliographique analysent surtout le désordre orientationnel des silicates.

Les Figure III-2 et Figure III-3 permettent de visualiser les orientations des tétraèdres SiO_4 dans le plan monoclinique y = 0 de chaque structure. Dans la structure de Nishi (Figure III-2), on observe un mélange complexe d'ordre et de désordre. Certaines zones de la maille sont assez bien ordonnées, soit « up » soit « down », sur plusieurs silicates voisins. D'autres sont au contraire très désordonnées, avec un mélange statistique de multiples orientations. Enfin, on observe des zones comportant un mélange d'ordre et de désordre, où des silicates ordonnés avoisinent des silicates complètement désordonnés. A l'inverse, la structure de Mumme (Figure III-3) est beaucoup plus simple et ordonnée. Ces deux études correspondent pourtant à deux échantillons considérés comme de nature voisine, assimilables à la phase M3 du C_3S et ne variant que par quelques impuretés. On peut donc raisonnablement penser que d'autres études sur d'autres monocristaux, avec d'autres impuretés, produiraient encore d'autres modèles de désordres, plus ou moins complexes, mais de même nature, avec d'autres mélanges d'ordre et de désordre.

C'est pourquoi il nous a semblé important de focaliser notre étude sur les autres atomes de la maille, peu discutés dans les études précitées, et en particulier de nous intéresser de plus près aux atomes de calcium. Ceux ci passent les premiers en solution lors de l'hydratation du C_3S, et une meilleure connaissance de leur situation dans les diverses mailles observées en phase anhydre nous semble nécessaire.

Les positions atomiques des calcium sont-elles différentes dans les deux modèles de maille moyenne $<M>_N$ de Nishi et $<M>_M$ de Mumme ?

Pour comparer ces deux modèles, il faut dans un premier temps calculer les positions des atomes de la maille moyenne $<M>_N$.

1-1-1 Calcul de la maille moyenne $<M>_N$

Pour retrouver six fois la maille $<M>_M$ dans la surstructure de Nishi, il faut négliger les « splits » A et B introduits par Nishi sur les atomes de calcium et sur les oxygènes au centre des octaèdres de calcium. On a pris soin de vérifier que la prise en compte ou non de ces « splits » n'avaient aucune influence significative sur un diffractogramme de poudres. Cela permet de s'affranchir déjà de 54 atomes dans le motif (36 Ca et 18 O) qui se réduit ainsi à 172 atomes au lieu de 228.

On peut découper la maille M'3 en six sous-mailles $<M>_{i\times a<M>,j\times c<M>}$ avec i = 1,2 et j = 1,2,3, nommées par la suite M_{ij} (Figure III-1).

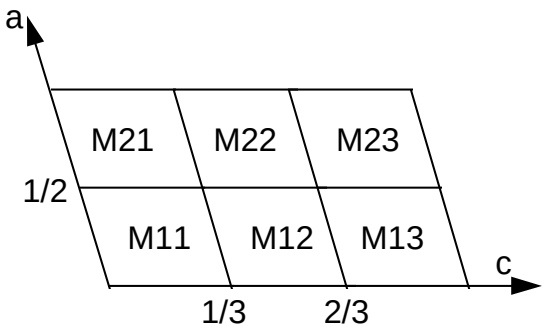


Figure III-1 : Maille M'3 découpée en 6 sous-mailles $<M>_{i\times a<M>,j\times c<M>}$ (i = 1,2 et j = 1,2,3), M_{ij}

Il faut attribuer chaque atome du motif de Nishi à une de ces sous-mailles. Une fois que les six sous-mailles sont reconstituées, on peut calculer la moyenne des sous-mailles et en déduire les positions des atomes de la maille moyenne $<M>_N$. On peut alors comparer le motif de $<M>_N$ à celui calculé par Mumme $<M>_M$ sur un autre échantillon d'alite.

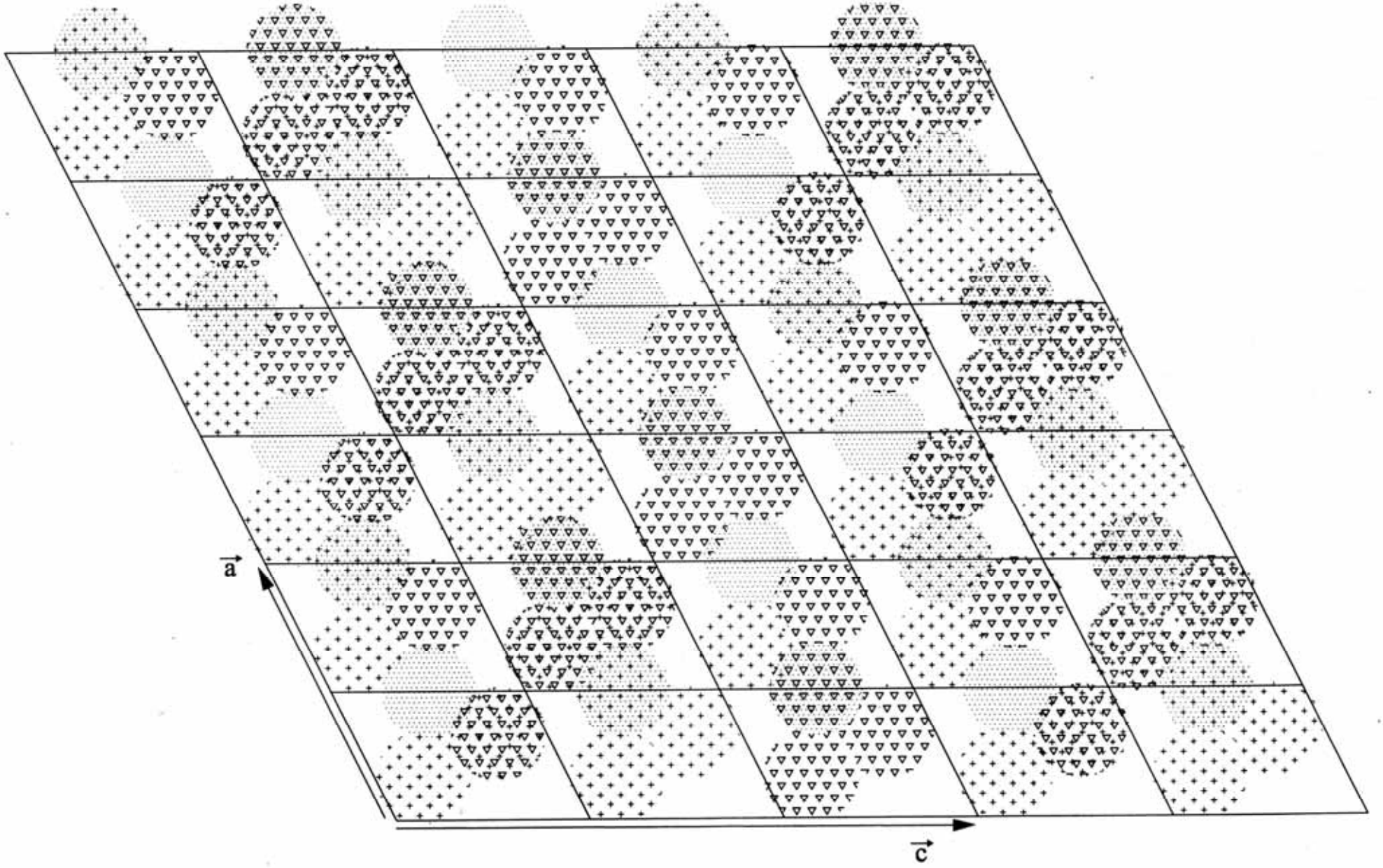


Figure III-2 : Désordre orientationnel dans la structure de Nishi

Les groupements SiO_4 sont schématisés par des ronds.
Les signes + correspondent aux orientations « Up », les triangles pointant vers le bas aux orientations « Down »», et les pointillés aux orientations « G ».

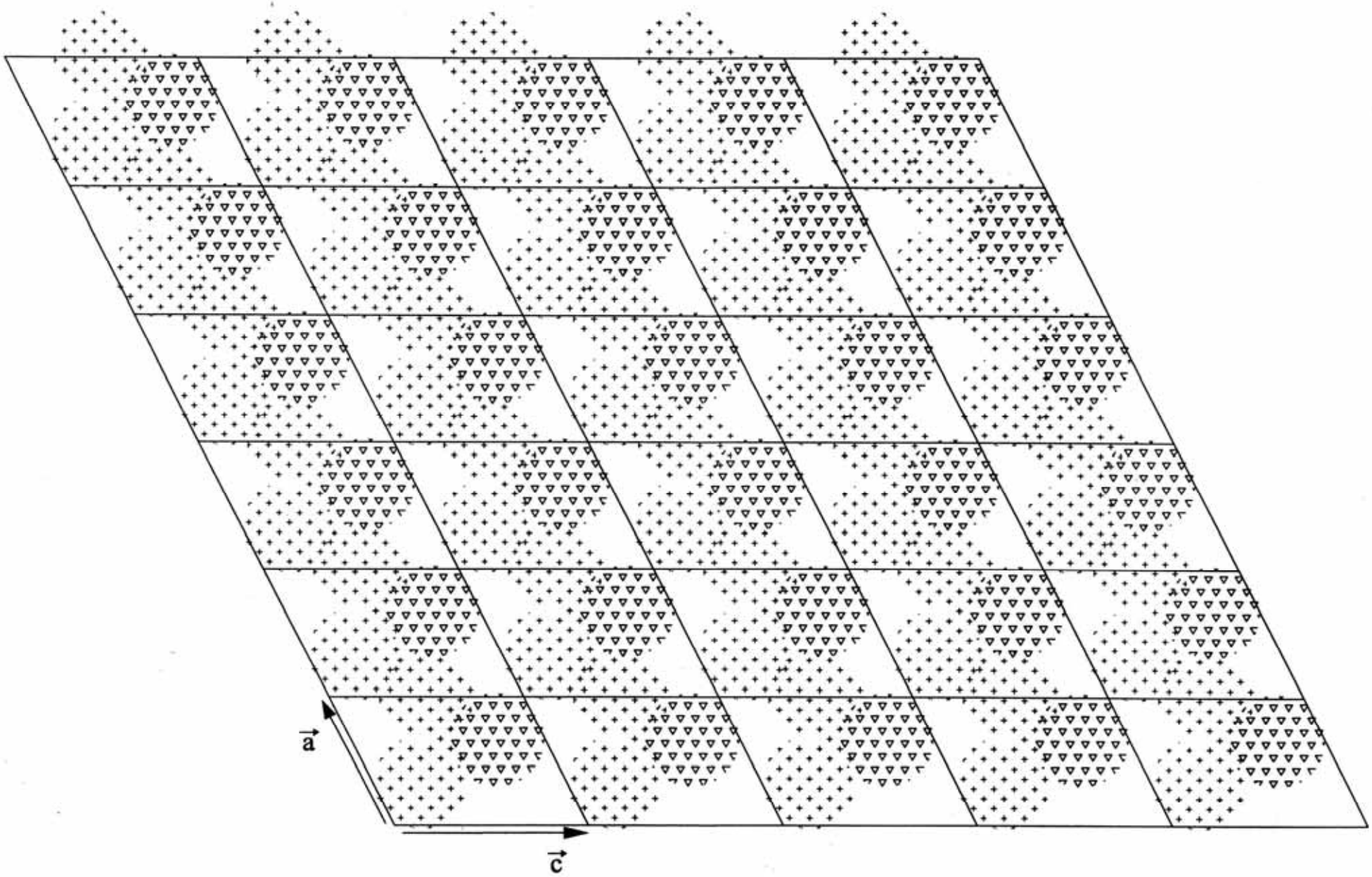


Figure III-3 : Désordre orientationnel dans la structure de Mumme

Les groupements SiO_4 sont schématisés par des ronds.
Les signes + correspondent aux orientations « Up », les triangles pointant vers le bas aux orientations « Down »

1-1-2 Comparaison des deux mailles moyennes

Les motifs sont directement comparables si on décale le motif de Mumme de $0.5\vec{c}$ sans effet sur la structure du fait de la nature des éléments de symétrie. Une fois ce changement d'origine pris en compte, on peut comparer directement les positions atomiques de $<M>_M$ et $<M>_N$. Le Tableau III-1 récapitule la comparaison des orientations des tétraèdres du motif dans les mailles moyennes de Nishi et de Mumme.

Tétraèdre	$<M>_M$	$<M>_N$
Si2	100 % **D**	27 % **U**, 73 % **D**
Si1	100 % **U**	27 % **U**, 16 % **D**, 57 % **G**
Si3	100 % **U**	84 % **U**, 16 % **D**

Tableau III-1 :
Comparaison des orientations des tétraèdres dans les structures $<M>_M$ et $<M>_N$

Quelle est la différence pour les atomes de calcium ? On constate que les positions sont voisines dans les deux modèles. Cependant, il faut noter que ces petites variations ont une incidence significative sur certaines raies du diffractogramme. Il est donc important de ne pas limiter la discussion de la structure au désordre orientationnel des tétraèdres. Dans la suite de notre étude, nous nous sommes donc attachés à mieux étudier la place des atomes de calcium dans la structure et l'organisation de l'ensemble des atomes en termes de motifs structuraux, en ne cherchant pas trop à déterminer "LE" modèle de désordre orientationnel très complexe qui permettrait d'ajuster à lui seul les données.

Nous plaçant donc dans cette optique d'une vision plus globale de la maille, nous allons montrer en étudiant d'abord de façon détaillée l'information contenue dans les structures déterminées sur monocristal comment il est possible de se représenter cette structure d'une façon différente, plus adaptée aux besoins des études liées à la réactivité du ciment ou à l'obtention de modèles moins précis mais plus généraux nécessaires à une meilleure prise en compte de la variabilité du matériau.

Nous allons donc construire pas à pas une représentation simple, visuelle et globale de la maille pour faire apparaître à la fois la différentiation entre les divers

silicates et les divers atomes de calcium, liée à un environnement distinct, et les groupements structuraux qui la constituent.

1-2 Compréhension du désordre : structure moyenne et surstructures

Nous allons d'abord montrer comment l'analyse des plans caractéristiques des structures de Mumme et de Nishi nous a permis de simplifier et d'améliorer la description du désordre dans l'alite M3.

Les atomes de silicium sont toujours sur les plans y = 0 et y = 1/2. Il existe deux types d'atomes de calcium : ceux qui appartiennent aux plans y = 0 et y = 1/2, et ceux qui sont proches des plans y = 1/4 et y = 3/4. L'examen des valeurs précises des paramètres atomiques montre que les positions déterminées sur monocristaux tant par Nishi que par Mumme sont proches de valeurs simples, et une première approximation consiste à considérer les divers atomes comme étant placés au voisinage de ces divers sites. On donne en exemple dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** la liste des positions réelles (x, y, z) et approchées (x0, y0, z0) des atomes du motif de la structure de Mumme et des écarts entre les deux (dx, dy, dz), sauf pour les oxygènes des groupements SiO_4.

Quand on ne prend pas en compte les oxygènes des tétraèdres, les structures approchées de Mumme et de Nishi sont les mêmes. L'information contenant la surstructure est contenue dans les écarts qui sont eux différents d'une structure à l'autre. Pour les deux structures, nous avons dessiné les plans monocliniques $(\vec{a}, \vec{c})$ y = 0 et y = 1/4 en y reportant les positions approchées des atomes de silicium, de calcium, et des oxygènes liés seulement aux calcium, sans se préoccuper des atomes d'oxygènes liés au silicium. En réalité, il faut imaginer que les atomes sont à l'extrêmité des flèches qui symbolisent les écarts entre les positions réelles et approchées.

La Figure III-4 et la Figure III-5 illustrent le cas des plans y = 0 et y = 1/4 dans le cas de la structure de Mumme, la Figure III-6 et la Figure III-7 ceux des plans y = 0 et y = 1/4 dans le cas de celle de Nishi.

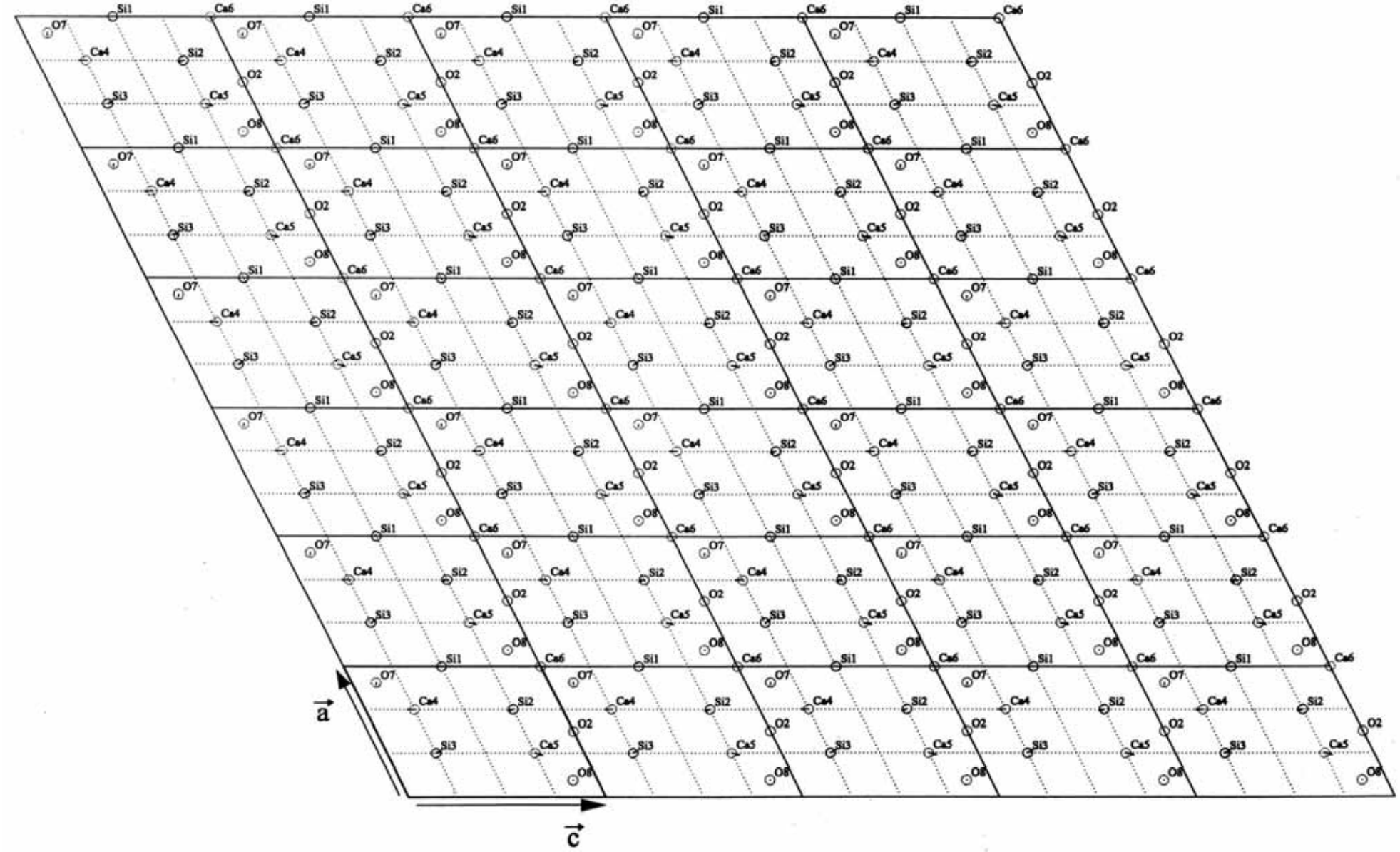


Figure III-4 : Plan monoclinique y = 0 de la structure de Mumme

Les ronds symbolisent les positions approchées des atomes.
Les flèches symbolisent les écarts entre les positions réelles et approchées.

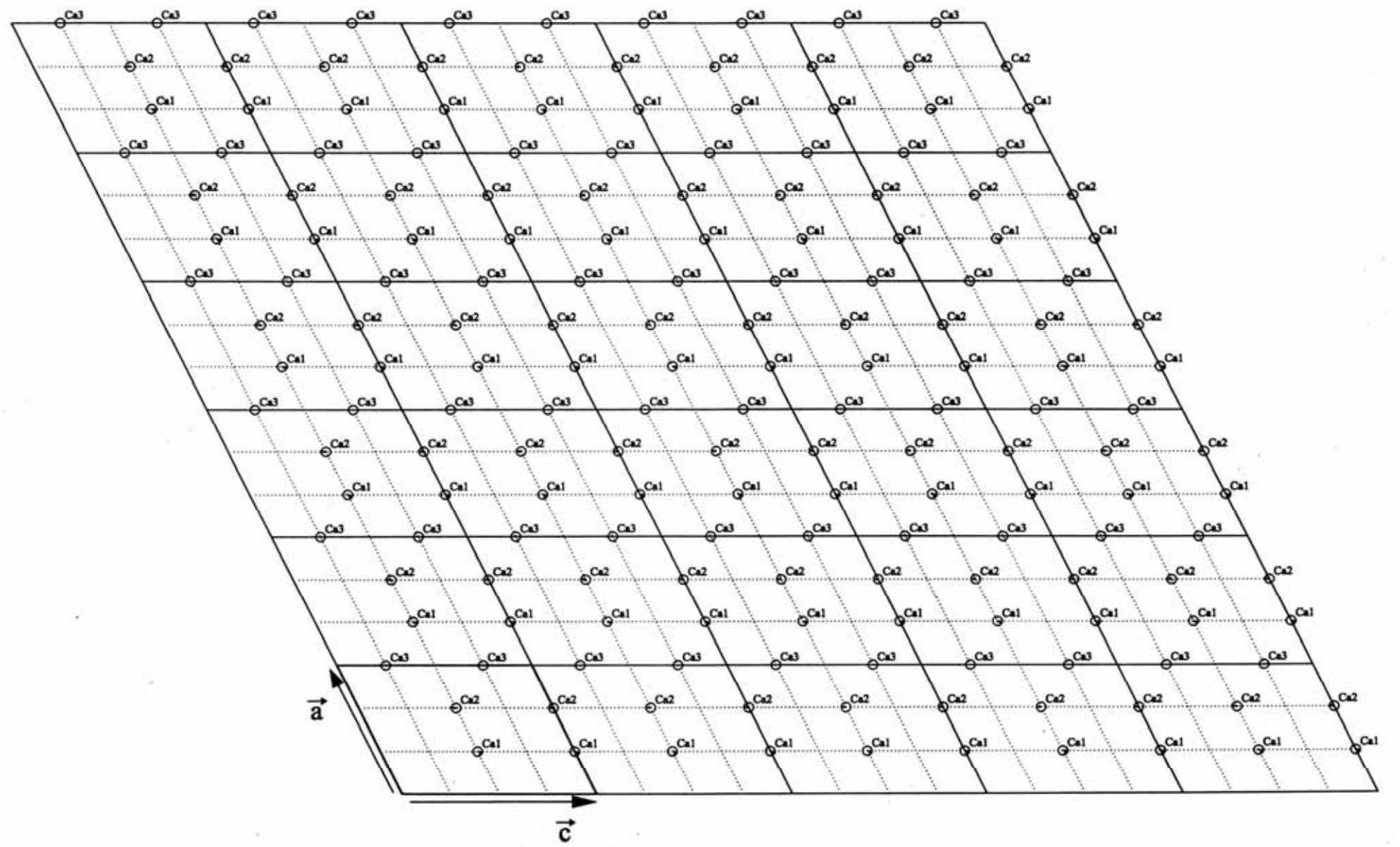


Figure III-5 : Plan monoclinique y = 1/4 de la structure de Mumme

Les ronds symbolisent les positions approchées des atomes.
Les flèches symbolisent les écarts entre les positions réelles et approchées.

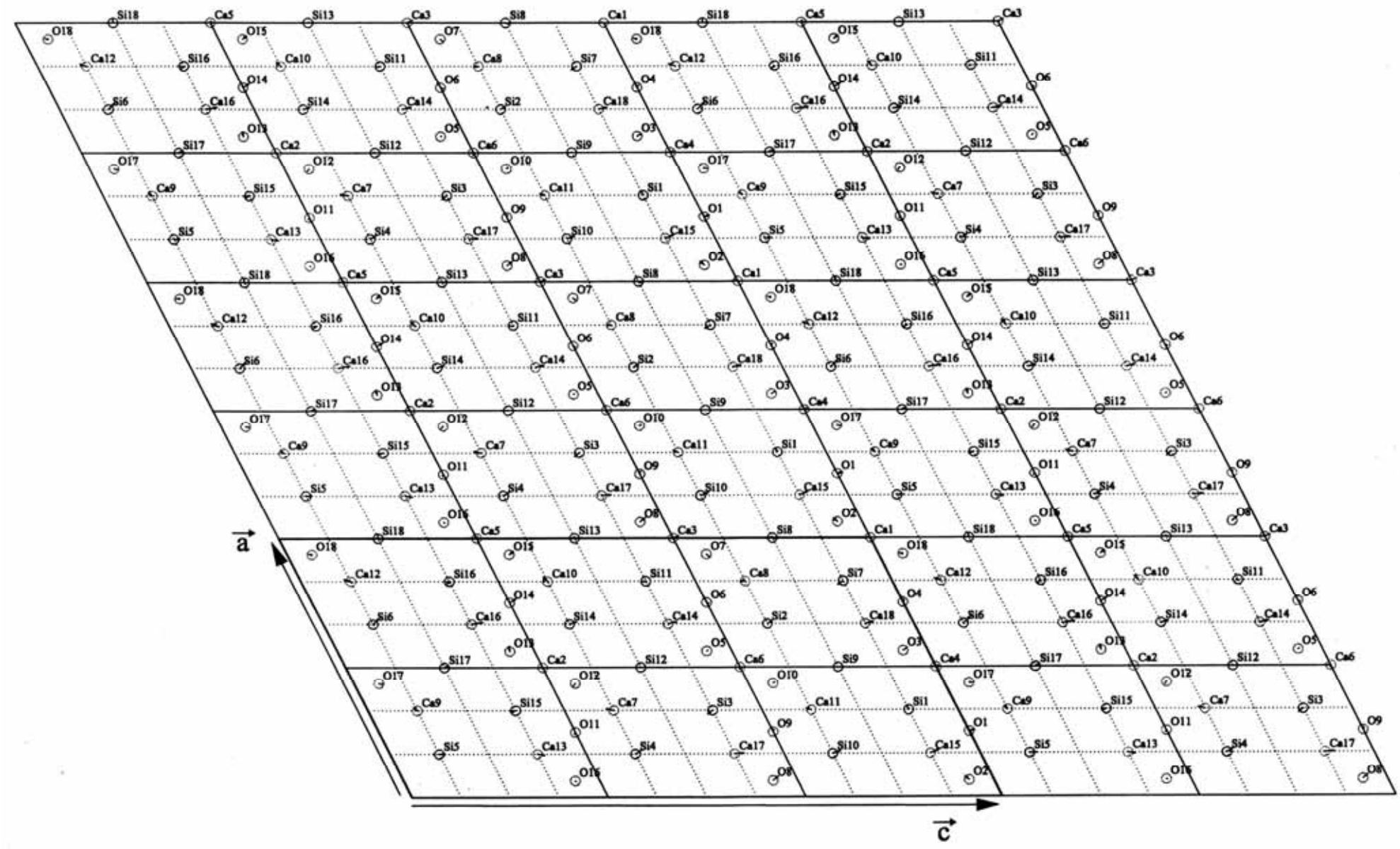


Figure III-6 : Plan monoclinique y = 0 de la structure de Nishi

Les ronds symbolisent les positions approchées des atomes.
Les flèches symbolisent les écarts entre les positions réelles et approchées.

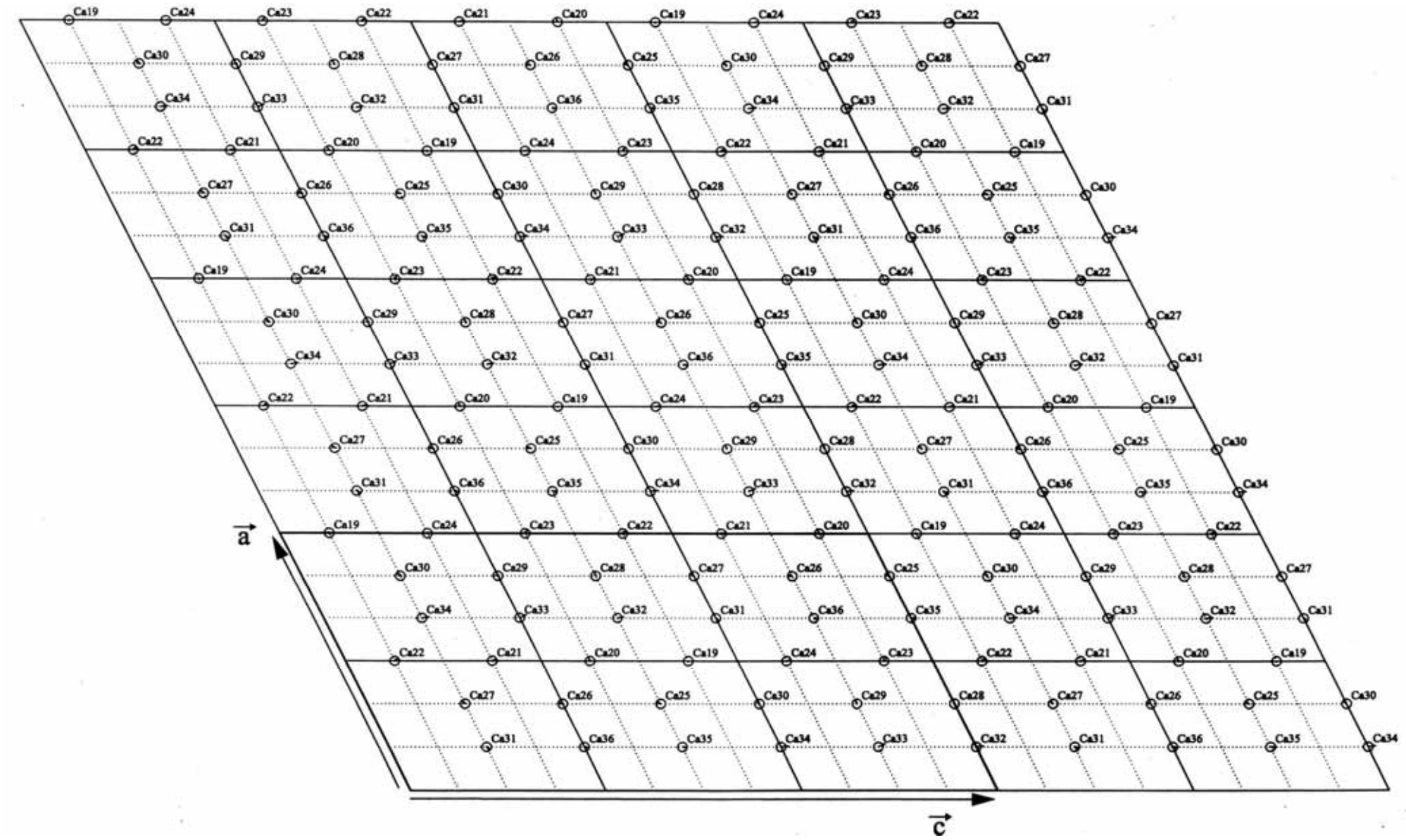


Figure III-7 : Plan monoclinique y = 1/4 de la structure de Nishi

Les ronds symbolisent les positions approchées des atomes.
Les flèches symbolisent les écarts entre les positions réelles et approchées.

Atome	x	y	z	x0	y0	z0	dx	dy	dz
Si1	0.00075	0	0.50028	0	0	1/2	0	0	0
Si2	0.65235	0	0.71742	2/3	0	3/4	-0.0143	0	-0.0326
Si3	0.35735	0	0.28582	1/3	0	1/4	0.0240	0	0.0358
Ca1	0.32075	0.2336	0.51991	1/3	1/4	1/2	-0.0126	-0.0164	0.0199
Ca2	0.66875	0.26644	0.97992	2/3	1/4	0	0.0021	0.0164	-0.0201
Ca3	-0.00155	0.23356	0.24913	0	1/4	1/4	-0.0015	-0.0022	-0.0008
Ca4	0.66665	0	0.21112	2/3	0	1/4	0	0	-0.0388
Ca5	0.31685	0	0.78362	1/3	0	3/4	-0.0164	0	0.03362
Ca6	-0.00045	0	0.00022	0	0	0	-0.0004	0	0.0002
O2	0.50326	0	0.0015	1/2	0	0	0.0032	0	0.0015
O7	0.85547	0	0.11664	7/8	0	1/8	-0.0195	0	-0.0084
O8	0.12595	0	0.87763	1/8	0	7/8	0.0001	0	0.0026

Tableau III-2 : Positions atomiques réelles (x,y,z) et approchées (x0,y0,z0) des atomes du motif de <M>$_{M,}$ (sauf les oxygènes des tétraèdres), ainsi que les écarts entre ces deux positions (dx=x-x0, dy=y-y0, dz=z-z0)

Nous avons ensuite représenté les plans hexagonaux ($\vec{b}_M$, $\vec{c}_M$) perpendiculaires aux plans monocliniques et qui coupent l'axe $\vec{a}$ en x = 0, x = 1/3, x = 2/3 dans la structure de Mumme, et en x = 0, x = 1/6, x = 1/3, x = 1/2, x = 2/3, x = 5/6 dans celle de Nishi. Les figures suivantes représentent les trois plans de la structure de Mumme (Figure III-8) et trois plans x = 0, x = 1/6 et x = 1/3 de la structure de Nishi (Figure III-9).

Les vecteurs de déplacements ont été isolés à la Figure III-10. Dans ces plans, on voit que les petits vecteurs déplacement forment des "**ondes" de déplacement**, dont on conçoit bien qu'elles puissent donner lieu à une analyse des données de diffraction en terme de vecteurs de propagation associés à des modulations structurales, tels que celui que nous avons mis en évidence sur l'alite M3 (chapitre II, § 2-2-2 et Annexe 4). Une telle étude sort du cadre de notre travail et n'a pas été entreprise.

La liste et le type des atomes dépend de la dimension de la maille et chaque cas est un cas particulier. Nous nous limiterons dans l'approche générale aux atomes de la maille <M> de Mumme qui constitue la plus petite brique de base qu'on puisse considérer. **Dans la suite, tous les atomes seront nommés (Si1,...,Ca1,...) avec les notations de Mumme.**

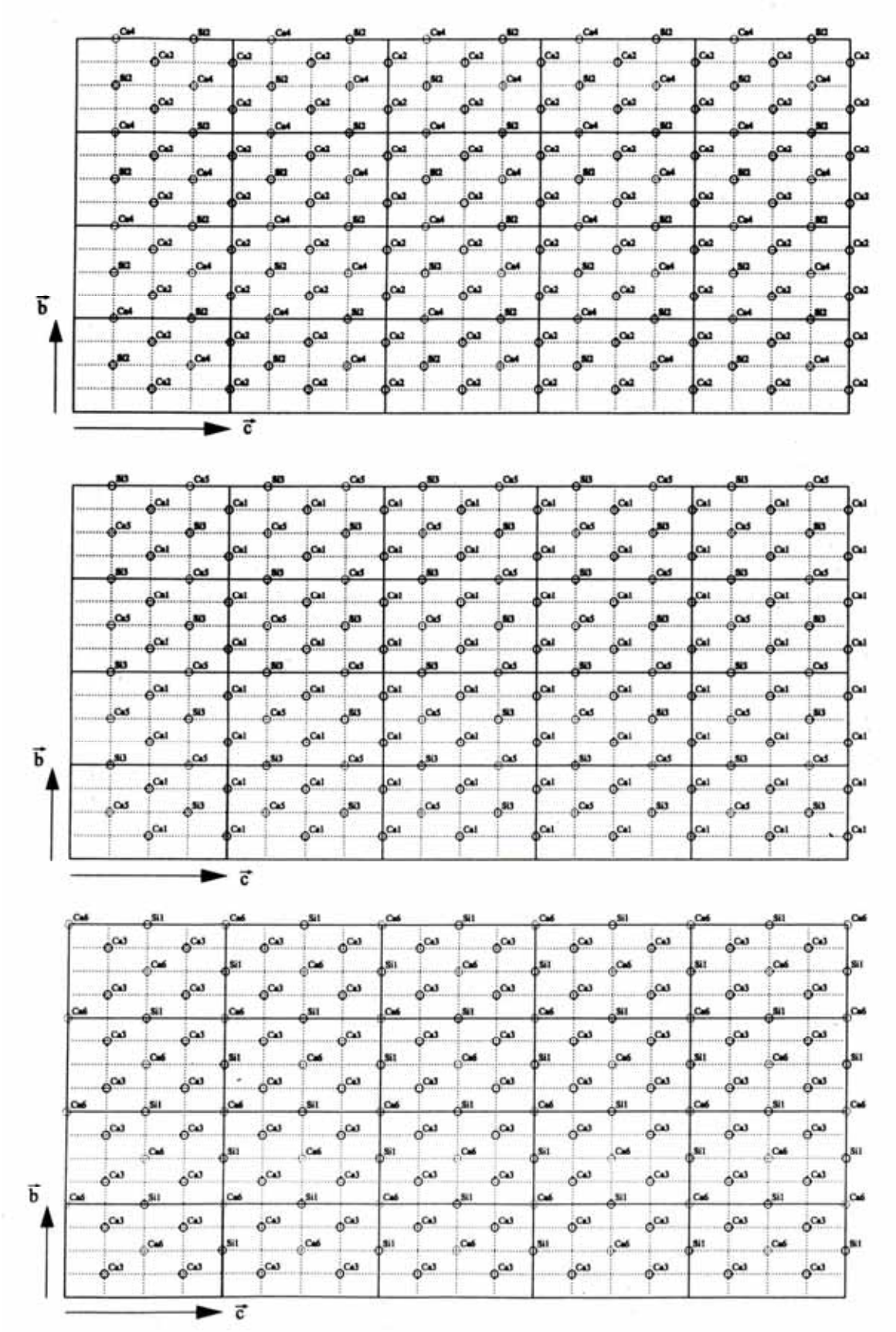


Figure III-8 : Plans hexagonaux dans la structure de Mumme
x = 0 (bas), x = 1/3 (centre), x = 2/3 (haut)

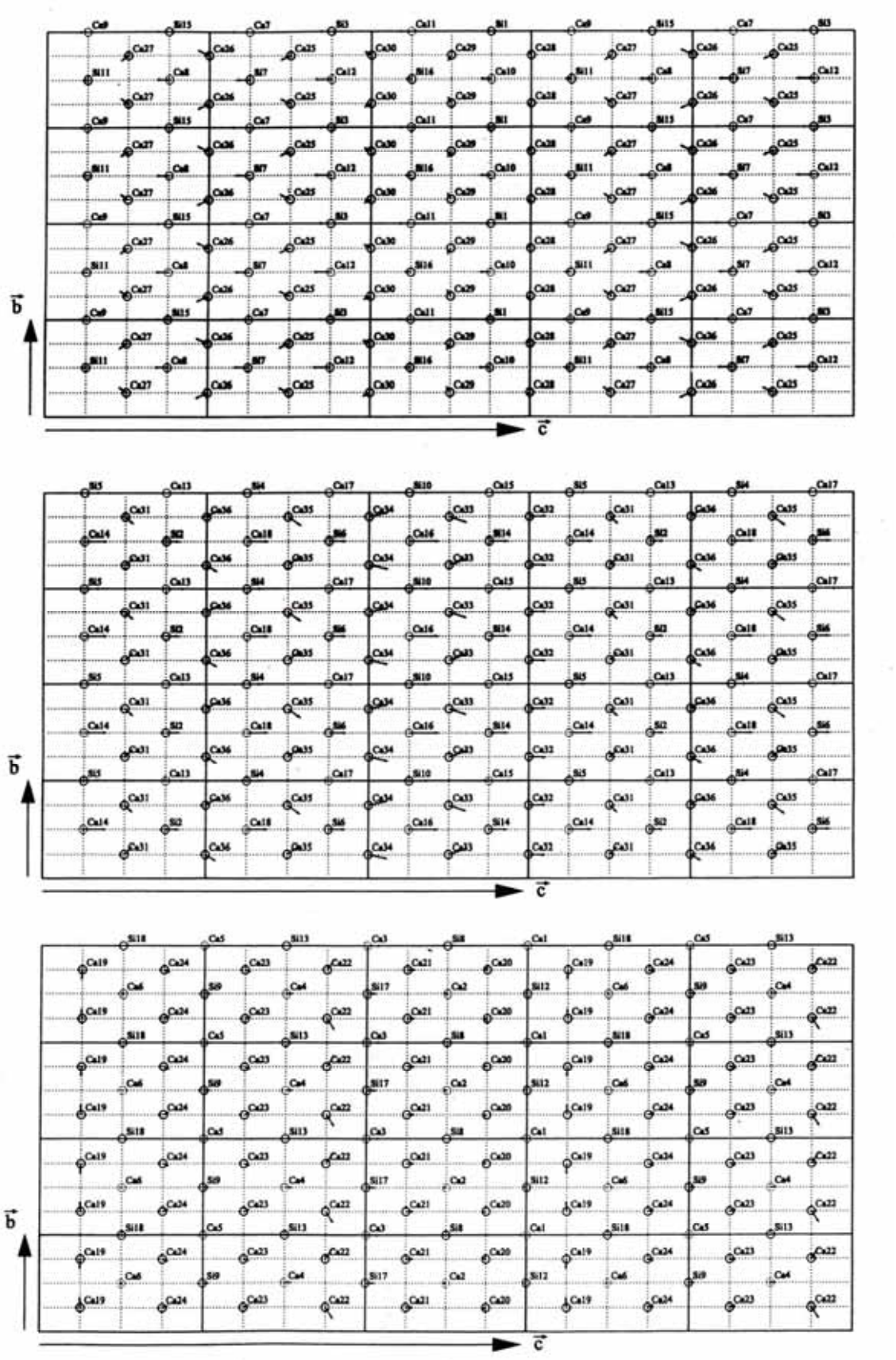


Figure III-9 : Plans hexagonaux dans la structure de Nishi
x= 0 (bas), x= 1/6 (centre), x= 1/3 (haut)

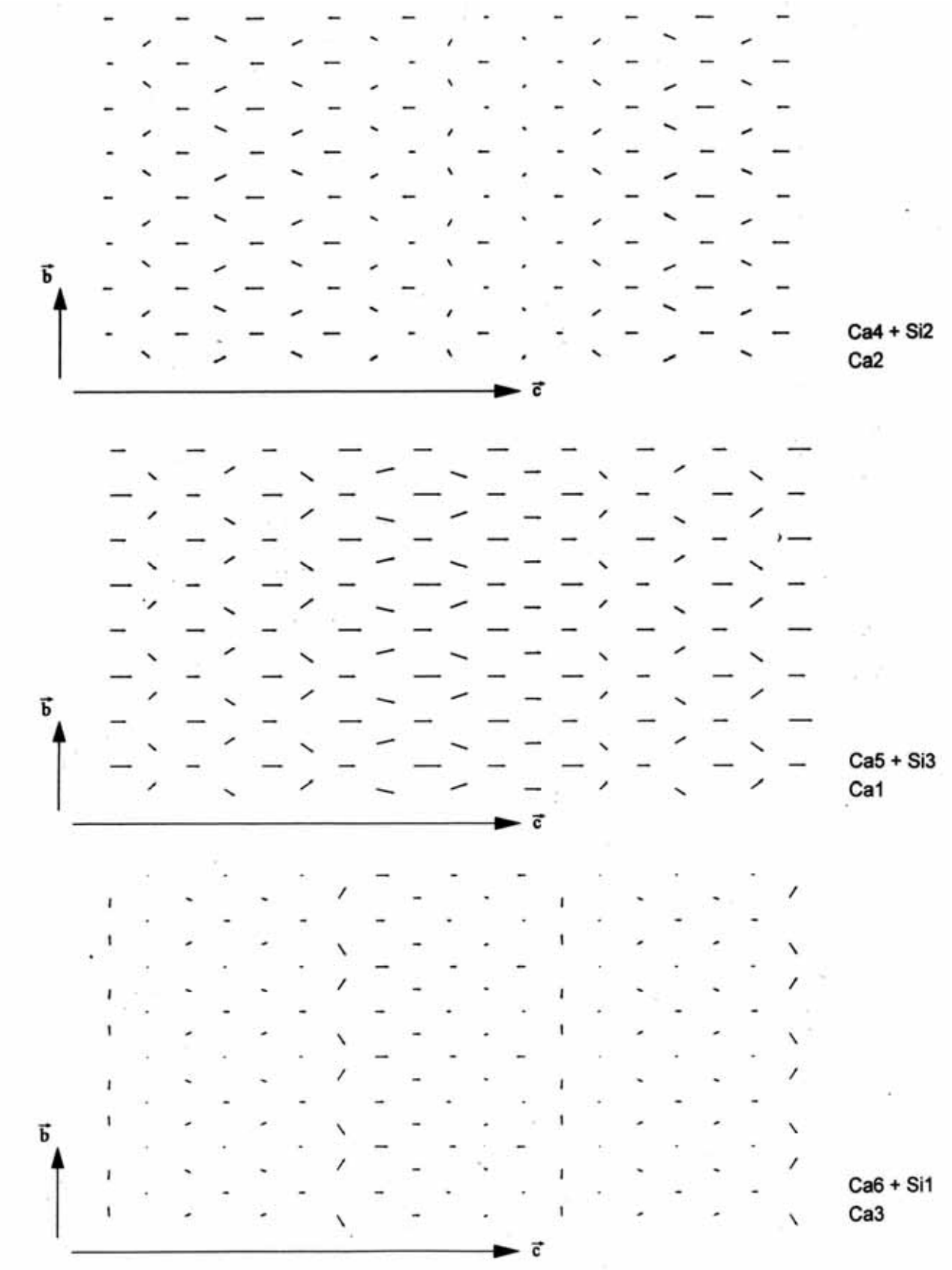
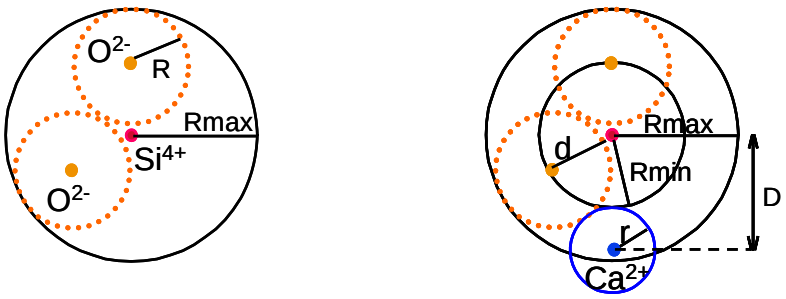


Figure III-10 : ***Vecteurs de déplacement dans les plans hexagonaux (cf. Figure III-9) de la structure de Nishi. Les flèches dessinées sont trois fois plus grandes que la réalité. On porte sur la droite les noms des atomes dans la maille de Mumme (cf. Figure III-8)***

En plus des positions atomiques, il est également important de considérer le volume réel occupé par le nuage électronique des atomes pour estimer les **contraintes stériques** qui conditionnent les détails des modèles. Mais on bute alors sur le désordre orientationnel des silicates : où sont réellement les atomes d'oxygène ?

Une seconde approximation consiste alors à représenter les groupements SiO_4 par une grosse boule, de rayon R_{max} = 2.97 Å ($R_{max} = r_{Si4+} + 2R_{O2-}$), enveloppe de toutes les orientations possibles. La Figure III-11 (a) montre les dimensions relatives de cette grosse boule-enveloppe et du groupement SiO_4.

Une seconde boule, intérieure, représente un « rayon ionique minimal R_{min} = 1.29 Å du silicate » qui, ajouté au rayon ionique de l'atome voisin, donne sa distance minimale[1] d'approche D = 2.29 Å lorsqu'il s'enfonce dans le creux séparant trois atomes d'oxygène du coté opposé à l'un des sommets du tétraèdre (Figure III-11 (b)). On peut remarquer que $R_{min} \approx R_{O2-}$. Ainsi, du point de vue de l'encombrement stérique, un calcium « voit » un silicate comme un atome d'oxygène dans la direction où il peut s'en approcher le plus.



(a) (b)

Figure III-11 : boule-enveloppe et boule intérieure des groupements SiO_4

[1] Cette distance D dépend du rayon de l'atome ou de l'ion qui s'approche :

$$D = \frac{R}{\sqrt{6}} + \sqrt{\left[r + \left(\frac{2}{\sqrt{3}} + 1\right)R\right]\left[r - \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)R\right]}$$

pour un tétraèdre régulier, avec

$R \approx \sqrt{(2/3)} \times d$, le rayon ionique de O^{2-}

d = d(Si-O) = 1.62 Å pour un ion silicate « normal », avec r_{Si4+} = 0.26 Å

r, rayon ionique de l'atome voisin.

r_{Ca2+} = 1 Å pour une coordinence 6 et r_{Ca2+} = 1.06 Å pour une coordinence 7.

Nous avons pris ici r_{Ca2+} = 1 Å

Alors, le rayon ionique minimal R_{min} est donné par D-r.

Rmax = d + R est l'enveloppe du silicate

Nous avons alors représenté les différents plans en tenant compte des tailles réelles des atomes ou groupements d'atomes (SiO_4).
La Figure III-12 et la Figure III-13 montrent alors que la gêne d'une structure trop symétrique est importante et que tant les déplacements atomiques que la réorientation des tétraèdres se combinent pour accommoder ces contraintes stériques et optimiser la compacité du remplissage de la maille. Une étude rigoureuse nécessiterait la prise en compte d'un modèle faisant intervenir des termes couplant la translation des divers atomes à la rotation des silicates. De tels modèles sont développés en particulier pour les systèmes moléculaires, mais nécessitent des études très précises sur monocristaux qui sortent également du cadre de notre travail.

Mais on voit immédiatement que les silicates s'alignent en chaînes le long de la direction $\vec{a}$ de la maille, dans le plan monoclinique $(\vec{a},\vec{c})$. La Figure III-14 montre également les plans hexagonaux $(\vec{b},\vec{c})$. **Les trois plans parallèles coupant l'axe $\vec{a}$ en x = 0, x = 1/3 et x = 2/3 sont absolument identiques, tant qu'on se limite à une structure moyenne**. Mais on peut noter (Tableau III-3) que chacun de ces plans contient un seul type de silicate, et deux types d'atomes de calcium, distincts pour chaque plan. **C'est donc l'empilement de ces plans les uns au dessus des autres qui les différentie**. La distinction entre les silicates apparaît nettement sur la Figure III-12, et nous allons d'abord étudier séparément l'environnement de chacun des trois groupements SiO_4, que nous noterons par le nom des atomes de silicium centraux : Si1, Si2, Si3.

plan	x = 0	x = 1/3	x = 2/3
Si	Si1	Si3	Si2
Ca (Y=0, Y=1/2)	Ca6	Ca5	Ca4
Ca (Y=1/4, Y=3/4)	Ca3	Ca1	Ca2

Tableau III-3 : Atomes de silicium et de calcium dans les plans hexagonaux x = 0, x = 1/3, x = 2/3 dans la structure de $<M>_M$

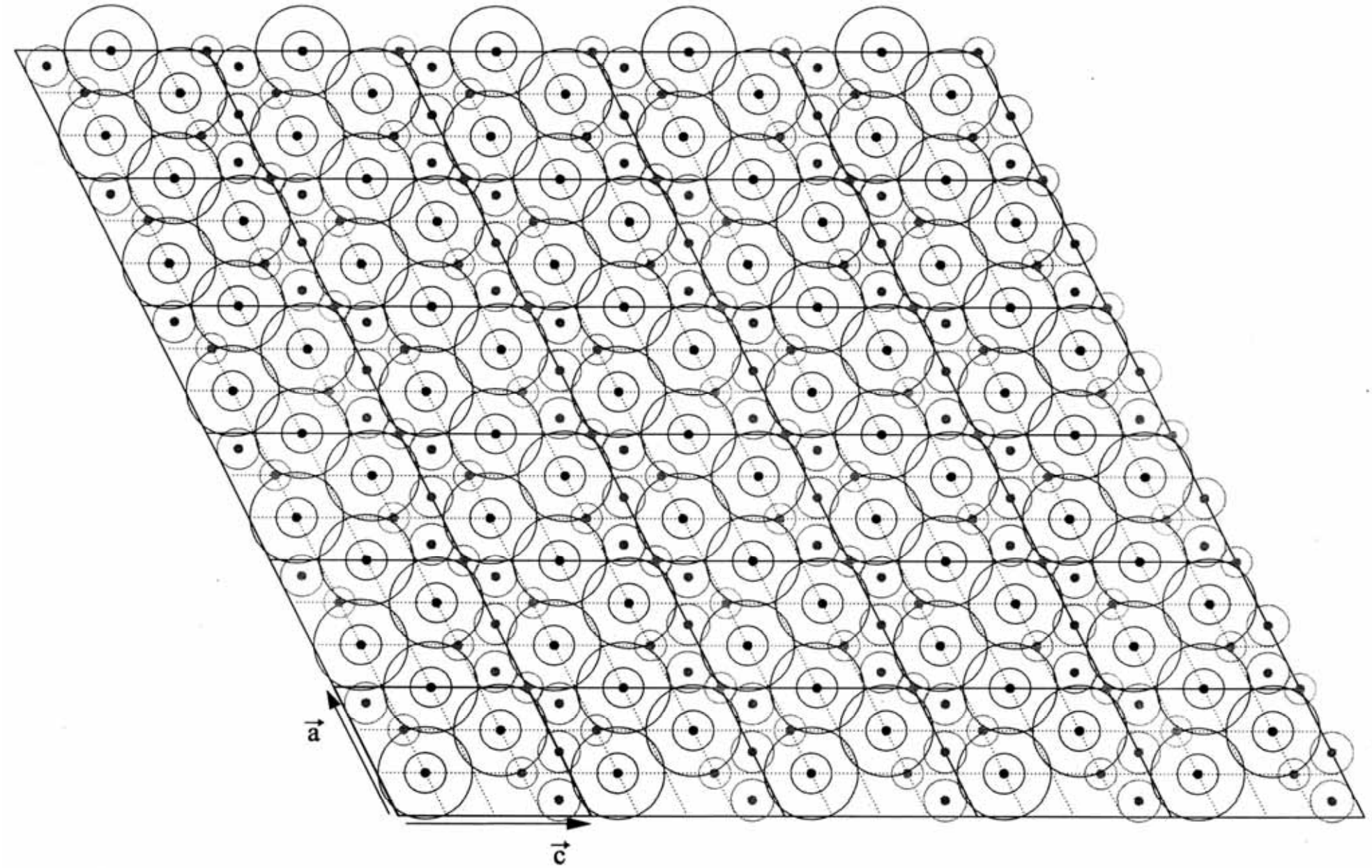


Figure III-12 : Plan monoclinique y = 0 dans <M> en considérant les tailles réelles des atomes et les groupements d'atomes (SiO_4)

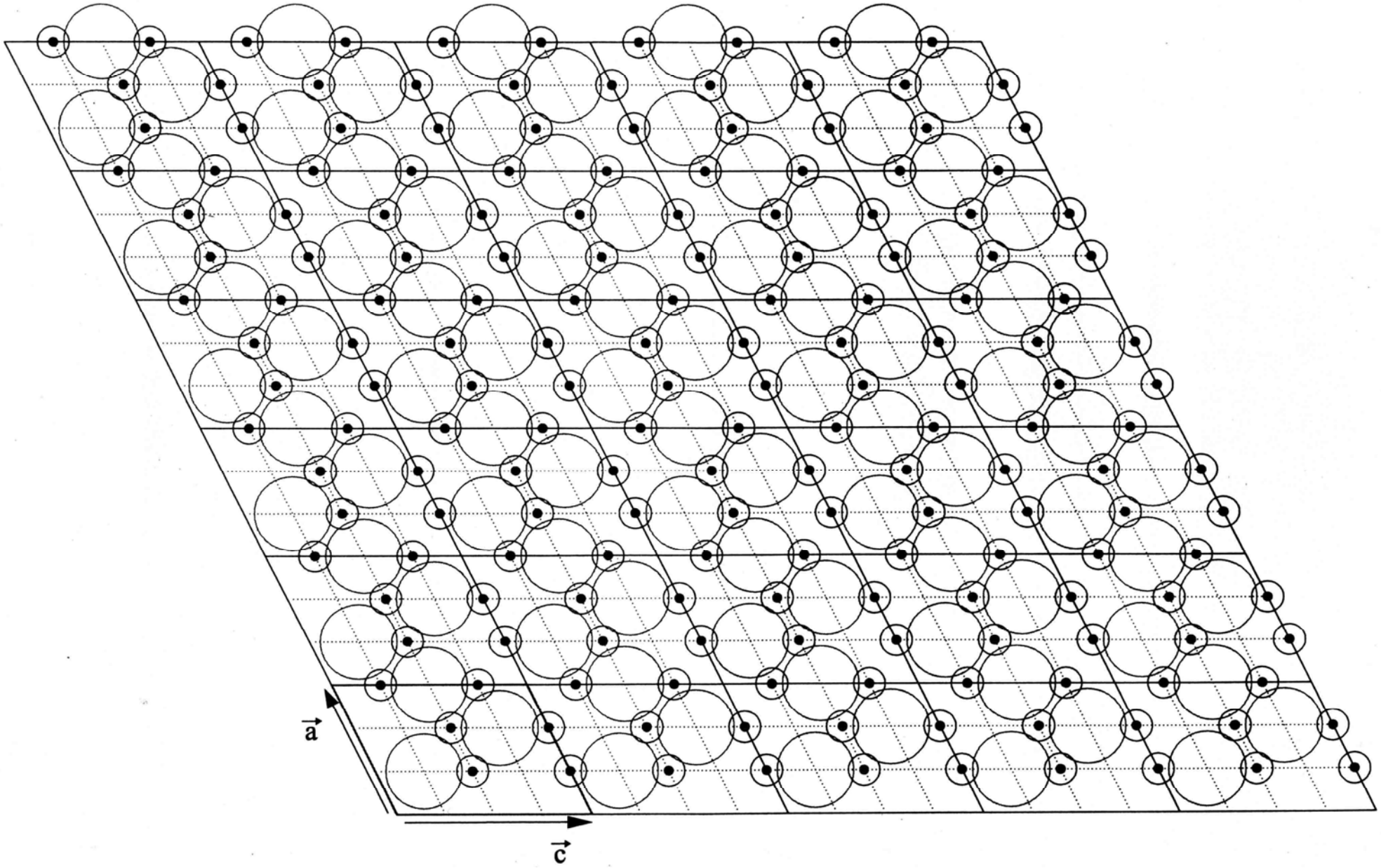


Figure III-13 : Plan monoclinique y = 1/4 en considérant les tailles réelles des atomes et les groupements d'atomes (SiO_4) placés en position symétrique. Les grands cercles représentent la trace de l'enveloppe des silicates du plan inférieur y = 0. Il faut imaginer une deuxième série de silicates du plan supérieur y = 1/2 dont la trace serait décalée de 1/2 le long de l'axe c si elle était dessinée ici, et avec le même diamètre. Cette deuxième série n'a pas été portée ici par souci de clarté.

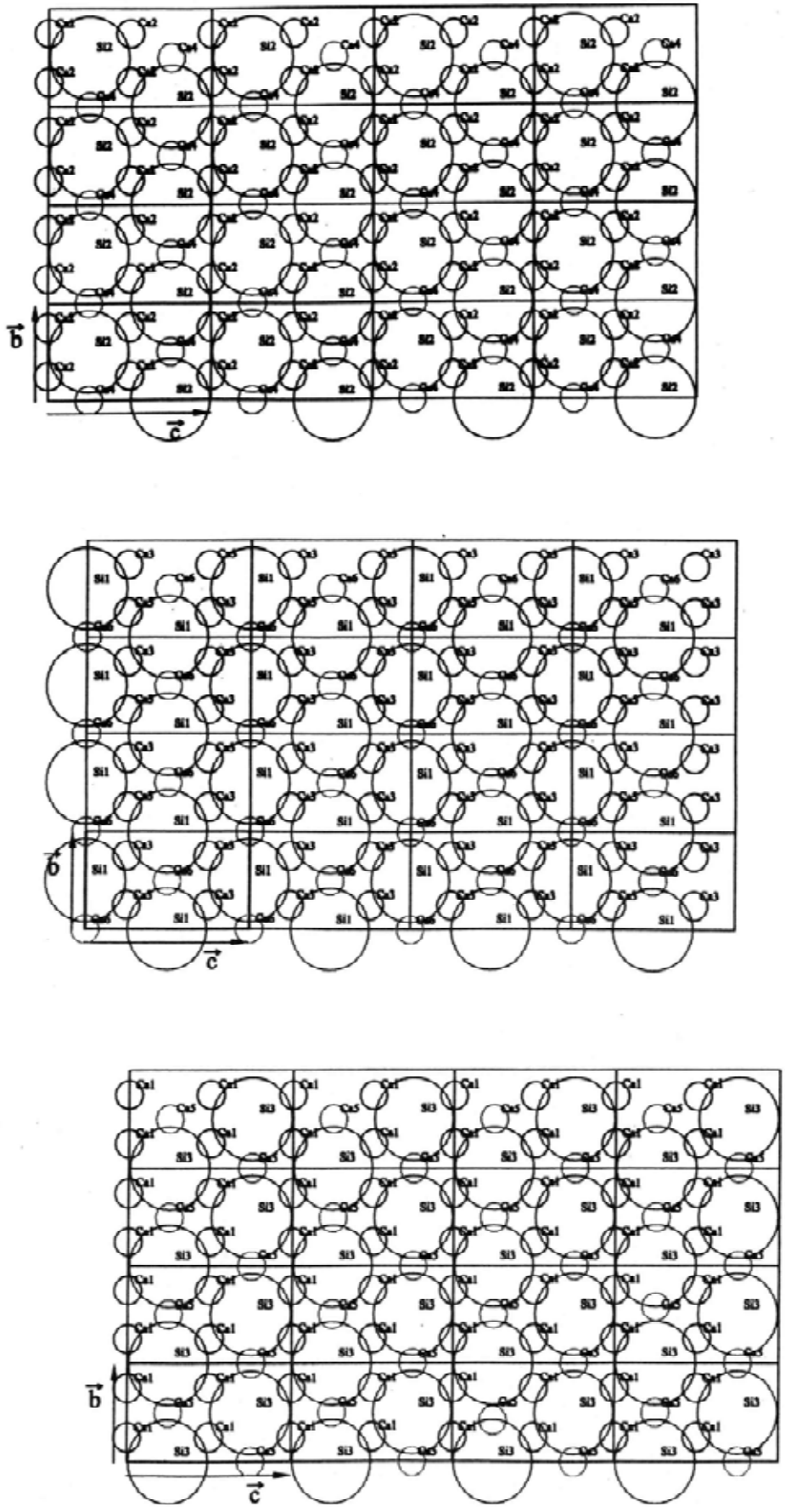


Figure III-14 : Plans hexagonaux dans la structure de Mumme
x = 1/3 (bas), x = 0 (centre), x = 2/3 (haut)

1-3 Environnements des silicates : pseudo-symétrie et anisotropie de la coordinence

1-3-1 Environnement des trois silicates

La Figure III-15 montre l'environnement des trois silicates. Chacun est entouré par des atomes de calcium, qui sont situés dans trois plans distincts : le plan hexagonal $(\vec{b},\vec{c})$, et les plans obliques $(\vec{a},\vec{b})$ et $(\vec{b},4\vec{a}+3\vec{c})$, inclinés d'environ 60°. Les deux atomes de calcium situés le long de l'axe $\vec{b}$ (2Ca6 pour Si1, 2Ca4 pour Si2, 2Ca5 pour Si3) sont communs à tous ces plans.

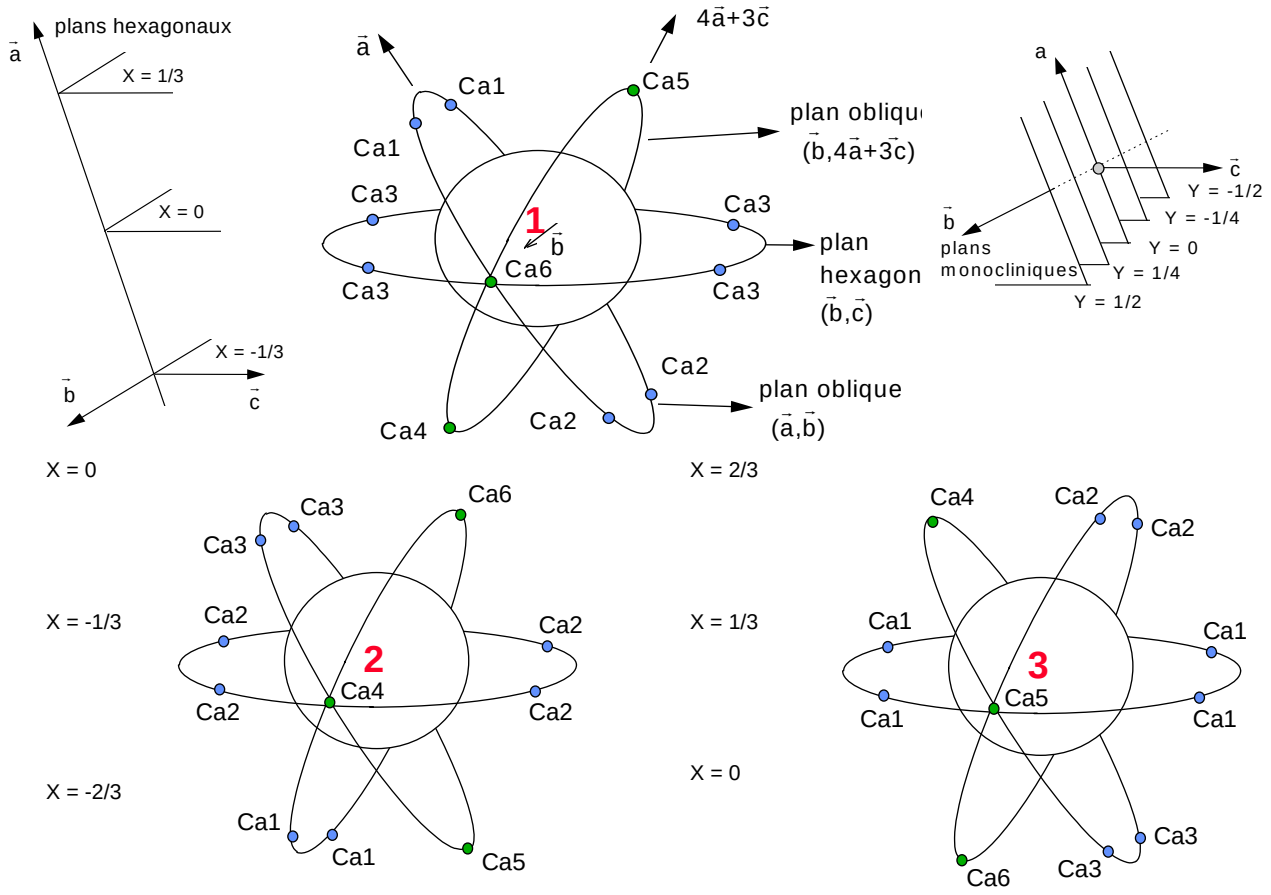


Figure III-15 : Environnements des atomes de silicium Si1, Si2, Si3.

Puisque tous les plans hexagonaux sont quasi-identiques, les trois silicates sont entourés par le même anneau de 6 calcium équatoriaux dans le plan hexagonal (Figure III-14). C'est dans les plans obliques qu'apparaissent les différences :

- Si1 possède 6 voisins (2Ca1+ 4Ca3) dans le plan oblique $(\vec{a},\vec{b})$, dans une configuration équivalente à celle du plan équatorial. En revanche, on ne note que quatre calciums dans le plan $(\vec{b},4\vec{a}+3\vec{c})$, les deux atomes équatoriaux (2Ca6) et les deux atomes Ca4 et Ca5 dans la direction $4\vec{a}+3\vec{c}$. Pour Si_1, les deux plans obliques sont différents.

- Si2 et Si3 ont un environnement de même nature, se correspondant par une symétrie de type miroir. Les deux plans obliques contiennent chacun 5 atomes de calcium : les deux atomes Ca4 (respectivement Ca5) du plan équatorial, les deux atomes 2Ca1 (respectivement 2Ca3) en dessous du plan hexagonal et un seul atome Ca6 (respectivement Ca4) au dessus du plan hexagonal.

1-3-2 Éléments de symétrie locaux : pseudosymétrie rhomboédrique et symétrie monoclinique

a) Pseudosymétrie locale de l'environnement des silicates

On peut schématiser encore un peu plus Figure III-16) en considérant que chaque silicate est entouré d'un anneau équatorial de 6 atomes de calcium dans le plan hexagonal équatorial et par deux triangles de calciums l'un au dessus et l'autre au dessous du plan équatorial, conduisant à une pseudosymétrie de nature différente pour Si1 d'une part et Si2 et Si3 d'autre part.

Les triangles sont en configuration inversée pour le silicate Si1, avec un axe $\bar{3}$ vertical et une pseudosymétrie locale $\bar{3}$m = $\bar{3}$ 2/m (D_{3d}). Par contre, les deux triangles sont en configuration éclipsée pour les silicates Si2 et Si3, avec un miroir équatorial et une pseudosymétrie locale $\bar{6}$2m (D_{3h}). La Figure III-17 montre les éléments de symétrie pour ces groupes ponctuels, ainsi que l'emplacement des atomes de calcium qui constituent l'environnement des silicates. La symétrie locale est voisine pour les trois atomes d'oxygène apicaux O8, O7, O2 alignés avec les silicates sur l'axe hexagonal $\vec{c}_H$.

Tous ces oxygènes apicaux O2 sont comme les atomes Si1 placés dans un site de pseudosymétrie $\bar{3}$m au centre d'un octaèdre de calciums, sans pseudo-miroir équatorial.

Ces trois silicates partagent des triangles de calcium pontants pour former les triplets de silicates, alignés le long de l'axe de pseudosymétrie rhomboédrique $\vec{c}_H$, qui ont été abondamment discutés dans la bibliographie. Cet axe devient parallèle à l'axe local de pseudosymétrie $\bar{3}$ lorsque l'angle β de la maille monoclinique tend vers la valeur β = arcos ($-c_{<M>}$ / $3a_{<M>}$) **dont on n'est en fait jamais bien loin**. Le cisaillement associé à l'angle β permet ainsi de rendre compte de l'écart par rapport à la symétrie hexagonale.

Mais la pseudosymétrie locale est plus élevée que la symétrie réelle observée pour les atomes de silicium et d'oxygène apicaux, que ce soit dans la phase rhomboédrique R3m, où ils sont placés sur des positions spéciales 3a de symétrie 3m, ou dans la phase monoclinique Cm (ou Am) où ils sont placés sur des positions spéciales 2a de symétrie m.

Seuls quelques éléments locaux subsistent dans les groupes d'espace observés : lesquels et pourquoi ?

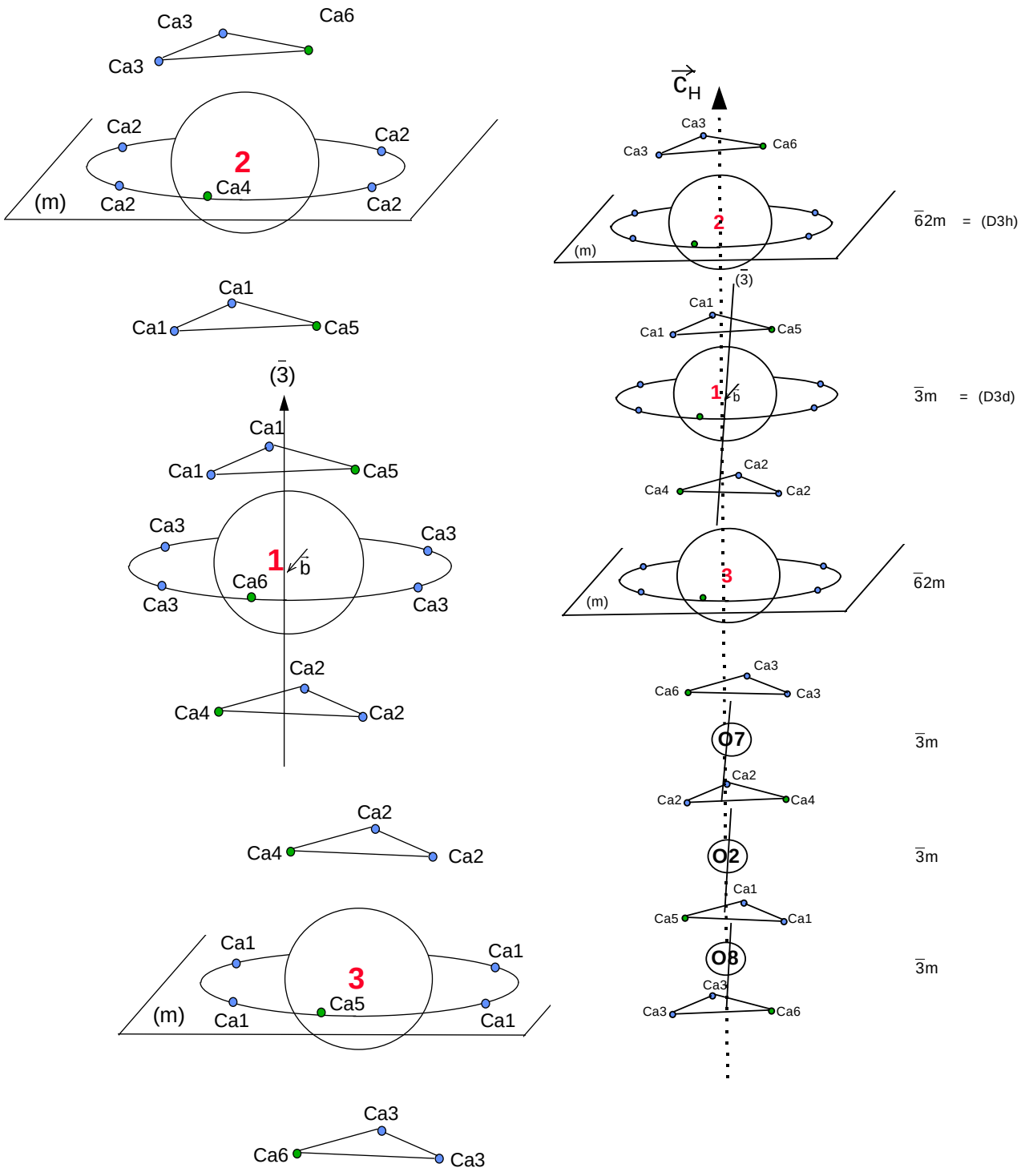


Figure III-16 : Schématisation des environnements de silicium Si1, SI2 et Si3 Pseudosymétrie rhomboédrique.

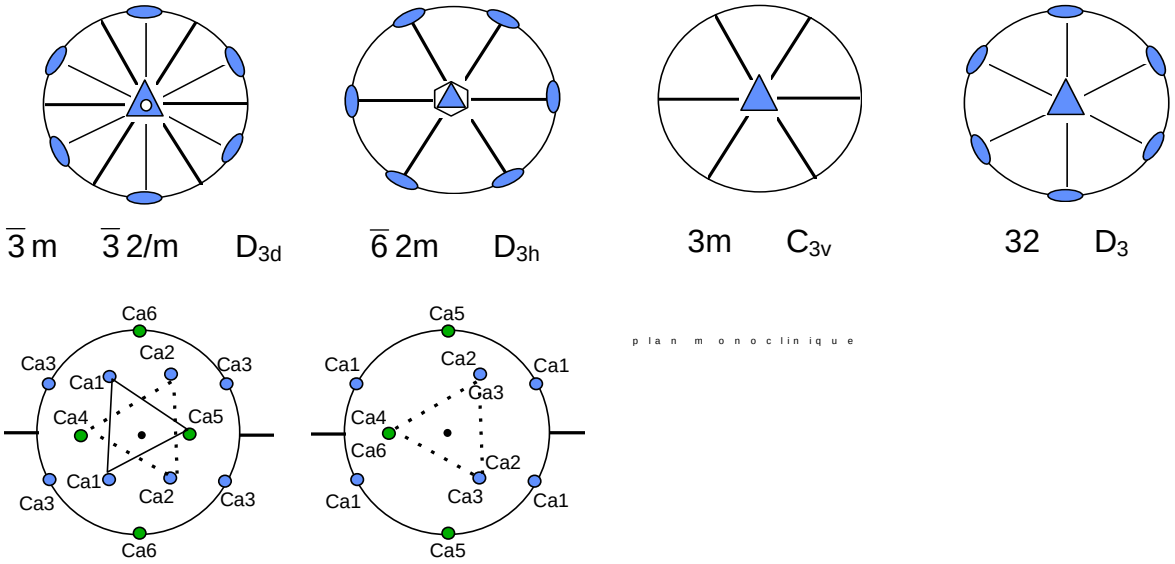


Figure III-17 : Projection stéréographique des éléments de symétrie des groupes ponctuels utilisés dans le texte. On donne également en vue de dessus la position des atomes de calcium constituant l'environnement des silicates Si1 et Si3.

b) Relations entre les groupes ponctuels : quels groupes d'espace en symétrie ternaire ?

La Figure III-18, extraite des Tables Internationales, montre les relations de groupe à sous groupe, en se limitant aux quelques groupes ponctuels utiles ici. Le seul supergroupe ponctuel commun à $\bar{6}$2m et $\bar{3}$m = $\bar{3}$2/m est 6/mmm = 6/m 2/m 2/m (D_{6h}), et les seuls sous-groupes communs sont 32 (D_3) et 3m (C_{3v}).

Il faut un groupe d'espace de symétrie hexagonale D_{6h} très élevée, $P6_3/mmc$, pour faire cohabiter tous les éléments de symétrie locale des silicates dans le groupe d'espace, en plaçant les trois silicates et les trois oxygènes alignés le long de l'axe $\vec{c}_H$ tout en conservant la symétrie locale. Il faut également doubler la maille selon la direction hexagonale. Si on place alors les atomes de silicium et d'oxygène des chaînes parallèles situées sur les axes ternaires (2/3, 1/3, z) et (1/3, 2/3, z) et ceci en respectant les translations rhomboédriques, on est obligé de placer tous ces atomes dans des positions spéciales 4f de symétrie 3m plus basse. Par ailleurs, le miroir x, y, 1/4 rend équivalents les siliciums Si2 et Si3 et les oxygènes O7 et O8.
Ainsi, on ne peut maintenir à la fois la pseudosymétrie locale élevée (hexagonale) et l'équivalence des chaînes par les translations rhomboédriques.

En perdant des éléments de symétrie locale pour pouvoir conserver les translations rhomboédriques, on a alors le choix, pour tous les atomes de silicium et les trois oxygènes apicaux, entre deux symétries ponctuelles (Figure III-17) :

- une symétrie 3m, compatible avec le groupe d'espace R3m, avec des miroirs verticaux contenant l'axe 3 et dont l'un des trois devient le plan monoclinique dans des groupes d'espace de symétrie m (C_s) : Pm, Pc, Cm et Cc.

- une symétrie 32, compatible avec le groupe d'espace R32, avec des axes binaires horizontaux normaux à l'axe 3 et dont l'un des trois devient l'axe monoclinique b dans des groupes d'espace de symétrie 2 (C_2) P2, $P2_1$ et C2. Les deux siliciums Si2 et Si3 et les deux oxygènes 07 et O8 ne peuvent conserver qu'une symétrie 3.

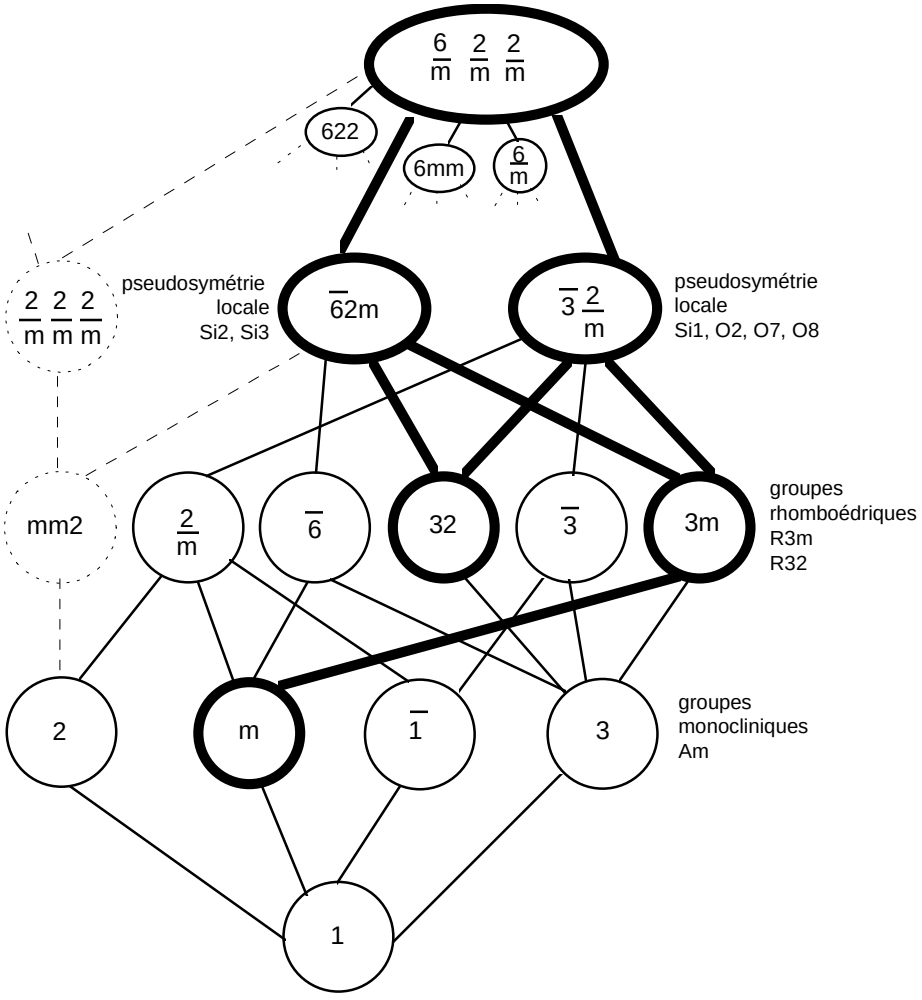


Figure III-18 : Relations entre les groupes ponctuels.

On se limite à l'arborescence faisant passer du groupe hexagonal de symétrie la plus élevée aux groupes monocliniques, et dans celle-ci aux relations qui font intervenir les groupes $\bar{6}$2m et $\bar{3}\,\frac{2}{m}$ = $\bar{3}$m discutées dans le texte.

Nous savons que c'est la symétrie 3m qui subsiste dans la phase rhomboédrique, où tous ces atomes sont en position spéciale 3a. Il ne reste qu'un axe ternaire et trois miroirs verticaux contenant cet axe. Les atomes en position 0, 0, z (+ translations R) peuvent se déplacer indépendamment les uns des autres le long de l'axe z et accommoder une déformation éventuelle. Les sous groupes monocliniques ne contiennent que des miroirs (avec ou sans glissement).

Avec le groupe R32, il faudrait placer les atomes Si1 et O2 respectivement sur les positions 3a (0, 0, 0 + R) et 3b (0, 0, 1/2 + R) de symétrie 32, et les atomes Si2, Si3, O7, O8 sur les positions 6c (0, 0, z +R) de symétrie 3. Les axes binaires parallèles à l'axe monocliniques passent au centre des atomes Si1 et O2, rendant équivalents les siliciums Si2 et Si3 d'une part et les oxygènes O7 et O8 d'autre part. Cette structure très symétrique, qui bloque les atomes situés sur les axes binaires en position 3a ou 3b, laisse peu de latitude à une déformation de la structure car même les atomes qui peuvent se déplacer le long de l'axe ne peuvent le faire indépendamment puisqu'ils restent reliés deux à deux par l'axe binaire. De même les sous groupes monocliniques conservant ces axes binaires maintiendraient cette rigidité.

Ainsi, la nature semble avec le groupe R3m choisir la structure qui permet le maximum de flexibilité au motif, flexibilité qu'on retrouve alors dans les phases monocliniques ne conservant que des miroirs.
Il est donc légitime de considérer dès maintenant que des groupes monocliniques comportant un **axe 2** (qui ne sont pas par ailleurs sous-groupes de R3m) sont **trop symétriques** et ont peu de chance d'ajuster correctement les données. Nous limiterons donc la discussion qui suit aux groupes monocliniques sans axe binaire. Si on admet que les diverses structures monocliniques dérivent les unes des autres par de petits déplacements, on peut considérer que cette discussion, basée sur la structure connue de la phase M3 reste dans l'ensemble valable pour les autres phases monocliniques.

c) Retour à la symétrie monoclinique

Des groupes ponctuels associés à la pseudosymétrie locale ne subsistent dans les structures monocliniques qu'un des trois miroirs verticaux de la structure ternaire. En l'absence de symétrie ternaire, les triangles de calcium pontant les divers silicates le long de l'axe $\vec{c}_H$ sont tous constitués de deux types de calcium, respectant la symétrie monoclinique. Un des trois atomes de calcium (par exemple Ca5) est situé sur le miroir en position spéciale 2a, et les deux autres, par exemple 2Ca1) sont situés en position générale 4b, symétriques par rapport au miroir (Figure III-17).

Étudions donc maintenant la façon dont les silicates vont pouvoir s'enchaîner dans le plan monoclinique et permettre ainsi l'existence des autres éléments de symétrie, à savoir les translations de réseau $\vec{a}_{<M>}$ et $\vec{c}_{<M>}$ définissant la maille monoclinique et la translation A = (0 1/2 1/2) du groupe Am, qui devient la translation de réseau b_H lors du passage à la symétrie rhomboédrique.

1-3-3 Coordinence dans le plan monoclinique

Les paires d'atomes de calcium de même type telles que les 2Ca1 au dessus du plan équatorial du silicate Si1 participent aussi à la couronne de voisins du silicate voisin. On peut alors discuter l'environnement des silicates en terme de demi-plans participant ou non à l'environnement d'un silicate voisin.

Pour simplifier les notations, introduisons d'abord la notion de plans, demi-plans et direction de coordinence entre silicates. Nommons **plans de coordinence n**, Π_n (n = 4, 5, 6) ces plans de premiers voisins. Alors l'environnement des trois silicates peut être décrit en combinant les trois plans de coordinence $\Pi_{n1} + \Pi_{n2} + \Pi_{n3}$ (coordinence totale n1 + n2 + n3 - 4) : $\Pi_6 + \Pi_6 + \Pi_4$ pour Si_1 et $\Pi_6 + \Pi_5 + \Pi_5$ pour Si_2 et Si_3. La coordinence (12) est la même pour les trois silicates **mais pas sa distribution dans l'espace**. Les deux atomes situés de part et d'autre le long de l'axe $\vec{b}$ étant toujours présents, on peut simplifier encore en séparant les autres atomes de calcium, situés hors de l'axe $\vec{b}$ et en considérant des **demi-plans de**

coordinence n notés π_n. On notera alors $\Pi_6 = \pi_2 + \pi_2 + b_2$, $\Pi_5 = \pi_2 + \pi_1 + b_2$, $\Pi_4 = \pi_1 + \pi_1 + b_2$, où b2 représente les 2 calcium sur l'axe $\vec{b}$, pour les divers types de plans de voisins décrits précédemment. Un demi plan π_1 ne comportant qu'un seul atome se réduit à une unique **direction de coordinence**. On nommera **coordinence n entre les silicates** le nombre d'atomes de calcium figurant dans le demi-plan de coordinence commun aux deux silicates, **et on dira pour simplifier que ces deux silicates sont liés par n atomes de calcium**.

La discussion de l'anisotropie de la coordinence entre silicates ainsi définie permet de discuter l'anisotropie de la cohésion de la structure, mais **sans préjuger à priori de la force de cette cohésion en fonction de la coordinence**. En effet, seul un calcul théorique permet de savoir si la cohésion entre deux silicates voisins sera plus ou moins forte en fonction de la coordinence entre eux, qui ne décrit que l'aspect géométrique de leur liaison. Mais pour éviter de multiples périphrases, **on raisonnera comme si** la cohésion entre silicates était une fonction croissante du nombre de calciums assurant la liaison entre eux.

La Figure III-19 montre la projection dans le plan monoclinique des environnements des silicates, et la connexion avec les silicates voisins par l'intermédiaire des paires d'atomes de calcium $2Ca_x$ (x = 1, 2, 3) réalisant la liaison. La force des traits représente la coordinence, 1 ou 2, des 6 demi-plans environnant chaque silicate. **Encore une fois le silicate Si1 se distingue des deux autres**, avec 4 demi-plans de coordinence 2 assurant la liaison avec les deux silicates voisins situés de part et d'autre de lui, et deux directions de coordinence 1 opposées et ne menant vers aucun autre silicate. Les silicates Si2 et Si3 sont eux aussi liés aux deux silicates voisins de type différent par 3 demi-plans de coordinence 2, mais ceux-ci sont placés du même côté de lui, soit à droite, soit à gauche, et le quatrième demi-plan de coordinence 2 ne pointe pas vers un silicate. Ils possèdent également deux directions de coordinences 1 ne pointant vers aucun silicate. Dans tous les cas, deux silicates sont liés par 4 atomes de calcium pontants situés dans deux demi-plans de coordinence 2, symétriques par rapport à la liaison Si-Si, schématisée par 2 traits sur la figure.

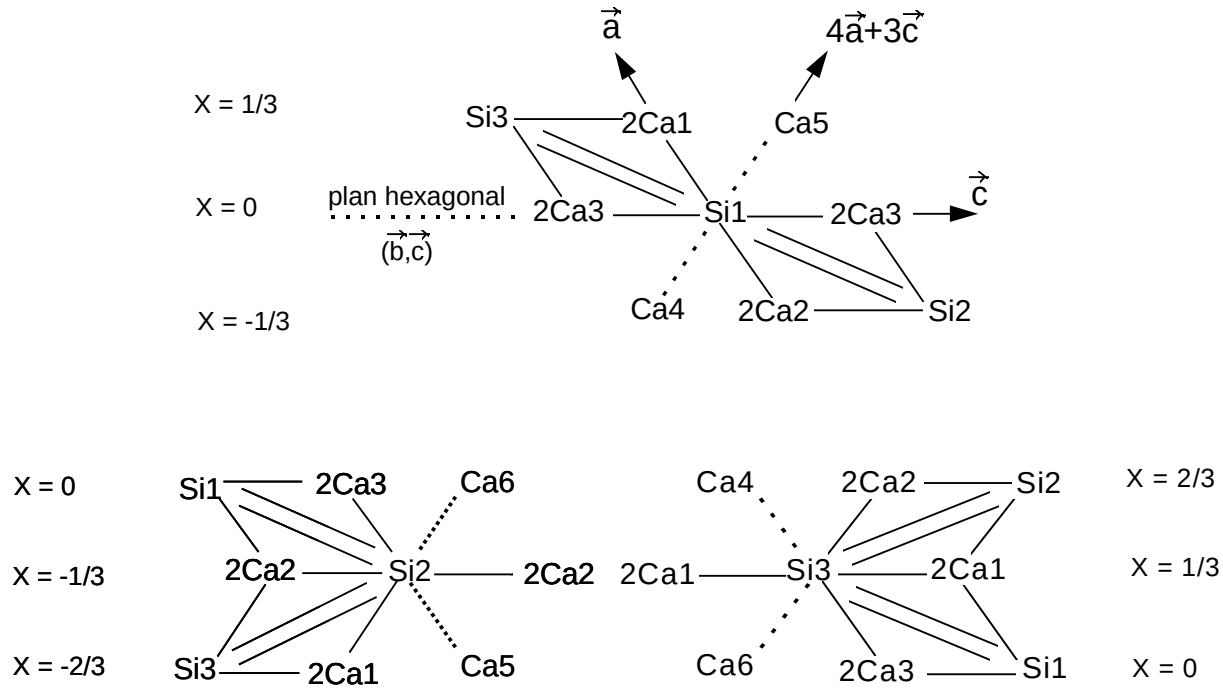


Figure III-19 : Projection dans le plan monoclinique y = 0 des environnements des atomes de silicium

— demi-plan de coordinence 2
---- demi-plan de coordinence 1

1-4 Organisation en chaînes de silicates et chaînes de calcium

On peut maintenant assembler ces éléments de base pour déterminer l'assemblage dans le plan monoclinique. La "colonne" B de la Figure III-20 construit le réseau de silicates en ne figurant que les demi-plans de coordinence 2 assurant les liaisons Si-4Ca-Si. La "colonne" C, met en évidence des triplets de silicates alignés Si2-Si1-Si3 en chevrons reliés latéralement les uns aux autres par des liaisons Si2-Si3. Ces triplets sont alignés le long de la direction [201] de la maille <M>, proche de la diagonale de la maille <M>, c'est à dire de l'axe $\vec{c}$ de la maille moyenne triclinique <T> déterminée au chapitre II. L'assemblage de trois de ces triplets ("colonne" E de la figure) produit un alignement de leurs atomes de silicium (Si3-Si1-Si3) le long de l'axe hexagonal pour produire les triplets décrits plus haut, avec des liaisons Si-3Ca-Si.

Il existe donc deux directions d'alignement des silicates, favorisée l'une à basse température (symétrie triclinique, direction $\vec{c}_{<T>}$), l'autre à haute température (symétrie rhomboédrique, direction $\vec{c}_{<H>}$), pointant chacune d'un côté et de l'autre de la direction moyenne $\vec{a}_{<M>} = \vec{a}_{<T>}$ des chaînes de silicates.

Ainsi, **la cohésion des chaînes de silicates** observées le long de la direction $\vec{a}$ monoclinique **est réalisée par les plans de calciums pontants** y = 1/4 et y = 3/4 situés au dessus et au dessous des plans y = 0 ou y = 1/2 contenant les chaînes de silicates. Ces chaînes de silicates sont séparées par des groupements O8-3Ca-O2-3Ca-O8 (oxygènes en site octaédrique où 3Ca = Ca5 + 2Ca1 ou Ca4 + 2Ca2), que nous nommerons **triplets d'oxygène** O8-O2-O7 pour abréger. Les triplets d'oxygène sont pontés par des calciums Ca6 également parallèles à la direction $\vec{a}$.
La "colonne" D de la Figure III-20 montre une représentation encore plus schématique des chaînes de silicates, en ne figurant que le squelette de silicates. On serait tenté de faire de même pour le squelette de calciums Ca4, Ca5, Ca6 des chaînes de calcium (figuré en pointillé) mais les considérations qui suivent nous amèneront à ne pas utiliser cette représentation.

Ainsi, la structure peut être interprétée comme un assemblage de deux types de chaînes indéfinies et parallèles à l'axe $\vec{a}$ monoclinique, situées dans les plans y = 0 et y = 1/2, que nous dénommerons "chaînes de silicates" et "chaînes de calciums". La translation de réseau $\vec{c}$ et la translation A (0, 1/2, 1/2) de la structure <M> viennent placer autour de chaque chaîne quatre chaînes de l'autre type, réalisant ainsi l'assemblage tridimensionnel de ces **chaînes indéfinies** parallèles.

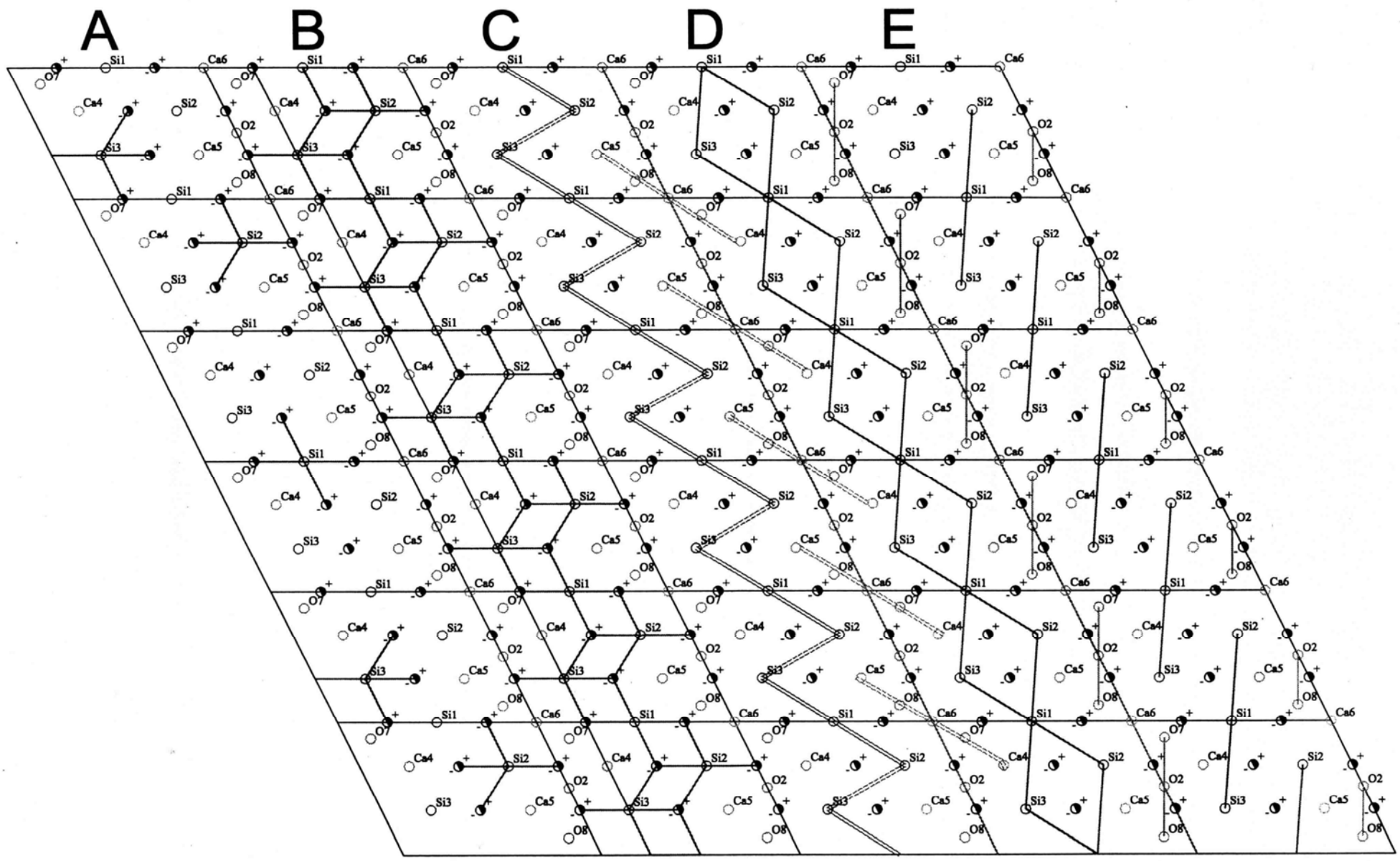


Figure III-20 : Mise en évidence de nouveaux motifs structuraux

Les atomes numérotés sont ceux du plan y = 0 et les atomes non numérotés sont les projections des deux calciums situés en y = +/- 1/4.

La cohésion entre ces chaînes est réalisée par les atomes de calcium Ca4 et Ca5 du même plan (y = 0 ou y = 1/2) et par les atomes de calcium Ca1, Ca2, Ca3 des plans y = 1/4 et y = 3/4 qui ne comportent que des atomes de calcium, que nous nommerons désormais « plans de calcium ».

La cohésion **à l'intérieur d'une chaîne de silicates** est assurée par les mêmes calcium Ca1, Ca2, Ca3 des plans de calcium qui les pontent aux chaînes de calciums situées de part et d'autre dans les plans monocliniques parallèles, et par les atomes d'oxygène des silicates.

La cohésion **à l'intérieur d'une chaîne de calciums** est assurée par les triplets d'oxygènes de cette chaîne et par les atomes d'oxygènes des silicates Si1 situés de part et d'autre des calciums Ca6 dans les plans monocliniques parallèles.

1-5 Dissymétrie entre les chaînes : hypothèses sur la cohésion du C_3S et sa réactivité lors de l'hydratation.

On constate une forte dissymétrie entre les deux types de chaînes :

- La cohésion interne de la chaîne de calciums dépend de presque tous les éléments de la structure : cohésion interne du triplet d'oxygènes, qui dépend des atomes de calciums Ca1, Ca2, Ca4, Ca5 constituant la cage octaédrique de l'oxygène central O2, mais aussi cohésion du pont que constitue le calcium Ca6 entre deux triplets d'oxygène, dont on vient de voir qu'il dépend lui-même de l'orientation des tétraèdres SiO_4 des silicates Si1 des plans monocliniques parallèles. De multiples facteurs peuvent donc contribuer à la rupture de ces chaînes.

- Au contraire, la cohésion interne de la chaîne de silicates ne dépend que des atomes de calciums des plans y = 1/4 et y = 3/4. La description de la structure de Nishi montre que les plans de calciums Ca1, Ca2, Ca3 sont assez désordonnés, **ce qui semble montrer qu'ils s'accommodent du désordre des tétraèdres**. Il semble raisonnable d'imaginer qu'ils peuvent ainsi entourer au mieux les silicates et leur conférer une cohésion meilleure.

Bien sûr, seul un calcul énergétique exact peut permettre une conclusion certaine, mais la dissymétrie entre ces deux chaînes nous amène à considérer comme raisonnable l'hypothèse selon laquelle **les chaînes de calciums constituent le point faible du C_3S lors de son passage en solution**. Ce dernier point semble

confirmé par le résultat connu selon lequel les calciums passent les premiers en solution lors de l'hydratation.

Par ailleurs, on voit que les chaînes de silicates mettent en jeu trois interactions distinctes :

- une interaction Si1-4Ca-Si2 ou Si1-4Ca-Si3, faisant intervenir **tous** les calciums Ca1, Ca2, Ca3, et permettant la constitution des triplets Si2-Si1-Si3 alignés parallèlement à la direction $[201]_{<M>}$ proche de la diagonale de la maille <M>, c'est-à-dire de l'axe triclinique $\vec{c}_{<T>}$. C'est pourquoi nous les baptiserons « **triplets tricliniques** ».
- une interaction Si2-4Ca-Si3 entre les triplets voisins leur permettant de s'accoler latéralement, qui ne fait intervenir **que** les calciums Ca1 et Ca2.
- une interaction Si3-3Ca-Si1 ou Si1-3Ca-Si2, permettant la constitution des triplets alignés parallèlement à l'axe pseudo-hexagonal, que nous baptiserons « **triplets hexagonaux** ». Cette interaction fait intervenir **tous** les types de calcium, à la différence des deux autres qui ne font intervenir **que** les calcium des plans de calcium.

Encore une fois, seul un calcul permet d'estimer la balance entre ces diverses interactions. Mais notre travail a montré que la phase basse température, triclinique, favorise la direction cristallographique (diagonale de la maille <M>) parallèle aux triplets dits « tricliniques » pour cette raison, et voit la disparition de toute symétrie hexagonale. Au contraire, les phases haute température hexagonales favorisent la direction de l'axe hexagonal et voient la disparition de la translation de réseau parallèle aux triplets tricliniques. L'examen de la structure montre que le redressement de la direction des « triplets hexagonaux » afin de les aligner avec l'axe rhomboédrique provoque un resserrement de la chaîne des triplets. A distance Si-Si constante, ce pincement de la chaîne tendrait à rapprocher les triplets tricliniques voisins (Figure III-21) et à renforcer l'interaction latérale entre eux. Ce renforcement peut être compensé par leur écartement ou par une déformation anisotrope de la maille.

On constate donc encore une fois qu'une **déformation** de la maille peut être interprétée comme une **signature** de l'évolution de la **balance** entre ces diverses interactions.

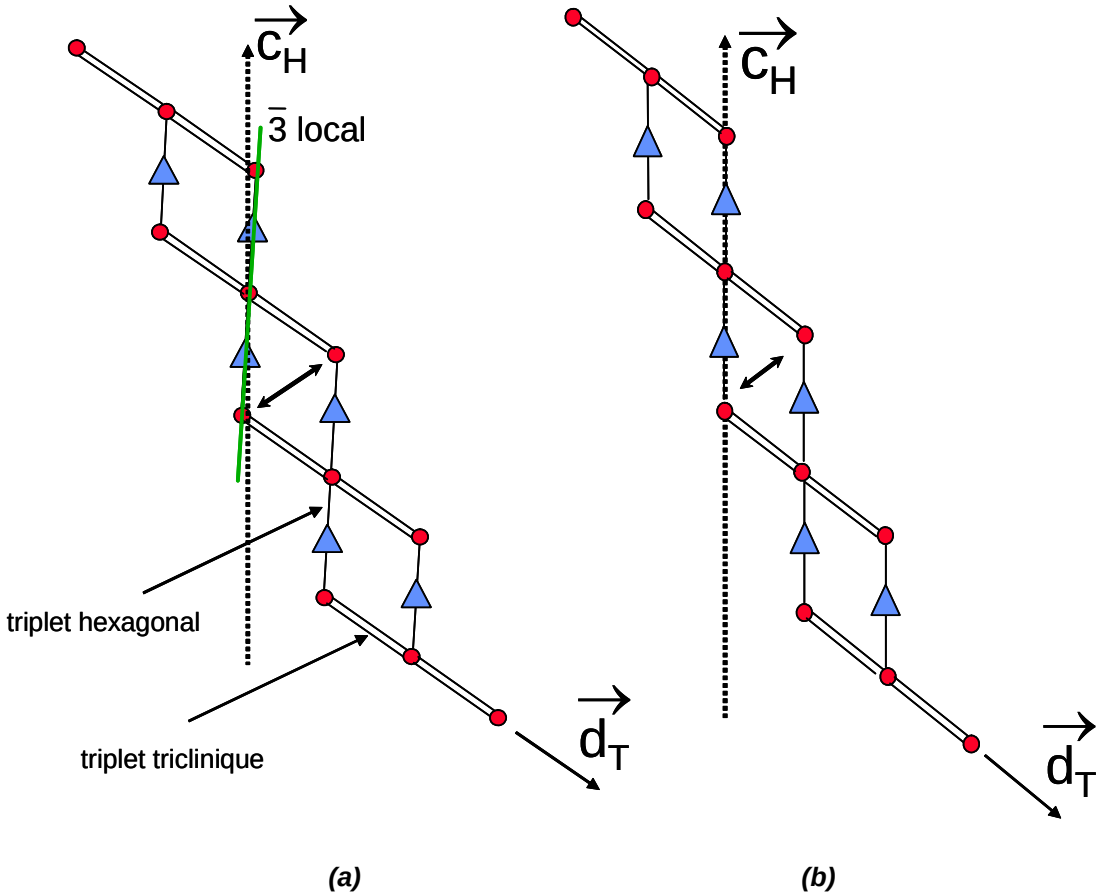


Figure III-21 : Modification de l'interaction latérale entre les triplets tricliniques lors du redressement de l'axe local -3 dans la direction rhomboédrique

$$\vec{d} = 3\,\vec{a}_{<T>} + \vec{c}_{<T>} = 2\,\vec{a}_{<M>} + \vec{c}_{<M>}$$

1-6 Introduction d'impuretés : tentative d'interprétation

Les études de Maki ont montré qu'une forte teneur en MgO dans les clinkers favorisaient des alites M3, tandis qu'une forte teneur en SO_3 favorisent des alites M1. Nous pouvons dès maintenant tenter une interprétation.

Effet des ions Mg^{2+} :

D'après la littérature, les ions Mg^{2+} substituent les ions de Ca^{2+}. Vu l'encombrement stérique des silicates, les atomes de magnésium vont plutôt substituer les atomes de calcium qui sont entre les chaînes de silicium. Cela permettrait de comprendre pourquoi des substitutions de calcium favorisent des surstructures de type M'3 qui s'étirent selon l'axe $\vec{c}$, latéralement à la direction $\vec{a}$ des chaines.

Effet des ions SO_4^{2-} :

Les ions SO_4^{2-} sont de taille à substituer des silicates SiO_4^{4-}. Dans cette hypothèse, l'introduction d'ions sulfates modifie le contenu des chaînes de silicium. La surstructure va alors plutôt se propager dans la direction de ces chaînes, c'est-à-dire suivant la direction $\vec{a}$. Cela favoriserait donc des mailles de type M1, conformément à ce qui a été observé dans les études de Maki. Que M1 corresponde à une surstructure 3<M> ou 3<T> ne change rien puisque l'axe $\vec{a}$ reste commun aux deux briques de base discutées au chapitre précédent.

Déformation structurale :

Il résulte de ce qui a été vu précédemment que si l'adjonction d'impuretés modifie la balance entre les diverses interactions entre triplets de silicates discutées plus haut, on doit pouvoir observer une incidence sur certains paramètres, ou certaines combinaisons de paramètres de maille. On rejoint les conclusions du chapitre II, § 4-1-1 : indépendamment de tout modèle physique sur la nature exacte des modifications structurales, la disposition de toute une palette de modèles de mailles mettant directement en évidence tel ou tel paramètre **peut aider à une première approche empirique de l'effet des impuretés**.

1-7 Conséquences structurales de la structure en chaînes

Pour résumer, la géométrie du squelette de silicates montre que quatre directions du plan monoclinique sont importantes pour la structure (Figure III-22) :

❶ la direction $\vec{c}_H$ de la maille rhomboédrique observée à haute température (et le plan hexagonal qui lui est normal)

❷ la direction $\vec{c}_{<T>}$ de la maille moyenne triclinique, diagonale de la maille moyenne monoclinique <M>,

❸ la direction des chaînes, qui subsiste dans toutes les phases.

❹ la direction $\vec{d}_T$ des triplets tricliniques

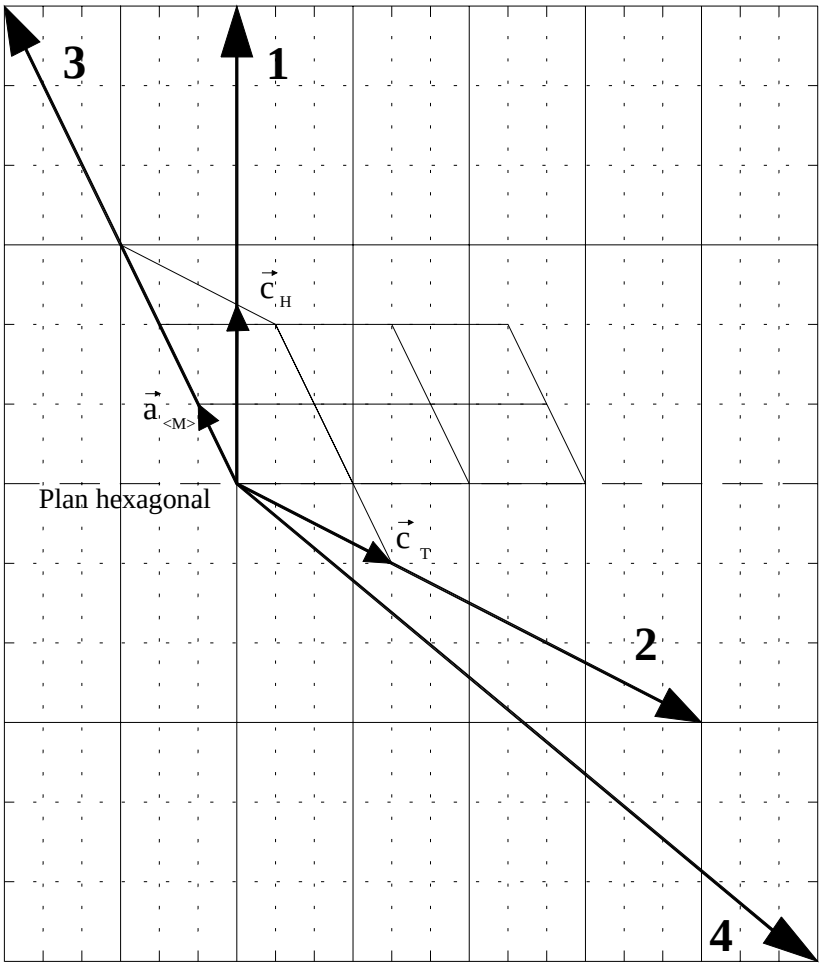


Figure III-22 : Directions physiques importantes

Le point le plus important est qu'il est maintenant possible de comprendre du point de vue des positions atomiques, les relations entre mailles déterminées au chapitre précédent.

Les Figure III-23 et Figure III-24 montrent la structure de l'alite M3 dans le plan monoclinique y = 0. Elles seront commentées dans les conclusions du chapitre qui comparent les différentes structures T1, M1 et M3.

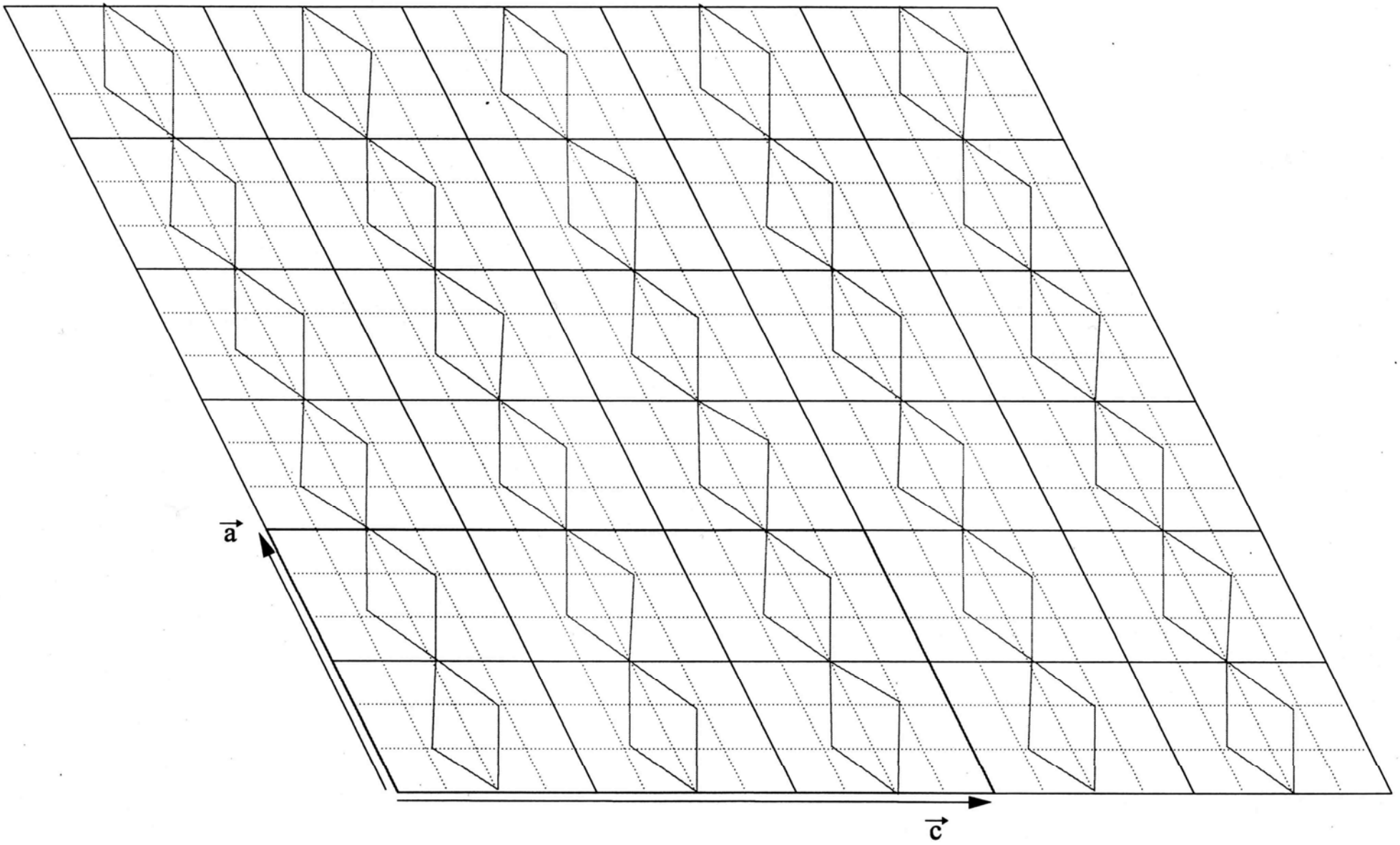


Figure III-23 : Chaînes des silicates dans le plan y = 0 de la structure M3 de Nishi. Les numéros des atomes sont à la Figure III-6.

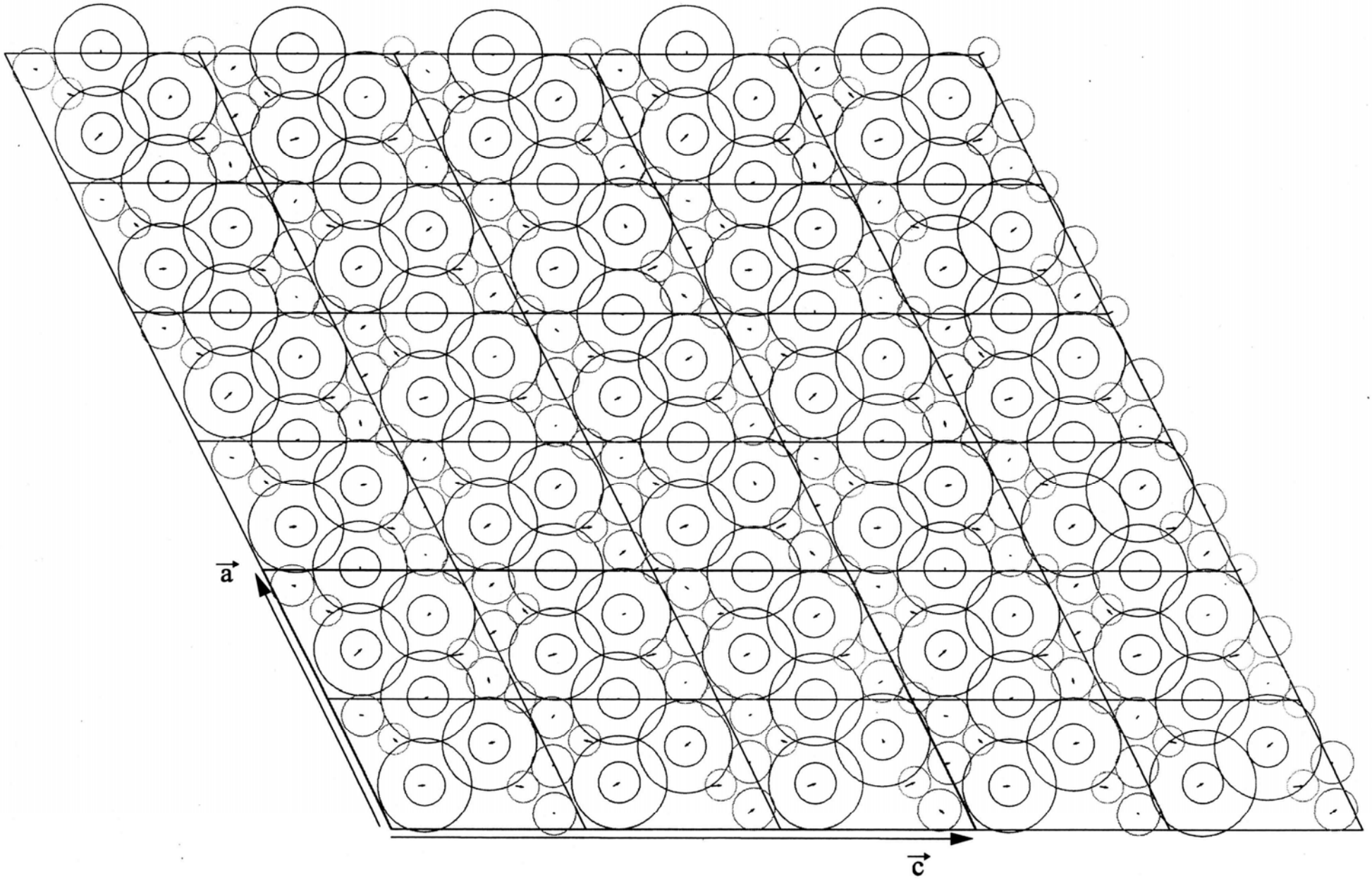


Figure III-24 : Positions des silicates et des calciums dans le plan y = 0 dans la structure M3 de Nishi

2 Position des atomes dans T1

Nous avons introduit au chapitre II une maille 9<T> triple de la maille triclinique T1 de Golovastikov [Golovastikov, Matveeva et al. 1975]. La moyenne de cette maille suivant $\vec{b}$ puis suivant $\vec{a}$ conduit à deux mailles 3<T> et <T> plus petites.

Dans les deux cas, les moyennes portent sur les positions des atomes de calcium, de silicium et des oxygènes non liés aux tétraèdres. Les tétraèdres ont des orientations différentes d'une sous-maille <T> à une autre. Une moyenne des positions des oxygènes des tétraèdres n'a pas de sens. Il n'est pas indispensable de connaître précisément ces positions puisqu'on peut traiter les tétraèdres en corps rigides (chapitre IV).

Le groupe P-1 est conservé lors du passage de 9<T> à 3<T>, puis de 3<T> à <T>.

La maille <T> comporte 27 atomes dans le motif, soit 54 atomes par maille, c'est-à-dire le même nombre d'atomes que la maille <M>.

Les atomes de silicium sont proches des plans y = 1/4 et y = 3/4, les atomes de calcium proches des plans 0 et 1/2. Les plans sont donc décalés de b = 1/4 par rapport à la structure <M> décrite précédemment.

Nous représentons aux Figure III-25 et Figure III-26 le plan y =1/4 de la structure 9 <T>, correspondant au plan y = 0 de l'alite M3 (Figure III-6).

Bilan

Ce travail sur les structures connues pour l'alite M3 et le C_3S T1 nous a permis de mieux comprendre la structure dans sa globalité. Nous allons montrer comment cette nouvelle approche de la structure nous a aussi aidés à progresser dans la modélisation de l'alite M1.

3 Modélisation de l'alite M1

3-1 Démarche

3-1-1 Deux démarches possibles

La forme M1 est intermédiaire entre les formes T1 et M3 dans le diagramme de phase du silicate tricalcique. Le désordre dans M1 est-il plus proche de celui décrit dans T1 ou M3 ? Nous revenons sur la question posée à la fin du chapitre II : quelle est la bonne brique de base et la bonne surstructure pour l'alite M1 ?

Deux démarches sont envisageables pour construire un modèle pour l'alite M1 :

① La première consiste à tripler la maille <M> de Mumme (M3) et d'ajuster toutes les positions atomiques pour générer une surstructure de type 3 <M>. Mais, le groupe monoclinique Cm (Am) est-il le bon groupe pour la structure M1 ?

② La seconde consiste à raisonner de la manière suivante :

La maille 3<T>, de même volume que la maille M1, comporte déjà le même nombre d'atomes que M1 et une surstructure le long de l'axe a.

Nous avons discuté au chapitre précédent du fait que les deux mailles 3<M> et 3<T> étaient également capables d'interpréter la position des raies de l'alite M1 sans qu'il soit possible de décider sur la base des résultats connus.

On peut donc tenter de transformer le modèle 3<T> dans la base 3<M> et partir de ce modèle de base. En revanche, peut-on introduire un groupe de symétrie monoclinique dans cette structure ainsi obtenue, sans créer de grandes déformations structurales ?

3-1-2 Choix de la démarche

Pour savoir si la forme M1 s'apparente plus au C_3S T1 ou à l'alite M3, nous avons testé les deux modèles de maille moyenne <M> (M3) et <T> (T1) sur un diffractogramme d'alite de synthèse M1. Les résultats de ces ajustements sont présentés au chapitre IV réservé aux ajustements des diffractogrammes par la méthode de Rietveld. Le modèle <T> donne de meilleurs facteurs d'accord que <M>.

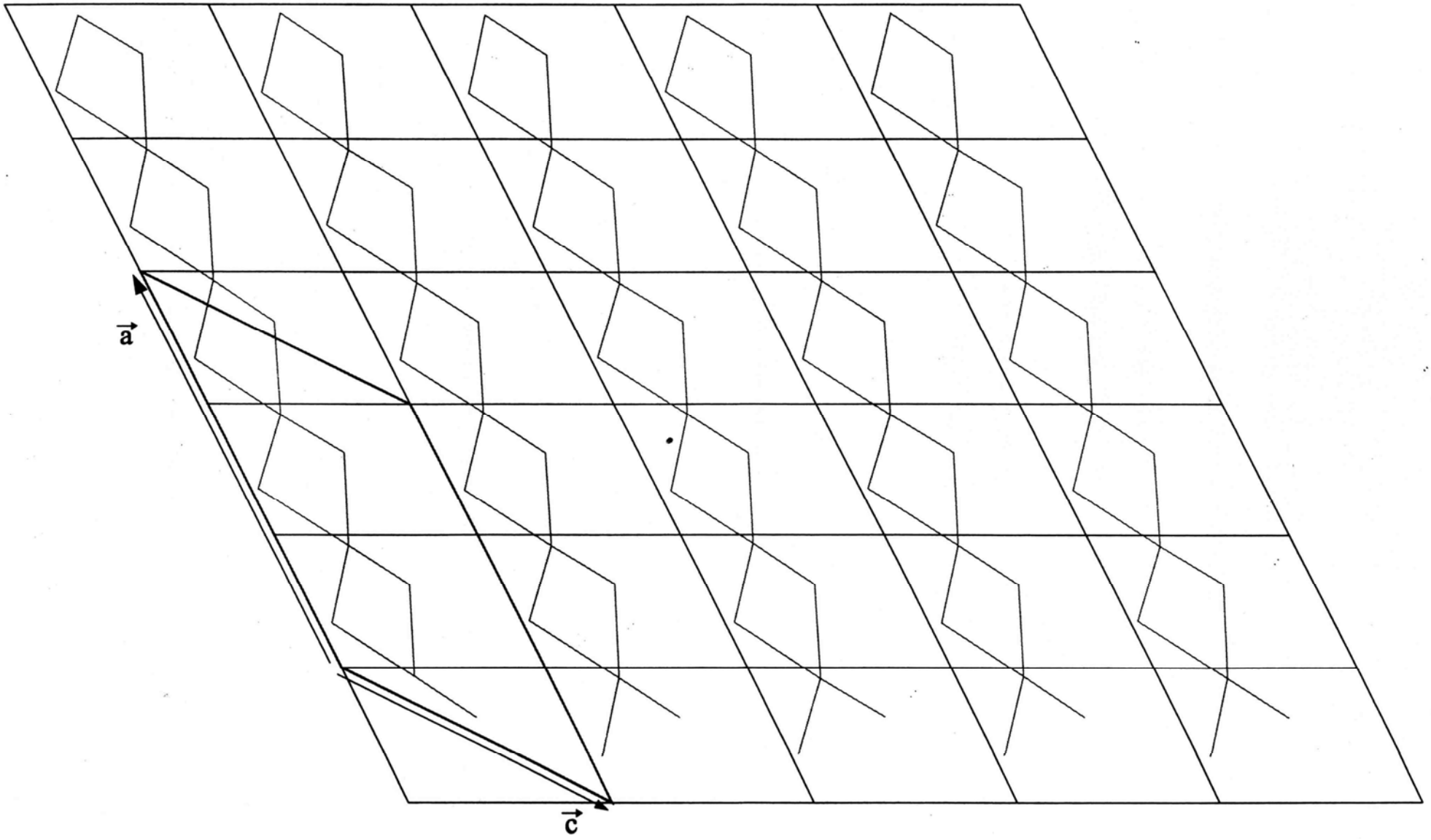


Figure III-25 : Chaînes des silicates dans le plan y = 1/4 de la structure 9<T> de Golovastikov

Erratum : sur ce dessin, il y a une erreur sur quelques positions atomiques : en réalité, les triplets hexagonaux ne sont pas aussi coudés.

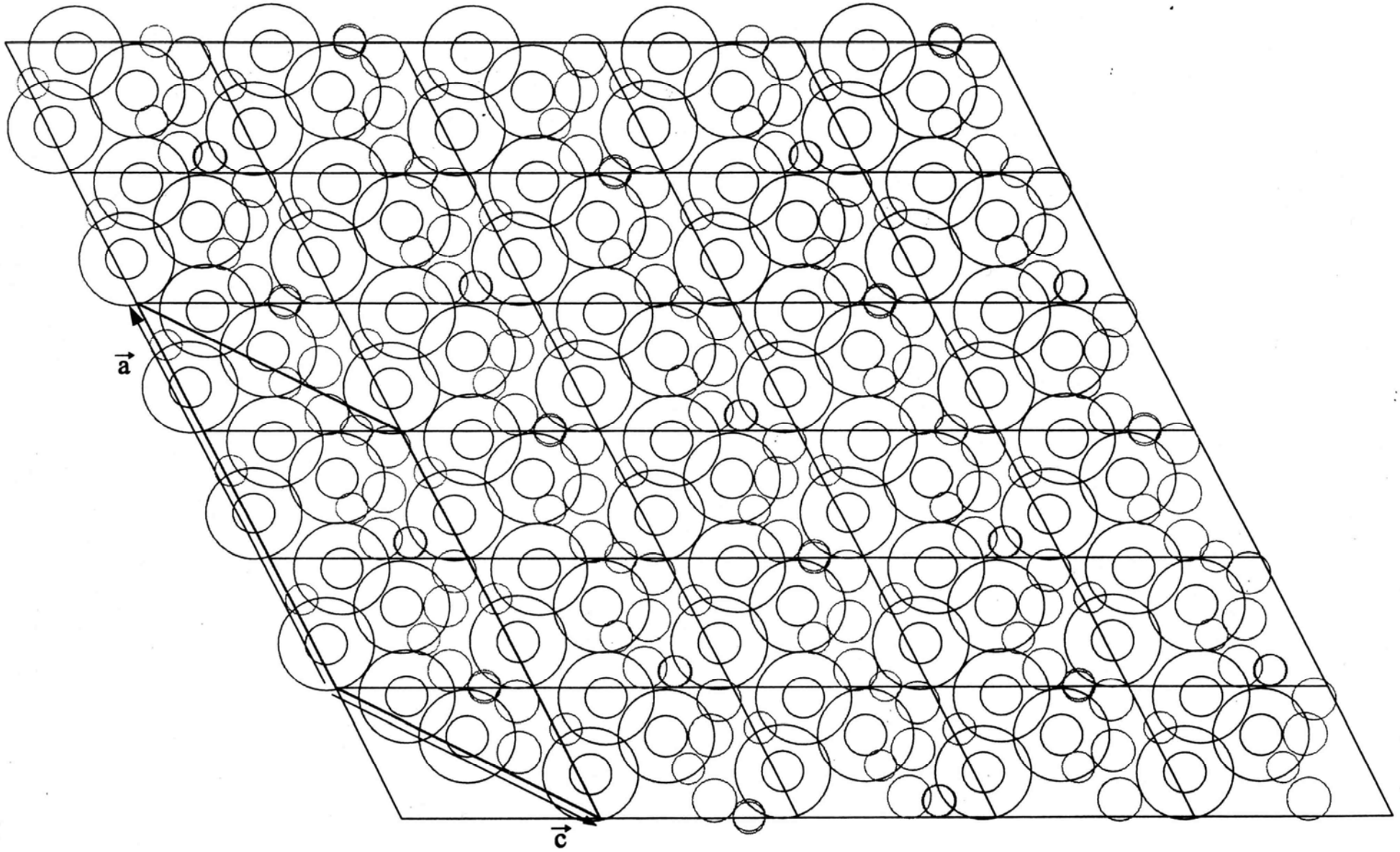


Figure III-26 : Positions des silicates et des calciums du plan y = 1/4 de la structure 9<T> de Golovastikov

Erratum : sur ce dessin, il y a une erreur sur quelques positions atomiques : en réalité, les triplets hexagonaux ne sont pas aussi coudés.

L'ajustement par le modèle de 3<T> est aussi très bon. Il nous paraît donc plus judicieux pour modéliser l'alite M1 de se baser sur le modèle du C_3S T1 plutôt que celui de l'alite M3.

Notre démarche peut donc être résumée de la façon suivante :

- Le modèle de la maille 3<T> est proche de l'alite M1. On sait que la maille M1 est de symétrie monoclinique. Comment introduire un groupe d'espace monoclinique ?
- Nous commencerons par transformer le modèle de <T> en une maille de type <M>, puis à chercher à introduire un groupe d'espace monoclinique.

3-2 Recherche d'une maille moyenne <M> monoclinique

Nous avons transformé dans la base <M> l'ensemble des 54 positions atomiques issues de l'ajustement Rietveld de <T> sur une alite M1, en appliquant la matrice de transformation entre <T> et <M>. Le Tableau III-4 montre par exemple comment les atomes de silicium sont transformés lors de ce changement de base. On note Si1-, Si2-, Si3- les atomes équivalents à Si1, Si2, Si3 par les centres d'inversion du groupe P-1. On considère ici, seulement pour illustrer la démarche, les positions approchées des atomes de silicium.

	x	y	z		x	y	z
Si1	1/4	1/4	1/4		0	1/4	1/4
Si2	1/8	1/4	1/2		5/8 (~2/3)	1/4	1/2
Si3	3/8	1/4	0	**<T> matrice <M>**	3/8 (~1/3)	1/4	0
Si1-	3/4	3/4	3/4	⟷	0	3/4	3/4
Si2-	7/8	3/4	1/2		1/3	3/4	1/2
Si3-	5/8	3/4	0		2/3	3/4	0

Tableau III-4 : Application de la matrice de transformation entre les mailles <T> et <M> sur les positions des atomes de silicium
Si1-, Si2- et Si3- sont les atomes équivalents à Si1, Si2 et Si3 par les centres d'inversion

Peut-on trouver un groupe d'espace monoclinique qui génère quasiment la même structure <M> obtenue, en ne créant que de faibles transformations structurales ?

Si on reprend le cas des atomes de silicium, on voit qu'on peut relier les atomes Si1 et Si1-, Si2 et Si3-, Si3 et Si2- par un **miroir translatoire c** transformant un atome de coordonnées x, y, z en x, -y, z+1/2 (Tableau III-5). La Figure III-27 montre comment sont transformés les trois atomes de silicium Si1, Si2 et Si3 du plan y = 1/4 dans le plan y = 3/4, par action des centres d'inversion (groupe P-1) ou par un miroir translatoire c (groupe Pc). L'examen de toutes les positions atomiques et de leurs transformées par divers éléments de symétrie confirme l'existence d'un tel miroir, caractéristique du **groupe monoclinique Pc (n°7**).

<M>	x	y	z		x	-y	z + 1/2	
Si1	0	1/4	1/4	→	Si1-	0	3/4	3/4
Si2	2/3	1/4	1/2	**Pc**	Si2-	1/3	3/4	1/2
Si3	1/3	1/4	0	⤫	Si3-	2/3	3/4	0

Tableau III-5 : Mise en évidence d'un miroir translatoire dans la structure <M> dérivée de <T>
On donne ici les positions approchées des atomes de silicium.
Si2 (et Si3) se transforme en Si3- (et Si2-) par un miroir c

On peut alors construire un motif de 27 atomes dans le groupe Pc. L'ajustement de ce modèle sur un diffractogramme d'alite de synthèse M1 (chapitre IV, § 4-2-2) donne déjà des facteurs d'accord satisfaisants. Les raies qui ne sont pas indéxées sont des raies de surstructure.

Nous avons donc maintenant déterminé une maille moyenne <M> de symétrie monoclinique pour l'alite M1. Il reste à déterminer une surstructure de type 3<M>.

3-3 Recherche d'une surstructure 3<M> monoclinique

Avec le même raisonnement, on transforme les positions atomiques de 3<T> (162 atomes) dans la base de 3<M>, puis on introduit le groupe Pc dans la maille.

On crée ainsi un motif de 81 atomes dans M'1 = 3<M>. L'ajustement de ce modèle sur le diffractogramme de l'alite de synthèse M1 donne de meilleurs facteurs d'accord que celui de la maille moyenne calculée juste au-dessus (chapitre IV). Les faibles raies de surstructure sont à présent indéxées.

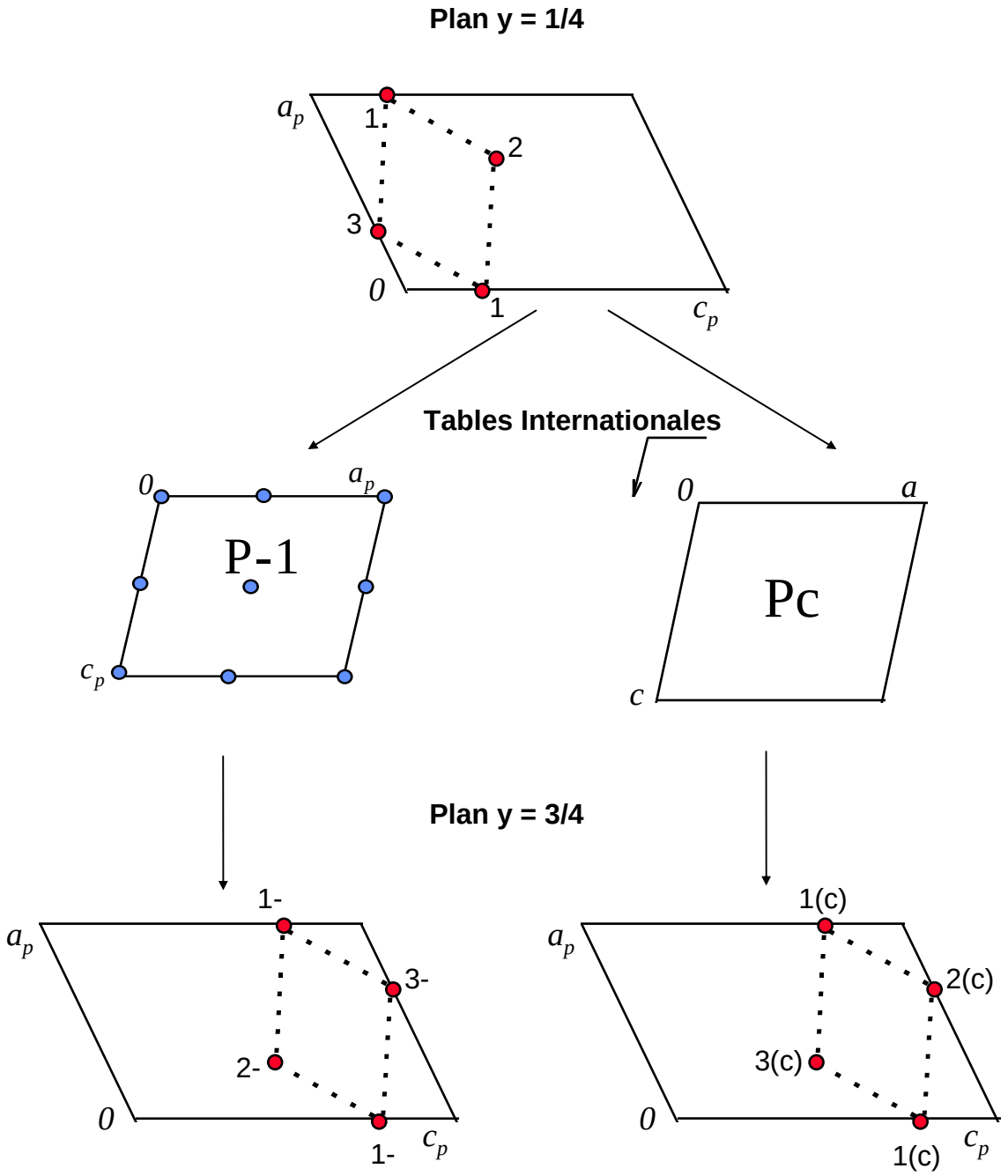


Figure III-27 : Equivalence entre les plans y = 1/4 et y = 3/4 dans les groupes P-1 et Pc

1-, 2-, 3- sont équivalents aux atomes 1, 2 et 3 par les centres d'inversion du groupe P-1
1(c), 2(c), 3(c) sont équivalents aux atomes 1, 2 et 3 par le miroir translatoire du groupe Pc

Les Figure III-28 et Figure III-29 représentent le plan y = 1/4 de la structure 3<M> obtenue, correspondant au plan y = 1/4 de la structure 9<T> (Figure III-25) et au plan y = 0 de la structure M'3 (Figure III-23).

3-4 Analyse des résultats

Nous avons fait apparaître naturellement le groupe d'espace monoclinique Pc. Ce groupe est-il relié à ceux des autres polymorphes ?
N'a-t-on pas omis un autre groupe possible ?

3-4-1 Relations de groupes et sous-groupes entre les polymorphes

La phase rhomboédrique haute température est définie dans le groupe d'espace R3m. La forme M3 cristallise dans le groupe Cm, sous-groupe de R3m : il y a perte de la symétrie ternaire lors du passage de la forme R à la forme M3.
Nous trouvons maintenant le groupe Pc pour la forme M1. Pc (ou Pa) est sous-goupe de Am (Cm) : il y a perte du miroir vrai lors du passage de Am à Pc. Les miroirs translatoires sont décalés de y = 1/4 dans les deux groupes (Figure III-30) : c'est pour cela que tous les plans d'atomes sont décalés de b = 1/4 entre les deux structures Pc et Am.

Dans le **groupe Am**, un atome de silicium proche d'un plan y = 0 est transformé par le miroir translatoire en y = 1/4, élément de symétrie généré par la combinaison du miroir vrai m en y = 0 et de la translation A, en un atome proche du plan 1/2 et décalé de 1/2 suivant c. Dans le **groupe Pc**, un atome de silicium proche d'un plan y = 1/4 est transformé par le miroir translatoire en y = 0, unique élément de symétrie du groupe en un atome proche du plan y = 3/4 et décalé de 1/2 suivant c.
Ainsi l'organisation **des plans de silicium** est la même dans les deux structures quand on a pris en compte les décalages d'origine nécessaires pour comparer les deux structures.

En revanche, la perte du miroir vrai implique que les plans composés uniquement de calcium qui étaient strictement identiques dans Am (en y = 1/4 et y = 3/4) ne le sont plus dans Pc (en y = 0 et y = 1/2).

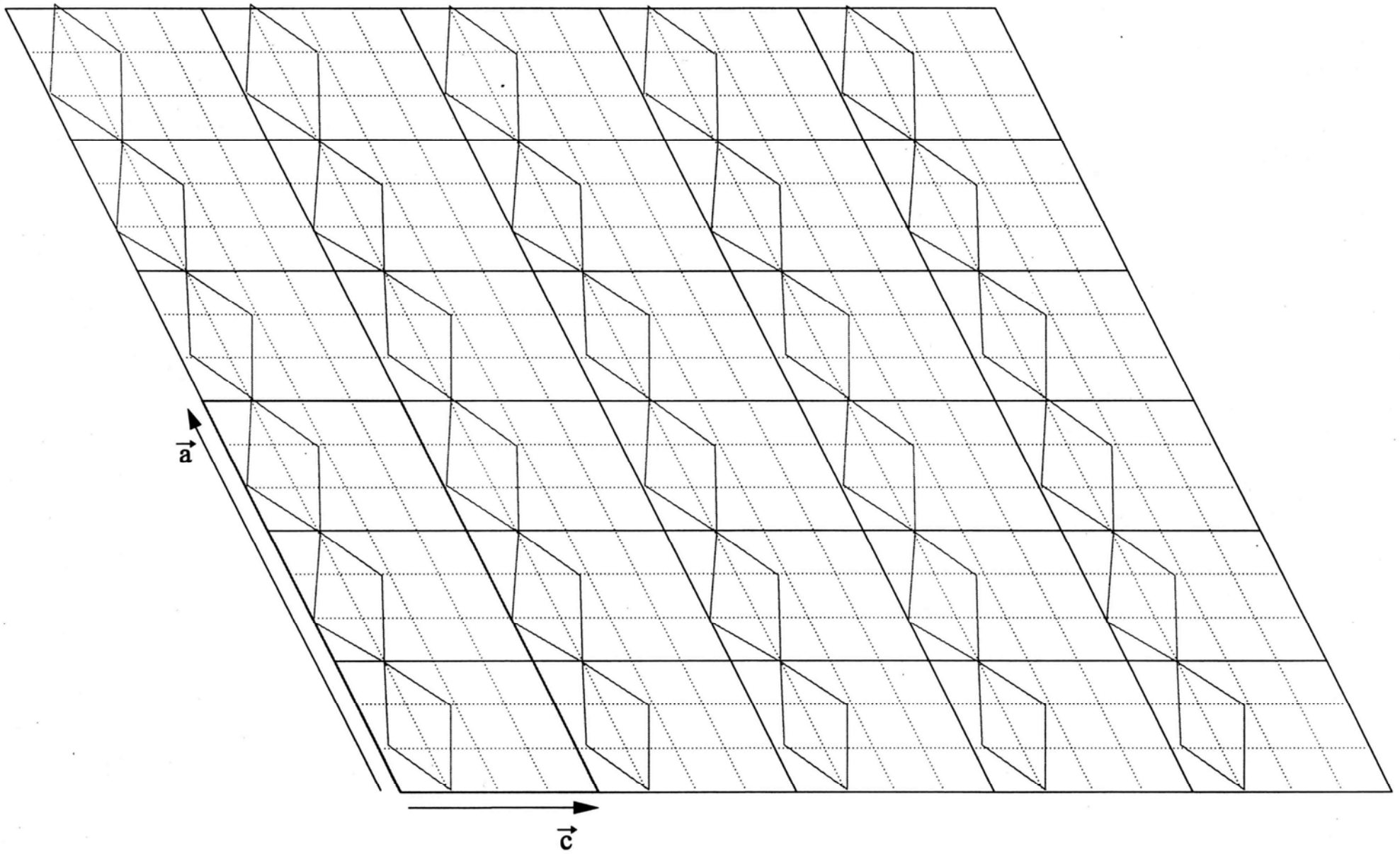


Figure III-28 : Chaînes des silicates dans le plan y = 1/4 de notre structure 3<M>

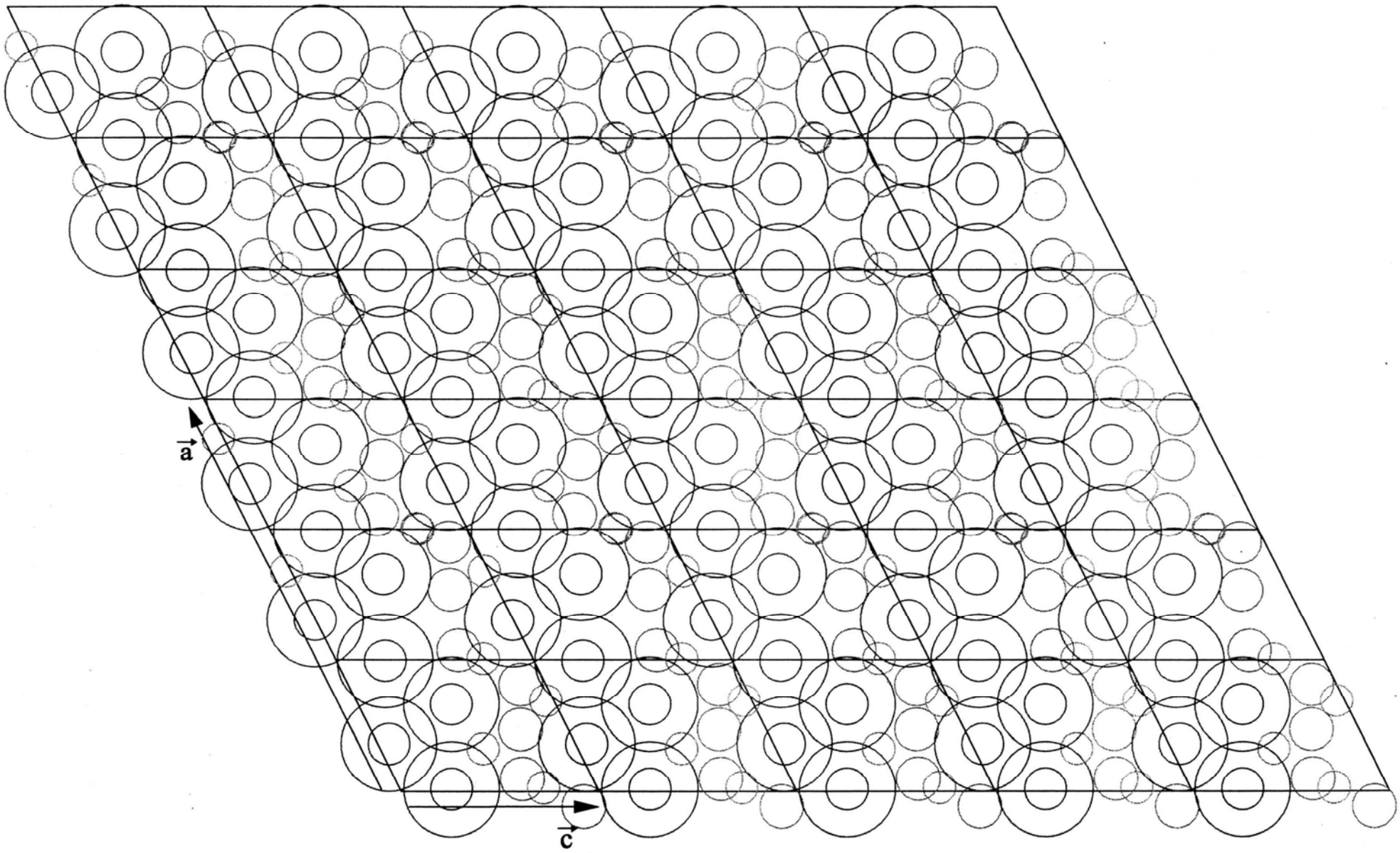


Figure III-29 : Positions des silicates et des calciums du plan y = 1/4 de notre structure 3<M>

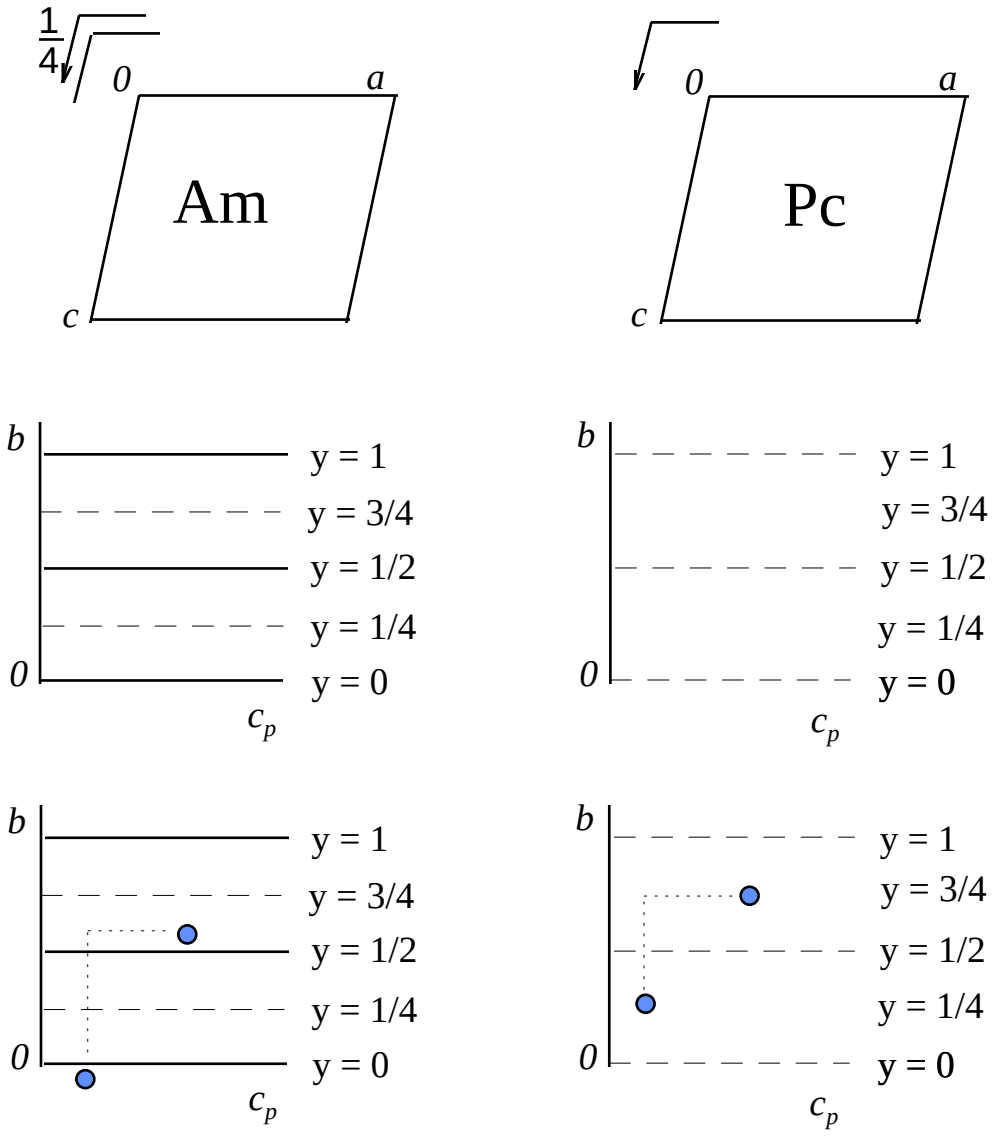


Figure III-30 : Correspondances entre les groupes Pc et Am

miroir vrai

miroir translatoire

3-4-2 Test des autres groupes d'espace monoclinique

Nous avons testé tous les groupes d'espace monocliniques en ajustant le diffractogramme d'alite de synthèse M1 en mode « Full Pattern Matching » (mode qui indexe les raies sur la seule connaissance des paramètres de maille et d'un groupe d'espace).

En résumé, les groupes qui donnent les meilleurs résultats sont :

P2, Pm, Pc, Pn, Pa

Quand on essaie de construire des modèles dans le groupe P2, la présence d'axes binaires produit des modèles trop symétriques et trop désordonnés qui semblent nettement exclus par les ajustements. Nos arguments du § 1-3-2-b semblent donc être confirmés.
Il reste Pm et Pc (Pn et Pa dans les choix non standards). Mais l'ajustement diverge quand on essaie d'introduire un miroir vrai avec le groupe Pm.
Seul le groupe Pc permet donc de répondre à notre problème, sur la base des résultats connus.

3-5 Conclusion

Nous proposons deux modèles pour l'alite M1, dans le groupe monoclinique (Pc) :

- un modèle de maille moyenne <M>
- un modèle de surstructure de type 3<M>

Ce groupe Pc est compatible avec la symétrie des autres polymorphes du silicate tricalcique résumée dans le Tableau III-6. Pc est sous-groupe de Cm (Am) qui est sous-groupe de R3m.

Forme	groupe
R	R3m
M3	Cm (Am)
M1	Pc
T1	P-1

Tableau III-6 : Groupes d'espace des différents polymorphes

Nous allons maintenant montrer comment l'étude tridimensionnelle des modèles des polymorphes T1, M1, et M3 permet de modéliser la structure du silicate tricalcique.

4 Modélisation de la structure

Pour prolonger l'analyse bidimensionnelle effectuée au paragraphe III-1, analysons la conformation des triplets et les distances entre les diverses paires SiO_4 - SiO_4 de silicates voisins dans toutes les directions de l'espace, et ceci afin de hiérarchiser les paires et les interactions en terme de :

- interactions intratriplets hexagonaux ou tricliniques (Figures III-20 et III-21),
- interactions intertriplets,
- interactions intrachaînes (de silicates),
- interactions interchaînes,

ou tout autre modélisation apparaissant dans une analyse tridimensionnelle.

Le Tableau III-7 donne les paramètres de maille pour diverses mailles <M> OH et H et le Tableau III-8 les distances moyennes, portées à la Figure III-31 (a). Nous n'avons considéré que les premiers voisins Si-Si et les deuxièmes voisins Si2-Si3, seuls intéressants pour notre étude. Les distances entre deuxièmes voisins de même type correspondent simplement aux paramètres de maille.
Ces valeurs sont déterminées pour les diverses phases pour lesquelles nous disposons d'un modèle. Nous avons utilisé les modèles obtenus sur monocristal par les divers auteurs (Golovastikov, Nishi et Mumme) tels que nous les avons réanalysés plus haut, et notre modèle pour l'alite M1 de synthèse, ajusté sur polycristal.
La comparaison des paramètres de maille ainsi déterminés ne montre aucune loi de variation simple en fonction du polymorphe. En effet, à la différence des mailles déterminées en fonction de la température par Regourd et al. pour un même composé pur (qui montre une variation régulière des paramètres de maille, associée à la dilatation thermique) les composés regroupés ici varient par leur composition et éventuellement par divers biais expérimentaux tels que la moins bonne détermination expérimentale des paramètres de maille sur monocristal due aux problèmes de centrage de l'échantillon. Nous nous sommes donc affranchis de ces problèmes en ne comparant que la variation de la forme des mailles des divers composés,

rapportées à une même densité. Les corrections sont assez faibles, sauf pour la maille rhomboédrique.
Notre analyse étant basée sur les valeurs moyennes des distances, nous nous sommes également affranchis des surstructures en nous ramenant aux mailles moyennes monocliniques <M> et aux mailles hexagonale H et orthohexagonale OH associées.

Remarque : dans tout ce qui suivra, les vecteurs et paramètres a, b, c représenteront implicitement ceux de la maille moyenne <M> qui peut être dérivée pour chaque polymorphe à l'aide des matrices de l'annexe 1-C. Pour les autre mailles telles que la maille hexagonale, la nature des paramètres (a_H, b_H, c_H), ou (a_{OH}, b_{OH}, c_{OH}) sera précisée.

Nous conservons ici les notations du paragraphe III-1-3, définies par Mumme (Figures III-4 et III-8), en ne distinguant que les trois silicates notés Si1, Si2, Si3.

Les diverses distances sont notées de la façon suivante :

distances Si2-Si3 :	d_P = 4.8 Å	dans le plan monoclinique
	d_{ZA} = 4.8 Å	hors du plan monoclinique
	d_{SM} = 7.2 Å	dans le plan monoclinique
	d_{ZV} = 7.2 Å	hors du plan monoclinique
distances Si1-Si2,3 :	d_{ZB} = 5 Å	hors du plan monoclinique
	d_T = 5 Å	dans un triplet Triclinique
	d_H = 5.4 Å	dans un triplet Hexagonal

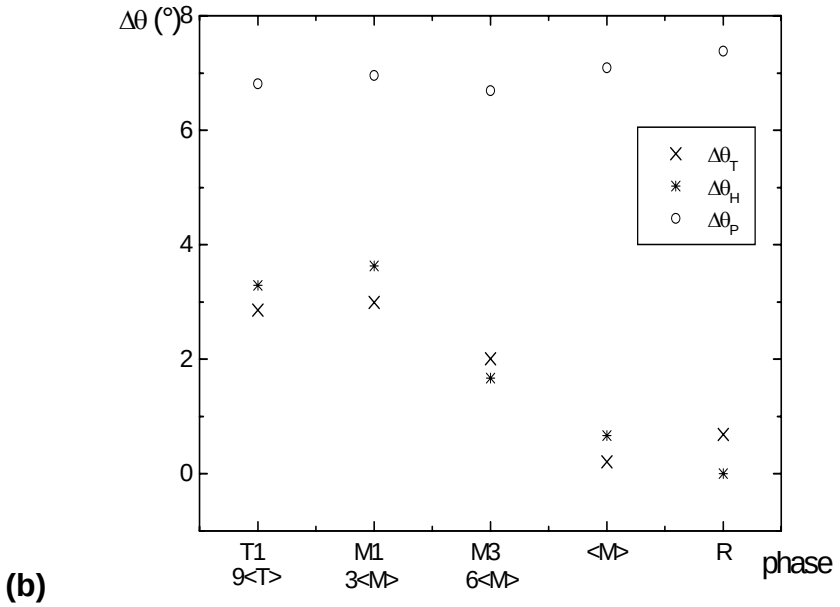
d_P est le pincement de la chaîne de silicates (Figure III-21 et Figure III-32), dT et dH sont les distances dans les triplets tricliniques et hexagonaux. La signification des autres distances (et les noms associés) apparaîtra plus loin. On note Si1-Si2,3 une distance identique pour les deux paires Si1-Si2 et Si1-Si3.

composé	T1	M1	M3	<M>	R
$a_{<M>}$	9.290	9.286	9.277	9.298	9.341
$b_{<M>}$	7.018	7.056	7.048	7.073	7.037
$c_{<M>}$	12.283	12.251	12.279	12.235	12.188
$\alpha_{<M>}$	90.34	90	90	90	90
$\beta_{<M>}$	115.74	116.04	116.04	116.31	115.78
$\gamma_{<M>}$	89.8	90	90	90	90
a_H	7.092	7.057	7.079	7.066	7.037
b_H	7.055	7.057	7.079	7.066	7.037
d_H	7.019	7.075	7.046	7.073	7.037
a_{OH}	12.283	12.251	12.279	12.235	12.188
b_{OH}	7.018	7.056	7.048	7.073	7.037
$c_{OH} = c_H$	25.105	25.032	25.007	25.005	25.233
α_{OH}	89.95	90	90	90	90
β_{OH}	90.41	89.9	90.14	89.71	90
γ_{OH}	89.66	90	90	90	90
ρ	0.996	0.9994	1.0030	1	0.9862

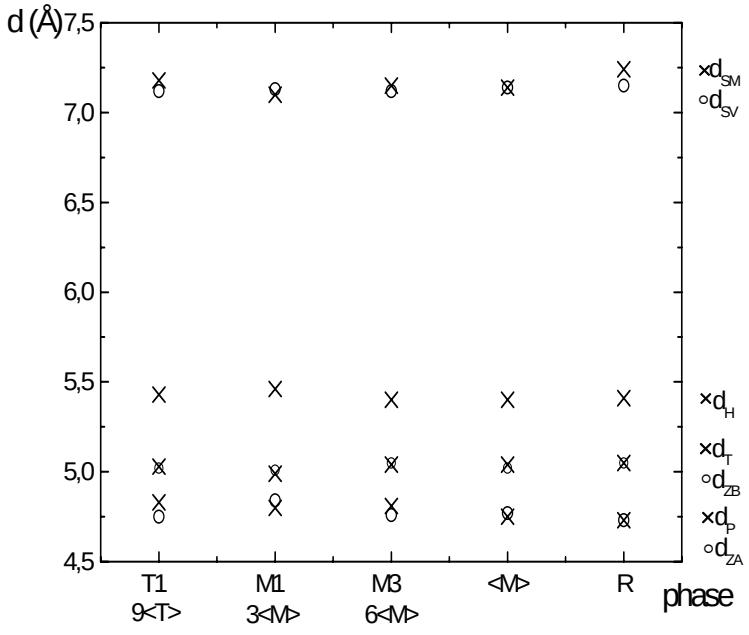
Tableau III-7 : ***Paramètres des mailles <M>, H et OH équivalentes aux mailles réelles lorsqu'on ne prend pas en compte les surstructures. Les mailles sont toutes rapportées à une maille de même volume $V_{<M>}$ = 721.3 Å que celle de Mumme par multiplication de toutes les distances par un coefficient $\rho = (V_{<M>}/V)^{1/3}$.***
Du fait des nombreuses mailles hexagonales qu'on peut dériver à partir d'une même maille orthohexagonale, on ne donne ici que les trois vecteurs a_H, b_H et d_H, en étoile, tels que $\vec{a}_H + \vec{b}_H + \vec{d}_H = 0$. Les jeux d'angles hexagonaux sont trop nombreux et inutiles ici.

distance	type	T1	M1	M3	<M>	R
d_P	Si2-Si3	4.83(20)	4.80(20)	4.81(20)	4.75	4.73
d_{ZA}	Si2-Si3	4.75(15)	4.84(15)	4.76(15)	4.77	4.73
d_T	Si1-Si2,3	5.03(20)	4.99(20)	5.04(20)	5.04	5.05
d_{ZB}	Si1-Si2,3	5.02(15)	5.01(15)	5.05(15)	5.02	5.05
d_H	Si1-Si2,3	5.43(20)	5.46(20)	5.40(20)	5.40	5.41
d_{SM}	Si2-Si3	7.18(25)	7.10(25)	7.15(25)	7.14	7.24
d_{ZV}	Si2-Si3	7.12(25)	7.13(25)	7.12(25)	7.14	7.15
ρ		0.996	0.9994	1.0030	1	0.9862
$\Delta\theta_H$		3.29	3.63	1.67	0.67	0
$\Delta\theta_T$		2.86	2.99	2.01	0.21	0.69
$\Delta\theta_P$		6.81	6.96	6.69	7.09	7.38

Tableau III-8 : ***Valeur moyenne des distances SiO_4-SiO_4 et des déformations angulaires des triplets observées dans les divers polymorphes. La dispersion se rapporte au dernier digit. Il s'agit ici comme au Tableau III-7 d'une valeur corrigée de la dilatation.***



(b)



(a)

Figure III-31 : ***Valeur moyenne des distances SiO_4-SiO_4 (a) et des déformations angulaires des triplets (b) observées dans les divers polymorphes.***
(b) : Les × correspondent à des distances entre 2 silicates situés dans le plan monoclinique et les ○ à des distances entre 2 silicates situés dans deux plans monocliniques distincts.

On porte aussi la valeur moyenne des déformations angulaires $\Delta\theta_H$, $\Delta\theta_T$ et $\Delta\theta_P$ définies (Figure III-31 (b)) par :

$\Delta\theta_H = 180 - \theta_H$

$\Delta\theta_T = 180 - \theta_T$

$\Delta\theta_P = \theta_P - \theta_P^0$

$\Delta\theta_H$, $\Delta\theta_T$ mesurent la torsion des triplets hexagonaux et tricliniques par rapport à un triplet où les trois silicates sont alignés.

$\Delta\theta_P$ mesure l'écart entre l'angle de pincement θ_P des deux triplets hexagonal et triclinique et la valeur θ_P^0 obtenue lorsque les silicates sont placés sur les positions moyennes définies à la Figure III-4.

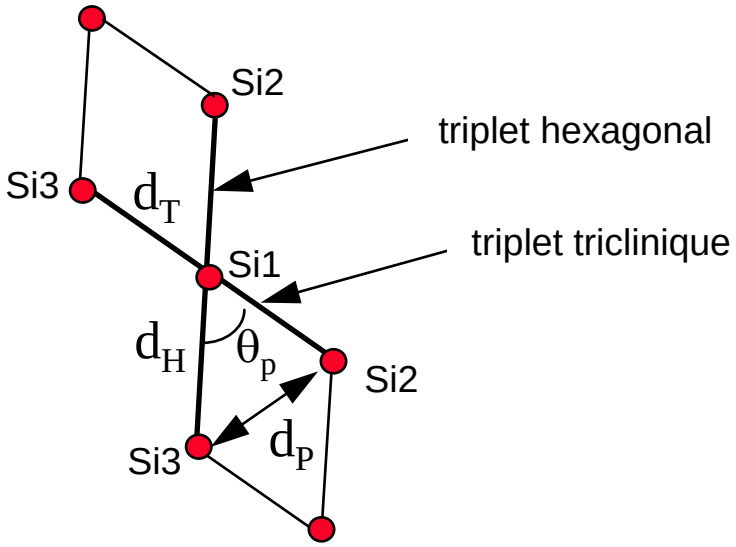


Figure III-32 : ***Triplets hexagonal et triclinique.***
d_T et d_T sont les distances dans les triplets tricliniques et hexagonaux, d_P et θ_P sont la distance et l'angle associés au pincement des chaînes de silicates situées dans le plan monoclinique.

4-1 Analyse dans le plan monoclinique

4-1-1 Déformation des triplets

On constate que **les triplets se déforment de plus en plus lorsque la symétrie s'abaisse**, en ne restant plus très bien alignés. Par contre les triangles Si1-Si2-Si3 gardent une forme moyenne constante, traduite par la constance de $\Delta\theta_P$, dT et dH. Cependant l'examen des diverses conformations des phases à basse symétrie montre un déplacement du silicate Si1 et une variation relative des deux bras de chaque triplet, alors que la longueur totale de chaque triplet reste sensiblement

constante. Ce dernier point est la marque de la constance du paramètre a de la maille moyenne <M> pour les divers polymorphes.

On constate également que l**es triplets tricliniques sont plus courts que les triplets hexagonaux**, et ceci dans toutes les phases. Ainsi, dans une analyse bidimensionnelle des corrélations le long des chaînes de silicates, les triplets tricliniques semblent plus importants que les triplets hexagonaux. La Figure III-33 montre les chaînes de silicates dans les diverses phases.

4-1-2 Désordre orientationnel et triplets

Par ailleurs, la distance la plus courte est le pincement d_P, qui montre que les silicates les plus proches sont des silicates Si2 et Si3 n'appartenant pas au même triplet, qu'il soit hexagonal ou triclinique.

Ainsi, analyser la configuration des trois silicates alignés le long d'un triplet n'est en fait qu'une représentation imagée et plus simple à visualiser de la configuration d'un Si1 avec ses deux voisins Si2 et ses deux voisins Si3.
Une analyse détaillée et la construction de modèles impliquant des corrélations orientationnelles des silicates doit considérer prioritairement les paires Si2-Si3 à distance d_P. Cette discussion sera abordée plus loin (§ 4-3-1).

Si on s'intéresse à la seule description du désordre orientationnel, peu importe le mode de représentation, qu'on considère des silicates isolés ou qu'on les rattache à un triplet donné.
Mais si on s'intéresse aux corrélations, alors la description en terme de triplets semble impliquer implicitement un traitement des corrélations entre les trois silicates alignés le long de ce triplet.
En fait les corrélations les plus fortes ont lieu entre des premiers voisins Si2-Si3 situés à 4.8 Å appartenant à des triplets différents.
Dans ce cas, la notion de triplet n'a pas de sens : comme nous le verrons plus loin, le vrai motif à considérer est constitué d'un Si2 (ou Si3) entouré de ses trois premiers voisins Si3 (resp. Si2), reliés par l'axe ternaire.

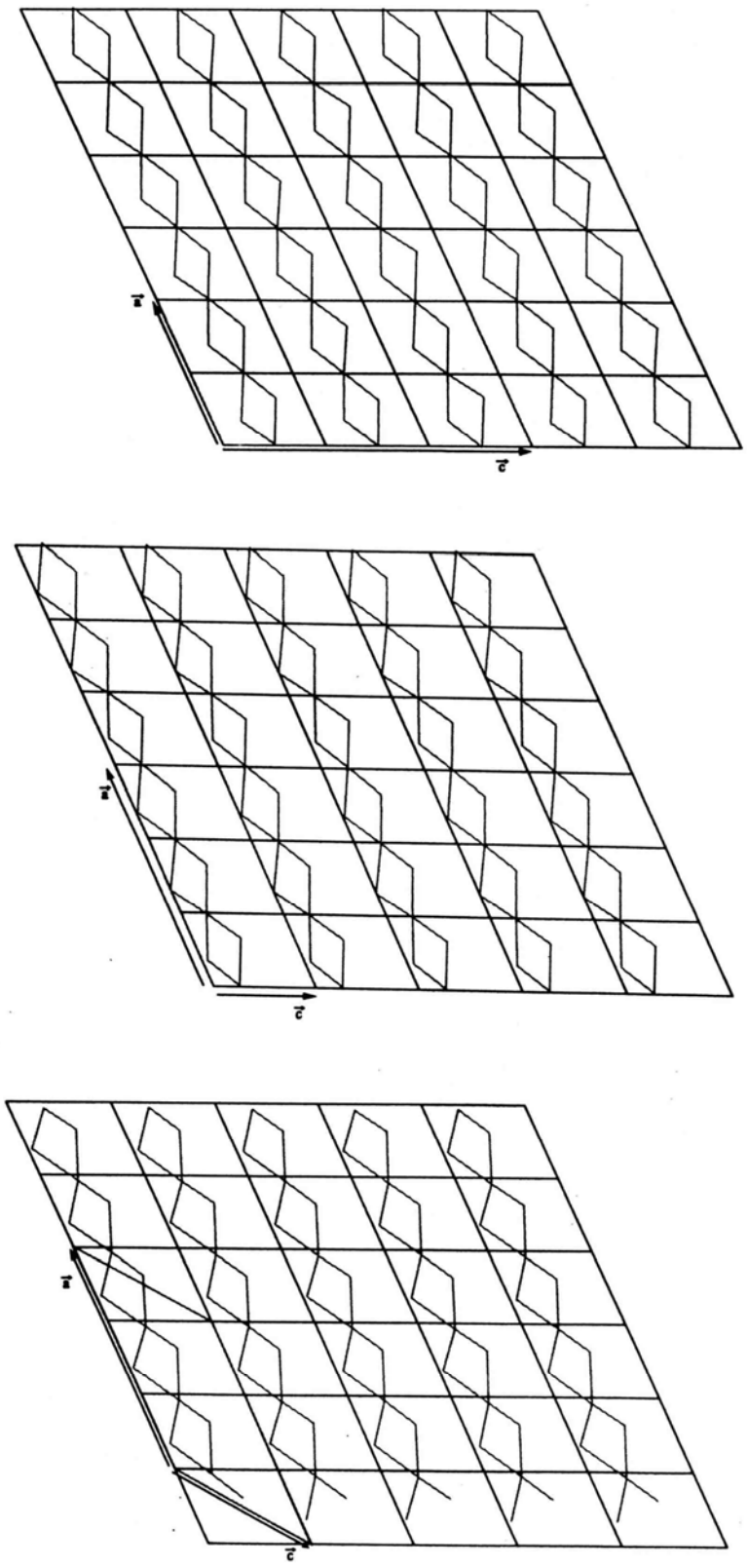


Figure III-33 : ***Plans qui contiennent les chaînes de silicates dans les structures 9<T> (bas), M'1 = 3<M> (centre), M'3 = 6<M> (haut).***

Au contraire, la notion de triplet est intéressante pour décrire de façon simple l'environnement d'un silicate Si1 et ses corrélations éventuelles avec ses quatre voisins Si2 et Si3 situés à 5 Å. Nous verrons plus loin son usage.
Retenons simplement ici la **valeur purement descriptive de la description du désordre orientationnel en terme d'orientations relatives (Up ou Down) par rapport à un triplet**, tel qu'il est utilisé par la littérature (Chapitre I, § 2-4).

4-2 Analyse tridimensionnelle

Nous avons développé au paragraphe III-1 une analyse dans les plans monocliniques conduisant à l'idée d'un assemblage de chaînes infinies et alternées, dites de silicates et de calcium. L'empilement de ces plans avec la translation A du groupe monoclinique Am permet d'entourer aussi chaque chaîne de type 1 par quatre chaînes de type 2 et réciproquement. D'un point de vue strictement topologique, la symétrie des deux types de chaînes est complète, et **nous n'avions alors fait qu'introduire une hypothèse** en imaginant au paragraphe III-1 une plus grande stabilité des chaînes de silicates pour restreindre alors la discussion à celles-ci et adopter implicitement l'idée de chaînes de silicates confinant entre elles les chaînes de calcium.

La question qui se pose maintenant est la suivante : **l'existence d'un objet 2D réalisé par assemblage de deux types d'objets 1D reste-t-elle une analyse valable lorsqu'on passe à l'empilement tridimensionnel de ces plans monocliniques ?**

En effet le C_3S forme des cristaux durs et difficiles à broyer incompatibles avec une structure en feuillets, qui serait friable comme le graphite. Qu'est-ce qui réalise la cohésion tridimensionnelle, responsable de cette dureté ?

4-2-1 Distances SiO_4-SiO_4

Pour chaque type de paire Si_p-Si_q, on n'observe qu'une seule distance pour les phases de plus haute symétrie R et <M>, que nous nommerons phases

symétriques dans la suite. Par contre, du fait de la plus basse symétrie et des surstructures, les silicates de même type dans les phases symétriques se différencient et on voit apparaître une dispersion importante des diverses distances, de l'ordre de 0.15 à 0.25 Å :

$d = \langle d \rangle \pm \Delta d$, où $\Delta d = 0$ pour R et <M>,

$\Delta d = 0.15$ à 0.25 Å pour M3, M1 et T1.

Pour éviter de multiples périphrases, nous parlerons néanmoins de distances égales ou identiques lorsque les valeurs moyennes le sont. Malgré la dispersion qui fait se recouvrir leurs domaines dans les phases à basse symétrie, nous distinguerons les distances par le fait qu'elles sont différentes dans les phases symétriques.

De la simple inspection de la Figure III-31 (a), on peut alors immédiatement tirer les conclusions suivantes :

- la distance moyenne associée à chaque type de paire garde dans ces phases désordonnées la même valeur que dans les phases symétriques, ce qui montre que **la structure moyenne reste bien la même dans tous ces polymorphes**,

- le nombre de distances reste limité, avec **un groupe de premiers voisins** aux distances moyennes d = 4.8, 5, 5.4 Å, et **un groupe de seconds voisins nettement plus éloignés** à la distance moyenne d = 7.2 Å,

- pour un type de paire Si_p-Si_q donné, on observe des distances identiques dans toutes les directions, dans les plans monocliniques et en dehors, ce qui montre que **l'analyse bidimensionnelle faite jusqu'ici ne suffit pas à décrire la structure tridimensionnelle**.

4-2-2 Symétrie ternaire et analyse bidimensionnelle : une vision rhomboédrique de la structure

Deux questions se posent immédiatement :

- quel est l'effet de l'axe ternaire qui apparaît à haute température dans la phase rhomboédrique ?

- que reste-t-il de l'analyse bidimensionnelle du paragraphe III-1 lorsqu'on s'intéresse à l'empilement tridimensionnel des plans monocliniques ?

Dans la phase rhomboédrique, **l'axe ternaire** relie les distances de la façon suivante :

d_P = dzA = 4.8 Å
d_T = dzB = 5 Å
d_{SM} = dzV = 7.2 Å

Cet aspect subsiste **en moyenne** dans les autres phases.

Par contre, la distance d_H = 5.4 Å n'a pas d'équivalent dans d'autres directions de la structure. En effet, l'axe ternaire étant parallèle aux triplets hexagonaux, il transforme chacun d'eux en lui-même ou en des triplets qui lui sont parallèles. L'axe ternaire apparaissant à haute température transforme un triplet hexagonal du plan y = 0 (dans la maille <M>) en deux triplets situés dans les plans y = ±1/2, reliés par ailleurs au triplet du plan y = 0 soit par les translations de réseau hexagonales $\vec{a}_H$ et $\vec{b}_H$, soit par les translations $A_{<M>}$ et $A_{<M>}+ \vec{b}_{<M>}$ monocliniques (groupe Am : la translation de centrage A correspond à la translation hexagonale $\vec{a}_H$), soit par les centres d'inversion des phases basses température M1 et T1 (groupes Pc ou P-1).

L'assemblage de ces triplets hexagonaux en chevrons pour constituer les chaînes infinies de silicates confinant les chaînes de calcium se retrouve dans tous les plans monocliniques parallèles.

Mais comme on va le voir plus loin, on retrouve les images (P2, P3) de ces plans monocliniques (P1) par l'axe ternaire, conduisant à trois familles de plans dont l'intersection est l'axe hexagonal $\vec{c}_H$. Dans chacun de ces plans, il existe des chaînes de silicates et de calcium alignées selon les images du vecteur $\vec{a}$ monoclinique par l'axe ternaire, qui ne sont en fait pas autre chose que **les trois directions des vecteurs de base d'une maille rhomboédrique** :

- plan ($\vec{c}$, $\vec{c}_H$)= ($\vec{c}$, $\vec{a}$) :	plan monoclinique P1	chaînes selon $\vec{a}$
- plan ($\vec{c}+\vec{b}$, $\vec{c}_H$) :	plan monoclinique P2	chaînes selon $2\vec{a} + \vec{c} + \vec{b}$
- plan ($\vec{c}-\vec{b}$, $\vec{c}_H$) :	plan monoclinique P3	chaînes selon $2\vec{a} + \vec{c} - \vec{b}$

Seul le plan P1 subsiste dans les phases monocliniques, et il disparaît ensuite dans les phases tricliniques, mais la structure moyenne en conserve la mémoire.

Ainsi la géométrie particulière décrite plus haut, avec une alternance de chaînes infinies et parallèles de silicates confinant entre elles des chaînes de calcium, n'a pas d'autre équivalent structural de ségrégation des espèces chimiques (en particulier des plans et chaînes de calcium) que des plans équivalents par symétrie. **L'existence d'objets 2D réalisés par assemblage de deux types d'objets 1D reste une analyse valable.**
Mais il y en a en fait **trois familles, reliées par l'axe ternaire, qui disparaissent progressivement en se brouillant lorsque la symétrie diminue** et que les atomes s'éloignent de plus en plus de leur position moyenne. Un seul d'entre eux subsiste dans les phases monocliniques.

On comprend donc maintenant que la cohésion de la phase haute température est assurée de façon semble-t-il efficace par l'imbrication des trois familles de plans reliées par l'axe ternaire, qui élimine toute propriété résultant d'une structure en feuillets. Mais on peut s'attendre à une plus grande anisotropie des propriétés des phases monocliniques où subsiste une seule famille de plans.

Après avoir défini ainsi une vision rhomboédrique de la structure, on peut se demander comment passer à une vision plus monoclinique, ne possédant plus qu'une famille de plans : que se passe-t-il dans la direction perpendiculaire à ces plans ?

Pour répondre à cette question, cherchons maintenant comment sont organisées les « liaisons » constituées par les distances Si2-Si3 et Si1-Si2,3 reliées par un axe ternaire à haute température, en commençant par les plus courtes.

4-2-3 Une vision monoclinique de la structure : zigzags et « spaghettis »

Les trois distances Si2-Si3 les plus courtes, dP = dZA = 4.8 Å (avec deux directions zA) sont toutes situées dans les plans $(\vec{a}, \vec{b})$ de la maille moyenne <M> et constituent des chaînes infinies en zigzag, d'axe moyen parallèle à l'axe monoclinique $\vec{b}$, représentées à la Figure III-34, que nous nommerons **zigzags de type A**. Ces zigzags sont donc normaux aux plans monocliniques $(\vec{a}, \vec{c})$.

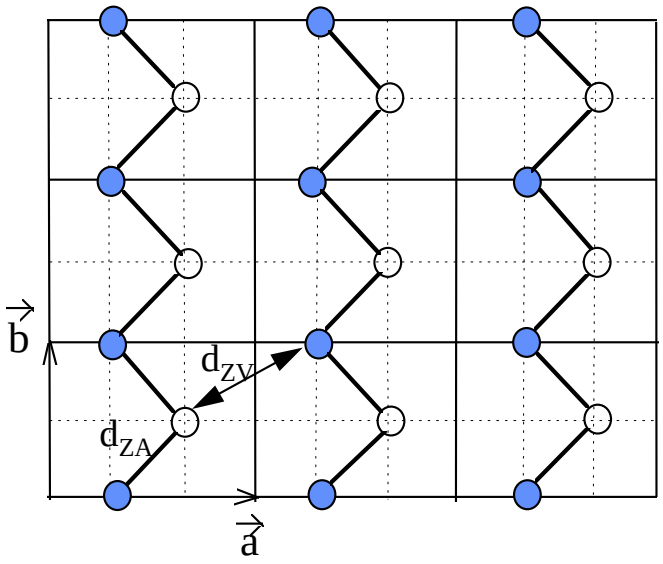


Figure III-34 : Chaînes infinies de silicates dans le plan ($a_{<M>}$, $b_{<M>}$) constituant les zigzags de type A. Les distances moyennes entre atomes voisins (○ et ● : Si2 et Si3) sont dzA = 4.8 Å et dzV = 7.2 Å.

Les trois distances Si1-Si2,3 suivantes, dT = dzB = 5 Å (avec deux directions zB) sont situées dans les plans $(4\vec{a}+3\vec{c}, \vec{b})$ et constituent également des chaînes infinies en zigzag, de même type que les zigzags A et de même axe moyen parallèle à la direction $\vec{b}$, que nous nommerons **zigzags de type B**.

Nous introduisons ainsi d'autres chaînes de silicates, les zigzags A et B. Pour ne pas les confondre avec les chaînes déjà introduites dans les plans monocliniques, nous allons nommer ces dernières les **« spaghettis »**.

Les plans de zigzags A sont relativement denses, avec une période a = 9.3 Å entre zigzags A dans un même plan $(\vec{a}, \vec{b})$, et une distance csinβ = 11 Å assez élevée entre deux plans $(\vec{a}, \vec{b})$ parallèles. Au contraire, du fait qu'ils ne sont pas dans

une direction simple de la structure, les plans des zigzags B sont beaucoup moins denses et beaucoup plus rapprochés les uns des autres.

Il est alors beaucoup plus commode d'assembler un zigzag A avec les deux zigzags B qui partagent les mêmes silicates Si2 et Si3 que le zigzag A central, pour former des objets comportant comme les « spaghettis » l'ensemble de toutes les distances Si2-Si3, Si1-Si2, Si1-Si3 et surtout plus faciles à se représenter. Nous les nommerons **zigzags**, sans préciser de type.

Considérons en effet (Figure III-35 A) deux triplets hexagonaux voisins dans des plans y = 0 et y = 1/2 de la maille moyenne <M>, constitués respectivement des silicates 1, 2, 3 et 1', 2', 3'. Le triplet en y = 1/2 étant exactement superposé aux trois atomes de calcium situés dans le plan y = 0, il est facile de l'identifier à partir des Figure III-4 et Figure III-12. La paire de silicates 2-3' appartient au zigzag A et les paires 1-3' et 2-1' aux deux zigzags B qui lui sont symétriques par l'axe ternaire. L'ensemble est centré sur l'axe (Z) du zigzag A (Figure III-35 B) et peut être prolongé indéfiniment dans la direction de l'axe monoclinique $\vec{b}$. Les différents zigzags sont parallèles et s'alignent dans la direction $2\vec{a}+\vec{c}$ de la maille monoclinique <M> en se touchant par les arêtes. Ces arêtes sont parallèles à la direction $\vec{b}$ et constituées de chaînes de silicates Si1 (Figure III-35 C).

On remarque alors que la projection de l'ensemble des zigzags alignés n'est autre que la projection dans le plan monoclinique $(\vec{c},\vec{a})$ des deux spaghettis d'axes $2\vec{a}+\vec{c}\pm\vec{b}$ images d'un spaghetti d'axe $\vec{a}$ du plan monoclinique.

Ainsi, on peut imaginer la structure monoclinique comme la combinaison de deux familles de chaînes de silicates perpendiculaires :

- les **« spaghettis »** alignés parallèlement les uns aux autres dans la direction $\vec{a}$ du **plan monoclinique**, et confinant les calcium Ca4,5 et Ca6 dans des chaînes qui leur sont parallèles,

- les **zigzags**, alignés également parallèlement les uns aux autres, mais dans la direction de l'**axe monoclinique** $\vec{b}$.

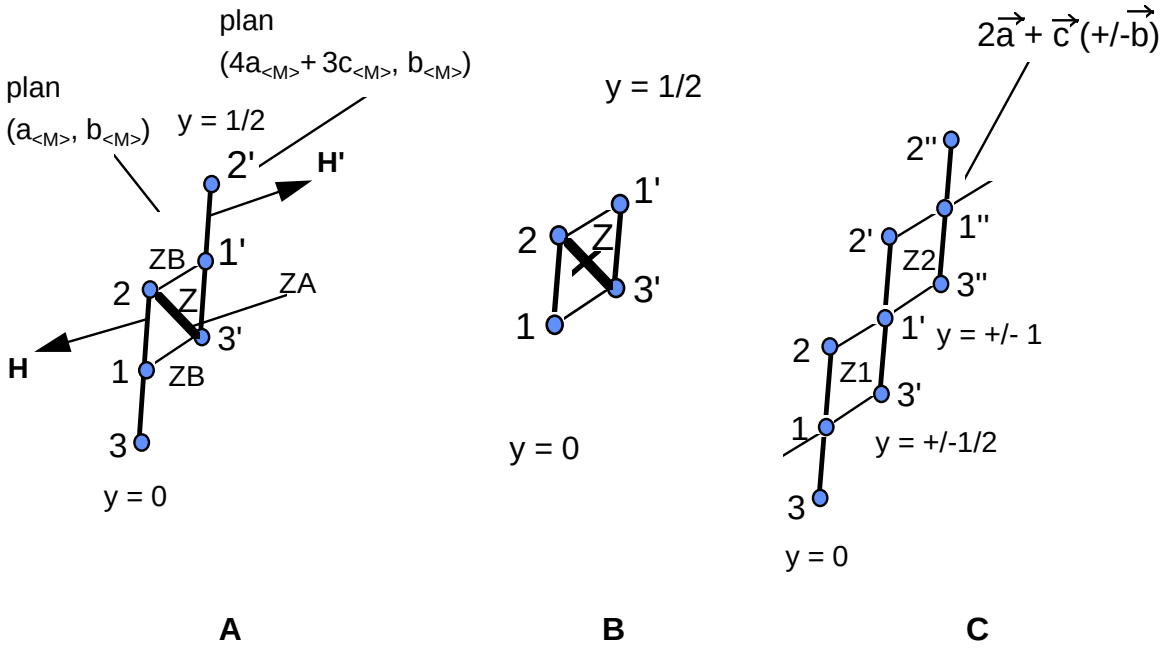


Figure III-35 : construction des zigzags

A : zigzags A et B reliant deux triplets hexagonaux H et H' voisins dans des plans monocliniques distincts y = 0 et y = 1/2. Les zigzags A sont dans les plans ($\vec{a}_{<M>}$, $\vec{b}_{<M>}$) et les zigzags B dans les plans ($4\vec{a}_{<M>} + 3\vec{c}_{<M>}$, $\vec{b}_{<M>}$).

B: l'axe du zigzag Z coïncide avec l'axe Z du zigzag A.

C: les divers zigzags (Z1, Z2, ...) sont alignés dans la direction $2\vec{a}_{<M>} + \vec{c}_{<M>}$ et contiennent l'image par l'axe 3 des chaînes en chevrons déjà définies dans le plan monoclinique, d'axe $2\vec{a}_{<M>} + \vec{c}_{<M>} \pm \vec{b}_{<M>}$.

Remarquons alors que la direction des zigzags est contenue dans le plan hexagonal, puisque $\vec{b}_{<M>} = \vec{a}_H + \vec{b}_H$.

Mais, si les « spaghettis » sont complètement contenus dans le plan monoclinique et constituent des objets dans ce plan, il n'en est pas de même des zigzags, qui forment des **objets épais** étendus sur plusieurs plans hexagonaux parallèles. C'est pourquoi les coupes dans les divers plans hexagonaux du chapitre II (Figures II-8, II-9, II-14) ne montrent qu'un seul type de silicate à la fois et ne permettent pas de visualiser facilement les zigzags ou les « spaghettis » obliques transformés de ceux du plan monoclinique par l'axe ternaire.

En conclusion, l'hypothèse faite dès le départ d'une meilleure cohésion des chaînes de silicates que des chaînes de calcium semble confirmée par l'analyse tridimensionnelle de la structure monoclinique. En effet on constate l'existence de deux types de chaînes de silicates dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$

monocliniques assurant la cohésion tridimensionnelle des plans définis au début. Au contraire, il n'existe qu'un seul type de chaînes de calcium, dans les plans monocliniques, dont on imagine mal qu'elles puissent à elles seules maintenir un objet tridimensionnel qui ne semble ni fibreux ni lamellaire dans les phases monocliniques.

4-2-4 Retour aux distances : espacement entre chaînes de silicates parallèles

La Figure III-36 B montre la projection de la structure dans un plan $(\vec{a}+\vec{c},\vec{b})$, pratiquement perpendiculaire (85°) aux « spaghettis » (Figure III-36 A). On retrouve toutes les paires Si2-Si3 aux distances dP = dzA = 4.8 Å déjà discutées (le zigzag), mais aussi dsM = 7.2 Å qui est la distance entre les deux silicates les plus proches (Si2,Si3) de deux « spaghettis » voisins dans un même plan monoclinique.

De même, la Figure III-36 C montre que la distance dzV = 7.2 Å entre les deux silicates (Si2,Si3) les plus proches de deux zigzags A est encore la même.
La distance entre deux zigzags n'appartenant pas au même plan $(\vec{a},\vec{b})$ n'est autre que la distance dsM entre deux « spaghettis » dans le plan monoclinique (Figure III-36 A).

Ainsi, les premières distances Si2-Si3 observées dans ces deux plans sont soit des distances intra-spaghetti ou intra-zigzag (dP = dzA = 4.8 Å) soit des distances inter-spaghetti ou inter-zigzag (dsM = dzV = 7.2 Å). **On n'en trouve pas d'autre**.

Enfin, si on coupe les « spaghettis » obliquement en faisant une coupe dans le plan hexagonal (Figure III-36 D), on trouve que les seules paires simples situées au voisinage de ce plan sont des paires Si1-Si1, Si2-Si2, Si3-Si3, associées aux translations $\vec{a}_H$ et $\vec{b}_H$ du réseau hexagonal ou à la translation $\vec{b}$ monoclinique. Ces deux distances ont une valeur un peu inférieure à 7.1 Å (Tableau III-7), qui reste néanmoins du même ordre de grandeur que les distances dSV et dSM.

Ainsi, les deux familles de chaînes de silicates, « spaghettis » et zigzags, montrent dans toutes les directions imaginables le même espacement entre

deux chaînes de même type, qui correspond à la place occupée par les chaînes de calcium. L'espace entre deux « spaghettis » parallèles est rempli entièrement par une chaîne de calcium. Au contraire, l'espace entre deux zigzags parallèles est rempli par une alternance de chaînes de « spaghettis » et de chaînes de calcium images de celles du plan monoclinique par l'axe ternaire de pseudo-symétrie et qui « montent » obliquement entre les zigzags A dans les directions $2\vec{a}+\vec{c}\pm\vec{b}$.

Des distances beaucoup plus courtes existent entre voisins dans les chaînes de silicates, associées à la fois à la cohésion de la structure et au désordre orientationnel des silicates.

4-2-5 Enchevêtrement des zigzags : retour à une vision hexagonale de la structure

Le parallélisme que nous venons de mentionner entre deux types de chaînes de silicates, « spaghettis » et zigzags, séparés par des distances inter-chaînes voisines, joint à l'existence de trois familles de chaque type de chaîne reliées par l'axe ternaire, nous invite à les combiner dans une approche plus tridimensionnelle de la structure.

En effet, si on remarque que les distances dP et dzA, respectivement intra-spaghettis et intra-zigzags, sont les mêmes car reliées par l'axe ternaire de pseudo-symétrie, on peut alors oublier la notion de plan monoclinique qui particularise dP. La structure peut alors être vue comme un enchaînement tridimensionnel des silicates Si2-Si3, où toutes les liaisons sont identiques.

Cette vision est équivalente à l'idée développée plus haut d'un enchevêtrement entre spaghettis et zigzags dans laquelle on supprime maintenant les silicates Si1 des spaghettis en ne gardant de ceux-ci que la liaison transversale forte entre silicates Si2-Si3, c'est à dire en supprimant l'idée même des « spaghettis » en terme d'objets participant à la cohésion de la structure.

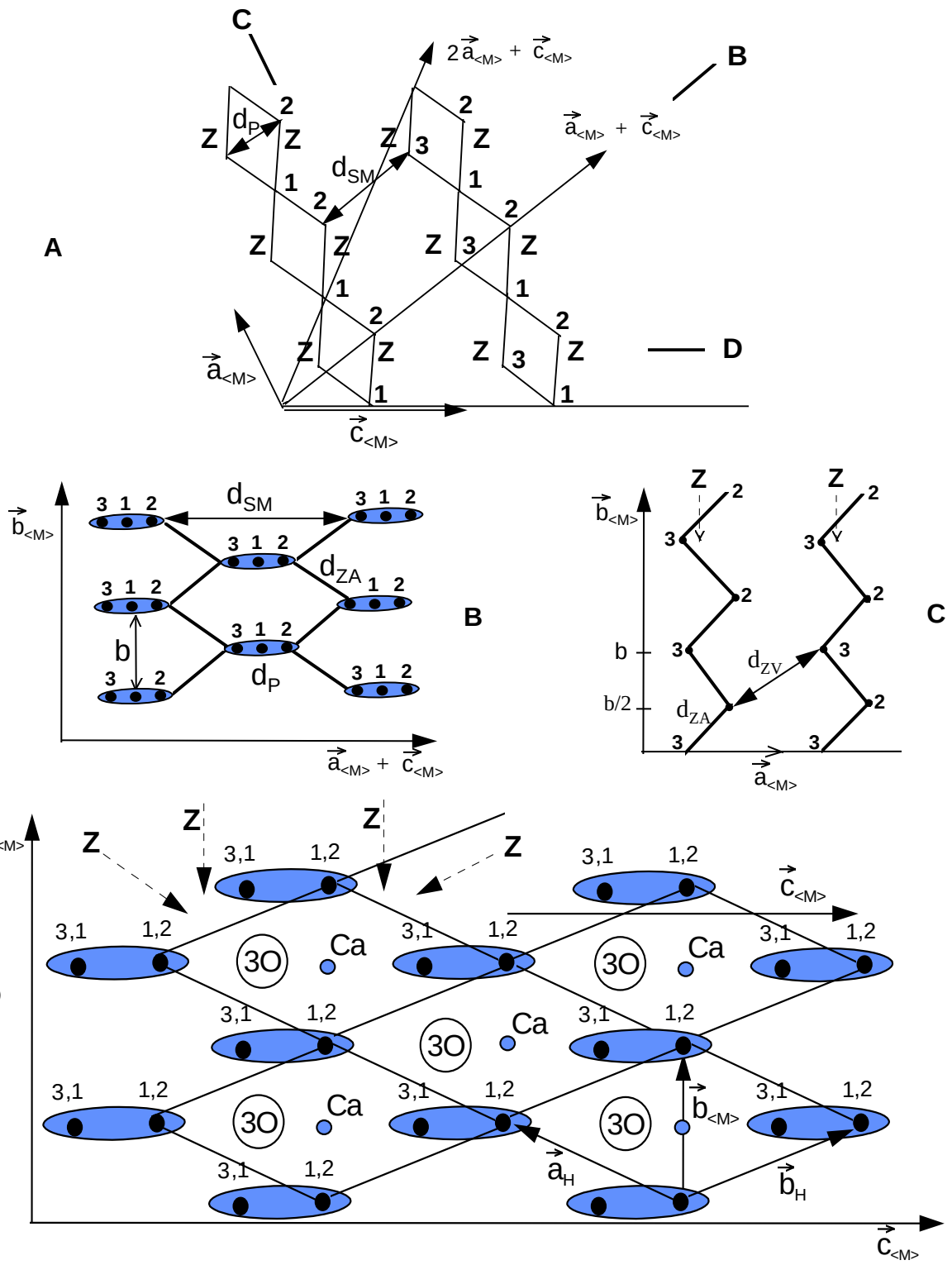


Figure III-36 : Projections dans divers plans avec numérotation des atomes de silicium
A : plan monoclinique : les lettres Z représentent l'axe des zigzags (verticaux : figures C et D) et s'alignent dans les trois directions $a_{<M>}$, $2a_{<M>}+c_{<M>}$ et dans la direction $c_{<M>}$ (plan hexagonal)
B : coupe quasi normale à l'axe des spaghettis : selon le plan de coupe, on observe soit les Si1 seuls, soit les Si2 et Si3.
C : plan des zigzags A
D : plan hexagonal : selon les plans de coupe (x = 0, x = 1/3 ou x = 2/3) on n'observe qu'un seul type de silicate (respectivement Si1, Si3 ou Si2 : voir Figure III-8) à droite ou à gauche de l'ovale. Les points schématisent l'axe des triplets hexagonaux. Les gros cercles représentent la trace des triplets d'oxygène 3O normaux au plan de figure). Dans les deux figures C et D, les flèches repérées par la lettre Z représentent les axes des zigzags.

La symétrie ternaire produit trois familles de zigzags (Figure III-36 D) qui restent localisées dans les plans hexagonaux (voisins) de silicates Si2 et Si3 (Figures III-8 ou III-14 : x = 1/3 et x = 2/3). Si on cesse maintenant de particulariser les zigzags, on peut alors considérer le cristal comme un empilement de couches de zigzags séparées par des plans hexagonaux de silicates Si1 (x = 0). Les couches de zigzags contiennent **tous** les silicates Si2 et Si3 ainsi que **tous** les triplets d'oxygènes 3O, qui se placent entre les plans de silicates (x = 1/6, x = 1/2, x = 5/6) dans les interstices au centre de l'un des triangles équilatéraux formés par les demi-mailles hexagonales de la Figure III-36 D. L'autre triangle équilatéral est occupé par les atomes d'oxygène (un « demi-silicate ») des deux silicates Si1 et Si2 (ou Si3) situés de part et d'autre du plan de silicates Si3 (ou Si2) considéré.

Ainsi l'enchevêtrement des zigzags forme des couches plus épaisses (2 plans) de silicates plus proches voisins (4.8 Å) Si2 et Si3 séparés par des couches plus minces (1 plan) de silicates Si1 plus éloignés (5 Å) des silicates Si2 et Si3 :

- couche épaisse : silicates Si2,3, atomes Ca1,2,4,5, triplets d'oxygène 3O,
- couche mince : silicates Si1, atomes Ca3,6.

Nous sommes donc une fois de plus ramenés à un schéma bidimensionnel, mais il s'agit cette fois des plans hexagonaux et non plus des plans monocliniques. En fait, le caractère bidimensionnel ou tridimensionnel dépendra de la force relative des interactions Si2-Si3 et Si1-Si2,3, puisque

- toutes les distances Si2-Si3 (= 4,8 Å) sont des distances intra-couches de zigzags,
- toutes les distances Si1-Si1 (= a_H = 7.05 Å) sont des distances intra-couches de silicates Si1 (qui n'interviennent pas dans la balance des interactions entre plus proches voisins),
- toutes les distances Si1-Si2,3 (= 5 Å et 5.4 Å) sont des distances inter-couches.

Ces distances entre premiers voisins vont maintenant être discutées dans le cadre du désordre orientationnel des silicates.

4-3 Désordre orientationnel

4-3-1 Description du désordre orientationnel en relation avec les triplets

Il est maintenant possible de préciser le paragraphe 4-1-2. Nous noterons par exemple Si2(HU) une orientation 'Up' du silicate 2 par rapport au triplet hexagonal et Si3(TD) une orientation 'Down' du silicate 3 par rapport au triplet triclinique, chaque triplet étant orienté dans la direction de l'axe $\vec{a}$. En se limitant aux modèles simples de la littérature, avec deux atomes d'oxygène des silicates dans le plan monoclinique, il existe deux possibilités d'orientation du deuxième oxygène coplanaire avec l'oxygène apical (Figure III-37), que nous noterons 1 (à droite pour U, à gauche pour D) et 2 (à gauche pour U et à droite pour D). Il existe aussi deux orientations pour laquelle aucun oxygène ne pointe dans la direction du triplet : ils sont de part et d'autre au dessus et au dessous et c'est la projection commune qui peut être U ou D. Nous les noterons U0 ou D0.

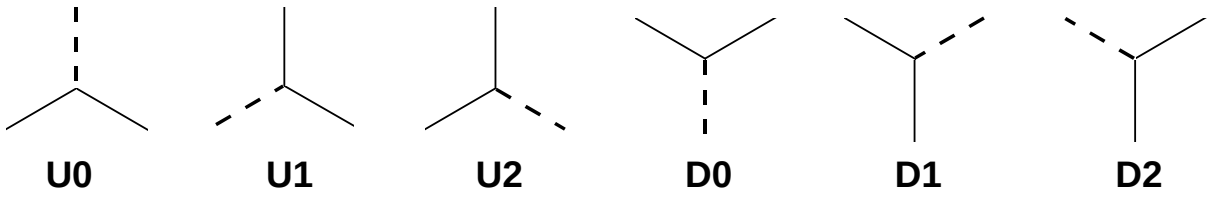


Figure III-37 : ***Convention pour les orientations des silicates. L'axe du triplet (H ou T) est orienté vers le haut. Les traits pleins représentent les deux liaisons Si-O situées dans le plan. Les pointillés représentent la trace des deux liaisons Si-O de part et d'autre du plan horizontal.***

a) Orientations Up ou Down par rapport aux triplets hexagonaux

Rappelons d'abord les résultats de la littérature sur monocristal (chapitre I, § 2 : triplets rangés ici du bas vers le haut) exprimés en terme d'orientation 'Up' ou 'Down' par rapport aux axes des triplets hexagonaux, c'est à dire des orientations HU et HD avec nos notations.

Jeffery : Si3(HU2), Si1(HU2), Si2(HU1)

Nishi R : Si3(HU2*), Si1(HU1*), Si2(HD2*+HU1*)

l'étoile indique un tilt par rapport au triplet

Nishi M3: Si3(HU2+HD1), Si1(HU2+HG+HD2), Si2(HD2+HU1),
où G signifie en fait « non défini clairement ».

Mumme : Si3(HU2), Si1(HU2), Si2(HD2).

dans le cas d'un mélange, les composantes du mélange sont rangées par ordre d'importance décroissante.

b) Orientations Up ou Down par rapport aux triplets tricliniques

Les orientations HG du modèle de Nishi ont alors été analysées par rapport aux directions des triplets tricliniques. On constate alors que **ces orientations HG, mal définies par rapport aux triplets hexagonaux, peuvent être interprétées en terme Up ou Down par rapport aux triplets tricliniques**, ce qui simplifie beaucoup la description de ces orientations et les rend intelligibles. Le Tableau III-9 résume ces données. Dans ce cas, un seul des atomes d'oxygène des silicates Si1(HG) est dans le plan monoclinique (définissant la notion U ou D) mais on ne peut pas distinguer d'orientations telles que les orientations 1 ou 2 définies pour les triplets hexagonaux.

HG	TU / TD
Si17	TU + TD
Si8	TD
Si9	TD
Si13	TU
Si18	TD
Si12	TD

Tableau III-9 : Interprétation des orientations HG des tétraèdres de Nishi en orientations Up et Down par rapport à l'axe $\vec{c}_{<T>}$, TU et TD.

Pourquoi observe-t-on des modèles si simples ? Une hypothèse raisonnable est basée sur la proximité des trois angles en présence dont les valeurs, distinctes mais pas trop, permettent une compétition entre plusieurs interactions (frustration) et par là une compétition entre plusieurs orientations :

- l'angle du tétraèdre : 109°

- l'angle entre les 3 liaisons Si2-Si3 reliées par l'axe ternaire : de l'ordre de 100°

- l'angle entre les triplets hexagonaux et tricliniques : proche de 120°

Ces angles ne permettent qu'un nombre assez réduit de combinaisons non frustrées. La valeur de l'angle entre triplets hexagonaux et tricliniques explique qu'on retrouve un oxygène du silicate dans la direction hexagonale dès qu'un autre des oxygènes pointe vers le silicate Si1 ou l'atome de calcium Ca6 voisins.

Après cette analyse de nature purement descriptive du désordre, abordons maintenant les corrélations orientationnelles entre silicates voisins.

4-3-2 Corrélations orientationnelles

a) Corrélations entre premiers voisins SiO_4-SiO_4 ou SiO_4-Ca

On constate que les silicates Si3 et Si2 ont le plus souvent des orientations U et D opposées, ce qui s'explique bien en regardant les conséquences pour les premiers voisins séparés par la distance dP : les orientations Si3(HD2) et Si2(HU2) qui font pointer un oxygène du silicate Si3 directement vers un oxygène du silicate voisin Si2 ne sont jamais observées. Les autres orientations permettent d'échapper à cette interaction répulsive et leur différence principale réside dans l'interaction éventuelle avec

- les calcium voisins : Si3(HU2, HD1) et Si2(HD2, HU1)

- les silicates voisins Si1 à 5 Å : Si3(HU1) et Si2(HD1). Ce dernier cas n'est pas observé, ce qui montre que les silicates Si2 et Si3 évitent également de pointer vers leurs voisins Si1 et préfèrent pointer vers les atomes de calcium, ce qui implique un déplacement soit du calcium soit du silicate, soit des deux.

Nous avons ainsi achevé d'explorer la liste de toutes les orientations trouvées dans la littérature, qui s'exprime très simplement dès lors qu'on connaît bien la forme des cages occupées par les silicates. Rappelons néanmoins que cette analyse était impossible sur la base de la seule représentation de la structure trouvée dans la littérature (Figures I-9, 10, 14).

b) Corrélations entre voisins plus éloignés

Le cas des silicates Si1 est plus complexe car il y a quatre voisins Si2 et Si3. Les orientations HD2 et HU2, données par Nishi (M3) semblent éviter au mieux les silicates voisins. Au contraire, l'orientation HU1 pointe dans la direction de trois silicates voisins. Il est donc raisonnable qu'on ne la trouve que dans la phase à haute température. Ainsi, selon la phase étudiée, on obtient des résultats contraires sur la seule base des interactions en tout ou rien : il faut des modèles plus élaborés.

Nous venons de voir que les silicates Si1 se débrouillent dans certains cas pour échapper à leurs voisins Si2 et Si3 (Nishi M3), mais nous avons aussi vu le cas contraire pour la phase à haute température (Nishi R).
Au contraire, les résultats pour les premiers voisins Si2-Si3 situés à 4.8 Å sont d'interprétation simple et sans ambiguïté quant aux interactions répulsives mises en jeu. Des modèles très simples en tout ou rien suffisent à en expliquer les grandes lignes. Ainsi, seules ces distances les plus courtes semblent a priori capables d'induire des corrélations orientationnelles par effet d'engrenage entre ces silicates Si2 et Si3. Pour les voisins plus éloignés (Si1-Si2,3), les interactions, moins fortes, permettent de plus nombreuses orientations relatives des silicates. Le nombre des orientations relatives possibles, et leur compétition, conduisent à une interprétation en terme de frustration. Le nombre de possibilités devient plus important et on a alors du mal à imaginer que des modèles aussi simples qu'un tout ou rien puissent donner de bons résultats.

c) Forme des cages

On peut noter que les deux types de silicates Si2,3 et Si1 sont dans des cages de dimension et de symétrie différente (Figure III-15 et III-16).

Les silicates Si1 sont entourés par six premiers voisins Si2 et Si3 formant un octaèdre (les voisins des trois triplets tricliniques) auxquels viennent s 'ajouter les deux voisins du triplet hexagonal, un peu plus éloignés (5.4 Å). Les calciums pontants Ca4,5 forment eux aussi une cage octaédrique qui vient s'ajouter aux six voisins (les plus proches) Ca3,6 dans le plan hexagonal. La symétrie de cette cage permet difficilement de placer un tétraèdre en position favorable.

Au contraire, les silicates Si2,3 sont dans une cage dont la symétrie se rapproche beaucoup plus de celle du tétraèdre. Celui-ci peut trouver plus facilement des configurations favorables par rapport à ses premiers voisins Ca et silicates Si2,3 en adoptant en particulier des configurations alternées de type Si3(HU)+Si2(HD) telle que celles qu'on observe le plus souvent, mais ici les deux silicates n'appartiennent pas au même triplet hexagonal.

d) Chemins de corrélation

L'analyse tridimensionnelle de la structure montre que les paires de premiers voisins Si2-Si3 sont isolées dans les plans monocliniques alors qu'elles s'enchaînent bout à bout pour constituer des chaînes infinies le long de l'axe monoclinique. Plus concrètement, on peut imaginer des **«chemins de corrélation» entre silicates Si2 et Si3** traversant de part en part les « spaghettis » (alignés dans la direction $\vec{a}$) en un seul « saut » ± (a/3 + c/2) perpendiculaires à leur axe et pouvant se développer librement dans les zigzags, le long de leur direction moyenne $\vec{b}$, avec des sauts individuels (± a ± b)/2 en nombre quelconque. Il est possible de passer d'une chaîne d'un type à une chaîne de l'autre type en tout «noeud» reliant les spaghettis aux zigzags, c'est à dire sur tous les silicates Si2 et Si3. En fait, ces chemins de corrélation peuvent se propager (mais doivent rester) à l'intérieur de chacune des couches de zigzag définies au § 4-2-5.

Au contraire, **les silicates Si1 ne semblent jouer qu'un rôle de spectateurs** en se débrouillant avec l'orientation des huit silicates Si2 et Si3 voisins (6 à distance dT = dzB = 5Å et 2 à distance dH = 5.4 Å).

4-3-3 Deux types de désordre : désordre corrélé et désordre frustré

En résumé, on peut imaginer un modèle interprétant le désordre orientationnel par une distinction entre le comportement des deux types de silicates :

- d'une part des **silicates Si2 et Si3 au désordre simple**, interprétable par des modèles simples de répulsion en tout ou rien qui traduisent un **effet d'engrenage entre voisins Si2-Si3 corrélés via les chemins de corrélations**. Ces

silicates ont chacun trois voisins à 4.8 Å. Ils constituent les couches de zigzag que nous nommerons « couches corrélées » (orientationnellement).

- d'autre part les **silicates Si1 au désordre plus complexe** car piloté par des interactions plus floues, qui ne «voient» que des voisins Si2 et Si3 en grand nombre et s'adaptent donc à l'ensemble de leurs orientations par un mécanisme de **frustration**. Ces silicates Si1 ont chacun six voisins Si2,3 à distance 5 Å et deux voisins Si2,3 à distance 5,4 Å, formant donc une cage beaucoup plus complexe. Ils forment des couches que nous nommerons « couches floues ».

L'examen des Figures III-10 montre en effet un déplacement global des lignes d'atomes Si-Ca parallèles à la direction $c_{<M>}$ et situées dans les plans miroirs y = 0 et y = 1/2, alors que les lignes Ca6-Si1 restent pratiquement sur la position symétrique. Les lignes d'atomes de types Ca5-Si3 et Ca4-Si2 se déplacent l'une vers l'autre par rapport aux positions moyennes. Ce faisant, les distances Si2-Si3 diminuent (pincement des « spaghettis » de la Figure III-21 : la Figure III-6 montre qu'ils se déplacent l'un vers l'autre) et deviennent inférieures aux distances Si1-Si2 ou Si1-Si3. Les silicates Si2 et Si3 vont s'imbriquer les uns dans les autres et laissent plus de place aux atomes Ca3,6) et silicates Si1 du plan hexagonal x = 0, et aux oxygènes O7,8 (Figures III-4 et III-12) qui restent tous au voisinage des positions symétriques. Le rapprochement des silicates Si2 et Si3 repousse les atomes Ca1,2 des plans y = 1/4 qui les pontent (Figure III-5).

Cette discussion illustre l'imbrication entre les déplacements atomiques et le désordre orientationnel dans les surstructures et montre qu'un modèle interprétant les raies de surstructures doit les considérer ensemble.

Mais tout ce désordre semble statique, et il ne semble nécessaire de considérer des orientations multiples que dans deux cas :

- pour les grandes mailles associées à une surstructure,

- pour la maille de la phase R observée à plus haute température, qui laisse supposer l'existence d'un désordre orientationnel sur un seul des silicates.

Pourquoi un seul silicate désordonné ? D'autres modèles rendant plus de symétrie aux silicates Si2 et Si3 seraient-t-ils possibles ?

Tout ceci demanderait à être confirmé par des études spécifiques.

4-4 Cohésion et désordre orientationnel

Ainsi, les deux aspects, cohésion et désordre orientationnel, peuvent être conciliés dans l'approche « hexagonale » bi ou tridimensionnelle développée au § 4-2-5. Les réseaux de silicates Si2 et Si3 forment les couches de zigzags, ou **couches corrélées** (Figure III-38), où toutes les liaisons Si2-Si3 sont identiques et où l'ordre orientationnel est corrélé via des interactions en tout ou rien, de type engrenage, entre ces silicates premiers voisins qui constituent l'ossature la plus rigide de la structure (en admettant comme partout l'hypothèse de cohésion par les silicates pontés par les atomes de calcium).

Il ne reste plus qu'à placer les triplets d'oxygène 3O dans la moitié des interstices entre les zigzags et les silicates Si1 dans l'autre moitié des interstices. Les triplets d'oxygène 3O occupent alors tous les trous traversant de part en part toute la couche de zigzags. Les silicates Si1 occupent les interstices restants, situés sur l'une ou l'autre face de part et d'autre de la couche de zigzags, et réalisent donc le pontage entre les couches de zigzags par la **couche « floue »** définie au paragraphe précédent.

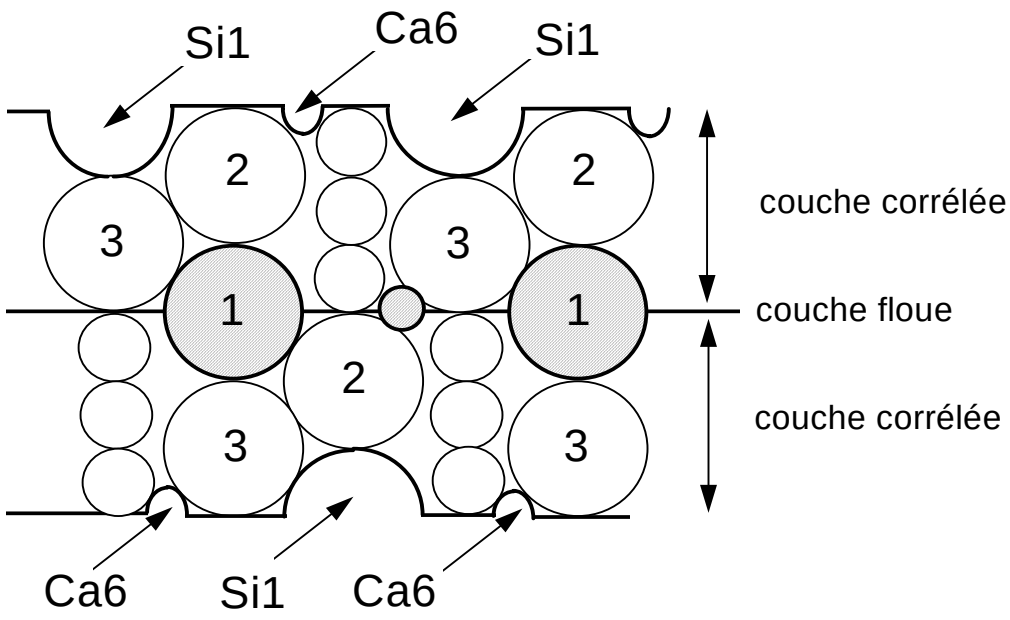


Figure III-38 : Modèles en couches de zigzag, formées de silicates corrélés orientationnellement, pontées par une couche « floue » de silicates Si1 en désordre plus complexe (frustration par huit voisins Ca2,3).

Bien que tous les plans hexagonaux soient identiques lorsqu'ils sont pris isolément (Figure III-14), leur empilement les rend différent. En regroupant deux plans de silicates Si2 et Si3 (décalés de 1/4 selon $c_{<M>}$, on permet aux silicates des plans voisins d'être plus proches. C'est la présence des triplets d'oxygène qui créent la différence avec les plans de silicates Si1 en les empêchant de se trouver dans une position semblable. En effet, ce qui les différentie, c'est le contenu des « trous » au centre des divers triangles d'atomes de calcium de la Figure III-14 :

- pour les plans x = 1/3(Si3) et x = 2/3(Si2), un « trou » sur deux est occupé par une « frontière » entre deux atomes d'oxygène des triplets et l'autre par une « frontière » entre deux silicates consécutifs d'un même triplet hexagonal. Ces deux « trous » n'ont pas la même nature chimique.

- au contraire, pour le plan x = 0(Si1), les « trous » sont constitués par la « frontière » entre un atome d'oxygène terminal d'un triplet d'oxygènes et un silicate terminal d'un triplet hexagonal de silicates. Ces deux « trous » ont la même nature chimique, à une opération de symétrie près.

Par ailleurs, on s'attend à ce que les plans flous soient plus fragiles et favorisent un **clivage selon les plans hexagonaux**. **C'est bien ce qui est observé expérimentalement** (Figure I-1) et c'est compatible avec la texture, observée principalement sur des raies $(300)_{<M>}$ $(00.9)_H$.

C'est cette interprétation finale qui nous semble devoir se rapprocher le plus de la réalité.

4-5 Conclusion

Cette analyse des données peut être résumée par quelques idées simples, qui peuvent être utilisées de diverses manières, que nous allons aborder successivement :

- l'organisation en plans monocliniques, chaînes et triplets, associée à la ségrégation des espèces chimiques dans des régions distinctes de la maille,

- la cohésion du cristal, basée soit sur l'idée d'un enchevêtrement de chaînes plus ou moins «fortes», soit sur l'idée d'un réseau bi ou tridimensionnel des silicates les plus fortement liés, dans les interstices desquels se placent les espèces moins fortement liées. On est alors conduit à l'idée d'un empilement alterné des couches plus fortement et plus faiblement liées, parallèles aux plans hexagonaux, et ceci en accord avec le clivage effectivement observé.
- l'ordre ou le désordre orientationnel, avec à la fois un aspect purement descriptif des résultats de la diffraction et une approche basée sur la possibilité d'existence de chemins de corrélation sur le réseau tridimensionnel des silicates les plus fortement liés. L'hypothèse initiale de cohésion de la structure par l'enchaînement des silicates, pontés par les atomes de calcium des plans de calcium, semble confirmée par la cohérence interne de l'ensemble des résultats basés sur elle.
- l'ordre chimique, conduisant à une ségrégation des diverses espèces dans des plans ou des chaînes particulières, avec le classement des divers atomes de calcium ou silicates en fonction du rôle structural qui semble être le leur.

a) Organisation en plans, chaînes et triplets associée à la ségrégation entre espèces chimiques

En allant du général au particulier, on observe deux types de **plans** parallèles et alternés :

- des plans de calcium seulement (Ca1,2,3),

- des plans, dits plans de calcium et de silicates, contenant des calcium (Ca4,5,6), des silicates(Si1,2,3) et des triplets d'oxygènes (notés 3O) maintenus alignés par une cage de calcium.

Ces plans sont des plans monocliniques $(\vec{a},\vec{c})$, normaux à l'axe $\vec{b}$ monoclinique.

Dans les plans de calcium et de silicates, on observe deux types de **chaînes** infinies parallèles et alternées :

- des chaînes de silicates constituées d'un motif en chevrons, alternant un silicate Si1 avec deux silicates Si2 et Si3 côte à côte, baptisées «spaghettis»,

- des chaînes, dites chaînes de calcium, contenant les calcium Ca4,5,6 et les triplets d'oxygène 3O.

Ces chaînes sont parallèles à la direction $\vec{a}$ monoclinique.

Dans chaque chaîne de silicate, on observe :

- des **triplets** de silicates, dits triplets hexagonaux, alignés dans la direction de l'axe hexagonal $\vec{c}_H$,

- des triplets de silicates, dits triplets tricliniques, alignés dans une direction proche de l'axe $\vec{c}_{<T>}$ introduit au chapitre II pour définir une maille décrivant la structure triclinique.

Dans chaque chaîne de calcium, on observe :

- des triplets d'oxygènes, notés 3O, alignés dans le direction de l'axe hexagonal,

- des calcium Ca4,5 constituant les cages octaédriques des triplets d'oxygènes 3O,

- des calcium Ca6 pontant à la fois les triplets 3O dans la direction triclinique $\vec{c}_{<T>}$ et les chaînes de silicates parallèles en reliant (dans la direction $4\vec{a}+3\vec{c}$) deux silicates Si2 et Si3.

Nous avons également mis en évidence la présence de chaînes infinies de silicates Si2 et Si3, premiers voisins, formant des zigzags le long d'une direction moyenne parallèle à l'axe $\vec{b}$ monoclinique.

b) Cohésion du cristal : une vision hexagonale de la structure

Dans l'hypothèse que la cohésion du cristal est assurée par les « liaisons » entre silicates, les zigzags semblent y participer de façon plus efficace que les «spaghettis». Ils sont en effet constituées de tous les voisins Si2-Si3 les plus proches.

La cohésion par couplage direct entre zigzags parallèles faisant toujours intervenir les mêmes liaisons Si2-Si3 (les plus courtes), on peut alors se représenter la structure comme un assemblage de zigzags parallèles et fortement liés entre eux avec les mêmes liaisons entre zigzags qu'à l'intérieur de chacun d'eux.

La présence de l'axe ternaire produisant trois familles de zigzags tous parallèles aux plans hexagonaux nous conduit alors à introduire des **couches de zigzags**.

Les couches de zigzags contiennent tous les silicates les plus proches (Si2 et Si3), corrélés orientationnellement : d'où leur nom de **« couches corrélées »**. Elles contiennent les silicates Si2,3, les atomes Ca1,2,4,5 et les triplets d'oxygène O8,2,7 ou 3O.
Elles sont séparées par des couches de silicates Si1 dites **« couches floues »** car constituées de silicates plus éloignés de leurs silicates voisins et au désordre orientationnel plus complexe, probablement conditionné par la frustration entre les interactions avec les 6 à 8 voisins Si2 ou Si3. Ces couches floues semblent tout indiquées pour être les plans de clivage des cristaux. Elles contiennent les silicates Si1 et les atomes Ca3,6.

Dans cette vision bi ou tridimensionnelle hexagonale, les spaghettis semblent, comme les chaînes de calcium qui leur sont parallèles, ne prendre qu'une faible part à la cohésion du cristal. L'aspect unidimensionnel qui leur est associé s'efface devant la force de l'empilement bi ou tridimensionnel des paires Si2-Si3. On peut relier la cohésion le long d'un spaghetti à la cohésion entre les couches de silicates Si2-Si3 et les couches de silicates Si1 c'est-à-dire à la différence entre la force des liaisons Si2-Si3, plus fortes, et celles des liaisons Si1-Si2,3, plus faibles.

Les diverses visions de cette structure développées ici permettent des approches variées selon le type de problème envisagé. L'approche bidimensionnelle monoclinique et le découpage en chaînes associée à la ségrégation chimique (« spaghettis » et zigzag) permet de se faire une représentation plus claire de l'emplacement des atomes de calcium dans la structure et fournit un guide pour l'interprétation des surstructures et la recherche des modulations, alors que l'approche bi ou tridimensionnelle hexagonale permet de mieux se représenter le désordre orientationnel des silicates et la cohésion de la structure, compatible avec les cristaux en plaquettes hexagonales (Figure I-1) et la texture observée (chapitre IV, § 5-2).

Mais la **dureté des cristaux** de C_3S montre que **la force des « liaisons** Si1-Si2,3 » reste néanmoins **assez grande**.

La cohérence globale de l'ensemble des résultats obtenus, basés pour la plupart sur l'hypothèse de cohésion par les enchaînements de silicates pontés par des atomes de calcium, semble venir la justifier. La confirmation de cette hypothèse, développée tout d'abord aux paragraphes 1-3-3 et 1-5 de ce chapitre, vient supporter le raisonnement interprétant la force des liaisons entre silicates en terme de coordinence dans le plan monoclinique. En effet, les liaisons les plus fortes et les plus courtes sont bien les liaisons de coordinence 2 (pontage par 4 atomes de calcium des plans de calcium : Figure III-19). Les liaisons Si1-Si2,3 par 3 atomes de calcium associées aux triplets hexagonaux (Figure III-16) s'avèrent finalement de moindre importance. Puis, à coordinence égale, ce sont les liaisons les plus courtes qui assurent alors la cohésion de la structure.

c) Ordre ou désordre orientationnel ?

Plusieurs idées émergent.

En se limitant à l'aspect purement descriptif des modèles d'ordre ou de désordre orientationnel, on sépare encore une fois nettement les deux types de silicates :

- le désordre orientationnel des silicates Si2 et Si3, les plus proches voisins dans la structure, peut être décrit de façon simple par des configurations Up et Down par rapport à la direction des triplets hexagonaux (résultat déjà connu mais resté purement descriptif). Nous avons montré qu'un modèle très simple en tout ou rien permet d'interpréter les résultats observés.

- celui des silicates Si1 est plus difficile à interpréter lorsqu'on se limite à la direction des triplets hexagonaux, et a conduit les auteurs précédents à introduire des orientations G en réalité mal définies. Celles ci peuvent être décrites de façon tout aussi simple que les autres en se rapportant à la direction de triplets tricliniques. Il n'en est pas de même pour l'interprétation du désordre orientationnel de ces silicates, qui admet dans divers polymorphes des configurations contradictoires vis à vis des frustrations mises en causes.

La compréhension de l'origine de ce désordre vient tout naturellement si on retient l'approche bi ou tridimensionnelle hexagonale de la structure décrite plus haut :

- les couches de silicates Si2 et Si3 sont séparées par des couches de silicates Si1, moins fortement corrélés,

- les cages des silicates Si1 sont plus grandes mais mal adaptées à la symétrie du tétraèdre, alors que les cages des silicates Si2 et Si3, bien que plus petites, permettent de loger plus facilement un tétraèdre non frustré,

- le désordre orientationnel des silicates Si1, associé à une frustration vis à vis de la cage qui l'entoure, est donc plus flou que celui des autres silicates plus fortement corrélé entre eux qu'avec les silicates Si1.

On peut distinguer des « couches corrélées » de silicates Si2+Si3 et des « couches floues » de silicates Si1 dont le désordre ou l'ordre orientationnel est de nature différente.

En résumé, si on peut parler de désordre orientationnel pour les silicates Si1, il semble moins sûr qu'il y ait réellement désordre pour les autres silicates, sauf pour les grandes surstructures.

d) Ordre chimique

Résumons maintenant ceci d'une autre façon en séparant le cas des atomes de calcium, intéressants du point de vue de la réactivité chimique, de celui des silicates, qui semble plutôt intéressant du point de vue de la cohésion du C_3S et du désordre orientationnel.

On identifie ainsi des atomes de calcium jouant un rôle très différent :

- les atomes Ca1,2 des plans (monocliniques) de calcium (y = 1/4 et y = 3/4) interviennent dans le pontage des silicates Si2,3 et des triplets d'oxygène 3O.

- les atomes Ca3 des plans (monocliniques) de calcium interviennent dans le pontage des silicates Si1 avec leurs voisins Si2,3 et l'oxygène terminal d'un triplet d'oxygène 3O. Ils sont situés dans les plans « flous » hexagonaux (x = 0).

- les atomes Ca4,5 des plans (monocliniques) de calcium et de silicates (y = 0 et y = 1/2) jouent un rôle analogue à celui des atomes Ca1,2 dans le pontage des silicates Si2,3 et des triplets d'oxygène 3O (Figure III-14). Comme eux, ils appartiennent aux couches de zigzags contenant des silicates les plus proches et les moins désordonnés. Ils forment dans le plan $(\vec{a},\vec{b})$ un zigzag de calcium alterné avec les zigzags A de silicates de la Figure III-34.

- les atomes Ca6 des plans (monocliniques) de calcium et de silicates pontent les chaînes de silicates parallèles (« spaghettis » et zigzags) par des liaisons Si2-Ca6-Si3 et, comme les atomes Ca3, ils relient entre eux les silicates Si1.

Les deux types de silicates Si2 et Si3 d'une part et Si1 d'autre part se différentient nettement par leur position, à la fois dans les chaînes de silicates et dans les plans hexagonaux :

- les silicates Si2 et Si3 participent à toutes les chaînes, mais ne sont liés entre eux que dans les zigzags,

- les silicates Si1 (situés dans les plans hexagonaux flous) ne participent qu'aux « spaghettis » en reliant les silicates Si2 et Si3 de quatre zigzags de deux couches de zigzag distinctes.

Les questions principales qui se posent sont :

- où se placent les impuretés ?

- où se fait l'attaque chimique ?

Comme il a déjà été dit au paragraphe 1-6, il semble clair que les surstructures observées sont associées à la nature des impuretés :

- surstructures dans les **directions des spaghettis et des zigzags** (axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ monocliniques : mailles M1 et T1) pour le **C_3S pur**, pour l'interprétation desquelles seuls le désordre orientationnel et les déplacements atomiques (corrélés) peuvent être pris en compte.

- surstructure dans la **direction des chaînes de silicates** pour la **substitution** par des impuretés d'ions sulfates (**alite M1**). Ce qui a été dit précédemment sur le rôle structural des silicates Si1, qui viennent remplir les interstices du réseau tridimensionnel de silicates Si2 et Si3 amène tout naturellement à penser que ce sont les silicates Si1 qui seront plus facilement substitués que les autres, engagés dans un réseau plus rigide.

- surstructures dans les **directions perpendiculaires aux chaînes de silicates**, pour une **substitution** des atomes de calcium par des atomes de magnésium (**alite M3**). Les chaînes de silicates sont exclusivement alignées dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la maille monoclinique <M>. On n'observe que les liaisons

transverses des spaghettis, limitées à deux silicates voisins, dont on a vu qu'elles s'interprètent aussi comme des liaisons latérales entre zigzags dans la direction perpendiculaire. La substitution d'un atome de calcium dans les plans de calcium, qui semblent désordonnés de part et d'autre des plans y = 1/4 et y = 3/4 (Figure III-10) et accommodent ainsi le désordre des plans qu'ils relient, devrait donner lieu à un grand nombre de surstructures plus ou moins aléatoires du fait du grand nombre de substitutions possibles dans ces plans de calcium. Ce n'est pas ce qu'on observe : **la surstructure observée reste dans le plan ($\vec{a}, \vec{b}$)** et semble ajuster de façon satisfaisante l'ensemble des clinkers qui la contiennent. Il semble donc que la substitution doive plutôt se faire dans les chaînes que dans les plans de calcium .

Mais quel atome parmi les deux types distincts Ca4, 5 ou Ca6 ? Seule une approche numérique devrait pouvoir répondre à cette question.

On peut quand même tenter une réponse.

Avec l'idée de l'existence de couches floues de silicates Si1 séparant des couches mieux corrélées de silicates Si2,3, alternativement de plus forte et de plus faible résistance, nous proposons quand même à la lueur de la discussion du § 4-3-3 l'atome Ca6 qui, associé au silicate Si1, participe à un plan hexagonal flou.
En effet le calcium Ca6 relie latéralement deux zigzags appartenant à des couches différentes (ou deux « spaghettis » voisins dans un même plan monoclinique) en leurs points les plus rapprochés. Il est entouré au dessus et en dessous par deux silicates Si1 qui, placés dans une cage plus lâche que les autres silicates, peuvent plus facilement se déplacer et le laisser lui même se déplacer. A la différence des autre liaisons entre silicates, comportant plusieurs atomes de calcium, cette liaison entre zigzags n'en comporte qu'un seul. Pour toutes ces raisons, on peut penser que le calcium Ca6 ne constitue pas une liaison très efficace entre les zigzags dans cette direction. Un raisonnement identique peut s'appliquer aux « spaghettis ». On peut donc penser que des défauts peuvent plus facilement se produire en cet endroit, et en particulier des substitutions par d'autres atomes. Toute la ligne composée d'un

empilement Ca6 -Si1-Ca6-Si1-... dans la direction de l'axe $\vec{b}$ semble être un point faible de la structure. La liaison latérale entre zigzags se ferait alors plutôt par les triplets d'oxygènes 3O coincés entre quatre paires de silicates Si2-Si3 toutes fortes et probablement beaucoup moins mobiles.

Bien sûr, toutes ces considérations, basées sur des valeurs moyennes qui n'ont d'existence réelle que dans les mailles symétriques R et <M>, deviennent de plus en plus floues lorsque les éléments de symétrie associés disparaissent.

5 Motif structural et choix des mailles

On peut maintenant déterminer la relation entre le système de mailles monocliniques utilisé et la vraie maille rhomboédrique dont les axes soient parallèles aux directions physiques du motif. Rappelons d'abord les étapes du raisonnement effectué et les conventions (arbitraires) utilisées.

Le choix de la maille rhomboédrique portée sur la figure I-15 du chapitre I est purement arbitraire et basé sur les considérations générales de l'annexe 2 qui adopte la relation standard obverse R1 entre les mailles rhomboédrique R et hexagonale H. Le choix de sa maille double orthohexagonale OH parmi les quatre possibilités est lui aussi conventionnel. L'analyse des divers cas montre qu'il existe six possibilités pour passer d'une maille orthohexagonale à la maille rhomboédrique associée : obverse ou reverse par rapport à la maille hexagonale intermédiaire avec à chaque fois trois permutations possibles des axes rhomboédriques. Ces six mailles rhomboédriques produisent six axes $\vec{a}_R$ reliés par une rotation d'ordre 6 autour de l'axe hexagonal $\vec{c}_H$. Baptisons « système orthohexagonal » l'ensemble des trois mailles R, H et OH correspondant à l'un de ces choix.

Le système de mailles monocliniques, défini au chapitre II, est basé sur un premier choix des mailles M3 et OH de Nishi. Puis un deuxième choix impose une maille monoclinique M1 ayant le même axe $\vec{b}$ et donnant des mailles équivalentes <M> orientées dans le même sens que celles dérivées de la maille M3. Ce choix

détermine, parmi les diverses mailles quasi orthorhombiques possibles, celle qui sera associée à la maille M1 et définit ainsi la relation entre celle ci et la maille orthohexagonale de Nishi.

Il faut maintenant une convention supplémentaire pour faire, via la maille orthohexagonale OH, le lien entre ce « système monoclinique » et le « système orthohexagonal » qu'on peut lui associer. Tant qu'on n'a placé aucun atome dans les mailles, cet ensemble de relations matricielles entre mailles reste purement algébrique et les six systèmes orthohexagonaux définis plus haut sont tous possibles pour une maille orthohexagonale donnée.

L'identification des trois axes $\vec{a}$, $2\vec{a} + \vec{c} + \vec{b}$, $2\vec{a} + \vec{c} - \vec{b}$ (§ 4-2-2) reliés par l'axe ternaire permet ce choix, dès lors qu'on décide d'affecter l'un des six axes rhomboédriques associés aux six systèmes hexagonaux possibles à l'axe $\vec{a}$ monoclinique. C'est cette maille rhomboédrique liée par une relation **reverse R3** à la maille orthohexagonale qu'il faut utiliser pour obtenir effectivement un axe $\vec{a}_{<M>}$ parallèle à l'axe $\vec{a}_R$ sur la figure I-15 (voir la figure A2-1 extraite des Tables Internationales). En fait, avec ce choix, $\vec{a}_{\mathbf{<M>}} = \vec{a}_{\mathbf{R}}$.

Ce résultat vient compléter le chapitre II en définissant **la** maille rhomboédrique associée au motif.

Remarque : Ceci peut être retrouvé par l'examen des annexes.
La figure A2-3 de l'annexe 2 montre la maille obverse R1 que nous avons choisie (attention à la figure tournée de 180°).
La correspondance avec la maille de Jeffery (en gardant les mêmes axes rhomboédriques) conduit à une maille reverse R3 ($[21.0]_{h4} = [1\text{-}1.0]_{h6}$: voir les figures A2-1 et A2-3 et nos conventions de l'annexe 2 : h4 = obverse R1, h6 = reverse R3).
Il suffirait de changer la relation entre la maille M1 et la maille orthohexagonale OH et d'adopter une maille orthohexagonale différente de celle de Nishi pour avoir une relation standard de type obverse R1. Mais les doublements de maille observés par Regourd et al. dans les phases tricliniques transforment de toute façon un motif obverse par rapport à la maille OH en motif reverse par rapport à la maille

orthohexagonale multiple 4OH. Il est donc inutile de se polariser sur un choix a priori. Il suffit simplement de connaître la relation exacte.

6 Conclusion

Nous donnons une vision globale de la structure du C_3S, qui ne se limite plus au désordre orientationnel des tétraèdres.
La mise en valeur de nouveaux motifs structuraux permet de faire le lien avec la réactivité chimique de la structure, les deux types de désordre orientationnel qui semblent apparaître pour les divers silicates, et les propriétés de clivage.

L'étude de la structure T1 conjointe à celle de M3 a permis de comprendre quelles sont les directions physiques privilégiées à basse et haute température.

La meilleure compréhension de la structure T1 nous a permis d'intuiter un **modèle pour la phase M1** qui n'en avait pas.
Nous avons trouvé un modèle pour l'alite M1 avec une maille moyenne de type <M> et une surstructure de type 3<M>.
Le désordre dans M'1 est très proche de celui de 3<T> : lorsqu'on transforme 3<T> (groupe P-1) dans la base 3<M> on peut faire apparaître la symétrie monoclinique en introduisant le groupe Pc.

En résumé :

M'1 = 3 <M>	<M> : groupe d'espace Pc	M'1 : groupe d'espace Pc
M'3 = 6 <M>	<M> : groupe d'espace Am	M'3 : groupe d'espace Im

Nous allons maintenant tester ces modèles sur les diffractogrammes de composés de synthèse et de clinkers industriels.

7 Bibliographie

Golovastikov N.I., Matveeva R.G. et Belov N.V. (1975), « Crystal Structure of the Tricalcium Silicate $3CaO.SiO_2 = C_3S$, » *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20**[4], 441.

Mumme W.G. (1995), « Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and its Application to Quantitative XRD Analysis, » *N. Jb. Miner. Mh.*, **H. 4**, 145-160.

Nishi F., Takeuchi Y. et Maki I. (1985), « The Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$: the Monoclinic Superstructure, » *Zeit. Crist.*, **172**, 297-314.

CHAPITRE IV :

APPLICATION ET VALIDATION DES MODÈLES

CHAPITRE IV : 197

APPLICATION ET VALIDATION DES MODÈLES..... 197

1 Bilan des différents modèles 202

1-1 Bilan des modèles pour le polymorphe T1 203
1-2 Bilan des modèles pour le polymorphe M3 204
1-3 Bilan des modèles pour le polymorphe M1 206
1-4 Conclusion 207

2 Notations utilisées pour nos ajustements 209

3 Ajustements d'un diffractogramme de C_3S T1 211

4 Ajustements de diffractogrammes d'alites de synthèse 214

4-1 Alite M3 215
4-1-1 Modèles de mailles moyennes 215
4-1-2 Surstructure 215
4-2 Alite M1 218
4-2-1 Vers la modélisation de M1 218
4-2-2 Nos modèles pour la maille M1 218
4-3 Alite M2 221
4-4 Conclusion 225

5 Ajustements de diffractogrammes de clinkers industriels 228

5-1 Diffractogrammes des deux clinkers 228
5-2 Ajustements du diffractogramme du clinker A (alite M3) 229
5-3 Ajustements du diffractogramme du clinker B (alite M1) 229
5-4 Discussion sur les résultats d'analyse quantitative 232
5-5 Conclusion 233

6 Conclusion..... 234

7 Bibliographie 237

Dans les chapitres précédents, nous avons montré comment une analyse détaillée de la métrique des mailles et des positions atomiques nous permettait d'isoler les éléments structuraux et de construire pour les polymorphes T1, M1 et M3 une panoplie de modèles variés caractérisés par des degrés d'approximation différents.

Ce chapitre regroupe les ajustements des diagrammes de poudre par la méthode de Rietveld qui ont permis de construire et de tester nos modèles. Cette méthode permet d'ajuster les diffractogrammes grâce à une méthode de minimisation par moindres carrées, à partir des paramètres instrumentaux et structuraux (annexe 4).

Nous allons d'abord faire un bref résumé des modèles proposés dans les chapitres II et III et introduire certaines notations relatives à nos procédures d'ajustement. Nous discuterons alors des résultats de quelques ajustements significatifs obtenus sur,

- un échantillon de C_3S de synthèse, triclinique T1
- des alites de synthèse M1, M2, et M3
- des clinkers industriels représentatifs.

1 Bilan des différents modèles

Nous dressons ici un bilan des modèles concernant les polymorphes T1, M1 et M3. Nous avons montré que chaque polymorphe peut être décrit en terme de surstructure d'une maille moyenne <T> ou <M>. Un modèle sera toujours étiqueté par le choix de la maille et du groupe d'espace. Ainsi, on notera,

- **<T> P-1** le modèle de maille moyenne de la structure T1
- **<M> Pc** le modèle de maille moyenne de la structure M1
- **<M> Am** le modèle de maille moyenne de la structure M3

Il est important de souligner que c'est le groupe d'espace qui permet de différentier une structure d'une autre, et non le choix de la maille. On pourrait tout à fait choisir de décrire le modèle <T>, P-1 dans la base <M>. Pour cela, il suffit d'appliquer la matrice de transformation reliant les mailles <T> et <M> sur les paramètres de maille et les atomes de <T>. Comme les centres d'inversions de <T> se retrouvent dans <M>, il y a une équivalence stricte entre le modèle <T> P-1 et celui transformé, <M> P-1 (Figure IV-1).

$$\text{<T> P-1} \equiv \text{<M> P-1}$$

Par contre ce n'est plus vrai pour les surstructures 3<T> ou 9<T> pour lesquelles les inversions ne sont plus compatibles avec une maille <M> (Figure IV-2).

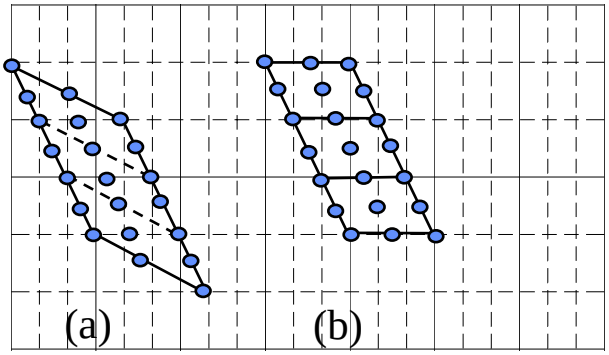


Figure IV-1 : Équivalence entre <T> P-1 et <M> P-1

Positions des centres d'inversions dans <T>,P-1 (a)

Les centres d'inversions de <T> se retrouvent dans <M> (b)

1-1 Bilan des modèles pour le polymorphe T1

Dans la littérature, une étude sur monocristal donne un modèle pour un composé de C_3S triclinique [Golovastikov, Matveeva et al. 1975].

Dans le chapitre II (Figure II-14), nous avons montré comment on pouvait transformer ce modèle pour le décrire en terme de surstructure de <T>.

En résumé, nous avons montré que le modèle de Golovastikov **G** peut être transformé dans une maille équivalente **G'**. Nous avons toujours pris cette notation avec apostrophe pour désigner des mailles équivalentes (M'3 et M'1, respectivement mailles équivalentes de M3 et M1). Nous avons ensuite introduit une maille triple de G', notée **3G'**, faisant apparaître une symétrie pseudo-monoclinique :

$$\vec{b}_{3G'} = 3\ \vec{b}_{<M>}$$

Le modèle 3G' est exactement le même que celui de T1 de Golovastikov : c'est une maille de volume triple avec les translations de centrage nécessaires. Nous travaillons dans 3G' de la même façon qu'on préfère utiliser des mailles hexagonales ou cubiques (C.F.C ou C.C.) plutôt que leur vraie maille primitive de symétrie rhomboédrique, peu commode.

Nous avons alors calculé la maille moyenne **<T>** qu'on peut extraire de 3G' en moyennant cette dernière trois fois suivant b puis trois fois suivant a.

$$3G' = (3\vec{a}, 3\vec{b}, 1\vec{c})\ <T> = (3, 3, 1)\ <T> = 9\ <T>$$

On peut aussi exprimer 3G' en fonction de la maille intermédiaire 3<T>, résultat de la moyenne suivant b uniquement :

$$3G' = (1\vec{a}, 3\vec{b}, 1\vec{c})\ 3<T> = (1, 3, 1)\ 3<T> = 3\ (3\ <T>)$$

Bilan : Nous disposons donc maintenant de **TROIS modèles <T> P-1, 3<T> P-1 et 9<T> P-1, à TROIS degrés d'approximation différents,** pour décrire la structure du C_3S triclinique :

9<T> P-1	maille triple de celle de Golovastikov
3<T> P-1	moyenne de 9<T> suivant b
<T> P-1	moyenne de 3<T> suivant a

Regardons comment se traduit l'effet de cette moyenne sur la symétrie :
A chaque fois qu'on moyenne le désordre, on introduit une maille plus petite qui a un nombre plus important de centres d'inversion. On force ainsi à être équivalents des atomes qui ne l'étaient pas dans la surstructure initiale. La Figure IV-2 illustre l'accroissement des éléments de symétrie qui accompagne le passage de 3<T> P-1 à <T> P-1.

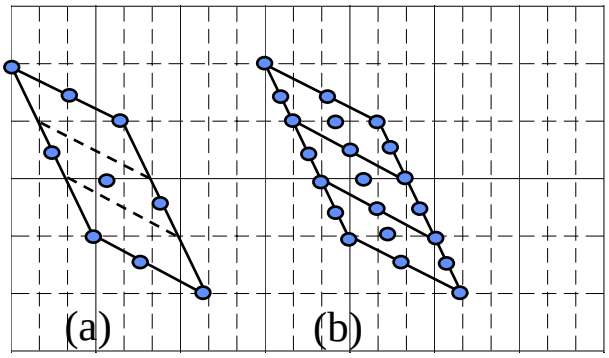


Figure IV-2 : Éléments de symétrie dans 3<T> P-1 (a) et <T> P-1 (b)

1-2 Bilan des modèles pour le polymorphe M3

Dans la littérature, deux études sur monocristaux ont successivement apporté des modèles pour l'alite M3.
- La première a décrit l'alite M3 (groupe Cm) comme une surstructure d'une maille moyenne notée $<M>_m$. [Nishi, Takeuchi et al. 1985].

$$M3\ Cm = 6\ <M>_m\ Cm$$

Nous avons introduit une maille monoclinique équivalente de M3 Cm, **M'3 Im**, et une autre convention d'axes pour $<M>_m$ appelée désormais **$<M>_N$** :

$$M'3\ Im = M3\ Cm \text{ et } <M>_N\ Am = <M>_m\ Cm$$

On peut alors écrire la relation de surstructure de la manière suivante :

$$M'3\ Im = (2\vec{a}, 1\vec{b}, 3\vec{c})\ <M>_N\ Am = (2,1,3)\ <M>_N\ Am$$

Nous avons calculé les positions atomiques de cette maille moyenne $<M>_N$ en moyennant la surstructure M'3 suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$.
Dans <M> Am et M'3 Im, les plans monocliniques Y=0 et Y=1/2 se correspondent par la translation de réseau A = 1/2 $(\vec{b}+\vec{c})$ ou I = 1/2 $(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$ et les plans Y = 1/4 et Y = 3/4 par un miroir vrai. La combinaison du miroir vrai et de la translation de réseau

génère dans un cas un miroir translatoire c (miroir vrai + translation de $\vec{c}/2$), dans l'autre un miroir translatoire n (miroir vrai + translation de $1/2(\vec{a}+\vec{c})$).

La Figure IV-3 permet de comprendre la surstructure et le lien entre le groupe Am dans $<M>_N$ et Im dans M'3. On compare le cas d'une structure composée de six briques <M> Am identiques (a) à celui d'une surstructure M'3 (b). La partie (a) de la figure montre comment se répète un atome 1 dans les plans Y = 0 et Y = 1/2. On passe du plan Y=0 au plan Y=1/2 en faisant agir la translation de réseau A. Dans le cas d'une surstructure M'3 Im (partie (b)), cet atome 1 n'est plus équivalent d'une brique à l'autre. On passe du plan Y=0 au plan Y=1/2 en faisant agir la translation de réseau I.

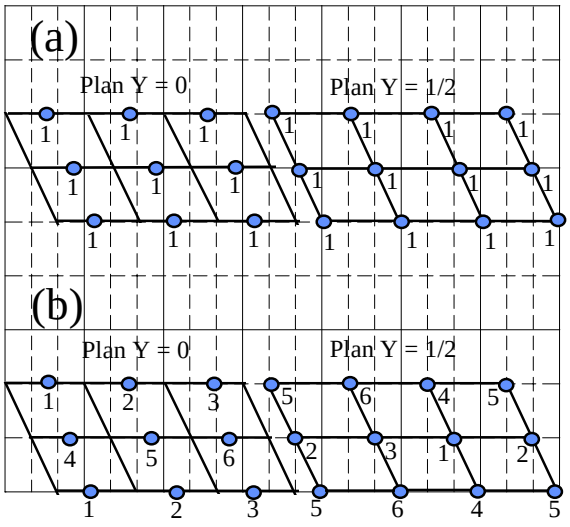


Figure IV-3 : <M> Am répété 6 fois (a) ; surstructure M'3 Im (b)
Effet des translations A sur (a) et I (b) entre les plans Y=0 et Y=1/2

- La seconde étude a déduit d'un échantillon ne présentant pas de surstructure un autre modèle <M> que nous avons appelé $<M>_M$ [Mumme 1995a].

Bilan : on peut décrire M3 soit en prenant en compte toute la **surstructure M3** ou **M'3**, soit en se contentant de l'approximation d'une **maille moyenne <M>** pour laquelle on connaît deux modèles $\mathbf{<M>_M}$ et $\mathbf{<M>_N}$.

1-3 Bilan des modèles pour le polymorphe M1

Il n'existait aucun modèle structural pour M1 avant notre étude. Elle était définie juste par des paramètres de maille, et une liste d'intensité qualitatives [Taylor 1990].

L'analyse seule de la métrique de la maille M1 (chapitre II) nous a permis de montrer qu'elle pouvait, par le biais d'une maille monoclinique équivalente M'1, s'écrire comme surstructure d'une maille <M> de la façon suivante :

M'1 ? = 3<M> ?

Il nous restait alors à déterminer un motif et un groupe d'espace pour <M> et M'1 (chapitre III).

Nous avons trouvé que la maille <T> P-1 ajuste mieux le diffractogramme que <M> Am.

Nous avons alors transformé <T> dans la base <M> puis cherché comment on pouvait forcer des éléments de symétrie qui soient compatibles avec une symétrie monoclinique et qui génèrent un modèle le plus proche possible de <M> P-1.

Nous avons naturellement fait apparaître le groupe **Pc** et créé une maille moyenne **<M> Pc**.

Nous avons aussi pu générer une surstructure **3<M> Pc** à partir de 3<T> P-1.

M'1 Pc = 3 <M> Pc

M'1 Pc = (3a, 1b, 1c) <M> Pc = (3,1,1) <M> Pc

Dans <M> et M'1, contrairement au cas de M3, les plans monocliniques Y=0 et Y=1/2 ne sont plus reliés par un élément de symétrie ; en revanche les plans Y=1/4 et Y=3/4 sont reliés par le miroir translatoire c. Pc est un sous-groupe de Am caractérisé par la perte du miroir vrai. En résumé :

dans <M> Am : Y=1/4 ----> Y = 3/4 par m en Y=0

Y=0 ----> Y = 1/2 par c en Y = 1/4

dans <M> Pc : Y=0 ----> Y = 1/2 par c en Y=0

La Figure IV-4 schématise l'effet du miroir translatoire reliant les plans 1/4 et 3/4 dans <M> Pc (a) et M'1 = 3<M> Pc (b).

Bilan : comme dans le cas de M3, on peut décrire M1 soit en prenant en compte toute la **surstructure M'1, Pc** soit en se contentant de l'approximation d'une **maille moyenne <M>**, **Pc**.

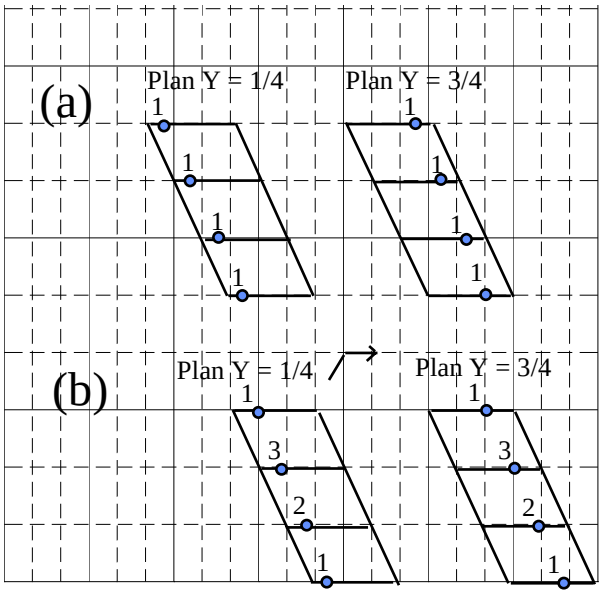


Figure IV-4 : Effet du miroir translatoire entre <M>, Pc (a) et M'1, Pc (b)

On éclaircit le lien entre les polymorphes T1, M1 et M3 :

● T1 ---> M1 : le modèle <M> Pc est proche de <M> P-1 (ou <T> P-1) et 3<M> Pc est très proche de 3<M> P-1 (ou 3<T> P-1), moyenne de la structure T1

● M1 --> M3 :

- M1 et M3 sont deux surstructures d'une brique <M>

- <M> Pc maille moyenne de M1 et <M> Am maille moyenne de M'3, avec Pc sous-groupe de Am.

1-4 Conclusion

On dégage de l'étude des formes T1, M1 et M3 trois modèles de maille moyenne :

- **<T> P-1**
- **<M> Pc**
- **<M> Am**

La nature montre des surstructures de ces mailles (Figure II-11),

- **T''3 = 9<T> P-1 = (3, 3, 1) <T> P-1**
- **M'1 = 3<M> Pc = (3, 1 ,1) <M> Pc**
- **M'3 = 6 <M> Im = (2, 1, 3) <M> Im**

La Figure IV-5 récapitule les mailles moyennes et les surstructures des mailles T1, M1 et M3, et la maille hexagonale de la structure R obtenue à haute température.

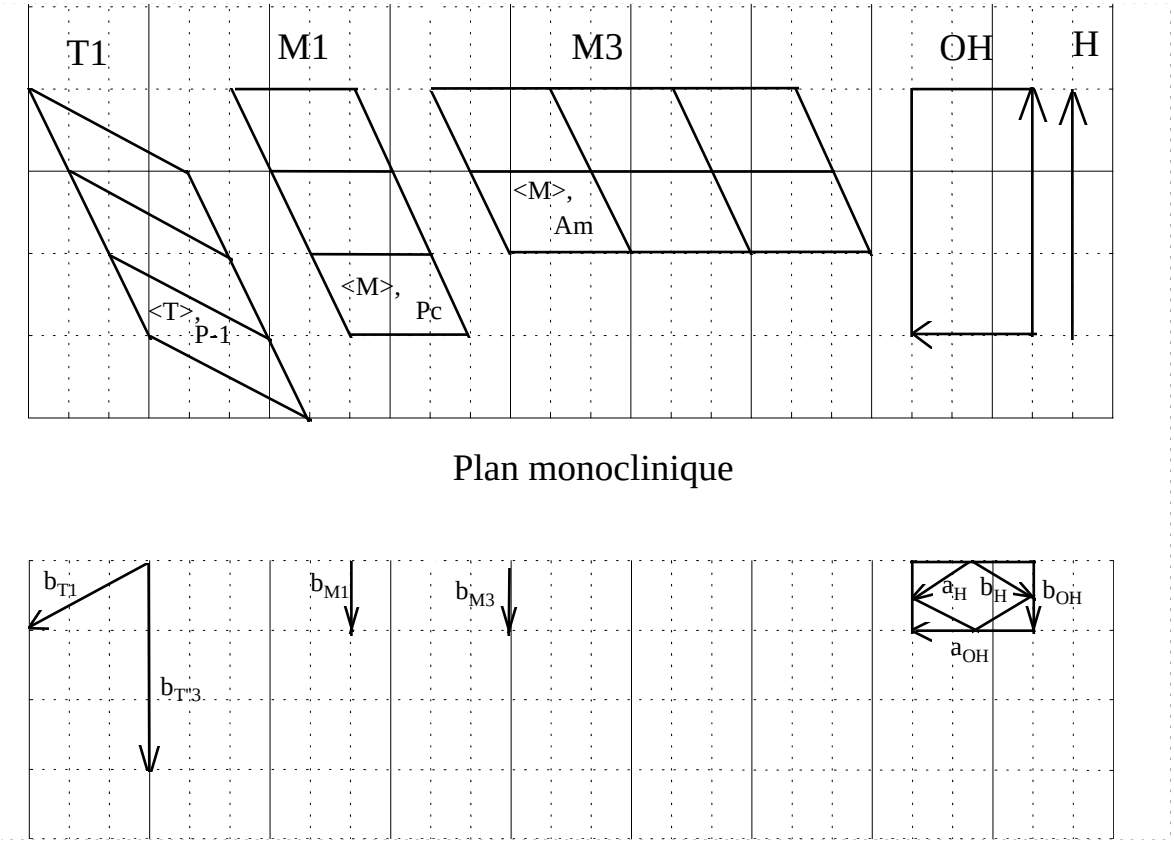


Figure IV-5 : Bilan des surstructures des formes T1, M1 et M3

Nous pouvons aussi faire certaines hypothèses sur les autres structures qui ne disposent pas de modèles : T2, T3 et M2 :

- Nous pouvons nous attendre à ce que la surstructure 3<T> soit observée dans les formes T2 ou T3.
- Les groupes des formes monocliniques, Pc et Am sont tous sous-groupes de R3m groupe de la forme haute température.

Il paraîtrait assez logique que l'alite M2, intermédiaire entre les formes M1 et M3 soit décrite dans le groupe Pm, sous-groupe de R3m.

Avant de montrer comment les différents modèles de T1, M1 et M3 s'ajustent sur les diffractogrammes, nous allons introduire quelques notations nécessaires pour décrire de façon précise nos ajustements.

2 Notations utilisées pour nos ajustements

Nous disposons à présent d'une collection de modèles que nous allons tester sur certains échantillons.

Un ajustement peut être décrit par 3 types de paramètres : le choix du modèle, les paramètres du modèle qui sont ajustés, et les données liées à l'échantillon et au logiciel utilisé. Chaque ajustement sera donc étiqueté de la façon suivante :

❶ Modèle / ❷ Paramètres du modèle / ❸ Données et mode d'ajustement

❶ Modèle :

Le choix du modèle comprend toujours le choix de la **maille** et du **groupe**.

Par exemple : <T> P-1 ou <M> Am...

❷ Paramètres du modèle

Les paramètres du modèle comprennent les paramètres de maille et atomiques (positions, facteurs d'agitation thermique). Ces derniers ont été déterminés par un auteur sur un échantillon donné.

On ajuste toujours les paramètres de maille ; en revanche on peut librement choisir d'ajuster ou non les paramètres atomiques sur le composé qu'on étudie.

Pour nos structures, on distinguera trois cas :

✓ on n'ajuste **aucun paramètre**.

Un ajustement d'un échantillon par le modèle de Mumme décrit dans <M> Am sera noté : <M> Am / Mumme

✓ on ajuste les positions atomiques des silicates SiO_4.

En fait ceux-ci ont été traités en **corps rigides**. On ajuste la position du centre du corps rigide et les paramètres de rotation du bloc rigide. L'abréviation **CR** servira à préciser qu'on a ajusté les blocs rigides.

exemple : on notera <M> Am / Mumme, CR un ajustement par le modèle de Mumme décrit dans <M> Am avec un ajustement des blocs rigides

✓ on ajuste les positions des **autres atomes** : calciums et autres oxygènes

Le symbole **AT** signifiera qu'on a ajusté ces positions.

Pour obtenir le modèle idéal d'un composé précis, il faudrait bien sûr toujours ajuster tous les paramètres atomiques, ce que nous avons juste fait pour l'alite M1 qui n'avait pas de modèle. Hormis ce cas, nous n'avons pas toujours cherché à ajuster tous les paramètres : une analyse détaillée sort du contexte de cette thèse qui s'intéresse à gérer la **variabilité** et non à déterminer **LA** solution dans chaque cas.

❸ Données et le mode d'ajustement
On peut préciser quelques données expérimentales comme :

✓ le nom de l'échantillon étudié

✓ éventuellement des domaines volontairement exclus dans le diffractogramme ; leur présence sera identifiée par le symbole **DE** (**d**omaine **e**xclu).

✓ le programme d'ajustement utilisé.
Il existe deux programmes d'ajustement par la méthode de Rietveld : Fullprof et Gsas. Ces programmes sont très voisins, mais offrent parfois des options un peu différentes. Nous avons travaillé avec les deux. Les résidus ont été calculés par Fullprof. Fullprof se distingue aussi par un mode de fonctionnement qui n'existe pas dans Gsas : l'ajustement de profil total (FPM ou « Full Pattern Matching » dans lequel seules les positions des raies de diffraction sont prises en compte pour ajuster les paramètres de maille et indexer les raies. Nous avons détaillé certains points concernant Fullprof dans l'annexe 4. On notera :

FP : ajustement Rietveld par Fullprof
FP-FPM : ajustement FPM par Fullprof
GSAS : ajustement Rietveld avec Gsas

Exemple : un ajustement de C_3S synthétisé au CTG par la maille moyenne <T> P-1 avec un ajustement des corps rigides sera noté : <T> P-1 / CR / C_3S-CTG

En utilisant ces notations, nous exposons ci-après les résultats de quelques ajustements significatifs, en commençant par le cas d'un échantillon de C_3S.

3 Ajustements d'un diffractogramme de C_3S T1

Un échantillon de C_3S de synthèse (chapitre II, § 1-2-1b) a été analysé par diffraction des rayons X au C.T.G., sur l'appareil Siemens D500 (Tube Cu, monochromateur avant en Germanium, pas angulaire de 0.02°).

Nous comparons ici plusieurs ajustements du diffractogramme, obtenus en introduisant les modèles **<T>** P-1, **3<T>** P-1 et **9<T>** P-1 définis en 1-1, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ compris entre 10 et 80°.

- Les modèles <T> et 3<T> ont été obtenus en moyennant la structure 9<T>. Pour ces deux modèles, les positions exactes des atomes d'oxygène des tétraèdres n'ont pas été calculées, mais on s'affranchit de ce problème en traitant les tétraèdres SiO_4 en corps rigides. Dans ce cas, il suffit de connaître uniquement la position des centres des corps rigides, ici les siliciums.
- Le modèle 9<T> est exactement le même[1] que le modèle G de Golovastikov. Les ajustements de G et de 9<T> sont donc strictement équivalents. On connaît toutes les positions atomiques grâce au modèle obtenu sur monocristal. Nous avons d'abord introduit ce modèle tel quel sans ajuster les positions atomiques, puis nous avons ajusté les positions atomiques des tétraèdres SiO_4 en remplaçant ceux-ci par des corps rigides.

Avec nos notations introduites précédemment, ces quatre ajustements seront notés

- modèle T1-1 = **<T>** P-1 / **CR** / C_3S - CTG
- modèle T1-2 = **3<T>** P-1 / **CR** / C_3S - CTG
- modèle T1-3 = G P-1 / Golovastikov / C_3S - CTG
  ≡ **9<T>** P-1 / **Golovastikov** transformé / C_3S - CTG
  ≡ 3G' P-1 / Golovastikov transformé / C_3S - CTG
- modèle T1-4 = G P-1 / Golovastikov, CR / C_3S - CTG
  ≡ **9<T>** P-1 / **Golovastikov** transformé, **CR /** C_3S - CTG

[1] On se contente de transformer les positions atomiques à l'aide de la matrice de transformation déterminée au chapitre II § 3-2-2. On notera « Golovastikov transformé » l'ensemble de ces positions atomiques.

Le Tableau IV-1 confronte les paramètres de maille, les profils de raies (paramètres de la fonction de profil et largeur moyenne FWMH), ainsi que les résidus trouvés dans chaque cas. Les ajustements sont bien sûr de plus en plus satisfaisants lorsqu'on prend en compte les détails de la structure. Le modèle déterminé par Golovastikov sur monocristal, le **modèle T1-3**, est celui qui donne les **meilleurs facteurs d'accord** pour notre composé. L'ajustement des positions atomiques des tétraèdres n'améliore donc pas les résultats dans notre cas (modèle T1-4).

La Figure IV-6 montre les intensités du diffractogramme observé (Yobs) et celles du diffractogramme calculé (Ycal) avec les modèles T1-1, T1-2 et T1-3. On remarque que le modèle intermédiaire T1-2 (3<T> P-1) rend déjà bien compte de l'ensemble du diffractogramme.

modèle		<T> P-1 / CR modèle T1-1	3<T> P-1 / CR modèle T1-2	T1 P-1 / Golovastikov **modèle T1-3**	T1 P-1 / Golovastikov/ CR modèle T1-4
Paramètres	a	9.3037(5) Å	27.9100(11) Å	27.9089 Å	27.9119 Å
de maille	b	7.0411(4) Å	7.0413(3) Å	21.1227 Å	21.1234 Å
	c	18.3909(10) Å	18.3906(8) Å	18.3899 Å	18.3916 Å
	α	90.388(3) °	90.389(2) °	90.39 °	90.39 °
	β	143.003(2) °	143.003(1) °	143 °	143.01 °
	γ	89.637(3) °	89.637(2) °	89.63 °	89.64 °
Profil de raies	η	0.314(30)	0.306(23)	0.371(21)	0.308
	U	0.022(17)	0.030(13)	0.015(11)	0.037
	V	-0.007(14)	-0.013(10)	0.002(9)	-0.015
	W	0.007(3)	0.007(2)	0.004(2)	0.007
	FWMH	0.102 °	0.101 °	0.102 °	0.106 °
Résidus	Rp	45.4	36.3	29.4	31.1
	Rwp	48.1	39	34.8	36
	R_B	29.3	22.4	**15**	17.31
	R_F	23.4	18.5	**13**	14.66
	X^2	3.72	2.56	2.18	2.32

Tableau IV-1 : ***Paramètres des ajustements d'un diffractogramme de C_3S, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les quatre modèles T1-1, T1-2, T1-3, T1-4. Le modèle T1-3 est celui qui donne les meilleurs résultats. Pour les modèles T1-3 et T1-4, les paramètres de maille n'ont pas été ajustés à cause du trop grand nombre de paramètres. Nous avons simplement transformé par une matrice les paramètres de maille donnés par Golovastikov qui donnaient un bon ajustement.***

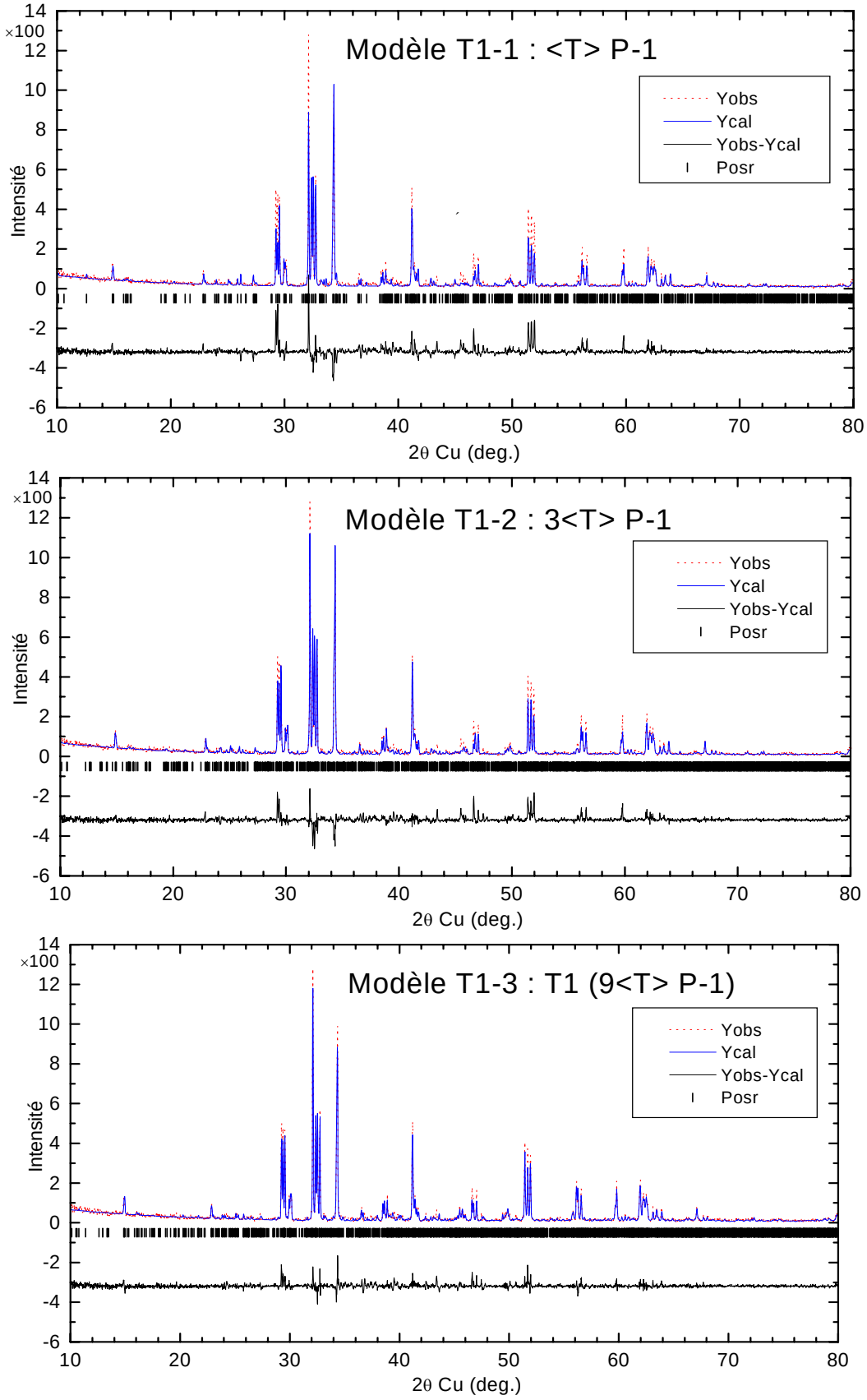


Figure IV-6 : Ajustements d'un diffractogramme de C_3S par les modèles T1-1, T1-2 et T1-3. La surstructure (T1-3) est nécessaire pour indexer toutes les raies.

4 Ajustements de diffractogrammes d'alites de synthèse

Les alites ont été synthétisées au C.T.G. en s'appuyant sur l'article de Qing (chapitre II, § 1-2-1).

Les trois alites ont été analysées par fluorescence X puis caractérisées par diffraction des rayons X au C.T.G. sur l'appareil Philips PW 1050/70 (Tube Cu, pas de 0.02°, monochromateur arrière graphite).

Les diffractogrammes des alites M1 et M3 ont déjà été discutés au chapitre II, § 1-2-2.

Quand on compare les diffractogrammes des alites M2 et M3 dans la fenêtre angulaire $2\theta_{Cu}$ = 31.5-33.5°, on retrouve bien les différences observées par M. Regourd [Regourd 1979a] : les doublets (224, $\bar{4}$04) indexés sur une maille pseudo-orthohexagonale sont inversés comme à la Figure I-4.

La synthèse de l'alite M2 se trouve ainsi validée.

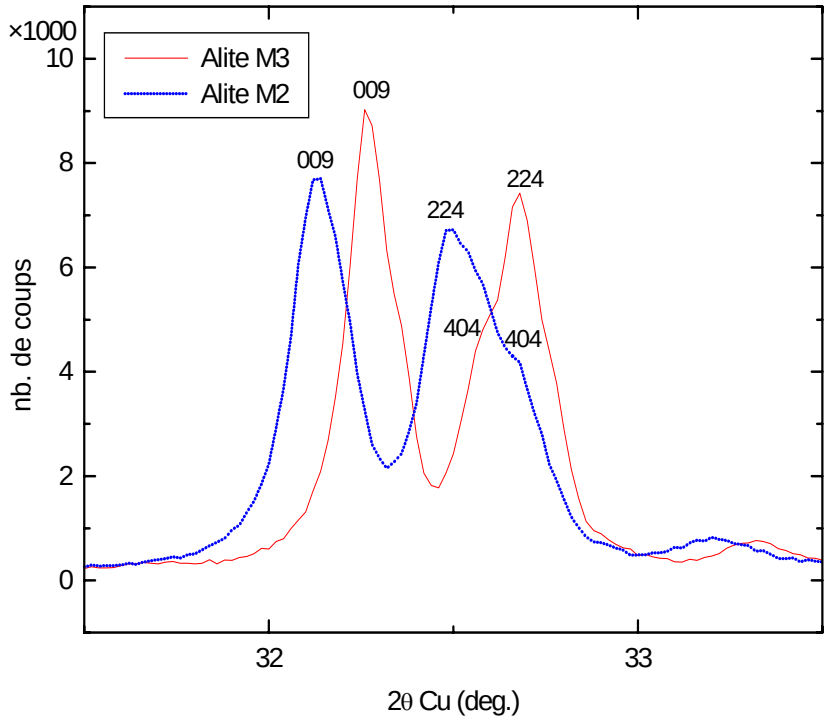


Figure IV-7 : Diffractogrammes de deux alites de synthèse M2 et M3 dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 31.5 - 33.5°.

4-1 Alite M3

Nous avons ajusté un diffractogramme d'alite M3 dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10-80° avec les différents modèles rappelés au § 1-2.
Nous présentons d'abord divers ajustements utilisant les mailles moyennes $<M>_M$ et $<M>_N$ (chapitre III, 1-1), puis nous testons le modèle de surstructure M'3.

4-1-1 Modèles de mailles moyennes

Nous disposons de deux modèles de maille moyenne.
Dans les deux cas, on peut faire l'ajustement en introduisant ou non deux domaines exclus, $2\theta_{Cu}$ = 27.7 - 28.4 ° et $2\theta_{Cu}$ = 36.4 - 37.2 °, correspondant aux domaines contenant les raies de surstructures bien isolées et d'intensité les plus fortes.
Le Tableau IV-2 confronte les résultats des modèles M3-1,2,3 et 4 définis par :

- modèle M3-1 = <M> Am / Mumme $<M>_M$ / Alite M3-CTG
- modèle M3-1' = <M> Am / Mumme $<M>_M$ / Alite M3-CTG, DE
- modèle M3-2 = <M> Am / maille $<M>_N$, CR / Alite M3-CTG
- modèle M3-2' = <M> Am / maille $<M>_N$, CR / Alite M3-CTG, DE

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le modèle M3-2' dans lequel on ajuste les corps rigides (Figure IV-8). Pour cet échantillon, on trouve une orientation des tétraèdres encore différente de celle de Mumme et Nishi.
On obtiendra **toujours** des **orientations différentes** des tétraèdres d'un échantillon à l'autre. **C'est pour cela** que nous avons choisi de ne pas limiter notre étude au désordre orientationnel et que nous nous sommes attachés à apporter une vision plus globale de la structure (chapitre III).

4-1-2 Surstructure

Les raies qui ne sont pas calculées par les quatre modèles précédents sont les raies de surstructure.
La Figure IV-8 montre comment ces raies sont prises en compte par la surstructure M'3 qui peut être un peu simplifiée en négligeant les « splits » introduits par Nishi sur les atomes de calciums et oxygènes (chapitre III, § 1-1-1).
Le Tableau IV-3 récapitule les résultats de l'ajustement par le modèle M3-5 :

● modèle M3-3 = M’3, Im / Nishi sans les splits / Alite M3-CTG

La raie 200 non observée donc très faible est calculée beaucoup plus forte par le modèle M3-2’ que par le modèle M3-3 (où elle devient une raie 400). Ceci montre que le modèle M3-2’ n’est qu’un modèle approché. Mais si on fait abstraction de cette raie 200 et des domaines exclus DE, il reproduit très bien tout le reste du diffractogramme.

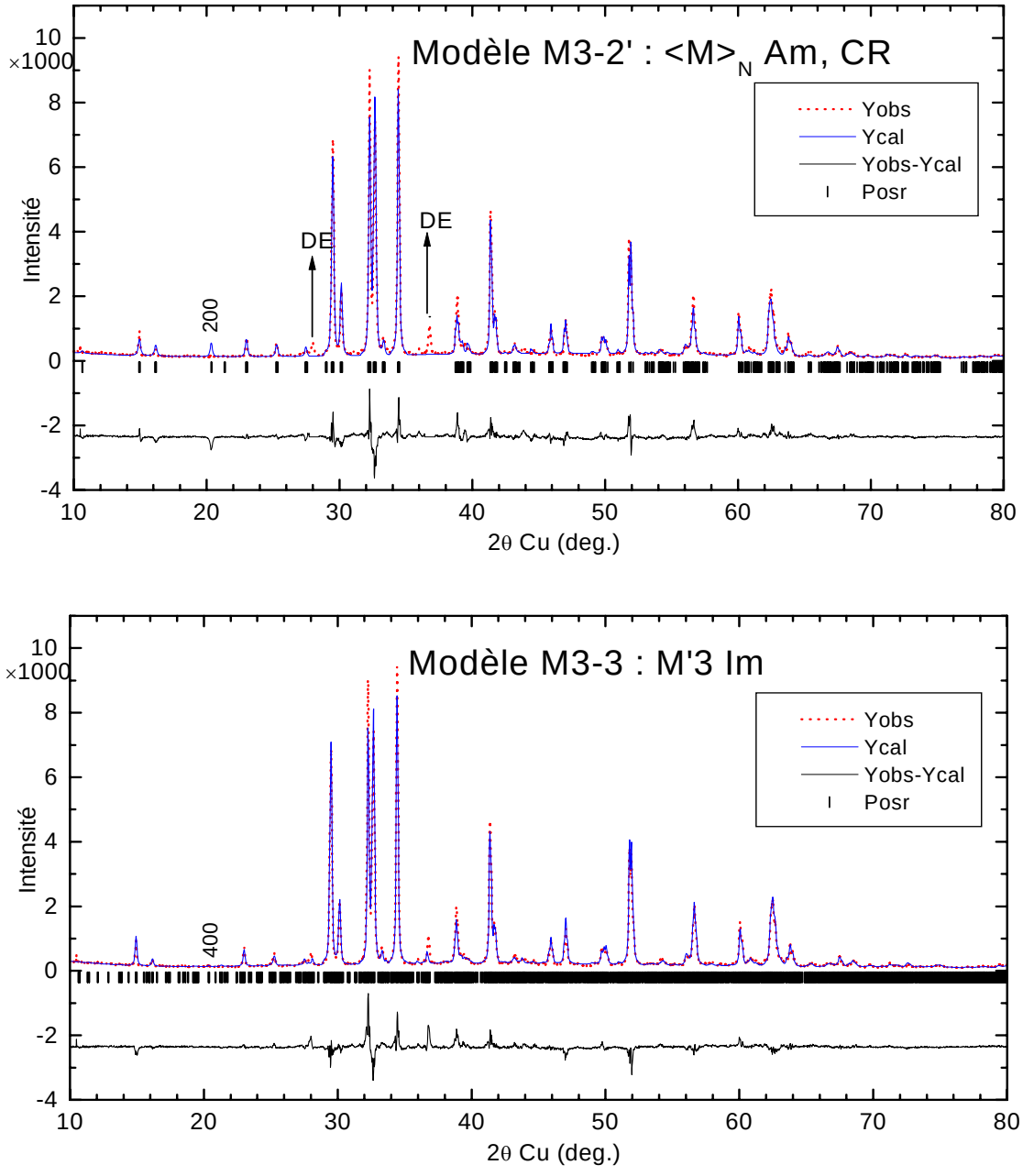


Figure IV-8 : Ajustements d’un diffractogramme d’alite de synthèse M3, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par un modèle de maille moyenne (modèle M3-2’) et la surstructure M’3 Im un peu simplifiée (modèle M3-3). La surstructure est nécessaire pour indexer toutes les raies du diffractogramme.

modèle		<M> Am / Mumme		<M> Am / CR	
		modèle M3-1	modèle M3-1' (DE)	modèle M3-2	modèle M3-2' (DE)
Paramètres	a	9.2643(11) Å	9.2643(9) Å	9.2621(10) Å	9.2621(9) Å
	b	7.0575(8) Å	7.0574(7) Å	7.0554(7) Å	7.0553(6) Å
	c	12.1875(14) Å	12.1876(11) Å	12.1857(13) Å	12.1857(11) Å
	β	116.101(11)°	116.101(9)°	116.080(9)°	116.080(8) °
Profil de raies	η	0.575(29)	0.618(24)	0.648(25)	0.672(23)
	U	0.502(72)	0.459(57)	0.717(64)	0.693(58)
	V	-0.346(55)	-0.316(44)	-0.561(49)	-0.544(44)
	W	0.079(10)	0.073(8)	0.125(9)	0.122(8)
	FWMH	0.232 °	0.226 °	0.231 °	0.228 °
Résidus	Rp	29.9	26.9	25.5	23.7
	Rwp	32.7	26.9	29	26.4
	R_B	19.4	18.5	15.5	14.6
	R_F	19.4	16.3	14.3	13.3
	X^2	20.5	14	15.6	13.1

Tableau IV-2 : Résultats des ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M3, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les mailles moyennes $<M>_N$ et $<M>_M$, avec introduction ou non dans les deux cas de deux domaines exclus.

modèle		6 <M> Im / Nishi simplifié modèle M3-3
Paramètres	a	18.5179(10) Å
	b	7.0330(4) Å
	c	36.694(19) Å
	β	116.038(4) °
Profil de raies	η	0.780(20)
	U	0.241(26)
	V	-0.165(21)
	W	0.041(4)
	FMWH	0.172 °
Résidus	Rp	18.6
	Rwp	22.1
	R_B	14
	R_F	14
	X^2	9.54

Tableau IV-3 : Résultats de l'ajustement d'un diffractogramme d'alite de synthèse M3 par la surstructure M'3 Im un peu simplifiée.

Si on compare les paramètres de bruit de fond et de forme de raies entre les modèles M3-1,2 et M3-3, on voit que l'utilisation de la maille moyenne <M> augmente le bruit de fond et élargit les raies pour compenser toutes les raies de surstructure non calculées (chapitre II, § 2-2-3).

4-2 Alite M1

Nous avons ajusté un diffractogramme d'alite M1 dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10-80°.

4-2-1 Vers la modélisation de M1

Nous avons testé les modèles de mailles moyennes <T> P-1 et <M> Am sur cette alite pour voir si le désordre dans l'alite M1 était plus proche de celui de M3 ou de celui de T1. Nous noterons :

- modèle M1-0 = <T> P-1 / notre maille moyenne <T>, CR / Alite M1-CTG
- modèle M1-1 = <M> Am / Mumme / Alite M1-CTG
- modèle M1-2 = <M> Am / maille $<M>_N$, CR / Alite M1-CTG

Les résultats (paramètres de maille, profil de raies et facteurs d'accord) des trois ajustements sont reportés dans le Tableau IV-4. Le modèle **<T> P-1** (modèle M1-0) s'ajuste mieux que ceux qui sont construits sur la maille <M> Am (modèles M1-1 et M1-2) sur l'alite M1. Ce résultat a guidé le sens de notre démarche pour modéliser M1, en choisissant de s'inspirer plutôt de T1 que de M3 comme modèle de départ (chapitre III, § 3-1-2).
La Figure IV-9 montre les intensités du diffractogramme observé (Yobs) et celles du diffractogramme calculé (Ycal) avec les modèles M1-0 puis M1-2.

4-2-2 Nos modèles pour la maille M1

Nous allons maintenant montrer les résultats des ajustements avec les modèles que nous proposons pour M1, en commençant par la maille moyenne <M> Pc puis la surstructure M'1 Pc.

- modèle M1-3 = <M> Pc / CR, AT / Alite M1-CTG

● modèle M1-4 = 3<M> Pc / CR, AT / Alite M1-CTG

La surstructure (modèle M1-4) est nécessaire pour indexer et modéliser toutes les raies du diffractogramme, en particulier la seconde raie du doublet dans le domaine $2\theta_{Cu}$ = 24.8 - 25.8 °, raie de surstructure caractéristique (Figure IV-10). Cependant la maille moyenne donne déjà de bons facteurs d'accord (Tableau IV-4).

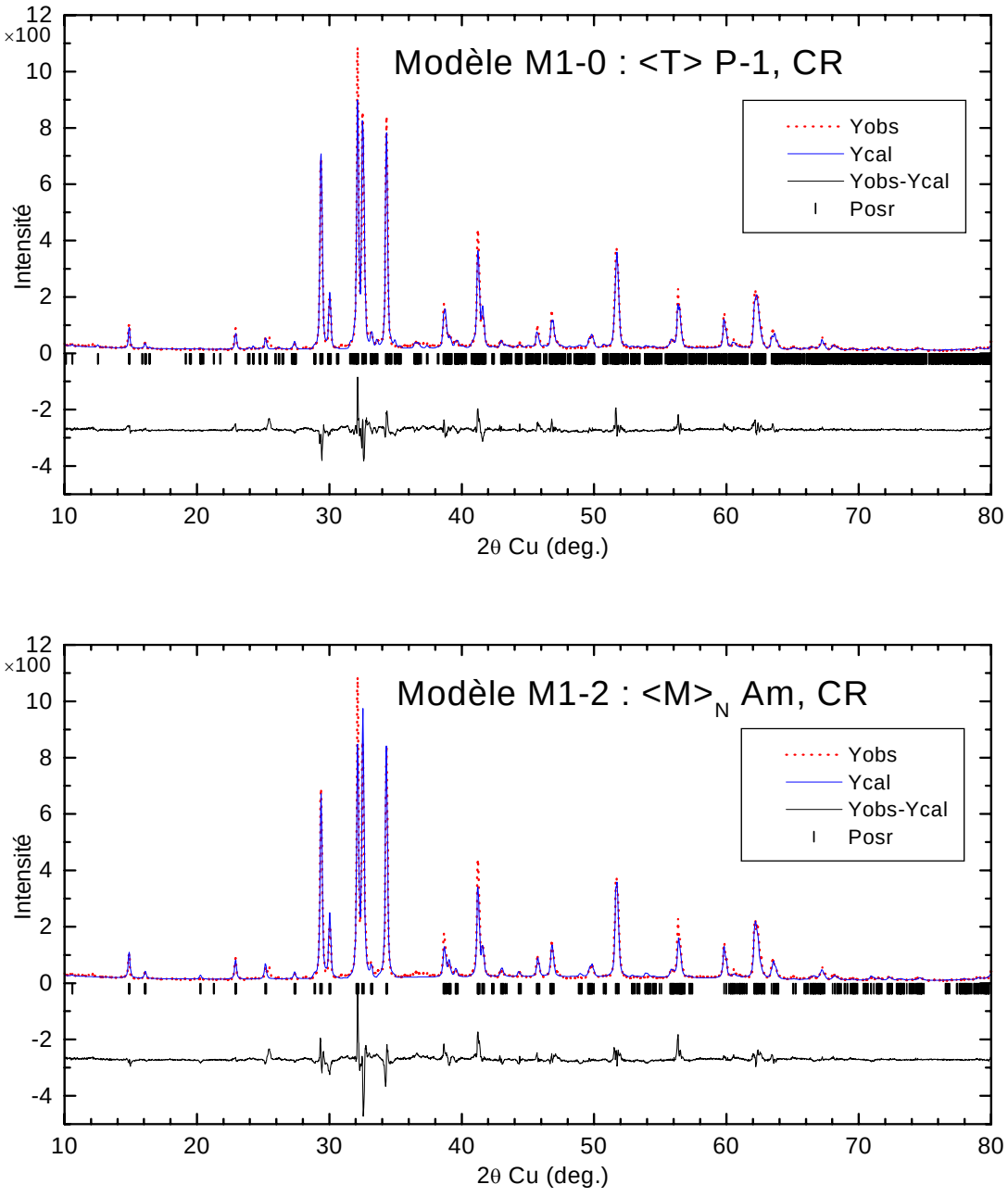


Figure IV-9 : Ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M1, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les modèles de mailles moyennes <T> P-1 (M1-0) et <M> Am (M1-2). Le modèle M1-0 donne les meilleurs résultats. La structure de M1 est donc plus proche de T1 que de M3.

modèle		<T> P-1 / CR modèle M1-0	<M> Am modèle M1-1	<M> Am CR modèle M1-2	<M> Pc **modèle M1-3**	3<M> Pc **modèle M1-4**
Paramètres	a	9.2864(7) Å	9.2972(8) Å	9.2894(9) Å	9.2952(6) Å	27.8736(2) Å
	b	7.0654(5) Å	7.0785(6) Å	7.0587(7) Å	7.0792(5) Å	7.0590(5) Å
	c	18.3224(18) Å	12.2199(10) Å	12.2559(12) Å	12.2214(8) Å	12.2575(8) Å
	α	89.759(5) °	90 °	90 °	90 °	90 °
	β	143.081(5) °	116.112(7) °	116.031(9) °	116.087(6) °	116.030(6) °
	γ	90.187(5) °	90 °	90 °	90 °	90 °
Profil de raies	η	0.725(22)	0.764(27)	0.826(28)	0.767(21)	0.844(20)
	U	0.038(26)	0.111(36)	0.177(37)	0.128(28)	0.093(24)
	V	-0.003(21)	-0.050(29)	-0.110(29)	-0.056(21)	-0.047(19)
	W	0.015(4)	0.023(5)	0.036(5)	0.024(5)	0.0248(4)
	FWMH	0.163 °	0.181 °	0.186 °	0.191 °	0.174 °
Résidus	Rp	19.3	26	24	18.9	16.3
	Rwp	21.1	26.7	25.7	21.6	19.1
	R_B	11.7	16.9	13.3	10	**9.1**
	R_F	12.3	15.3	13.3	9.9	**7.8**
	X^2	9.48	14.6	13.1	9.87	8.32

Tableau IV-4 : ***Paramètres des ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M1, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les modèles M1-0, M1-1, M1-2, M1-3 et M1-4. Si on compare les trois premiers modèles, le modèle M1-0 donne les meilleurs résultats. La structure de M1 est donc plus proche de T1 que de M3. Les modèles M1-3 et M1-4 sont ceux que nous proposons.***

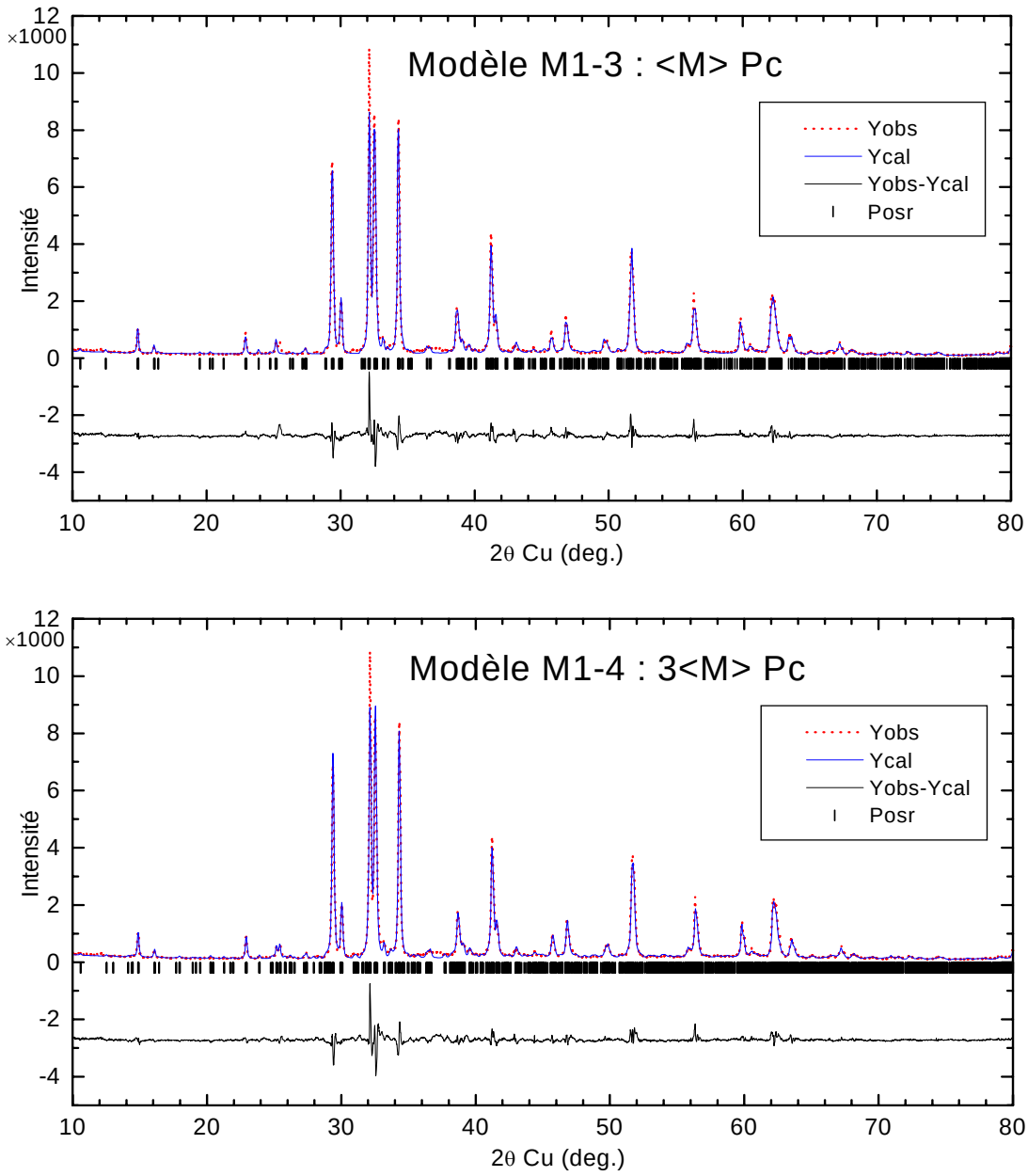


Figure IV-10 : Ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M1 par les modèles M1-3 et M1-4 proposés. La surstructure (modèle M1-4) est nécessaire pour indexer et modéliser toutes les raies du diffractogramme, en particulier la seconde raie du doublet dans le domaine $2\theta_{Cu}$ = 24.8 - 25.8 °, raie de surstructure caractéristique.

4-3 Alite M2

Dans le diagramme de phases du C_3S, la phase M2 se situe entre les phases M1 et M3. A la différence des autres cas, nous ne disposons pas de modèle structural pour cette phase. Mais on peut essayer de voir comment on peut malgré tout la prendre en compte par l'utilisation des modèles des phases qui l'encadrent. En d'autres termes, la structure M2 est-elle plus proche de celle de M1 ou de celle

de M3 ? En effet, dans l'hypothèse d'une analyse quantitative d'un composé contenant cette alite M2 sous forme majoritaire, il est utile de connaître au mieux sa composition en utilisant le modèle structural M1 ou M3 le plus proche. Quel type de maille moyenne <M> utiliser pour ajuster le mieux un diffractogramme d'alite M2 ? Nous testons ici les modèles de mailles moyenne de type M3 :

- modèle M2-1 = <M> Am / Mumme / Alite M2-CTG
- modèle M2-2 = <M> Am / maille $<M>_{N,}$ CR / Alite M2-CTG

puis de type M1 :

- modèle M2-3 = <M> Pc / notre modèle M1-3 / Alite M2-CTG
- modèle M2-4 = <M> Pc / notre modèle M1-3, CR / Alite M2-CTG

Les résultats de ces ajustements sont tous reportés dans le Tableau IV-5. Le modèle M2-3 donne de meilleurs résultats que les modèles M2-1 et M2-2. La structure de l'alite **M2 semble donc plus proche de celle de M1 que de celle de M3**. L'ajustement est encore amélioré avec le modèle M2-4 dans lequel on ajuste les corps rigides.

modèle		<M> Am / Mumme modèle M2-1	$<M>_N$ Am / CR modèle M2-2	<M> Pc (M1) modèle M2-3	<M> Pc, CR **modèle M2-4**
Paramètres	a	9.2977(8) Å	9.2827(9) Å	9.2964(6) Å	9.2963(5) Å
	b	7.0822(6) Å	7.0480(7) Å	7.0823(5) Å	7.0823(4) Å
	c	12.2014(9) Å	12.2582(12) Å	12.2028(7) Å	12.2023(7) Å
	β	116.124(6) °	115.979(8) °	116.114(5) °	116.114(4) °
Profil de raies	η	0.656(23)	0.624(21)	0.659(17)	0.669(16)
	U	0.217(51)	0.552(71)	0.266(37)	0.248(34)
	V	-0.114(40)	-0.373(54)	-0.138(29)	-0.126(26)
	W	0.040(7)	0.096(10)	0.043(5)	0.041(5)
	FWMH	0.222 °	0.272 °	0.238 °	0.234 °
Résidus	Rp	22.5	21.9	15.8	14.3
	Rwp	24.3	24.4	18.5	17.4
	R_B	16.3	10.5	9.5	**8.2**
	R_F	14.9	11	9.3	**8.6**
	X^2	11.5	11.8	7.04	6.23

Tableau IV-5 : Résultats des ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M2, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les modèles de mailles moyennes de type M3 (modèles M2-1, M2-2) et M1 (modèles M2-3, M2-4). Le modèle M2-4 est celui qui donne les meilleurs résultats.

La Figure IV-11 montre les intensités du diffractogramme observé (Yobs) et celles du diffractogramme calculé (Ycal) avec les modèles M2-2 puis M2-4.

Le diffractogramme de l'alite M2 ne présente pas les raies de surstructure caractéristiques de l'alite M1. De ce fait, on n'améliore pas l'ajustement en appliquant la surstructure 3<M> Pc du modèle M1-4 (modèles M2-5 et M2-6).

- modèle M2-5 = 3<M> Pc / notre modèle M1-4 / alite M2-CTG
- modèle M2-6 = 3<M> Pc / notre modèle M1-4, CR / alite M2-CTG

Les résultats de ces ajustements sont reportés dans le Tableau IV-6.
Le profil calculé avec ces deux modèles n'est pas bon dans le domaine caractéristique $2\theta_{Cu}$ = 31.5 - 33.5 ° qui permet de distinguer les formes d'alites M1 et M2. Les épaulements des raies fortes ne sont pas bien rendus. On peut penser que ce domaine contient des raies d'une surstructure différente de celle observée pour l'alite M1, ou bien qu'il s'agit d'un groupe différent.

Dans la limite des modèles testés ici, le **modèle M2-4** semble être le plus proche de la **structure** de notre alite **M2**.

modèle		3 <M> Pc (M1) modèle M2-5	3<M> Pc, CR modèle M2-6
Paramètres	a	27.8493(25) Å	27.8477(22) Å
	b	7.0478(6) Å	7.0471(6) Å
	c	12.2570(11) Å	12.2565(9) Å
	β	115.969(7) °	115.967(6) °
Profil de raies	η	0.679(19)	0.681(17)
	U	0.426(59)	0.318(49)
	V	-0.287(46)	-0.188(37)
	W	0.0792(9)	0.059(7)
	FWMH	0.252 °	0.249 °
Résidus	Rp	17.7	15.8
	Rwp	21.1	19
	R_B	10.2	8.3
	R_F	8.3	7.4
	X^2	9.95	8.08

Tableau IV-6 : Résultats des ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M2, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les modèles M2-5 et M2-6.

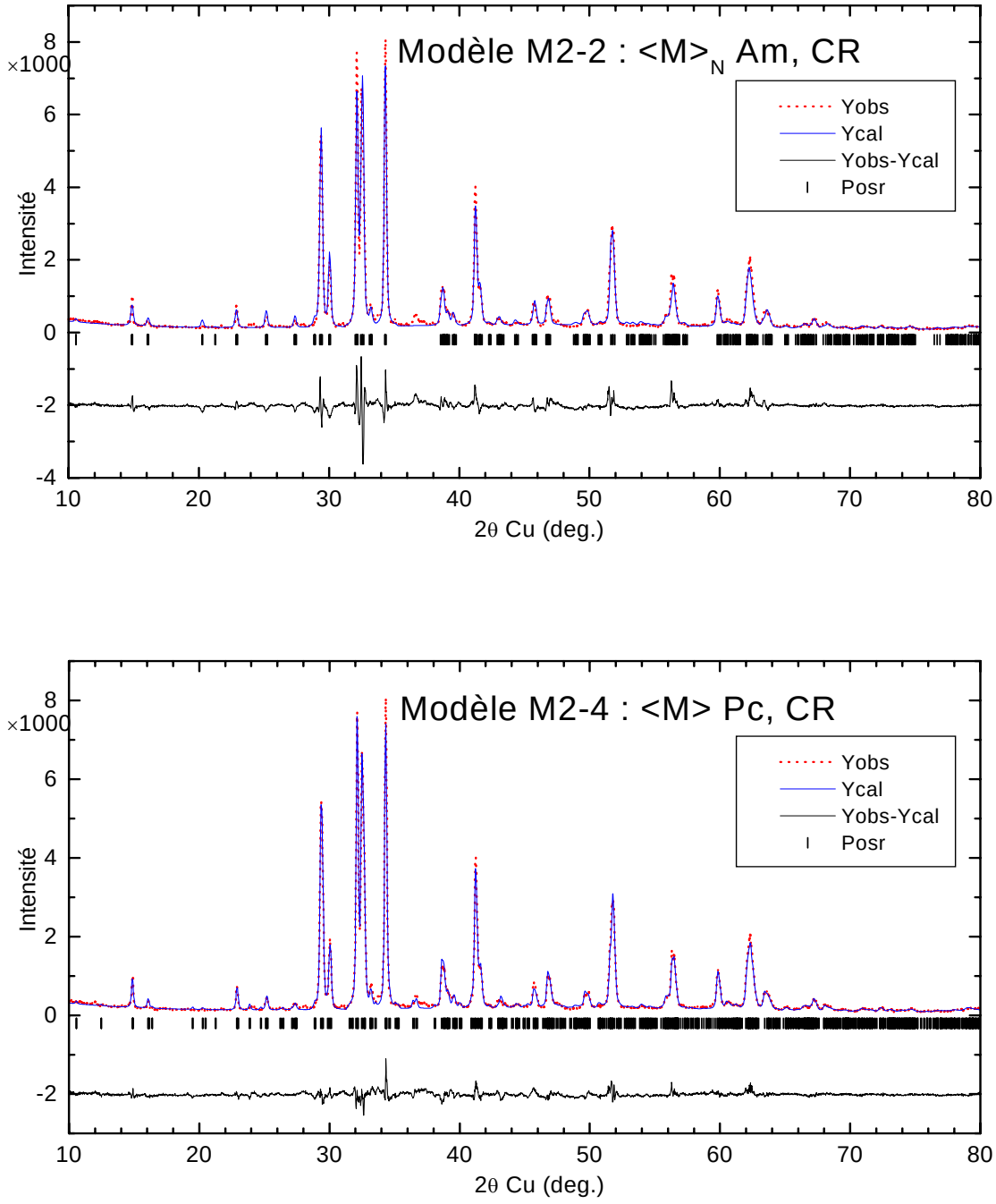


Figure IV-11 : Ajustements d'un diffractogramme d'alite de synthèse M2, dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10 - 80 °, par les modèles M2-2 et M2-4. Le modèle M2-4 permet déjà de bien ajuster le diffractogramme de l'alite M2.

4-4 Conclusion

L'examen des résultats de ces ajustements, récapitulés dans le Tableau IV-7 permettent quelques conclusions tant sur les modèles de la littérature que sur ceux qui ont été construits aux chapitres II et III.

Les phases T, M1 et M3 sont décrites par différents modèles plus ou moins précis, c'est-à-dire par une maille moyenne ou par une (ou plusieurs) surstructure(s). **Le choix du modèle dépend de l'objectif visé**. Si on ne s'attache pas à obtenir une précision optimale, une maille moyenne qui décrit déjà bien le diffractogramme est suffisante et intéressante en terme de rapidité de calcul. Dans la littérature, un modèle est considéré comme bon lorsque les facteurs d'accord R_B ou R_F sont inférieurs à 15. C'est souvent le cas pour plusieurs modèles à la fois.
On peut résumer les résultats de la façon suivante :

- Composé T

Parmi les trois modèles de la phase T, la **surstructure G** (ou 9<T>) est nécessaire pour indexer convenablement tout le diffractogramme et donner de bons facteurs d'accord. Même si on peut penser que l'ajustement des corps rigides pourrait prendre en compte une éventuelle variabilité de l'échantillon, la moindre précision de l'expérience de poudre semble conduire finalement à un résultat moins bon.

- Composé M3

La maille moyenne **<M>$_M$ Am** de Mumme ne donne des résultats suffisants que si on ajuste les **orientations des silicates**. Sinon, même avec un domaine exclu pour ne pas être pénalisé par les raies de surstructure, le résidu R_F reste trop élevé.

- Composé M2

Le modèle de la maille moyenne **<M> Pc** obtenu pour l'alite M1 donne pour l'alite M2 des résultats presque aussi bons que pour l'alite M1, et ceci sans ajuster aucun autre paramètre. L'ajustement des orientations des silicates améliore encore les résultats. Les modèles de mailles moyennes <M> Am sont moins bons.

composé		modèle	R_B	R_F	$\chi 2$	η	FWMH
M3	M3-1	<M> Am / Mumme $<M>_M$	19.4	19.4	20.5	0.575	0.232 °
	M3-1'	*M3-1 (DE)*	*18.5*	*16.3*	*14*	*0.618*	*0.226* °
	M3-2	<M> Am / CR sur maille $<M>_N$	15.5	14.3	15.6	0.648	0.231 °
	M3-2'	*M3-2 (DE)*	*14.6*	*13.3*	*13.1*	*0.672*	*0.228* °
	M3-3	6<M> Im / Nishi simplifié	14	14	9.54	0.780	0.172 °
M2	M2-1	<M> Am / Mumme $<M>_M$	16.3	14.9	11.5	0.656	0.222 °
	M2-2	<M> Am / CR sur maille $<M>_N$	10.5	11	11.8	0.624	0.272 °
	M2-3	<M> Pc / notre modèle M1-3 de M1	9.5	9.3	7.04	0.659	0.238 °
	M2-4	<M> Pc / CR sur notre modèle M1-3 de M1	8.2	8.6	6.23	0.669	0.234 °
	M2-5	3<M> Pc / notre modèle M1-4 de M1	10.2	8.3	9.95	0.679	0.252 °
	M2-6	3<M> Pc / CR sur notre modèle M1-4	8.3	7.4	8.08	0.681	0.249 °
M1	*M1-0*	*<T> P-1 / CR*	*11.7*	*12.3*	*9.48*	*0.725*	*0.163* °
	M1-1	<M> Am / Mumme $<M>_M$	16.9	15.3	14.6	0.764	0.181 °
	M1-2	<M> Am / CR sur $<M>_N$	13.3	13.3	13.1	0.826	0.186 °
	M1-3	<M> Pc	10	9.9	9.87	0.767	0.191 °
	M1-4	3<M> Pc	9.1	7.8	8.32	0.844	0.174 °
T	T1-1	<T> P-1 / CR	29.3	23.4	3.72	0.314	0.102 °
	T1-2	3<T> P-1 / CR	22.4	18.5	2.56	0.306	0.101 °
	T1-3	9<T> P-1 / Golovastikov	15	13	2.18	0.371	0.102 °
	T1-4	9 <T> P-1 / CR sur Golovastikov	17.31	14.66	2.32	0.308	0.106 °

Tableau IV-7 : ***Bilan des ajustements des diffractogrammes de nos composés de synthèse triclinique T, et monocliniques M1, M2 et M3. Les diffractogrammes des trois alites M1, M2 et M3 ont été enregistrés sur le même appareil. R_B , R_F, et χ^2 sont les facteurs d'accord des ajustements, η et FMWH les paramètres de largeurs de raies.***

- Composé M1

Ici aussi les modèles <M> Am ne donnent pas de très bons résultats. Nous ne reviendrons pas ici sur les détails de notre modèle déjà longtemps discutés (chapitre III, § 3).

Dans le cas des deux alites monocliniques M1 et M3, les mailles moyennes donnent des résultats déjà très satisfaisants. Bien-sûr, seules les surstructures[2] permettent d'indexer toutes les raies du diffractogramme, mais elles ne réduisent pas de manière significative les facteurs d'accord.

La question posée est alors la suivante : comment ces mailles moyennes et ces surstructures ajustent-elles des diffractogrammes de clinkers ?

Nous allons tenter de répondre à cette question en considérant deux clinkers différents par leurs composition chimique et donc par la forme d'alite qu'ils contiennent.

[2] Pour le choix de la surstructure et de l'indexation des raies, on peut se servir des autres paramètres du modèle (largeur des raies FWMH et η, et bruit de fond) dont nous avons montré au chapitre II, § 2-2-3 comment ils peuvent prendre en compte les raies surnuméraires ou absentes dans le modèle. En particulier, la largeur moyenne est un bon indicateur. En effet, les diffractogrammes des trois alites monocliniques ayant été obtenus sur le même appareil dans les mêmes conditions on peut comparer les paramètres expérimentaux. Les meilleurs modèles donnent une largeur de raies de 0.17 °. L'utilisation d'une maille moyenne <M> ou <T> sur un composé dont on sait qu'il présente une surstructure par rapport à <M> conduit à une augmentation de la largeur de raies ajustée et ceci afin de prendre en compte les raies de surstructure non calculées. On constate alors que tous les modèles utilisés pour l'alite M2 conduisent à une largeur de raie de l'ordre de 0.23 ° ce qui laisse penser que même si les intensités sont assez bien calculées (c'est-à-dire que les positions atomiques sont assez bonnes) la position des raies n'est pas très bonne ce qui signifie que la vraie structure M2 doit comporter une surstructure différente de celle prise en compte ici 3<M> Pc et/ou un groupe différent des groupes Am et Pc utilisés.
Le cas de la phase triclinique est différent. Les différents modèles conduisent aux mêmes largeurs de raies ce qui est compréhensible car dans une structure triclinique le très grand nombre de raies permet toujours de remplacer une raie par une autre et on n'observe pas les « trous » dus aux extinctions qui permettent de séparer les groupes monocliniques les uns des autres. Ce sont alors les résidus cristallographiques qui font la différence car si les raies sont mal placées on ne peut pas reproduire correctement les intensités.
On voit bien que la réalisation de cet objectif précis d'**identification**, consistant à trouver les bons groupes est nettement plus complexe que celui de trouver un modèle approché permettant une analyse **quantitative** dans un clinker dès lors que l'identification a été effectuée.

5 Ajustements de diffractogrammes de clinkers industriels

Nous avons choisi deux clinkers d'usine A et B représentatifs par leur composition chimique, conduisant ainsi respectivement à des alites de formes différentes M3 et M1 (chapitre II, § 1).

5-1 Diffractogrammes des deux clinkers

Pour les deux échantillons, nous avons préparé des mélanges de clinker (environ 80 %) et d'alumine Al_2O_3 (environ 20 %) servant d'étalon interne.

Les deux diagrammes ont alors été enregistrés sur un diffractomètre Philips XPERT (laboratoire P.M.C., École Polytechnique), en montage Bragg Brentano, équipé d'un tube Cuivre et d'un monochromateur arrière en germanium, dans les conditions suivantes :

- domaine angulaire : $2\theta_{Cu}$ = 5 - 80 °
- pas angulaire : 0.02 °
- 15 secondes par pas

Les modèles de mailles moyennes et de surstructures des alites M1 (modèles M1-3 et M1-4) et M3 (modèles M3-1, M3-2 et M3-3) ont été testés par la méthode de Rietveld sur les diagrammes de poudre des deux clinkers. Seuls les paramètres instrumentaux et les paramètres de maille des différentes phases ont été ajustés. Les modèles utilisés pour les autres phases du clinker,

- la bélite sous forme β [Mumme, Hill et al. 1995b],
- le C_3A sous forme cubique [Mondal et Jeffery 1975]
- et le C_4AF sous forme orthorhombique [Colville et Geller 1972]

sont explicités à l'annexe 5.

5-2 Ajustements du diffractogramme du clinker A (alite M3)

Ce clinker contient une phase supplémentaire MgO sous forme de périclase. Parmi tous les modèles de maille moyenne testés pour l'alite, le modèle M3-2 (<M> Am) est celui qui donne les meilleurs résultats. Les résidus cristallographiques R_B et R_F, listés dans le Tableau IV-8, sont bien meilleurs lorsqu'on introduit la surstructure de l'alite M3 (modèle M3-3, 6<M> Im). La Figure IV-12 montre les intensités du diffractogramme observé (Yobs) et celles du diffractogramme calculé (Ycal) avec les modèles M3-2 et M3-3.

Dans les deux cas, la raie la moins bien ajustée correspond à une raie de l'alite, la raie indexée 300 dans la maille moyenne, 600 dans la surstructure (ou 009 dans la maille hexagonale) dont la direction définit la normale aux plans hexagonaux de la structure. On peut donc vraisemblablement attribuer cette différence d'intensité à un effet de texture des grains d'alite formant des cristallites en plaquette dont les faces sont parallèles aux plans hexagonaux. Une telle interprétation de la texture est compatible avec les observations en microscopie optique qui montrent des cristaux en plaquettes de forme hexagonale (chapitre I, Figure I-1).

5-3 Ajustements du diffractogramme du clinker B (alite M1)

Parmi les modèles de maille moyenne testés, le modèle M1-3 (<M> Pc) est celui qui donne les meilleurs résultats. La prise en compte des raies de surstructure avec le modèle M1-4 (3<M> Pc) améliore aussi les résidus cristallographiques R_B et R_F des différentes phases (Tableau IV-8). La Figure IV-13 montre les intensités du diffractogramme observé (Yobs) et celles du diffractogramme calculé (Ycal) avec les modèles M1-3 et M1-4. On constate le même effet de texture sur la raie 300 de la maille moyenne de l'alite, indexée 900 dans la surstructure.

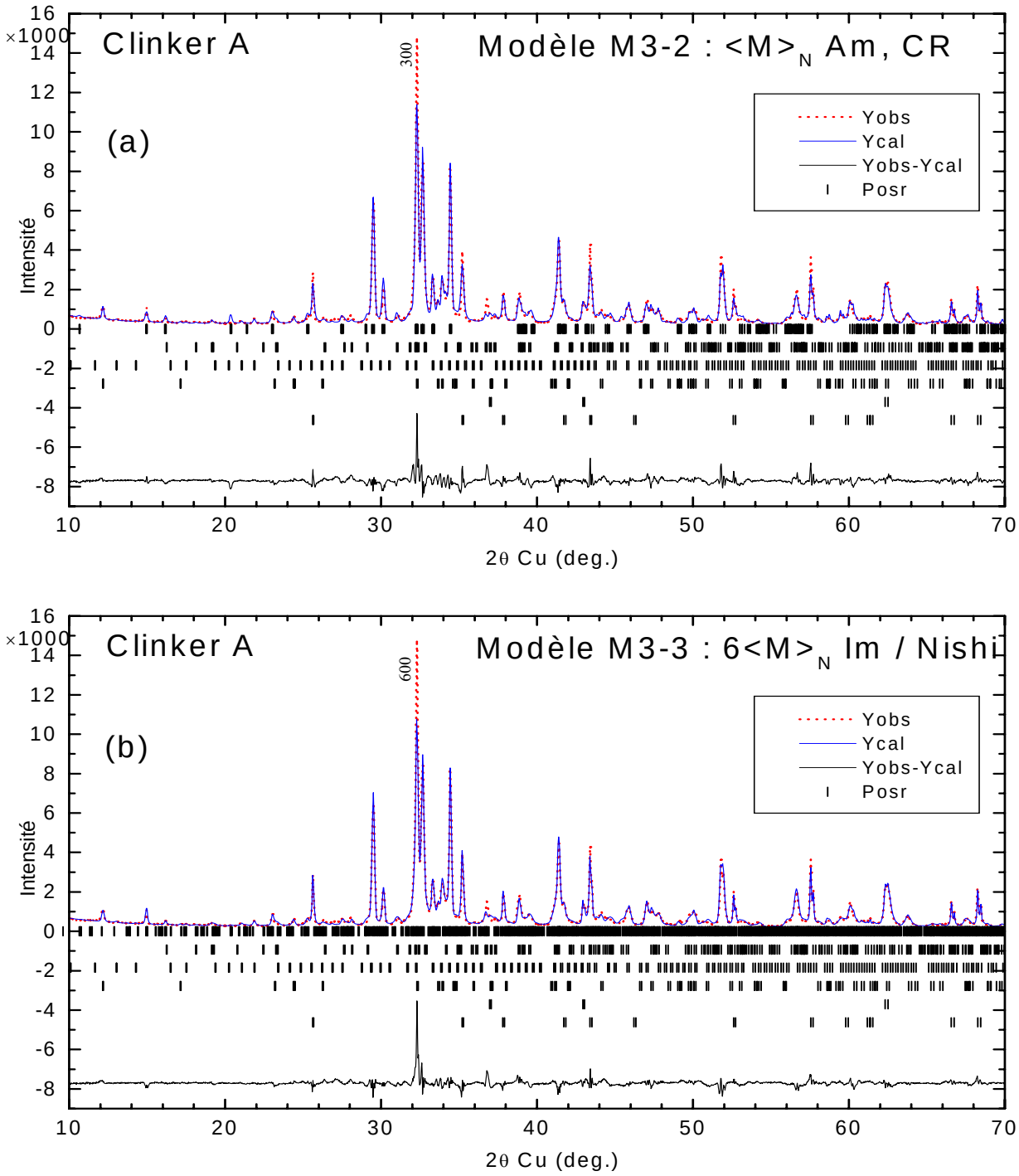


Figure IV-12 : ***Ajustement d'un diffractogramme du clinker A (alite de forme M3), dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10-70 °. Les modèles utilisés pour l'alite sont***
(a) modèle M3-2, maille moyenne
(b) modèle M3-3, surstructure

Les taquets correspondent, de haut en bas, aux réflexions de l'alite, de la bélite, du C_3A, du C_4AF, du MgO et d'Al_2O_3 (étalon interne ajouté).

Dans les deux cas, la raie 300 (a) ou 600 (b) est sensible à un effet de texture des grains d'alite.

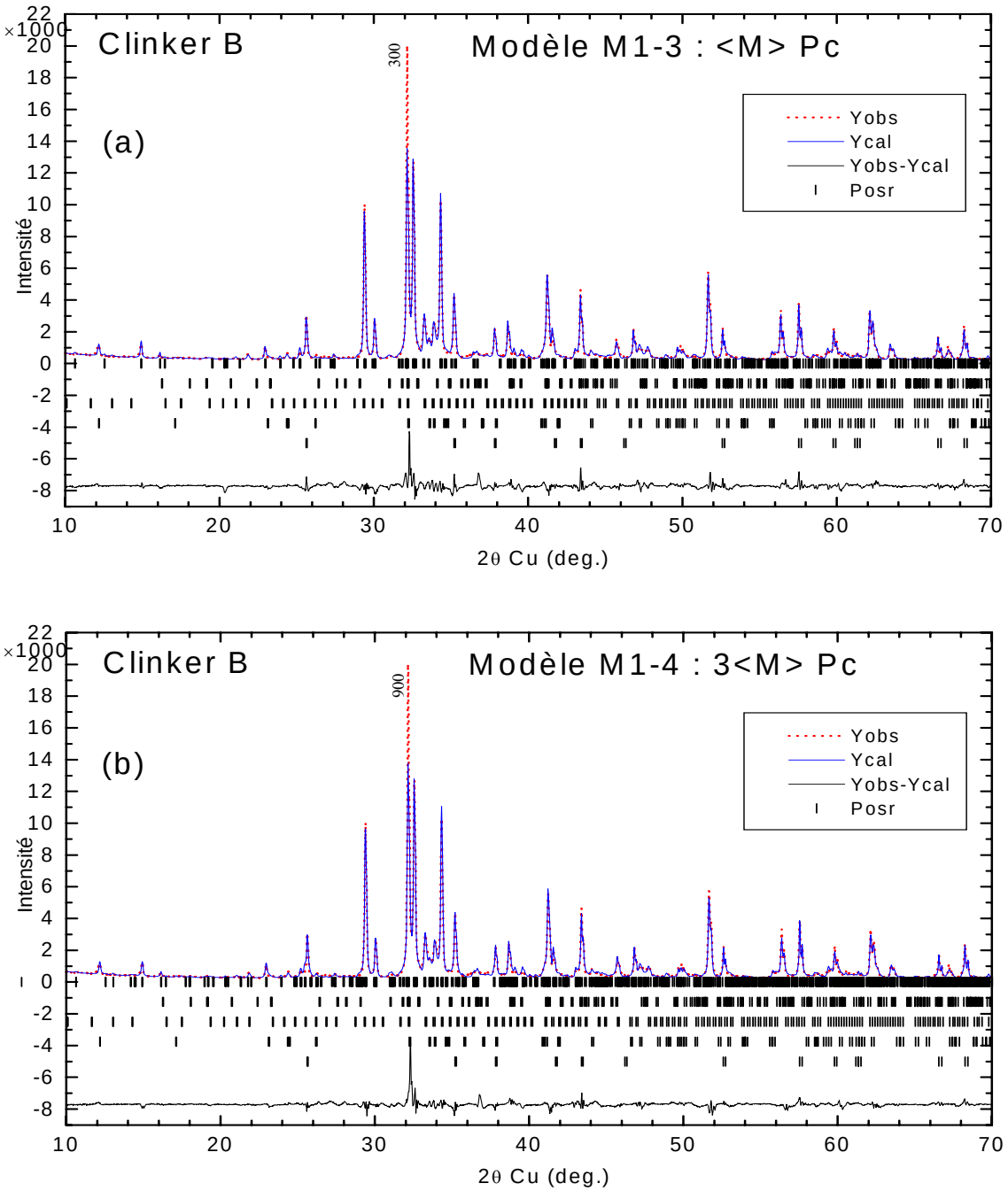


Figure IV-13 : ***Ajustement d'un diffractogramme du clinker B (alite de forme M1), dans le domaine angulaire $2\theta_{Cu}$ = 10-70 °. Les modèles utilisés pour l'alite sont***
(a) modèle M1-3, maille moyenne
(b) modèle M1-4, surstructure

Les taquets correspondent, de haut en bas, aux réflexions de l'alite, de la bélite, du C_3A, du C_4AF et d'Al_2O_3 (étalon interne ajouté).

Dans les deux cas, la raie 300 (a) ou 900 (b) est sensible à un effet de texture des grains d'alite.

Clinker A							Clinker B					
DRX	<M> Am			6 <M> Im			<M> Pc			3<M> Pc		
phase	R_B	R_F	%	R_B	R_F	%	R_B	R_F	%	R_B	R_F	%
C_3S	9.71	6.77	47.55	8.93	6.66	43	9.76	7.35	53.17	10.1	7.03	55.36
C_2S	19.5	10.4	15.97	12.9	6.64	20.51	14.3	7.64	10.72	12.3	6.38	9.72
C_3A	14	9.76	3.69	9.69	6.21	4.79	13.1	9.43	4.47	12.6	7.90	4.36
C_4AF	13.5	8.92	5.66	12	6.65	5.55	12.3	7.97	5.72	11	6.67	5.65
MgO	6.43	3.90	2.27	6.07	3.78	2.15						
Al_2O_3	8.75	4.35	24.86	9.34	4.53	23.99	6.28	3.86	25.92	7.07	3.99	24.91
	χ^2 = 18.8			χ^2 = 12.6			χ^2 = 14.7			χ^2 = 14.6		
Ca			68.75			67.59			68.83			69.11
Si			24.76			25.29			24.36			24.30
Al			4.53			5.22			4.90			4.73
Fe			1.96			1.90			1.91			1.86

Tableau IV-8 : Résultats des ajustements des diffractogrammes des clinkers A et B.

Pour chaque modèle d'alite utilisé, on donne les résidus cristallographiques R_B et R_F ainsi que les pourcentages des diverses phases du clinker.

Les pourcentages d'atomes de Ca, Si, Al et Fe sont calculés à partir des pourcentages de C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF (en éliminant les autres phases).

5-4 Discussion sur les résultats d'analyse quantitative

La barre d'erreur sur les pourcentages des diverses phases calculées par la méthode de Rietveld ne dépasse pas 2 % (dépend de l'intensité des raies).
Pour le clinker B, les différences trouvées entre les deux modèles restent dans la barre d'erreur et ne sont donc pas significatives. En revanche, pour le clinker A, les différences entre les deux modèles sont nettement plus grandes, de l'ordre de 5%. Le choix du modèle influence donc la véridicité des résultats. On peut penser que les résultats sont plus fiables avec le modèle de surstructure, montrant de bien meilleurs résidus.

Remarque : diffraction des rayons X et fluorescence X

Nous avons reporté dans le Tableau IV-8 le pourcentage des atomes de calcium, silicium, aluminium et fer, tel qu'il pourrait être directement obtenu par fluorescence X, calculés à partir des pourcentages de C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF donnés

par la méthode de Rietveld. On remarque alors que les différences sur les concentrations des phases C_3S et C_2S qui étaient notables par diffraction des rayons X (de l'ordre de 5%) se transforment en des écarts de l'ordre de 0.05 % seulement sur les concentrations des atomes de Ca et Si.

Ceci montre qu'une analyse quantitative basée sur des expériences de fluorescence X n'a de sens que si la barre d'erreur expérimentale est assez faible pour séparer C_2S de C_3S.

5-5 Conclusion

Ces premiers tests effectués sur des clinkers peuvent être améliorés et sont encourageants pour l'objectif d'analyse quantitative des clinkers par diffraction des rayons X.

Nous disposons maintenant de plusieurs modèles structuraux d'alite de forme M1 et M3, plus ou moins précis (des modèles de maille moyenne et des surstructures) pouvant servir à modéliser la structure de l'alite dans les clinkers.
Nous avons montré que la prise en compte des raies de surstructure améliore les résultats des ajustements. Les résultats d'analyse quantitative des clinkers contenant de l'alite M3 sont très sensibles au choix du modèle utilisé : dans ce cas, il semble plus raisonnable d'utiliser le modèle de surstructure.

6 Conclusion

La seule étude systématique, effectuée sur le C_3S pur par M. Regourd, n'a jamais pu mettre en évidence l'existence d'une phase M3. La suite logique des phases semble être :

T1	T2	T3	M1	M2	R
9<T> P-1	?	?	3<M> Pc	?	R3m

avec une maille de plus en plus symétrique quand la température augmente.

On peut penser que les phases T2 et T3 intermédiaires entre T1 et M1 ont des surstructures de type n<T> où n<9. La discussion du chapitre III, § 3-4-1 laisse penser pour l'alite M2 soit à un autre groupe (Pm ?) soit à d'autres surstructures (<M> ou 2<M> ?). Nous venons de voir que l'alite M2 est beaucoup plus proche de la phase M1 que de la phase M3.

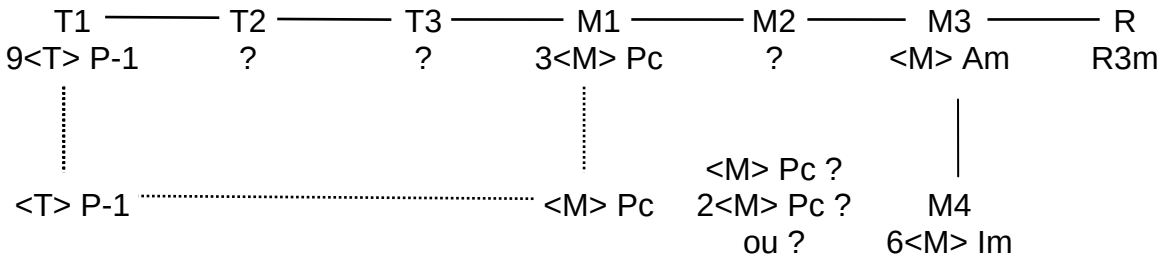
La phase M3 n'a été observée que dans les alites (Tableau I-3 : M. Regourd C_3S + 0.5 % ZnO, Nishi $Ca_{2.89}SiMg_{0.11}O_5$, Mumme alite de clinker) **et jamais dans le C_3S pur** (M. Regourd). L'opération A de Am préfigure la translation de réseau hexagonal $\vec{a}_H$ de façon plus fidèle que l'opération c du groupe Pc (chapitre III, § 1-3-2-c et chapitre IV, Figure IV-3 et IV-4). La maille de Mumme, sans surstructure, est donc de ce point de vue intermédiaire entre les mailles M2 et R, avec la nouvelle séquence :

T1	T2	T3	M1	M2	M3	R
9<T> P-1	?	?	3<M> Pc	?	<M> Am 6<M> Im	R3m

Mais que vient faire la grande maille de l'alite M3 avec sa surstructure 6<M> Im beaucoup moins symétrique que celles des autres phases monocliniques ?

On peut penser que c'est le composé de Mumme qui est la vraie alite M3 trouvant sa place normale dans le diagramme de phase. Au contraire **l'alite avec la grande maille telle que celle de Nishi**, que nous avons jusqu'ici désignée conformément à la littérature comme alite M3, **doit en fait être considérée comme de nature différente**. Mumme n'a par ailleurs jamais donné de nom à son alite.

Il serait logique de renommer ces deux composés en nommant alite M3 l'alite de Mumme, à sa place dans la séquence principale, et par exemple de renommer M4 l'alite de Nishi, qui ne semble pas à sa place dans ce diagramme de phases. Nous sommes alors conduits à la séquence suivante



où la séquence en pointillés (non observée) n'est figurée là que pour rappeler la discussion du chapitre II (Figure II-14).

Le rapport a_{OH} / b_{OH} déjà discuté dans l'introduction bibliographique (chapitre I, § 2-2-1 et § 2-4-4) semble appuyer ce raisonnement car il distingue l'alite que nous appelons maintenant M4 de toutes les autres par une valeur supérieure à la valeur $\sqrt{3}$ observée dans la phase la plus symétrique alors que toutes les autres alites voient ce paramètre augmenter régulièrement dans la séquence principale T1 T2 T3 M1 M2 M3 R. Le Tableau IV-9, extrait du tableau I-3, rappelle ces valeurs :

	forme, M = monocristal, P = poudre		référence	a_{OH} / b_{OH}
M4 ?	$Ca_{2.89}SiMg_{0.11}O_5$	M	[Nishi, Takeuchi et al. 1985]	1.742
	C_3S+0.5%ZnO, 1020-90°C	P	[Regourd 1979a]	1.737
	C_3S+MgO, Al_2O_3	M	[Jeffery 1952]	1.732
R	$Ca_{2.98}Si_{0.98}Al_{0.04}O_5$,1200°C	M	[Nishi et Takeuchi 1984]	1.732
	R stabilisé Sr		[Il'inets et Malinovskii 1985]	1.732
	C_3S à 1100°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	1.732
			[Guinier et Regourd 1969]	
M3	Alite d'un clinker	M	[Mumme 1995a]	1.730
M2	C_3S à 1000°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	1.728
	C_3S+0.5%ZnO, 990°C		[Regourd 1979a]	1.728
M1	C_3S à 980°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	1.727
T3	C_3S à 940°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	1.724
T2	C_3S à 680°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	1.719
T1	C_3S à 20°C	P	[Bigare, Guinier et al. 1967]	1.717

Tableau IV-9 : Évolution du rapport $(a/b)_{OH}$ dans les différents composés

Il semble donc que la maille se déforme de façon continue de la phase R à la phase T1 en restant dans la séquence principale alors que la déformation est inverse dans la phase M4. Le rapport a_{OH} / b_{OH} semble donc un bon paramètre pour identifier et séparer ces phases M3 et M4.

La phase M4 occupant une place exotique dans le diagramme de phases proposé, on peut donc s'interroger sur sa nature exacte et ses conditions d'apparition :

- s'agit-il d'une bifurcation dans le diagramme de phase où la nature tente une solution avec surstructure avant de passer à la phase de haute symétrie[3] ?

- ou est-ce le résultat des éléments mineurs et de la trempe ?

Des études en température précises au voisinage des transitions, ainsi que des études d'analyse thermique différentielle s'imposent.

[3] Rappelons ici le cas du paradichlorobenzene dont la phase haute température a la plus basse symétrie, triclinique.

7 Bibliographie

Bigare M., Guinier A., Mazieres C., Regourd M., Yannaquis N., Eysel W., Hahn T.et Woermann E. (1967), « Polymorphism of Tricalcium Silicate and its Solid Solutions, » *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**[11], 609-19.

Colville A.A.et Geller S. (1972), « The Crystal Structure of $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ and $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$, » *Acta Cryst.*, **B28**, 3196-3200.

Golovastikov N.I., Matveeva R.G.et Belov N.V. (1975), « Crystal Structure of the Tricalcium Silicate $3CaO.SiO_2 = C_3S$, » *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20**[4], 441.

Guinier A. et Regourd M. (1969), « Structure of Portland Cement Minerals, » *Proc. of the 5th ISCC*, Tokyo, **Vol. 1**, 1-41.

Il'inets A.M. et Malinovskii Y.A. (1985), « Crystal Structure of the Rhombohedral Modification of Tricalcium Silicate Ca_3SiO_5, » *Sov. Phys. Dokl.*, **30**, 191.

Jeffery J.W. (1952), « The Crystal Structure of Tricalcium Silicate, » *Acta Cryst.*, **5**, 26-35.

Mondal P. et Jeffery J.W. (1975), « The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $Ca_3Al_2O_6$, » *Acta Cryst.*, **B31**, 689-696.

Mumme W.G. (1995a), « Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and its Application to Quantitative XRD Analysis, » *N. Jb. Miner. Mh.*, **H. 4**, 145-160.

Mumme W.G., Hill R.J., Bushnell-Wye G.et Segnit E.R. (1995b), « Rietveld Crystal Structure Refinements, Crystal Chemistry and Calculated Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate and Related Phases, » *N. Jb. Miner. Abh*, **169**, 35-68.

Nishi F. et Takeuchi Y. (1984), « The Rhombohedral Structure of Tricalcium Silicate at 1200°C, » *Zeit. Crist.*, **168**, 197-212.

Nishi F., Takeuchi Y.et Maki I. (1985), « The Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$: the Monoclinic Superstructure, » *Zeit. Crist.*, **172**, 297-314.

Regourd M. (1979a), « Polymorphisme du silicate tricalcique. Nouvelles données de la diffraction des rayons X, » *C. R. Acad. Sc. Paris*, **t. 289**, .

Taylor H.F.W. (1990), *Cement Chemistry*, London, Academic Press.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude structurale sur les composés du ciment anhydre a principalement porté sur le composé majoritaire, l'**alite** (**silicate tricalcique impur)**, dont l'hydratation produit la fraction la plus importante de l'effet de colle du ciment hydraté.

Le silicate tricalcique, C_3S, présente un **polymorphisme** dépendant à la fois de la température et des impuretés qu'il contient. Les sept variétés de polymorphes sont de symétries tricliniques (formes appelées T1, T2, T3), monocliniques (M1, M2, M3) et rhomboédrique (R).

Dans les clinkers industriels, les alites stabilisées sont essentiellement de symétries monocliniques. L'identification du polymorphe présent est difficile par diffraction des rayons X parce que les diagrammes de poudre sont très semblables.

Pourquoi certaines impuretés stabilisent-elles une forme plutôt qu'une autre ?

Y a-t-il un lien entre la structure observée et la réactivité du clinker ?

Il faut s'appuyer sur une bonne connaissance structurale des différents polymorphes pour tenter de répondre à ces questions.

La synthèse bibliographique (chapitre I) a montré que les structures des polymorphes T1, M3 et R sont décrites par des modèles extrêmement précis grâce à des travaux sur monocristaux, tandis que les autres polymorphes restent inconnus.

Les modèles connus sont complexes (grandes mailles de basse symétrie, motif de l'ordre d'une centaine d'atomes), représentés dans des mailles sans rapport évident. Il n'est pas facile de comparer directement les diverses études parce que les auteurs ont utilisé sans le préciser des conventions de cristallographie différentes. En outre, l'analyse de ces modèles est, dans la littérature, souvent limité à une discussion sur le désordre orientationnel des silicates, qui n'est pas suffisante pour envisager des mécanismes de substitutions ou d'insertions d'impuretés.

Une étude systématique de la métrique des mailles, basée sur l'introduction de mailles non conventionnelles et non primitives et de l'établissement des relations entre elles, conjointe à une étude précise des positions atomiques (chapitre II et III) a permis de trouver des relations de **surstructures** entre ces mailles. En ne s'intéressant pas seulement au désordre orientationnel mais aussi aux positions relatives des diverses espèces, nous avons pu apporter alors une toute **nouvelle vision de la structure**, avec de nouveaux **blocs structuraux** incluant non

seulement les silicates mais aussi les autres atomes (calciums et oxygènes non liés aux silicates). Chaque symétrie est maintenant caractérisée par une direction cristallographique privilégiée.

A partir de la description bidimensionnelle associée aux plans monocliniques et à l'ordre chimique, nous avons pu comprendre l'origine des diverses surstructures qui se développent le long de deux types de chaînes infinies de silicates : les « spaghettis » alignés le long des axes rhomboédriques dans les plans monocliniques et les « zigzags » alignés le long des axes monocliniques dans les plans hexagonaux. Cette meilleure compréhension de l'organisation des mailles des phases T1 et M3 et de leurs similitudes a permis de construire un **modèle pour la structure monoclinique M1** (groupe de symétrie et positions atomiques).
L'objet de base dans ces plans monocliniques n'est pas le triplet de silicates alignés le long de l'axe $\vec{c}_H$ pseudo-hexagonal, mais le triplet de silicates alignés dans une direction voisine de l'axe $\vec{c}_T$ triclinique. L'introduction des triplets tricliniques permet de simplifier la description des orientations des silicates Si1 en se débarrassant des orientations G (mal définies) introduites précédemment et en définissant plus clairement ces orientations par rapport aux triplets tricliniques.

A côté de cette description monoclinique associée à l'ordre chimique, l'examen de l'empilement tridimensionnel des divers objets montre que la cohésion de la structure peut s'interpréter en considérant l'empilement de deux types de couches alternées et parallèles aux plans hexagonaux entre lesquelles s'opère une ségrégation du désordre orientationnel des silicates, associée à une géométrie différente de leurs cages de voisins et à un empilement différent des plans hexagonaux consécutifs. Des couches épaisses (2 plans) de silicates corrélés orientationnellement (donc probablement ordonnés sauf pour les grandes surstructures) sont séparées par des plans de silicates plus désordonnés (avec une frustration probable du fait d'une cage dont la symétrie ne s'accorde pas au tétraèdre). On peut alors expliquer l'existence de cristaux en forme de plaquettes hexagonales par un clivage au niveau de ces plans et proposer l'un des atomes de calcium de ces plans comme point faible de la structure.

Différentes **perspectives** sont envisageables à la suite de ce travail, dans le domaine industriel, nucléaire et celui de la physique des transitions de phase.

1) domaine industriel :

Diffraction des rayons X et clinkers :

Dans le dernier chapitre, nous avons montré comment s'ajustent les modèles de la littérature ainsi que ceux que nous avons introduits sur des diffractogrammes de poudres de composés de synthèse et des clinkers industriels. Il est maintenant possible d'indexer les diagrammes des formes T1, M1 et M3 à l'aide de mailles moyennes ou de surstructures. Cette meilleure compréhension des diagrammes va permettre d'améliorer l'**identification** du polymorphe présent dans un clinker, et d'apporter de nouveaux éléments pour un des enjeux actuels qui est le développement de la diffraction des rayons X « on line » dans les usines.

Relation structure et réactivité

La structure peut maintenant se comprendre comme l'assemblage soit de **chaînes de silicium et de calcium** soit de **plans de silicates ordonnés ou désordonnés**, qui vont pouvoir servir de guides pour discuter de la **cohésion** de la structure, et mieux comprendre les premiers stades du mécanisme d'**hydratation**.

2) domaine nucléaire :

Sur le plan nucléaire, il va aussi maintenant être possible de reprendre les expériences d'irradiation initiales, faites sur le ciment et d'interpréter enfin les différences observées en diffraction des rayons X avant et après irradiation. Elles n'avaient pas pu être traitées faute d'une connaissance suffisante des structures et ont motivé ce travail.

3) Physique des transitions de phase :

Polymorphisme et diagramme de phase

Le groupe d'espace trouvé pour le modèle de la structure M1 est cohérent avec les autres modèles existants, et va permettre une meilleure compréhension **du**

diagramme de phases. A basse température, le composé cristallise dans une surstructure triclinique compliquée (T1), puis lorsque la température augmente, la symétrie devient monoclinique (M1, M2, M3) puis rhomboédrique R. Nous avons montré comment les éléments de symétrie apparaissent progressivement dans la structure.

Dans cette évolution logique, on observe ce qui pourrait être une **bifurcation** dans le diagramme lors du passage du polymorphe M1 vers la forme R. En effet, la forme M2 est plus proche de la forme rhomboédrique que la forme M3 de Nishi, grande surstructure assez exotique.

Nous proposons donc de renommer M4 l'alite de Nishi avec la surstructure 6<M> , de considérer l'alite de Mumme comme la vraie phase M3 intermédiaire entre les alites M2 et R et d'utiliser le rapport a_{OH}/b_{OH} comme critère de distinction.

Cette étude du diagramme de phase serait intéressante à reprendre par une analyse en diffraction des rayons X du silicate tricalcique en fonction de la **température**.

Polymorphisme et vecteur de propagation

Nous avons montré les relations de surstructure qui existent entre les différents polymorphes.

Pour une des phases (6<M>), nous avons trouvé un **vecteur de propagation** indexant la quasi-totalité des satellites. Il serait souhaitable de faire de même avec les autres surstructures (3<M> et 9<T>).

Il est possible, sur la base de ces résultats, d'entreprendre une modélisation des intensités des raies de surstructure en terme de modulation.

- ANNEXES -

ANNEXE 1-A : MATRICES DE TRANSFORMATION.....249

A-1 Transformation entre bases : matrices P, tP, Q, tQ.....251
A-2 Notations conventionnelles.....252
A-3 Convention sur le déterminant.....253

ANNEXE 1-B.....255

POLYMORPHISME DU C3S ET PSEUDO-SYMÉTRIE : TRANSFORMATIONS ENTRE MAILLES

B-1 Symétrie rhomboédrique : transformation rhomboédrique-hexagonale-orthohexagonale.....256

B-2 Transformation entre les mailles observées (alite et C3S) et les mailles rhomboédriques.....259

B-2-1 Briques de base pseudo-orthogonales : bases et 259
B-2-2 Mailles monocliniques de Nishi et Mumme : alites M3 et <M> 260
B-2-3 Maille monoclinique pseudo-orthohexagonale de Taylor : alite M1 261
B-2-4 Maille triclinique de Golovastikov : alite T1..... 261

B-3 Transformation entre les mailles monocliniques équivalentes…265

B-3-1 Axe unique et axes obliques : « setting » et « choix »..... 265
B-3-2 Matrices de transformation entre choix 1, 2,3..... 267
B-3-3 Application aux mailles monocliniques de l'alite 267

ANNEXE 1-C.....278

TABLES DES MATRICES DE TRANSFORMATION

1 Matrices publiées 279
2 Mailles rhomboédriques OH, H, R.....280
3 Base orthogonale 281
4 Maille monoclinique M3 282
5 Maille monoclinique M'3 283
6 Maille monoclinique M1 284
7 Maille monoclinique M'1 285
8 Structure <M> 286
9 Maille triclinique T1 (Golovastikov 1975) 287

ANNEXE 2 289

ANNEXE 3 297
METHODES D'AJUSTEMENTS DES DIFFRACTOGRAMMES

1 Les différents modes d'utilisation de Fullprof..... 300
2 Paramètres de l'ajustement par Fullprof..... 301
2-1 Modélisation de la forme des raies 301
2-2 Les figures de mérite 301
3 Utilisation de corps rigides 303

ANNEXE 4 305
IDENTIFICATION DES RAIES DE SURSTRUCTURE DANS L'ALITE M'3

1 Interprétation des raies calculées par le modèle de Nishi en terme de surstructure 307

2 Ajustements « Full Pattern Matching » (m, n) <M> 317

ANNEXE 5 321
AUTRES COMPOSÉS DU CLINKER :
STRUCTURES ET DIFFRACTOGRAMMES

1 Modèles structuraux de la bélite, C_3A et C_4AF 323

1-1 La bélite, solution solide de C_2S (Ca_2SiO_4) 323
1-2 C_3A cubique et orthorhombique 324
1-2-1 C_3A cubique 325
1-2-2 C_3A orthorhombique 326
1-3 C_4AF 326

2 Diffractogrammes des structures 328

2-1 Structure du silicate bicalcique C_2S_β 328
2-2 Structures proposées pour C_3A 330
2-2-1 C_3A cubique 330
2-2-2 C_3A orthorhombique 332
2-3 Structures proposées pour C_4AF 334

3 Conclusion 336

4 Bibliographie 337

ANNEXE 1

ANNEXE 1-A : MATRICES DE TRANSFORMATION

A-1 Transformation entre bases : matrices P, ${}^tP$, Q, ${}^tQ$

Nous utilisons les notations et conventions des Tables Internationales de cristallographie (Vol. A, chap. 5).

Une transformation P et sa transformation inverse Q sont définies par la donnée d'une matrice P (3×3) transformant les vecteurs de base et d'une translation $\vec{p}$ de l'origine de la base. Soient

$$B_1 = \left(O_1, \vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1\right) \qquad B_1^* = \left(\vec{a}^*_1, \vec{b}^*_1, \vec{c}^*_1\right)$$

$$B_2 = \left(O_2, \vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2\right) \qquad B_2^* = \left(\vec{a}^*_2, \vec{b}^*_2, \vec{c}^*_2\right)$$

les bases du réseau direct et du réseau réciproque (B_1 et B_1^*) et leurs transformées (B_2 et B_2^*) par la transformation P. Celle-ci peut être représentée par une matrice 4×4 construite à partir de la matrice P et de la translation $\vec{p}$:

$$P = \begin{pmatrix} P & \vec{p} \\ \vec{0} & 1 \end{pmatrix} \qquad Q = \begin{pmatrix} Q & \vec{q} \\ \vec{0} & 1 \end{pmatrix} = P^{-1}$$

Un vecteur $\vec{r}_1 = \overrightarrow{O_1M_1}$ du réseau direct est transformé en $\vec{r}_2 = \overrightarrow{O_2M_2}$ où $\vec{p} = -P\vec{q} = \overrightarrow{O_1O_2}$ et $\vec{q} = -Q\vec{p}$ n'existent que s'il y a changement de l'origine de la base du réseau direct.

Des relations de dualité entre les bases B_1, B_2 et les bases duales B^*_1, B^*_2 et des relations de covariance (contravariance des vecteurs et des composantes dans les diverses bases), on déduit les relations générales suivantes :

$$\left(\vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2\right) = \left(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1\right) P \qquad \left(h_2\ k_2\ l_2\right) = \left(h_1\ k_1\ l_1\right) P$$

$$\begin{pmatrix} \vec{a}^*_2 \\ \vec{b}^*_2 \\ \vec{c}^*_2 \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} \vec{a}^*_1 \\ \vec{b}^*_1 \\ \vec{c}^*_1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + \vec{q}$$

où $\vec{r}_1 = \left(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1\right)\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$ et $\vec{r}_2 = \left(\vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2\right)\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$ sont les vecteurs du réseau direct et

$\vec{r}^*_1 = \left(h_1\ k_1\ l_1\right)\begin{pmatrix} \vec{a}^*_1 \\ \vec{b}^*_1 \\ \vec{c}^*_1 \end{pmatrix}$ et $\vec{r}^*_2 = \left(h_2\ k_2\ l_2\right)\begin{pmatrix} \vec{a}^*_2 \\ \vec{b}^*_2 \\ \vec{c}^*_2 \end{pmatrix}$ sont les vecteurs du réseau réciproque.

Comme on est habitué aux produits matriciels entre une matrice carrée et un vecteur colonne, on peut utiliser la forme plus familière :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 \\ \vec{c}_2 \end{pmatrix} = {}^tP \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \\ \vec{c}_1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} = {}^tP \begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}$$

On fait ainsi apparaître les quatre matrices P, ${}^tP$, Q, ${}^tQ$.
Comme elles se déduisent toutes l'une de l'autre, on parlera de « la » matrice de transformation P sans préciser a priori laquelle : le contexte suffira à décider.

A-2 Notations conventionnelles

On abrégera les notations en factorisant l'indice de la base sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}_1 \equiv \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \\ \vec{c}_1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_1 \equiv \begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \quad ,...$$

$$\left(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\right)_1 \equiv \left(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1\right) \qquad \left(h\ k\ l\right)_1 \equiv \left(h_1\ k_1\ l_1\right),...$$

et on notera les matrices de transformation sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_2 = {}^tP_{21}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_1 \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_2 = Q_{21}\begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_1$$

$$\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}_2 = Q_{21}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}_1 \qquad \begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}_2 = {}^tP_{21}\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}_1$$

$$\left(\vec{a},\vec{b},\vec{c}\right)_2 = \left(\vec{a},\vec{b},\vec{c}\right)_1 P_{21} \qquad \left(h\ k\ l\right)_2 = \left(h\ k\ l\right)_1 P_{21}$$

$$\left(\vec{a}^*,\vec{b}^*,\vec{c}^*\right)_2 = \left(\vec{a}^*,\vec{b}^*,\vec{c}^*\right)_1 {}^tQ_{21} \qquad \left(x\ y\ z\right)_2 = \left(x\ y\ z\right)_1 {}^tQ_{21}$$

Avec ces notations, il est facile de combiner les transformations successives : ainsi, si on note

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_3 = {}^tP_{31}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_1 ; \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_3 = {}^tP_{32}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_2 ; \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_2 = {}^tP_{21}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_1$$

$$\begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_3 = Q_{31}\begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_1 ; \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_3 = Q_{32}\begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_2 ; \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_2 = Q_{21}\begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}_1$$

les règles de produit s'écrivent de façon très simple :

$${}^tP_{31} = {}^tP_{32}{}^tP_{21} = {}^tP_{3a}{}^tP_{ab}\ldots{}^tP_{yz}{}^tP_{z1}$$

$$Q_{31} = Q_{32}Q_{21} = Q_{3a}Q_{ab}\ldots Q_{yz}Q_{z1}$$

Attention :

ces règles ne s'appliquent pas avec les matrices P et ${}^tQ$ et il faudrait écrire :

$P_{31} = {}^t({}^tP_{31}) = {}^t({}^tP_{32}{}^tP_{21}) = P_{21}P_{32}$ (voir l'exemple à la fin de l'annexe B)

A-3 Convention sur le déterminant

Pour simplifier la définition des matrices P et Q, nous ajouterons une convention supplémentaire qui n'existe pas dans les Tables Internationales : lorsque le déterminant de la transformation (det P ou det Q) est différent de 1, on conviendra de nommer P la matrice dont le déterminant sera supérieur à 1 :

$$\left|\det P\right| \geq 1 \geq \left|\det Q\right|$$

L'ambiguïté restera pour les transformations ne changeant pas le volume de la maille.

Dans la suite de cette annexe, nous donnons la liste de quelques matrices (P et Q comme dans les Tables Internationales) entre les mailles rhomboédrique R, hexagonale H, orthohexagonale OH, monocliniques M1, M'1, M3, M'3, et <M>, et triclinique T. Nous avons également ajouté les bases (pseudo)orthogonales $B_O = (\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})$ et $B = (\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$ permettant de simplifier les calculs analytiques.

ANNEXE 1-B

POLYMORPHISME DU C_3S ET PSEUDO-SYMETRIE : TRANSFORMATIONS ENTRE MAILLES

Le polymorphisme du C_3S montre plusieurs mailles déductibles les unes des autres par des relations matricielles simples. Elles peuvent toutes être construites à partir d'une « brique de base » rhomboédrique. Pour la phase haute température R, les autres mailles ne sont que des mailles multiples de la vraie maille primitive rhomboédrique R : les plus usuelles sont la maille hexagonale H et la maille orthohexagonale OH. Mais nous introduisons aussi plusieurs mailles monocliniques que nous noterons M1, M'1, M3, M'3 et <M>, et une maille triclinique T. Pour les autres phases de vraie symétrie monoclinique ou triclinique, il ne s'agit que d'une pseudo-symétrie rhomboédrique, mais les relations entre mailles (et donc les matrices entre ces transformations) restent valables et permettent de construire des surstructures de la maille rhomboédrique déformée. On peut donc associer à toute maille réelle, la maille rhomboédrique sous-jacente et déterminer sa déformation par rapport à la maille symétrique R.

Dans cette annexe, nous construirons d'abord toutes les mailles en vraie symétrie rhomboédrique. Nous rappelerons ainsi les matrices de passage entre les diverses mailles « classiques » : rhomboédrique, hexagonale, orthohexagonale. Puis, nous déterminerons les mailles monocliniques et tricliniques plus spécifiques à notre problème. Afin de faciliter tant la représentation graphique que les calculs analytiques, nous introduisons aussi une base orthogonale qui peut servir de base à une représentation des positions atomiques. Toutes les matrices et leurs inverses sont listées à l'annexe 1-C. Les matrices citées dans cette annexe 1-B sont des matrices ${}^tP$ et ${}^tQ$ reliant les vecteurs colonnes de vecteurs de base (matrices 3×3 dont les lignes sont les composantes des vecteurs de base dans une base orthonormée). Toutes les matrices P et leurs inverses Q sont listées à l'annexe C (conformément à l'usage des Tables Internationales). La donnée de ces transformations permettra ensuite de réécrire toutes les mailles de tous les composés réels sous des formes variées et, par là, de les comparer et d'en dégager

les paramètres physiques pertinents, dont la valeur des paramètres de maille observés expérimentalement ne constitue qu'une signature.

Rappelons ici qu'il ne s'agit que d'une pseudo-symétrie. Pour simplifier, nous parlerons de mailles hexagonales, orthohexagonales, monocliniques,... même lorsqu'il ne s'agira que de pseudo-symétrie d'une maille réelle triclinique : l'examen des paramètres permet de faire la distinction entre vraie et pseudo-symétrie.

B-1 Symétrie rhomboédrique : transformation rhomboédrique-hexagonale-orthohexagonale

Ces transformations sont décrites dans les Tables Internationales (chap. 5, table 5.1, figures 5-7 et 5-8).

A une maille rhomboédrique (a_R, α_R) de vecteurs de base $\left(\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R\right)$ peuvent être associées une maille triple hexagonale $\left(\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H\right)$ et une maille sextuple orthohexagonale $\left(\vec{a}_{OH}, \vec{b}_{OH}, \vec{c}_{OH}\right)$.

Pour une maille rhomboédrique donnée, il existe six mailles hexagonales possibles correspondant aux trois choix de maille « obverse » et aux trois choix de maille « reverse », décrits à l'annexe D, qui se distinguent par des translations distinctes. Nous reproduisons ici (Figure A1-1 et Figure A1-2) les figures 5-7 et 5-8 et une portion de la table 5-1 des Tables Internationales décrivant ces mailles et donnant les matrices de transformation. Nous choisirons une maille hexagonale obverse R1 standard, mais nous considérerons une maille orthohexagonale dérivée de la maille C2 des Tables Internationales, telle que son axe $\vec{b}_{OH}$ reste parallèle aux axes $\vec{b}$ des autres mailles monocliniques (Figure A1-4).

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{OH} = \begin{bmatrix}1 & -1 & 0\\ 1 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{H} = \begin{bmatrix}1 & -2 & 1\\ 1 & 0 & -1\\ 1 & 1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{R}$$

det = 2 det = 6

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{H} = \begin{bmatrix}1 & -1 & 0\\ 0 & 1 & -1\\ 1 & 1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{R} ; \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{R} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}2 & 1 & 1\\ -1 & 1 & 1\\ -1 & -2 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{H}$$

det = 3 det = 1/3

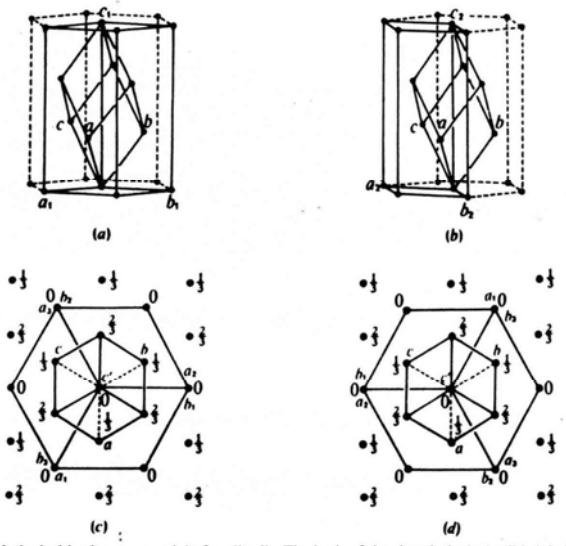


Fig. 5.7. Unit cells in the rhombohedral lattice; same origin for all cells. The basis of the rhombohedral cell is labelled a,b,c. Two settings of the triple hexagonal cell are possible with respect to a primitive rhombohedral cell: The *obverse setting* with the lattice points $0,0,0;\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3};\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}$ is used in *International Tables* since 1952. Its general reflection condition is $-h+k+l=3n$. The *reverse setting* with lattice points $0,0,0;\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3};\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{2}{3}$ was used in the 1935 edition. Its general reflection condition is $h-k+l=3n$. (*a*) Obverse setting of triple hexagonal cell a_1,b_1,c_1 in relation to the primitive rhombohedral cell a,b,c. (*b*) Reverse setting of triple hexagonal cell a_2,b_2,c_2 in relation to the primitive rhombohedral cell a,b,c. (*c*) Primitive rhombohedral cell (---- lower edges) a,b,c in relation to the three triple hexagonal cells in obverse setting $a_1,b_1,c';a_2,b_2,c';a_3,b_3,c'$. Projection along c'. (*d*) Primitive rhombohedral cell (---- lower edges) a,b,c in relation to the three triple hexagonal cells in reverse setting $a_1,b_1,c';a_2,b_2,c';a_3,b_3,c'$. Projection along c'.

Primitive rhombohedral cell *R* **⟶ triple hexagonal cell R_1, obverse setting** **(Fig. 5.7*c*)**	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{\bar{1}}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{\bar{2}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	**Rhombohedral space groups** (*cf.* Section 4.3.5)
Primitive rhombohedral cell *R* **⟶ triple hexagonal cell R_2, obverse setting** **(Fig. 5.7*c*)**	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{\bar{1}}{3} & \frac{2}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	**Rhombohedral space groups** (*cf.* Section 4.3.5)
Primitive rhombohedral cell *R* **⟶ triple hexagonal cell R_3, obverse setting** **(Fig. 5.7*c*)**	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{\bar{1}}{3} & \frac{\bar{1}}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	**Rhombohedral space groups** (*cf.* Section 4.3.5)
Primitive rhombohedral cell *R* ⟶ triple hexagonal cell R_1, reverse setting (Fig. 5.7*d*)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{\bar{1}}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	Rhombohedral space groups (*cf.* Section 4.3.5)
Primitive rhombohedral cell *R* ⟶ triple hexagonal cell R_2, reverse setting (Fig. 5.7*d*)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{\bar{1}}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	Rhombohedral space groups (*cf.* Section 4.3.5)
Primitive rhombohedral cell *R* ⟶ triple hexagonal cell R_3, reverse setting (Fig. 5.7*d*)	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	Rhombohedral space groups (*cf.* Section 4.3.5)

Figure A1-1 : Transformation rhomboédrique-hexagonale

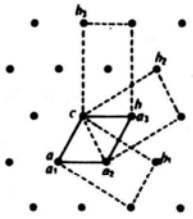


Fig. 5.8. Hexagonal lattice projected along $[00\bar{1}]$. Primitive hexagonal cell P with a,b,c, and the three C-centred (orthohexagonal) cells $a_1,b_1,c;a_2,b_2,c;a_3,b_3,c$. Origin for all cells the same.

Hexagonal cell *P* **⟶ orthohexagonal centred cell C_1** **(Fig. 5.8)**	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \frac{\bar{1}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	**Trigonal Hexagonal** (*cf.* Section 4.3.5)
Hexagonal cell *P* **⟶ orthohexagonal centred cell C_2** **(Fig. 5.8)**	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\bar{1}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	**Trigonal Hexagonal** (*cf.* Section 4.3.5)
Hexagonal cell *P* **⟶ orthohexagonal centred cell C_3** **(Fig. 5.8)**	$\begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{\bar{1}}{2} & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	**Trigonal Hexagonal** (*cf.* Section 4.3.5)

Figure A1-2 : Transformation hexagonale-orthohexagonale

Nous avons pris dans le texte $b_{OH} \equiv +a2$ et $a_{OH} \equiv -b2$ afin de conserver un axe $\vec{b}_{OH}$ parallèle aux axes des mailles monocliniques (Figure A1-4)

La Figure A1-3 représente les trois mailles projetées sur les plans Π_H et Π_V que nous appellerons provisoirement plan (horizontal) hexagonal et plan vertical.

Nous noterons V_O le volume de la maille rhomboédrique, brique de base du polymorphisme, et $Z_O(M) = V_M/V_O = \det P_{MR}$ la multiplicité d'une maille M quelconque (de volume V_M) par rapport à cette brique de base. Ainsi

$Z_O(H) = 3$

$Z_O(OH) = 6$

Les trois mailles R, H et OH sont équivalentes pour la description de la pseudo-symétrie rhomboédrique. Nous parlerons « des » mailles rhomboédriques pour les citer, sans préciser laquelle on utilisera.

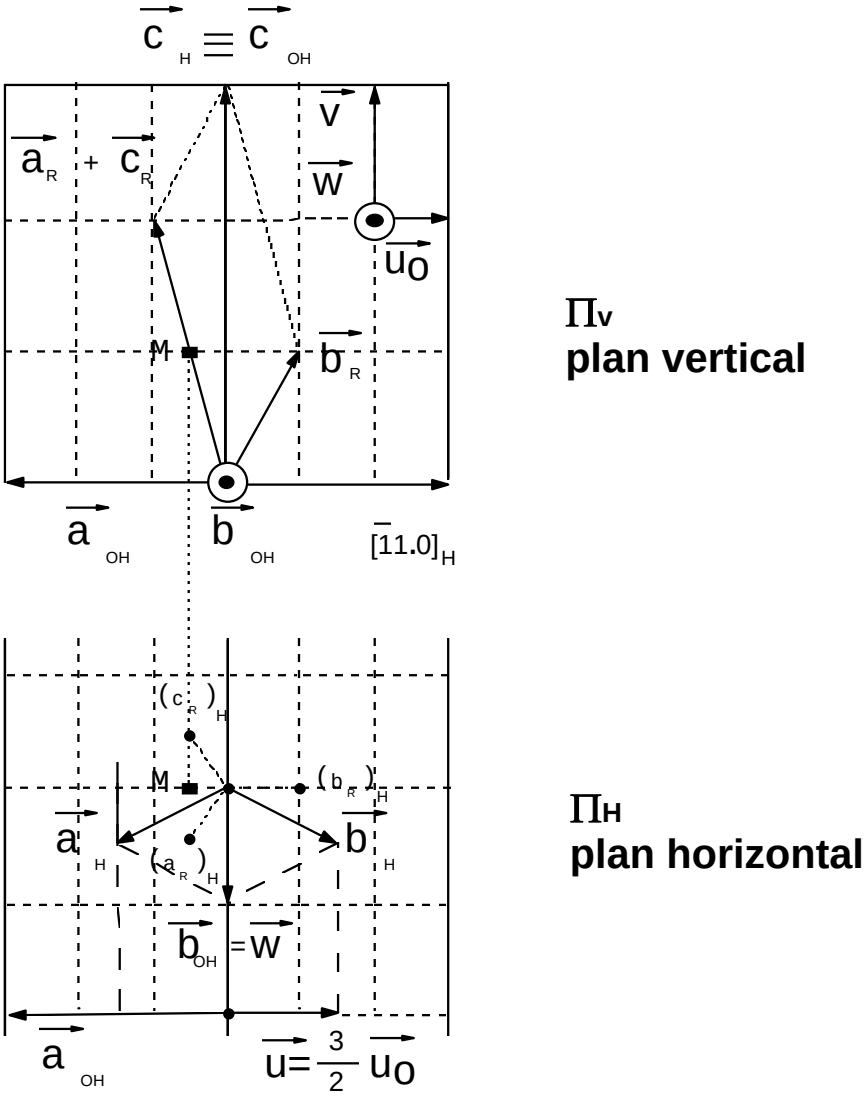


Figure A1-3

Mailles rhomboédrique $\left(\vec{a}_R,\vec{b}_R,\vec{c}_R\right)$ ***hexagonale*** $\left(\vec{a}_H,\vec{b}_H,\vec{c}_H\right)$ ***et orthohexagonale*** $\left(\vec{a}_{OH},\vec{b}_{OH},\vec{c}_{OH}\right)$**.**
$\left(\vec{a}_R\right)_H,\left(\vec{b}_R\right)_H,\left(\vec{c}_R\right)_H$ ***sont les projections des vecteurs*** $\vec{a}_R,\vec{b}_R,\vec{c}_R$ ***dans le plan hexagonal*** Π_H**.**

B-2 Transformation entre les mailles observées (alite et C_3S) et les mailles rhomboédriques.

Nous considérerons ici les mailles des alites M1 [Taylor 1964], M2 [Bigare, Guinier et al. 1967], M3 [Nishi, Takeuchi et al. 1985], <M> [Nishi, Takeuchi et al. 1985, Mumme 1995] et du C_3S [Golovastikov, Matveeva et al. 1975]. Après avoir introduit la maille orthogonale servant à générer toutes les mailles, nous donnerons les matrices (^tP et ^tQ) de passage entre cette base et les diverses mailles.

B-2-1 Briques de base pseudo-orthogonales : bases $(\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})$ et $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$

L'annexe 2 montre l'équivalence entre les mailles de Jeffery et de Nishi pour l'alite M3 et nous ne retiendrons ici que la représentation de Nishi (Figure I-15), qui montre que les mailles M3 et <M> peuvent être construites à partir d'un trièdre $\vec{a}_{OH}/3$, $\vec{b}_{OH}, \vec{c}_{OH}/3$. Ce trièdre est orthogonal pour une vraie symétrie rhomboédrique et monoclinique ou triclinique dans le cas général. Notons (Figure A1-3) :

$$\vec{u}_O = -\frac{\vec{a}_{OH}}{3} \qquad \vec{u} = -\frac{\vec{a}_{OH}}{2} = \frac{3}{2}\vec{u}_O \qquad \vec{v} = \frac{\vec{c}_{OH}}{3} \qquad \vec{w} = \vec{b}_{OH}$$

On peut alors exprimer simplement toutes les mailles en fonction de la base $\vec{u}_O, \vec{v}, \vec{w}$ (Nishi, Jeffery : annexe 2).

La base $\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}$ est plus intéressante si on veut s'intéresser au contenu des mailles car son volume est identique à celui de la maille rhomboédrique mais les expressions algébriques sont plus laborieuses.

C'est pourquoi nous utiliserons ici $\vec{u}_O$. Les relations avec $\vec{u}$ s'en déduisent aisément par simple multiplication par une matrice diagonale.

Les mailles H, OH, R s'écrivent :

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{OH} = \begin{bmatrix}-3 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 3 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{H} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix}-3 & 0 & 1\\ 3 & 0 & 1\\ 0 & 6 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix}$$

det = 9 det = 9/2

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_R = \frac{1}{2}\begin{bmatrix}-1 & 2 & 1\\ 2 & 2 & 0\\ -1 & 2 & -1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} = \begin{bmatrix}-1/3 & 1 & 1/2\\ 2/3 & 1 & 0\\ -1/3 & 1 & -1/2\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix}$$

det = 3/2 det = 1

B-2-2 Mailles monocliniques de Nishi et Mumme : alites M3 et <M>

La construction de Nishi (annexe 2, figure I-15 = figure 2 de son article) permet d'écrire les mailles M3 et <M> en fonction de $\vec{u}_O, \vec{v}, \vec{w}$. Mais ses notations (qui respectent $a_{<M>}>c_{<M>}$) sont inversées par **rapport aux notations conventionnelles des bases monocliniques des Tables Internationales que nous retenons partout comme une référence**. C'est pourquoi nous changerons les notations pour faire apparaître tous les vecteurs des axes uniques $\vec{b}_{Mi}$ des diverses mailles monocliniques de même sens que $\vec{b}_{OH}$. **Nous sommes donc amenés à permuter les valeurs de $a_{<M>}$ et $c_{<M>}$ de Nishi et Mumme**, en conservant celles des a_{M3} et c_{M3}. En combinant les matrices, on obtient pour la maille M3 :

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M3} = \begin{bmatrix}-7 & -2 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ -2 & 2 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} = \begin{bmatrix}-1/9 & 0 & -1/9\\ -1/9 & 0 & 7/18\\ 0 & 1 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M3}$$

det = 18 det = 1/18

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M3} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}7 & 0 & -2\\ 0 & 3 & 0\\ 2 & 0 & 2\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{OH} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}7 & -7 & -2\\ 3 & 3 & 0\\ 2 & -2 & 2\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{H} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}5 & -16 & 5\\ 3 & 0 & -3\\ 4 & -2 & 4\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{R}$$

det = 2 det = 4 det = 12

et pour la maille <M> de Nishi et Mumme :

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{<M>} = \begin{bmatrix}-1 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 3 & 0 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} = \begin{bmatrix}0 & 0 & 1/3\\ 1 & 0 & 1/3\\ 0 & 1 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{<M>}$$

det = 3 det = 1/3

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{<M>} = \begin{bmatrix}1/3 & 0 & 1/3\\ 0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{OH} = \begin{bmatrix}1/3 & -1/3 & 1/3\\ 1 & 1 & 0\\ -1 & 1 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{H} = \begin{bmatrix}2/3 & -1/3 & 2/3\\ 1 & 0 & -1\\ -1 & 2 & -1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{R}$$

det = 1/3 det = 2/3 det = 2

Ainsi la multiplicité $Z_O = \det P_{MR}$ est donnée par

$Z_O(M3) = 12$

$Z_O(<M>) = 2$

B-2-3 Maille monoclinique pseudo-orthohexagonale de Taylor : alite M1

La maille M1 [Taylor 1964] n'est autre que la maille (pseudo) orthohexagonale, dont le choix des axes est compatible avec la convention monoclinique des Tables Internationales. Cependant, pour travailler avec les mailles équivalentes définies plus loin, il est préférable de renverser les axes a et c. Ainsi :

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M1} = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{OH}$$

det = 1

Ainsi $Z_O(M1) = Z_O(OH) = 6$

Toutes ces mailles sont représentées à la Figure A1-4 (Figure I-17). Le plan vertical $\Pi_V = (\vec{a}_{OH}, \vec{c}_{OH})$ de la Figure A1-3 est normal à tous les axes monocliniques $\vec{b}_{Mi}$ des mailles M3, <M> et M1. C'est pourquoi nous l'appelerons désormais le plan monoclinique Π_M.

B-2-4 Maille triclinique de Golovastikov : alite T1

La représentation de la maille triclinique est plus difficile : on porte sur la Figure A1-4 les projections $(\vec{a}_T)_H$, $(\vec{c}_T)_H$ et $(\vec{a}_T)_M$, $(\vec{c}_T)_M$ des vecteurs $\vec{a}_T$ et $\vec{c}_T$ sur les plans Π_H et Π_M. $\vec{b}_T$ est dans le plan hexagonal Π_H. Les trois mailles T1, T2, T3 étant très voisines, nous ne les distinguerons pas et nous parlerons ici de « la » maille triclinique T la plus générale.

La matrice de cette transformation a été donnée par Sinclair et Groves (1984) : ils ont indexé les mêmes données de diffraction de RX sur poudres à la fois sur la maille triclinique et sur une maille moyenne hexagonale. Ils déterminent ainsi la matrice ${}^{t}P_{TH}$ de déterminant 2 transformant les indices des raies $(h\ k\ l)_H$ en $(h\ k\ l)_T$ (indexées au même endroit sur le diffractogramme). En combinant les diverses matrices précédentes on peut écrire les relations entre les diverses bases et la maille triclinique.

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_T = \begin{bmatrix}-1 & 1 & -1\\ -3 & 0 & 1\\ 2 & 1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix}\vec{u}_o\\ \vec{v}\\ \vec{w}\end{pmatrix} = \frac{1}{9}\begin{bmatrix}-1 & -2 & 1\\ 5 & 1 & 4\\ -3 & 3 & 3\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_T$$

$\det = 9$ $\qquad\qquad$ $\det = 1/9$

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_T = \begin{bmatrix}1/3 & -1 & 1/3\\ 1 & 1 & 0\\ -2/3 & 1 & 1/3\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{OH} = \begin{bmatrix}-2/3 & -4/3 & 1/3\\ 2 & 0 & 0\\ 1/3 & 5/3 & 1/3\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_H \begin{bmatrix}-1/3 & -1/3 & 5/3\\ 2 & -2 & 0\\ 2/3 & 5/3 & -4/3\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_R$$

$\det = 1$ $\qquad$ $\det = 2$ $\qquad$ $\det = 6$

(matrice de Sinclair et Groves corrigée)

La multiplicité $Z_O = \det P_{TR}$ est donnée par

$$Z_O(T) = 6.$$

La Figure A1-4 est construite en remarquant que $\vec{a}_R + \vec{b}_R + \vec{c}_R = \vec{c}_H = 3\vec{v}$ et $\vec{a}_R - \vec{c}_R = \vec{w}$. On projette alors les vecteurs tricliniques

$$\vec{a}_T = -\vec{u}_O + \vec{v} - \vec{w} = \vec{a}_{<M>} - \vec{w} = -2(\vec{c}_R)_H + \vec{v}$$

$$\vec{b}_T = -3\vec{u}_O + \vec{w} = 2\vec{a}_H = \vec{a}_{OH} + \vec{b}_{OH}$$

$$\vec{c}_T = 2\vec{u}_O + \vec{v} + \vec{w}$$

sur les plans Π_H et Π_M :

$$(\vec{a}_T)_H = -2(\vec{c}_R)_H \qquad (\vec{a}_T)_M = \vec{a}_{<M>}$$

$$(\vec{b}_T)_H = \vec{b}_T = \vec{a}_{OH} + \vec{b}_{OH} \qquad (\vec{b}_T)_M = -3\vec{u}_O = \vec{a}_{OH} = -\vec{c}_{<M>}$$

$$(\vec{c}_T)_H = 2\vec{u}_O + \vec{w} \qquad (\vec{c}_T)_M = 2\vec{u}_O + \vec{v} = \vec{a}_{<M>} + \vec{c}_{<M>}$$

On obtient alors une relation simple des projections avec les vecteurs de la maille <M>, que nous avons utilisée au chapitre II.

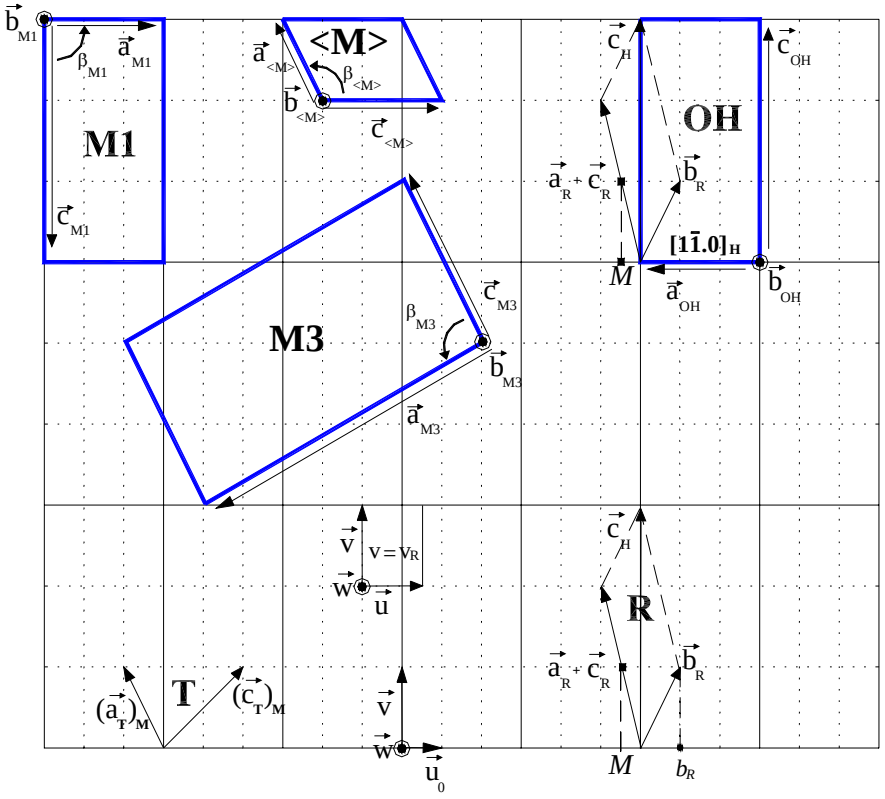
Remarque :

Sinclair et Groves ont en fait fourni une matrice de transformation entre la maille triclinique et une maille orthohexagonale reverse R1, convention abandonnée depuis 1952, sans signaler qu'ils avaient utilisé cette convention. On retrouve une orientation correcte des vecteurs de base en multipliant leur matrice par la matrice échangeant la maille reverse R1 avec la maille obverse R1 que nous utilisons partout :

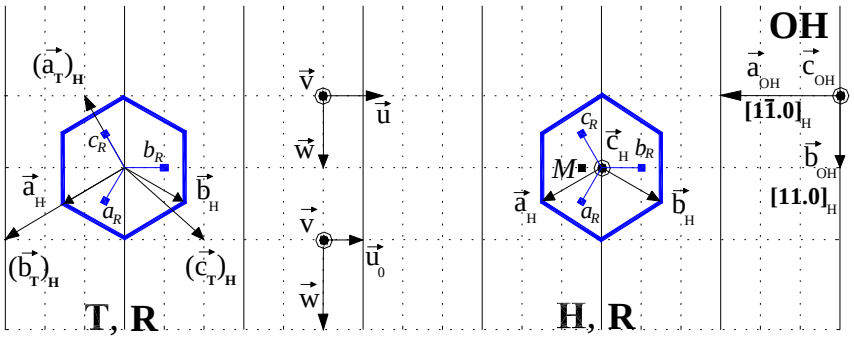
$$\begin{bmatrix} 2/3 & 4/3 & 1/3 \\ -2 & 0 & 0 \\ -1/3 & -5/3 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2/3 & -4/3 & 1/3 \\ 2 & 0 & 0 \\ 1/3 & 5/3 & 1/3 \end{bmatrix}$$

matrice de Sinclair et Groves — matrice Reverse R1 ↔ Obverse R1 — matrice dite de « Sinclair et Groves corrigée »

L'utilisation de leur matrice dans la convention reverse conduit à des vecteurs tournés de 180° autour de l'axe $\vec{c}_H$ ce qui obscurcit complètement les relations simples entre les mailles T et <M> et place les atomes sur des positions fausses (figure II-5).



Plan monoclinique



Plan hexagonal

Figure A1-4 : Relations entre les diverses mailles de la littérature :
OH = orthohexagonale, H = hexagonale, R = rhomboédrique
M1, M3, <M> : monocliniques (Taylor, Nishi, Mumme),
T = triclinique (Golovastikov, Sinclair et Groves)

B-3 Transformation entre les mailles monocliniques équivalentes.

B-3-1 Axe unique et axes obliques : « setting » et « choix »

La symétrie monoclinique est caractérisée par la présence d'un axe binaire, dit axe unique, normal à un plan, dit plan monoclinique. Les deux autres axes, dits axes obliques, sont dans le plan monoclinique. La symétrie la plus basse est donnée par les groupes P2 ou Pm qui ne comportent que deux opérations : l'identité et l'axe binaire 2 ou le miroir m.

Le choix des noms donnés aux axes $\left(\vec{a},\vec{b},\vec{c}\right)$ et l'angle monoclinique (α ou β ou γ) sont purement conventionnels et on peut définir trois conventions équivalentes, dites « settings » (Figure A1-5). L'axe unique $\vec{a}$ n'est pratiquement jamais utilisé. Les Tables Internationales de 1935 ne considéraient que l'axe unique $\vec{b}$. Les éditions suivantes ont considéré les axes uniques $\vec{b}$ et $\vec{c}$, mais l'usage est resté de privilégier l'axe unique $\vec{b}$. Nous nous y conformons ici.

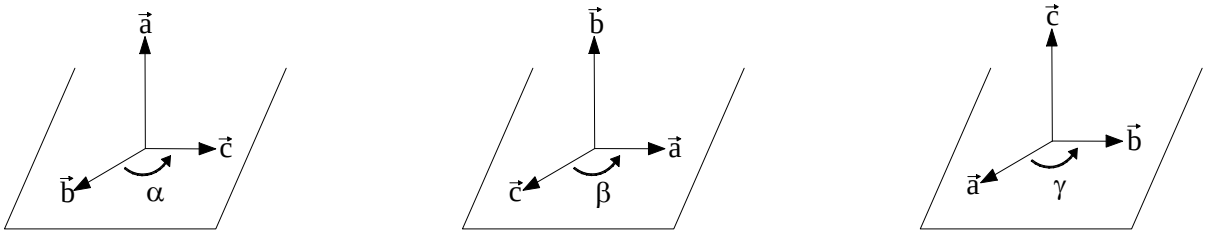


Figure A1-5 : Les trois « setting » monocliniques

Pour un axe unique donné, on peut définir trois mailles monocliniques équivalentes liées à trois choix possibles des deux axes obliques, appelés choix 1, choix 2, choix 3 dans les Tables Internationales (Figure A1-6).

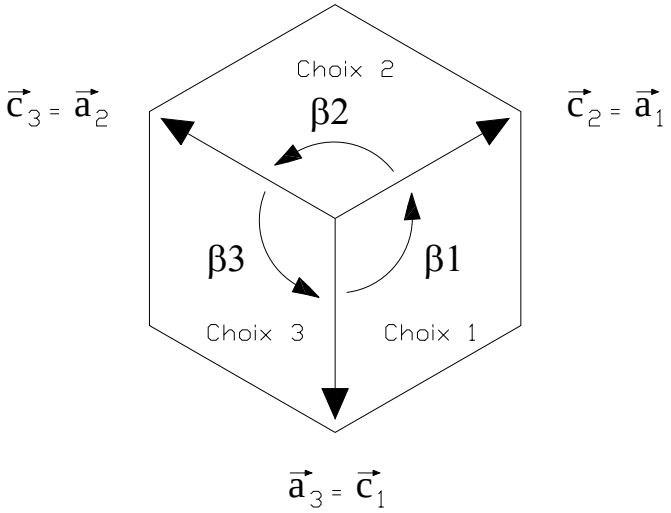


Figure A1-6 : Les trois choix $(\vec{a}_1,\vec{c}_1)$, $(\vec{a}_2,\vec{c}_2)$, $(\vec{a}_3,\vec{c}_3)$ ***associés à un axe unique*** $\vec{b}$

Nous reproduisons à la Figure A1-7 la figure 5-3 et une portion de la table 5-1 des Tables Internationales détaillant ces mailles et donnant les matrices de transformation.

Transformation		P	$Q = P^{-1}$	Crystal system
Cell choice 1 → cell choice 2: $P \to P$, $C \to A$ Cell choice 2 → cell choice 3: $P \to P$, $A \to I$ Cell choice 3 → cell choice 1: $P \to P$, $I \to C$ (Fig. 5.3*a*)	Unique axis **b** invariant	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	Monoclinic (*cf.* Section 2.16)
Cell choice 1 → cell choice 2: $P \to P$, $A \to B$ Cell choice 2 → cell choice 3: $P \to P$, $B \to I$ Cell choice 3 → cell choice 1: $P \to P$, $I \to A$ (Fig. 5.3*b*)	Unique axis **c** invariant	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	Monoclinic (*cf.* Section 2.16)
Cell choice 1 → cell choice 2: $P \to P$, $B \to C$ Cell choice 2 → cell choice 3: $P \to P$, $C \to I$ Cell choice 3 → cell choice 1: $P \to P$, $I \to B$ (Fig. 5.3*c*)	Unique axis **a** invariant	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	Monoclinic (*cf.* Section 2.16)

Table 5.1. ***Selected 3 × 3 transformation matrices P and*** $Q = P^{-1}$

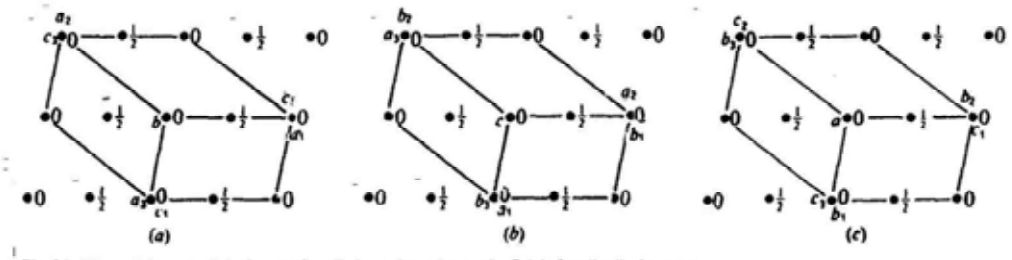


Fig. 5.3. Monoclinic centred lattice, projected along the unique axis. Origin for all cells the same.

(*a*) Unique axis *b*:
Cell choice 1: *C*-centred cell a_1,b,c_1.
Cell choice 2: *A*-centred cell a_2,b,c_2.
Cell choice 3: *I*-centred cell a_3,b,c_3.

(*b*) Unique axis *c*:
Cell choice 1: *A*-centred cell a_1,b_1,c.
Cell choice 2: *B*-centred cell a_2,b_2,c.
Cell choice 3: *I*-centred cell a_3,b_3,c.

(*c*) Unique axis *a*:
Cell choice 1: *B*-centred cell a,b_1,c_1.
Cell choice 2: *C*-centred cell a,b_2,c_2.
Cell choice 3: *I*-centred cell a,b_3,c_3.

Figure A1-7 : Transformation entre mailles monocliniques équivalentes

Les tables des groupes Pc et Cm, que nous avons utilisées dans le cas de l'alite, sont également reproduites à la fin de cette annexe. Elles tabulent les troix choix pour l'axe unique $\vec{b}$ et l'axe unique $\vec{c}$.

B-3-2 Matrices de transformation entre choix 1, 2,3

Nous nous limitons ici à l'axe unique $\vec{b}$.

Notons $\left(\vec{a}_1,\vec{b},\vec{c}_1\right)$, $\left(\vec{a}_2,\vec{b},\vec{c}_2\right)$, $\left(\vec{a}_3,\vec{b},\vec{c}_3\right)$ les trois bases associées aux choix 1, 2 et 3. Les matrices de passage sont données par

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{i+1} = \begin{bmatrix}-1 & 0 & -1\\ 0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_i = {}^tP\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_i, \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{i-1} = \begin{bmatrix}0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_i = {}^tQ\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_i$$

$$\det = 1 \qquad\qquad \det = 1$$

où la matrice P (qui ne dépend pas du couple i, i+1) réalise la permutation circulaire des trois bases (l'indice i est défini modulo 3), avec :

$P^3 = Q^3 = I_3$, $P^2 = P^{-1} = Q$, $Q^2 = Q^{-1} = P$

Ainsi

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{i+k} = {}^tP^k\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_i \qquad \text{et} \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_i = {}^tQ^k\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{i+k} = {}^tP^{2k}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{i+k}$$

B-3-3 Application aux mailles monocliniques de l'alite

On peut appliquer cette transformation aux mailles monocliniques des alites M1, M3 et <M> et définir de nouvelles mailles monocliniques notées $M1^k$, $M3^k$, $<M>^k$, où k = 1, 2, 3 représente le choix (Tableau A1-1 et Figure A1-8) : les mailles M'1 ≡ $M1^2$ et M'3 ≡ $M3^3$ sont utilisées au chapitre II. On constate que les vecteurs de base de la maille $<M>^2$ ne sont autres que les projections $(a_T)_M$ et $(c_T)_M$ des vecteurs de base de la maille triclinique T1 sur le plan monoclinique (Figure A1-4, § B-2-4).

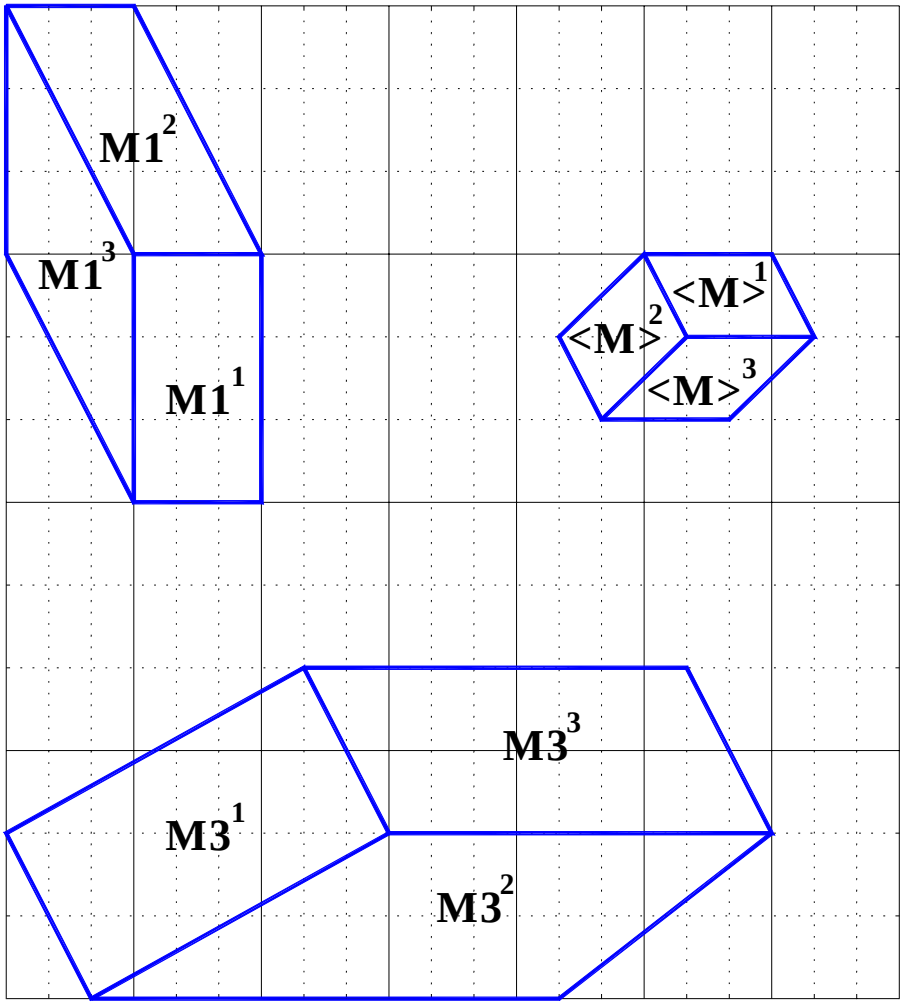


Figure A1-8 : Mailles monocliniques équivalentes pour les alites M1, M3 et <M>

choix des axes obliques	alite M1	alite M3	alite <M>
1	M1 ≡ $M1^1$	M3 ≡ $M3^1$	<M> ≡ $<M>^1$
2	M'1 ≡ $M1^2$	$M3^2$	$<M>^2$
3	$M1^3$	M'3 ≡ $M3^3$	$<M>^3$

Tableau A1-1 : les 9 bases monocliniques possibles

Il suffit d'appliquer les règles de produit des matrices ${}^tP$ ou Q (${}^tP_{31} = {}^tP_{32}{}^tP_{21}$; $Q_{31}=Q_{32}Q_{21}$) pour montrer que la matrice de transformation entre une maille Mn^k et une maille Mm^l peut se mettre sous la forme :

$P_{Mn^kMm^l} = Q^{l-1}\, P_{nm}\, P^{k-1}$, ou

$Q_{Mm^lMn^k} = Q^{l-1}\, Q_{mn}\, P^{k-1}$, ou

${}^tP_{Mn^kMm^l} = {}^tP^{k-1}\, {}^tP_{nm}\, {}^tQ^{l-1}$

où P_{nm} est la matrice échangeant les mailles Mn et Mm.

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{Mn} = {}^tP_{nm}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{Mm}$$

Par exemple, la matrice de passage de M'1 ≡ $M1^2$ à M'3 ≡ $M3^3$ peut être calculée de plusieurs façons :

$${}^tP_{M'3M'1} = {}^tP_{M3^3M1^2} = {}^tP^2\, {}^tP_{31}\, {}^tQ \equiv {}^tQ\, {}^tP_{M3M1}\, {}^tQ = {}^tQ\, {}^tP_{M3OH}\, {}^tP_{OHM1}\, {}^tQ$$

c'est-à-dire

$${}^tP_{M'3M'1} = \begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}7/3&0&-2/3\\0&1&0\\2/3&0&2/3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&-1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}2/3&0&0\\0&1&0\\0&0&3\end{bmatrix}$$

Avec les matrices Q on obtient

$$Q_{M'3M'1} = Q_{M3^3M1^2} = Q^2 Q_{31} P \equiv P Q_{M3M1} P = P Q_{M3OH} Q_{OHM1} P$$

c'est-à dire

$$Q_{M'3M'1} = \begin{bmatrix}-1&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1/3&0&-1/3\\0&1&0\\1/3&0&7/6\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}3/2&0&0\\0&1&0\\0&0&1/3\end{bmatrix}$$

$= P^{-1}_{M'3M'1} = {}^tP^{-1}_{M'3M'1}$ car $P_{M'3M'1}$ est diagonale.

Les règles de produit avec les matrices P (ou ${}^tQ$) sont moins commodes, et donc à éviter :

$$P_{M'3M'1} = P_{M3^3M1^2} = QP_{31}P^2 = QP_{M3M1}Q = QP_{OHM1}P_{M3OH}Q = QQ_{M1OH}Q_{OHM3}Q$$

c'est-à dire

$$P_{M'3M'1} = \begin{bmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}7/3&0&2/3\\0&1&0\\-2/3&0&2/3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&-1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}2/3&0&0\\0&1&0\\0&0&3\end{bmatrix}$$

Ainsi on retrouve l'expression

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M'3} = {}^{t}P_{M'3M'1}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M'1} = \begin{bmatrix}2/3 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 3\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M'1}$$

qui peut être vérifiée directement sur la Figure A1-8 ou les figures II-3 et II-4 du chapitre II.

L'annexe 1-C liste les matrices P et Q utiles.

Tables Internationales des groupes :

- P $\bar{1}$ (n° 2)

- P c (n° 7)

- Cm (n° 8)

- R 3 2 (n° 155)

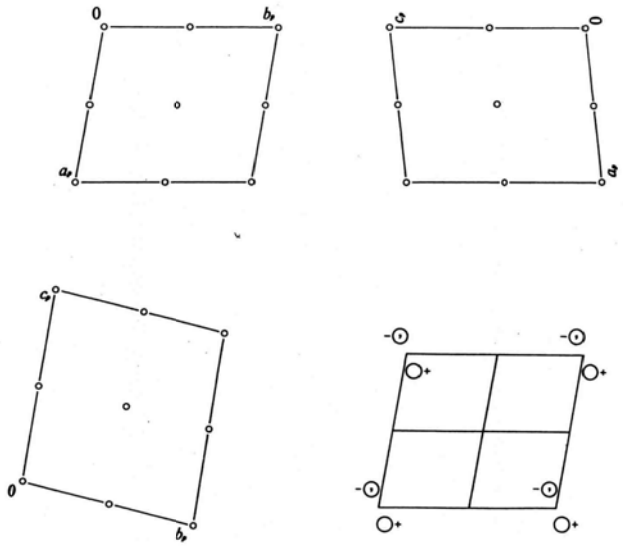
- R 3 m (n° 160)

- P 6_3/m 2/m 2/c (n° 194)

$P\bar{1}$ C_i^1 $\bar{1}$ Triclinic

No. 2 $P\bar{1}$

Patterson symmetry $P\bar{1}$



Drawings for type II cell. Proper cell reduction (Section 9.3) gives either a type I (α, β, γ acute) or a type II (α, β, γ non-acute) cell.

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0\leq x\leq \frac{1}{2}$; $0\leq y\leq 1$; $0\leq z\leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $\bar{1}$ 0,0,0

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
2 i 1	(1) x,y,z (2) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	General: no conditions
		Special: no extra conditions
1 h $\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
1 g $\bar{1}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
1 f $\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	
1 e $\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	
1 d $\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$	
1 c $\bar{1}$	$0,\frac{1}{2},0$	
1 b $\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2}$	
1 a $\bar{1}$	$0,0,0$	

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2$
$a'=a_p$ $b'=b_p$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,2$
$a'=b_p$ $b'=c_p$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p\,2$
$a'=c_p$ $b'=a_p$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,1$ 1

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2]$P\bar{1}$ ($a'=2a$ or $b'=2b$ or $c'=2c$ or $b'=b+c, c'=-b+c$ or $a'=a-c, c'=a+c$ or $a'=a+b, b'=-a+b$ or $a'=b+c, b'=a+c, c'=a+b$)

Minimal non-isomorphic supergroups

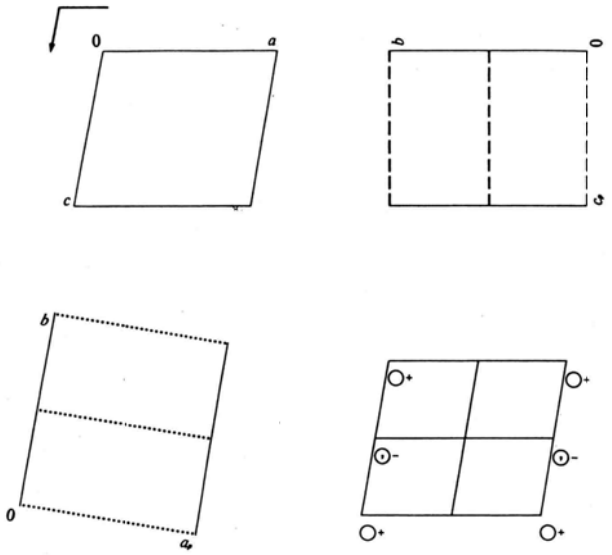
I [2]$P\,2/m$; [2]$P\,2_1/m$; [2]$C\,2/m$; [2]$P\,2/c$; [2]$P\,2_1/c$; [2]$C\,2/c$; [3]$P\bar{3}$; [3]$R\bar{3}$

II none

Pc C_s^2 m Monoclinic

No. 7 $P\,1\,c\,1$ Patterson symmetry $P\,1\,2/m\,1$

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1



Origin on glide plane c

Asymmetric unit $0\le x\le 1;\ 0\le y\le \frac{1}{4};\ 0\le z\le 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) c $x,0,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
2 a 1	(1) x,y,z (2) $x,\bar{y},z+\frac{1}{2}$	General: $h0l$: $l=2n$ $00l$: $l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,1\,1\,m$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}_p$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at 0,0,z

Along [100] $p\,1\,g\,1$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}_p$
Origin at x,0,0

Along [010] $p\,1$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}$
Origin at 0,y,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,1\quad 1$

IIa none

IIb [2]$C\,1\,c\,1$ $(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b})(Cc)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2]$P\,1\,c\,1$ $(\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b})(Pc)$; [2]$P\,1\,c\,1$ $(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})(Pc)$

Minimal non-isomorphic supergroups

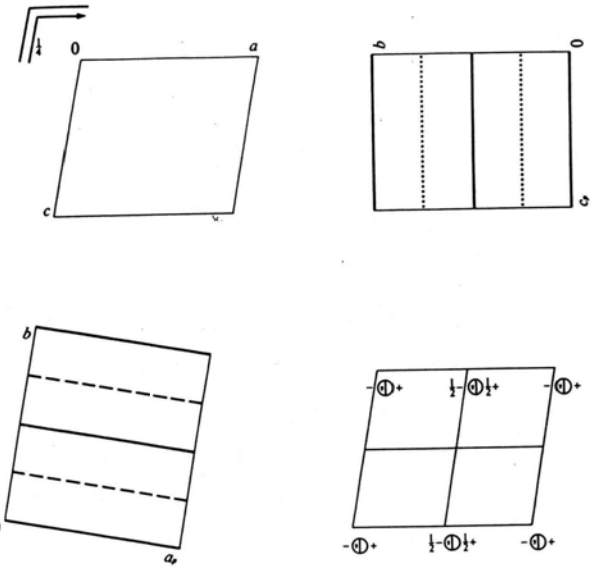
I [2]$P\,2/c$; [2]$P\,2_1/c$; [2]$P\,m\,c\,2_1$; [2]$P\,c\,c\,2$; [2]$P\,m\,a\,2$; [2]$P\,c\,a\,2_1$; [2]$P\,n\,c\,2$; [2]$P\,m\,n\,2_1$; [2]$P\,b\,a\,2$; [2]$P\,n\,a\,2_1$; [2]$P\,n\,n\,2$; [2]$A\,b\,m\,2$; [2]$A\,b\,a\,2$

II [2]$C\,1\,c\,1(Cc)$; [2]$A\,1\,m\,1(Cm)$; [2]$I\,1\,c\,1(Cc)$; [2]$P\,1\,m\,1$ $(2\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c})(Pm)$

Cm C_s^3 m Monoclinic

No. 8 $C\,1\,m\,1$ Patterson symmetry $C\,1\,2/m\,1$

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1



Origin on mirror plane m

Asymmetric unit $0\le x\le 1;\ 0\le y\le \tfrac{1}{4};\ 0\le z\le 1$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

(1) 1 (2) m $x,0,z$

For $(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)+$ set

(1) $t(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)$ (2) a $x,\tfrac{1}{4},z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates (0,0,0)+	Coordinates $(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)+$	Reflection conditions
4 b 1	(1) x,y,z	(2) $x,\bar{y},z$	General: hkl: $h+k=2n$; $h0l$: $h=2n$; $0kl$: $k=2n$; $hk0$: $h+k=2n$; $0k0$: $k=2n$; $h00$: $h=2n$
			Special: no extra conditions
2 a m	$x,0,z$		

Symmetry of special projections

Along [001] $c\,1\,1\,m$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}_p$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at 0,0,z

Along [100] $p\,1\,m\,1$
$\boldsymbol{a}'=\tfrac{1}{2}\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}_p$
Origin at x,0,0

Along [010] $p\,1$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\tfrac{1}{2}\boldsymbol{a}$
Origin at 0,y,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$C\,1\,(P\,1)$ 1+

IIa [2]$P\,1\,m\,1\,(Pm)$ 1; 2
[2]$P\,1\,a\,1\,(Pc)$ 1; $2+(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)$

IIb [2]$C\,1\,c\,1\,(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$; [2]$I\,1\,c\,1\,(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})(Cc)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$C\,1\,m\,1\,(\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b})(Cm)$; [2]$C\,1\,m\,1\,(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$ or $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{c},\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})(Cm)$

Minimal non-isomorphic supergroups

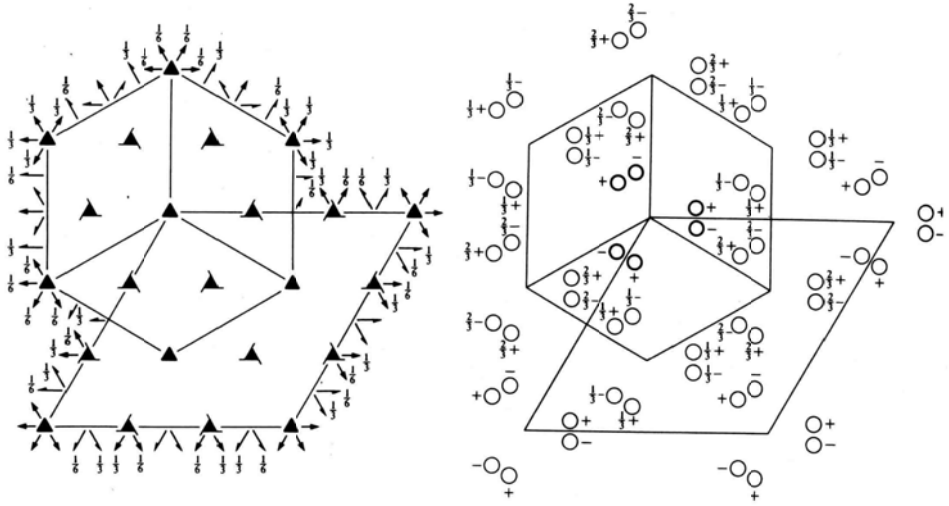
I [2]$C\,2/m$; [2]$C\,m\,m\,2$; [2]$C\,m\,c\,2_1$; [2]$A\,m\,m\,2$; [2]$A\,b\,m\,2$; [2]$F\,m\,m\,2$; [2]$I\,m\,m\,2$; [2]$I\,m\,a\,2$; [3]$P\,3\,m\,1$; [3]$P\,3\,1\,m$; [3]$R\,3\,m$

II [2]$P\,1\,m\,1\,(2\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a},2\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b})(Pm)$

No. 155 $R\,3\,2$

Patterson symmetry $R\bar{3}m$

HEXAGONAL AXES



Origin at 32

Asymmetric unit $0\le x\le\frac{1}{3};\ 0\le y\le\frac{1}{3};\ 0\le z\le\frac{1}{2};\ x\le(1+y)/2;\ y\le\min(1-x,(1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{3},0,0$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0$ $0,\frac{1}{3},0$
$0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{3},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

(1) 1 (2) 3^+ 0,0,z (3) 3^- 0,0,z
(4) 2 x,x,0 (5) 2 x,0,0 (6) 2 0,y,0

For $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$+ set

(1) $t(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ (2) $3^+(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ (3) $3^-(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},0,z$
(4) $2(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0)$ $x,x-\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ (5) $2(\frac{1}{3},0,0)$ $x,\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ (6) 2 $\frac{1}{3},y,\frac{1}{3}$

For $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$+ set

(1) $t(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$ (2) $3^+(0,0,\frac{2}{3})$ $0,\frac{1}{3},z$ (3) $3^-(0,0,\frac{2}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$
(4) $2(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0)$ $x,x+\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ (5) 2 $x,\frac{1}{3},\frac{2}{3}$ (6) $2(0,\frac{1}{3},0)$ $\frac{1}{3},y,\frac{2}{3}$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (2); (4)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates (0,0,0)+	(⅔,⅓,⅓)+	(⅓,⅔,⅔)+
18 f 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{y},x-y,z$	(3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$
	(4) $y,x,\bar{z}$	(5) $x-y,\bar{y},\bar{z}$	(6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}$
9 e .2	$x,0,\frac{1}{2}$	$0,x,\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$
9 d .2	$x,0,0$	$0,x,0$	$\bar{x},\bar{x},0$
6 c 3.	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}$	
3 b 32	$0,0,\frac{1}{2}$		
3 a 32	$0,0,0$		

Reflection conditions

General:

$hkil$: $-h+k+l=3n$
$hki0$: $-h+k=3n$
$hh\bar{2}hl$: $l=3n$
$h\bar{h}0l$: $h+l=3n$
$000l$: $l=3n$
$h\bar{h}00$: $h=3n$

Special: no extra conditions

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,3m\,1$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{3}(2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$ $\boldsymbol{b}'=\frac{1}{3}(-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$
Origin at 0,0,z

Along [100] $p\,2$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{3}(\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b})$ $\boldsymbol{b}'=\frac{1}{3}(-\boldsymbol{a}-2\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$
Origin at x,0,0

Along [210] $p\,1\,1m$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{3}\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\frac{1}{3}\boldsymbol{c}$
Origin at $x,\frac{1}{3}x$,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I
[2]$R\,3\,1\,(R\,3)$ (1; 2; 3)+
[3]$R\,1\,2\,(C\,2)$ (1; 4)+
[3]$R\,1\,2\,(C\,2)$ (1; 5)+
[3]$R\,1\,2\,(C\,2)$ (1; 6)+

IIa
[3]$P\,3\,2\,1$ 1; 2; 3; 4; 5; 6
[3]$P\,3\,2\,1$ 1; 2; 3; (4; 5; 6)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
[3]$P\,3\,2\,1$ 1; 2; 3; (4; 5; 6)+$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$
[3]$P\,3_1\,2\,1$ 1; 4; (2; 6)+$(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (3; 5)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
[3]$P\,3_1\,2\,1$ 1; 5; (2; 4)+$(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (3; 6)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
[3]$P\,3_1\,2\,1$ 1; 6; (2; 5)+$(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (3; 4)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
[3]$P\,3_2\,2\,1$ 1; 4; (2; 6)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$; (3; 5)+$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$
[3]$P\,3_2\,2\,1$ 1; 5; (2; 4)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$; (3; 6)+$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$
[3]$P\,3_2\,2\,1$ 1; 6; (2; 5)+$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$; (3; 4)+$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2]$R\,3\,2\,(\boldsymbol{a}'=-\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}'=-\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$; [4]$R\,3\,2\,(\boldsymbol{a}'=-2\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}'=-2\boldsymbol{b})$

Minimal non-isomorphic supergroups

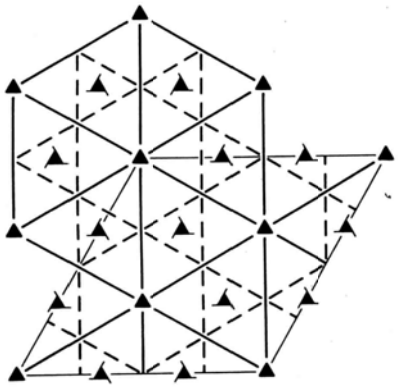
I [2]$R\bar{3}m$; [2]$R\bar{3}c$; [4]$P\,4\,3\,2$; [4]$P\,4_2\,3\,2$; [4]$F\,4\,3\,2$; [4]$F\,4_1\,3\,2$; [4]$I\,4\,3\,2$; [4]$P\,4_3\,3\,2$; [4]$P\,4_1\,3\,2$; [4]$I\,4_1\,3\,2$

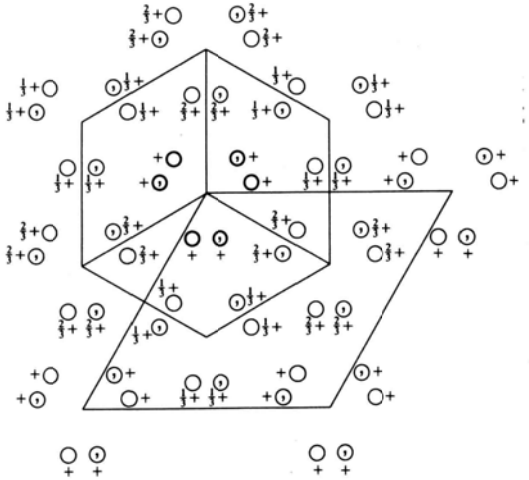
II [3]$P\,3\,1\,2\,(3\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b},3\boldsymbol{b}'=-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b},3\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c})$

$R\,3\,m$ C_{3v}^5 $3\,m$ Trigonal

No. 160 $R\,3\,m$ Patterson symmetry $R\,\bar{3}\,m$

HEXAGONAL AXES





Origin on $3m$

Asymmetric unit $0\le x\le\frac{1}{3}$; $0\le y\le\frac{1}{3}$; $0\le z\le\frac{1}{3}$; $x\le 2y$; $y\le\min(1-x,2x)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,0,\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}$

Symmetry operations

For $(0,0,0)+$ set

(1) 1 (2) 3^+ $0,0,z$ (3) 3^- $0,0,z$
(4) m $x,\bar{x},z$ (5) m $x,2x,z$ (6) m $2x,x,z$

For $(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})+$ set

(1) $t(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ (2) $3^+(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ (3) $3^-(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},0,z$
(4) $g(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{3})$ $x+\frac{1}{2},\bar{x},z$ (5) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{3})$ $x,2x-\frac{1}{2},z$ (6) $g(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ $2x,x,z$

For $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})+$ set

(1) $t(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$ (2) $3^+(0,0,\frac{2}{3})$ $0,\frac{1}{3},z$ (3) $3^-(0,0,\frac{2}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$
(4) $g(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{2}{3})$ $x+\frac{1}{2},\bar{x},z$ (5) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{2}{3})$ $x,2x,z$ (6) $g(\frac{1}{3},\frac{1}{2},\frac{2}{3})$ $2x-\frac{1}{2},x,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (2); (4)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates (0,0,0)+	(⅓,⅓,⅓)+	(⅓,⅔,⅔)+
18 c 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{y},x-y,z$	(3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$
	(4) $\bar{y},\bar{x},z$	(5) $\bar{x}+y,y,z$	(6) $x,x-y,z$
9 b .m	$x,\bar{x},z$	$x,2x,z$	$2\bar{x},\bar{x},z$
3 a 3m	$0,0,z$		

Reflection conditions

General:

$hkil$: $-h+k+l=3n$
$hki0$: $-h+k=3n$
$hh\bar{2}hl$: $l=3n$
$h\bar{h}0l$: $h+l=3n$
$000l$: $l=3n$
$h\bar{h}00$: $h=3n$

Special: no extra conditions

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,3\,1m$
$\mathbf{a}'=\frac{1}{3}(2\mathbf{a}+\mathbf{b})$ $\mathbf{b}'=\frac{1}{3}(-\mathbf{a}+\mathbf{b})$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,1$
$\mathbf{a}'=\frac{1}{3}(\mathbf{a}+2\mathbf{b})$ $\mathbf{b}'=\frac{1}{3}(-\mathbf{a}-2\mathbf{b}+\mathbf{c})$
Origin at $x,0,0$

Along [210] $p\,1m\,1$
$\mathbf{a}'=\frac{1}{3}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}'=\frac{1}{3}\mathbf{c}$
Origin at $x,\frac{1}{3}x,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$R\,3\,1\,(R\,3)$ (1; 2; 3)+
[3]$R\,1\,m\,(C\,m)$ (1; 4)+
[3]$R\,1\,m\,(C\,m)$ (1; 5)+
[3]$R\,1\,m\,(C\,m)$ (1; 6)+

IIa [3]$P\,3m\,1$ 1; 2; 3; 4; 5; 6

IIb [2]$R\,3c\,(\mathbf{a}'=-\mathbf{a},\mathbf{b}'=-\mathbf{b},\mathbf{c}'=2\mathbf{c})$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2]$R\,3m\,(\mathbf{a}'=-\mathbf{a},\mathbf{b}'=-\mathbf{b},\mathbf{c}'=2\mathbf{c})$; [4]$R\,3m\,(\mathbf{a}'=-2\mathbf{a},\mathbf{b}'=-2\mathbf{b})$

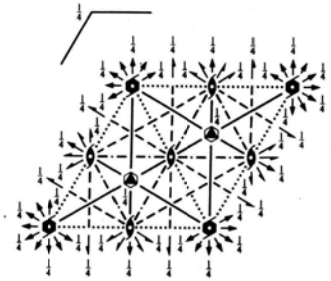
Minimal non-isomorphic supergroups

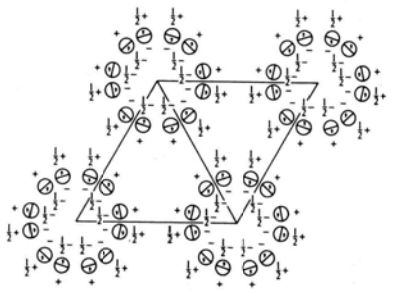
I [2]$R\,\bar{3}m$; [4]$P\,\bar{4}\,3m$; [4]$F\,\bar{4}\,3m$; [4]$I\,\bar{4}\,3m$

II [3]$P\,3\,1m\,(3\mathbf{a}'=2\mathbf{a}+\mathbf{b},3\mathbf{b}'=-\mathbf{a}+\mathbf{b},3\mathbf{c}'=\mathbf{c})$

$P\,6_3/m\,m\,c$ D^4_{6h} 6/m m m Hexagonal

No. 194 $P\,6_3/m\,2/m\,2/c$ Patterson symmetry $P\,6/m\,m\,m$





For $\bar{1}$ and $\bar{6}$ see *P6₃/m* (No. 176)

Origin at centre ($\bar{3}m\,1$) at $\bar{3}\,2/m\,c$

Asymmetric unit $0\le x\le\frac{1}{3}$; $0\le y\le\frac{1}{3}$; $0\le z\le\frac{1}{4}$; $x\le 2y$; $y\le\min(1-x,2x)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1
(2) 3^+ 0,0,z
(3) 3^- 0,0,z
(4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ 0,0,z
(5) $6^-(0,0,\frac{1}{2})$ 0,0,z
(6) $6^+(0,0,\frac{1}{2})$ 0,0,z
(7) 2 x,x,0
(8) 2 x,0,0
(9) 2 0,y,0
(10) $\bar{2}$ x,x,$\frac{1}{2}$
(11) $\bar{2}$ x,2x,$\frac{1}{4}$
(12) $\bar{2}$ 2x,x,$\frac{1}{4}$
(13) $\bar{1}$ 0,0,0
(14) $\bar{3}^+$ 0,0,z; 0,0,0
(15) $\bar{3}^-$ 0,0,z; 0,0,0
(16) m x,y,$\frac{1}{4}$
(17) $\bar{6}^-$ 0,0,z; 0,0,$\frac{1}{4}$
(18) $\bar{6}^+$ 0,0,z; 0,0,$\frac{1}{4}$
(19) m x,x,z
(20) m x,2x,z
(21) m 2x,x,z
(22) c x,x,z
(23) c x,0,z
(24) c 0,y,z

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,6_3\,2\,2$ 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12
[2]$P\,6_3/m\,1\,1\,(P\,6_3/m)$ 1; 2; 3; 4; 5; 6; 13; 14; 15; 16; 17; 18
[2]$P\,6_3m\,c$ 1; 2; 3; 4; 5; 6; 19; 20; 21; 22; 23; 24
[2]$P\,\bar{3}m\,1$ 1; 2; 3; 7; 8; 9; 13; 14; 15; 19; 20; 21
[2]$P\,\bar{3}\,1c$ 1; 2; 3; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 22; 23; 24
[2]$P\,\bar{6}m\,2$ 1; 2; 3; 10; 11; 12; 16; 17; 18; 19; 20; 21
[2]$P\,\bar{6}\,2c$ 1; 2; 3; 7; 8; 9; 16; 17; 18; 22; 23; 24
[3]$P\,m\,m\,c\,(C\,m\,c\,m)$ 1; 4; 7; 10; 13; 16; 19; 22
[3]$P\,m\,m\,c\,(C\,m\,c\,m)$ 1; 4; 8; 11; 13; 16; 20; 23
[3]$P\,m\,m\,c\,(C\,m\,c\,m)$ 1; 4; 9; 12; 13; 16; 21; 24

IIa none

IIb [3]$H\,6_3/m\,m\,c\,(\mathbf{a}'=3\mathbf{a},\mathbf{b}'=3\mathbf{b})(P\,6_3/m\,c\,m)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$P\,6_3/m\,m\,c\,(\mathbf{c}'=3\mathbf{c})$; [4]$P\,6_3/m\,m\,c\,(\mathbf{a}'=2\mathbf{a},\mathbf{b}'=2\mathbf{b})$

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [3]$H\,6_3/m\,m\,c\,(P\,6_3/m\,c\,m)$; [2]$P\,6/m\,m\,m\,(2\mathbf{c}'=\mathbf{c})$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7); (13)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates			Reflection conditions
General:					
24 l 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{y}$,x−y,z	(3) $\bar{x}$+y,$\bar{x}$,z		$hh\bar{2}hl$: $l=2n$
	(4) $\bar{x}$,$\bar{y}$,z+½	(5) y,$\bar{x}$+y,z+½	(6) x−y,x,z+½		000l : $l=2n$
	(7) y,x,$\bar{z}$	(8) x−y,$\bar{y}$,$\bar{z}$	(9) $\bar{x}$,$\bar{x}$+y,$\bar{z}$		
	(10) $\bar{y}$,$\bar{x}$,z+½	(11) $\bar{x}$+y,y,$\bar{z}$+½	(12) x,x−y,$\bar{z}$+½		
	(13) $\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$	(14) y,$\bar{x}$+y,$\bar{z}$	(15) x−y,x,$\bar{z}$		
	(16) x,y,$\bar{z}$+½	(17) $\bar{y}$,x−y,$\bar{z}$+½	(18) $\bar{x}$+y,$\bar{x}$,$\bar{z}$+½		
	(19) $\bar{y}$,$\bar{x}$,z	(20) $\bar{x}$+y,y,z	(21) x,x−y,z		
	(22) y,x,z+½	(23) x−y,$\bar{y}$,z+½	(24) $\bar{x}$,$\bar{x}$+y,z+½		
Special: as above, plus					
12 k .m.	x,2x,z	2$\bar{x}$,$\bar{x}$,z	x,$\bar{x}$,z	$\bar{x}$,2$\bar{x}$,z+½	no extra conditions
	2x,x,z+½	$\bar{x}$,x,z+½	2x,x,$\bar{z}$	$\bar{x}$,2$\bar{x}$,$\bar{z}$	
	$\bar{x}$,$\bar{x}$,$\bar{z}$	2$\bar{x}$,$\bar{x}$,z+½	x,2x,z+½	x,$\bar{x}$,z+½	
12 j m..	x,y,¼	$\bar{y}$,x−y,¼	$\bar{x}$+y,$\bar{x}$,¼	$\bar{x}$,$\bar{y}$,¼	y,$\bar{x}$+y,¼	x−y,x,¼	no extra conditions
	y,x,¼	x−y,$\bar{y}$,¼	$\bar{x}$,$\bar{x}$+y,¼	$\bar{y}$,$\bar{x}$,¼	$\bar{x}$+y,y,¼	x,x−y,¼	
12 i .2.	x,0,0	0,x,0	$\bar{x}$,$\bar{x}$,0	$\bar{x}$,0,½	0,$\bar{x}$,½	x,x,½	$hkil$: $l=2n$
	$\bar{x}$,0,0	0,$\bar{x}$,0	x,x,0	x,0,½	0,x,½	$\bar{x}$,$\bar{x}$,½	
6 h mm2	x,2x,¼	2$\bar{x}$,$\bar{x}$,¼	x,$\bar{x}$,¼	$\bar{x}$,2$\bar{x}$,¼	2x,x,¼	$\bar{x}$,x,¼	no extra conditions
6 g .2/m.	⅓,⅔,0	⅔,⅓,0	⅓,⅓,½	⅔,⅔,½	⅔,⅓,½	⅓,⅔,½	$hkil$: $l=2n$
4 f 3m.	⅓,⅔,z	⅔,⅓,z+½	⅔,⅓,$\bar{z}$	⅓,⅔,$\bar{z}$+½			$hkil$: $l=2n$ or $h-k=3n+1$ or $h-k=3n+2$
4 e 3m.	0,0,z	0,0,z+½	0,0,$\bar{z}$	0,0,$\bar{z}$+½			$hkil$: $l=2n$
2 d $\bar{6}$m2	⅓,⅔,¼	⅔,⅓,¼					$hkil$: $l=2n$ or $h-k=3n+1$ or $h-k=3n+2$
2 c $\bar{6}$m2	⅓,⅔,¾	⅔,⅓,¾					
2 b $\bar{6}$m2	0,0,½	0,0,½					$hkil$: $l=2n$
2 a $\bar{3}$m.	0,0,0	0,0,½					$hkil$: $l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,6m\,m$
$\mathbf{a}'=\mathbf{a}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{b}$
Origin at 0,0,z

Along [100] $p\,2g\,m$
$\mathbf{a}'=\frac{1}{2}(\mathbf{a}+2\mathbf{b})$ $\mathbf{b}'=\mathbf{c}$
Origin at x,0,0

Along [210] $p\,2m\,m$
$\mathbf{a}'=\frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}'=\frac{1}{2}\mathbf{c}$
Origin at $x,\frac{1}{2}x,0$

(*Continued on preceding page*)

ANNEXE 1-C

TABLES DES MATRICES DE TRANSFORMATION

Dans cette annexe, nous donnons des tables de matrices P et Q utiles à notre étude, c'est-à-dire :

- les matrices qui ont été publiées dans la littérature (en les donnant avec nos conventions), puis
- les matrices entre les mailles rhomboédriques **OH**, **H**, **R** et les bases orthogonales $\mathbf{B_o = (\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})}$ et $\mathbf{B = (\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})}$ introduites en annexe 1-B,
- les matrices reliant toutes les mailles rhomboédriques, monocliniques et triclinique à la base orthogonale $\mathbf{B_o = (\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})}$.

A partir de combinaisons de ces matrices, on peut en déduire toutes les autres matrices, comme celles entre mailles monocliniques. Nous donnons pour chaque structure M3, M'3, M1, M'1, <M> et T1 quelques matrices dérivées de ces produits.

Les tables se présentent toutes de la même façon, avec les conventions explicitées en annexe 1-A , § A-2.

Pour décrire une transformation entre une base 2 et une base 1 (la base 2 étant toujours celle de plus grand volume lorque les bases ont des volumes différents) on donne dans chaque ligne des tableaux la base 2, la base 1 et les matrices P_{21} et Q_{21} qui ont les propriétés suivantes :

◆ **base 2 / base 1** : $\left(\vec{a},\vec{b},\vec{c}\right)_2 / \left(\vec{a},\vec{b},\vec{c}\right)_1$

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_2 = {}^tP_{21} \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_1 \qquad \text{et} \qquad \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_1 = {}^tQ_{21} \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_2$$

Les matrices ${}^tP$ transforment les vecteurs colonnes $\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}$.

Les matrices Q transforment les vecteurs colonnes $\begin{pmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}$.

1 Matrices publiées

On précise dans le tableau la forme (P, ^tP, Q ou ^tQ) sous laquelle l'auteur a donné la matrice dans son article.

◆ **base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **M3 / H** ❶ H = reverse R1 (Jeffery) [Ordway 60] : $^tP_{21}$ [Hudson, Groves 82] : $^tQ_{21}$	$\begin{bmatrix} 14/3 & 0 & 4/3 \\ 7/3 & 1 & 2/3 \\ 2/3 & 0 & -2/3 \end{bmatrix}$ det P = -4	$\begin{bmatrix} 1/6 & 0 & 1/3 \\ -1/2 & 1 & 0 \\ 1/6 & 0 & -7/6 \end{bmatrix}$ det Q = -1/4
❷ H = obverse R1 [Il'inets 85] : $^tP_{21}$	$\begin{bmatrix} -7/3 & 1 & 2/3 \\ 7/3 & 1 & -2/3 \\ 2/3 & 0 & 2/3 \end{bmatrix}$ det P = -4	$\begin{bmatrix} -1/6 & 1/6 & 1/3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/6 & -1/6 & 7/6 \end{bmatrix}$ det Q = -1/4
◆ **M3 / OH** [Maki, Kato 82] : $^tP_{21}$	$\begin{bmatrix} 7/3 & 0 & 2/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2/3 & 0 & 2/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/3 & 0 & 7/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **T_1 / H** [Sinclair 84] : $^tP_{21}$ [Fayos 86] : $^tQ_{21}$	$\begin{bmatrix} 2/3 & -2 & -1/3 \\ 4/3 & 0 & -5/3 \\ 1/3 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 1/3 & 5/3 \\ -1/2 & 1/6 & 1/3 \\ 0 & -1/3 & 4/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2

Remarques :

- L'article de **Ordway** donne en page 50 la bonne relation entre les bases M et H, mais la relation qu'il donne ensuite entre les bases R et H (extraite des T.I. de 1952) correspond à une transformation reverse R3 (h6 dans nos notations de l'annexe 2, voir aussi la figure B-1) qui n'est pas celle qu'a utilisée Jeffery (reverse R1 = h4 dans nos notations) puisque $\vec{c}_H = -2\vec{a}_R$ (Jeffery) = $-2\vec{c}_R$ (Ordway).

- L'article de **Il'inets** donne $\gamma = 94.2°$ (au lieu de β) et sa matrice correspond à une base changeant le sens de $\vec{c}_{\text{monoclinique}}$ et donnant $\beta = 85.84° = 180° - 94.16°$ si on applique sa matrice à la maille hexagonale qu'il donne.

- L'article deSinclair et Groves utilise l'ancienne convention H reverse. Ce point est détaillé à l'annexe 1-B, § B-2-4.

2 Mailles rhomboédriques OH, H, R

OH = orthohexagonal, **H** = hexagonal obverse R1, **R** = rhomboédrique

◆**base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **OH / H**	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **H / R**	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **OH / R**	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -2 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 1/6 & -1/3 & 1/6 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **OH / B_o = $(\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})$**	$\begin{bmatrix} -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **H / B_o = $(\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})$**	$\begin{bmatrix} -3/2 & 3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9/2	$\begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 1 \\ 1/3 & 0 & 1 \\ 0 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 2/9
◆ **R / B_o = $(\vec{u}_o, \vec{v}, \vec{w})$**	$\begin{bmatrix} -1/2 & 1 & -1/2 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}$ det P = 3/2	$\begin{bmatrix} -1/3 & 1/3 & 1 \\ 2/3 & 1/3 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & -1 \end{bmatrix}$ det Q = 2/3
◆ **OH / B = $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$**	$\begin{bmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **H / B = $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$**	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} -1/2 & 0 & 1 \\ 1/2 & 0 & 1 \\ 0 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **R / B = $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$**	$\begin{bmatrix} -1/3 & 2/3 & -1/3 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} -1/2 & 1/3 & 1 \\ 1 & 1/3 & 0 \\ -1/2 & 1/3 & -1 \end{bmatrix}$ det Q = 1

3 Base orthogonale $B_O = (\vec{u}_O, \vec{v}, \vec{w})$

◆base 2 / base 1	P_{21}	Q_{21}
◆ **OH / B_O**	$\begin{bmatrix} -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **H / B_O**	$\begin{bmatrix} -3/2 & 3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9/2	$\begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 1 \\ 1/3 & 0 & 1 \\ 0 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 2/9
◆ **R / B_O**	$\begin{bmatrix} -1/2 & 1 & -1/2 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}$ det P = 3/2	$\begin{bmatrix} -1/3 & 1/3 & 1 \\ 2/3 & 1/3 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & -1 \end{bmatrix}$ det Q = 2/3
◆ **M1 / B_O**	$\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **M'1 / B_O**	$\begin{bmatrix} -3 & 0 & 3 \\ 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **M3 / B_O**	$\begin{bmatrix} -7 & 0 & -2 \\ -2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 18	$\begin{bmatrix} -1/9 & -1/9 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/9 & 7/18 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/18
◆ **M'3 / B_O**	$\begin{bmatrix} -2 & 0 & 9 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 18	$\begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/9 & 1/9 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/18
◆ **<M> / B_O**	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **T1 / B_O**	$\begin{bmatrix} 1 & 3 & -2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} 1/9 & 5/9 & 1/3 \\ 2/9 & 1/9 & -1/3 \\ -1/9 & 4/9 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **B / B_O**	$\begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 3/2	$\begin{bmatrix} 2/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det Q = 2/3

4 Maille monoclinique M3

Matrices de passage entre la maille M3 et les mailles rhomboédriques H, OH, R, monocliniques <M>, M1, M'1, triclinique T1, et les bases orthogonales B_O et B.

◆ **base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **M3 / H** (hex. obv. R1)	$\begin{bmatrix} 7/3 & 1 & 2/3 \\ -7/3 & 1 & -2/3 \\ -2/3 & 0 & 2/3 \end{bmatrix}$ det P = 4	$\begin{bmatrix} 1/6 & -1/6 & -1/3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/6 & -1/6 & 7/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/4
◆ **M3 / OH**	$\begin{bmatrix} 7/3 & 0 & 2/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2/3 & 0 & 2/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/3 & 0 & 7/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M3 / R**	$\begin{bmatrix} 5/3 & 1 & 4/3 \\ -16/3 & 1 & -2/3 \\ 5/3 & -1 & 4/3 \end{bmatrix}$ det P = 12	$\begin{bmatrix} -1/18 & -2/9 & -1/18 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ 4/9 & 5/18 & 4/9 \end{bmatrix}$ det Q = 1/12
◆ **M3 / <M>**	$\begin{bmatrix} -2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **M3 / M1**	$\begin{bmatrix} -7/3 & 0 & -2/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2/3 & 0 & -2/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/3 & 0 & -7/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M3 / M'1**	$\begin{bmatrix} -2/3 & 0 & 2/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 3/2 & 0 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆**M3 / T1**	$\begin{bmatrix} -17/9 & 1/3 & 8/9 \\ -16/9 & -1/3 & -2/9 \\ -1/9 & -1/3 & 10/9 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} -2/9 & -1/3 & 1/9 \\ 1 & -1 & -1 \\ 5/18 & -1/3 & 11/18 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M3 / B_O**	$\begin{bmatrix} -7 & 0 & -2 \\ -2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 18	$\begin{bmatrix} -1/9 & -1/9 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/9 & 7/18 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/18
◆ **M3 / B**	$\begin{bmatrix} -14/3 & 0 & -4/3 \\ -2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 12	$\begin{bmatrix} -1/6 & -1/9 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/6 & 7/18 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/12

5 Maille monoclinique M'3

Matrices de passage entre la maille M'3 et les mailles M3, rhomboédriques H, OH, R, monocliniques <M>, M1, M'1, triclinique T1 et les bases orthogonales B_O et B.

◆ **base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **M'3 / M3** choix3 / choix1	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **M'3 / H** (hex. obv. 1)	$\begin{bmatrix} 2/3 & 1 & -3 \\ -2/3 & 1 & 3 \\ 2/3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 4	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/6 & 1/6 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/4
◆ **M'3 / OH**	$\begin{bmatrix} 2/3 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2/3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/3 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M'3 / R**	$\begin{bmatrix} 4/3 & 1 & -3 \\ -2/3 & 0 & 6 \\ 4/3 & -1 & -3 \end{bmatrix}$ det P = 12	$\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ 1/18 & 2/9 & 1/18 \end{bmatrix}$ det P = 1/12
◆ **M'3 / <M>**	$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **M'3 / M1**	$\begin{bmatrix} -2/3 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2/3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -3/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/3 & 0 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M'3 / M'1**	$\begin{bmatrix} 2/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M'3 / T1**	$\begin{bmatrix} 8/9 & 1/3 & 1 \\ -2/9 & -1/3 & 2 \\ 10/9 & -1/3 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1 & -1 & -1 \\ 2/9 & 1/3 & -1/9 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M'3 / B_O**	$\begin{bmatrix} -2 & 0 & 9 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 18	$\begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/9 & 1/9 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/18
◆ **M'3 / B**	$\begin{bmatrix} -4/3 & 0 & 6 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 12	$\begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/6 & 1/9 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/12

6 Maille monoclinique M1

Matrices de passage entre la maille M1 et les mailles rhomboédriques H, OH, R, monoclinique <M>, triclinique T1 et les bases orthogonales B_O et B.

◆**base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **M1 / H** (hex. obv. R1)	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M1 / OH**	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **M1 / R**	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 \\ 2 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} -1/6 & 1/3 & -1/6 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ -1/3 & -1/3 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **M1 / <M>**	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **M1 / T1**	$\begin{bmatrix} 1/3 & 1/3 & -5/3 \\ 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ -1/3 & -1/3 & -4/3 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} 1/3 & 1 & -2/3 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1/3 & 0 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **M1 / B_O**	$\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **M1 / B**	$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6

7 Maille monoclinique M'1

Matrices de passage entre la maille M'1 et les mailles M1, rhomboédriques H,OH, R, monoclinique <M>, triclinique T1 et les bases orthogonales B_O et B.

◆**base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **M'1 / M1** choix2 / choix1	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **M'1 / H** (hex. obv. R1)	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **M'1 / OH**	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **M'1 / R**	$\begin{bmatrix} 2 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **M'1 / <M>**	$\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **M'1 / T1**	$\begin{bmatrix} 4/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -1/3 & 2/3 \\ 5/3 & -1/3 & -1/3 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 1/3 \\ 1 & -1 & -1 \\ 2/3 & 1 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **M'1 / B_O**	$\begin{bmatrix} -3 & 0 & 3 \\ 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **M'1 / B**	$\begin{bmatrix} -2 & 0 & 2 \\ 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6

8 Structure <M>

Matrices de passage entre la maille <M> et la maille rhomboédriques H, OH, R, et les bases orthogonales B_O et B.

◆ **base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **H** (hex. obv. R1) / **<M>**	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 3/2	$\begin{bmatrix} 1/3 & 1 & -1 \\ -1/3 & 1 & 1 \\ 1/3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 2/3
◆ **OH** / **<M>**	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} 1/3 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/3 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **<M> / R**	$\begin{bmatrix} 2/3 & 1 & -1 \\ -1/3 & 0 & 2 \\ 2/3 & -1 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **<M> / B_O**	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **<M> / B**	$\begin{bmatrix} -2/3 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/3 & 0 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2

9 Maille triclinique T1 (Golovastikov 1975)

Matrices de passage entre la maille T1 et les mailles rhomboédriques H, OH, R, triclinique T1 (Regourd), monoclinique <M> et les bases orthogonales B_O et B.

◆**base 2 / base 1**	P_{21}	Q_{21}
◆ **T1 / H** (hex. obv. R1)	$\begin{bmatrix} 2/3 & -2 & -1/3 \\ 4/3 & 0 & -5/3 \\ 1/3 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 0 & 1/3 & 5/3 \\ -1/2 & 1/6 & 1/3 \\ 0 & -1/3 & 4/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **T1 / OH**	$\begin{bmatrix} -1/3 & -1 & 2/3 \\ 1 & -1 & -1 \\ 1/3 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det P = 1	$\begin{bmatrix} -1/3 & 1/3 & 5/3 \\ -2/3 & -1/3 & 1/3 \\ 1/3 & -1/3 & 4/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1
◆ **T1 / R**	$\begin{bmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 1 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & 2 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 2/3 & 2/3 & 1/3 \\ -1/6 & 1/3 & 1/6 \\ 1/3 & 1/3 & 2/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6
◆ **T1 [Bigare 1967] / T1**	$\begin{bmatrix} 0 & 2/3 & 5/3 \\ -1 & 1/3 & 1/3 \\ 0 & -2/3 & 4/3 \end{bmatrix}$ det P = 2	$\begin{bmatrix} 1/3 & -1 & -1/6 \\ 2/3 & 0 & -5/6 \\ 1/3 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/2
◆ **T1 / <M>**	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$ det P = 3	$\begin{bmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/3
◆ **T1 / B_O**	$\begin{bmatrix} 1 & 3 & -2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 9	$\begin{bmatrix} 1/9 & 5/9 & 1/3 \\ 2/9 & 1/9 & -1/3 \\ -1/9 & 4/9 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/9
◆ **T1 / B**	$\begin{bmatrix} 2/3 & 2 & -4/3 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$ det P = 6	$\begin{bmatrix} 1/6 & 5/9 & 1/3 \\ 1/3 & 1/9 & -1/3 \\ -1/6 & 4/9 & -1/3 \end{bmatrix}$ det Q = 1/6

ANNEXE 2

ÉQUIVALENCE ENTRE LA TRANSFORMATION DE JEFFERY ET CELLE DE NISHI POUR L'ALITE M3

Pour une maille rhomboédrique primitive donnée, il existe deux constructions possibles pour la maille hexagonale triple (Tables Internationales Vol. A, chap. 5, figure 5.7) :

- la construction obverse (T.I. : figure 5.7a,c) avec les translations

  (0,0,0 ; 2/3,1/3, 1/3 ; 1/3, 2/3, 2/3)

- la construction reverse (T.I. : figure 5.7b,d) avec les translations

  (0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/3 ; 2/3, 1/3, 2/3)

La convention actuelle est la convention obverse utilisée dans les éditions de 1952 à 1992. Mais à l'époque où Jeffery a effectué ses travaux, les seules tables disponibles étaient celles de 1935 qui utilisaient la convention reverse qu'il a donc tout naturellement utilisée sans le préciser, puisque ce choix était alors conventionnel.

La Figure A2-1 reproduit la figure 5.7 des Tables Internationales en précisant les vecteurs $\vec{b}_J$ des bases monocliniques de Jeffery ($\vec{b}_J$) et de Nishi ($\vec{b}_N$) et les plans de ces figures.

La figure de l'article de Nishi est dans le plan $\Pi_b = \left(\vec{b}, \vec{c}'\right)$ contenant l'axe $\vec{b}$ rhomboédrique de la figure T.I. 5.7.c et la maille hexagonale utilisée est la maille $\left(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}'\right)$ de cette figure (choix R1 obverse).

La figure 15 de l'article de Jeffery (Figure A2-2) est dans le plan $\Pi_a = \left(\vec{a}, \vec{a}'\right)$ contenant l'axe $\vec{c}$ rhomboédrique de la figure T.I. 5.7.d et la maille hexagonale est la maille $\left(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}'_1\right)$ de cette figure (choix R1 reverse).

Notons $\left(\vec{a}_{h_i}, \vec{b}_{h_i}, \vec{c}_{h_i}\right)$ i = 1, 2, 3 les 3 bases hexagonales « obverse »

et $\left(\vec{a}_{h_i}, \vec{b}_{h_i}, \vec{c}_{h_i}\right)$ i = 4, 5, 6 les 3 bases hexagonales « reverse »

correspondant aux choix : obverse R1 : 1 R2 : 2 R3 : 3

reverse R1 : 4 R2 : 5 R3 : 6

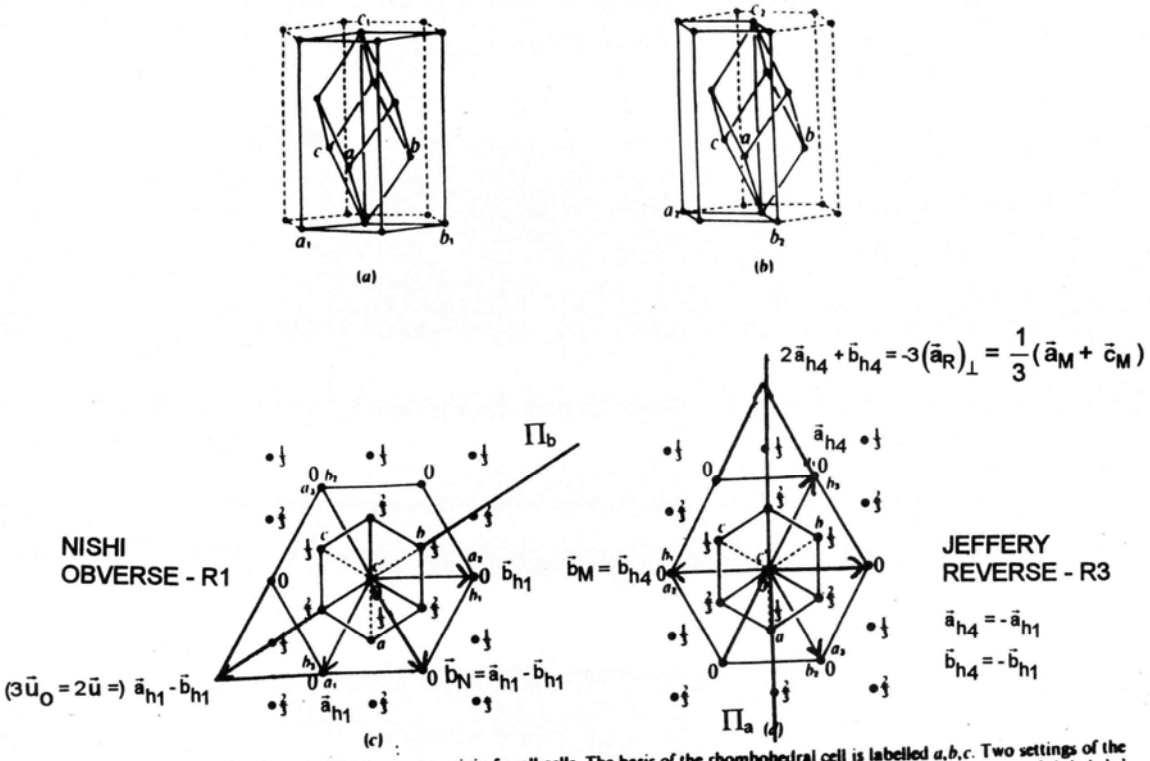


Fig. 5.7. Unit cells in the rhombohedral lattice; same origin for all cells. The basis of the rhombohedral cell is labelled a,b,c. Two settings of the triple hexagonal cell are possible with respect to a primitive rhombohedral cell: The *obverse setting* with the lattice points $0,0,0; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}; \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}$ is used in *International Tables* since 1952. Its general reflection condition is $-h+k+l=3n$. The *reverse setting* with lattice points $0,0,0; \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{2}{3}$ was used in the 1935 edition. Its general reflection condition is $h-k+l=3n$. (*a*) Obverse setting of triple hexagonal cell a_1,b_1,c_1 in relation to the primitive rhombohedral cell a,b,c. (*b*) Reverse setting of triple hexagonal cell a_2,b_2,c_2 in relation to the primitive rhombohedral cell a,b,c. (*c*) Primitive rhombohedral cell (---- lower edges) a,b,c in relation to the three triple hexagonal cells in obverse setting $a_1,b_1,c'; a_2,b_2,c'; a_3,b_3,c'$. Projection along c'. (*d*) Primitive rhombohedral cell (---- lower edges) a,b,c in relation to the three triple hexagonal cells in reverse setting $a_1,b_1,c'; a_2,b_2,c'; a_3,b_3,c'$. Projection along c'.

Figure A2-1 : Figure 5-7 des T.I. (Vol. A, chap. 5)

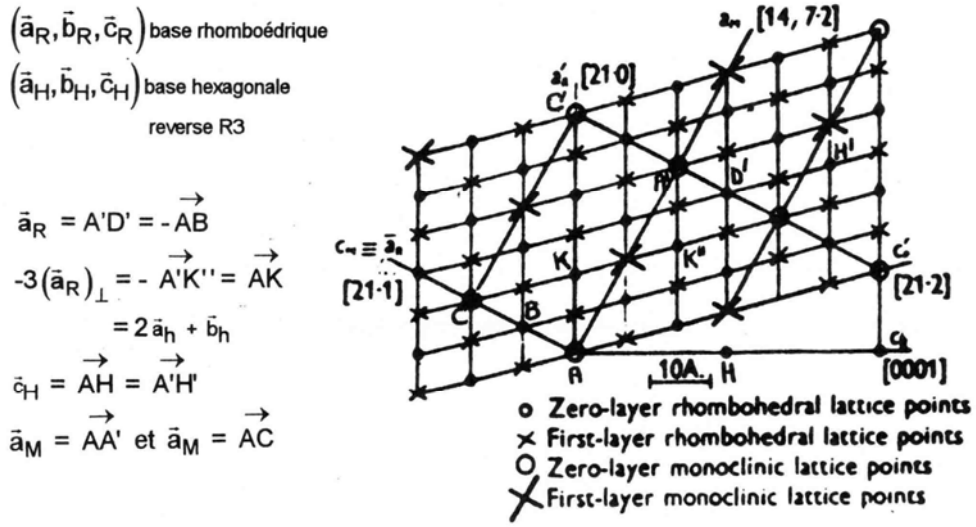


Fig. 15. The relationship between the rhombohedral and monoclinic crystal lattices. c_R is the c axis when the rhombohedral lattice is referred to hexagonal axes. a'_R and c'_R are the crystal axes, defining an all-face-centred lattice, corresponding to the body-centred orientation of the rhombohedral reciprocal lattice given in Fig. 14. a_R is the negative direction of one of the crystal axes of the primitive rhombohedral cell. a_M and c_M are the monoclinic crystal axes. The co-ordinate directions refer to the hexagonal axes.

Figure A2-2 : Figure 15 de l'article de Jeffery (52)

L'examen des 6 matrices ${}^{t}Q$ données par les T.I. (table T.I. 5-1 p. 78 : figure A1-1 annexe 1-B) montre que la base rhomboédrique s'écrit en fonction des 6 bases hexagonales :

$$3\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_R = \begin{bmatrix}2 & 1 & 1\\ -1 & 1 & 1\\ -1 & -2 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_1} = \begin{bmatrix}-1 & -2 & 1\\ 2 & 1 & 1\\ -1 & 1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_2} = \begin{bmatrix}-1 & 1 & 1\\ -1 & -2 & 1\\ 2 & 1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_3}$$

$$3\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_R = \begin{bmatrix}-2 & -1 & 1\\ 1 & -1 & 1\\ 1 & 2 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_4} = \begin{bmatrix}1 & 2 & 1\\ -2 & -1 & 1\\ 1 & -1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_5} = \begin{bmatrix}1 & -1 & 1\\ 1 & 2 & 1\\ -2 & -1 & 1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_6}$$

Jeffery indique sur sa figure les directions hexagonales suivantes :

$$\vec{c}_M \,//\, -\vec{a}_R = \overrightarrow{AB} \,//\, [2\ 1\ .\ \bar{1}]$$

$$\vec{a}_M + \vec{c}_M = \overrightarrow{AC'} \,//\, (-\vec{a}_R)_\perp \,//\, [2\ 1\ .\ 0]$$

$$\vec{a}_M \,//\, [14\ 7\ .\ 2]$$

où $(\vec{a}_R)_\perp$ est la projection de $\vec{a}_R$ sur le plan hexagonal.

On voit que seul le choix h_4 (reverse R1) convient à l'indexation de $\vec{a}_R$.

Les relations entre vecteurs monocliniques et hexagonaux sont déduites de la figure si on remarque que

$$\overrightarrow{AC'} = \vec{a}_M + \vec{c}_M = 3\,\overrightarrow{AK} = -9\,(\vec{a}_R)_\perp = 3\,(2\vec{a}_{h_4} + \vec{b}_{h_4})$$

$$\overrightarrow{AC} = \vec{c}_M = -2\,\vec{a}_R = \frac{2}{3}\,(2\vec{a}_{h_4} + \vec{b}_{h_4} - \vec{c}_{h_4})$$

Le troisième vecteur $\vec{b}_M$ complète le trièdre et Jeffery indique que $b_M = b_{hexagonal}$. On obtient les relations :

$$\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{M\equiv J} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}14 & 7 & 2\\ 0 & -3 & 0\\ 4 & 2 & -2\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_4} = \begin{bmatrix}-4 & 3 & 3\\ 0 & 1 & -1\\ -2 & 0 & 0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_R$$

$${}^{t}P_{Jh_4} \qquad\qquad {}^{t}P_{JR}$$

avec det $P_{Jh_4} = 4$ et det $P_{JR} = 12$, et en notant maintenant avec l'indice J (= Jeffery) la maille monoclinique.

Le passage à la maille hexagonale obverse R1 (h_1) est immédiat ($\vec{a}_{h_1} = -\vec{a}_{h_4}; \vec{b}_{h_1} = -\vec{b}_{h_4}$).

Pour passer de la maille monoclinique de Jeffery à la grande maille monoclinique de Nishi, il suffit d'effectuer les changements de base convenables, avec

$$ {}^tP_{JN} = {}^tP_{Jh_1}\,{}^tP_{h_1N} = {}^tP_{Jh_1}\,{}^tQ_{Nh_1} $$

où ${}^tP_{h_1N} = {}^tQ_{Nh_1}$ est donnée par (${}^tQ_{M3H}$ de l'annexe 1-C) :

$$ \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_1} = \frac{1}{6}\begin{bmatrix}1 & 3 & 1\\ -1 & 3 & -1\\ -2 & 0 & 7\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{N} $$

On obtient ainsi :

$$ \begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{J} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}-14 & -7 & 2\\ 0 & 3 & 0\\ -4 & -2 & -2\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{h_1} = \begin{bmatrix}-11/18 & -7/2 & 7/18\\ -1/6 & 1/2 & -1/6\\ 1/9 & -1 & -8/9\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\vec{a}\\ \vec{b}\\ \vec{c}\end{pmatrix}_{N} $$

$${}^tP_{Jh_1} \qquad\qquad {}^tP_{JN}$$

où det $P_{JN} = 1$ montre que ces deux mailles ont même volume. L'interprétation directe de cette matrice n'est pas triviale mais l'examen de la Figure A2-2 montre qu'on peut cependant représenter cette transformation en projetant sur les 2 plans $\Pi_a = (\vec{a}_R, \vec{c}_h)$ et $\Pi_b = (\vec{b}_R, \vec{c}_h)$ la figure 15 de Jeffery (Figure A2-2) et la figure 2 de Nishi (figure I-15). L'identité des deux mailles apparaît alors clairement sur la figure A2-3.

Dans la littérature, la maille de Jeffery a été souvent considérée avec un vecteur $\vec{b}_J$ de sens contraire à celui adopté ici, conduisant à une base monoclinique inverse et des matrices de passage de déterminant < 0 (voir Annexe 1-C : [Ordway 1960], [Hudson and Groves 1982]. **Mais dans son article, Jeffery ne mentionne que la longueur du vecteur $\vec{b}_J$ et pas sa direction**.

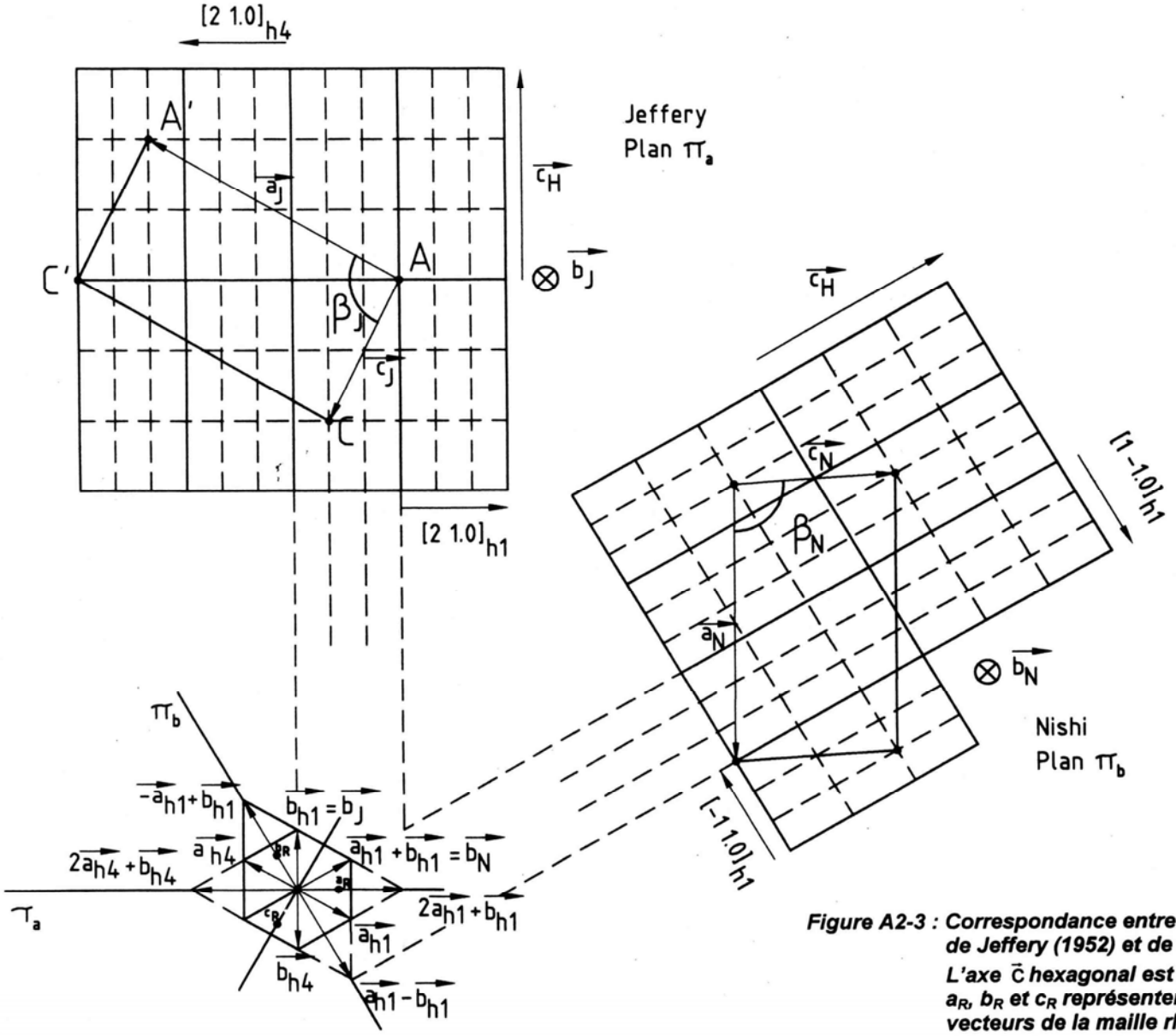


Figure A2-3 : Correspondance entre les mailles monocliniques de Jeffery (1952) et de Nishi (1985).

L'axe $\vec{C}$ hexagonal est commun aux deux plans Πa et Πb. a_R, b_R et c_R représentent la projection de l'extrémité des vecteurs de la maille rhomboédrique.

Il faut retourner la projection dans le plan Πb pour retrouver la figure de Nishi.

ANNEXE 3

MÉTHODES D'AJUSTEMENTS DES DIFFRACTOGRAMMES

Cette annexe décrit l'utilisation des logiciels de calcul mettant en pratique la méthode de Rietveld, méthode d'affinement de structure par ajustement du profil de diffraction. Cette méthode fut proposée en 1969 par Rietveld [Rietveld 1969] et constitue désormais la méthode la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristalline de l'échantillon est connue au moins approximativement. L'algorithme de Rietveld ajuste par une minimisation par moindres carrées le diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux de l'échantillon. Le programme original publié par Rietveld en 1969 a été très longtemps ignoré par la communauté cristallographique jusqu'en 1980. Il a été ensuite amélioré et devint alors une méthode standard d'analyse des diagrammes.

Deux logiciels sont très utilisés à l'heure actuelle : « Fullprof », développé par J. Rodriguez-Carjaval en 1991, et « GSAS », développé par A.C. Larson et R.B. Van Dreele, 1988. Nous avons utilisé les deux, mais les résultats des ajustements que nous donnons sont issus du logiciel Fullprof qui donne tous les résidus (R_F, R_B) contrairement à GSAS. Un autre avantage de « Fullprof » est qu'il fonctionne en deux modes que nous allons d'abord brièvement introduire. Une deuxième partie définit les paramètres d'ajustement du programme que nous utilisons au chapitre IV (paramètres liées à la modélisation des formes de raies et aux facteurs d'accord). Enfin, une dernière partie montre comment nous avons appliqué les corps rigides dans notre problème.

1 Les différents modes d'utilisation de Fullprof

Ce programme comporte deux modes d'utilisation : l'ajustement de profil total ou « Full Pattern Matching (FPM) » et l'ajustement selon la méthode de Rietveld [Rietveld 1969] :

- dans le premier mode (FPM), seules les positions des raies de diffraction sont prises en compte pour ajuster les paramètres de maille et indexer les raies observées. Les intensités des raies sont prises telles quelles sans la moindre modélisation.
- dans le second mode (Rietveld), les **intensités** des raies sont prises en compte dans la modélisation et on ajuste ainsi les **paramètres atomiques** (positions et facteurs d'agitation thermique).

Dans les deux cas, on ajuste tout le profil de diffraction en utilisant des modèles variés de forme de raie dont on affine les paramètres en même temps que les paramètres instrumentaux.

Dans un ajustement Rietveld, on ajuste deux types de paramètres :

- les paramètres instrumentaux : facteur d'échelle, les paramètres de profil de raies, décalage de zéro, bruit de fond.
- les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes et taux d'occupation des sites.

Clairement, l'ajustement « FPM » permet d'**identifier** des phases par la présence de leurs raies caractéristiques. Mais il faut utiliser la méthode de Rietveld et donc connaître le contenu de la maille pour ajuster les intensités et, par là, pouvoir effectuer une analyse **quantitative** des phases en présence.

Il faut bien voir qu'il ne s'agit que de l'affinement des paramètres d'un **modèle préexistant** et pas de la résolution de la structure à partir des seules données de diffraction. La résolution d'une structure complexe nécessite des monocristaux (études de Jeffery, Nishi, Mumme sur l'alite M3). C'est ce modèle, issu des données sur monocristaux, qui peut ensuite être ajusté par la méthode de Rietveld aux

données de diffraction sur poudre plus précises quant aux paramètres de maille. Si l'on ne dispose pas de données de diffraction sur monocristaux (comme c'est le cas pour l'alite M1) il est cependant parfois possible de construire un modèle si des informations complémentaires nous le permettent : cela a été le sens de notre démarche cherchant à identifier les surstructures par la métrique des mailles dans le but de construire ensuite un modèle atomique moyen servant de point de départ à un affinement de type Rietveld.

2 Paramètres de l'ajustement par Fullprof

2-1 Modélisation de la forme des raies

La fonction de profil utilisée pour modéliser le profil des raies est une fonction Pseudo-Voigt :

$$\Omega(2\theta) = \eta . L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$$

où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne et η est un paramètre de « mélange » qui définit la forme du pic entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$). La largeur à mi-hauteur H du pic est ajustée par une relation de type Caglioti [Caglioti 58] :

$$H^2 = \mathbf{U}. \tan^2\theta + \mathbf{V}. \tan\theta + \mathbf{W}$$

U, V, et W sont des paramètres reliés à la résolution de l'appareil et à la nature des échantillons.

2-2 Les figures de mérite

L'accord entre les profils observé et calculé est évalué par divers **facteurs d'accord** définis par,

- R_p, facteur d'accord du profil

$$Rp = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

où y_i, et y_{ci} sont les intensités des profils respectivement observé et calculé pour le ième point du diffractogramme.

- $R_{wp,}$ facteur d'accord du profil pondéré qui introduit un poids statistique w_i ($w_i = 1/\sigma_i^2$, la variance σ_i^2 étant proportionnelle à y_i),

$$Rwp = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

R_{wp} permet principalement de savoir si la fonction de profil choisie décrit correctement la forme des pics du diagramme.

- R_{exp}, facteur d'accord du profil statistique,

$$Re\,xp = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

où (N-P+C) représente le nombre de degrés de liberté du système, avec

N, nombre de points du diffractogramme

P, nombre de paramètres ajustés

C, nombre de contraintes imposées

- χ^2,

$$\chi^2 = \left[\frac{Rwp}{Re\,xp} \right]^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C} = \frac{M}{N - P + C}$$

L'accord entre les profils calculé et observé est caractérisé par la valeur de χ^2 qui doit être la plus proche possible de 1 ($\chi^2 \geq 1$) lorsque les erreurs sont purement statistiques.

3 Utilisation de corps rigides

Il est possible d'introduire dans les modèles des blocs rigides.

Nous avons traité tous les tétraèdres SiO_4 en corps rigides dans nos ajustements.

Cela permet de réduire le nombre de paramètres à ajuster. On ajuste la position du corps rigide (3 paramètres) et sa rotation (3 paramètres) au lieu d'ajuster les positions des cinq atomes constituant le tétraèdre SiO_4 (15 paramètres). On réduit ainsi de 15 à 6 le nombre de paramètres sur chaque tétraèdre.

Nous avons toujours pris la distance Si-O égale à 1.62 Å. Nous ajustons à chaque fois la position du centre du corps rigides Si, et les paramètres de rotation.

ANNEXE 4

IDENTIFICATION DES RAIES DE SURSTRUCTURE DANS L'ALITE M'3

Cette partie complète le chapitre II (§ 2-2).

Une première partie présente la liste de toutes les raies dans le domaine angulaire 2θ = 16-48° calculées par les modèles de Nishi et Mumme, leur indexation dans les diverses mailles <M>, M3, M'3 et leur interprétation en terme de surstructure.

La deuxième partie présente les ajustements « Full Pattern Matching » (FPM) pour diverses surstructures (m, n) <M>. L'indexation n'étant pas utilisable, les raies sont indexées à l'aide du tableau de la première partie.

1 Interprétation des raies calculées par le modèle de Nishi en terme de surstructure

Le Tableau A4-1 présente toutes les raies calculées par le modèle de Nishi et Mumme dans le domaine $2\theta_{Co}$ = 16 - 48° ($2\theta_{Cu}$ = 13.8 - 41°). On donne pour chaque raie :

- les angles de Bragg $2\theta_{Co}$ et $2\theta_{Cu}$ calculés pour les deux longueurs d'onde (Kα1)

$$\lambda_{Cu} = 1.54051 \text{ Å}$$

$$\lambda_{Co} = 1.78892 \text{ Å}$$

les plus utilisées,

- la distance réticulaire d et le vecteur de diffusion

$$Q = 4\pi \sin\theta / \lambda = 2\pi / d$$

- les indexations hkl dans les trois mailles M3, M'3 et <M>,

- l'intensité et le facteur de structure calculés pour les modèles de Nishi (I_{M3}, F_{M3}) et de Mumme ($I_{<M>}$, $F_{<M>}$),

- l'interprétation des diverses raies en terme de surstructure selon

$$\vec{q}_{M'3} = \vec{q}_{0\,<M>} + n_{\delta q}\,\delta\vec{q}$$

où $\vec{q}_{M'3}$ est un noeud du réseau réciproque de la maille M'3 (colonne hkl M'3), et $\vec{q}_{0<M>}$ est un noeud du réseau réciproque de la maille <M> (colonne hkl_0 <M>), et n est un entier. Le vecteur de propagation

$$\delta\vec{q} = 1/2\ \vec{a}^*_{<M>} - 1/3\ \vec{c}^*_{<M>}$$

permet d'indexer toutes les raies de surstructure les plus fortes.

Remarque : les raies pour lesquelles $n_{\delta q}$ n'est pas défini dans le tableau E-1 sont

- soit des raies de surstructure de <M> pour lesquelles $n_{\delta q} = 0$ et $(hkl)_{0<M>} \equiv (hkl)_{<M>}$, non représentées pour ne pas alourdir le tableau
- soit des raies de surstructure qui ne s'interprètent pas avec le vecteur de propagation $\delta\vec{q}$ utilisé (il faut utiliser un vecteur $\delta\vec{q}' = 1/2\ \vec{a}^*_{<M>}$). Mais on constate qu'elles sont toutes faibles et non observables sur poudres.

En effet les raies pour lesquelles

$$F_{M3} < 50$$

sont inobservables individuellement. Il faut qu'elles soient très proches et regroupées pour former une pseudo « raie unique » (cf. tableau II-4 et figure II-7).

Les paramètres de maille utilisés pour ce calcul sont :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	groupe
Nishi	33.083	7.027	18.499	94.12	Cm
Mumme	9.250	7.027	12.242	116.04	Am

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	$Q(Å^{-1})$	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
13.80	16.04	6.4093	0.9803	1 1 1	1 1 -2		4	1 1 -1	-1	870	3.30		
13.87	16.11	6.3814	0.9846	4 0 -2	2 0 2		2	2 0 0	-2	6194	12.52		
14.39	16.72	6.1504	1.0216	0 0 3	3 0 -3		2			1585	6.58		
14.90	17.32	5.9410	1.0576	4 0 2	2 0 -6	1 0 -2	2			246727	85.04	3523	10.16
14.95	17.38	5.9217	1.0611	3 1 0	0 1 3	0 1 1	4			520810	87.66	10701	12.57
14.99	17.43	5.9035	1.0643	2 0 -3	3 0 -1		2	1 0 0	1	115	1.85		
15.52	18.05	5.7029	1.1017	3 1 -1	1 1 2		4	0 1 1	1	2940	6.85		
15.72	18.28	5.6321	1.1156	2 0 3	3 0 -5		2	2 0 -2	-1	3347	10.47		
15.88	18.46	5.5760	1.1268	3 1 1	1 1 -4		4	0 1 -1	1	3360	7.49		
15.95	18.54	5.5515	1.1318	1 1 -2	2 1 -1		4	2 1 -1	-2	2818	6.89		
16.10	18.72	5.4995	1.1425	6 0 0	0 0 6	0 0 2	2			59587	45.27	2708	9.65
16.18	18.81	5.4725	1.1481	1 1 2	2 1 -3	1 1 -1	4			132332	47.95	4583	8.92
16.47	19.15	5.3772	1.1685	6 0 -1	1 0 5		2	0 0 2	1	2342	9.19		
17.14	19.93	5.1697	1.2154	6 0 1	1 0 -7		2	0 0 -2	1	4605	13.42		
17.34	20.16	5.1098	1.2296	4 0 -3	3 0 1		2	2 0 0	-1	785	5.61		
17.47	20.31	5.0734	1.2385	3 1 -2	2 1 1		4	0 1 1	2	7902	12.68		
18.10	21.04	4.8980	1.2828	3 1 2	2 1 -5		4	0 1 -1	2	864	4.35		
18.16	21.12	4.8806	1.2874	6 0 -2	2 0 4		2	0 0 2	2	4230	13.66		
18.43	21.43	4.8105	1.3061	5 1 0	0 1 5		4	1 1 1	-2	3567	9.01		
18.59	21.62	4.7693	1.3174	4 0 3	3 0 -7		2	1 0 -2	1	701	5.70		
18.80	21.87	4.7156	1.3324	5 1 -1	1 1 4		4	1 1 1	-1	1807	6.55		
19.20	22.34	4.6177	1.3607	1 1 -3	3 1 -2		4	2 1 -1	-1	10200	15.90		
19.22	22.36	4.6128	1.3621	0 0 4	4 0 -4		2	3 0 -2	-2	2614	11.40		
19.29	22.44	4.5965	1.3669	5 1 1	1 1 -6		4			9124	15.11		
19.36	22.52	4.5813	1.3715	6 0 2	2 0 -8		2	0 0 -2	2	329	4.07		
19.49	22.68	4.5495	1.3811	1 1 3	3 1 -4		4	1 1 -1	1	4355	10.56		
19.59	22.79	4.5276	1.3878	2 0 -4	4 0 -2		2	1 0 0	2	4939	15.98		
20.34	23.67	4.3619	1.4405	2 0 4	4 0 -6	2 0 -2	2			3707	14.40	229	3.58
20.35	23.68	4.3601	1.4411	5 1 -2	2 1 3	1 1 1	4			11734	18.13	405	3.37
20.39	23.73	4.3507	1.4442	3 1 -3	3 1 0		4			15742	21.04		
20.86	24.27	4.2543	1.4769	6 0 -3	3 0 3		2			3515	14.40		
21.21	24.68	4.1857	1.5011	3 1 3	3 1 -6		4			8164	15.79		
21.25	24.73	4.1768	1.5043	5 1 2	2 1 -7		4	2 1 -3	-2	12613	19.67		
21.37	24.86	4.1553	1.5121	4 0 -4	4 0 0	2 0 0	2			21088	36.17	2822	13.23
21.53	25.05	4.1246	1.5233	8 0 0	0 0 8		2	1 0 2	-2	1140	8.48		

Tableau A4-1 : Indexation des raies calculées par le modèle de Nishi et Mumme pour l'alite M3 dans le domaine $2\theta_{Co}$ = 16 - 48° ($2\theta_{Cu}$=13.8-41°). Interprétation des raies de surstructure avec le vecteur de propagation $\delta\vec{q}$ ($\vec{q}_{M'3} = \vec{q}_{0\,<M>} + n_{\delta q}\,\delta\vec{q}$)

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
21.72	25.28	4.0883	1.5369	8 0 -1	1 0 7		2	1 0 2	-1	9330	24.48		
22.40	26.07	3.9651	1.5846	8 0 1	1 0 -9		2			3231	14.89		
22.43	26.10	3.9607	1.5864	6 0 3	3 0 -9		2			3581	15.69		
22.70	26.42	3.9146	1.605	7 1 0	0 1 7		4	-1 1 3	2	4218	12.19		
22.73	26.46	3.9083	1.6077	4 0 4	4 0 -8		2	1 0 -2	2	1827	11.37		
22.85	26.59	3.8893	1.6155	5 1 -3	3 1 2		4	1 1 1	1	7312	16.17		
22.92	26.68	3.8766	1.6208	7 1 -1	1 1 6		4			2551	9.58		
22.96	26.72	3.8705	1.6234	8 0 -2	2 0 6	1 0 2	2			159250	107.27	5726	20.34
23.04	26.82	3.8569	1.6291	1 1 -4	4 1 -3	2 1 -1	4			262470	97.75	11608	20.56
23.37	27.20	3.8039	1.6518	1 1 4	4 1 -5		4	1 1 -1	2	13202	22.25		
23.49	27.35	3.7838	1.6605	7 1 1	1 1 -8		4	1 1 -3	-1	2222	9.18		
23.97	27.91	3.7092	1.6939	3 1 -4	4 1 -1		4	3 1 -1	-2	4397	13.20		
24.05	28.01	3.6964	1.6998	5 1 3	3 1 -8		4	2 1 -3	-1	1040	6.44		
24.10	28.06	3.6902	1.7027	0 0 5	5 0 -5		2	3 0 -2	-1	4948	19.91		
24.14	28.11	3.6835	1.7057	7 1 -2	2 1 5		4	2 1 1	-2	3945	12.60		
24.24	28.22	3.6685	1.7127	8 0 2	2 0 -10		2	2 0 -4	-2	8068	25.59		
24.26	28.24	3.6663	1.7138	6 0 -4	4 0 2		2	3 0 0	-2	9988	28.49		
24.31	28.31	3.6577	1.7178	2 0 -5	5 0 -3		2			5369	20.94		
24.90	29.00	3.5726	1.7587	3 1 4	4 1 -7		4	3 1 -3	-2	16081	26.29		
25.08	29.21	3.5474	1.7712	2 0 5	5 0 -7		2	2 0 -2	1	15865	37.22		
25.09	29.22	3.5455	1.7722	8 0 -3	3 0 5		2	1 0 2	1	20099	41.91		
25.22	29.37	3.5287	1.7806	7 1 2	2 1 -9	1 1 -3	4			193191	92.36	7612	18.33
25.33	29.50	3.5135	1.7883	0 2 0	0 2 0	0 2 0	2			108693	98.44	3564	17.83
25.71	29.94	3.4626	1.8146	4 0 -5	5 0 -1		2	2 0 0	1	10267	30.74		
25.79	30.04	3.4515	1.8204	0 2 1	1 2 -1		4	0 2 0	1	5086	15.35		
25.91	30.17	3.4364	1.8284	2 2 0	0 2 2		4	1 2 0	-2	912	6.53		
26.03	30.32	3.4201	1.8371	5 1 -4	4 1 1		4	1 1 1	2	13828	25.57		
26.07	30.36	3.4155	1.8396	6 0 4	4 0 -10		2	3 0 -4	-2	2748	16.14		
26.22	30.55	3.3955	1.8505	7 1 -3	3 1 4		4	2 1 1	-1	5697	16.54		
26.29	30.62	3.3875	1.8548	2 2 -1	1 2 1		4	1 2 0	-1	9082	20.94		
26.43	30.79	3.3693	1.8648	2 2 1	1 2 -3		4			316	3.93		
26.85	31.29	3.3172	1.8942	8 0 3	3 0 -11		2	2 0 -4	-1	7341	27.25		
27.00	31.46	3.2997	1.9042	10 0 0	0 0 10		2	-1 0 4	2	72	2.72		
27.08	31.56	3.2894	1.9101	10 0 -1	1 0 9		2			2558	16.24		
27.13	31.62	3.2834	1.9136	0 2 2	2 2 -2		4	0 2 0	2	6365	18.15		

Tableau A4-1 (suite)

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
27.15	31.63	3.2818	1.9145	4 0 5	5 0 -9		2			1879	13.95		
27.23	31.73	3.2717	1.9205	1 1 -5	5 1 -4		4	2 1 -1	1	10316	23.19		
27.41	31.95	3.2505	1.933	9 1 0	0 1 9	0 1 3	4	0 1 3	0	39081	45.47	2995	12.59
27.46	31.99	3.2456	1.9359	5 1 4	4 1 -9	2 1 -3	4	2 1 -3	0	18209	31.09	3170	12.97
27.54	32.09	3.2366	1.9413	9 1 -1	1 1 8		4	0 1 3	1	34406	42.87		
27.54	32.09	3.2362	1.9416	2 2 -2	2 2 0	1 2 0	4	1 2 0	0	50777	52.09	2911	12.47
27.57	32.13	3.2325	1.9437	4 2 0	0 2 4		4	-1 2 2	2	5526	17.20		
27.58	32.14	3.2311	1.9446	1 1 5	5 1 -6		4			7967	20.67		
27.71	32.29	3.2167	1.9533	7 1 3	3 1 -10		4	1 1 -3	1	4131	14.96		
27.78	32.37	3.2085	1.9583	10 0 1	1 0 -11		2	1 0 -4	-1	37781	64.15		
27.82	32.42	3.2046	1.9607	2 2 2	2 2 -4		4	2 2 -2	-2	8828	21.96		
27.86	32.47	3.1994	1.9639	4 2 -1	1 2 3		4			98	2.32		
27.94	32.56	3.1907	1.9692	8 0 -4	4 0 4		2	1 0 2	2	5788	25.26		
27.97	32.59	3.1877	1.9711	3 1 -5	5 1 -2		4	3 1 -1	-1	6045	18.28		
28.03	32.67	3.1803	1.9757	10 0 -2	2 0 8		2	2 0 2	-2	2621	17.06		
28.11	32.76	3.1715	1.9811	6 0 -5	5 0 1		2	3 0 0	-1	123683	117.57		
28.14	32.79	3.1689	1.9828	4 2 1	1 2 -5		4	1 2 -2	-1	33157	43.08		
28.15	32.81	3.1670	1.9840	9 1 1	1 1 -10		4	0 1 -3	1	2259	11.25		
28.50	33.22	3.1289	2.0081	9 1 -2	2 1 7		4	0 1 3	2	3325	13.84		
28.98	33.78	3.0789	2.0407	3 1 5	5 1 -8		4	3 1 -3	-1	23830	37.72		
28.99	33.79	3.0778	2.0414	4 2 -2	2 2 2		4	2 2 0	-2	2467	12.14		
29.00	33.80	3.0766	2.0422	7 1 -4	4 1 3	2 1 1	4	2 1 1	0	21360	35.74	1880	10.60
29.01	33.82	3.0752	2.0432	0 0 6	6 0 -6	3 0 -2	2	3 0 -2	0	5725	26.18	817	9.89
29.13	33.96	3.0630	2.0513	2 0 -6	6 0 -4		2	4 0 -2	-2	12690	39.15		
29.25	34.10	3.0508	2.0595	0 2 3	3 2 -3		4			2099	11.31		
29.37	34.24	3.0385	2.0679	10 0 2	2 0 -12	1 0 -4	2	1 0 -4	0	1786522	468.75	62923	87.97
29.51	34.41	3.0242	2.0776	4 2 2	2 2 -6	1 2 -2	4	1 2 -2	0	4097967	504.68	128013	89.20
29.56	34.47	3.0192	2.0811	2 2 -3	3 2 -1		4	1 2 0	1	10057	25.05		
29.69	34.62	3.0064	2.0900	9 1 2	2 1 -11		4	0 1 -3	2	560	5.94		
29.71	34.64	3.0049	2.0909	5 1 -5	5 1 0		4			4046	15.97		
29.77	34.71	2.9988	2.0952	10 0 -3	3 0 7		2	2 0 2	-1	3324	20.52		
29.91	34.88	2.9848	2.1051	2 0 6	6 0 -8		2	2 0 -2	2	4710	24.56		
29.95	34.92	2.9810	2.1077	2 2 3	3 2 -5		4	2 2 -2	-1	29925	43.83		
30.06	35.05	2.9705	2.1152	8 0 4	4 0 -12	2 0 -4	2	2 0 -4	0	545646	265.74	13564	41.90
30.09	35.09	2.9673	2.1175	6 0 5	5 0 -11		2	3 0 -4	-1	46950	78.05		

Tableau A4-1 (suite)

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
30.16	35.17	2.9608	2.1221	6 2 0	0 2 6	0 2 2	4	0 2 2	0	1081670	265.54	25690	40.92
30.24	35.27	2.9526	2.1280	9 1 -3	3 1 6		4			1852	11.02		
30.25	35.28	2.9517	2.1286	4 0 -6	6 0 -2		2	2 0 0	2	41729	74.02		
30.36	35.41	2.9413	2.1362	6 2 -1	1 2 5		4	0 2 2	1	69	2.13		
30.74	35.85	2.9059	2.1622	6 2 1	1 2 -7		4	0 2 -2	1	9446	25.35		
30.80	35.92	2.9006	2.1662	7 1 4	4 1 -11		4	1 1 -3	2	578	6.28		
30.86	35.99	2.8951	2.1703	4 2 -3	3 2 1		4	2 2 0	-1	2183	12.24		
31.29	36.49	2.8566	2.1995	5 1 5	5 1 -10		4	2 1 -3	1	13984	31.44		
31.31	36.53	2.8540	2.2016	8 0 -5	5 0 3		2			4942	26.46		
31.34	36.56	2.8515	2.2035	6 2 -2	2 2 4		4	0 2 2	2	2346	12.90		
31.60	36.87	2.8288	2.2212	4 2 3	3 2 -7		4	1 2 -2	1	857	7.87		
31.65	36.93	2.8244	2.2246	10 0 3	3 0 -13		2	1 0 -4	1	19218	52.81		
31.67	36.95	2.8228	2.2259	1 1 -6	6 1 -5		4	2 1 -1	2	3743	16.49		
31.75	37.04	2.8160	2.2312	4 0 6	6 0 -10		2	4 0 -4	-2	5765	29.02		
31.92	37.24	2.8011	2.2431	9 1 3	3 1 -12		4			635	6.85		
31.99	37.33	2.7950	2.248	0 2 4	4 2 -4		4	3 2 -2	-2	8299	24.83		
32.03	37.38	2.7915	2.2508	1 1 6	6 1 -7		4	4 1 -3	-2	3827	16.89		
32.08	37.43	2.7880	2.2537	6 2 2	2 2 -8		4	0 2 -2	2	1420	10.30		
32.17	37.54	2.7799	2.2602	10 0 -4	4 0 6	2 0 2	2	2 0 2	0	6857	32.12	428	8.03
32.22	37.60	2.7758	2.2636	2 2 -4	4 2 -2		4	1 2 0	2	14864	33.50		
32.25	37.63	2.7734	2.2655	3 1 -6	6 1 -3	3 1 -1	4	3 1 -1	0	7618	24.00	1000	8.69
32.29	37.68	2.7702	2.2681	6 0 -6	6 0 0	3 0 0	2	3 0 0	0	5276425	894.59	170821	160.95
32.30	37.69	2.7689	2.2692	7 1 -5	5 1 2		4	2 1 1	1	10482	28.21		
32.42	37.84	2.7589	2.2775	11 1 0	0 1 11		4	1 1 3	-2	5878	21.21		
32.47	37.89	2.7553	2.2804	11 1 -1	1 1 10		4	1 1 3	-1	15243	34.21		
32.54	37.97	2.7498	2.285	12 0 0	0 0 12	0 0 4	2	0 0 4	0	2362860	603.75	74984	107.55
32.55	37.98	2.7487	2.2859	12 0 -1	1 0 11		2	0 0 4	1	41005	79.57		
32.65	38.10	2.7405	2.2927	9 1 -4	4 1 5		4	3 1 1	-2	7214	23.68		
32.70	38.16	2.7362	2.2963	2 2 4	4 2 -6	2 2 -2	4	2 2 -2	0	4561027	596.51	141955	105.23
33.04	38.56	2.7091	2.3193	6 2 -3	3 2 3		4			2452	13.99		
33.12	38.66	2.7026	2.3249	11 1 1	1 1 -12		4			2065	12.87		
33.25	38.81	2.6925	2.3336	11 1 -2	2 1 9	1 1 3	4	1 1 3	0	87312	84.07	3873	17.71
33.26	38.82	2.6917	2.3343	12 0 1	1 0 -13		2	0 0 -4	1	23017	61.07		
33.30	38.86	2.6886	2.337	12 0 -2	2 0 10		2	0 0 4	2	7497	34.90		
33.32	38.89	2.6870	2.3384	3 1 6	6 1 -9	3 1 -3	4	3 1 -3	0	95349	88.07	3682	17.31

Tableau A4-1 (suite)

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
33.37	38.95	2.6830	2.3419	4 2 -4	4 2 0	2 2 0	4	2 2 0	0	138729	106.41	3572	17.08
33.48	39.08	2.6747	2.3492	8 2 0	0 2 8		4	1 2 2	-2	4307	18.82		
33.60	39.23	2.6647	2.358	8 2 -1	1 2 7		4	1 2 2	-1	57777	69.22		
33.70	39.34	2.6570	2.3648	8 0 5	5 0 -13		2	2 0 -4	1	6717	33.49		
33.73	39.38	2.6549	2.3667	5 1 -6	6 1 -1		4	4 1 -1	-2	7326	24.75		
33.98	39.67	2.6359	2.3837	0 0 7	7 0 -7		2	3 0 -2	1	8911	38.93		
34.03	39.73	2.6325	2.3868	2 0 -7	7 0 -5		2	4 0 -2	-1	2391	20.20		
34.07	39.77	2.6297	2.3894	8 2 1	1 2 -9		4			2480	14.56		
34.08	39.79	2.6284	2.3905	6 2 3	3 2 -9		4			2701	15.20		
34.29	40.04	2.6129	2.4047	4 2 4	4 2 -8		4	1 2 -2	2	5726	22.29		
34.35	40.10	2.6087	2.4086	7 1 5	5 1 -12		4			925	8.98		
34.39	40.16	2.6055	2.4115	6 0 6	6 0 -12	3 0 -4	2	3 0 -4	0	2184950	617.81	52213	95.50
34.44	40.22	2.6015	2.4152	8 2 -2	2 2 6	1 2 2	4	1 2 2	0	4252948	610.58	106004	96.40
34.51	40.29	2.5969	2.4195	10 0 4	4 0 -14		2	1 0 -4	2	7540	36.43		
34.51	40.30	2.5966	2.4198	11 1 2	2 1 -13		4	2 1 -5	-2	1014	9.45		
34.67	40.49	2.5849	2.4308	12 0 2	2 0 -14		2	0 0 -4	2	15154	51.93		
34.72	40.54	2.5817	2.4337	11 1 -3	3 1 8		4	1 1 3	1	4738	20.56		
34.73	40.56	2.5808	2.4346	9 1 4	4 1 -13		4	3 1 -5	-2	454	6.37		
34.74	40.57	2.5803	2.4351	12 0 -3	3 0 9		2			6068	32.93		
34.82	40.67	2.5742	2.4408	2 0 7	7 0 -9		2			1918	18.56		
34.95	40.82	2.5648	2.4498	4 0 -7	7 0 -3		2			1400	15.93		
35.09	40.99	2.5549	2.4593	8 0 -6	6 0 2		2	4 0 0	-2	40502	86.05		
35.13	41.02	2.5526	2.4615	10 0 -5	5 0 5		2	2 0 2	1	14111	50.85		
35.24	41.16	2.5446	2.4692	0 2 5	5 2 -5		4	3 2 -2	-1	3942	19.07		
35.34	41.28	2.5375	2.4762	8 2 2	2 2 -10		4	2 2 -4	-2	321	5.46		
35.35	41.29	2.5367	2.4769	6 2 -4	4 2 2		4	3 2 0	-2	338	5.61		
35.39	41.34	2.5339	2.4797	2 2 -5	5 2 -3		4			6753	25.09		
35.43	41.38	2.5316	2.4819	5 1 6	6 1 -11		4	2 1 -3	2	8954	28.92		
35.59	41.58	2.5201	2.4932	9 1 -5	5 1 4		4	3 1 1	-1	3818	18.98		
35.94	41.99	2.4963	2.517	2 2 5	5 2 -7		4	2 2 -2	1	40189	62.28		
35.96	42.01	2.4957	2.5177	8 2 -3	3 2 5		4	1 2 2	1	17296	40.87		
36.01	42.08	2.4916	2.5218	7 1 -6	6 1 1		4	2 1 1	2	626	7.79		
36.29	42.40	2.4735	2.5402	1 1 -7	7 1 -6		4			183	4.25		
36.40	42.53	2.4662	2.5477	4 2 -5	5 2 -1		4	2 2 0	1	24603	49.43		
36.49	42.64	2.4601	2.554	4 0 7	7 0 -11		2	4 0 -4	-1	2235	21.13		

Tableau A4-1 (suite)

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
36.54	42.69	2.4573	2.5569	11 1 3	3 1 -14		4	2 1 -5	-1	10274	32.08		
36.66	42.84	2.4490	2.5656	6 2 4	4 2 -10		4	3 2 -4	-2	6299	25.22		
36.67	42.85	2.4489	2.5657	1 1 7	7 1 -8		4	4 1 -3	-1	2560	16.08		
36.70	42.89	2.4465	2.5683	6 0 -7	7 0 -1		2	3 0 0	1	254737	227.07		
36.71	42.90	2.4457	2.5691	12 0 3	3 0 -15		2			749	12.32		
36.75	42.95	2.4435	2.5714	3 1 -7	7 1 -4		4	3 1 -1	1	6119	24.92		
36.80	43.00	2.4403	2.5748	12 0 -4	4 0 8		2	3 0 2	-2	3114	25.18		
36.81	43.01	2.4398	2.5753	11 1 -4	4 1 7		4	1 1 3	2	2921	17.25		
37.25	43.53	2.4120	2.605	8 2 3	3 2 -11		4	2 2 -4	-1	3617	19.45		
37.35	43.66	2.4053	2.6123	10 2 0	0 2 10		4	-1 2 4	2	2031	14.63		
37.42	43.74	2.4013	2.6166	10 2 -1	1 2 9		4			719	8.72		
37.47	43.80	2.3983	2.6198	4 2 5	5 2 -9		4			2499	16.28		
37.63	43.99	2.3882	2.631	13 1 -1	1 1 12		4			3830	20.26		
37.65	44.01	2.3873	2.632	13 1 0	0 1 13		4	-1 1 5	2	13074	37.44		
37.69	44.06	2.3847	2.6348	8 0 6	6 0 -14		2	2 0 -4	2	13217	53.31		
37.83	44.22	2.3764	2.644	10 0 5	5 0 -15		2			2877	24.98		
37.86	44.26	2.3742	2.6464	3 1 7	7 1 -10		4	3 1 -3	1	1241	11.61		
37.94	44.36	2.3693	2.652	10 2 1	1 2 -11		4	1 2 -4	-1	1582	13.14		
38.00	44.43	2.3656	2.6561	9 1 5	5 1 -14		4	3 1 -5	-1	26838	54.23		
38.02	44.46	2.3644	2.6574	5 1 -7	7 1 -2		4	4 1 -1	-1	5717	25.04		
38.06	44.50	2.3621	2.66	8 2 -4	4 2 4		4	1 2 2	2	3555	19.77		
38.11	44.56	2.3594	2.6631	14 0 -1	1 0 13		2	1 0 4	-1	21823	69.37		
38.14	44.59	2.3578	2.6648	10 2 -2	2 2 8		4	2 2 2	-2	7276	28.35		
38.15	44.61	2.3570	2.6658	14 0 0	0 0 14		2	1 0 4	-2	3202	26.61		
38.19	44.66	2.3543	2.6689	6 2 -5	5 2 1		4	3 2 0	-1	1909	14.55		
38.25	44.72	2.3511	2.6725	7 1 6	6 1 -13		4	4 1 -5	-2	14304	39.88		
38.27	44.74	2.3500	2.6737	13 1 -2	2 1 11		4	2 1 3	-2	2587	16.97		
38.31	44.80	2.3475	2.6766	13 1 1	1 1 -14		4	1 1 -5	-1	5111	23.88		
38.50	45.02	2.3365	2.6892	1 3 0	0 3 1		4	-1 3 1	2	6417	26.91		
38.52	45.05	2.3349	2.691	10 0 -6	6 0 4		2	2 0 2	2	808	13.51		
38.71	45.27	2.3240	2.7036	14 0 -2	2 0 12	1 0 4	2			287830	256.51	13425	55.40
38.79	45.37	2.3194	2.709	1 3 -1	1 3 0		4			8934	32.03		
38.83	45.41	2.3171	2.7117	14 0 1	1 0 -15		2			592	11.68		
38.84	45.43	2.3165	2.7124	1 3 1	1 3 -2		4	1 3 -1	-1	6095	26.50		
38.89	45.48	2.3140	2.7153	0 2 6	6 2 -6	3 2 -2	4			803065	304.53	25285	54.03

Tableau A4-1 (suite)

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	h k l (M3)	h k l (M'3)	h k l (<M>)	m	$(h\ k\ l)_0$ (<M>)	$n_{\delta q}$	I_{M3}	F_{M3}	$I_{<M>}$	$F_{<M>}$
38.90	45.50	2.3131	2.7164	6 0 7	7 0 -13		2	3 0 -4	1	100082	152.11		
38.98	45.59	2.3088	2.7214	2 2 -6	6 2 -4		4	4 2 -2	-2	6983	28.47		
38.98	45.59	2.3085	2.7217	9 1 -6	6 1 3	3 1 1	4			64219	86.36	3201	19.28
39.01	45.62	2.3070	2.7235	2 0 -8	8 0 -6	4 0 -2	2			11501	51.73	1633	19.49
39.02	45.64	2.3064	2.7242	0 0 8	8 0 -8		2	3 0 -2	2	2010	21.63		
39.10	45.74	2.3017	2.7299	11 1 4	4 1 -15	2 1 -5	4			59740	83.59	831	9.86
39.16	45.81	2.2983	2.7339	10 2 2	2 2 -12	1 2 -4	4			51613	77.83	1074	11.23
39.18	45.83	2.2972	2.7351	8 0 -7	7 0 1		2	4 0 0	-1	3495	28.66		
39.29	45.96	2.2910	2.7426	3 3 0	0 3 3	0 3 1	4			75036	94.21	787	9.65
39.30	45.97	2.2907	2.743	12 0 4	4 0 -16		2	3 0 -6	-2	1015	15.49		
39.40	46.09	2.2850	2.7498	12 0 -5	5 0 7		2	3 0 2	-1	569	11.64		
39.43	46.13	2.2832	2.752	11 1 -5	5 1 6		4			7045	28.98		
39.47	46.17	2.2810	2.7546	10 2 -3	3 2 7		4	2 2 2	-1	103084	111.00		
39.53	46.24	2.2780	2.7582	13 1 -3	3 1 10		4	2 1 3	-1	13338	39.99		
39.53	46.25	2.2777	2.7586	3 3 -1	1 3 2		4	0 3 1	1	8631	32.17		
39.58	46.31	2.2748	2.7621	2 2 6	6 2 -8		4	2 2 -2	2	2383	16.93		
39.59	46.32	2.2742	2.7628	13 1 2	2 1 -15	1 1 -5	4			41064	70.31	1377	12.88
39.68	46.42	2.2694	2.7687	3 3 1	1 3 -4		4	0 3 -1	1	1559	13.73		
39.70	46.45	2.2684	2.7699	8 2 4	4 2 -12	2 2 -4	4			34133	64.29	1637	14.08
39.71	46.46	2.2677	2.7707	1 3 -2	2 3 -1		4	2 3 -1	-2	10800	36.18		
39.73	46.48	2.2670	2.7716	6 2 5	5 2 -11		4	3 2 -4	-1	5403	25.60		
39.78	46.55	2.2638	2.7755	4 0 -8	8 0 -4		2	5 0 -2	-2	2275	23.53		
39.81	46.58	2.2622	2.7774	5 1 7	7 1 -12		4			933	10.66		
39.81	46.58	2.2622	2.7775	1 3 2	2 3 -3	1 3 -1	4			24990	55.20	1389	13.01
39.82	46.59	2.2620	2.7777	2 0 8	8 0 -10		2	5 0 -4	-2	16464	63.37		
39.85	46.63	2.2600	2.7801	4 2 -6	6 2 -2		4	2 2 0	2	10559	35.92		
39.93	46.72	2.2557	2.7855	14 0 -3	3 0 11		2	1 0 4	1	34735	92.35		
40.05	46.86	2.2495	2.7932	7 1 -7	7 1 0		4			4000	22.23		
40.13	46.95	2.2452	2.7985	14 0 2	2 0 -16		2	2 0 -6	-2	2122	22.95		
40.39	47.27	2.2313	2.816	3 3 -2	2 3 1		4	0 3 1	2	1754	14.86		
40.69	47.62	2.2157	2.8358	3 3 2	2 3 -5		4	0 3 -1	2	11081	37.68		
40.70	47.63	2.2152	2.8364	8 2 -5	5 2 3		4			4941	25.17		
40.85	47.81	2.2074	2.8464	5 3 0	0 3 5		4	1 3 1	-2	10020	36.00		
40.96	47.95	2.2013	2.8543	10 2 3	3 2 -13		4	1 2 -4	1	2638	18.53		
41.03	48.03	2.1980	2.8586	5 3 -1	1 3 4		4	1 3 1	-1	3834	22.38		
41.04	48.04	2.1974	2.8594	4 2 6	6 2 -10		4	4 2 -4	-2	144	4.33		

Tableau A4-1 (fin)

Le Tableau A4-2 donne les satellites d'ordre 1 de quelque raies fortes de la maille <M>. Par exemple, la première ligne du tableau se lit de la manière suivante : les raies de surstructure 1 0 -11 et 3 0 -13 dans la maille M'3 sont les satellites d'ordre 1 (n=-/+ 1) de la raie 1 0 -4 dans la maille <M>.

$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	d(Å)	Q($Å^{-1}$)	hkl M'3	n	hkl <M>
27.78	32.37	3.2085	1.9583	1 0 -11	-1	1 0 -4
31.65	36.93	2.8244	2.2246	3 0 -13	+1	
28.14	32.79	3.1689	1.9828	1 2 -5	-1	1 2 -2
31.60	36.87	2.8288	2.2212	3 2 -7	+1	
28.11	32.76	3.1715	1.9811	5 0 1	-1	3 0 0
36.70	42.89	2.4465	2.5683	7 0 -1	+1	
29.95	34.92	2.9810	2.1077	3 2 5	-1	2 2 -2
35.94	41.99	2.4963	2.5170	5 2 -7	+1	
30.09	35.09	2.9673	2.1175	5 0 -11	-1	3 0 -4
38.90	45.50	2.3131	2.7164	7 0 -13	+1	
33.60	39.23	2.6647	2.358	1 2 7	-1	1 2 2
35.96	42.01	2.4957	2.5177	3 2 5	+1	
39.47	46.17	2.2810	2.7546	3 2 7	-1	2 2 2
43.80	51.33	2.0651	3.0425	5 2 5	+1	
49.69	58.41	1.8331	3.4276	3 2 -17	-1	2 2 -6
54.30	64.00	1.6880	3.7223	5 2 -19	+1	

Tableau A4-2 : Satellites d'ordre 1 (n = +/-1) des raies fortes de <M>

La Figure A4-1 représente les satellites d'ordre 1 des raies $300_{<M>}$, $222_{<M>}$ et $22\bar{6}_{<M>}$ sur le diffractogramme calculé de la structure M'3.

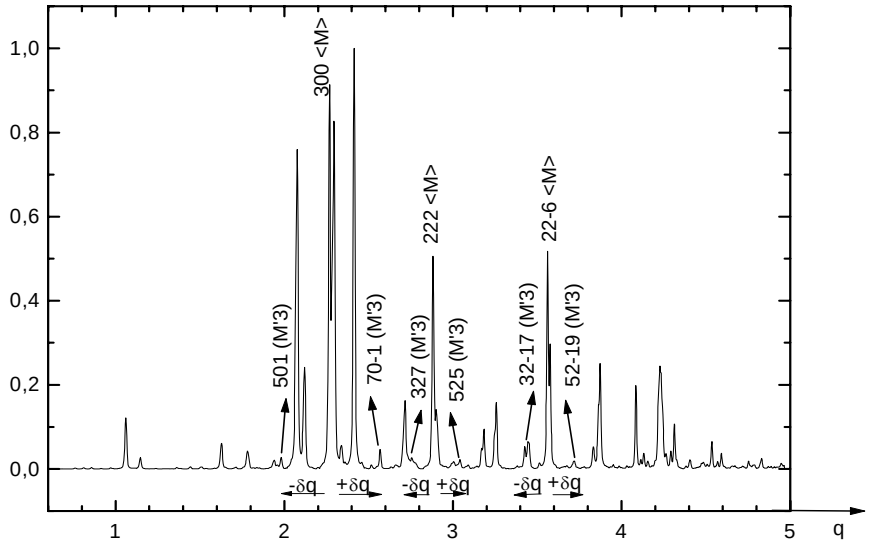


Figure A4-1: Satellites d'ordre 1 des raies $300_{<M>}$, $222_{<M>}$ et $22\text{-}6_{<M>}$ sur le diffractogramme calculé de la structure M'3

2 Ajustements « Full Pattern Matching » (m, n) <M>

Nous avons montré que la structure M3 est celle qui s'ajuste le mieux aux données parmi toutes les surstructures

$$(m, n) <M> \equiv (m \times \vec{a}_{<M>}, n \times \vec{c}_{<M>})$$

qu'on peut ajuster en Full Pattern Matching en variant m et n.
Les paramètres des ajustements sont donnés dans le Tableau A4-3.

La maille de Mumme (1, 1) <M> est incapable de reproduire les raies caractéristiques observées dans les domaines $2\theta_{Co}$ = 31 - 33° et $2\theta_{Co}$ = 40.5 - 45°.
Par contre la surstructure (2, 3) <M> ≡ M'3 reproduit convenablement tout le diffractogramme et on peut ensuite ajuster un modèle structural tel que celui de Nishi pour justifier toutes les intensités.
Les mailles plus petites que M'3 ne prennent pas en compte toutes les raies observées, et aucun modèle structural ne permettra jamais d'interpréter les raies manquantes.
Les mailles plus grandes que M'3 telle que (3, 3) <M> n'apportent rien à l'interprétation du diffractogramme et compliqueraient inutilement le modèle structural. Il faudrait une expérience sur monocristal pour les justifier.

(m,n)	(1,1)	(1,1)	(1,1)	(1,1)	(1,2)	(1,2)	(1,2)	(1,2)	(1,3)	(1,3)	(1,3)	(1,3)
groupe	Pm	Am	Cm	Im	Pm	Am	Cm	Im	Pm	Am	Cm	Im
a (Å)	9.2678	9.2777			9.2844	9.2815			9.2337	9.2164		9.2313
b (Å)	7.0493	7.0515			7.0545	7.0538			7.0383	7.0487		7.0471
c (Å)	12.2599	12.2640			24.5427	24.5248			36.6740	36.6750		36.6689
β (°)	116.032	116.011			116.046	116.044			115.880	115.800		115.888
η	0.1956	0.2120			0.2130	0.2328			0.2469	0.2386		0.2889
U	0.14801	0.2357			0.04285	0.20505			0.53193	0.28536		0.31952
V	-0.00211	-0.1014			0.08227	-0.03841			-0.41703	-0.15608		-0.2255
W	0.01431	0.03926			-0.00615	0.02057			0.10717	0.05119		0.07657
FWMH	0.2835	0.2886			0.2570	0.2960			0.2800	0.2832		0.2797
Rp	18.5	21			14.7	19.7			14	16.8		18.2
Rwp	16.8	20.1			13.3	18.4			14.4	17.3		22.9
χ^2	5.82	8.20			3.66	7.06			5.25	7.17		12.7

Tableau A4-3 : Paramètres et figures de mérite des affinements FPM de l'alite M3 de synthèse dans le domaine angulaire $2\theta_{Co}$ = 20 - 90°

(m,n)	(2,1)	(2,1)	(2,1)	(2,1)	(2,2)	(2,2)	(2,2)	(2,2)	(2,3)	(2,3)	(2,3)	(2,3)
groupe	Pm	Am	Cm	Im	Pm	Am	Cm	Im	Pm	Am	Cm	Im
a (Å)	18.5378	18.5284	18.5455	18.5489	18.5169	18.5179	18.5280	18.5272	18.4921	18.4994	18.5084	18.4951
b (Å)	7.0428	7.0378	7.0449	7.0470	7.0352	7.0341	7.0380	7.0390	7.0340	7.0323	7.0363	7.0314
c (Å)	12.2546	12.2499	12.2567	12.2617	24.4711	24.4677	24.4940	24.4846	36.7067	36.7119	36.6925	36.7
β (°)	116.084	116.092	116.081	116.065	116.051	116.056	116.051	116.044	115.920	115.936	115.951	116.014
η	0.2106	0.2335	0.2523	0.2189	0.1913	0.2009	0.1975	0.1697	0.0142	0.0254	0.0680	0.0889
U	0.28375	0.36021	0.46466	0.38501	0.20031	0.21257	0.53238	0.29963	0.23653	0.24565	0.32718	-0.02645
V	-0.16523	-0.20067	-0.27961	-0.24704	-0.14663	-0.13394	-0.34047	-0.19192	-0.14315	-0.13184	-0.23583	0.08433
W	0.04829	0.05536	0.06662	0.06583	0.05116	0.05128	0.08003	0.05775	0.04071	0.03685	0.06776	-0.00333
FWMH	0.2692	0.3009	0.3079	0.2847	0.2193	0.2477	0.3122	0.2628	0.2346	0.2490	0.2519	0.1969
Rp	14.6	21.6	18.6	14.8	11.3	13.7	16.7	14.2	9.81	12.4	15.3	10.3
Rwp	12.7	23.3	16.9	12.8	9.77	12.2	15.6	13.9	8.33	10.6	14.5	9.06
χ^2	3.36	11.5	5.95	3.40	1.99	3.13	5.12	4.02	1.47	2.37	4.5	1.77

Tableau A4-3 (suite)

(m,n)	(3,1)	(3,1)	(3,1)	(3,1)	(3,2)	(3,2)	(3,2)	(3,2)	(3,3)	(3,3)	(3,3)	(3,3)
groupe	Pm	Am	Cm	Im	Pm	Am	Cm	Im	Pm	Am	Cm	Im
a (Å)	27.7968	27.8039		27.7531	27.7990	27.8025	27.6929	27.8357	27.7811	27.774		27.7782
b (Å)	7.043	7.0443		7.0404	7.0457	7.0451	7.0411	7.0470	7.0345	7.0323		7.0404
c (Å)	12.2522	12.2558		12.2276	24.5120	24.5160	24.4800	24.5836	36.7235	36.7352		36.6874
β (°)	115.985	116.07		115.855	116.026	116.024	115.946	116.362	115.930	115.972		115.862
η	0.2364	0.3383		0.1918	0.2018	0.2678	0.0974	0.0730	-0.0777	-0.0565		-0.1471
U	0.30494	0.17553		0.46563	0.17119	0.2239	0.45396	0.34034	0.16912	0.019		0.18545
V	-0.24534	-0.11022		-0.36232	-0.13124	-0.17487	-0.42603	-0.31383	-0.11641	0.03183		-0.11547
W	0.07266	0.04043		0.10469	0.04733	0.05727	0.12959	0.10692	0.04672	0.01596		0.04849
FWMH	0.2327	0.2218		0.2854	0.2025	0.2155	0.2495	0.2432	0.2211	0.2116		0.2502
Rp	14.1	18.2		19.5	11.2	13.4	17.2	22.4	10.8	12.8		12.5
Rwp	12.5	19.5		19.9	9.66	12.2	16.1	22.7	9.78	11.6		12.7
χ^2	3.28	7.89		8.31	1.94	3.10	5.50	11.1	2.05	2.86		3.44

Tableau A4-3 (fin)

ANNEXE 5

AUTRES COMPOSÉS DU CLINKER : STRUCTURES ET DIFFRACTOGRAMMES

Cette annexe résume les principaux modèles structuraux de la bélite, du C_3A et du C_4AF, ainsi que les diffractogrammes calculés à partir de ceux-ci.

1 Modèles structuraux de la bélite, C_3A et C_4AF

1-1 La bélite, solution solide de C_2S (Ca_2SiO_4)

Le silicate dicalcique C_2S (Ca_2SiO_4) présente cinq formes polymorphiques, nommées γ, β, α'_L, α'_H, α, entre la température ambiante et 1500° C. Les deux structures les mieux connues sont les phases β (monoclinique) et γ (orthorhombique). La phase stable à température ambiante est la phase γ mais elle est peu réactive. La forme prédominante dans le clinker, stabilisée par la présence d'impuretés et la trempe du clinker, est la **forme β**.

La structure cristallographique de la forme β a été déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal [Jost, Ziemer et al. 1977].

La maille est **monoclinique**, de groupe d'espace $P2_1/n$ (n°14), et contient Z = 4 groupements formulaires par maille, soit 28 atomes par maille.

a = 5.502 Å, b = 6.745 Å, c = 9.297 Å, β = 94.59°

Le motif est constitué d'un tétraèdre régulier SiO_4 (Si1, O1, O2, O3, O4) et de deux polyèdres (Ca1 et Ca2) CaOx (Figure A5-1).

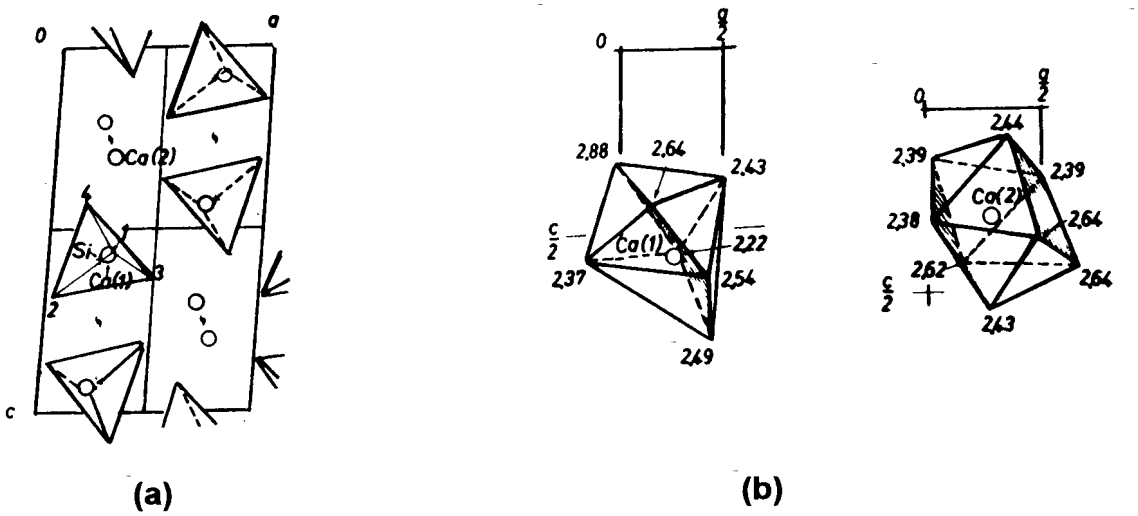


Figure A5-1

(a) Structure de $C_2S\beta$, projetée selon l'axe b [Jost, Ziemer et al. 1977].
O atomes de Ca et Si, avec les atomes d'oxygène aux sommets des tétraèdres.
(b) Polyèdres CaOx dans la structure de $C_2S\beta$ [Jost, Ziemer et al. 1977].
Les distances Ca—O sont indiquées près de chaque oxygène.

- Ca2 est entouré de huit oxygènes ; le polyèdre est un anticube[1] distordu.

Les faces triangulaires du polyèdre Ca2 sont les faces des tétraèdres SiO_4. Ces polyèdres et tétraèdres constituent un réseau tridimensionnel régulier.

- Les atomes Ca(1) se placent dans les interstices restants, de forme plus complexe : Ca1 est entouré de 7 atomes d'oxygène qui forment une bipyramide pentagonale distordue. Son plan équatorial est parallèle au plan (10-1).

Plus récemment, la structure du $C_2S\beta$ a été ajustée par la méthode de Rietveld sur des diffractogrammes de poudre (données synchrotron) [Mumme, Hill et al. 1995b] .

1-2 C_3A cubique et orthorhombique

Beaucoup d'études ont porté sur l'effet de l'incorporation de sodium dans la structure du C_3A.

Le Tableau A5-1 récapitule les différentes structures de $Ca_{9-x/2}Na_xAl_6O_{18}$ en fonction de la concentration en Na.

Formule	référence	groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)
$Ca_9Al_6O_{18}$	Mondal et Jeffery (75)	Pa3	15.263	15.263	15.263	90
$Ca_{8.75}Na_{0.5}Al_4O_{18}$	Nishi (75)	$P2_13$	15.248	15.248	15.248	90
$Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$	Nishi (75)	Pbca	10.875	10.859	15.105	90
$Ca_{8.4}Na_{1.2}Al_6O_{18}$	Regourd (74)	Pbca	10.845	10.854	15.115	90
$Ca_{8.25}Na_{1.5}Al_6O_{18}$	Takeuchi (75)	$P2_1/a$	10.877	10.845	15.135	90.1

Tableau A5-1: Polymorphisme de $Ca_{9-x/2}Na_xAl_6O_{18}$ C_3A

Parmi ces formes, seules les phases cubique et orthorhombique sont fréquentes dans les ciments. Un modèle structural a été déterminé pour la structure cubique du C_3A pur [Mondal et Jeffery 1975]. Différentes structures ont été discutées pour les phases orthorhombiques.

Nous détaillons ci-après deux structures, celles de C_3A cubique et de $Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$ (orthorhombique) utilisées au chapitre IV.

[1] anticube : polyèdre formé en tournant à 45° deux faces opposées d'un cube

1-2-1 C_3A cubique

La structure de C_3A a été déterminée à partir des méthodes d'oscillation, de Laue, de Weissemberg et de précession [Mondal et Jeffery 1975]. La structure est cubique, de paramètre a = 15.263 Å, de groupe d'espace Pa3 (n°205).

Il y a Z = 24 groupements formulaires de $Ca_3Al_2O_6$ par maille (soit 72 atomes de calcium, 48 atomes d'aluminium, 144 atomes d'oxygène).

La maille élémentaire peut être vue comme un assemblage de 64 (4^3) cubes élémentaires de côté a/4. Huit cubes élémentaires sont occupés par une molécule $(Al_6O_{18})^{18-}$ (8*6 = 48 Al et 8*18 = 144 O) formée de six tétraèdres AlO_4 en anneaux (Figure A5-2) centrés sur huit positions 8c (1/8, 1/8, 1/8). L'axe des anneaux est parallèle aux axes ternaires. Les centres des huit cubes sont vacants. Les aluminium d'un anneau occupent 6 sommets du cube élémentaire concerné.

Les 2 autres sommets sont occupés par des atomes de calcium (8 cubes * 2 coins = 16 Ca). Les 56 calcium restants sont aux centres des 56 cubes ne contenant pas d'anneau. Deux anneaux **voisins** de même axe ternaire sont reliés par un centre d'inversion en position 4a (0, 0, 0) où est placé un atome de calcium Ca1.

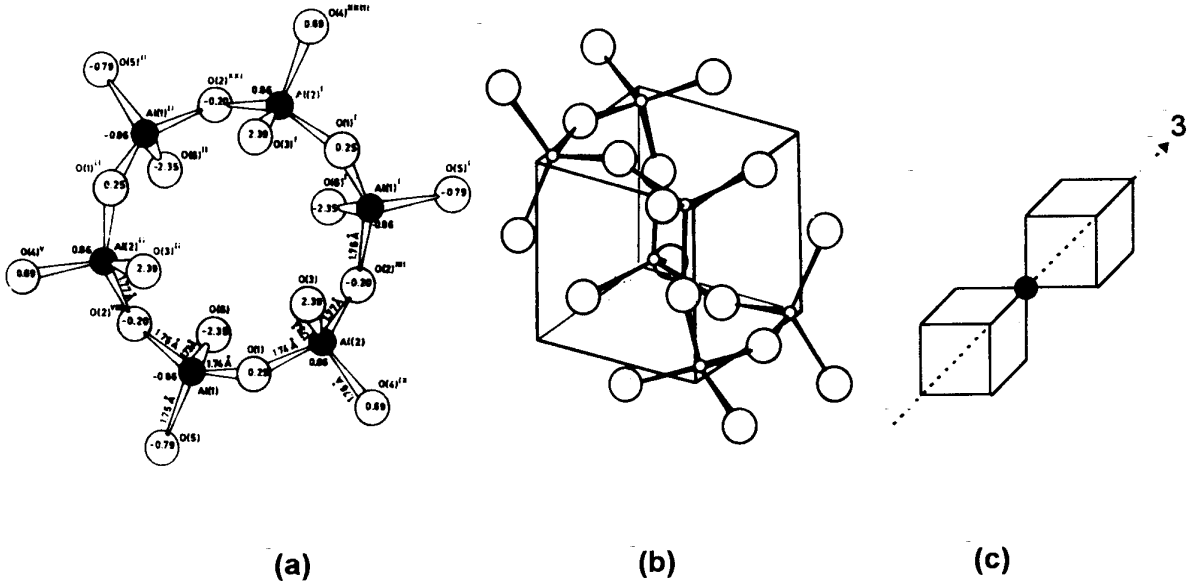


Figure A5-2

(a) Anneau Al_6O_{18} dans la structure de C_3A [Mondal et Jeffery 1975].
(b) Les atomes d'aluminium sont près des sommets des cubes élémentaires [Taylor 1990].
(c) Les deux anneaux voisins de même axe ternaire sont reliés par un centre d'inversion où est placé un atome de calcium Ca1.

1-2-2 C_3A orthorhombique

La structure d'un cristal de composition $Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$ a été déterminée à partir des données de diffractomètre à 4 cercles [Nishi et Takeuchi 1975]. La structure est orthorhombique, de paramètres a = 10.875 Å, b = 10.859 Å, c = 15.105 Å, de groupe d'espace Pbca (n°205), avec Z = 4 groupements de formule par maille. Cette structure ressemble à la structure cubique, avec des pseudo-cubes élémentaires de longueur proche de 3.8 Å, contenant des ions Ca^{2+} et des anneaux distordus Al_6O_{18} ; en revanche, l'arrangement des anneaux au sein de la vraie maille élémentaire est complètement différent.

1-3 C_4AF

Certaines structures de solutions solides $Ca_2(Al_xFe_{1-x})O_5$ variant en fonction de x ont été résolues (Tableau A5-2).

composition chimique	référence	groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)
Ca_2FeAlO_5	Colville (1971)	Ibm2	5.584	14.60	5.374	438.12
$Ca_2Fe_{1.43}Al_{O.57}O_5$	Colville (1972)	Ibm2	5.588	14.61	5.380	439.23
$Ca_2Fe_{1.28}Al_{O.72}O_5$	Colville (1972)	Ibm2	5.583	14.58	5.374	437.44

Tableau A5-2 : Paramètres de mailles de différentes solutions solides de C_4AF

La structure d'un cristal de composition Ca_2FeAlO_5 a été déterminée à partir des données de diffractomètre à 4 cercles [Colville et Geller 1971]. La structure est orthorhombique, de paramètres a = 5.584 Å, b = 14.60 Å, c = 5.374 Å, de groupe d'espace Ibm2 (n°46), avec Z = 4 groupements de formule par maille. Cette structure se compose de feuillets d'octaèdres (Fe, Al)-O, perpendiculaires à l'axe $\vec{b}$, et connectés à des chaînes de tétraèdres (Al, Fe)-O parallèles à l'axe $\vec{c}$ (Figure A5-3).

Les structures de $Ca_2Fe_{1.43}Al_{O.57}O_5$ et $Ca_2Fe_{1.28}Al_{O.72}O_5$ ont aussi été déterminées sur monocristaux [Colville et Geller 1972]. Dans les deux cas, 75 % des ions Al^{3+} occupent les sites tétraédriques.

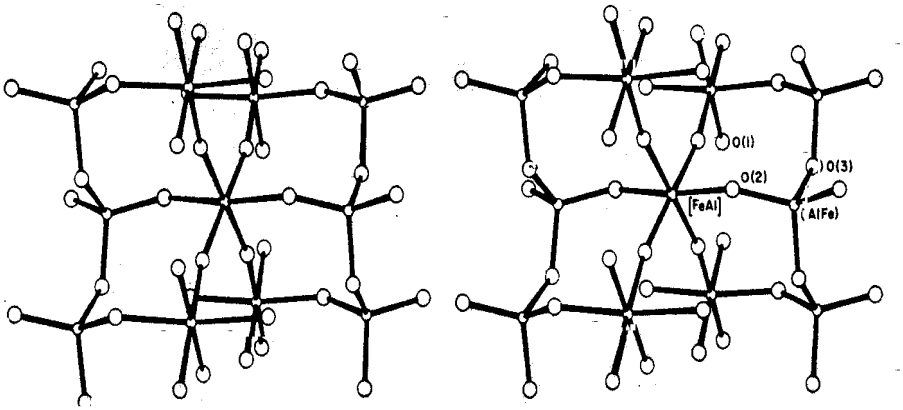


Figure A5-3 : Structure de CA_2FeAlO_5 vue approximativement selon [110] [Colville et Geller 1971]

2 Diffractogrammes des structures

2-1 Structure du silicate bicalcique C_2S_β

La structure de C_2S_β est **monoclinique**, de groupe d'espace $P2_1/n$ (n°14) [[Jost, Ziemer et al. 1977] :

a = 5.502 Å, b = 6.745 Å, c = 9.297 Å, β = 94.59°.

La simulation du diffractogramme de la structure est donnée en Figure A5-4, les indexations des raies les plus fortes sont détaillées dans le Tableau A5-3.

d(Å)	$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	h k l
3.3725	26.40	30.76	0 2 0
3.2358	27.54	32.09	1 1 -2
3.1692	28.13	32.79	0 2 1
3.0415	29.34	34.21	1 1 2
2.8728	31.10	36.28	1 2 0
2.8085	31.84	37.14	0 1 3
2.7886	32.07	37.42	1 0 -3
2.7771	32.21	37.58	1 2 -1
2.7422	32.63	38.07	2 0 0
2.7267	32.82	38.30	0 2 2
2.7120	33.00	38.52	1 2 1
2.6039	34.41	40.18	1 0 3
2.5403	35.30	41.23	2 1 0
2.4473	36.69	42.88	2 0 -2
2.4049	37.36	43.67	2 1 1
2.3970	37.49	43.82	1 2 2
2.2779	39.53	46.24	0 2 3
2.1911	41.16	48.19	0 1 4
2.1849	41.28	48.33	0 3 1
1.9837	45.70	53.60	1 1 4
1.9807	45.77	53.69	2 2 -2

Tableau A5-3 : Indexation des raies fortes de C2Sβ

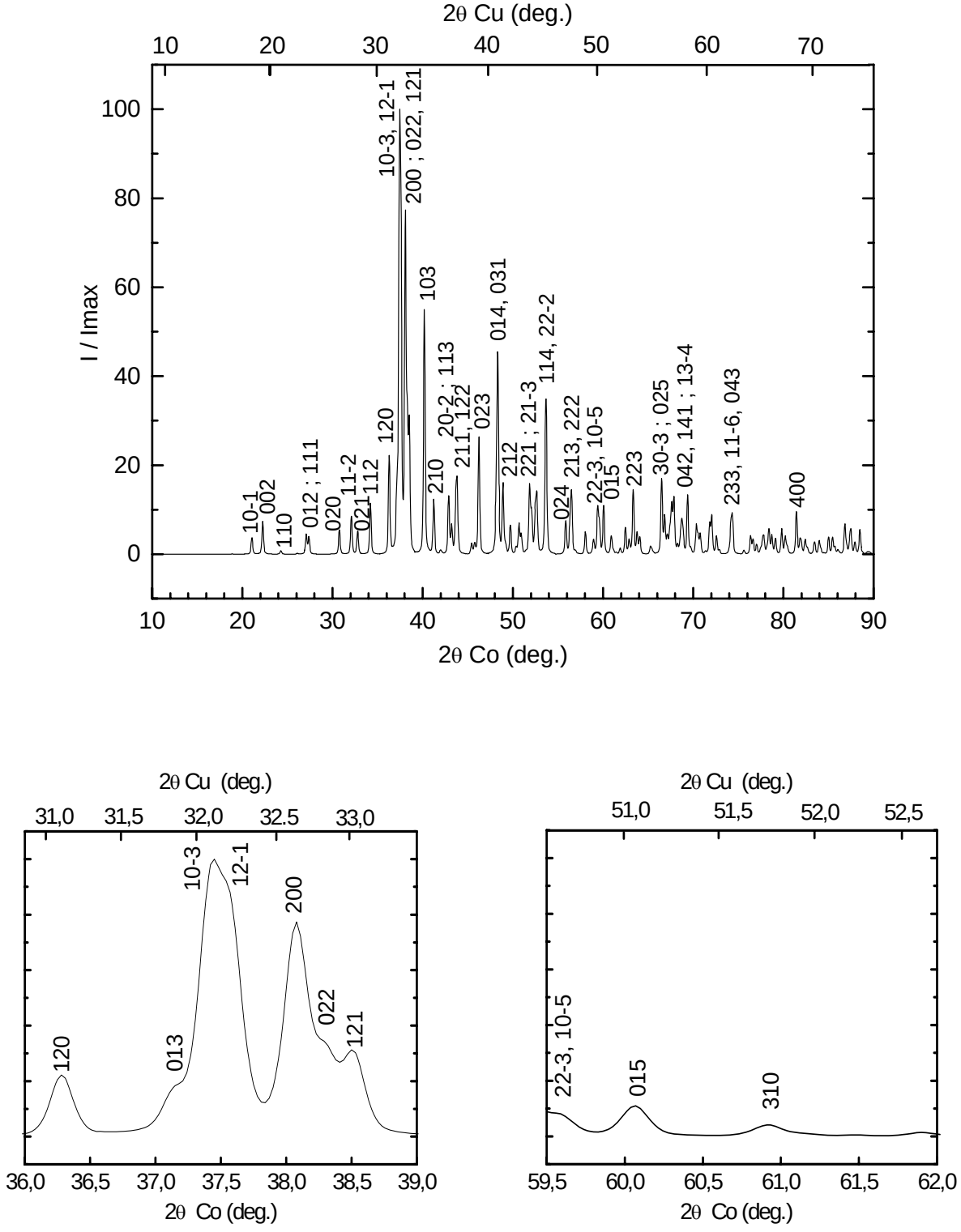


Figure A5-4 : Simulation du diagramme de la structure de $C_2S\beta$

On constate que la contribution du $C_2S\beta$ au spectre de diffraction d'un clinker est très faible dans le domaine $2\theta_{Co}$ = 59.5 - 62 °.

2-2 Structures proposées pour C_3A

2-2-1 C_3A cubique

La structure est cubique, de paramètre a = 15.263 Å, de groupe d'espace Pa3 (n°205) [Mondal et Jeffery 1975].

La simulation du diffractogramme de la structure est donnée en Figure A5-5, les indexations des raies les plus fortes sont détaillées dans le Tableau A5-4.

d(Å)	$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	h k l
4.0792	21.77	25.33	3 2 1
2.6981	33.18	38.72	4 4 0
2.2030	40.93	47.91	4 4 4
1.9079	47.62	55.92	8 0 0
1.5578	59.27	70.08	8 4 4
1.3491	69.63	83.06	8 8 0

Tableau A5-4 : Indexation des raies fortes de C_3A cubique

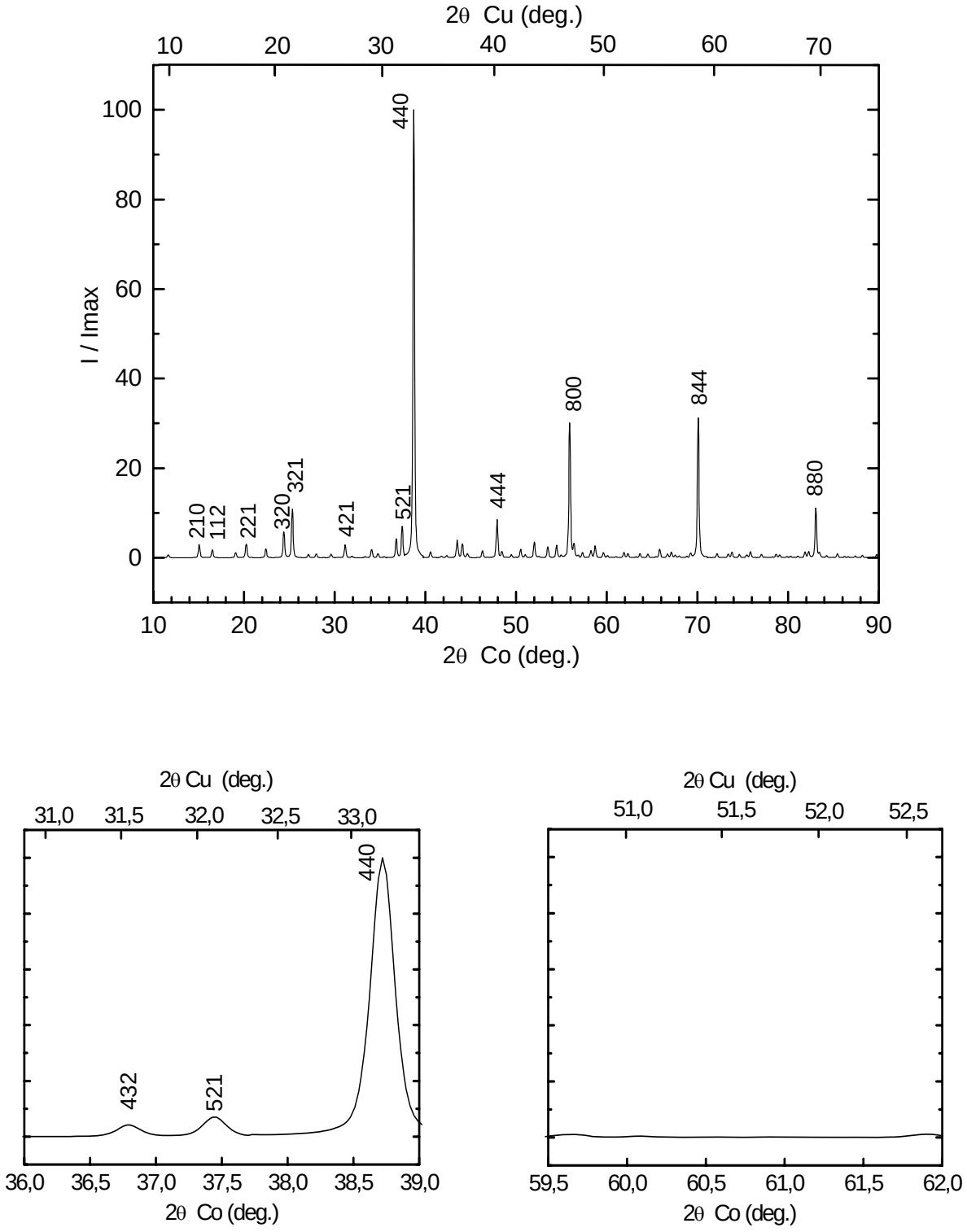


Figure A5-5 : Simulation du diagramme de la structure cubique de C_3A

Ici encore, la contribution de C_3A est très faible dans la fenêtre $2\theta_{Co}$ = 59.5-62°

2-2-2 C_3A orthorhombique

La structure d'un cristal de composition $Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$ a été par Nishi [Nishi et Takeuchi 1975]. La structure est orthorhombique, de paramètres a = 10.875 Å, b = 10.859 Å, c = 15.105 Å, de groupe d'espace Pbca (n°205). Les Figure A5-5 et Figure A5-6 mettent en évidence le dédoublement des raies lors du passage de la symétrie cubique à la symétrie orthorhombique : la raie 440 se dédouble en raies 400 et 224, la raie 800 en 440 et 008, et la raie 844 en 640 et 048.

Les indexations des raies les plus fortes sont détaillées dans le Tableau A5-5.

d(Å)	$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	h k l
2.7188	32.92	38.42	4 0 0
2.7148	32.97	38.47	0 4 0
2.6932	33.24	38.79	2 2 4
2.2064	40.86	47.83	4 0 4
2.2043	40.91	47.88	0 4 4
1.9210	47.28	55.50	4 4 0
1.8881	48.15	56.55	0 0 8
1.5647	58.98	69.73	6 2 4
1.5508	59.56	70.45	4 0 8
1.3466	69.78	83.25	4 4 8

Tableau A5-5 : Indexation des raies fortes de C_3A orthorhombique

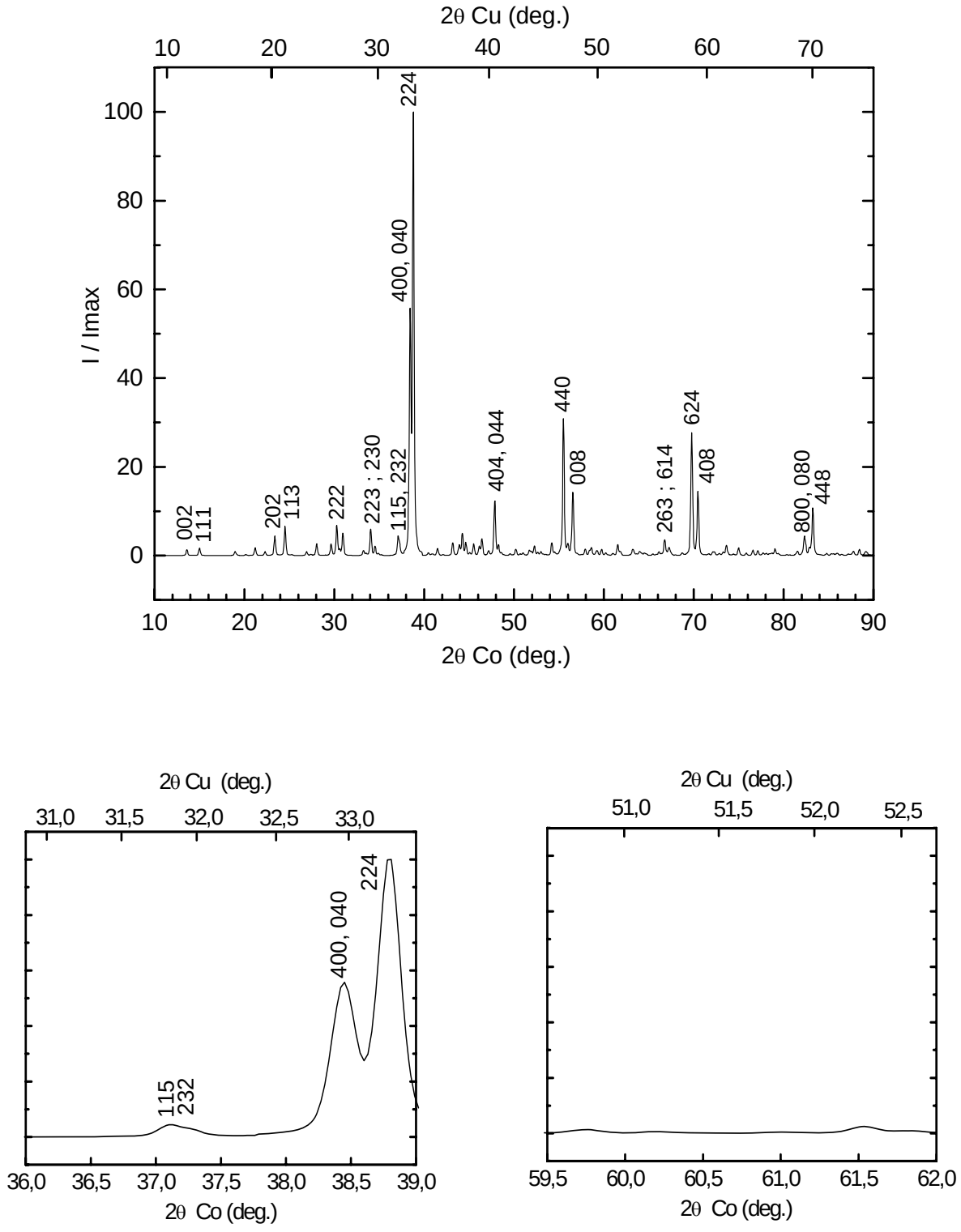


Figure A5-6 : Simulation du diagramme de la structure orthorhombique de C_3A

2-3 Structures proposées pour C_4AF

La structure d'un cristal de composition $Ca_2Fe_2O_5$ a été déterminée par Colville [Colville et Geller 1971]. La structure est orthorhombique, de paramètres a = 5.584 Å, b = 14.60 Å, c = 5.374 Å, de groupe d'espace Ibm2 (n°46).

La simulation du diffractogramme de la structure est donnée en Figure A5-7, les indexations des raies les plus fortes sont détaillées dans le Tableau A5-6.

d(Å)	$2\theta_{Cu}$	$2\theta_{Co}$	h k l
7.3000	12.11	14.08	0 2 0
2.7920	32.03	37.37	2 0 0
2.6870	33.32	38.89	0 0 2
2.6560	33.72	39.36	1 4 1
2.0603	43.91	51.46	1 6 1
1.9361	46.89	55.03	2 0 2

Tableau A5-6 : Indexation des raies fortes de C_4AF orthorhombique

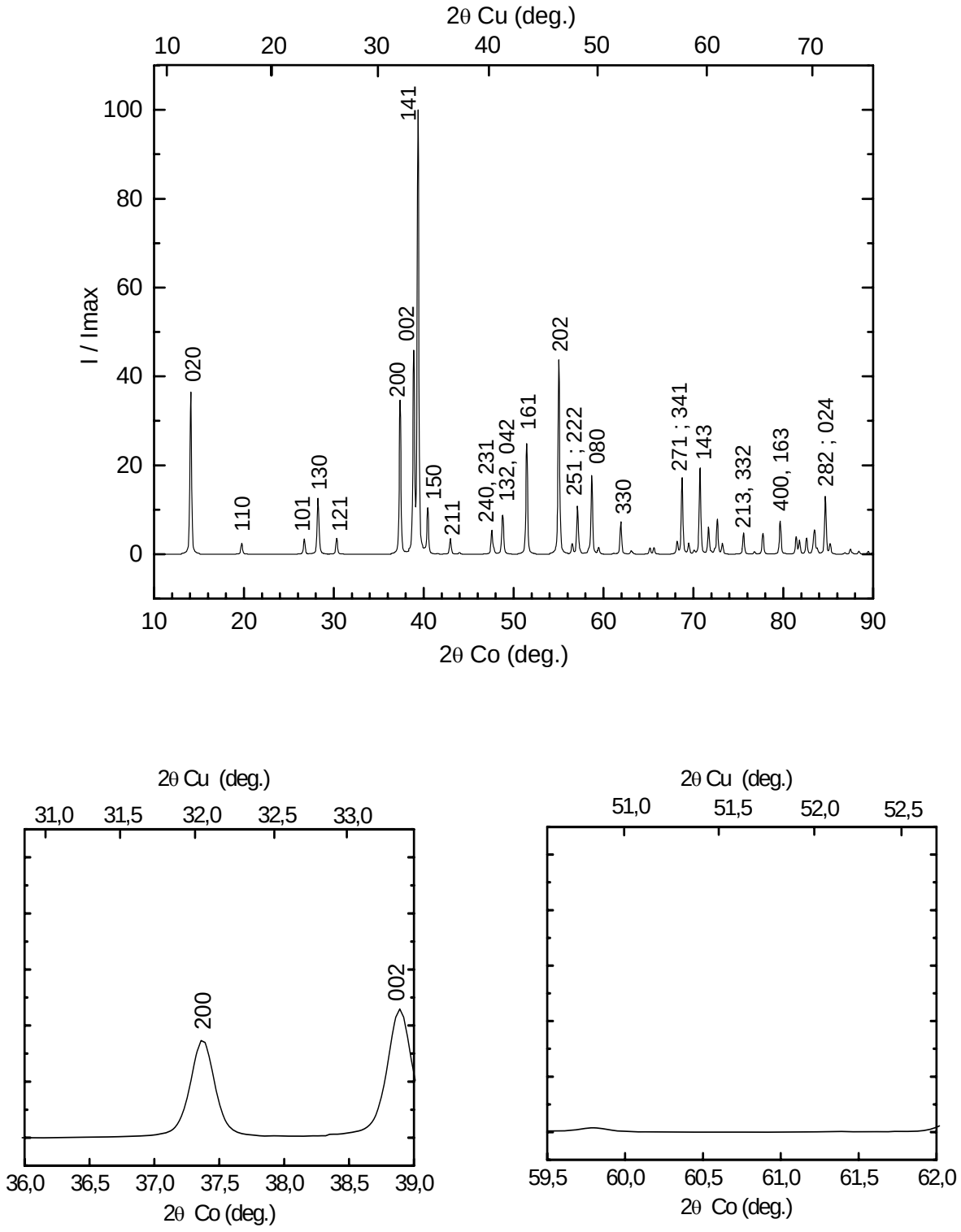


Figure A5-7: Simulation du diagramme de la structure orthorhombique de C_4AF

3 Conclusion

Les diffractogrammes de ces structures permettent d'identifier les raies fortes de chaque phase dans un clinker. La Figure A5-8 montre le spectre du clinker A déjà présenté en Figure II-1, en précisant ici l'indexation des raies fortes de chaque phase dans le domaine angulaire $2\theta_{Co}$ = 36-41°, où toutes les raies sont superposées.

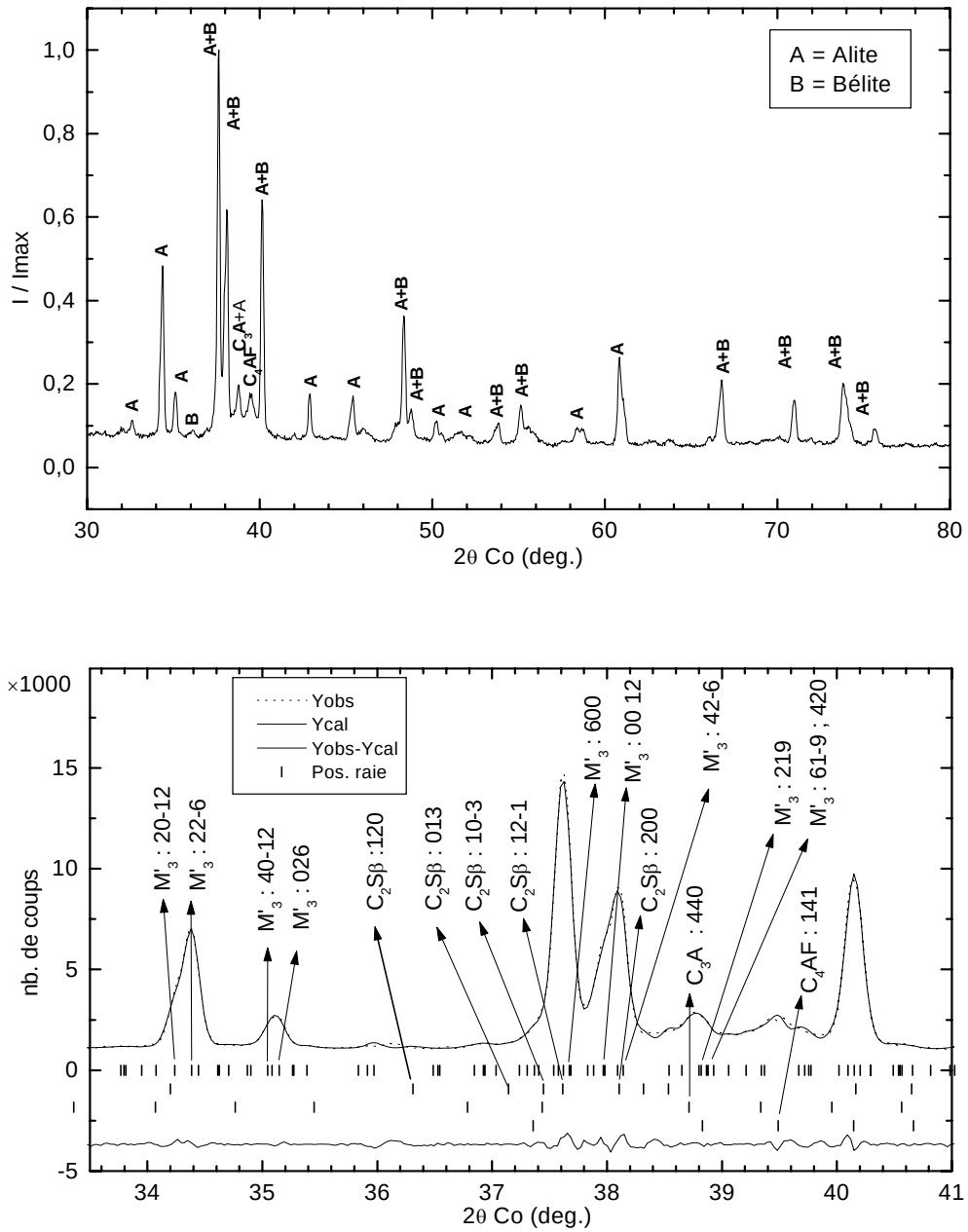


Figure A5-8 : Indexation des raies fortes dans un clinker

4 Bibliographie

Colville A.A. et Geller S. (1971), « The Crystal Structure of Brownmillerite, Ca_2FeAlO_5, » *Acta Cryst.*, **B27**, 2311-2315.

Colville A.A. et Geller S. (1972), « The Crystal Structure of $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ and $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$, » *Acta Cryst.*, **B28**, 3196-3200.

Jost K.H., Ziemer B. et Seydel R. (1977), « Redetermination of the structure of β-Dicalcium Silicate, » *Acta Cryst.*, **B33**, 1696-1700.

Mondal P. et Jeffery J.W. (1975), « The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $Ca_3Al_2O_6$, » *Acta Cryst.*, **B31**, 689-696.

Mumme W.G., Hill R.J., Bushnell-Wye G. et Segnit E.R. (1995b), « Rietveld Crystal Structure Refinements, Crystal Chemistry and Calculated Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate and Related Phases, » *N. Jb. Miner. Abh*, **169**, 35-68.

Nishi F. et Takeuchi Y. (1975), « The Al_6O_{18} Rings of Tetrahedra in the Structure of $Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$, » *Acta Cryst.*, **B31**, 1169-1173.

Taylor H.F.W. (1990), *Cement Chemistry*, London, Academic Press.