



COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

1ère partie :

Calcul dans les Réseaux et Groupes Ponctuels

Claude LECOMTE

PREMIERE PARTIE

CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE

Cette première partie se divise en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 donne quelques généralités sur l'état cristallin.
- Le chapitre 2 est consacré aux calculs dans les réseaux : métrique d'un réseau, produit scalaire, produit vectoriel, volume de maille, plan réticulaire, réseau réciproque et changement de repère.
- Le chapitre 3 traite de la symétrie d'orientation associée à ces différents réseaux. Nous démontrerons l'existence de 32 groupes de symétrie ponctuels (symétrie macroscopique).
- Le chapitre 4 démontre l'existence des 14 modes de réseau de Bravais.
- Le cinquième chapitre décrit le cristal microscopique en tenant compte des propriétés, des opérations, translations et rotations compatibles avec le réseau : la symétrie de position. Les groupes d'atomes (unité asymétrique) du cristal se répètent identiques à eux-mêmes par le jeu de nouveaux opérateurs de symétrie, dite de position, produits d'opération rotation et translation.
- Le sixième chapitre est une introduction à l'étude des cristaux imparfaits, cristaux incommensurables et quasi-cristaux.

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR L'ETAT CRISTALLIN

I- FACES NATURELLES D'UN CRISTAL, ELEMENTS DE SYMETRIE ET FORMES CRISTALLINES

La figure I.1 représente un cristal d'olivine idéalisé : celui-ci possède un certain nombre de faces naturelles que l'on peut grouper en familles ou formes cristallines : ainsi, certaines faces telles que la facette (1) se retrouvent, huit fois identiques à elles-mêmes sur le cristal ; ces faces se déduisent les unes des autres par des opérations de symétrie, appelées opérations de symétrie ponctuelles. Ainsi, (1') se déduit de (1) par une opération dite miroir (m_1), (1'') de (1) par le miroir m_2 ..., (1''') par une opération de symétrie binaire, rotation de 180° autour de l'axe A_2 ... Si nous dénombrons le nombre d'opérations de symétrie existant pour décrire la morphologie du cristal, nous en trouverions huit, dont l'opérateur identité, permettant à la face (1) de se retrouver 8 fois identique à elle-même. Remarquons que certaines faces dont les normales, issues du centre du cristal, sont confondues avec un axe binaire ou appartiennent à un miroir, ne sont pas répétées par ces opérateurs : ainsi, (2) ayant sa normale dans le miroir, n'est reproduite que quatre fois pour donner une forme appelée prisme, tandis que (3) ou (4) dont les normales sont confondues avec des axes binaires, qui comme nous pouvons le remarquer sont l'intersection de deux miroirs, ne se reproduisent que deux fois : cette forme est appelée pinacoïde. L'existence et la multiplicité des formes cristallines est liée à la symétrie du cristal. La morphologie est la première propriété physique du cristal liée à la symétrie.

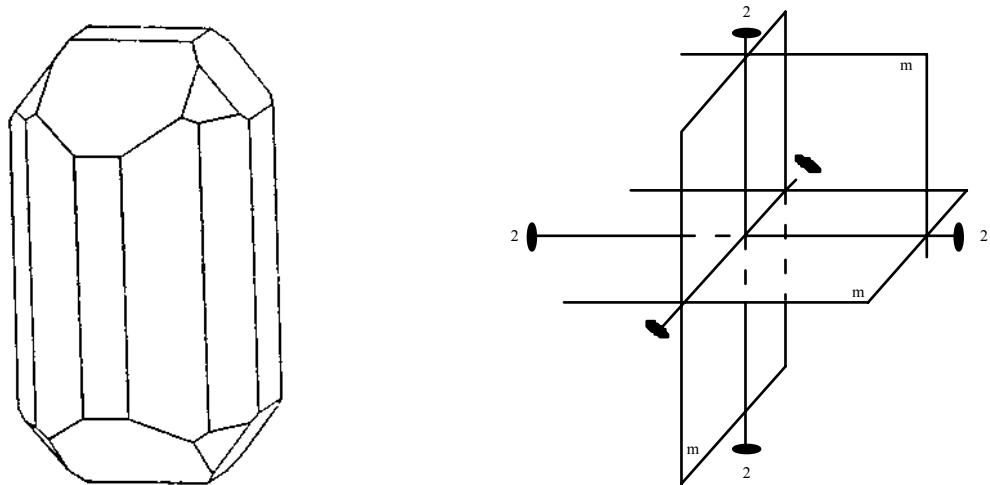


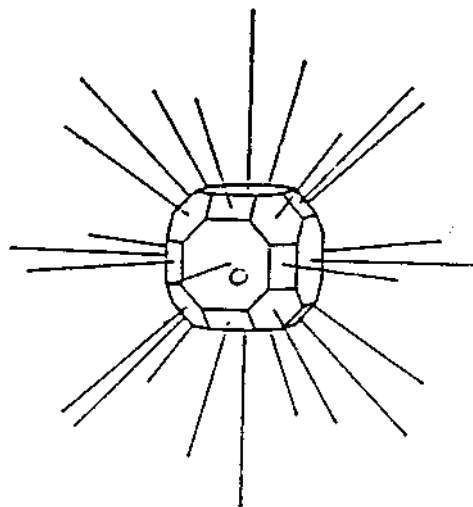
Figure 1.1 : Habitus d'un cristal d'olivine ; les éléments de symétrie miroir m_1 , m_2 , m_3 et axes binaires (●—●) sont représentés sur la figure.

Par ailleurs, un autre cristal d'olivine, cristallisé dans des conditions presque identiques, peut avoir un développement de faces différent. Cependant, on retrouvera toujours les mêmes angles entre normales aux faces ; ces angles se mesurent à l'aide d'un goniomètre optique (voir Annexe 1). Il en résulte que si on trace à partir du centre du cristal l'ensemble des normales aux faces, les directions de ce faisceau de droites forment un invariant (Romé de l'Isle, 1722). Cette observation démontre le caractère *anisotrope* du cristal, les directions des normales étant des directions privilégiées.

II- REPRESENTATION GEOMETRIQUE D'UN CRISTAL : PROJECTION STEREOGRAPHIQUE

1. Projection sphérique

On représente le cristal par un faisceau de normales aux faces naturelles dont l'origine commune est le centre du cristal (figure 1.2(a)).



(a)

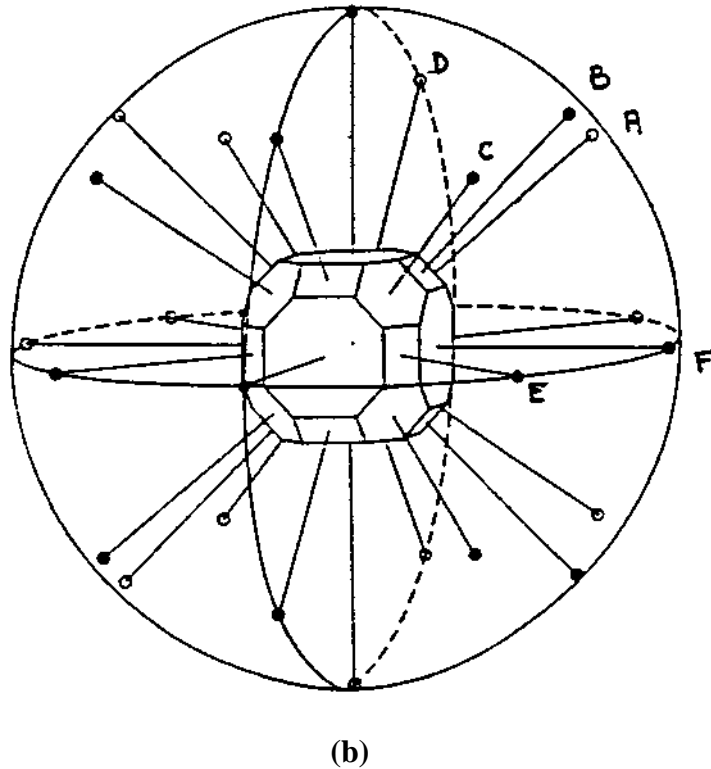


Figure 1.2(a) : Faisceau de normales aux faces d'un cristal **(b)** Projection sphérique d'un cristal

Plaçons alors le cristal au centre d'une sphère de rayon r quelconque et appelons A, B, C...F les intersections des normales aux faces du cristal avec la sphère. Ces points sont appelés projections sphériques des normales.

2. Définition de la projection stéréographique

La projection sphérique du cristal est une représentation tridimensionnelle donc compliquée à mettre en oeuvre ; il est préférable d'utiliser une représentation à deux dimensions conservant les relations angulaires existant entre les normales ; c'est la projection stéréographique, représentation déjà connue par les grecs au deuxième siècle avant J.C. et utilisée en cristallographie au XIXe siècle par Neumann et Miller. La figure 1.3 donne le principe de cette projection : le cristal est centré en O, centre de la sphère. Appelons N et S respectivement les pôles nord et sud et considérons une normale \vec{P} issue du centre O et interceptant la sphère en P dans l'hémisphère nord : le point P est la projection sphérique de \vec{P} . Relions P appartenant à l'hémisphère nord au pôle sud S. La droite PS coupe le plan équatorial π en p, projection stéréographique de P. Ainsi, comme l'indique la figure I4, un faisceau de normales interceptant l'hémisphère nord en A, B, C...F aura pour projection stéréographique les points a, b, c...f.

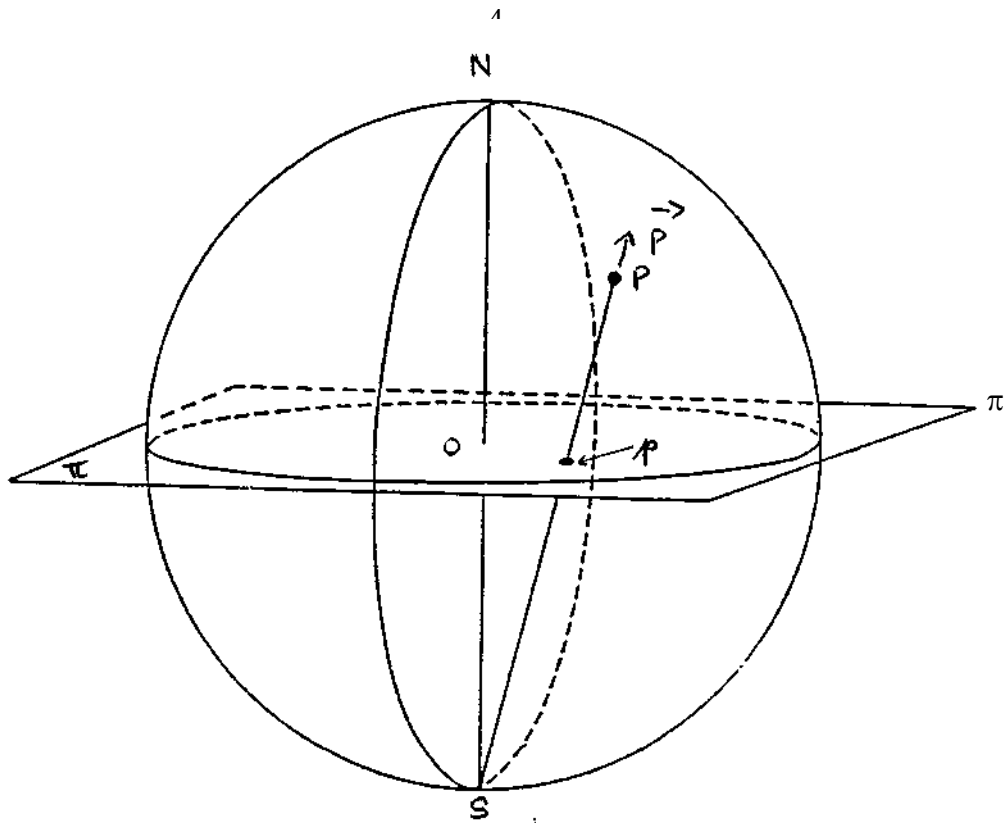


Figure 1.3 : Définition de la projection stéréographique

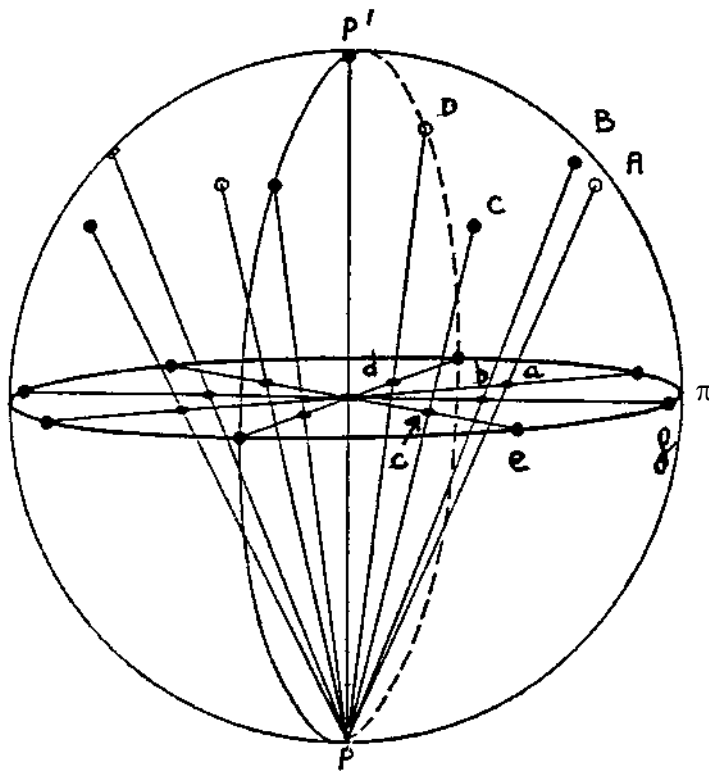


Figure 1.4 : Projection stéréographique d'un faisceau de normales (fig. 1.2)

Il faut remarquer que les points $a, b, c \dots f$ sont aussi les projections stéréographiques de $A', B', C' \dots F'$ images de $A, B, C \dots F$ par rapport au plan π . Pour différencier ces points, nous utilisons la convention suivante (figure 1.5(a)).

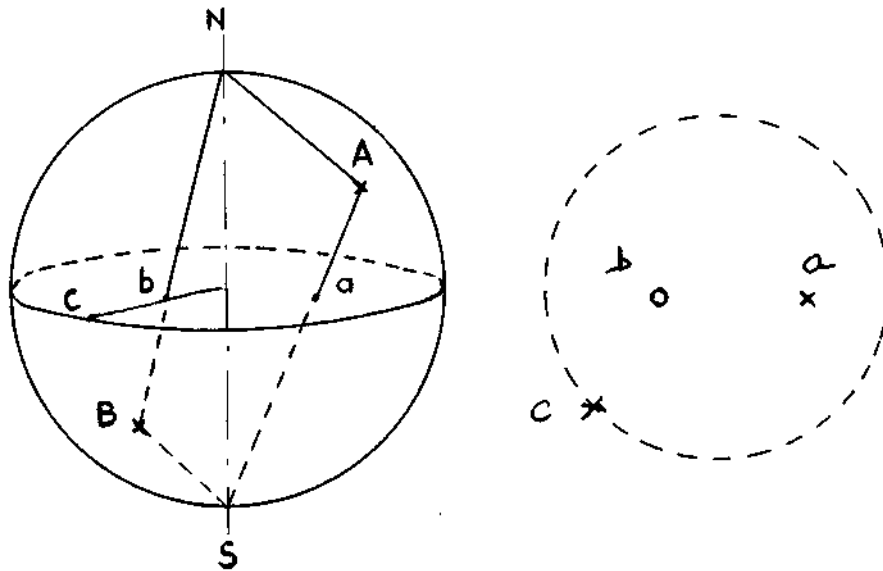


Figure 1.5 : Convention

Tout point représenté par une croix (X) provient d'un pôle appartenant à l'hémisphère nord (A sur la figure). Tout point représenté par un rond (o) est la projection stéréographique d'un point de l'hémisphère sud (B sur la figure). La projection stéréographique de \vec{ISa} est représentée sur la figure 1.5b où le cercle en pointillé représente le cercle équatorial : la croix est la projection de A et le rond (O) celle de B ; une normale \vec{C} appartenant au plan p de projection coupe la sphère dans le plan équatorial et sa projection c appartient au périmètre du cercle de projection. Nous pouvons donc la représenter indifféremment par une croix ou un rond.

3. Propriétés de la projection stéréographique

La figure 1.6 est une coupe de la sphère perpendiculairement au plan équatorial et passant par une normale \vec{P} dont les projections sphériques et stéréographiques sont respectivement P et p. Si θ est l'angle formé par la normale \vec{P} avec la droite ON, alors :

$$Op = r \tan \theta/2$$

L'angle θ sera donc mesuré par la longueur Op et les coordonnées sphériques (r, θ, φ) du point P sont donc parfaitement déterminées dès l'instant où nous choisirons sur le plan de projection un axe d'origine des φ (voir exercice 1.1). La projection stéréographique conserve donc les angles.

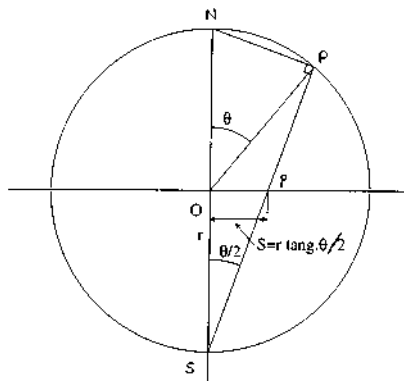


Figure 1.6 : Relations angulaires

$$\begin{aligned}
 \text{De plus, on a :} \quad Sp &= \frac{OS}{\cos(\theta/2)} = \frac{r}{\cos(\theta/2)} \\
 SP &= \frac{SN}{\cos(\theta/2)} = \frac{2r}{\cos(\theta/2)} \\
 \implies Sp \times SP &= 2r^2 = \text{constante}
 \end{aligned}$$

La transformation est donc une inversion de centre S et de puissance $2R^2$.

III-CLIVAGE DES CRISTAUX, PREMIERE DEFINITION DE L'UNITE DE REPETITION ELEMENTAIRE

Certains cristaux comme la calcite (CaCO_3) ont la propriété de se séparer en plusieurs autres par glissement facile de plans cristallins les uns par rapport aux autres ; ce phénomène est appelé clivage. Ainsi, la calcite possède trois directions de clivage parallèles aux faces d'un rhomboèdre (polyèdre obtenu par étirement ou compression suivant la diagonale d'espace d'un cube). Cette opération de clivage peut se reproduire de nombreuses fois pour aboutir à des cristaux très petits mais possédant toujours les mêmes formes. Hauy, en 1784, propose que tout cristal peut être construit par translation périodique dans les trois directions d'espace d'une unité élémentaire (parallélépipédique) appelée unité de répétition ou *maille élémentaire*. Ce caractère de répétition périodique par translation est une des propriétés les plus importantes des cristaux ; un exemple de construction est donné figure 1.7.

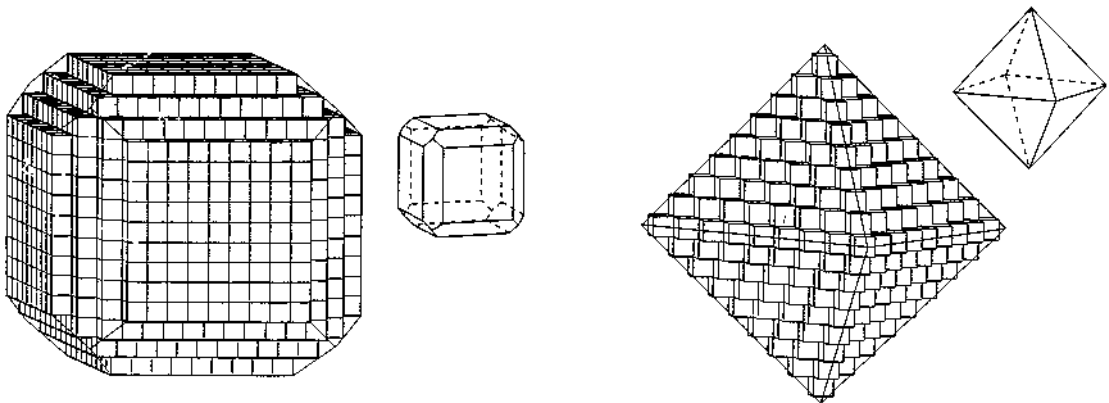


Figure 1.7 : Construction d'un cristal par répétition périodique d'une maille élémentaire

IV- DEFINITION DU CRISTAL

Les translations de maille dans les trois directions de l'espace vont donc définir un réseau triplement périodique et le cristal est donc la convolution de cette fonction réseau par une fonction motif élémentaire :

$$CRISTAL = RESEAU \otimes MOTIF$$

A titre d'exemple, la figure 1.8(a) représente la structure du quartz α en projection sur un plan défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} ; on reconnaît le tétraèdre SiO_4 se répétant analogue à lui-même, suivant les deux périodes \vec{a} et \vec{b} .

Cet ensemble \vec{a} et \vec{b} forme une base élémentaire au sens mathématique du terme permettant de générer un réseau bidimensionnel (figure 1.8(b)). La maille du cristal tridimensionnel sera ensuite obtenue par l'adjonction d'un troisième vecteur \vec{c} linéairement

indépendant de \vec{a} et \vec{b} et respectant les conditions de symétrie et de périodicité d'espace du quartz α .

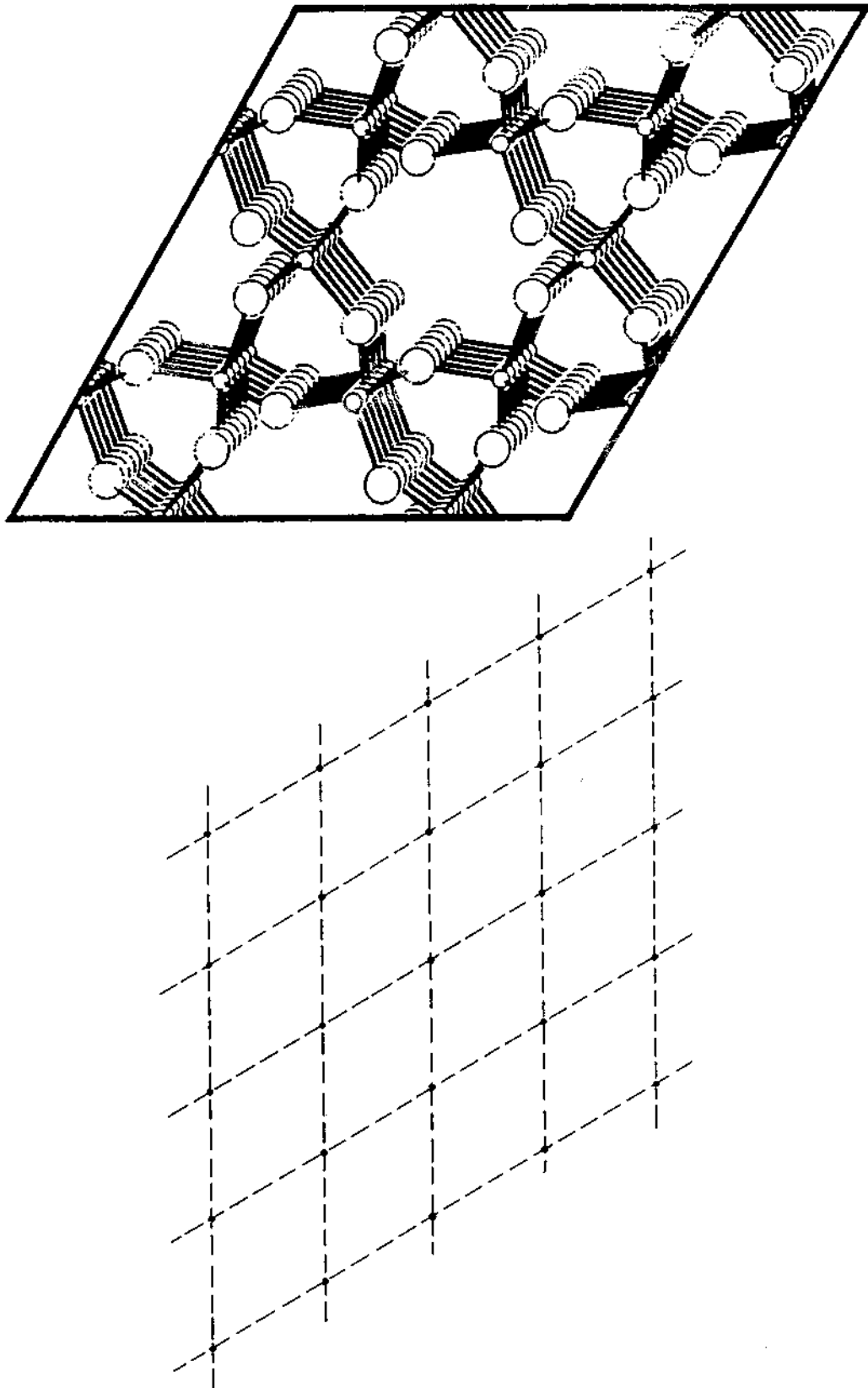


Figure 1.8(a): Projection de la structure du quartz α **b)** et réseau \vec{a} et \vec{b}

CHAPITRE 2 : CALCULS DANS LES RESEAUX

I- RESEAU UNIDIMENSIONNEL

Un réseau unidimensionnel est un ensemble de points équidistants, appelés nœuds du réseau, de même nature et appartenant à une droite. L'ensemble est infini, il y a donc une infinité de nœuds. La droite définissant la direction du réseau est appelée rangée et le module du plus petit vecteur non nul du réseau $|\vec{a}|$ est le paramètre du réseau.

Compte tenu du caractère infini du réseau, le choix de l'origine est arbitraire ; on prendra l'origine O sur un nœud quelconque. Ainsi, tout nœud du réseau sera défini par :

$$\vec{n} = u \vec{a}$$

avec u entier positif, négatif ou nul.

Remarque : Un nœud est un être mathématique, ce n'est pas un atome.

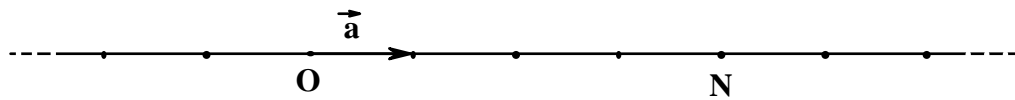


Figure 2.1 : Réseau à une dimension

II- RESEAU BIDIMENSIONNEL

Un tel réseau pourra être utilisé pour décrire la surface d'un matériau cristallin. Un réseau bidimensionnel est l'association de deux familles de rangées parallèles et équidistantes. Leurs intersections donnent les nœuds du réseau. Ce réseau est infini et nous choisirons l'origine sur un nœud quelconque du réseau (figure 2.2).

Nous définirons la base du réseau bidimensionnel ou maille élémentaire par l'association des deux plus petits vecteurs \vec{a} , \vec{b} du réseau, non nuls et non colinéaires (figure II2). Ces deux vecteurs définissent la métrique de l'espace à deux dimensions que décrit le réseau.

$|\vec{a}|$ et $|\vec{b}|$ sont les paramètres du réseau. En général, \vec{b} n'est pas perpendiculaire à \vec{a} et l'angle (\vec{a}, \vec{b}) est appelé γ .

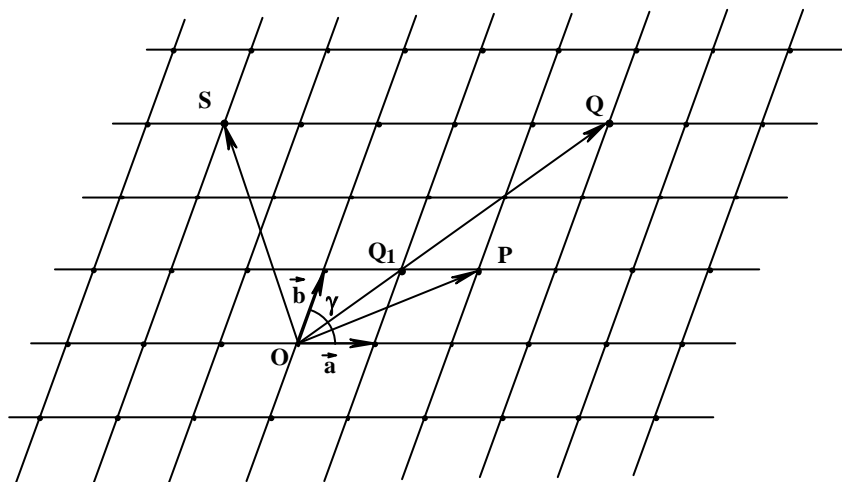


Figure 2.2 : Réseau bidimensionnel

Tout nœud Q du réseau plan s'écrira : $\vec{OQ} = u \vec{a} + v \vec{b}$ avec u et v entiers positifs, négatifs ou nuls.

1. Propriétés des rangées

On appelle rangée toute droite passant par deux nœuds quelconques ; toute rangée possède une rangée qui lui est parallèle et passant par n'importe quel nœud du réseau.

Le paramètre p d'une rangée est un nombre mesurant sur cette rangée la distance entre deux nœuds consécutifs. Parmi l'ensemble des rangées parallèles, il en est une qui passe par l'origine O et le paramètre de la rangée sera donc la distance de O au premier nœud P de la rangée (figure 2.2).

$$\begin{aligned}\vec{OP} &= u\vec{a} + v\vec{b} \\ |\vec{OP}| &= |u\vec{a} + v\vec{b}| = |\vec{p}| = p\end{aligned}$$

La rangée sera alors notée $[u,v]$. Ainsi, la rangée \vec{OP} (figure II2) est une rangée $[2,1]$, celle passant par les nœuds O et Q de coordonnées respectives (0,0) et (3,3) est une rangée $[1,1]$ puisque le premier nœud de la rangée a pour coordonnées $Q_1 = [1,1]$, la rangée passant par P et S de coordonnées respectives (2,1) et (-2,+3) est une rangée $[-2,1]$.

Remarques :

- $[u,v]$ est un couple de nombres entiers premiers entre eux : en effet, si u et v ne sont pas premiers entre eux, alors il existerait un entier m tel que :

$$\begin{aligned}u &= mu' \text{ et } v = mv' \\ \implies \vec{p} &= u\vec{a} + v\vec{b} = m(u'\vec{a} + v'\vec{b})\end{aligned}$$

si bien que le nœud de coordonnées u,v serait le m^{e} nœud de la rangée et non pas le premier comme l'impose la définition du paramètre.

- u et v ne sont pas les coefficients décrivant l'équation de la rangée : celle-ci s'écrit dans un espace à deux dimensions :

$hx + ky = t$ avec h et k entiers puisque tout nœud de la rangée $[u,v]$ est solution

Si la rangée passe par l'origine, l'équation devient alors :

$$hx + ky = 0$$

Si le nœud $[u,v]$ appartient à la droite $hx + ky = 0$, alors x et y prennent respectivement les valeurs u et v , si bien que nous avons : $hu + kv = 0$, relation liant l'équation à la notation de la rangée.

h et k seront aussi choisis entiers premiers entre eux. Toute rangée parallèle aura donc pour équation : $hx + ky = t$ avec t entier puisque h et k sont des entiers et que x,y peuvent être les coordonnées d'un nœud.

La rangée $hx + ky = t$ intercepte les axes de base du réseau en :

$$\text{pour } \vec{a} \quad (y = 0) \implies hx = t \implies x = t/h$$

$$\text{pour } \vec{b} \quad (x = 0) \implies ky = t \implies y = t/k$$

Les composantes x, y de l'intersection de la famille de droites $hx + ky = t$ avec les axes de base sont donc :

$$\begin{aligned} \{x\} &= \dots, \frac{-t}{h}, \frac{-t+1}{h}, \dots, \frac{-3}{h}, \frac{-2}{h}, \frac{-1}{h}, 0, \frac{1}{h}, \frac{2}{h}, \dots, \frac{t}{h}, \dots \\ \{y\} &= \dots, \frac{-t}{k}, \frac{-t+1}{k}, \dots, \frac{-3}{k}, \frac{-2}{k}, \frac{-1}{k}, 0, \frac{1}{k}, \frac{2}{k}, \dots, \frac{t}{k}, \dots \end{aligned}$$

Les intervalles $\Delta x, \Delta y$ entre intersections successives sur les deux axes \vec{a}, \vec{b} étant constants et égaux respectivement à $\frac{1}{h}$ et $\frac{1}{k}$, il en résulte qu'il y a équidistance entre rangées de même indice.

Remarque : $\Delta x, \Delta y$ sont des nombres sans dimension tout comme les $\{x\}$ et $\{y\}$ représentant les composantes sur \vec{a} et \vec{b} des intersections de la droite $hx + ky = t$. Comme les repères ne sont pas normés, alors les distances d_a et d_b correspondantes seront obtenues en multipliant respectivement x et y par a et b . Les paramètres a et b sont généralement exprimés en Angstroem ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

$$\begin{array}{ccccc} d_a & = & x & a & \\ d_b & = & y & b & \\ \uparrow & & \uparrow & \uparrow & \\ \text{\AA} & & \text{sans} & \text{\AA} & \\ & & \text{dimension} & & \end{array}$$

Exemple : Quelle est la famille de rangée $[u, v]$ d'équation : $3x + y = t$ avec t entier quelconque ?

Remarquons tout d'abord que les paramètres h et k de cette équation sont des entiers premiers entre eux et donc que cette équation est une équation de rangée.

La rangée de la famille passant par l'origine s'écrira : $3x + y = 0$ et tout nœud $[u, v]$ de cette rangée vérifiera l'équation :

$$\begin{aligned} 3u + v &= 0 \\ \implies \frac{v}{u} &= -3 \end{aligned}$$

Les couples $[-1, +3]$ et $[1, -3]$ sont des couples d'entiers premiers entre eux vérifiant l'équation ci-dessus. La rangée pourra s'appeler indifféremment $[1, -3]$ ou $[-1, +3]$ puisque seule la direction, et non le sens, intervient dans la définition.

La figure 2.3 représente une partie de la famille de rangées $[-1, 3]$ ($-3 < t < 3$). Chaque rangée se déduit de la rangée précédente par une translation de $\frac{\vec{a}}{3}$ ou encore de \vec{b} puisque les intersections avec \vec{a} et \vec{b} de la rangée d'équation $3x + y = t$ sont $d_a = t \frac{a}{3} (\text{\AA})$ et $d_b = tb (\text{\AA})$.

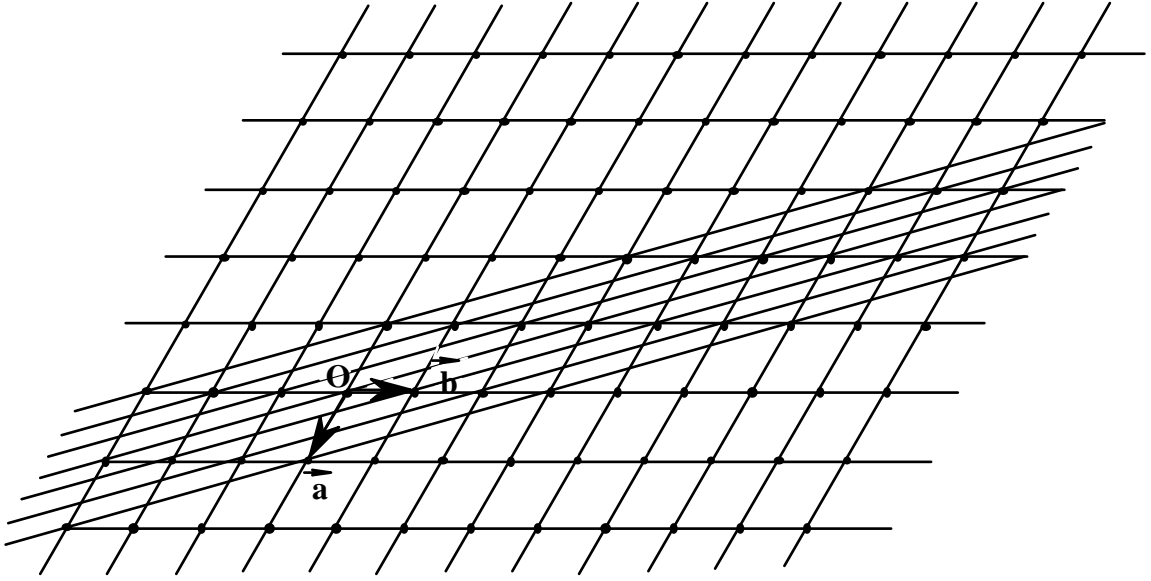


Figure 2.3 : Famille de rangées $[1, -3]$ d'équation $3x + y = t$ dans le repère oblique \vec{a}, \vec{b}, γ

2. Propriétés de la maille élémentaire ou maille simple

a. Multiplicité de la maille

Une maille du réseau est un parallélogramme bâti sur deux rangées non parallèles du réseau. La maille bâtie sur les deux plus petits vecteurs \vec{a}, \vec{b} , non nuls et non colinéaires du réseau s'appelle maille élémentaire et sa surface $\vec{S} = \vec{a} \wedge \vec{b}$ est la surface du plus petit parallélogramme bâti sur quatre nœuds du réseau.

Il existe une infinité de telles surfaces donc de mailles élémentaires : cherchons les conditions pour que deux vecteurs \vec{n}_1 et \vec{n}_2 du réseau forment une maille élémentaire : \vec{n}_1 et \vec{n}_2 s'expriment dans la maille \vec{a}, \vec{b} :

$$\left. \begin{array}{l} \vec{n}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} \\ \vec{n}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} \end{array} \right\} \quad u_1, v_1, u_2, v_2 \text{ entiers} \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{S}' = \vec{n}_1 \wedge \vec{n}_2 = [u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b}] \wedge [u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b}]$$

$$= u_1 v_2 \vec{a} \wedge \vec{b} + u_2 v_1 \vec{b} \wedge \vec{a}$$

$$= [\vec{a} \wedge \vec{b}] [u_1 v_2 - u_2 v_1]$$

$$= \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \vec{a} \wedge \vec{b} = m \vec{S}$$

La quantité m , déterminant bâti sur les rangées $[u_1 \ v_1]$ et $[u_2 \ v_2]$ est un nombre entier puisque u_1, v_1, u_2, v_2 sont entiers : c'est la multiplicité de la maille :

- si $m = +1$, la maille bâtie sur $\vec{n}_1 \vec{n}_2$ est une maille élémentaire directe ou droite : on dit aussi maille simple
- si $m = -1$, la maille est élémentaire mais gauche ou inverse
- si $|m| > 1$, la maille est multiple d'ordre m , directe ou inverse suivant le signe de m

Une maille élémentaire contient un seul nœud puisque chaque nœud définissant la maille est commun à quatre mailles et compte donc pour $1/4$ (figure 2.4(a)).

b. Comptage de nœuds dans la maille

De nombreux types de mailles peuvent se présenter. Certaines sont représentées sur la figure 2.4(a) : soit le nœud se trouve à l'intérieur de la maille, il appartient donc à une seule maille et comptera lors de la numérotation des nœuds pour 1, soit le nœud appartient à 1 côté de la maille, il est donc commun à deux mailles, il comptera donc pour $1/2$. Ainsi, les mailles a, b, c de la figure 2.4 possèdent respectivement 1, 2 et 4 nœuds.

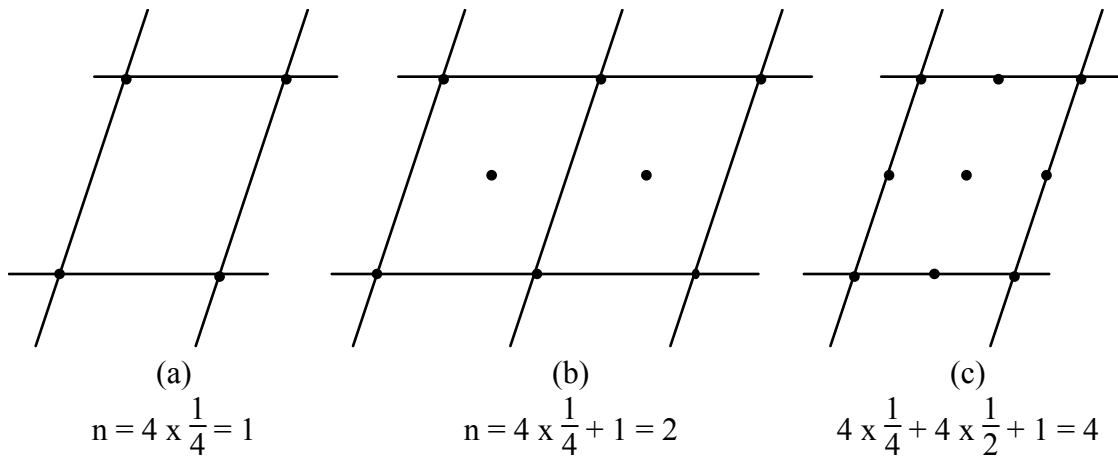


Figure 2.4 : Comptage des nœuds dans une maille à deux dimensions

La maille a) est donc une maille élémentaire, la maille b), multiple d'ordre 2 est appelée maille centrée et la maille c) est multiple d'ordre 4.

c. Tout vecteur du réseau \vec{p} exprimé sur une maille $\vec{n}_1 \vec{n}_2$ élémentaire a des composantes entières

En effet, soient $\begin{matrix} \vec{n}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} \\ \vec{n}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} \end{matrix}$ avec $\begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} = 1$

Tout nœud p défini par \vec{p} s'écrira dans la base \vec{n}_1, \vec{n}_2 :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \alpha \vec{n}_1 + \beta \vec{n}_2 \\ &= \alpha [u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b}] + \beta [u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b}] \\ &= \vec{a} [\alpha u_1 + \beta u_2] + \vec{b} [\alpha v_1 + \beta v_2] \\ &= t \vec{a} + q \vec{b} \text{ avec } t \text{ et } q \text{ entiers puisque } P \text{ est un nœud du réseau} \end{aligned}$$

Les valeurs α, β seront donc données par le système d'équations linéaires suivant :

$$\begin{cases} \alpha u_1 + \beta u_2 = t \\ \alpha v_1 + \beta v_2 = q \end{cases}$$

Les racines α, β sont nécessairement entières puisque le déterminant $u_1 v_2 - u_2 v_1$ est un entier égal à ± 1 et que t et q sont entiers par hypothèse.

4. Calculs dans les réseaux bidimensionnels. Définition du tenseur métrique

a. Coordonnées fractionnaires

Considérons un réseau bâti sur la maille élémentaire \vec{a}, \vec{b} (figure 2.5) et un point quelconque A à l'intérieur de la maille ; ce point pourrait représenter les coordonnées d'un atome.

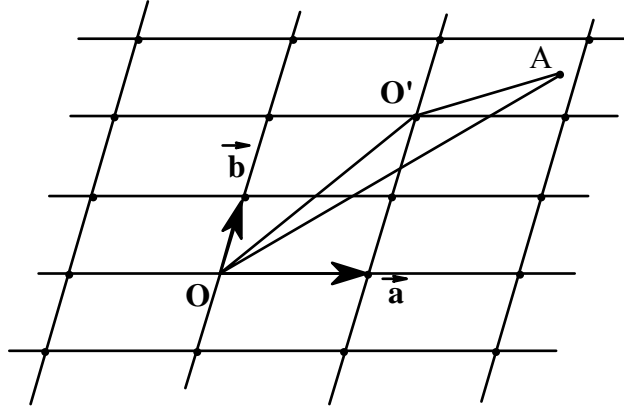


Figure 2.5 : Coordonnées fractionnaires dans une maille à deux dimensions

Ayant choisi une origine O sur le réseau, on aura :

$$\begin{aligned} \vec{V} = \vec{OA} &= \alpha \vec{a} + \beta \vec{b} \text{ avec } \alpha, \beta \in \mathbb{R} \\ &= \vec{OO'} + \vec{O'A} = u \vec{a} + v \vec{b} + x \vec{a} + y \vec{b} \end{aligned}$$

Le couple de nombres entiers u, v représente la translation de réseau et équivaut à choisir une nouvelle origine O' . Les nombres réels x_1 et y_1 sont appelés coordonnées fractionnaires du point A et ont des valeurs généralement comprises entre -1 et +1 ($-1 \leq x \leq 1$; $-1 \leq y \leq 1$). Ces nombres sont sans dimension.

La connaissance de x, y et celle de \vec{a}, \vec{b} permet donc de construire l'ensemble des points ou atomes équivalents par translation et définit parfaitement le «cristal» bidimensionnel.

b. Calcul de distances dans un réseau plan quelconque : tenseur métrique

Soient deux points A_1 et A_2 définis par :

$$\left. \begin{aligned} \vec{V}_1 &= \vec{O'A_1} = x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} \\ \vec{V}_2 &= \vec{O'A_2} = x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} \end{aligned} \right\} x_1, x_2, y_1, y_2 \in \mathbb{R}$$

La distance $|\vec{A_1 A_2}|$ sera obtenue ainsi :

$$\begin{aligned}\vec{A_1 A_2} &= \vec{A_1 O'} + \vec{O' A_2} = (x_2 - x_1) \vec{a} + (y_2 - y_1) \vec{b} \\ &= \Delta x \vec{a} + \Delta y \vec{b} \\ |\vec{A_1 A_2}|^2 &= \vec{A_1 A_2} \cdot \vec{A_1 A_2} = [\Delta x \vec{a} + \Delta y \vec{b}] \cdot [\Delta x \vec{a} + \Delta y \vec{b}] \\ &= (\Delta x)^2 \vec{a} \cdot \vec{a} + (\Delta y)^2 \vec{b} \cdot \vec{b} + 2 \Delta x \Delta y \vec{a} \cdot \vec{b}\end{aligned}$$

puisque le produit scalaire est commutatif.

Le système \vec{a}, \vec{b} n'étant pas orthonormé, on a :

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = a^2, \vec{b} \cdot \vec{b} = b^2 \text{ et } \vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos \gamma$$

donc
$$|\vec{A_1 A_2}|^2 = (\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 b^2 + 2 \Delta x \Delta y ab \cos \gamma$$

c. Tenseur métrique

Représentons les composantes x,y d'un vecteur \vec{V} par la matrice colonne :

$$\underset{\sim}{V} = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \text{ à laquelle est associée la matrice ligne transposée de } \underset{\sim}{V}$$

$$\underset{\sim}{V}^T = [x \ y]$$

Le tenseur métrique $\underset{\approx}{g}$ est défini par la matrice symétrique :

$$\underset{\approx}{g} = \begin{bmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} \\ \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{bmatrix}$$

alors :

$$\begin{aligned}\vec{V} \cdot \vec{V} = V^2 &= [x \ y] \begin{bmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} \\ \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{b} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = x^2 a^2 + y^2 b^2 + 2xy ab \cos \gamma \\ &= \underset{\sim}{V}^T \underset{\approx}{g} \underset{\sim}{V}\end{aligned}$$

Le tenseur métrique détermine, comme l'indique son nom, la métrique du réseau et toute mesure sera nécessairement exprimée en fonction de ce tenseur.

Remarques : L'expression du produit scalaire *n'est pas celle obtenue lorsque les vecteurs sont exprimés dans des bases orthonormées* :

- Dans une base \vec{i}, \vec{j} orthonormée :

$$\begin{cases} \vec{i} \cdot \vec{i} = \vec{j} \cdot \vec{j} = 1 \\ \vec{i} \cdot \vec{j} = 0 \end{cases}$$

$$\text{donc } \underline{g} \approx \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{et } V^2 = [x \ y] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = x^2 + y^2$$

- Calcul d'angle entre deux vecteurs :

$$\vec{V}_1 = x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b}$$

$$\vec{V}_2 = x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b}$$

$$\begin{aligned} \text{alors : } \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 &= [x_1 \ y_1] \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} \\ &= \underset{\sim}{\tau} \underset{\sim}{V}_1 \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{V}_2 = \underset{\sim}{\tau} \underset{\sim}{V}_2 \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{V}_1 = |\vec{V}_1| |\vec{V}_2| \cos(\vec{V}_1, \vec{V}_2) \end{aligned}$$

d'où la possibilité de calculer l'angle entre les deux vecteurs.

III- RESEAUX TRIDIMENSIONNELS

C'est une généralisation de la notion précédente : un réseau tridimensionnel est utilisé pour décrire le cristal parfait.

1. Définitions

Un réseau tridimensionnel est représenté par une famille de réseaux plans équidistants. L'origine du réseau sera prise sur un nœud quelconque du réseau puisque celui-ci est infini. Tout parallélépipède bâti sur trois vecteurs du réseau non coplanaires est appelé *maille*.

La maille élémentaire du réseau est un parallélépipède bâti sur les trois plus petits vecteurs du réseau non nuls et non coplanaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (figure 2.6) formant un trièdre direct. La maille est déterminée par la connaissance de six paramètres : $a = |\vec{a}|$, $b = |\vec{b}|$, $c = |\vec{c}|$, $(\vec{a}, \vec{b}) = \gamma$, $(\vec{b}, \vec{c}) = \alpha$, $(\vec{c}, \vec{a}) = \beta$.

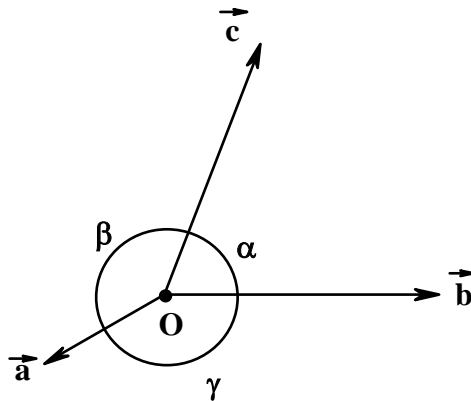


Figure 2.6 : Maille élémentaire $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, α, β, γ

Tout *nœud* du réseau sera défini par $\vec{n} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$ où u, v, w sont des entiers positifs négatifs ou nuls.

Tout plan passant par trois nœuds du réseau est appelé *plan reticulaire*.

2. Rangées du réseau tridimensionnel

La période ou paramètre d'une rangée $[u,v,w]$ est définie comme pour un réseau à deux dimensions : c'est la distance séparant deux nœuds consécutifs de la rangée; elle est mesurée par :

$$n = |\vec{n}| = |u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}|$$

u, v, w sont les composantes du premier nœud après l'origine sur la rangée $[u,v,w]$ passant par l'origine ; u, v, w sont des entiers premiers entre eux, représentant les composantes de la période de translation de la rangée.

3. Tenseur métrique

Si $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont les trois vecteurs de base du réseau, définissant donc une maille élémentaire, le tenseur métrique $\underset{\sim}{g}$ s'écrit :

$$\underset{\sim}{g} = \begin{bmatrix} \vec{a}.\vec{a} & \vec{a}.\vec{b} & \vec{a}.\vec{c} \\ \vec{a}.\vec{b} & \vec{b}.\vec{b} & \vec{b}.\vec{c} \\ \vec{a}.\vec{c} & \vec{b}.\vec{c} & \vec{c}.\vec{c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix}$$

C'est un tenseur de rang 2 symétrique. Le produit scalaire de deux vecteurs :

$$\underset{\sim}{V}_1 = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \quad \underset{\sim}{V}_2 = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{V}_1.\vec{V}_2 &= (x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c}).(x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c}) \\ &= x_1 x_2 a^2 + y_1 y_2 b^2 + z_1 z_2 c^2 + \vec{a}.\vec{b} [x_1 y_2 + y_1 x_2] + \vec{b}.\vec{c} [y_1 z_2 + z_1 y_2] + \vec{c}.\vec{a} [z_1 x_2 + x_1 z_2] \\ &= x_1 x_2 g_{11} + y_1 y_2 g_{22} + z_1 z_2 g_{33} + g_{12} (x_1 y_2 + y_1 x_2) + g_{23} (y_1 z_2 + z_1 y_2) + g_{13} (z_1 x_2 + x_1 z_2) \end{aligned}$$

soit en écriture matricielle :

$$\vec{V}_1.\vec{V}_2 = \underset{\sim}{V}_1 \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{V}_2 = \underset{\sim}{V}_2 \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{V}_1 \quad \underline{1}$$

Cette représentation matricielle est particulièrement intéressante pour le calcul numérique sur ordinateur puisque le produit scalaire est effectué en calculant deux produits matriciels.

Exercice d'application 2.1 : Calcul de distances et angles interatomiques

Le phosphate d'arginine monohydraté (LAP) cristallise dans une maille (appelée monoclinique) avec les paramètres suivants $a = 7.319 \text{ \AA}$; $b = 7.912 \text{ \AA}$; $c = 10.779 \text{ \AA}$;

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.05^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; les coordonnées fractionnaires des atomes non hydrogène du groupe phosphate (H_2PO_4^-) sont les suivantes :

| | x | y | z |
|----------------|----------|----------|-----------|
| P | 0.177967 | 0.75 | -0.011042 |
| O ₁ | 0.008595 | 0.842480 | 0.017562 |
| O ₂ | 0.353330 | 0.850097 | 0.011949 |
| O ₃ | 0.133387 | 0.696322 | -0.15408 |
| O ₄ | 0.209702 | 0.582478 | 0.065577 |

Calculer les distances P-O₁, P-O₂, P-O₃, P-O₄ et les angles O-P-O.

En déduire quels sont les atomes d'oxygène liés aux hydrogènes du groupe H_2PO_4^- .

- Calcul des distances

Les composantes Δx_i , Δy_i , Δz_i des vecteurs \vec{PO}_i sont les suivantes :

| O _i | Δx_i | Δy_i | Δz_i |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| \vec{PO}_1 | -0.169372 | +0.092480 | +0.028604 |
| \vec{PO}_2 | +0.175363 | +0.100097 | +0.022991 |
| \vec{PO}_3 | -0.044580 | -0.053678 | +0.143046 |
| \vec{PO}_4 | +0.031735 | -0.167522 | +0.076619 |

Le produit scalaire $\vec{PO}_i \cdot \vec{PO}_i$ donnera la distance de liaison tandis qu'un produit de type $\vec{PO}_i \cdot \vec{PO}_j$ permet de calculer l'angle O_i P O_j.

Pour calculer les produits scalaires, on peut utiliser deux méthodes, soit la formule $\frac{1}{2}$ ou un calcul direct.

- Formule $\frac{1}{2}$: $\vec{PO}_1 \cdot \vec{PO}_1 = PO_1^2$

$$= [\Delta x_1 \ \Delta y_1 \ \Delta z_1] [g] \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta y_1 \\ \Delta z_1 \end{bmatrix} \text{ avec } [g] = \begin{bmatrix} a^2 & 0 & \text{accos}\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ \text{accos}\beta & 0 & c^2 \end{bmatrix}$$

Soit en remplaçant : $PO_1 = 1.508 \text{ \AA}$

- Calcul direct :

$$\begin{aligned} PO_1^2 &= \vec{PO}_1 \cdot \vec{PO}_1 = (\Delta x_1 \vec{a} + \Delta y_1 \vec{b} + \Delta z_1 \vec{c}) \cdot (\Delta x_1 \vec{a} + \Delta y_1 \vec{b} + \Delta z_1 \vec{c}) \\ &= a^2(\Delta x_1)^2 + b^2(\Delta y_1)^2 + c^2(\Delta z_1)^2 + 2ac \cos\beta (\Delta x_1 \Delta z_1) \end{aligned}$$

puisque \vec{b} est perpendiculaire à \vec{a} et \vec{c} .

$$\text{soit } PO_1 = 1.508 \text{ \AA}$$

De même, on trouve : $PO_2 = 1.499 \text{ \AA}$ $PO_3 = 1.589 \text{ \AA}$ $PO_4 = 1.562 \text{ \AA}$

Il est évident que la formule 1 est une formule générale à utiliser systématiquement dans des calculs numériques sur ordinateur tandis que lorsque le calcul se fait "à la main", la deuxième méthode est recommandée si la maille est orthogonale ($\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$) (le tenseur g est alors diagonal).

- Calcul des angles :

$$\text{Soient } \vec{V}_1 = \vec{PO}_1 \text{ et } \vec{V}_2 = \vec{PO}_2$$

$$\vec{PO}_1 \cdot \vec{PO}_2 = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = |\vec{V}_1| |\vec{V}_2| \cos (\hat{O}_1 \hat{P} O_2)$$

$$\text{soit } \cos (\hat{O}_1 \hat{P} O_2) = \frac{\tau_{V_1} g_{V_2}}{\left(\tau_{V_1} g_{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\tau_{V_2} g_{V_2} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\begin{aligned} \text{On trouve : } \quad O_1 \hat{P} O_2 &= 114.78^\circ & O_3 \hat{P} O_1 &= 105.38^\circ & O_4 \hat{P} O_1 &= 111.67^\circ \\ O_2 \hat{P} O_3 &= 110.88^\circ & O_2 \hat{P} O_4 &= 107.49^\circ & O_3 \hat{P} O_4 &= 106.35^\circ \end{aligned}$$

La coordination du phosphore est pseudo-tétraédrique. De plus, les distances PO_3 et PO_4 étant plus longues que celles de PO_1 et PO_2 , les deux atomes d'hydrogène sont donc liés à O_3 et O_4 .

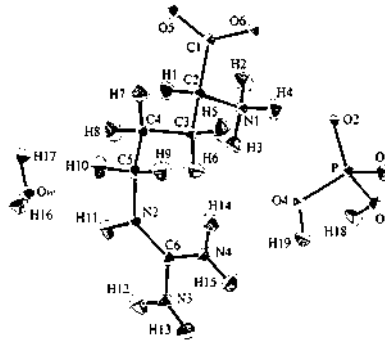


Figure 2.7 : Vue du phosphate d'arginine monohydraté en projection sur le plan \vec{b}, \vec{c}

4. Propriétés des mailles

Le volume V_o d'une maille élémentaire se calculera à partir du produit mixte :

$$\begin{aligned} V_o &= \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \\ &= -\vec{a} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{b}) = -\vec{b} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{c}) = -\vec{c} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{a}) \end{aligned}$$

puisque le produit mixte est anti-commutatif.

Toute maille possédant un volume V égal au volume V_o est une maille élémentaire ou maille simple ; elle est une base pour le réseau.

a. Condition pour qu'une maille $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3$ soit élémentaire

$$\text{Soient } \left. \begin{aligned} \vec{n}_1 &= u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + w_1 \vec{c} \\ \vec{n}_2 &= u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + w_2 \vec{c} \\ \vec{n}_3 &= u_3 \vec{a} + v_3 \vec{b} + w_3 \vec{c} \end{aligned} \right\} u_i, v_i, w_i \in \mathbb{Z}$$

Le volume V bâti sur $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} V &= \vec{n}_1 \cdot (\vec{n}_2 \wedge \vec{n}_3) = \vec{n}_1 \cdot \vec{S} \\ \vec{S} &= (\vec{n}_2 \wedge \vec{n}_3) = (u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + w_2 \vec{c}) \wedge (u_3 \vec{a} + v_3 \vec{b} + w_3 \vec{c}) \\ &= (\vec{a} \wedge \vec{b}) (u_2 v_3 - u_3 v_2) + (\vec{b} \wedge \vec{c}) (v_2 w_3 - v_3 w_2) + (\vec{c} \wedge \vec{a}) (w_2 u_3 - w_3 u_2) \\ V &= \vec{n}_1 \cdot \vec{S} = (u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + w_1 \vec{c}) \cdot \vec{S} \\ &= \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) [(u_1 (v_2 w_3 - w_2 v_3))] + \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) [v_1 (w_2 u_3 - w_3 u_2)] \\ &\quad + \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) [w_1 (u_2 v_3 - u_3 v_2)] \\ &= \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} \\ &= m V_0 \end{aligned} \quad \underline{\underline{2}}$$

La multiplicité m de la maille est donc le déterminant bâti sur les 9 composantes des trois vecteurs $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3$. C'est un nombre entier positif ou négatif puisque u_i, v_i, w_i sont entiers. Une maille élémentaire a pour multiplicité $m = \pm 1$; c'est une maille élémentaire directe ou droite si $m = +1$, c'est une maille élémentaire inverse ou gauche si $m = -1$. Dans tous les autres cas où $|m|$ est supérieur à 1, on a une maille multiple d'ordre m directe ou inverse dépendant du signe de m .

b. Comptage des nœuds dans une maille tridimensionnelle

m mesure aussi le nombre de nœuds appartenant à la maille. En effet, une maille élémentaire de volume élémentaire V_0 contient un seul nœud : le parallélépipède représentant la maille a huit sommets, chacun des huit sommets étant commun à huit mailles ; un nœud (figure 2.8) au sommet compte donc pour $1/8$. Donc, la multiplicité m se calcule par :

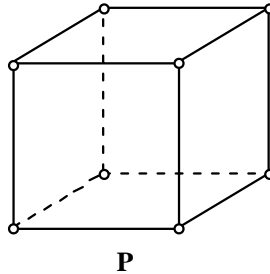
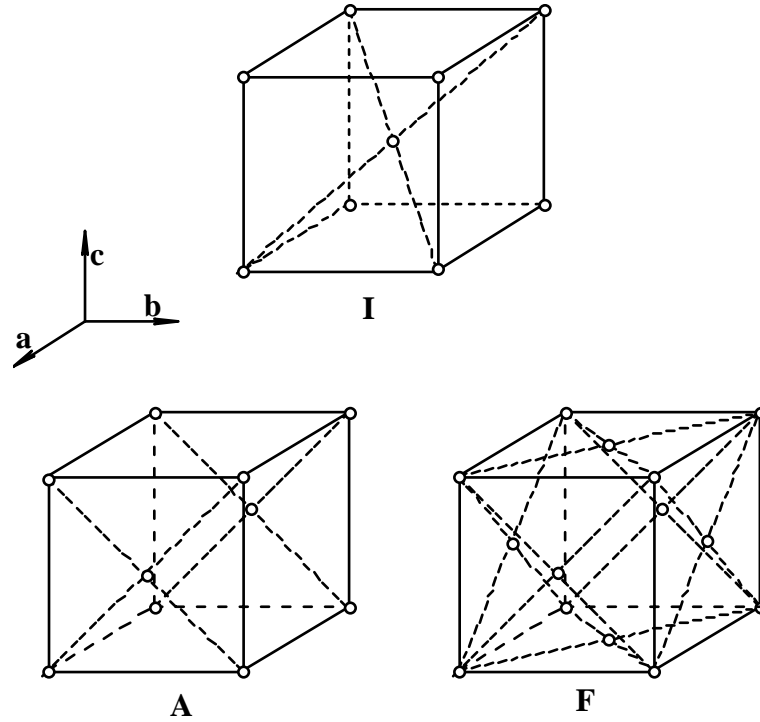
$$m = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ nœud.}$$


Figure 2.8(a) : Maille élémentaire

**Figure 2.8 :**

(b) Maille centrée $m = 2$ (c) Maille à une face centrée $m = 2$ (d) Maille à faces centrées $m = 4$

Un nœud à l'intérieur du volume de la maille appartient à une seule maille, il comptera donc pour 1. Un nœud sur une face est commun à deux mailles, il comptera pour 1/2. Ainsi, les mailles des figures 2.8(b), (c) et (d) sont des mailles multiples d'ordre 2, 2 et 4 appelées respectivement mailles centrées, maille à une face centrée et maille à faces centrées (voir chapitre 4).

c. Le déterminant du tenseur métrique est égal au carré du volume de la maille élémentaire

Le volume de maille V_0 s'écrit :

$$V_0 = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

Soient $\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}$ les composantes de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ dans un repère orthonormé $\vec{i} \vec{j} \vec{k}$ quelconque ; on a $\vec{i} \cdot (\vec{j} \wedge \vec{k}) = 1$, le tenseur métrique de $\vec{i} \vec{j} \vec{k}$ s'écrivant :

$$g_{\vec{i} \vec{j} \vec{k}} = \begin{bmatrix} \vec{i} \cdot \vec{i} & \vec{i} \cdot \vec{j} & \vec{i} \cdot \vec{k} \\ \vec{i} \cdot \vec{j} & \vec{j} \cdot \vec{j} & \vec{j} \cdot \vec{k} \\ \vec{i} \cdot \vec{k} & \vec{j} \cdot \vec{k} & \vec{k} \cdot \vec{k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

D'après la formule $\frac{2}{3}$:

$$V_0 = \vec{a} \cdot [\vec{b} \wedge \vec{c}] = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} \vec{i} \cdot [\vec{j} \wedge \vec{k}] = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}$$

Ecrivons le carré du volume sous la forme suivante :

$$V_o^2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

puisque la transposition ne change pas la valeur du déterminant.

$$= \begin{vmatrix} a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 & a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 & a_1c_1 + a_2c_2 + a_3c_3 \\ b_1a_1 + b_2a_2 + b_3a_3 & b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 & b_1c_1 + b_2c_2 + b_3c_3 \\ a_1c_1 + a_2c_2 + a_3c_3 & b_1c_1 + b_2c_2 + b_3c_3 & c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{a} \cdot \vec{c} & \vec{b} \cdot \vec{c} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{vmatrix} \approx |g|$$

Le carré du volume de maille est donc égal au déterminant du tenseur métrique, d'où :

$$V = abc [1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)]^{\frac{1}{2}}$$

Corollaire : Le carré de la multiplicité d'une maille de tenseur métrique g' se calcule par :

$$m^2 = \frac{|g'|}{|g|} = \frac{V'^2}{V^2}$$

où g est le tenseur métrique associé à une maille simple.

5. Propriétés des plans réticulaires

- Tout plan réticulaire peut être considéré comme un réseau à deux dimensions*
- On appelle famille de plans réticulaires un ensemble de plans réticulaires parallèles et équidistants*
- Chaque plan réticulaire est équivalent à un autre de la même famille à une translation près*
- Si on connaît une maille élémentaire $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ pour le réseau, les nœuds du réseau seront définis par l'intersection de trois familles de plans réticulaires parallèles aux plans (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) et (\vec{c}, \vec{a})*

6. Equation des plans réticulaires

- Cas général : équation d'un plan dans un espace à trois dimensions*

Il existe plusieurs manières de définir un plan π dans un espace à trois dimensions : soit par les coordonnées de trois points non alignés, soit par deux droites soit encore par une normale à ce plan et un point quelconque appartenant au plan. Choisissons cette dernière possibilité. Appelons \vec{S} un vecteur de module quelconque normal au plan π passant par

l'origine O du trièdre ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) de référence⁽¹⁾ et soit P un point du plan de composantes p_1, p_2, p_3 connues (figure 2.9).

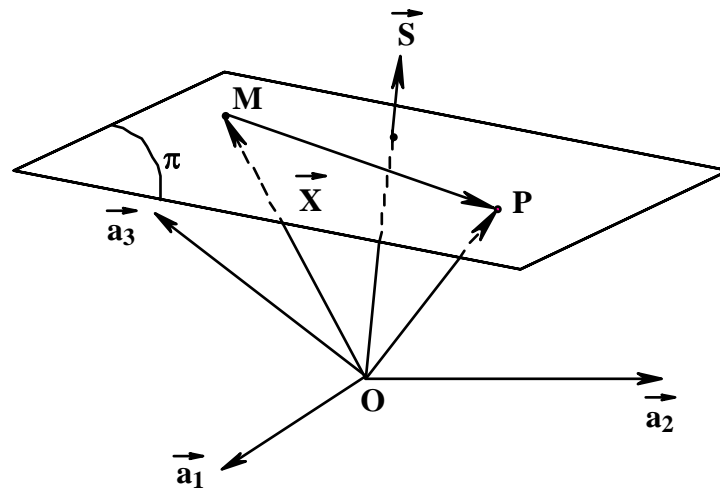


Figure 2.9 : Représentation d'un plan dans une métrique $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

La condition pour que tout point M représenté par le vecteur \vec{x} de composantes x_1, x_2, x_3 appartienne au plan π est que le vecteur \vec{MP} soit perpendiculaire à \vec{S} ; le produit scalaire $\vec{S} \cdot \vec{MP}$ est alors égal à zéro :

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \vec{MP} &= 0 \quad \text{or } \vec{MP} = \vec{MO} + \vec{OP} = -\vec{x} + \vec{p} \\ &\implies \vec{S} \cdot (\vec{p} - \vec{x}) = 0 \\ &\implies \vec{S} \cdot \vec{x} = \vec{S} \cdot \vec{p} = \text{constante} \end{aligned}$$

L'équation du plan est donc :

$$\vec{S} \cdot \vec{x} = w$$

la constante w étant déterminée une fois pour toutes par le module du vecteur \vec{S} .

Cette équation s'écrit aussi d'après ³ :

$$\begin{matrix} \tau \vec{S} & g & x & = & w \\ \sim & \approx & \sim & & \end{matrix} \quad \begin{matrix} 3 \\ \equiv \end{matrix}$$

ou encore, puisque ³ est une forme linéaire, $t_1 x_1 + t_2 x_2 + t_3 x_3 = w$ ⁴
 \equiv

avec $t_1, t_2, t_3 \in \mathbb{R}$.

Tout triplet de x_1, x_2, x_3 satisfaisant à ⁴ représente donc les composantes d'un point appartenant au plan π .

b. Equation d'un plan réticulaire : indices de Miller

⁽¹⁾Il est souvent préférable de définir la base du réseau par $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ou encore $\{\vec{a}_i\}$ plutôt que par $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, notation historique du minéralogiste, lorsque l'on fait du calcul algébrique ou matriciel. Il sera fait usage de ces deux notations dans ce cours.

La condition supplémentaire est que ce plan contienne au moins trois nœuds du réseau ; soient P, Q, R de composantes $\{p_i\}$, $\{q_i\}$, $\{r_i\}$, ces trois nœuds :

$$\begin{aligned}\vec{OP} = \vec{p} &= \sum_{i=1}^3 p_i \vec{a}_i \\ \vec{OQ} = \vec{q} &= \sum_{i=1}^3 q_i \vec{a}_i \\ \vec{OR} = \vec{r} &= \sum_{i=1}^3 r_i \vec{a}_i\end{aligned} \quad \text{avec } p_i, q_i, r_i \text{ entiers}$$

Réécrivons alors l'équation 4 du plan en divisant 4 membre à membre par $w^{(2)}$:

$$v_1 x_1 + v_2 x_2 + v_3 x_3 = 1 \quad \underline{\underline{5}}$$

Les triplets p_i, q_i, r_i doivent vérifier l'équation 5, c'est-à-dire le système d'équation 6.

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^3 v_i p_i = 1 \\ \sum_{i=1}^3 v_i q_i = 1 \\ \sum_{i=1}^3 v_i r_i = 1 \end{array} \right. \quad \underline{\underline{6}}$$

Ce système de trois équations à trois inconnues v_1, v_2, v_3 a nécessairement pour solutions des nombres entiers ou fractionnaires puisque les p_i, q_i, r_i sont entiers par hypothèse. Si les $\{v_i\}$ sont fractionnaires, il suffit alors de réduire au même dénominateur et de faire passer ce dénominateur dans l'autre membre. L'équation du plan réticulaire sera donc :

$$h_1 x_1 + h_2 x_2 + h_3 x_3 = t$$

avec h_1, h_2, h_3 et $t \in \mathbb{Z}$, ou encore :

$$hx + ky + lz = t$$

si la base de référence est la base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$

L'équation d'une famille de plans réticulaires s'écrit donc :

$$hx + ky + lz = t$$

avec t entier quelconque allant de moins l'infini à plus l'infini et h, k, l premiers entre eux. En effet, si cette proposition n'est pas exacte, il existe alors un entier m tel que :

$$\left. \begin{array}{l} h' = mh \\ k' = mk \\ l' = ml \end{array} \right\}$$

avec h', k', l' entiers, si bien que l'équation du premier plan après l'origine $hx + ky + lz = 1$ devient :

⁽²⁾Ce calcul nécessite que le plan π ne passe pas par l'origine

$$h'x + k'y + l'z = 1/m$$

Si $\{xyz\}$ représentent les composantes d'un nœud du plan, $\{xyz\}$ sont des entiers et donc m est nécessairement égal à 1 puisque, par hypothèse, h',k',l' sont entiers.

Le plan d'équation $hx + ky + lz = 0$ est un plan réticulaire passant par l'origine ; toute équation de type :

$$hx + ky + lz = t$$

avec h,k,l premiers entre eux est l'équation du $t^{\text{ième}}$ plan réticulaire de la famille notée (hkl) .

Conclusion : Une famille de plans réticulaires a pour équation générale :

$$hx + ky + lz = t$$

avec t entier positif, négatif ou nul et h,k,l premiers entre eux. Les nombres h,k,l sont appelés *indices de Miller du plan* et le plan sera noté (h,k,l) .

Remarque : Ne pas confondre (h,k,l) et $[u,v,w]$. Le triplet entre crochets représente la rangée :

$$\vec{n} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$$

tandis que le triplet (h,k,l) entre parenthèses représente la famille de plans :

$$hx + ky + lz = t$$

Exercices

Exercice 2.2 : Trouver l'équation du plan réticulaire passant par les trois nœuds $P = (0,1,1)$, $Q = (1,0,1)$ et $R = (1,1,0)$.

Solution : Les trois triplets de coordonnées doivent vérifier le système de Cramer suivant :

$$\begin{cases} 0h + 1k + 1l = t \\ h + 0k + 1l = t \\ h + k + 0l = t \end{cases}$$

On a :

$$\Delta = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 2$$

Cette valeur de Δ signifie, par ailleurs, que la maille bâtie sur O,P,Q et R est une maille double ; donc :

$$h = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} t & 1 & 1 \\ t & 0 & 1 \\ t & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{t}{2}$$

De même, on trouve $k = l = \frac{t}{2}$.

Comme h,k,l sont entiers premiers entre eux, l'équation du plan est donc :

$$x + y + z = 2$$

C'est le deuxième plan (1,1,1) de la famille, en omettant celui passant par l'origine.

Exercice 2.3 : Démontrer que le plan passant par les nœuds (1,3,2), (3,2,1) et (2,1,3) est le 6ème plan de la famille (1,1,1) :

$$x + y + z = 6$$

Exercice 2.4 : Montrer que le plan passant par les nœuds (1,0,5), (2,1,6) et (4,-2,2) est le plan (1,-6,5) d'équation $x - 6y + 5z = 26$.

Exercice 2.5 : Quelle est l'équation du plan passant par les nœuds (3,2,5), (-1,1,0) et (1,2,3).

Solution : Les triplets doivent vérifier :

$$hx + ky + lz = t$$

avec t entier, d'où :

$$\begin{aligned} 3h + 2k + 5l &= t \\ -h + k &= t \\ h + 2k + 3l &= t \end{aligned}$$

Ce système d'équations possède un déterminant nul, le système de Cramer est donc de rang 2. Comme le déterminant Δ est nul, la maille bâtie sur O, P, Q et R est de volume nul, donc l'origine appartient au plan cherché, donc $t = 0$; on a donc un système d'équations homogènes équivalent à :

$$\begin{cases} 3h + 2k + 5l = 0 \\ -h + k = 0 \end{cases}$$

soit $h = k$ et $l = -h$; le plan cherché est donc le plan $(1,1,-1)$ passant par l'origine 0 de la maille, soit :

$$x + y - z = 0$$

c. Intersection des plans réticulaires avec les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}

Comme nous l'avons écrit précédemment, le plan $hx + ky + lz = 0$ vérifie $x = y = z = 0$ donc passe par l'origine.

Le plan $hx + ky + lz = 1$ est le premier plan de la famille réticulaire dans le sens de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ positifs, le plan $hx + ky + lz = 2$ est le deuxième plan de la famille..., le plan $hx + ky + lz = 3$ est le troisième plan de la famille...

Revenons à $hx + ky + lz = 1$; lorsque $x = y = 0$, ce plan coupera l'axe \vec{c} en : $lz_1 = 1$, c'est-à-dire $z_1 = 1/l$.

Les composantes du point d'intersection du plan avec l'axe \vec{c} sont donc $(0,0,1/l)$. Comme l est un entier quelconque, cette intersection n'est pas en général un nœud du réseau.

Le plan d'équation $hx + ky + lz = 1$ coupera donc les trois axes $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ en trois points A,B,C non nécessairement nœuds du réseau de composantes respectives :

$$A : \begin{bmatrix} 1/h \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$B : \begin{bmatrix} 0 \\ 1/k \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$C : \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/l \end{bmatrix}$$

Ou encore : le plan coupera les trois axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} respectivement en \vec{a}/h , \vec{b}/k et \vec{c}/l .

Enfin, le plan $hx + ky + lz = m$ coupera les trois axes de base en :

$$m \vec{a}/h,$$

$$m \vec{b}/k,$$

$$m \vec{c}/l$$

d. Tracé des plans réticulaires

Les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont coupés respectivement en h , k et l parties égales représentant les intersections des plans successifs de la famille $\{h,k,l\}$. Ceux-ci sont donc équidistants. A titre d'exemple, la figure 2.10 représente la famille $(4, 3, 5)$ avec $m = 1, 2, 3, 4, 5$.

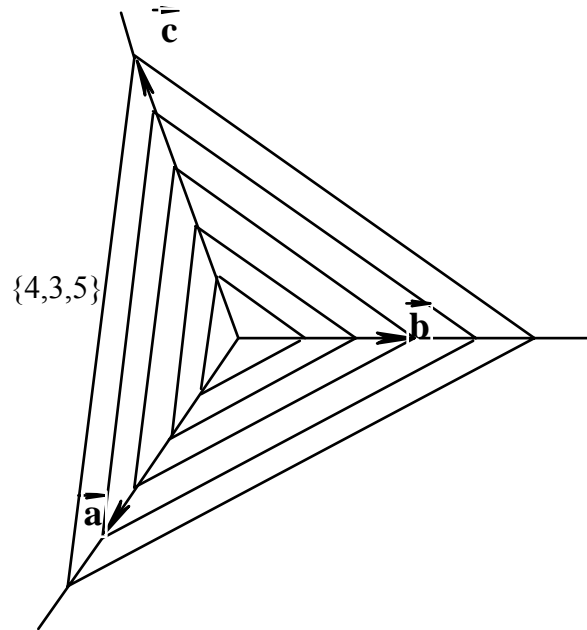
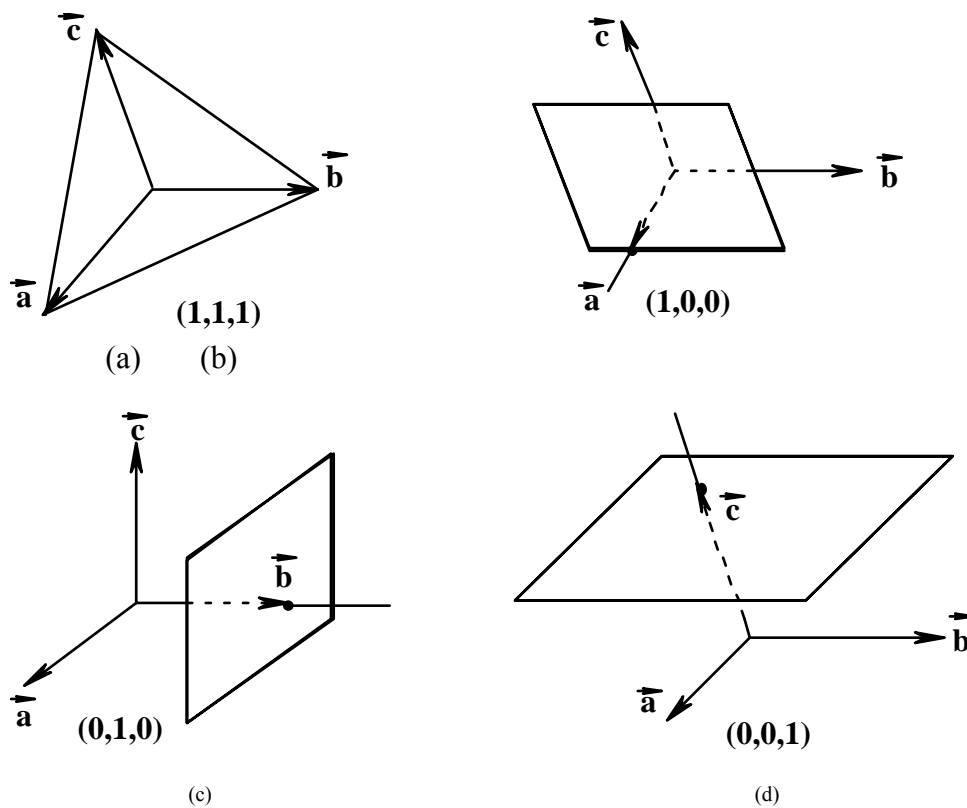


Figure 2.10 : Représentation des plan $(4,3,5)$ d'équation $4x + 3y + 5z = m$ avec $1 \leq m \leq 5$

Enfin, la figure 2.11 représente les premiers plans des familles $(1,1,1)$, $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$, $(\bar{1},1,1)^{(3)}$.



⁽³⁾Un indice de Miller négatif ($-h$ par exemple) s'écrit \bar{h} si bien qu'écrire $(\bar{1},1,1)$ est équivalent à écrire $(-1,1,1)$.

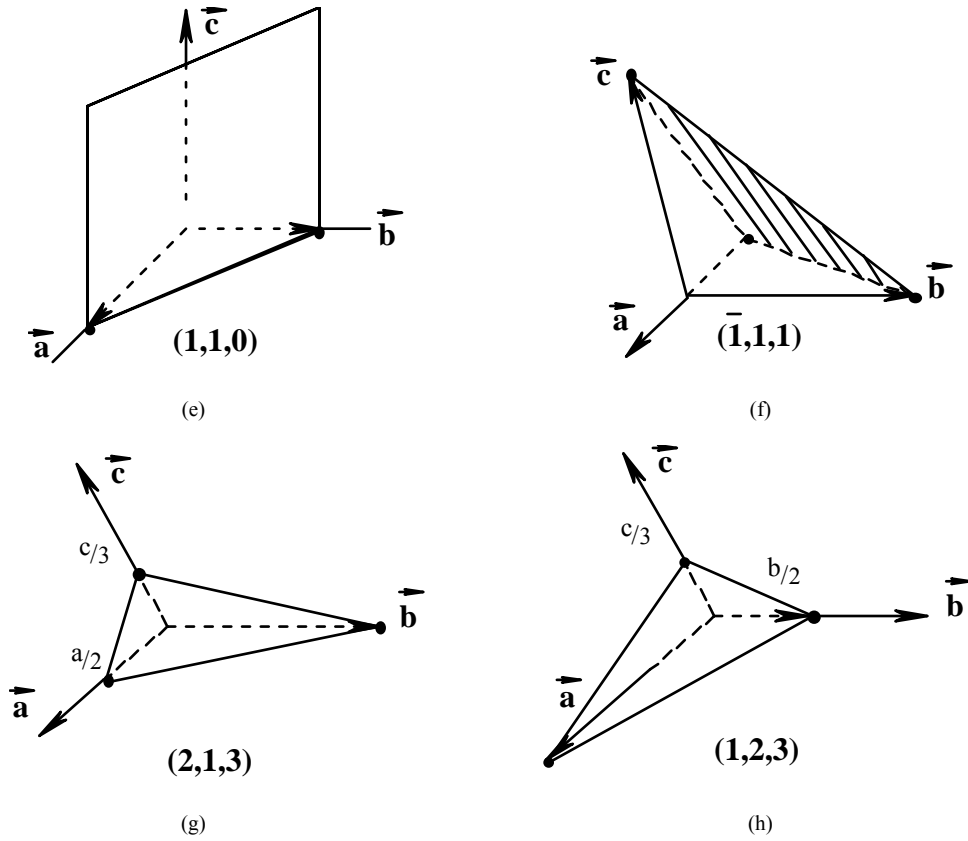


Figure 2.11 : Tracé des premiers plans des familles $(1,1,1)$, $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$, $(1,1,0)$ et $(\bar{1},1,1)$

Remarque : Les plans comportant un ou deux indices de Miller nuls sont des plans parallèles aux axes correspondants : le plan $(1,0,0)$ coupe \vec{a} en $\vec{a}/1$, \vec{b} en $\vec{b}/0$, \vec{c} en $\vec{c}/0$, c'est-à-dire en \vec{a} , ∞ , ∞ . Il est donc parallèle à \vec{b} et \vec{c} mais n'est pas perpendiculaire à \vec{a} puisque \vec{a} n'est pas dans le cas général perpendiculaire à \vec{b} et \vec{c} .

e. Equidistance des plans réticulaires

Cette équidistance que l'on nomme distance interréticulaire ou distance réticulaire est écrite $d(h,k,l)$. Elle est mesurée par la distance de l'origine de la maille au premier plan de la famille (h,k,l) c'est-à-dire au plan :

$$hx + ky + lz = 1 \quad h,k,l \text{ premiers entre eux}$$

La figure 2.12 représente le premier plan d'une famille hkl quelconque avec son vecteur normal \vec{S} dont, par hypothèse, nous choisirons le module tel que :

$$\vec{OM} \cdot \vec{S} = \vec{x} \cdot \vec{S} = 1$$

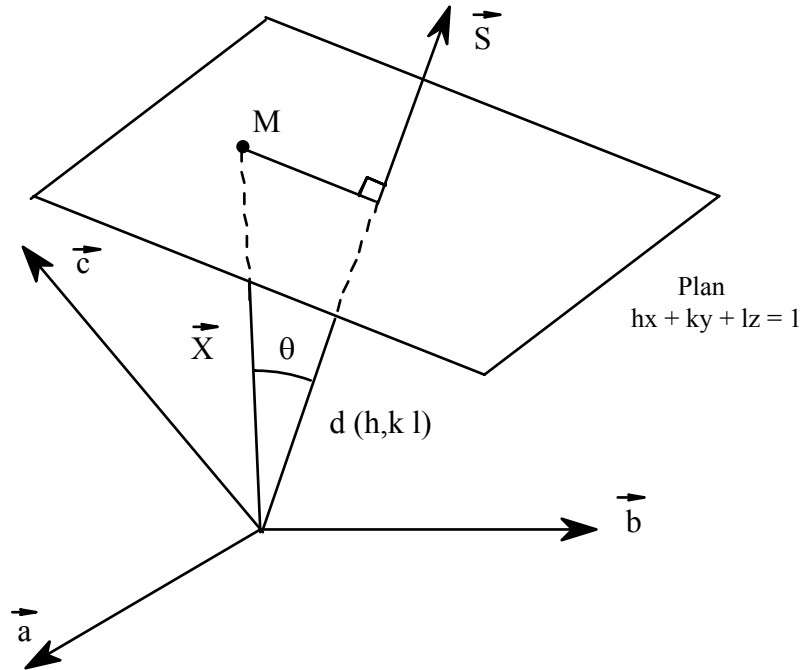


Figure 2.12 : Equidistance des plans réticulaires

La distance réticulaire $d(h,k,l)$ est donnée par la projection du vecteur $\vec{OM} = \vec{x}$ sur la direction de \vec{S} .

$$\text{donc } d(h,k,l) = |\vec{x}| \cos \theta$$

Or, l'équation du plan est :

$$\vec{x} \cdot \vec{S} = 1 = |\vec{x}| |\vec{S}| \cos \theta$$

$$\text{donc } d(h,k,l) = |\vec{x}| \cos \theta = \frac{1}{|\vec{S}|}$$

Conclusion : Si nous choisissons la norme du vecteur \vec{S} telle que :

$$\vec{S} \cdot \vec{x} = 1$$

représente l'équation du premier plan réticulaire, la distance réticulaire est donnée par :

$$d(h,k,l) = \frac{1}{|\vec{S}|}$$

On associe donc au premier plan réticulaire d'équation $\vec{x} \cdot \vec{S} = 1$ un vecteur \vec{S} perpendiculaire au plan tel que l'inverse de son module donne la distance réticulaire.

Il reste donc à calculer la norme de \vec{S} .

Le premier plan a pour équation :

$$hx + ky + lz = \vec{x} \cdot \vec{S} = 1$$

Soit en représentation matricielle :

$$\text{où } \underset{\sim}{x} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \underset{\sim}{h} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad \text{et } \underset{\sim}{s} = \begin{bmatrix} s \\ t \\ u \end{bmatrix} \quad \underset{\sim}{x} \cdot \underset{\sim}{h} = \underset{\sim}{x} \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{s} = 1 \quad \underline{7}$$

s,t,u sont les composantes de \vec{S} dans le repère $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. On tire de $\underline{7}$:

$$\underset{\sim}{h} = \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{s} \\ \text{soit } \underset{\sim}{s} = \underset{\sim}{g}^{-1} \underset{\sim}{h}$$

Le module du vecteur \vec{S} se calculera donc par :

$$S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S} = \underset{\sim}{s} \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{s}$$

ou encore en remplaçant s et $\underset{\sim}{s}$ par leur valeur :

$$S^2 = \underset{\sim}{h} \underset{\sim}{g}^{-1} \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{g}^{-1} \underset{\sim}{h} = \underset{\sim}{h} \underset{\sim}{g}^{-1} \underset{\sim}{h}$$

Le module de \vec{S} , donc la distance réticulaire d(h,k,l) s'exprime uniquement en fonction de $\underset{\sim}{g}^{-1}$ et des entiers h,k,l.

Conclusion : A tout plan réticulaire P d'équation $hx + ky + lz = 1$ et de distance réticulaire d(h,k,l), on associe un vecteur \vec{S} perpendiculaire à ce plan, de composantes non entières en général dans la base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ tel que pour tout M appartenant au plan, on ait :

$$\vec{S} \cdot \vec{OM} = 1 \\ \text{avec } S^2 = \frac{1}{d^2(h,k,l)} = \underset{\sim}{h} \underset{\sim}{g}^{-1} \underset{\sim}{h} = h^2 \quad \underline{8}$$

Remarque : La formule $\underline{8}$ est en fait une formule de produit scalaire d'un vecteur \vec{H} (de composantes h,k,l entières) par lui-même exprimé dans une base de métrique $\underset{\sim}{g}^{-1}$. Il nous reste donc à découvrir cette nouvelle base qui associe à tout plan (hkl) du réseau cristallin un vecteur \vec{H} de composantes h,k,l entières dont l'inverse du module donne la distance réticulaire.

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} s \\ t \\ u \end{bmatrix} \text{ et } \vec{H} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

mesurent donc le même vecteur mais exprimé dans deux bases différentes : s, t, u sont les composantes réelles de \vec{H} (\vec{S}) dans le réseau cristallin que nous appellerons dorénavant réseau direct et h, k, l sont les composantes (cette fois-ci entières) de \vec{H} (\vec{S}) dans un nouveau repère que nous appellerons repère réciproque ; ce repère réciproque va générer un nouveau réseau appelé réseau réciproque.

7. Le réseau réciproque

a. Formules de définition

Si $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ sont les paramètres et angles réciproques, à tout plan (h, k, l) , nous associerons un vecteur \vec{H} perpendiculaire défini par :

$$\vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

avec h, k, l entiers tel que :

$$H^2 = \frac{1}{d^2(h, k, l)} = \underset{\sim}{h} \underset{\sim}{g}^{-1} \underset{\sim}{h}$$

Calculons maintenant les paramètres et angles réciproques, à tout plan \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* .

Pour calculer le vecteur \vec{a}^* , prenons le premier plan $(1, 0, 0)$; il est parallèle à \vec{b} et parallèle à \vec{c} , son équation est : $x = 1$.

Le vecteur \vec{H} associé s'écrit donc :

$$\vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* = \vec{a}^* \text{ puisque } h, k, l \text{ valent respectivement } 1, 0 \text{ et } 0.$$

Il en résulte que :

$$|\vec{H}| = a^* = 1/d_{(1,0,0)} \text{ ou } d(1,0,0) = 1/a^*$$

9

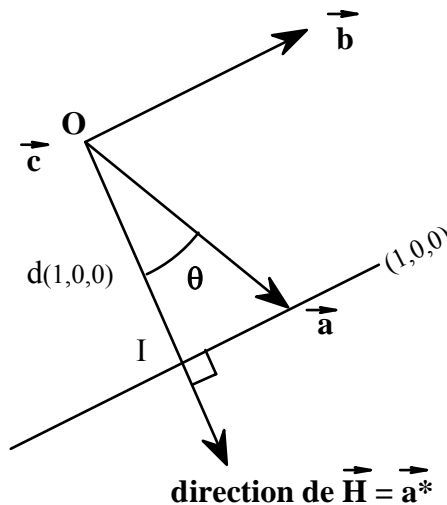


Figure 2.13 : Calcul de $d(h, k, l)$

Or, la figure 2.13 montre que :

$$\begin{aligned} d_{(1,0,0)} &= OI = a \cos \theta \\ \text{donc} \quad a \cos \theta &= \frac{1}{a^*} \\ \text{ou encore} \quad a \cdot a^* \cos \theta &= 1 = \vec{a} \cdot \vec{a}^* \end{aligned} \quad \underline{10}$$

Par ailleurs, \vec{a}^* est perpendiculaire à \vec{b} et \vec{c} puisque \vec{b} et \vec{c} sont parallèles au plan (1,0,0). On peut donc écrire :

$$\vec{a}^* = k \vec{b} \wedge \vec{c}$$

avec k à déterminer ; en multipliant membre à membre par \vec{a} , il vient :

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = k \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = kV$$

où V est le volume de la maille élémentaire.

Il en résulte, d'après 10 que : $k = V^{-1}$.

$$\text{Le vecteur } \vec{a}^* \text{ s'écrit donc : } \vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}. \quad \underline{11}$$

En prenant les plans (010) et (001), nous arriverions à des formules analogues pour \vec{b}^* et \vec{c}^* .

Conclusion : Le réseau réciproque est défini à partir du réseau direct par :

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \end{aligned} \right\} \quad \underline{12}$$

Les vecteurs réciproques ont donc pour dimension l'inverse d'une longueur (en général \AA^{-1}).

Remarque : le produit vectoriel n'étant pas commutatif, bien respecter l'ordre des différents vecteurs.

Corrolaire : On peut aussi définir ce réseau par :

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} &= \vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} &= \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \end{aligned} \right.$$

et :

$$\Leftrightarrow \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$$

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \end{cases}$$

Remarque : Ce réseau a été défini par une norme imposée au vecteur \vec{S} et donc tout réseau homothétique posséderait les mêmes propriétés.

b. Exemples et exercices

Exercice 2.6 : Quelle est la base réciproque d'un réseau orthorhombique ? Un tel réseau est caractérisé par :

$$a \neq b \neq c \qquad \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Exprimer ensuite la distance réticulaire $d(h,k,l)$.

- Calcul des paramètres réciproques

$$\text{On a : } a^* = \frac{1}{V} (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

Donc, \vec{a}^* est perpendiculaire à \vec{b} et \vec{c} , il est donc de même direction et de même sens que le vecteur \vec{a} , puisque $\beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. Même raisonnement pour \vec{b}^* et \vec{c}^* .

De plus, on a :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 = a a^* \cos(\vec{a}, \vec{a}^*)$$

Comme $(\vec{a}, \vec{a}^*) = 1$, alors : $a^* = \frac{1}{a}$.

De même, $b^* = \frac{1}{b}$ et $c^* = \frac{1}{c}$. Les deux réseaux sont représentés sur la figure 2.14.

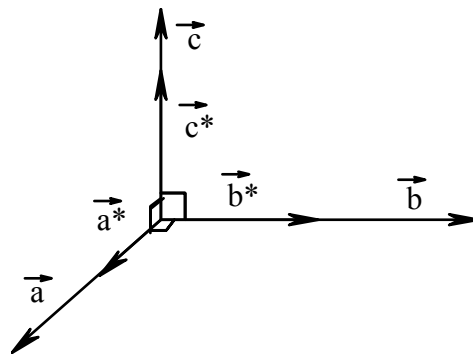


Figure 2.14 : Réseau direct et réseau réciproque orthorhombique $\left(a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}\right)$

- Calcul de $d(h,k,l)$

$$d(h,k,l) = \frac{1}{|\vec{H}|}$$

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Donc, $H^2 = \vec{H} \cdot \vec{H} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}$, puisque $\cos \alpha^* = \cos \beta^* = \cos \gamma^* = 0$.

$$\Rightarrow d(h,k,l) = \frac{1}{|\vec{H}|} = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2})^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

puisque $a^* = \frac{1}{a}$, $b^* = \frac{1}{b}$, $c^* = \frac{1}{c}$.

Remarque : Il existe aussi des réseaux orthogonaux à plus haute symétrie (voir Chapitre 3) : le réseau quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$) et le réseau cubique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$). Dans ce cas, les formules donnant $d(h,k,l)$ se simplifient encore :

Système quadratique :

$$a^* = b^* = \frac{1}{a} = \frac{1}{b} \neq c^* = \frac{1}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \frac{\pi}{2}$$

$$\text{donc, } d(h,k,l) = \left[\frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Système cubique :

$$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a} = \frac{1}{b} = \frac{1}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \frac{\pi}{2}$$

$$d(h,k,l) = \left[\frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Exercice 2.7 : Même question dans le cas du réseau monoclinique ($a \neq b \neq c$, β quelconque, $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$).

- Calcul de \vec{b}^*

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}$$

\vec{b}^* est perpendiculaire à \vec{c} et \vec{a} donc possède la direction et le sens de \vec{b} puisque $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$.

Donc, $b^* = \frac{1}{b}$.

- Calcul de \vec{a}^* et \vec{c}^*

\vec{a}^* et \vec{c}^* sont, d'après les relations de définition ¹², perpendiculaires à \vec{b} et appartiennent donc au plan \vec{a}, \vec{c} puisque \vec{a} et \vec{c} sont perpendiculaires à \vec{b} par hypothèse ; de plus :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}$$

est perpendiculaire à \vec{c} ; de même, \vec{c}^* est perpendiculaire à \vec{a} . La figure 2.15 représente les deux repères et les angles associés en projection sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

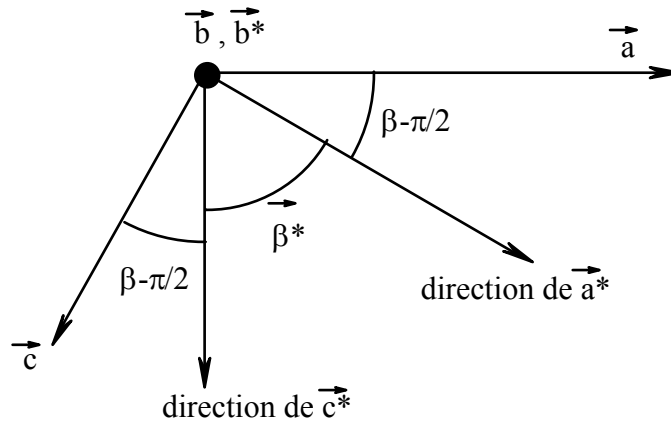


Figure 2.15 : Réseaux direct et réciproque monocliniques

On a :

$$\begin{aligned} (\vec{a}, \vec{a}^*) &= \beta - \frac{\pi}{2} = (\vec{c}, \vec{c}^*) \\ \beta^* &= (\vec{a}^*, \vec{c}^*) = (\vec{a}^*, \vec{c}) - (\vec{c}, \vec{c}^*) \\ &= \frac{\pi}{2} - \left(\beta - \frac{\pi}{2} \right) = \pi - \beta \end{aligned}$$

De plus, $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$. Donc $a^* = \frac{1}{a \cos(\vec{a}, \vec{a}^*)} = \frac{1}{a \sin \beta}$

De même, $c^* = \frac{1}{c \sin \beta}$

Remarque : a^*, c^* auraient pu se calculer par (12) :

$$|a^*| = \frac{|\vec{b}| |\vec{c}| \sin \alpha}{V} = \frac{bc}{abc \sin \beta} = \frac{1}{a \sin \beta}$$

- Calcul de la distance interréticulaire

$$d(h,k,l) = \frac{1}{|\vec{H}|}$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } H^2 = \vec{H} \cdot \vec{H} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}) (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}) \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hl a^* c^* \cos \beta^* \end{aligned}$$

Application : Expression des vecteurs réciproques dans une base hexagonale (ou trigonale) ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$).

D'après nos calculs précédents et sachant que dans ce cas, \vec{c} est perpendiculaires à \vec{a} et \vec{b} , on a (figure 2.16) :

$$c^* = \frac{1}{c} ; a^* = b^* = \frac{1}{a \sin(120)} = \frac{2}{a\sqrt{3}} ; \gamma^* = 60^\circ$$

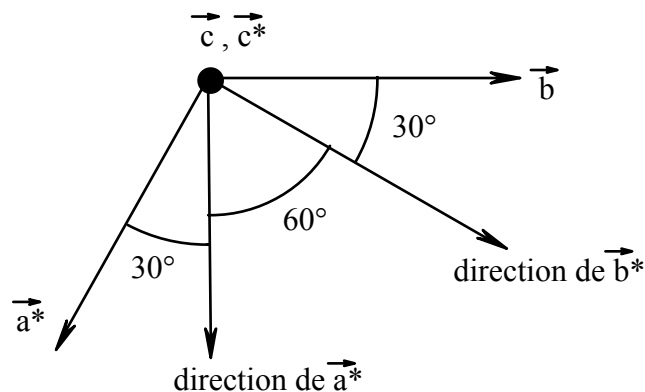


Figure 2.16 : Réseaux direct et réciproque hexagonaux

Exercice 2.8 : a) Calculer les valeurs des paramètres réciproques du LAP (voir exercice 2.1) ; en déduire $d(100)$, $d(111)$ et $d(11\bar{1})$.

b. Le cristal de LAP, lorsqu'il est cristallisé en solution de Ph acide, présente les plans suivants : $(0,0,1)$, $(1,0,2)$, $(0,0,\bar{1})$, $(1,1,\bar{1})$, $(1,1,0)$, $(0,1,1)$, $(0,1,\bar{1})$, $(\bar{1},1,0)$ et $(0,\bar{1},0)$

Représenter le cristal en projection stéréographique en prenant l'axe \vec{b} comme axe Nord-Sud.

Solution : a) $a^* = 0.13789$; $b^* = 0.12639$; $c^* = 0.93696 \text{ \AA}^{-1}$; $\beta^* = 81.95$; $d(1,1,\bar{1}) = 5 \text{ \AA}$.
 b) Celle-ci est donnée par la figure 2.17.
 Attention ! Un pôle ou une normale à un plan s'exprime dans le réseau réciproque.

Exercice 2.9 : Classer par ordre décroissant les distances $d(h,k,l)$ d'un réseau cubique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$)

Solution : $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

h,k,l jouant le même rôle, il en résulte que quelque soit la permutation ou le signe de h,k,l , la distance d est invariante :

$$d(\pm h, \pm k, \pm l) = d(\pm k, \pm l, \pm h) = \dots$$

donc :

$$d(100) > d(110) > d(111) > d(200) > d(210) > d(211) > d(220) > d(300) > d(310) \dots$$

8. Propriétés du réseau réciproque

Les propriétés du réseau réciproque sont liées à celles du réseau direct. Il existe une dualité au sens mathématique du terme entre ces deux espaces ; tout vecteur pourra s'exprimer dans ces deux espaces, les correspondances entre ces deux espaces ne dépendant que des tenseurs métriques $\underset{\approx}{g}$ et $\underset{\approx}{g}^* = \underset{\approx}{g}^{-1}$ (d'après §).

a. Expression d'un vecteur du réseau direct dans le réseau réciproque et inversement.

Soit $\vec{r} = x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}$; en général, le vecteur \vec{r} sera exprimé en Angstroem ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-4} \text{ microns}$) ; comme $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont des vecteurs du réseau direct, ils sont exprimés eux aussi en \AA si bien que x, y et z sont sans dimension.

Effectuons les produits suivants :

$$\begin{aligned}\vec{r} \cdot \vec{a}^* &= (x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}) \cdot \vec{a}^* = x \\ \vec{r} \cdot \vec{b}^* &= (x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}) \cdot \vec{b}^* = y \\ \vec{r} \cdot \vec{c}^* &= (x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}) \cdot \vec{c}^* = z\end{aligned}$$

d'après la définition ¹² du réseau réciproque.

Les composantes x,y,z d'un vecteur du réseau direct sont donc égales au produit scalaire de \vec{r} respectivement par les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* .

Inversement, on peut exprimer \vec{r} dans la base réciproque :

$$\vec{r}_{(\text{\AA})} = x^* \vec{a}^* + y^* \vec{b}^* + z^* \vec{c}^*$$

Puisque $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ sont exprimés en \AA^{-1} , les composantes du vecteur \vec{r} ont pour dimension le carré d'une longueur et seront exprimés en \AA^2 .

On a aussi :

$$\begin{aligned}\vec{r} \cdot \vec{a} &= (x^* \vec{a}^* + y^* \vec{b}^* + z^* \vec{c}^*) \cdot \vec{a} = x^* \\ \vec{r} \cdot \vec{b} &= (x^* \vec{a}^* + y^* \vec{b}^* + z^* \vec{c}^*) \cdot \vec{b} = y^* \\ \vec{r} \cdot \vec{c} &= (x^* \vec{a}^* + y^* \vec{b}^* + z^* \vec{c}^*) \cdot \vec{c} = z^*\end{aligned}$$

Soit encore :

$$\begin{aligned}x^* &= \vec{r} \cdot \vec{a} = (x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}) \cdot \vec{a} \\ &= x(\vec{a} \cdot \vec{a}) + y(\vec{a} \cdot \vec{b}) + z(\vec{a} \cdot \vec{c}) = x g_{11} + y g_{12} + z g_{13} \\ y^* &= \vec{r} \cdot \vec{b} = (x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}) \cdot \vec{b} = x g_{12} + y g_{22} + z g_{23} \\ z^* &= \vec{r} \cdot \vec{c} = x g_{13} + y g_{23} + z g_{33}\end{aligned}$$

où g_{ij} sont les éléments du tenseur métrique direct.

On écrira donc :

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{bmatrix} & = & \begin{bmatrix} g \\ \approx \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \text{\AA}^2 & \text{\AA}^2 & \text{sans dimension} \end{array} \quad 13$$

Inversement, en calculant x,y,z, on obtiendra ¹⁴ :

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} & = & [g^*] \begin{bmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{bmatrix} \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \text{sans dimension} & \text{\AA}^{-2} & \text{\AA}^2 \end{array} \quad 13'$$

où $\underset{\sim}{g}^*$ est le tenseur métrique réciproque ; le lecteur vérifiera que les dimensions des variables respectent les équations aux dimensions.

La formule $\underline{13}$ peut s'écrire :

$$\underset{\sim}{r}^* = \underset{\approx}{g} \underset{\sim}{r}$$

où $\underset{\sim}{r}$ et $\underset{\sim}{r}^*$ sont les matrices colonnes représentant les composantes du vecteur \vec{r} dans les bases directes et réciproques, soit en multipliant membre à membre par $\underset{\approx}{g}^{-1}$:

$$\underset{\approx}{g}^{-1} \underset{\sim}{r}^* = \underset{\sim}{r}$$

par identification avec $\underline{13'}$.

$$\underset{\sim}{r} = \underset{\approx}{g}^* \underset{\sim}{r}^* = \underset{\approx}{g}^{-1} \underset{\sim}{r}^* \implies \underset{\approx}{g}^* = \underset{\approx}{g}^{-1} \quad \underline{14}$$

Nous retrouvons le fait que l'espace réciproque possède un tenseur métrique $\underset{\approx}{g}^*$ égal à l'inverse de $\underset{\approx}{g}$ tenseur métrique de l'espace direct. D'autre part (paragraphe III4c), le déterminant de $\underset{\approx}{g}^*$, donc de $\underset{\approx}{g}^{-1}$, étant égal au carré du volume réciproque, on a :

$$V \times V^* = 1 \implies V^* = \frac{1}{V}$$

Il y a bien réciprocité entre les deux espaces ; en conséquence, le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \frac{\vec{b}^* \wedge \vec{c}^*}{V^*} \\ \vec{b} &= \frac{\vec{c}^* \wedge \vec{a}^*}{V^*} \\ \vec{c} &= \frac{\vec{a}^* \wedge \vec{b}^*}{V^*} \end{aligned}$$

De même, tout vecteur du réseau réciproque \vec{H} , mesuré en \AA^{-1} , de composantes (h,k,l) sans dimension pourra s'écrire dans la base directe $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$:

$$\begin{array}{ccccccc} \vec{H} & = & s & \vec{a} & + & t & \vec{b} & + & u & \vec{c} \\ \uparrow & & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \uparrow \\ \text{\AA}^{-1} & & \text{\AA}^{-2} & \text{\AA} & & \text{\AA}^{-2} & \text{\AA} & & \text{\AA}^{-2} & \text{\AA} \end{array}$$

avec
$$\begin{bmatrix} s \\ t \\ u \end{bmatrix} = [g^{-1}] \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

et
$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [g] \begin{bmatrix} s \\ t \\ u \end{bmatrix}$$

Ces équations sont analogues à ¹³ et ^{13'}.

Dans ce cas, h,k,l sont des nombres sans dimensions et s,t,u sont exprimés en Å⁻².

b. Calcul pratique des paramètres réciproques (figure 2.18)

Dans les mailles orthogonales, nous avons vu que les relations de définition permettent facilement de calculer les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* (exercices II6, II7 et II8). Dans le cas général (système triclinique), pour calculer a^* , b^* , c^* connaissant a, b, c, α , β et γ , il suffit d'utiliser les relations ¹².

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \text{ soit } a^* = \frac{b c \sin \alpha}{V}$$

sachant que V se calcule à partir du déterminant du tenseur métrique (paragraphe III4.c).

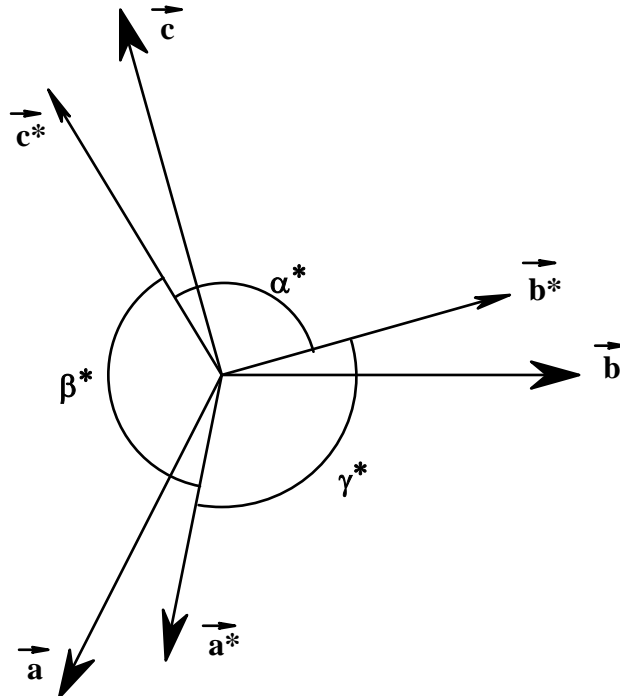


Figure 2.18 : Définition de $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$

De même :

$$b^* = \frac{c a \sin \beta}{V} \quad c^* = \frac{a b \sin \gamma}{V}$$

Pour calculer α^* , β^* , γ^* , on utilise ¹⁴ :

$$\begin{aligned} \underset{\approx}{g}^* &= \underset{\approx}{g}^{-1} \\ \underset{\approx}{g}^* &= \begin{bmatrix} \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{c}^* \end{bmatrix} \\ \underset{\approx}{g}^{-1} &= \begin{bmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{a} \cdot \vec{c} & \vec{b} \cdot \vec{c} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{bmatrix}^{-1} = \underset{\approx}{g}^* \\ &= \frac{1}{V^2} \begin{bmatrix} b^2 c^2 - b^2 c^2 \cos^2 \alpha & abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) & ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \\ abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) & a^2 c^2 (1 - \cos^2 \beta) & a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ abc^2 (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) & a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) & a^2 b^2 (1 - \cos^2 \gamma) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Remarquons que les termes diagonaux donnent a^* , b^* et c^* par identification :

$$\begin{aligned} a^{*2} &= \frac{1}{V^2} b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha) \\ \text{d'où } a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{V} \end{aligned}$$

Les termes non diagonaux permettent le calcul de α^* , β^* , γ^* . Ainsi :

$$\begin{aligned} g_{12}^* &= \frac{ab c^2 \cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{V^2} \\ &= a^* b^* \cos \gamma^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} \times \frac{ac \sin \beta}{V} \times \cos \gamma^* \\ &= \frac{abc^2}{V^2} \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma^* \\ \text{donc } \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \end{aligned}$$

De même, nous aurons :

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha} \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

15

Exercice 2.10 : Calcul des paramètres réciproques dans le cas du réseau rhomboédrique ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$)

Solution : La maille élémentaire du réseau rhomboédrique est un parallélépipède appelé rhomboèdre que l'on peut obtenir à partir du cube en étirant ou compressant celui-ci suivant sa diagonale d'espace (figure 2.19) de direction $[1,1,1]$.

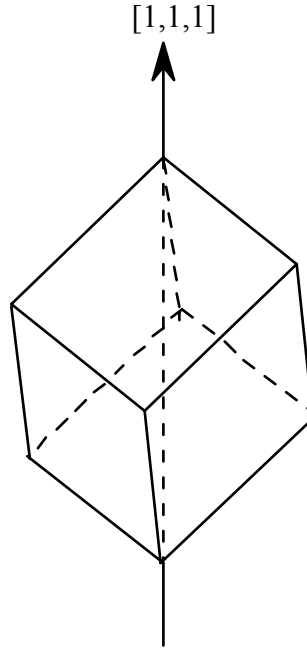


Figure 2.19 : Rhomboèdre

Il suffit d'appliquer les relations ¹⁵.

Sachant que (paragraphe III4.c) :

$$V = abc [1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - (\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma)]^{\frac{1}{2}}$$

on a : $V_{\text{Rhomb}} = a^3 [1 + 2 \cos^3\alpha - 3 \cos^2\alpha]^{\frac{1}{2}}$

$$\text{soit } a^* = \frac{a^2 \sin\alpha}{V} = \frac{1}{a} \frac{\sin\alpha}{[1 + 2 \cos^3\alpha - 3 \cos^2\alpha]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos^2\alpha - \cos\alpha}{\sin^2\alpha}$$

c. Expression des vecteurs de base du réseau direct dans le réseau réciproque et vice versa

Soit le repère $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ et $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, son repère réciproque. On peut écrire :

$$\vec{a} = 1\vec{a} + 0\vec{b} + 0\vec{c} = x_a^* \vec{a}^* + y_a^* \vec{b}^* + z_a^* \vec{c}^*$$

x_a^*, y_a^*, z_a^* sont les composantes du vecteur \vec{a} dans le repère réciproque.

Or, d'après ¹³ :

$$\begin{bmatrix} x_a^* \\ y_a^* \\ z_a^* \end{bmatrix} = [g] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\implies x_a^* = g_{11} \quad y_a^* = g_{12} \quad z_a^* = g_{13}$$

De même, $\vec{b} = x_b^* \vec{a}^* + y_b^* \vec{b}^* + z_b^* \vec{c}^*$:

$$x_b^* = g_{12} \quad y_b^* = g_{22} \quad z_b^* = g_{23}$$

et

$$x_c^* = g_{13} \quad y_c^* = g_{23} \quad z_c^* = g_{33}$$

Les éléments (ligne ou colonne) du tenseur métrique direct g sont donc les composantes des vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ exprimés dans le réseau réciproque.

Inversement, les éléments de g^{-1} sont les composantes de \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* dans la base directe $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Remarque : Nous avons :

$$\begin{aligned} x_b^* &= y_a^* = g_{12} \\ x_c^* &= z_a^* = g_{13} \\ y_c^* &= z_b^* = g_{23} \end{aligned}$$

La composante de b sur \vec{a}^* est donc égale à g_{12} ; elle est de plus égale à la composante de a sur \vec{b}^* ; de même pour g_{13} et g_{23} .

9. Quelques applications du réseau réciproque

a. Produit scalaire entre deux vecteurs : l'un exprimé dans l'espace direct et l'autre dans l'espace réciproque

Soient $\vec{r} = x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}$ et $\vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$.

On a alors, d'après les relations de définition du réseau réciproque :

$$\begin{aligned} \vec{H} \cdot \vec{r} &= (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot (x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}) \\ &= hx + ky + lz \end{aligned}$$

Ce type de produit scalaire représente une phase puisque \vec{H} , exprimé en \AA^{-1} , peut représenter un vecteur d'onde (voir la partie diffraction).

b. Produit vectoriel de deux vecteurs du réseau direct

$$\begin{aligned} \vec{V}_1 &= x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c} \\ \vec{V}_2 &= x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c} \\ \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2 &= (x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c}) \wedge (x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c}) \end{aligned}$$

Effectuons le produit terme à terme et regroupons :

$$\vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2 = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{vmatrix} \vec{a} \wedge \vec{b} + \begin{vmatrix} y_1 & z_1 \\ y_2 & z_2 \end{vmatrix} \vec{b} \wedge \vec{c} + \begin{vmatrix} z_1 & x_1 \\ z_2 & x_2 \end{vmatrix} \vec{c} \wedge \vec{a}$$

puisque $\vec{a} \wedge \vec{a} = \vec{b} \wedge \vec{b} = \vec{c} \wedge \vec{c} = 0$.

Soit d'après ¹² :

$$\vec{V}_3 = \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2 = x_3^* \vec{a}^* + y_3^* \vec{b}^* + z_3^* \vec{c}^*$$

avec

$$z_3^* = V \begin{vmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{vmatrix}$$

$$y_3^* = V \begin{vmatrix} z_1 & x_1 \\ z_2 & x_2 \end{vmatrix}$$

$$x_3^* = V \begin{vmatrix} y_1 & z_1 \\ y_2 & z_2 \end{vmatrix}$$

16

où V est le volume de la maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

Remarque : x_3^* , y_3^* , z_3^* sont exprimés en \AA^3 puisque le produit $\vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2$ représentant une surface est exprimé en \AA^2 .

Conclusion : le produit vectoriel de deux vecteurs du réseau direct s'exprime simplement dans le réseau réciproque et vice versa.

c. Axe de zone $[u, v, w]$ (figure 2.20)

La condition pour qu'un plan (hkl) soit parallèle à une rangée $\vec{n} = [u, v, w]$ est que le produit scalaire du vecteur \vec{H} représentant (hkl) par le vecteur \vec{n} soit nul :

$$\text{si } \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\text{et } \vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$$\text{alors } \vec{H} \cdot \vec{n} = hu + kv + lw = 0$$

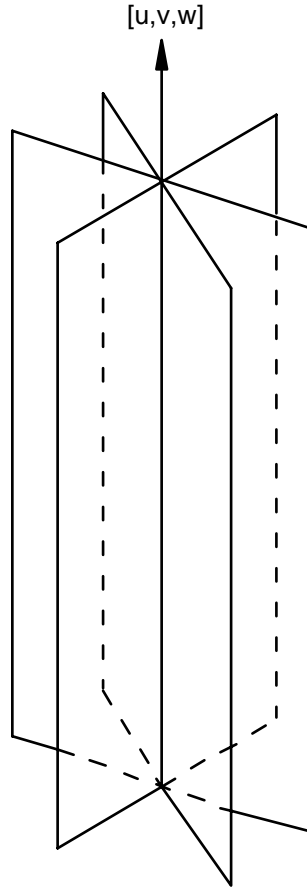


Figure 2.20 : Axe de zone

Définition : Tous les plans (hkl) vérifiant l'équation $hu + kv + lw = 0$ sont dits être en zone avec la rangée $[u, v, w]$. La rangée $[u, v, w]$ est appelée axe de zone.

Inversement, deux plans définis par les vecteurs $\vec{H}_1 (h_1, k_1, l_1)$ et $\vec{H}_2 (h_2, k_2, l_2)$ sont dits être en zone si il existe une rangée $[u, v, w]$ perpendiculaire à \vec{H}_1 et \vec{H}_2 ; $[u, v, w]$ doit donc être parallèle à $\vec{H}_1 \wedge \vec{H}_2$, vecteur dont les composantes dans le réseau direct sont données par une formule analogue à ¹⁶.

Il en résulte que :

$$u = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} \quad v = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} \quad \text{et } w = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

Réciproquement, les indices d'un plan réticulaire hkl parallèle à deux rangées $\vec{n} [u, v, w]$ et $\vec{n}' [u', v', w']$, doivent vérifier le système d'équations linéaires suivant :

$$\begin{cases} hu + kv + lw = 0 \\ hu' + kv' + lw' = 0 \end{cases}$$

ou encore, puisque $[u,v,w]$ et $[u',v',w']$ sont parallèles au plan (h,k,l) donc perpendiculaire à \vec{H} , on doit avoir $\vec{H} = K \vec{n} \wedge \vec{n}'$, la constante K étant calculée de manière à ce que h,k et l soient premiers entre eux.

Exercice 2.11 : Quelle est la notation des arêtes d'intersection de plans (100) et (111) ?
Même question pour les couples (100), (110) et (111) et (110).

Solution : a) L'arête est perpendiculaire aux deux normales aux plans, elle est donc parallèle à une rangée du réseau direct ; ses indices sont définis, à une homothétie près, par le produit vectoriel des vecteurs normaux aux faces :

au plan (100) correspond $\vec{H}_1 = \vec{a}^*$

au plan (111) correspond $\vec{H}_2 = \vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*$

Ces deux vecteurs sont les rangées $[1,0,0]$ et $[1,1,1]$ du réseau réciproque ; leur produit vectoriel donnera donc une rangée du réseau direct :

$$(\vec{a}^*) \wedge (\vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*) = (\vec{a}^* \wedge \vec{b}^*) + (\vec{a}^* \wedge \vec{c}^*)$$

$$\text{soit } [1,0,0] \wedge [1,1,1] = [0, \bar{1}, 1]$$

Réseau réciproque Réseau direct

b) Les axes de zone des plans (100) (110) et (111) et (110) sont respectivement les rangées $[0,0,1]$ et $[\bar{1},1,0]$.

Exercice 2.12 : Calculer l'angle formé par les rangées $[1,1,1]$ et $[1,0,0]$ dans le réseau cubique ; même question pour $[1,1,1]$ avec $[1,\bar{1},\bar{1}]$.

Solution : Le réseau cubique a pour paramètres :

$$a = b = c \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

L'angle θ est calculé par :

$$\cos \theta = \frac{\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2}{|\vec{n}_1| |\vec{n}_2|}$$

$$\vec{n}_2 = [100] \quad [111] = \vec{a} \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) = a^2$$

$$|\vec{n}_1| = a \quad |\vec{n}_2| = (a^2 + b^2 + c^2) = (3a^2)^{\frac{1}{2}} = a\sqrt{3}$$

$$\text{donc } \cos \theta = \frac{a}{a \times a\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3} ; \theta = 54^\circ 44'$$

10. Autre définition du réseau réciproque utilisant la propagation d'ondes planes dans les cristaux

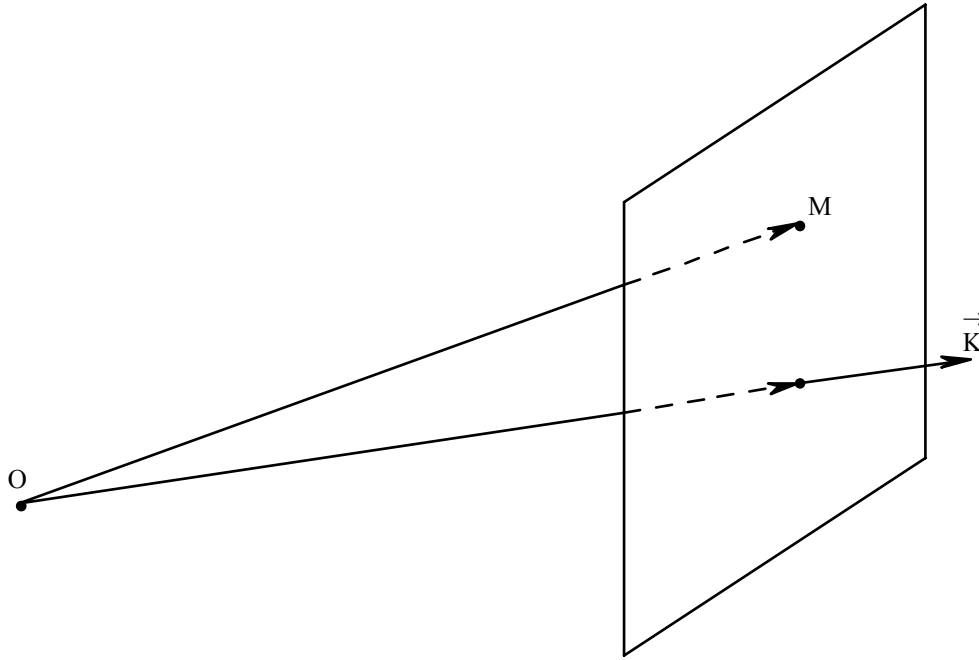


Figure 2.21 : Onde plane

Soit $\psi = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ une onde plane et cherchons la condition sur \vec{K} pour que cette onde possède la périodicité du réseau. L'ensemble de tous les vecteurs d'onde \vec{K} caractérisant des ondes planes ayant la périodicité du réseau définit, en physique du solide, l'espace réciproque :

Si \vec{r} est un vecteur quelconque du cristal et \vec{R} un vecteur du réseau, c'est-à-dire de composantes u, v, w entières sur $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, on doit avoir :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} &= e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} \\ \text{soit } e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} &= 1 \\ \implies \vec{K} \cdot \vec{R} &= 2\pi n \quad \text{avec } n \text{ entier quelconque} \end{aligned}$$

Posons $\vec{K} = 2\pi [h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*]$, et puisque $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, alors la condition $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ implique que :

$$2\pi n = 2\pi [hu + kv + lw]$$

$$\text{soit } hu + kv + lw = n$$

puisque u, v, w sont entiers (vecteurs du réseau direct), les nombres h, k et l doivent être entiers, c'est-à-dire appartenir au réseau réciproque.

Conclusion : L'ensemble des vecteurs d'ondes planes ayant la périodicité d'un réseau cristallin donné sont décrits par des vecteurs d'ondes \vec{K} tel que : $\vec{K} = 2\pi \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque.

Remarque : En général, les physiciens du solide définissent le réseau réciproque par les vecteurs $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ tels que :

$$\vec{A} = 2\pi \vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{b} \wedge \vec{c}, \quad \vec{B} = 2\pi \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{c} \wedge \vec{a} \quad \text{et} \quad \vec{C} = 2\pi \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{a} \wedge \vec{b}$$

IV- GENERALISATION : BASES COVARIANTES ET CONTRAVARIANTES - NOTATION D'EINSTEIN

1. Définition

Soient $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ une base du réseau direct. Dans cette base, tout vecteur \vec{r} peut s'écrire :

$$\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i$$

De même, le vecteur \vec{r} peut s'exprimer dans la base réciproque $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$:

$$\vec{r} = x^*_1 \vec{a}_1^* + x^*_2 \vec{a}_2^* + x^*_3 \vec{a}_3^* = \sum_{i=1}^3 x^*_i \vec{a}_i^*$$

Nous allons introduire une nouvelle notation plus compacte : les vecteurs de base du réseau direct sont appelés vecteurs de base covariants et s'écrivent $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ tandis que les vecteurs de base réciproques sont dits contravariants et s'expriment par $\vec{a}^1, \vec{a}^2, \vec{a}^3$. La place de l'indice i (\vec{a}_i ou \vec{a}^i) détermine donc la nature de la base dans laquelle sont exprimés les vecteurs.

Tout vecteur \vec{r} s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i && \text{notation habituelle du réseau direct} \\ &= x^i \vec{a}_i && \text{notation d'Einstein} \\ &= \sum_{i=1}^3 x^i \vec{a}_i = x^1 \vec{a}_1 + x^2 \vec{a}_2 + x^3 \vec{a}_3 \end{aligned}$$

La notation d'Einstein consiste donc à associer implicitement un signe $\sum_{i=1}^3$ à tout couple de variables covariantes contravariantes.

Tout vecteur exprimé dans la base \vec{a}_i covariante (directe) a des composantes (x^i) contravariantes. Ainsi, la notation $\sum_{i=1}^3$ est implicite dès que l'indice i se trouve à la fois en position haute et basse.

Inversement, le vecteur \vec{r} s'exprime dans la base réciproque \vec{a}_j (contravariante) par :

$$\vec{r} = x_j \vec{a}^j = \sum_{j=1}^3 x_j \vec{a}^j$$

A la base contravariante (\vec{a}^j) , on associe donc des composantes covariantes (x_j) .

Ainsi :

$$\vec{r} = x^i \vec{a}_i = x_j \vec{a}^j \quad \underline{17}$$

Un vecteur est donc toujours le produit d'une quantité covariante par une quantité contravariante.

Si \vec{r} est exprimé en unités de longueur, en général Å, les x^i sont sans dimension tandis que les x_j s'expriment en Å² puisque les \vec{a}^j s'expriment en Å⁻¹.

Inversement, si \vec{H} est un vecteur réciproque exprimé en Å⁻¹ :

$$\vec{H} = h_j \vec{a}^j = h^i \vec{a}_i$$

Les composantes h_j sont sans dimension puisque les \vec{a}^j sont en Å⁻¹ et les h^i s'expriment en Å⁻² puisque \vec{a}_i est en Å.

2. Notations et utilisations des tenseurs métriques

Les éléments du tenseur métrique direct s'écrivent :

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = g_{11} \quad \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = g_{ij}$$

Les éléments du tenseur métrique réciproque s'écrivent alors :

$$\vec{a}^i \cdot \vec{a}^j = g^{ij}$$

Ainsi :

$$\underset{\sim}{g} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \underset{\sim}{g}^* = \begin{bmatrix} g^{11} & g^{12} & g^{13} \\ g^{12} & g^{22} & g^{23} \\ g^{13} & g^{23} & g^{33} \end{bmatrix}$$

Note : l'écriture $g_{ii} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_i$ n'implique pas une somme sur les indices i puisque les indices sont tous deux en position basse ; même remarque pour les g^{ii} .

Les expressions $\underline{\underline{13}}$ et $\underline{\underline{13'}}$ s'écrivent alors, dans la notation d'Einstein :

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{x}^* &= \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{x} \text{ devient } x_i = g_{ij} x^j \text{ soit } x_i = \sum_{j=1}^3 g_{ij} x^j \\ \underset{\sim}{x} &= \underset{\sim}{g}^* \underset{\sim}{x}^* \text{ devient } x^i = g^{ik} x_k \end{aligned} \quad \underline{\underline{18}}$$

Remarques :

- Dans les relations ¹⁸, seuls les indices j et k sont à la fois indices haut et bas, les sommes s'effectuent donc uniquement sur j et k.
- La place respective des indices ij dans une matrice caractérise ligne et colonne : ainsi, si une matrice \tilde{M} se représente par M_{ij} , la matrice transposée ${}^t\tilde{M}$ sera représentée par M_{ji} , si bien que $y_i = M_{ji} x^j$ représente l'élément i de la matrice y telle que :

$$\underset{\sim}{y} = \underset{\approx}{{}^t\tilde{M}} \underset{\sim}{x}$$

Comme les éléments du tenseur métrique direct (paragraphe III7.c) sont les composantes des vecteurs de base directe (covariante) exprimée dans la base réciproque (contravariante), on aura :

$$\vec{a}_i = g_{ij} \vec{a}^j$$

Réciproquement, les éléments g^{ij} sont les composantes des vecteurs de base contravariants exprimés dans la base covariante :

$$\begin{array}{ccccc} \vec{a}^i & = & g^{ij} & \vec{a}_j \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ \text{base contravariante} & & \text{tenseur métrique contravariant} & & \text{base covariante} \end{array}$$

3. Quelques applications*a. Produit scalaire*

Le produit scalaire $\vec{r} \cdot \vec{r}$ s'écrit :

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = x^i \vec{a}_i \cdot x^j \vec{a}_j = x^i g_{ij} x^j$$

Ce produit scalaire, exprimé à partir de composantes contravariantes peut aussi s'exprimer en composantes covariantes :

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = x_k \vec{a}^k \cdot x_l \vec{a}^l = x_k g^{kl} x_l \quad 19$$

Ces deux dernières expressions expriment le produit scalaire comme un double produit matriciel. Reprenons l'expression ¹⁹ :

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = x_k g^{kl} x_l$$

Le produit $g^{kl} x_l$ est en fait la composante x^k contravariante du vecteur \vec{r} d'après ¹⁸. Il en résulte que le produit scalaire peut s'écrire :

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = x_k x^k$$

Remarque : ce dernier résultat peut se démontrer aussi par $\vec{r} \cdot \vec{r} = x^k \vec{a}_k \cdot x_l \vec{a}^l$ puisqu'un vecteur \vec{r} donné peut être exprimé dans les deux bases covariantes et contravariantes donc $\vec{r} \cdot \vec{r} = x^k \vec{a}_k \cdot x_l \vec{a}^l = x^k \delta_k^l x_l = x^k x_k$ puisque $\vec{a}_k \cdot \vec{a}^l = \delta_k^l$.

Généralisation : Soient deux vecteurs quelconques \vec{x} et \vec{y} de composantes contravariantes respectives x^i et y^j , le produit scalaire $\vec{x} \cdot \vec{y}$ peut se calculer de quatre manières différentes :

$$\vec{x} \cdot \vec{y} = x^i g_{ij} y^j = x_k g^{kl} y_l = x^u y_w = x_t y^t$$

avec i, j, k, l, t, u entiers variants de 1 à 3.

La démonstration est évidente.

b. Symbole de Kronecker

On a :

$$g_{ij} g^{jk} = I \quad \text{avec } I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Cette relation se traduit en langage covariant contravariant :

$$g_{ij} g^{jk} = \delta_i^k$$

δ_i^k est le symbole de Kronecker.

Les éléments de la matrice I sont les éléments δ_i^k :

$$\begin{aligned} \delta_i^k &= \delta_i^i = 1 && \text{si } i = k \\ & && \text{ou } j = 1 \\ &= 0 && \text{si } i \neq k \\ & && \text{ou } j \neq 1 \end{aligned}$$

Exercice 2.13 : Calculer les composantes covariantes des atomes du groupe PO_4 dans le LAP (voir exercice 2.1) et vérifier par un calcul de distance P-O les relations ¹⁹.

V- TRANSFORMATIONS ET CHANGEMENT DE SYSTEMES DE COORDONNEES

1. Généralités

Soient $\{\vec{a}_i\}$ et $\{\vec{a}^j\}$ deux bases du repère direct (covariant) d'origine O et O' et M un point de composantes x^i et x'^j dans ces deux bases respectives (figure 2.22).

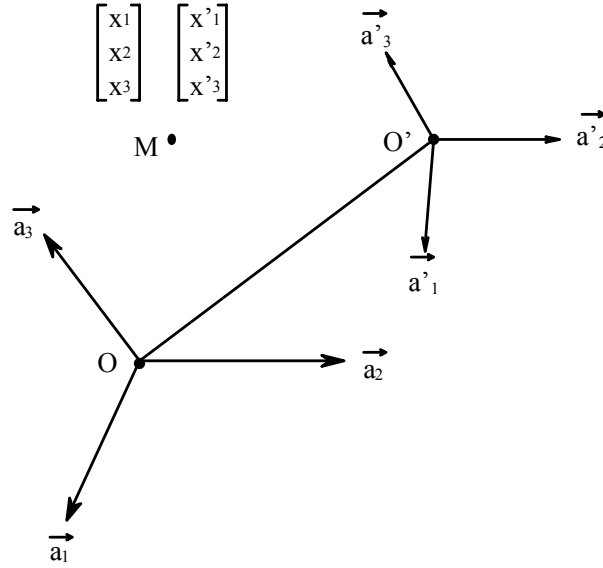


Figure 2.22 : Changement de base

Le problème général est le suivant : si on connaît la relation liant la base covariante $\{\vec{a}\}$ à la base $\{\vec{a}'\}$, comment se transforment les composantes contravariantes, covariantes, les vecteurs de base contravariants (réciproque), et les tenseurs métriques ?

Dans le cadre de cet ouvrage, nous supposons que les transformations utilisées sont des transformations linéaires et que O' est confondu avec O . Ainsi, les bases $\{\vec{a}\}$ et $\{\vec{a}'\}$ se transforment suivant :

$$\vec{a}' = A \vec{a} \quad 20$$

où A est une matrice (3,3) ayant pour lignes les composantes des \vec{a}' dans la base \vec{a} , les composantes contravariantes se transforment suivant :

$$x' = B x \quad 21$$

où B est une matrice (3,3).

En notation covariante contravariante, ces deux dernières équations sont équivalentes à :

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}'_i &= A_i^j \vec{a}_j \\ \text{et } x'^i &= B^i_j x^j \end{aligned} \right\} \quad 22$$

Remarque : Les matrices B et A sont de natures différentes puisque l'indice ligne correspond à une variable covariante pour A et contravariante pour B .

2. Relation entre les matrices $\underset{\approx}{A}$ et $\underset{\approx}{B}$

Soit un vecteur \vec{r} de composantes respectives x^i et x'^j dans les bases \vec{a}_i et \vec{a}'_j . Le vecteur \vec{r} peut s'exprimer dans ces deux bases covariantes (directes) :

$$\vec{r} = x^i \vec{a}_i = x'^j \vec{a}'_j$$

soit sous forme matricielle :

$$\vec{r} = \underset{\approx}{r}_X \underset{\approx}{a} = \underset{\approx}{r}_{X'} \underset{\approx}{a}'$$

avec

$$\underset{\approx}{a} = \begin{bmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{bmatrix}, \underset{\approx}{x} = \begin{bmatrix} x^1 \\ x^2 \\ x^3 \end{bmatrix} \text{ et } \underset{\approx}{r}_X = [x^1 \ x^2 \ x^3]$$

$$\text{Or, } \underset{\approx}{x}' = \underset{\approx}{B} \underset{\approx}{x} \text{ et } \underset{\approx}{a}' = \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{a}$$

Si bien que :

$$\vec{r} = \underset{\approx}{r}_X \underset{\approx}{a} = \underset{\approx}{r}_{X'} \underset{\approx}{a}' = \underset{\approx}{r}_X \underset{\approx}{B} \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{a}$$

$$\text{puisque } \underset{\approx}{r}_{X'} = \underset{\approx}{r}_X \underset{\approx}{B} = \underset{\approx}{r}_X \underset{\approx}{B} \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{a}$$

Il en résulte que :

$$\underset{\approx}{B} \underset{\approx}{A} = \underset{\approx}{I}$$

Donc :

$$\underset{\approx}{A} = \underset{\approx}{B}^{-1}$$

$$\underset{\approx}{B} = \underset{\approx}{A}^{-1}$$

23

Les deux matrices $\underset{\approx}{A}$ et $\underset{\approx}{B}$ ne sont donc pas identiques, ni deux matrices inverses.

Remarque : Ce résultat peut aussi se démontrer en utilisant la notation covariante contravariante. En effet, le vecteur \vec{r} s'écrit dans les deux bases :

$$x^i \vec{a}_i = x'^k \vec{a}'_k = x'^k \underset{\approx}{A}_k^i \vec{a}_i$$

$$= \underset{\approx}{B}_j^k x^j \underset{\approx}{A}_k^i \vec{a}_i$$

Le terme $\underset{\approx}{B}_j^k x^j \underset{\approx}{A}_k^i$ est un terme en i , puisque j et k sont des indices muets (à la fois hauts et bas), donc :

$$\begin{aligned}
 x^i &= B_j^k x^j A_k^i \\
 &= B_j^k A_k^i x^j \\
 &= {}^t B_j^k A_k^i x^j
 \end{aligned}$$

Pour que cette égalité soit réalisée, il faut que :

$$\begin{aligned}
 {}^t B_j^k A_k^i &= \delta_j^i = \delta_{ij} \\
 \text{d'où} \quad {}^t B &A = I \\
 &\approx \approx \approx
 \end{aligned}$$

3. Transformation du tenseur métrique direct

Les éléments du tenseur métrique direct de la nouvelle base g'_{ij} s'écrivent :

$$g'_{ij} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$$

$$\text{avec } \vec{\tilde{a}} = A \vec{a}.$$

Soit en remplaçant :

$$\begin{aligned}
 g'_{ij} &= A_i^k \vec{a}_k \cdot A_j^l \vec{a}_l \\
 &= A_i^k \vec{a}_k \cdot \vec{a}_l A_j^l \\
 &= A_i^k g_{kl} A_j^l \\
 &= A_i^k g_{kl} {}^t A_j^l
 \end{aligned}$$

où ${}^t A_j^l$ représente les éléments de la matrice transposée de A , ${}^t A$.

Cette dernière relation s'écrit donc :

$$g'_{ij} = A_i^k M_{kj}$$

avec $M = g {}^t A$ et sachant que $A_i^k M_{kj}$ représente le produit $A M$ alors il devient :

$$g' = A g {}^t A \quad \underline{\underline{24}}$$

Remarque : Comme le déterminant du tenseur métrique est égal au carré du volume de la maille, on a :

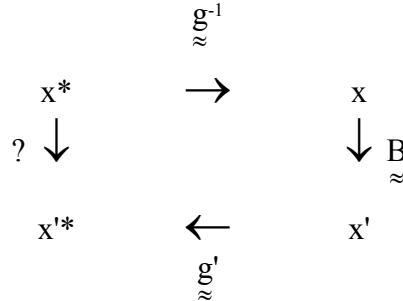
$$\begin{aligned}
 |g'| &= V'^2 = |A| |g| |{}^t A| \\
 &= |A|^2 V^2
 \end{aligned}$$

$$\text{donc } |A| = \frac{V'}{V}$$

Le déterminant de la matrice de changement de base directe est égal au rapport des volumes de maille. Cette relation permet de déterminer la multiplicité des mailles transformées.

4. Transformations dans le réseau réciproque (bases contravariantes)

Nous voulons exprimer les nouvelles composantes (x'_i) covariantes c'est-à-dire exprimées sur la nouvelle base réciproque connaissant la matrice A . Pour ce faire, imaginons le circuit suivant :



Transformons les composantes covariantes x_i en composantes contravariantes avec le tenseur métrique réciproque g^* d'éléments g^{ij} :

$$\tilde{x} = g^{-1} \tilde{x}^*$$

Ayant les composantes contravariantes, le changement de base se fera donc avec la matrice B de composante B^k_j :

$$\begin{aligned}
 x' &= Bx &= Bg^{-1} x^* \\
 x'^* &= g'x &= g'Bg^{-1} x^* \\
 & &= Ag A^\tau Bg^{-1} x^* \\
 & &= A x^*
 \end{aligned}$$

Enfin, les nouvelles composantes covariantes seront calculées avec le tenseur métrique direct de la nouvelle base g'_{lk} :

$$x'_l = g'_{lk} x'^k$$

$$\text{Donc, } x'_l = g'_{lk} B^k_j g^{ji} x_i.$$

Traduite matriciellement, la relation précédente s'écrit :

$$\tilde{x}'^* = \underset{\approx}{g'} \underset{\approx}{B} \underset{\approx}{g}^* \tilde{x}^*$$

\tilde{x}'^* et \tilde{x}^* étant les matrices colonne représentant les composantes covariantes d'un vecteur quelconque exprimées dans les deux bases \vec{a}^* et \vec{a}'^* :

or

$$\underset{\approx}{g'} = \underset{\approx}{A} g^\tau A \quad \text{d'après } ^{24}$$

donc

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}'^* &= \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{g}^\tau \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{B} \underset{\approx}{g}^* \tilde{x}^* \\
 &= \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{g} \underset{\approx}{g}^* \tilde{x}^* && \text{puisque } \underset{\approx}{g}^\tau \underset{\approx}{A} \underset{\approx}{B} = I \\
 &= \underset{\approx}{A} \tilde{x}^* && \text{puisque } \underset{\approx}{g} \underset{\approx}{g}^* = I
 \end{aligned}$$

Donc, les composantes de vecteurs exprimés dans le réseau réciproque se transforment comme la matrice A .

Un raisonnement analogue à celui du paragraphe V.2 montrerait évidemment que les vecteurs de bases réciproques donc contravariants se transforment avec la matrice B :

$$\vec{a}^*_{\approx} = B \vec{a}^*_{\approx} \quad 26$$

Conclusion : Les quantités covariantes $(\vec{a}_i, x_i \dots)$ se transforment avec la matrice A tandis que les quantités contravariantes (\vec{a}^i, x^i) se transforment avec la matrice B tel que ${}^t B A = I$.

Remarque : Si les repères $\{\vec{a}\}$ et $\{\vec{a}'\}$ sont orthonormés, alors les vecteurs du réseau direct sont confondus avec ceux du réseau réciproque si bien que B est égal à A (d'après ²⁰ et ²⁶).

5. Quantités covariantes et quantités contravariantes

a. Notion de tenseur

Un tenseur est une grandeur qui en physique cristalline relie deux vecteurs : par exemple, la densité du courant et le champ électrique sont reliés par le tenseur de conductivité électrique, le vecteur de polarisation électrique est relié au champ par le tenseur de susceptibilité électrique... On peut exprimer ces tenseurs par leurs matrices représentatives :

$$\vec{j}_{\approx} = \sigma_{\approx} \vec{E}_{\approx} \quad \vec{p}_{\approx} = \chi_{\approx} \vec{E}_{\approx}$$

σ et χ sont les matrices représentant les tenseurs conductivité et susceptibilité électrique. Comme les tenseurs représentent des quantités physiques, le résultat doit être invariant par un changement de base.

On définit des tenseurs covariants et des tenseurs contravariants.

On montre qu'un tenseur covariant U se transforme comme g :

$$U' = A U {}^t A$$

tandis qu'un tenseur contravariant X se transforme comme g^* :

$$X' = {}^t B X B$$

Pour un exposé général sur l'utilisation des notations covariantes et contravariantes en cristallographie, le lecteur consultera l'ouvrage de D.E. Sands (voir bibliographie).

Exercice 2.13 : Changement de repère appliqué aux transitions de phases : cas de KH_2PO_4 .

KH_2PO_4 peut être décrit dans sa phase haute température (paraélectrique) par une maille quadratique ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ; en-dessous de 120K, le cristal devient ferroélectrique : orthorhombique ($a' \neq b' \neq c'$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

1) Sachant que les coordonnées contravariantes xyz d'un atome exprimées dans la phase quadratique se transforment en $\frac{(x-y)}{2}$, $\frac{(x+y)}{2}$, z dans la maille orthorhombique donne la matrice de changement de coordonnées contravariantes (B) et la matrice de changement de (A).

2) Représenter sur un schéma en projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) les deux mailles ; sachant que :

$$a = b = 7.45 \text{ \AA}$$

calculer a' , paramètre de la maille orthorhombique.

3) Quel devient la notation du plan (1,1,1) lorsque le cristal subit la transition de phase?

Solution : On a :

$$1) \quad \underset{\sim}{x'} = \underset{\sim}{B} \underset{\sim}{x} \quad \text{et} \quad \underset{\sim}{a'} = \underset{\sim}{A} \underset{\sim}{a}$$

$$\text{Soit :} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(x-y)}{2} \\ \frac{(x+y)}{2} \\ z \end{pmatrix} \implies \underset{\sim}{B} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Sachant que $\underset{\sim}{A} = {}^t\underset{\sim}{B}^{-1}$, on a :

$$\underset{\sim}{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \implies \begin{aligned} \vec{a}' &= \vec{a} - \vec{b} \\ \vec{b}' &= \vec{a} + \vec{b} \\ \vec{c}' &= \vec{c} \end{aligned}$$

$$2) \quad \begin{aligned} \vec{a}' &= \vec{a} - \vec{b} \\ a'^2 &= (\vec{a} - \vec{b}) \cdot (\vec{a} - \vec{b}) = a^2 + b^2 \end{aligned}$$

puisque \vec{a} est perpendiculaire à \vec{b}
donc $a' = 10.53 \text{ \AA}$

3) Les indices (h,k,l) sont des quantités covariantes, elles se transforment donc comme les vecteurs de bases covariantes, c'est-à-dire avec la matrice $\underset{\sim}{A}$ donc :

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Exercice 2.14 : Rechercher la matrice donnant la transformation des coordonnées contravariantes connaissant la correspondance de notation entre les différents plans réticulaires suivants :

| | | | |
|----------------|---------|---------|---------|
| ancien repère | (1,0,0) | (0,1,0) | (0,0,1) |
| nouveau repère | (1,1,0) | (1,1,1) | (1,2,3) |

Quelle est la notation dans le nouveau repère d'une rangée [1,1,1].

Solution : les indices de Miller, coordonnées contravariantes se transforment comme les vecteurs de base covariantes (réseau direct), c'est-à-dire avec la matrice A , donc :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

On trouve par identification :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

La matrice de transformation des coordonnées contravariantes s'écrit donc :

$$B \approx {}^t A^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Donc, la rangée [1,1,1] qui s'écrit dans le réseau direct :

$$\vec{n} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

se transforme en :

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = (B) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

soit :

$$\begin{pmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Remarquons que la nouvelle base $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$ s'obtient par :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{aligned} \vec{a}' &= \vec{a} + \vec{b} + \vec{c} \\ \vec{b}' &= \vec{a} + \vec{b} + 2\vec{c} \\ \vec{c}' &= \vec{b} + 3\vec{c} \end{aligned}$$

Exercice 2.15 : Le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est monoclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β quelconque) ; il a été décrit par trois auteurs différents dans trois bases différentes : le premier auteur le décrit dans la base (1) $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$, le deuxième dans la base (2) $\vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2$ avec :

$$\begin{aligned} \vec{a}_2 &= -2\vec{a}_1 - 2\vec{c}_1 \\ \vec{b}_2 &= -2\vec{b}_1 \\ \vec{c}_2 &= \vec{a}_1 + 2\vec{c}_1 \end{aligned}$$

Enfin, un troisième auteur utilise la base (3) :

$$\begin{aligned} \vec{a}_3 &= \vec{a}_2 \\ \vec{b}_3 &= \vec{b}_2 \\ \vec{c}_3 &= \vec{a}_2 + 2\vec{c}_2 \end{aligned}$$

Exprimer les vecteurs $\vec{a}_3, \vec{b}_3, \vec{c}_3$ en fonction de $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$.

Solution :

$$A_{12} = \begin{pmatrix} -2 & 0 & -2 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} ; \quad A_{23} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

A_{13} ? On a : $\vec{a}_3 = A_{23} \vec{a}_2 = A_{23} A_{12} \vec{a}_1$, donc :

$$A_{13} = A_{23} A_{12} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

soit :

$$\begin{aligned} \vec{a}_3 &= -2\vec{a}_1 - 2\vec{c}_1 \\ \vec{b}_3 &= -2\vec{b}_1 \\ \vec{c}_3 &= 2\vec{c}_1 \end{aligned}$$

Calculer 2.16 : Calculer dans le système cubique les angles entre les plans (1,1,1) et (1,1, $\bar{1}$) ; (1,1,1) et ($\bar{1},\bar{1},0$) ; (1,1,1) et (1,0,0).

Solution : Sachant que les normales aux plans s'expriment par des vecteurs \vec{H} du réseau réciproque, on a :

$$\vec{H}_1 = \vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^* \quad \vec{H}_2 = \vec{a}^* + \vec{b}^* - \vec{c}^*$$

donc

$$\vec{H}_1 \cdot \vec{H}_2 = |\vec{H}_1| |\vec{H}_2| \cos \theta$$

où θ est l'angle entre les normales.

$$\text{Soit} \quad \cos \theta = \frac{\vec{H}_1 \cdot \vec{H}_2}{|\vec{H}_1| |\vec{H}_2|} = \frac{(\vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*) \cdot (\vec{a}^* + \vec{b}^* - \vec{c}^*)}{(a^* \sqrt{3}) (a^* \sqrt{3})} = \frac{a^{*2}}{3a^{*2}} = \frac{1}{3}$$

$$\implies \theta = 70.53^\circ$$

donc l'angle entre les plans (1,1,1) et (1,1, $\bar{1}$) sera : $\theta' = 180 - 70.53 = 109.47^\circ$; c'est l'angle du tétraèdre régulier.

On trouve ensuite : $\theta' = 114.7^\circ$; $\theta' = 90^\circ$; $\theta' = 125.3^\circ$.

Exercice 2.17 : La forme β de Fe_2PO_5 a été trouvée quadratique par étude de diffraction X conventionnelle ; une étude de diffraction avec le rayonnement synchrotron permettant une meilleure résolution a montré en fait que Fe_2PO_5 était monoclinique, la matrice de changement de base quadratique-monoclinique étant définie par :

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{1}{2} (a_t - b_t + c_t) \\ b_m &= - (a_t + b_t) \\ c_m &= \frac{1}{2} (a_t - b_t - c_t) \end{aligned}$$

1) Calculer les nouveaux paramètres a_m , b_m , c_m , β_m sachant que $a_t = b_t = 5.336 \text{ \AA}$, $c_t = 12.457 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Donner les volumes des deux mailles sachant qu'il y a quatre unités formulaires par maille monoclinique quelle est la densité de Fe_2PO_5 ?

2) Quelle est la nouvelle indexation des plans indexés (0,0,4), (1,1,2) et (1,0,3) dans le système quadratique.

3) Les atomes de fer occupent les positions $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ et $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ dans la maille monoclinique. Quelles sont les positions correspondantes dans la maille quadratique.

CHAPITRE 3 : ISOMETRIES PONCTUELLES, SYMETRIE D'ORIENTATION OU SYMETRIE PONCTUELLE DANS LES CRISTAUX

I- ISOMETRIES : ROTATIONS, ROTOINVERSIONS ET TRANSLATIONS

Après avoir traité des réseaux et de leur transformation, nous allons définir les règles régissant la symétrie macroscopique des cristaux : recherche d'opérateurs de symétrie laissant un point de l'espace cristallin invariant, ensemble d'opérateurs formant un groupe ponctuel de symétrie et dénombrement de ces groupes de symétrie.

1. Définition d'une isométrie cristalline

Une isométrie α est une correspondance un à un de l'espace cristallin $\{X\}$ vers l'espace cristallin X tel que pour tout couple de points $[P, Q]$ appartenant à $\{X\}$, la distance $|\vec{PQ}|$ entre ces points se conserve après application de α (figure 3.1) :

$$|\alpha(\vec{P}) - \alpha(\vec{Q})| = |\vec{PQ}|$$

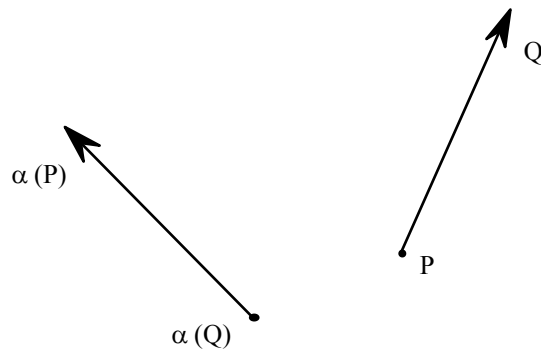


Figure 3.1 : Exemple d'isométrie

Ainsi, une rotation, une inversion ou une translation sont des isométries.

Remarquons que cette définition implique en fait que l'isométrie conserve le produit scalaire de deux vecteurs puisqu'elle conserve les normes.

De plus, si l'isométrie conserve au moins un point, c'est-à-dire si il existe au moins un point P dans $\{X\}$ tel que :

$$\alpha(P) = P$$

alors α est une isométrie ponctuelle ; ainsi, la translation qui ne conserve aucun point n'est pas une isométrie ponctuelle ; on peut montrer qu'il existe deux classes d'isométries ponctuelles : les rotations et rotoinversions (ou rotations inverses).

2. Rotations

a. Définition de l'angle de rotation

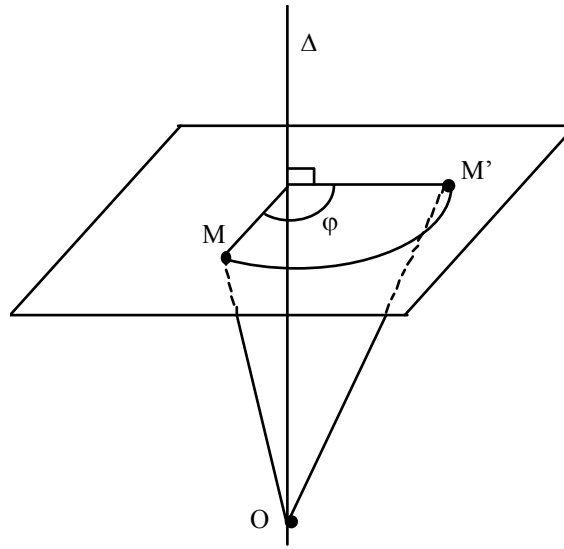


Figure 3.2

Le point M' est obtenu à partir de M par rotation d'angle φ dans le sens trigonométrique du vecteur \vec{r} en \vec{r}' :

$$\begin{aligned}\vec{r}' &= \alpha(\vec{r}) \\ M' &= \alpha(M)\end{aligned}$$

Naturellement, une rotation est définie à 2π près :

$$\varphi = \varphi_0 + 2k\pi$$

Il existe donc une infinité de manières d'arriver au point M'.

La rotation identité :

$$\varphi = 0 + 2k\pi$$

représente l'élément neutre des isométries. Une rotation conserve le sens du trièdre.

En cristallographie, les rotations auxquelles nous aurons affaire seront telles que :

$$\varphi = \frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n} \text{ avec } n \text{ entier}$$

Ainsi, après n rotations successives, on retrouve le point de départ. On appellera ce type de rotation, rotation n ou d'ordre n . Ainsi, une rotation 4 implique une rotation de $\frac{\pi}{2}$. Le tableau 3.1 rassemble les différentes rotations que nous utiliserons.

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5* | 6 |
|----------------|---|-------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| φ | 0 | π | $\frac{2\pi}{3}$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\frac{2\pi}{5}$ | $\frac{\pi}{3}$ |
| mod (2π) | | 180° | 120° | 90° | 72° | 60° |

Tableau 3.1 : Rotations d'ordre n, $1 \leq n \leq 6$

b. Ensemble d'opérations définies par un axe d'ordre n

Un opérateur axe n contient n opérations : $n^1, n^2 \dots n^n$:

| Opération | n^1 | n^2 | n^3 | n^4 | n^{n-1} | $n^n = 0$ |
|-------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------|
| Angle de rotation | $\frac{2\pi}{n}$ | $\frac{2\pi \times 2}{n}$ | $\frac{2\pi \times 3}{n}$ | $\frac{2\pi \times 4}{n}$ | $\frac{2\pi \times (n-1)}{n}$ | 2π |

Si on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, alors la rotation devient :

$$n^{-1} \ n^{-2} \dots n^{-(n+1)}$$

Les axes d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 conduisent donc aux opérations suivantes :

| | | |
|-------------------------------|--|---|
| - axe 2 ou axe binaire | $2 = 2^{-1}$ $2^2 = 0$ | Rotation de 180° Rotation de 360° |
| - axe 3 ou axe ternaire | $3^1 = 3^{-2}$ $3^2 = 3^{-1}$ $3^3 = 0$ | Rotation de 120° Rotation de 240° Rotation de 360° |
| - axe 4 ou axe quaternaire | $4^1 = 4^{-3}$ $4^2 = 4^{-2} = 2$ $4^3 = 4^{-1}$ $4^4 = 0$ | Rotation de 90° Rotation de 180° Rotation de 270° Rotation de 360° |
| - axe 6 ou axe sénaire | $6^1 = 6^{-5}$ $6^2 = 3 = 6^{-4}$ $6^3 = 2 = 6^{-3}$ $6^4 = 6^{-2} = 3^{-1}$ $6^5 = 6^{-1}$ $6^6 = 0$ | Rotation de 60° Rotation de 120° Rotation de 180° Rotation de 240° Rotation de 300° Rotation de 360° |

On remarque donc qu'un axe d'ordre n contient n rotations.

Les projections stéréographiques correspondantes sont représentées figure 5.3, l'axe de rotation étant confondu avec l'axe nord-sud de la projection (voir chapitre 1).

* Cette rotation, interdite par les lois de la cristallographie, existe dans une nouvelle famille de solides : les quasicristaux.

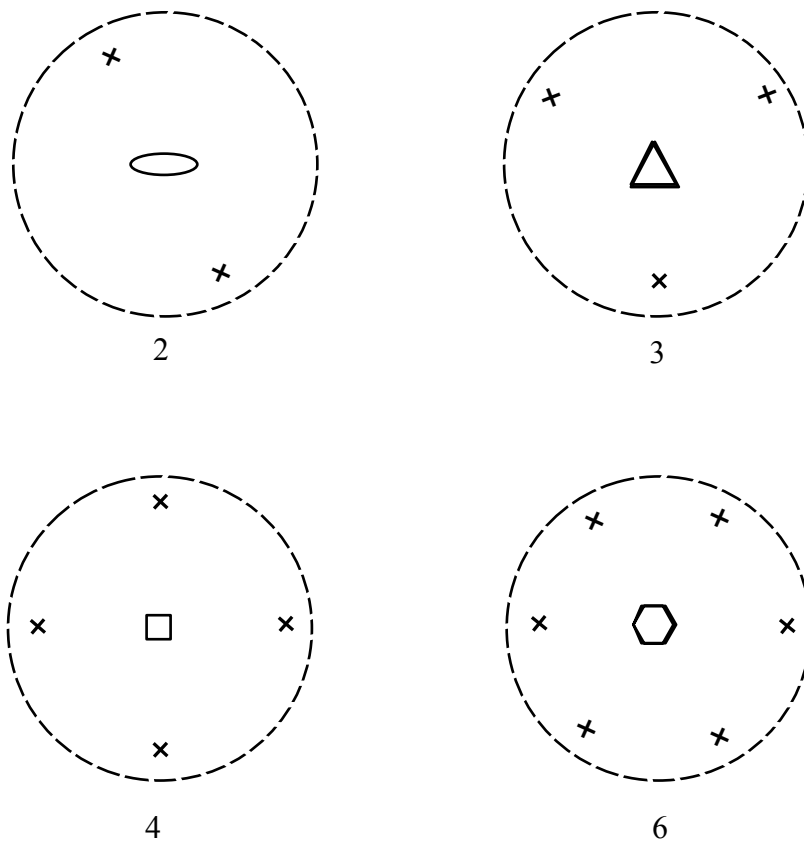


Figure 3.3 : Représentations stéréographiques des axes 2, 3, 4 et 6

c. Notation de la direction de l'axe de rotation

L'axe de rotation cristallographique est *toujours confondu* avec une *rangée* du réseau $[u,v,w]$: on symbolisera une rotation d'ordre n autour d'un axe $[u,v,w]$ par : $[u,v,w]n$

Ainsi, $[1,1,0]2$ représente une rotation d'ordre deux autour d'un axe confondu avec une rangée $[1,1,0]$.

Une rotation n autour de \vec{c} , $[0,0,1]$ sera noté n .

Ainsi, implicitement, $3 = [0,0,1]3$

d. Composition ou produit de deux isométries

Soient α et β deux isométries telles que : $\gamma = \alpha \beta$, on effectue l'isométrie β puis l'isométrie α . On a : $\gamma(\vec{r}) = \alpha \beta (\vec{r}) = \alpha (\beta \vec{r})$; γ est une isométrie puisque $|\beta(\vec{r})| = |\vec{r}|$ et que $|\alpha(\vec{r})| = |\vec{r}|$.

Le produit de deux isométries est donc une isométrie.

3. Rotoinversions \bar{n}

En cristallographie, rotoinversion \bar{n} est souvent appelé axe inverse d'ordre \bar{n} (prononcer moins n) ou encore axe \bar{n} .

a. Inversion

L'inversion par rapport à un centre 0 donné est une isométrie ponctuelle puisqu'elle conserve la norme d'un vecteur et que le centre 0 se transforme en lui-même. L'inversion inverse le sens du trièdre. Donc, contrairement aux rotations ou translations, un objet après inversion n'est pas superposable à l'objet initial.

Le centre d'inversion 0 est aussi appelé centre de symétrie et sera noté $\bar{1}$ (prononcer moins un).

La figure 3.4 donne la représentation stéréographique d'une inversion de centre 0.

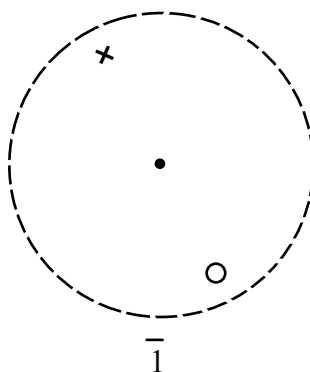


Figure 3.4 : Projection stéréographique de l'opération inversion

L'opération inversion comprend deux opérations :

| | |
|---------------|-----------|
| $1 = 1^\circ$ | Identité |
| $\bar{1}$ | Inversion |

b. Rotoinversion

Le produit d'isométries étant une isométrie, toute combinaison du centre d'inversion avec une rotation d'axe passant par le centre d'inversion est une isométrie ponctuelle.

Cette isométrie est appelée rotoinversion ou axe inverse ; elle sera notée :

$$[u \ v \ w] \bar{n}$$

On dira avoir un axe "moins n" autour de $[u,v,w]$.

Les rotoinversions $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ et $\bar{6}$ conduisent donc aux opérations suivantes :

- Rotoinversion : $\bar{2}$ (figure 3.5)

C'est une rotation de π autour de c suivie d'une inversion ; sa projection stéréographique est représentée figure III6.

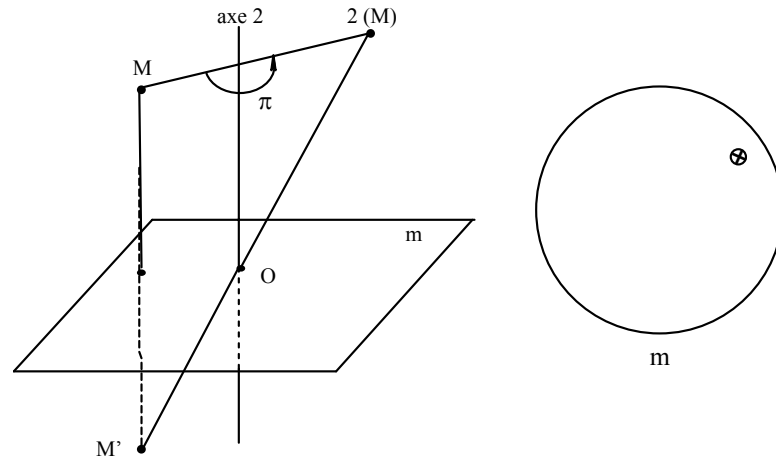


Figure 3.5 : Représentation de la roto inversion $\bar{2} = m$

La rotoinversion $\bar{2}$ est équivalente à une opération symétrie par rapport à un miroir perpendiculaire à l'axe 2 et passant par le centre 0 comme le montre la figure 3.5.

Les points générés par l'isométrie $\bar{2}$ (m) sont uniquement les 2 points M et M' puisque :

$$\begin{aligned} m(M) &= M' \\ \text{et } m(M') &= M \end{aligned}$$

Attention : Le point appelé 2(M) sur la figure 3.5 est un point intermédiaire de la transformation, il n'est en aucun cas généré par $\bar{2}$.

- Axe $\bar{3}$

Tout point M^i équivalent à M sera obtenu par une rotation d'ordre 3 suivie d'une inversion de centre 0 (figure 3.6(a)).

A l'axe d'ordre $\bar{3}$ correspond six positions équivalentes donc six opérations :

$$\begin{array}{cccccc} \bar{3}^1 & \bar{3}^2 & \bar{3}^3 = i & \bar{3}^4 & \bar{3}^5 & \bar{3}^6 \\ M^1 & M^2 & M^3 & M^4 & M^5 & M^6 = M \end{array} \quad \text{correspondant aux points sur la figure 3.6(a)}$$

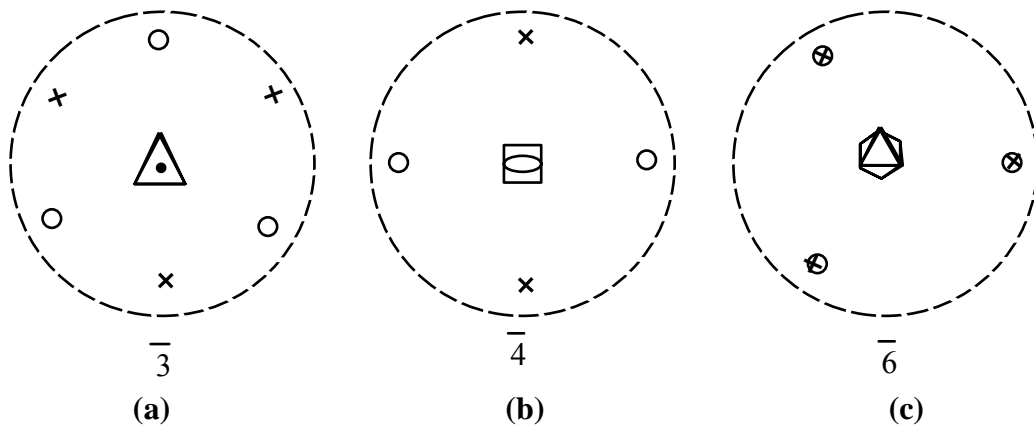


Figure 3.6 : Représentation stéréographique de $\bar{3}$, $\bar{4}$ et $\bar{6}$

Remarquons que $\bar{3}$ contient l'inversion puisque $\bar{3}^{-3} = i$

- Axe $\bar{4}$

Tout M^i équivalent à M par une opération de $\bar{4}$ sera obtenu par une rotation d'ordre 4 suivie d'une inversion i . A l'axe $\bar{4}$ correspondent donc les opérations :

$$\begin{array}{ccccccc} \overline{4^1} & , & \overline{4^2} = 2 & , & \overline{4^3} & , & \overline{4^4} \\ M^1 & , & M^2 & , & M^3 & , & M^4 = M \end{array} \quad \text{correspondant aux points sur la figure 3.6(b)}$$

- Axe $\bar{6}$

Par rotation $\bar{6}$, c'est-à-dire rotation 6 suivie d'inversion, on obtient les points $M^1, M^2, M^3, M^4, M^5, M^6 = M$ sur la figure 3.6(c).

Remarquons que la roto inversion $\bar{6}$ contient les éléments rotation d'ordre 3 et de la roto inversion m perpendiculaire à 3.

En conséquence, on peut écrire $\bar{6} = 3/m$ (prononcer 3 sur m , le mot "sur" signifiant perpendiculaire à, c'est-à-dire un axe d'ordre 3 perpendiculaire à 1 miroir m).

Remarques :

$[uvw]m$ signifie miroir *perpendiculaire* à la direction $[uvw]$; cette direction correspond en fait à l'axe 2 qui a généré l'opération m .

Une roto inversion change le sens du trièdre.

II- ELEMENTS DE SYMETRIE ET REPRESENTATION MATRICIELLE D'UN OPERATEUR

1. Élément de symétrie

L'élément de symétrie de l'isométrie ponctuelle α est défini par l'ensemble des points inchangés par α :

$$\{\text{points } P\} \text{ tel que } \alpha(P) = P$$

Ainsi, le point 0 est l'élément de symétrie de toute roto inversion (sauf pour la rotoinversion $\bar{2} = m$ pour laquelle l'élément de symétrie est le miroir lui-même) ; l'axe de rotation est l'élément de symétrie de toute rotation.

2. Relations linéaires

Une relation α est dite linéaire pour un espace vectoriel V si pour tout \vec{r}, \vec{s} appartenant à V et pour tout x appartenant à \mathbb{R} , on a :

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{r} + \vec{s}) &= \alpha(\vec{r}) + \alpha(\vec{s}) \\ \alpha(x\vec{r}) &= x \alpha(\vec{r})\end{aligned}$$

Une rotation est une relation linéaire (figure 3.7).

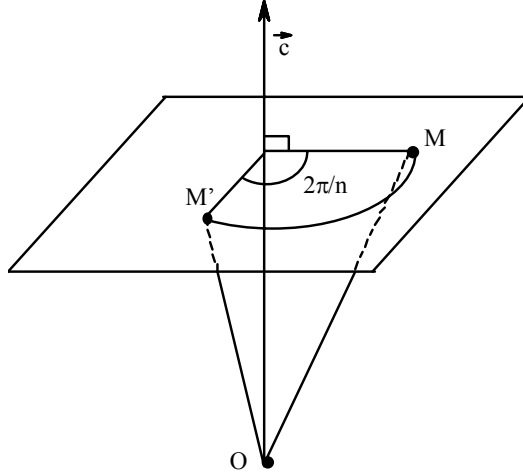


Figure 3.7 : Exemple de relations linéaires: rotation d'ordre n autour de \vec{c}

La rotation d'ordre n autour de \vec{c} conserve le parallélogramme bâti sur 0, \vec{r} et \vec{s} ($0, \alpha(\vec{r}), \alpha(\vec{s})$) ; elle conserve donc la diagonale :

$$\alpha(\vec{r} + \vec{s}) = \alpha(\vec{r}) + \alpha(\vec{s})$$

De même, on a $x \alpha(\vec{r}) = \alpha(x\vec{r})$ puisque les longueurs se conservent.

On pourrait aussi montrer que inversions et roto inversions sont des relations linéaires.

3. Conséquence : écriture matricielle des opérateurs de symétrie

Soient $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ les vecteurs de base du réseau direct et \vec{r} un vecteur quelconque exprimé dans cette base :

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i \text{ (notation habituelle)}$$

Considérons l'effet d'une isométrie α dans l'espace cristallin $\{X\}$ sur \vec{r} :

$$\alpha(\vec{r}) = \vec{r'} = \sum_{i=1}^3 x'_i \vec{a}_i$$

Puisque l'isométrie est une relation linéaire, on a :

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{r}) &= \alpha(x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3) \\ &= \alpha(x_1 \vec{a}_1) + \alpha(x_2 \vec{a}_2) + \alpha(x_3 \vec{a}_3) \\ &= x_1 \alpha(\vec{a}_1) + x_2 \alpha(\vec{a}_2) + x_3 \alpha(\vec{a}_3)\end{aligned}$$

Donc la connaissance des $\alpha(\vec{a}_i)$ permet de calculer les $\alpha(\vec{r})$.

Comme les $\alpha(\vec{a}_i)$ sont aussi des vecteurs de l'espace cristallin, ils s'expriment toujours en fonction de la base $\{\vec{a}_i\}$:

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{a}_1) &= l_{11} \vec{a}_1 + l_{21} \vec{a}_2 + l_{31} \vec{a}_3 \\ \alpha(\vec{a}_2) &= l_{12} \vec{a}_1 + l_{22} \vec{a}_2 + l_{32} \vec{a}_3 \\ \alpha(\vec{a}_3) &= l_{13} \vec{a}_1 + l_{23} \vec{a}_2 + l_{33} \vec{a}_3\end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{r}_1) &= x_1(l_{11} \vec{a}_1 + l_{21} \vec{a}_2 + l_{31} \vec{a}_3) + x_2(l_{12} \vec{a}_1 + l_{22} \vec{a}_2 + l_{32} \vec{a}_3) + x_3(l_{13} \vec{a}_1 + l_{23} \vec{a}_2 + l_{33} \vec{a}_3) \\ &= \vec{a}_1 (x_1 l_{11} + x_2 l_{12} + x_3 l_{13}) + \vec{a}_2 (x_1 l_{21} + x_2 l_{22} + x_3 l_{23}) + \vec{a}_3 (x_1 l_{31} + x_2 l_{32} + x_3 l_{33}) \\ &= \vec{a}_1 \quad \quad \quad x'_1 \quad \quad \quad + \vec{a}_2 \quad \quad \quad x'_2 \quad \quad \quad + \vec{a}_3 \quad \quad \quad x'_3\end{aligned}$$

soit en écriture matricielle :

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

ou encore :

$$\underset{\sim}{x'} = \underset{\sim}{R} \underset{\sim}{x}$$

$\underset{\sim}{R}$ est la représentation matricielle de l'isométrie α dans la base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

A toute isométrie α correspond donc une matrice $\underset{\sim}{R}$ telle que chacune de ses colonnes soit les composantes de $\alpha(\vec{a}_1)$, $\alpha(\vec{a}_2)$ et $\alpha(\vec{a}_3)$ dans la base $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$:

$$\underset{\sim}{R} = \left[\begin{array}{c|c|c} \alpha(\vec{a}_1) & \alpha(\vec{a}_2) & \alpha(\vec{a}_3) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c|c} \alpha(\vec{a}) & \alpha(\vec{b}) & \alpha(\vec{c}) \end{array} \right]$$

Remarque : a) Une isométrie n'est pas un changement de repère : les vecteurs $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$ restent les vecteurs de base après application de α . Par contre, les $\{\alpha(\vec{a}_i)\}$ sont des vecteurs physiquement équivalents aux $\{\vec{a}_i\}$ et auraient pu être aussi utilisés pour décrire le cristal au départ ; aucune mesure ne permettrait de les différencier.

b) Si α est une isométrie possédant une représentation matricielle $\underset{\sim}{R}$, alors à \vec{r}_1 et \vec{r}_2 correspondent par α $\alpha(\vec{r}_1)$ et $\alpha(\vec{r}_2)$ tel que $|\vec{r}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = |\alpha(\vec{r}_1) - \alpha(\vec{r}_2)| = |\alpha(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)| = |\alpha(\vec{r})|$, soit $\vec{r} \cdot \vec{r} = \alpha(\vec{r}) \cdot \alpha(\vec{r})$ donc, traduite matriciellement, cette dernière relation s'écrit :

$$\underset{\sim}{r} \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{r} = \underset{\sim}{\tau_r} \underset{\sim}{R} \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{R} \underset{\sim}{r} \text{ soit } \underset{\sim}{g} = \underset{\sim}{R} \underset{\sim}{g} \underset{\sim}{R}.$$

4. Exemples

a. Représentation matricielle d'un axe binaire autour de \vec{b} dans une base appelée base monoclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$; $\beta \neq \frac{\pi}{2}$) (figure 3.8).

On a :

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{a}) &= -\vec{a} \text{ puisque } \gamma = \frac{\pi}{2} \\ \alpha(\vec{b}) &= \vec{b} \text{ puisque } \vec{b} \text{ est élément de symétrie} \\ \alpha(\vec{c}) &= \vec{c} \text{ puisque } \alpha = \frac{\pi}{2}\end{aligned}$$

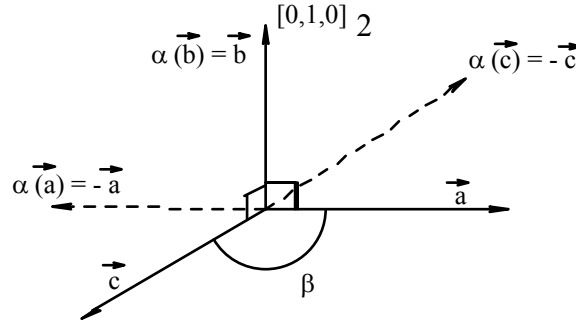


Figure 3.8 : Rotation $^{[0,1,0]}_2$ dans une base monoclinique

$$\Rightarrow R_{^{[0,1,0]}_2} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

b. Rotation binaire $^{[1,1,0]}_2$ dans une base quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$)

ou

$$\left. \begin{aligned}\alpha(\vec{a}) &= \vec{b} \\ \alpha(\vec{b}) &= \vec{a} \\ \alpha(\vec{c}) &= -\vec{c}\end{aligned} \right\} \text{ figure 3.9}$$

$$\Rightarrow R_{^{[1,1,0]}_2} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

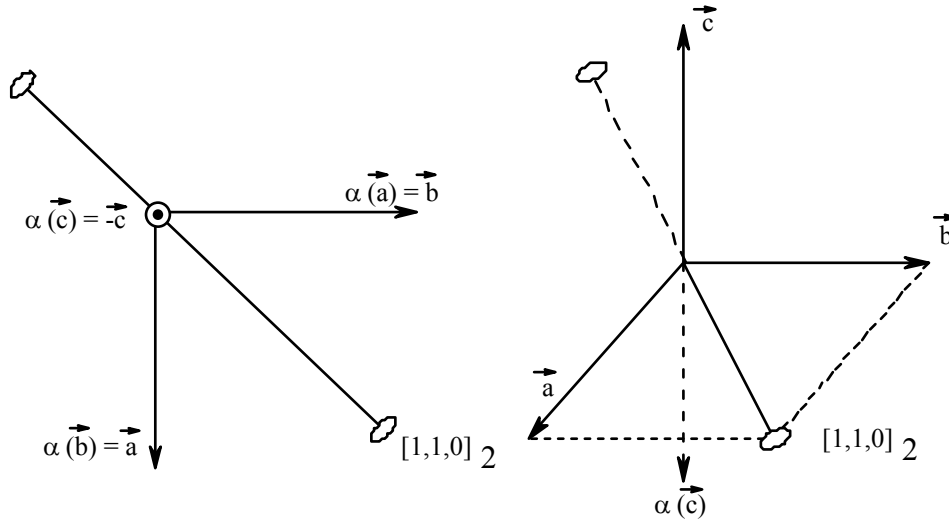


Figure 3.9 : Axe $[1,1,0]_2$ dans une base quadratique

c. Miroir $^{[1,1,0]}m$ dans une base quadratique (figure 3.10). Ce miroir est perpendiculaire à la rangée $[1,1,0]$ (voir paragraphe 3b)

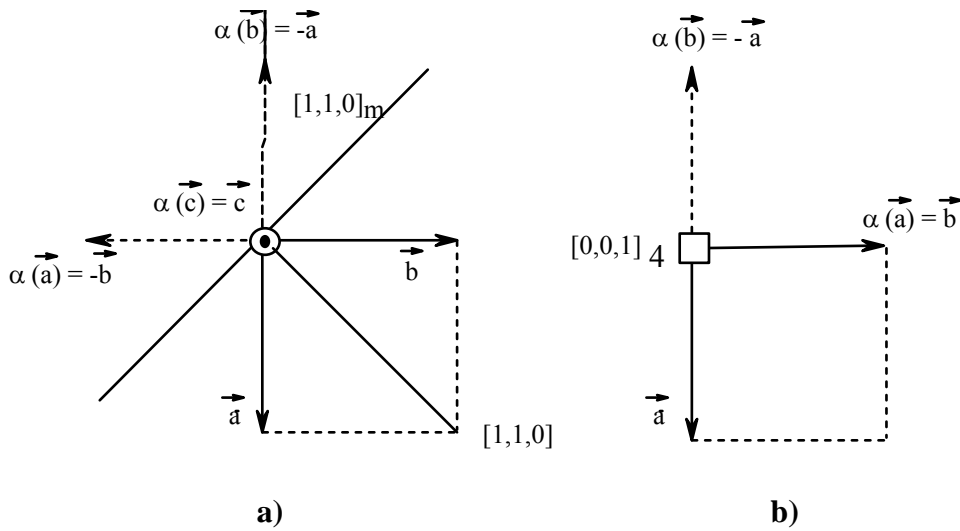


Figure 3.10 : Miroir $^{[1,1,0]}m$ a) et axe 4 b) dans une base quadratique

Ce miroir est perpendiculaire à la rangée $[110]$.

On a :

$$\begin{aligned} \alpha(\vec{a}) &= -\vec{b} \\ \alpha(\vec{b}) &= -\vec{a} \\ \alpha(\vec{c}) &= \vec{c} \end{aligned} \implies R_{^{[1,1,0]}m} \approx \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

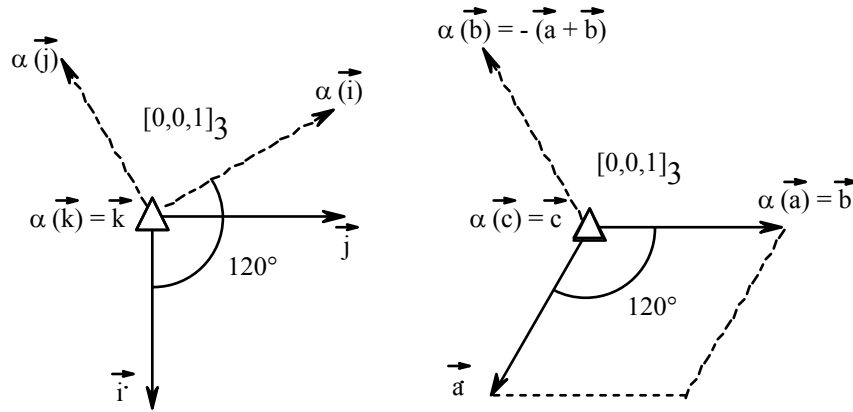
d. Axe quaternaire dans une base quadratique

L'axe 4 est parallèle à \vec{c} (figure 3.10), donc :

$$\begin{aligned} \alpha(\vec{a}) &= \vec{b}, \alpha(\vec{b}) = -\vec{a} \text{ et } \alpha(\vec{c}) = \vec{c} \\ \Rightarrow R_4 &\approx \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

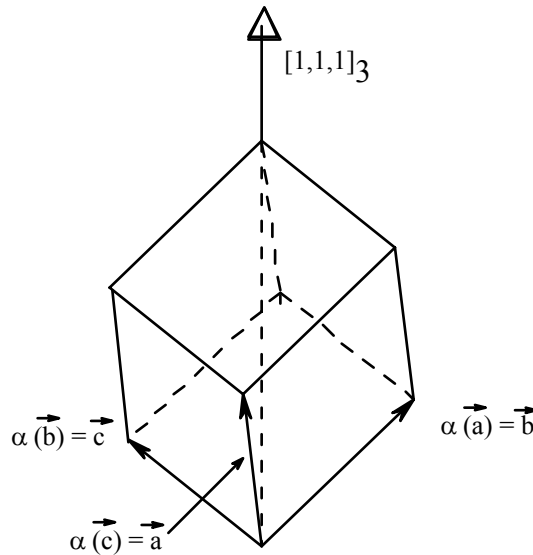
Remarque : Les coefficients de R_4 sont entiers puisque la base choisie possède la symétrie 4.

e. Axe ternaire suivant $[0,0,1]$ dans une base orthonormée $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ (figure 3.11(a)), hexagonale (figure 3.11(b)), ou cubique (figure 3.11(c))



(a) Orthonormée $[0,0,1]_3$

(b) Hexagonale $[0,0,1]_3$



(c) Cubique $[1,1,1]_3$

Figure 3.11 : Effet d'un axe ternaire sur différents bases

Dans une base orthonormée $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, un axe 3 de direction parallèle à \vec{k} transforme les vecteurs de base selon :

$$\left. \begin{aligned} \alpha(\vec{i}) &= \vec{j} \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{\vec{i}}{2} \\ \alpha(\vec{j}) &= -\vec{i} \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{\vec{j}}{2} \\ \alpha(\vec{l}) &= \vec{l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow R = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(120) & -\sin(120) & 0 \\ +\sin(120) & -\cos(120) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les coefficients de la matrice R ne sont pas entiers. Si, par contre, on décrit l'axe 3 dans une base hexagonale $\left(a=b \neq c, \gamma = 120^\circ, \alpha = \beta = \frac{\pi}{2}\right)$ qui possède la symétrie $^{[0,0,1]}3$ (figure 3.11(b)), alors les coefficients de R sont entiers :

$$\left. \begin{aligned} \alpha(\vec{a}) &= \vec{b} \\ \alpha(\vec{b}) &= -(\vec{a} + \vec{b}) \\ \alpha(\vec{c}) &= \vec{c} \end{aligned} \right\} \Rightarrow R_{[0,0,1]} = \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

De même, une base cubique $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$) possède, entre autres, la symétrie 3 suivant $[1,1,1]$ et les coefficients R_{ij} sont aussi entiers (figure 3.11(c)).

$$\left. \begin{aligned} \alpha(\vec{a}) &= \vec{b} \\ \alpha(\vec{b}) &= \vec{c} \\ \alpha(\vec{c}) &= \vec{a} \end{aligned} \right\} \Rightarrow R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

On conclut qu'une opération 3 possède plusieurs représentations dépendant de la base utilisée.

Remarque : La trace ou caractère de la matrice est une constante pour une rotation donnée ; en effet, il est facile de vérifier sur les exemples ci-dessus que :

$$T_{r3} = 0 \quad ; \quad T_{r4} = 1$$

5. Construction générale et interprétation des matrices représentatives des rotations et roto inversions

Nous allons donner ici une méthode générale permettant de construire une matrice R quelconque connaissant l'isométrie α et réciproquement.

a. Propriétés de R lorsque la base est orthonormée

Appelons E_1 la base orthonormée $\vec{i}_1, \vec{j}_1, \vec{k}_1$ (figure 3.12). Soit un opérateur de rotation L d'angle φ autour de \vec{L} représenté par son vecteur unitaire \vec{l} et de matrice associée R_1 . Les cosinus directeurs l_1, l_2, l_3 de \vec{l} sont par définition :

$$l_1 = \cos(\vec{l}, \vec{i}_1) = \vec{l} \cdot \vec{i}_1$$

$$l_2 = \cos(\vec{l}, \vec{j}_1) = \vec{l} \cdot \vec{j}_1$$

$$l_3 = \cos(\vec{l}, \vec{k}_1) = \vec{l} \cdot \vec{k}_1$$

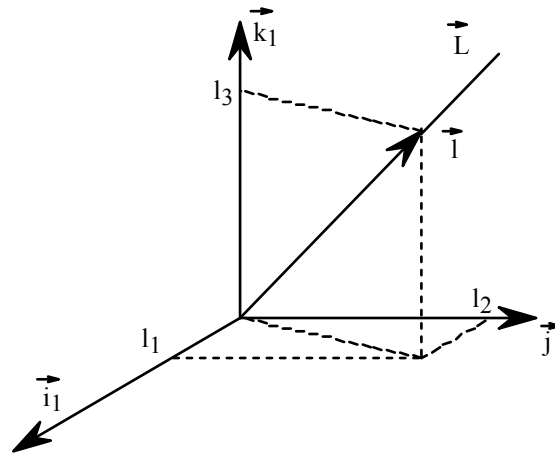


Figure 3.12 : Définition des vecteurs de base

Recherchons quelles sont les composantes générales de l'opérateur associé à la rotation L d'angle φ . Il est utile de définir une nouvelle base orthonormée E_2 $\vec{i}_2, \vec{j}_2, \vec{k}_2$, plus adaptée à la rotation L , en faisant coïncider par exemple \vec{l} avec \vec{k}_2 (figure 3.12). La représentation matricielle R_2 de l'opération L dans la base $\vec{i}_2, \vec{j}_2, \vec{k}_2$ est alors :

$$R_2 = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{1}}$$

puisque \vec{l} est confondu avec \vec{k}_2 .

Soit B la matrice de changement de coordonnées telle qu'à tout vecteur \vec{V}_1 de composante V_1 , exprimé dans E_1 possède les composantes V_2 dans la base E_2 selon :

$$\underset{\sim}{V_2} = \underset{\approx}{B} \underset{\sim}{V_1}$$

Trouvons les relations liant la matrice R_1 à la matrice R_2 . Pour cela, imaginons le circuit suivant :

$$\begin{array}{ccc} & \underset{\approx}{B} & \\ & \rightarrow & \\ V_1 & & V_2 \\ & & \\ \underset{\approx}{R_1} \downarrow & & \downarrow \underset{\approx}{R_2} \\ & \underset{\approx}{B^{-1}} & \\ V'_1 & \rightarrow & V'_2 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \underset{\sim}{V}_2 &= \underset{\approx}{B} \underset{\sim}{V}_1 \\ \underset{\sim}{V}'_2 &= \underset{\approx}{R}_2 \underset{\sim}{V}_2 \end{aligned}$$

$$\text{d'où} \quad \underset{\sim}{V}'_1 = \underset{\approx}{R}_1 \underset{\sim}{V}_1 = \underset{\approx}{B}^{-1} \underset{\approx}{R}_2 \underset{\approx}{B} \underset{\sim}{V}_1$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad \underset{\approx}{R}_1 = \underset{\approx}{B}^{-1} \underset{\approx}{R}_2 \underset{\approx}{B} \quad \underline{\underline{2}}$$

Les deux matrices R se transforment donc par une relation dite de similitude ; les matrices R sont donc des matrices semblables.

Une propriété importante des matrices semblables est que leur trace (ou caractère) est invariante par tout changement de base ; cette trace est donc égale à la trace de la matrice $\underset{\approx}{R}_2$ (équation 1) :

$$T_{R_1} = T_{R_2} = 1 + 2 \cos \varphi \quad \underline{\underline{3}}$$

Conclusion : La trace de la matrice représentative d'une rotation φ est un invariant égal à :

$$T_R = 1 + 2 \cos \varphi$$

Remarque : Ce résultat est vrai, que la base E soit orthogonale ou non.

b. Calcul de la matrice $\underset{\sim}{R}_1$

A titre d'exercice, calculons cette trace à partir de l'expression 2 :

$$\underset{\approx}{R}_1 = \underset{\approx}{B}^{-1} \underset{\approx}{R}_2 \underset{\approx}{B} \quad \underline{\underline{2}}$$

dans le cas des deux bases orthonormées E_1 et E_2 .

Tout d'abord, E_1 et E_2 étant deux bases cartésiennes, les repères E_1^* et E_2^* réciproques sont confondus avec E_1 et E_2 respectivement. La matrice B de changement de coordonnées est donc égale à la matrice A de changement de base (voir Chapitre 2.4.4).

$$\text{et puisque} \quad {}^t B A = I$$

$$\text{on a} \quad {}^t B = B^{-1} \quad \underline{\underline{4}}$$

Cette dernière relation est une propriété des matrices dites orthogonales. Il en résulte que :

$$\underset{\approx}{R}_1 = {}^t \underset{\approx}{B} \underset{\approx}{R}_2 \underset{\approx}{B}$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{21} & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{21} & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{5}}$$

Exprimons $\vec{i}_1, \vec{j}_1, \vec{k}_1$ dans la base $\vec{i}_2, \vec{j}_2, \vec{k}_2$, on a :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} x_{21} \\ y_{21} \\ z_{21} \end{bmatrix} &= [B] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} x_{22} \\ y_{22} \\ z_{22} \end{bmatrix} &= [B] \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} x_{23} \\ y_{23} \\ z_{23} \end{bmatrix} &= [B] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Donc, les coefficients b_{i1} sont les composantes de \vec{i}_1 dans E_2 ; de même, les b_{i2} et b_{i3} sont les composantes de \vec{j}_1 et \vec{k}_1 dans E_2 et puisque \vec{k}_2 est confondu avec \vec{I} (figure 3.12), les cosinus directeurs de l'axe de rotation \vec{I} sont :

$$\begin{aligned} b_{31} &= \vec{i}_1 \cdot \vec{k}_2 = l_1 \\ b_{32} &= \vec{j}_1 \cdot \vec{k}_2 = l_2 \\ b_{33} &= \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 = l_3 \end{aligned} \quad \underline{\underline{6}}$$

En développant $\underline{\underline{5}}$, on obtient :

$$r_{11} = b_{11}^2 \cos \varphi + b_{21}^2 \cos \varphi + b_{31}^2$$

et comme les f_{i1} sont les cosinus directeurs de \vec{I} dans la base E_2 :

$$b_{11}^2 + b_{21}^2 + b_{31}^2 = 1$$

si bien que :

$$\begin{aligned} r_{11} &= (1 - b_{31}^2) \cos \varphi + b_{31}^2 \\ &= (1 - l_1^2) \cos \varphi + l_1^2 \end{aligned} \quad \text{d'après } \underline{\underline{6}}$$

De même, on trouve

$$\begin{aligned} r_{22} &= (1 - l_2^2) \cos \varphi + l_2^2 \\ r_{33} &= (1 - l_3^2) \cos \varphi + l_3^2 \end{aligned}$$

il en résulte que :

$$T_R = r_{11} + r_{22} + r_{33} = (1 - \cos \varphi) (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) + 3 \cos \varphi$$

donc :

$$T_R = 1 + 2 \cos \varphi$$

On retrouve le fait que la trace est invariante lors d'un changement de repère orthogonal.

Le calcul des termes non diagonaux de R_1 se fait en utilisant la propriété 4. On trouve :

$$R_1 \sim \begin{bmatrix} l_1^2 (1 - \cos \varphi) + \cos \varphi & l_1 l_2 (1 - \cos \varphi) - l_3 \sin \varphi & l_1 l_3 (1 - \cos \varphi) + l_2 \sin \varphi \\ l_2 l_1 (1 - \cos \varphi) + l_3 \sin \varphi & l_2^2 (1 - \cos \varphi) + \cos \varphi & l_2 l_3 (1 - \cos \varphi) - l_1 \sin \varphi \\ l_3 l_1 (1 - \cos \varphi) - l_2 \sin \varphi & l_3 l_2 (1 - \cos \varphi) + l_1 \sin \varphi & l_3^2 (1 - \cos \varphi) + \cos \varphi \end{bmatrix}$$

7

La matrice s'exprime donc uniquement en fonction de l_1, l_2, l_3 et φ comme on pouvait s'y attendre si bien que les termes extra diagonaux permettent de calculer les valeurs l_1, l_2, l_3 ($\varphi \neq 180^\circ$), donc l'orientation de L dans le repère E_1 .

c. Cas d'une roto inversion

Puisqu'une rotoinversion est le produit d'une rotation par une inversion, il suffit de multiplier la matrice R_1 7 par la matrice représentation de l'inversion :

$$R_i = \begin{bmatrix} \bar{1} & & \\ & \bar{1} & \\ & & \bar{1} \end{bmatrix}$$

ce qui revient à inverser les signes de la matrice précédente.

d. Calcul de R pour une base quelconque

Nous avons montré précédemment que toutes les matrices R sont reliées par des relations de similitude ; donc, si R_1 est la matrice rotation dans un repère orthonormé quelconque, alors on a :

$$R \sim B^{-1} R_1 B \text{ avec } V_1 \sim B V \approx \sim$$

Il suffit donc de faire un changement de la base quelconque vers une base orthonormée. Choisissons par exemple $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ tels que \vec{k} soit parallèle à \vec{c} , \vec{j} parallèle à $\vec{c} \wedge \vec{a}$ ($// \vec{b}^*$) et \vec{i} perpendiculaire à \vec{j} et \vec{k} pour le trièdre $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ soit direct :

$$\vec{i} \cdot (\vec{j} \wedge \vec{k}) = +1 \quad \text{(figure 3.13)}$$

Puisque

$$V_1 \sim B V \approx \sim \text{ et } {}^t B A = I$$

on a :

$$\begin{bmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau B \\ \approx \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{21} & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{bmatrix}$$

8

donc :

$$\vec{c} = b_{33} \vec{k} \quad \text{puisque } \vec{c} // \vec{k}$$

$$\vec{b} = b_{12} \vec{i} + b_{22} \vec{j} + b_{32} \vec{k}$$

$$\vec{a} = b_{11} \vec{i} + b_{31} \vec{k} \quad \text{puisque } \vec{j} \text{ est perpendiculaire à } \vec{a}$$

donc :

$$\tau B = \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ 0 & 0 & b_{33} \end{bmatrix}$$

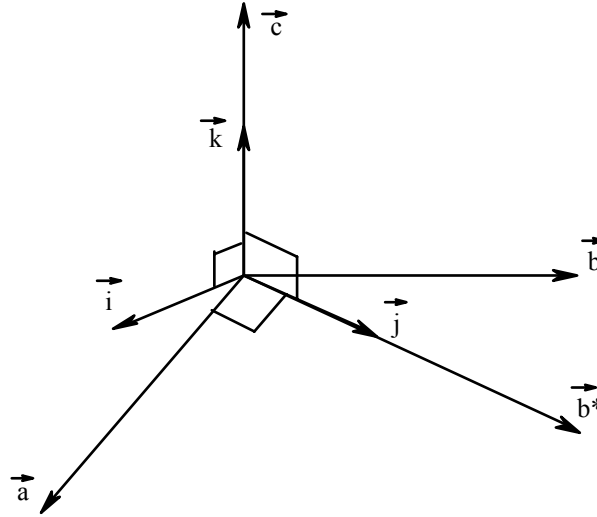


Figure 3.13 : Changement de repère

De plus, en appliquant la relation de changement de base au tenseur métrique (relation ²⁴ du chapitre 2), on a :

$$\underset{\approx}{g} = \underset{\approx}{\tau B} \underset{\approx}{I} \underset{\approx}{B} = \underset{\approx}{\tau B} \underset{\approx}{B}$$

puisque le tenseur métrique de la base orthonormée est $\underset{\approx}{I}$ et que $\underset{\approx}{\tau B}$ est la matrice permettant de passer de $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ vers $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (8).

Donc, en remplaçant :

$$\begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}^2 + a_{31}^2 & a_{11} a_{12} + a_{31} a_{32} & a_{31} a_{33} \\ a_{11} a_{12} + a_{31} a_{32} & a_{12}^2 + a_{22}^2 + a_{32}^2 & a_{32} a_{33} \\ a_{31} a_{33} & a_{32} a_{33} & a_{33}^2 \end{bmatrix}$$

De même, $l_2^2 = \frac{r_{22} + 1}{\gamma}$ et $l_3^2 = \frac{r_{33} + 1}{\gamma}$

Comme la rotation est de 180° , le sens de rotation est indéterminé si bien que nous pouvons choisir par exemple l_1 positif, le signe de l_2 sera donné par le signe de r_{12} et le signe de l_3 par le signe de r_{13} .

Bases quelconques

Les matrices rotation sont liées par relation de similitude si bien que la règle de la trace reste toujours valable quelque soit le type d'isométrie.

Pour trouver les cosinus directeurs de la rangée, la méthode la plus simple est la suivante : tout point appartenant à l'axe de rotation est invariant par rotation, donc :

$$\begin{aligned} \alpha(\vec{l}) &= \vec{l} \\ \text{soit } \underset{\sim}{R} \underset{\sim}{l} &= \underset{\sim}{l} \\ \implies \underset{\sim}{[R-I]} \underset{\sim}{l} &= \underset{\sim}{0} \end{aligned} \quad \overset{10}{=}$$

On obtient une équation aux vecteurs propres avec une valeur propre égale à 1.

Exercices 3.1 :

$$\text{Soit } \underset{\sim}{R} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Quelle isométrie représente cette matrice ?

Calculons le déterminant et la trace de $\underset{\sim}{R}$:

$|\underset{\sim}{R}| = +1$, nous avons donc affaire à une rotation

$$T_R = 1 \implies 1 + 2 \cos\varphi = 1 \implies \varphi = \frac{\pi}{2}$$

Appliquons l'équation $\overset{10}{=}$:

$$\underset{\sim}{[R-I]} \underset{\sim}{l} = \underset{\sim}{0} \text{ avec } \underset{\sim}{l} = \begin{bmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{bmatrix}$$

Il en résulte que : $l_1 = -l_2 = -l_3$

La direction de rotation est donc $\pm [\bar{1}, 1, 1]$.

Le sens est donné en remarquant qu'un vecteur \vec{r} quelconque non confondu avec l'axe de rotation se transforme en $\alpha(\vec{r})$ tel que \vec{r} , $\alpha(\vec{r})$ et la direction \vec{l} (figure 3.12) forment un trièdre direct, c'est-à-dire que le déterminant bâti sur \vec{r} , $\alpha(\vec{r})$ et \vec{l} doit être positif.

Choisissons un vecteur \vec{r} simple, par exemple \vec{a} :

$$\text{alors} \quad \begin{vmatrix} 1 & r_{11} & l_1 \\ 0 & r_{21} & l_2 \\ 0 & r_{31} & l_3 \end{vmatrix} > 0 \quad \text{puisque } d(\vec{r}) = R \vec{r}$$

La direction est donc $[1, \bar{1}, \bar{1}]$. La matrice R est donc représentative d'une rotation de $\frac{\pi}{2}$ suivant $\vec{a} - \vec{b} - \vec{c}$.

Exercice 3.2 :

Soit une base appelée rhomboédrique telle que :

$$a = b = c = 10\text{\AA} \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$$

Quelle est la matrice rotation d'ordre 4 suivant $[\bar{1} \ 1 \ 1]$?

Réponse : Pour résoudre ce problème algébriquement, passons par une base orthonormée et appliquons la relation 9. Ensuite, appliquer :

$$\underset{\sim}{V}_{E_1} = \underset{\sim}{B} \underset{\sim}{V}_D \text{ avec } \underset{\sim}{V}_D = \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

On trouve donc les composantes l_1, l_2, l_3 de \vec{l} dans le repère orthonormé permettant d'exprimer la matrice R_{E_1} puis l'application de la relation de similitude permet de calculer R_{E_2} .

Remarque : Cette matrice de trace +1 est bien une matrice rotation de $\frac{\pi}{2}$ et ses coefficients entiers montrent qu'un réseau bâti sur cette maille rhomboédrique possède une symétrie quaternaire : ce réseau rhomboédrique est un réseau simple d'une maille cubique à faces centrées obtenue par :

$$\begin{bmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{bmatrix}_{\text{rhomb}} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{bmatrix}_{\text{C.F.C.}}$$

maille de multiplicité : $\frac{1}{4}$

7. Relations entre les matrices rotation exprimées dans le réseau direct et les matrices exprimées dans le réseau réciproque

Imaginons le circuit suivant : soit \vec{r}_1^* un vecteur exprimé dans la base réciproque (contravariante) que l'on transforme par l'isométrie α en $\vec{r}_2^* = \alpha(\vec{r}_1^*)$. Ceci revient à transformer \vec{r}_1^* de composantes x_1^* en ses composantes x_1 dans la base directe puis appliquer $\alpha(r_2 = \alpha(r_1))$ puis retransformer \vec{r}_2 en \vec{r}_2^* . Donc :

$$\begin{array}{ccc}
 & R^* & \\
 x_1^* & \xrightarrow{\quad} & x_2^* = R^*(x_1^*) \\
 \sim & & \sim \\
 \downarrow g^{-1} & & \uparrow g \\
 x_1 & \xrightarrow{\quad} & x_2 = R(x_1) \\
 \sim & & \sim
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 x_1 = g^{-1} x_1^* \\
 \sim \quad \sim \quad \sim \\
 x_2 = R g^{-1} x_1^* \\
 \sim \quad \sim \quad \sim \\
 x_2^* = g R g^{-1} x_1^* \\
 \sim \quad \sim \quad \sim \\
 \text{---}\vee\text{---} \\
 R^* \\
 \sim
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{11} \\
 \text{---}
 \end{array}$$

Figure 3.14

De plus, comme l'isométrie conserve le produit scalaire, on a :

$$\begin{array}{l}
 \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_1 = \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_2 \\
 \text{soit } {}^T x_1 g x_1 = {}^T x_2 g x_2 = {}^T x_1 {}^T R g R x_1 \\
 \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim \\
 \text{soit } g = {}^T R g R \\
 \sim \quad \sim \quad \sim \quad \sim
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{12} \\
 \text{---}
 \end{array}$$

Cette relation ¹² peut être considérée comme la relation de définition d'une isométrie puisqu'elle exprime la conservation du produit scalaire.

Appliquons ¹² à ¹¹, il devient :

$$R^* = g R g^{-1} = {}^T R^{-1} g g^{-1} = {}^T R^{-1}$$

Conclusion : L'opérateur matriciel correspondant à R dans l'espace réciproque n'est pas R mais s'obtient par :

$$R^* = {}^T R^{-1}$$

8. Application : Indexation de faces équivalentes connaissant les relations de symétrie dans l'espace direct

Prenons à titre d'exemple un cristal de symétrie $\bar{6}$ décrit dans un système hexagonal ; calculons les indices des six faces équivalentes à une face en position générale, c'est-à-dire un plan (h,k,l).

Remarquons tout d'abord que à (h,k,l) correspond un vecteur du réseau réciproque $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et que les vecteurs \vec{H} sont équivalents donc les plans et faces équivalentes par symétrie doivent être générés à partir des matrices rotation de l'espace réciproque :

$${}^*R \approx {}^tR^{-1} \quad 14$$

Avant de faire ce calcul, nous allons tout d'abord décrire les directions principales du réseau hexagonal, direct et réciproque. Celles-ci sont définies sur la figure 3.15 :

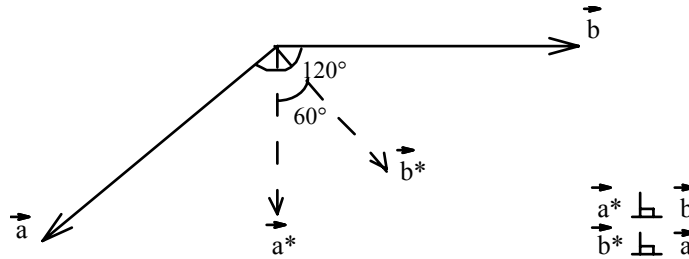


Figure 3.15 : Directions principales du réseau hexagonal (espace direct et espace réciproque)

Pour calculer les directions des normales aux faces, il y a donc deux possibilités :

- Calculer les matrices *R à partir de R .

- Déterminer directement *R par :

$${}^*R \approx \left[\begin{array}{c|c|c} \alpha(\vec{a}^*) & \alpha(\vec{b}^*) & \alpha(\vec{c}^*) \end{array} \right]$$

Prenons cette deuxième méthode. L'opérateur $\bar{6} = 3/m$, représenté sur la figure 3.16, contient six opérations : $1, 3^1, 3^{-1}, [001]m, \bar{6}^1 = \frac{3^{-1}}{m}, \bar{6}^{-1} = \frac{3^1}{m}$. En utilisant la figure 3.15, on a :

$$[3^1]^* = \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{puisque} \\ \text{et} \end{array} \quad \begin{array}{l} 3^1(\vec{a}^*) = -\vec{a}^* + \vec{b}^* \\ 3^1(\vec{b}^*) = -\vec{a}^* \end{array}$$

$$[3^{-1}]^* = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{puisque} \\ \text{et} \end{array} \quad \begin{array}{l} 3^{-1}(\vec{a}^*) = -\vec{b}^* \\ 3^{-1}(\vec{b}^*) = \vec{a}^* - \vec{a}^* \end{array}$$

De même, on trouve :

$$[m]^* = \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \bar{1} \end{bmatrix}$$

$$[\bar{6}^1]^* = [3^1]^* \times \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \bar{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

$$[\bar{6}^1]^* = [3^{-1}]^* \times \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \bar{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

Donc, les faces équivalentes à la face générale (h,k,l) sont calculées par :

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = [R^*]_{\approx} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

On trouve :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} -(h+k) \\ h \\ l \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} k \\ -(h+k) \\ l \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} h \\ k \\ \bar{1} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} -(h+k) \\ h \\ -l \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} k \\ -(h+k) \\ \bar{1} \end{pmatrix}$$

respectivement pour les opérations 1, 3^1 , 3^{-1} , m, $\bar{6}^1$, $\bar{6}^{-1}$.

Le lecteur est invité à retrouver ces résultats à partir de la relation ¹⁴.

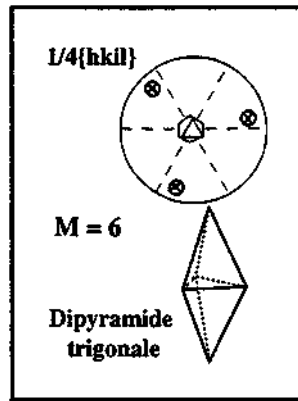


Figure 3.16 : Opération $\bar{6}$ et projection stéréographique d'une face (h,k,l) en position générale.

III- ISOMETRIES PONCTUELLES CRISTALLOGRAPHIQUES : DEFINITION

1. Introduction : Exemple de groupe de symétrie

Considérons un ensemble comportant les quatre opérations suivantes : $\{1, [^{100}]2, [^{100}]m, [^{010}]m\}$ exprimés dans une base orthogonale $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$; les matrices associées sont les suivantes :

$$[1] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; [^{001}]2 = \begin{bmatrix} \bar{1} & & \\ & \bar{1} & \\ & & 1 \end{bmatrix}; [^{100}]m = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; [^{010}]m = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Appliquons ces opérations à une face cristalline (h,k,l) : dans ce cas, les directions de \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont celles de \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} donc les matrices sont identiques dans les deux espaces ; on trouve les quatre faces équivalentes suivantes (h,k,l) ; (\bar{h} , \bar{k} ,l) ; (\bar{h} ,k,l) et (h, \bar{k} ,l) dont le stéréogramme est représenté figure 3.17.

Classe mm2 (C2v)

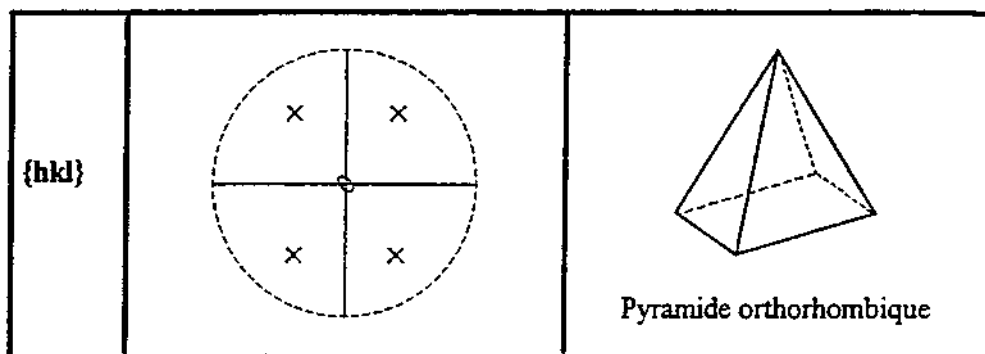


Figure 3.17 : Stéréogramme du groupe mm2.

Cet ensemble de quatre opérations vérifie les propriétés suivantes :

- il existe un élément neutre ou identité(e) de nature transformant h,k,l en lui-même. Sa matrice représentative est :

$$[1] = 1 \approx \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- chaque opération possède un inverse appartenant au groupe de ces quatre opérations (dans ce cas particulier, chaque opération est son propre inverse) :

$$\begin{aligned} m \times m &= 1 \\ 2 \times 2 &= 1 \end{aligned}$$

- le produit des opérateurs est associatif :

$$(m \times m) \times 2 = m \times (m \times 2)$$

- chaque couple d'opérations $g_i g_j$ vérifie :

$$g_i \times g_j = g_k$$

où g_k appartenant à l'ensemble des quatre opérations : ceci se vérifie par la table de multiplication :

| | 1 | $[001]2$ | $[100]m$ | $[010]m$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 1 | $[001]2$ | $[100]m$ | $[010]m$ |
| $[001]2$ | $[001]2$ | 1 | $[010]m$ | $[100]m$ |
| $[100]m$ | $[100]m$ | $[010]m$ | 1 | $[001]2$ |
| $[010]m$ | $[010]m$ | $[100]m$ | $[001]2$ | 1 |

Un tel ensemble d'opérations s'appelle un groupe.

Exercice 3.3 :

Faire la table de multiplication du groupe 32 défini dans la base hexagonale : les éléments de symétrie sont les suivants : $[001]3$, $[100]2$, $[010]2$, $[110]2$.

2. Définition générale d'un groupe

Soit G un ensemble non vide muni d'une loi de composition binaire (x) tel que :

$$a \times b = c$$

L'ensemble G est un groupe sous la loi de composition si, quelque soient a et b, on a :

- $a \times b = c$ avec EG (relation de fermeture),
- $(a \times b) \times c = a \times (b \times c)$ (associativité),
- $\exists e$ tel que $a \times e = e \times a = a$ (élément neutre),
- $\exists b$ tel que $\forall a b \times a = a \times b = e$ (existence d'un inverse).

Ainsi, l'ensemble des matrices (3,3) représentatives d'isométries est un groupe sous le produit matriciel.

3. Isométries et groupes cristallographiques

Une isométrie est une isométrie cristallographique s'il existe un réseau L tel que tout point du réseau puisse coïncider, après application de l'isométrie avec un autre point du réseau à une translation près.

Un groupe cristallographique est donc un groupe dont les éléments sont des isométries cristallographiques.

Alors, pour tout vecteur \vec{r} du réseau, c'est-à-dire dont l'origine et l'extrémité coïncident avec des noeuds du réseau, si α est une isométrie cristallographique, on a :

$$\alpha(\vec{r}) = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \text{avec } u, v, w \text{ entiers}$$

Ces groupes cristallographiques peuvent donc comporter des opérations rotation, rotoinversion, translation et toute combinaison rotation translation. Cette définition conduira à la notion de groupe spatial (voir chapitre V).

4. Groupes ponctuels cristallographiques ou groupes d'orientation

Un groupe ponctuel cristallographique est un groupe cristallographique qui laisse au moins un point invariant par toute opération du groupe*. Ce point est choisi comme origine du groupe. Il en résulte que ce point origine doit appartenir à tous les éléments de symétrie donc le point laissé invariant est nécessairement le point d'intersection de tous les éléments de symétrie du groupe. Il en résulte que dans un groupe ponctuel, les éléments de symétrie du groupe ont une intersection commune choisie comme origine du groupe.

5. Eléments de symétrie compatibles avec un groupe cristallographique

Si α est une isométrie cristallographique, alors il existe un réseau L de paramètres $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ tel que :

$$\alpha(L) = L$$

donc $\alpha(\vec{a}_1), \alpha(\vec{a}_2), \alpha(\vec{a}_3)$ doivent coïncider avec des noeuds du réseau soit :

$$\alpha(\vec{a}_j) = \sum_{i=1}^3 u_{ji} \vec{a}_i \quad \text{avec } u_{ji} \text{ entier}$$

Les éléments de la matrice R représentative de l'isométrie α doivent donc être des nombres entiers positifs, négatifs ou nuls. Une isométrie cristallographique impose donc que la trace de la matrice représentative de α soit entière.

a. Cas des rotations

* d'où le nom de groupe ponctuel

Nous savons par ailleurs que la trace de la matrice R est un invariant caractéristique de la rotation :

$$T_R = 1 + 2\cos\varphi = \text{entier}$$

φ étant l'angle de la rotation associée. Puisque la fonction cosinus n'est définie qu'entre -1 et +1, la trace de la matrice ne pourra prendre que les valeurs -1, 0, 1, 2, 3, ce qui conduit aux possibilités suivantes (tableau 3.2) : $\varphi = 180, 120, 90, 60$ ou 0° ; les rotations compatibles avec un réseau de translation sont donc les rotations d'ordre 2, 3, 4, 6 et l'élément neutre.

| $1+2 \cos\varphi$ | $\cos\varphi$ | $\varphi(^\circ)$ | $\varphi(\text{rad})$ | Axe |
|-------------------|---------------|-------------------|-----------------------|-----|
| -1 | -1 | ± 180 | π | 2 |
| 0 | -1/2 | ± 120 | $2\pi/3$ | 3 |
| +1 | 0 | ± 90 | $\pi/2$ | 4 |
| +2 | +1/2 | ± 60 | $\pi/3$ | 6 |
| +3 | +1 | 0 | 0 | 0 |

Tableau 3.2

b. Cas des rotoinversions

Les traces possibles sont elles que :

$$-3 < T_R < +1$$

et les rotations correspondantes sont donc :

$$1, 2, 3 \text{ et } 6$$

si bien que les rotoinversions compatibles avec la symétrie cristallographique sont :

$$\bar{1} \text{ (inversion)}, \bar{2} \text{ (miroir)}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6} \left(\frac{3}{m}\right)$$

c. Conclusion

Pour former un groupe ponctuel cristallographique, nous pourrions combiner les 5 rotations et les 4 rotoinversions cristallographiques (puisque $\bar{6}$ est obtenu par l'ensemble des opérations de 3 et d'un miroir m perpendiculaire à 3, voir paragraphe 3.b)

Les groupes de symétrie de position utiliseront en plus les propriétés de translation.

IV. DENOMBREMENT DES GROUPES PONCTUELS

Nous allons donc chercher toutes les combinaisons possibles d'opérateurs de symétrie cristallographique et la maille correspondante, c'est-à-dire une maille générant un réseau L tel que :

$$\alpha_c(L) = L$$

Remarques : Les groupes seront repérés par la rotation cristallographique dite de Hermann Mauguin ; à la fin de ce chapitre figure une annexe qui récapitule tous les groupes et les faciès cristallins correspondants. Dans l'annexe figure aussi la notation du groupe utilisée en théorie des groupes, notation de Schönflies.

1. Groupes monoaxiaux de première espèce ou groupes cycliques

Chaque rotation 1, 2, 3, 4 et 6 possède un ensemble d'opérateurs qui forment un groupe ; on dénombrera donc cinq groupes monoaxiaux de première espèce dont les projections stéréographiques sont représentées figure 3.18.

a. Groupe 1

Au groupe **1**, qui possède uniquement la rotation identité, on associera le réseau le moins symétrique, c'est-à-dire le réseau triclinique $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$ représenté sur la figure 3.19.

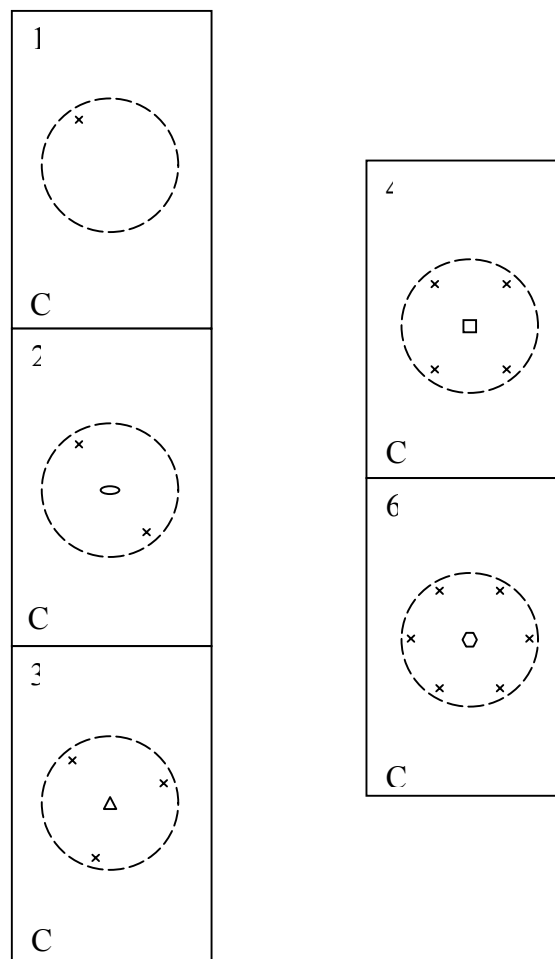
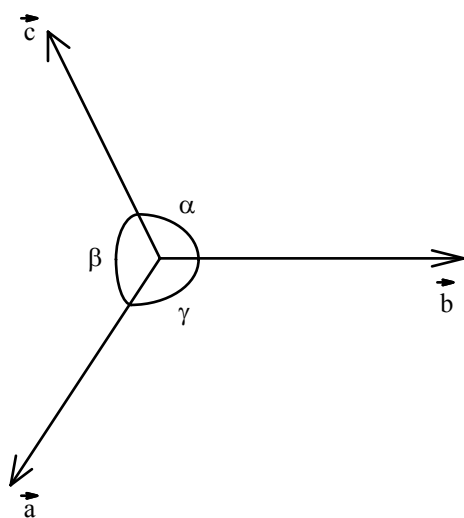
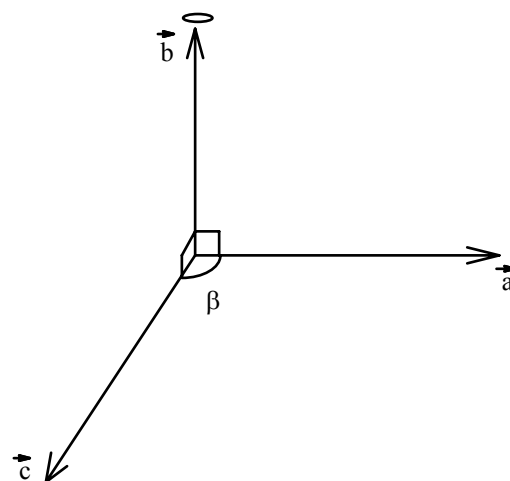


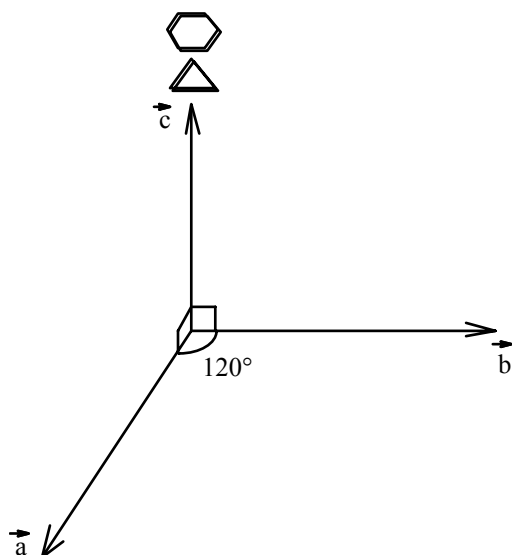
Figure 3.18 : Projection stéréographique des groupes 1, 2, 3, 4 et 6. C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 sont les notations de Schönflies des groupes **1**, **2**, **3**, **4** et **6**



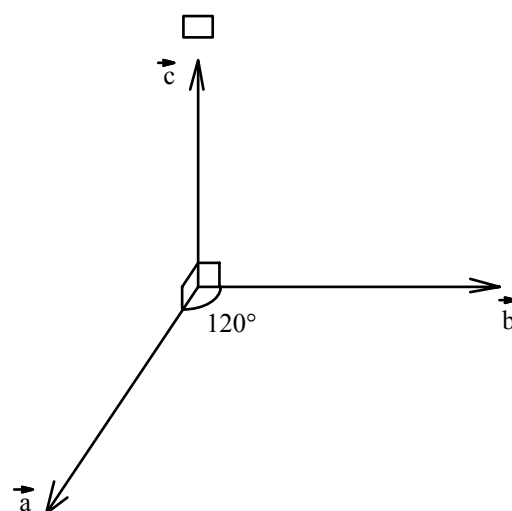
Groupe 1
Réseau triclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



Groupe 2
Réseau monoclinique, $2 \parallel \vec{b}$
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = \pi/2 \quad \beta \neq \pi/2$



Groupe 3
et groupe 6
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \pi/2 \quad \gamma = 120$



Groupe 4
Réseau quadratique
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Figure 3.19 : Réseaux compatibles avec les groupes 1, 2, 3, 4 et 6.

b. Groupe 2 (fig. 3.18, 3.19)

Il contient les opérations $2^0 + 1$; 2^1 . On choisira pour base associée la base monoclinique avec l'axe 2 confondu avec la direction \vec{b} ; pour respecter la symétrie binaire, les axes \vec{a} et \vec{c} seront choisis perpendiculaires à \vec{b} et faisant entre eux un angle β quelconque (base monoclinique). Les matrices associées sont donc :

$$\begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\underset{\approx}{[010]2^1} \quad \underset{\approx}{2^0 = 1} \underset{\approx}$$

Le groupe **2** contient donc $n = 2$ éléments.

c. Groupe 3

Il comprend les opérations 3^0 ; 3^1 ; 3^2 .

Il se décrit dans la base trigonale équivalente à la base hexagonale $a = b \neq c$; $\gamma = 120$; $\alpha = \beta = \pi/2$; l'axe 3 est donc confondu avec la direction \vec{c} , les matrices associées sont :

$$\begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\underset{\approx}{[001]3^1} \quad \underset{\approx}{[001]3^2} \quad \underset{\approx}{[001]3^0 = 1} \underset{\approx}$$

Le groupe **3** contient donc $n = 3$ éléments.

d. Groupe 4

Décrit dans la base quadratique, $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, l'axe 4 est confondu avec la direction \vec{c} ; les matrices associées sont :

$$\begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\underset{\approx}{[001]4^1} \quad \underset{\approx}{[001]4^2 = 2^1} \underset{\approx} \quad \underset{\approx}{[001]4^3} \quad \underset{\approx}{4^0 = 1} \underset{\approx}$$

Le groupe **4** contient donc $n = 4$ éléments.

e. Groupe 6

Décrit dans la base hexagonale comme le groupe 3, l'axe 6 étant bien entendu confondu avec \vec{c} ; les matrices correspondantes sont :

$$\begin{array}{ccccc} \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ [001]6_1 & [001]6_2 = 3_1 & [001]6_3 = 2_1 & [001]6_4 = 3_2 & [001]6_5 \end{array}$$

Le groupe 6 contient donc $n = 6$ éléments.

2. Théorème de génération des groupes dits impropres

Contrairement aux groupes précédents qui laissent l'axe de symétrie (2,3,4,6) invariant, les groupes que nous allons dériver combinent un axe avec l'opérateur inversion (i). Les groupes qui en dérivent sont appelés groupes ponctuels impropres et sont obtenus à partir des théorèmes de génération des groupes impropres.

Enoncé des théorèmes : I est un groupe ponctuel cristallographique impropre si il existe un groupe ponctuel cristallographique G tel que soit :

a) $I = G \cup Gi$ où i est l'opération inversion
ou

b) $I = H \cup \left(\frac{G}{H}\right)i$ où H est un sous-groupe de G tel que $\frac{n(H)}{n(G)} = \frac{1}{2}$

$n(H)$ et $n(G)$ étant respectivement les nombres d'éléments des groupes H et G.

3. Applications : groupes $\bar{1}$, m, $2/m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $4/m$, $\bar{6} = 3/m$

Les stéréogrammes des groupes générés sont représentés figure 3.20.

Le premier groupe généré est bien entendu $1 \cup (1) i = \bar{1}$, groupe possédant les opérations $\{1, \bar{1}\}$ et décrit dans le système triclinique.

a. Système monoclinique

Application du 1er théorème $I = G \cup Gi$

Nous partons du groupe $G = 2$; les éléments de I sont :

$$\{1, 2^1\} \cup \{1, 2^1\}i = \{1, 2^1, \bar{1}, m\}$$

puisque $2^1 \times i = m$.

Le groupe forme possède donc 4 éléments, l'identité, la rotation de 180° , la rotoinversion m (miroir $\perp 2$) et l'inversion. Dans la base monoclinique, puisque l'axe 2 est confondu avec la direction de \vec{b} ($[010]2$), le miroir est perpendiculaire à \vec{b} donc contient \vec{a} et

\vec{c} ($[010]m$) ; le groupe est noté $\frac{2}{m}$ (lire 2 sur m) puisque $[010]2$ est perpendiculaire à $[010]m$. Il existe quatre opérations ($n(\frac{2}{m}) = 4$) donc 4 matrices représentatives :

$$\begin{matrix} 1 & ; & [010]2 & ; & \bar{1} & ; & [010]m \\ \approx & & \approx & & \approx & & \approx \end{matrix}$$

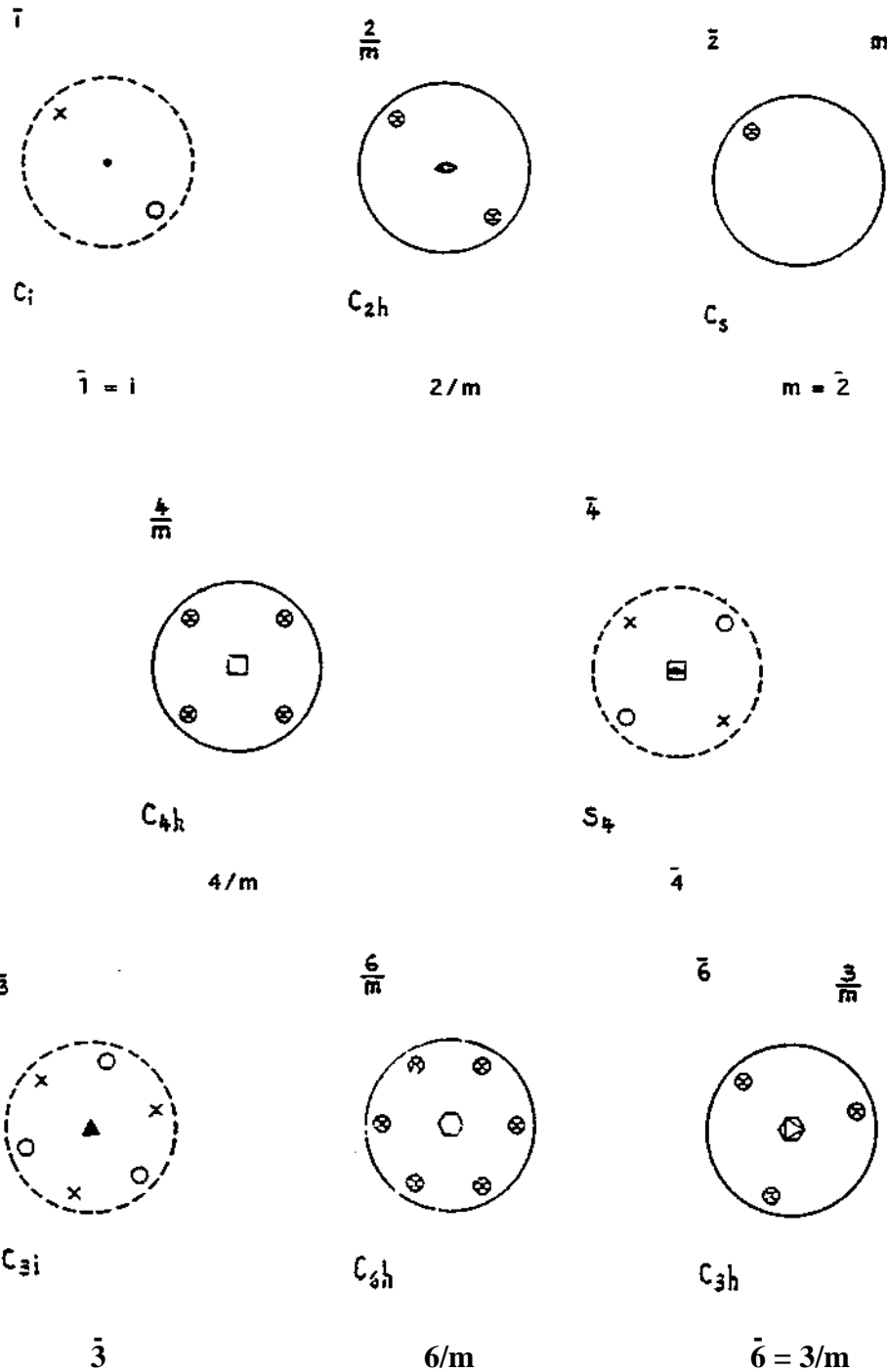


Figure 3.20 : Groupes ponctuels $\frac{2}{m}$, m , $\frac{4}{m}$, $\bar{4}$, $\bar{3}$, $\frac{6}{m}$, $\bar{6} = \frac{3}{m}$. C_i, C_s, C_{3i}, S₄ et C_{3h} sont les notations Schonfliess respectivement de $\bar{1}$, m , $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, C_{2h}, C_{4h}, C_{6h} sont $2/m$, $4/m$, $6/m$.

Le deuxième théorème ne peut s'appliquer que si il existe un sous-groupe H du groupe générateur **2** tel que $n(H)/n(G) = 1/2$. Comme $n(G) = 2$, puisque le groupe **2** ne contient que deux éléments (1,2¹), le sous-groupe H doit comporter un seul élément : c'est le groupe **1** puisque sous-groupe de **2** donc :

$$I = H \cup \left(\frac{G}{H} \right) i = \mathbf{1} \cup \left(\frac{\mathbf{2}}{\mathbf{1}} \right) i$$

I contient donc les éléments suivants :

$$\{1\} \cup \left\{ \frac{(1,2)}{1} \right\} i = \{1\} \cup \{2\} i = \{1, m\}$$

On obtient donc le groupe **m** qui contient deux éléments (figure 3.20).

Remarque : Ces deux derniers groupes issus du groupe **2** se décrivent bien entendu dans la base monoclinique.

b. Système quadratique

G = 4 l'axe 4 se trouve suivant \vec{c}

Application du 1er théorème de génération

$$I = \mathbf{4} \cup \mathbf{4} i$$

$$\text{soit } \{1, 4^1, 4^2, 4^3\} \cup \{1, 4^1, 4^2, 4^3\} i$$

$$= 1, 4^1, 4^2, 4^3 \quad i \quad \bar{4}^1, m, \bar{4}^3$$

soit 8 opérateurs (n = 8).

Le groupe ainsi constitué contient les opérations $^{[001]}\mathbf{4}$, $^{[001]}\bar{\mathbf{4}}$ (1, $\bar{4}^1$, 2, $\bar{4}^3$), $^{[001]}\mathbf{m}$, $^{[001]}\mathbf{2}$, inversion et identité. Le lecteur vérifiera, à partir de la définition du groupe et de la table de multiplication, que ces huit éléments forment bien un groupe.

Ce groupe est noté : **4/m** puisque le miroir généré est perpendiculaire à l'axe 4 et que ces deux éléments de symétrie permettent de générer les huit opérateurs.

Application du 2ème théorème de génération

Le sous-groupe du groupe **4** comportant $4/2 = 2$ éléments est le groupe **2** donc $H = 2$.

$$H \cup \left(\frac{G}{H} \right) i = \mathbf{2} \cup \left(\frac{\mathbf{4}}{\mathbf{2}} \right) i$$

$$\text{soit } \{1, 2\} \cup \left\{ \frac{1, 4^1, 4^2=2^1, 4^3}{1, 2} \right\} i = \{1, 2, \bar{4}^1, \bar{4}^3\}$$

On génère ainsi le groupe $\bar{\mathbf{4}}$ qui contient 4 éléments.

c. Systèmes trigonal et hexagonal (3 ou 6 suivant \vec{c})

Génération à partir du groupe $G = 3$

$$G \cup Gi = 3 \cup 3i = \\ \text{soit } \{1, 3^1, 3^2\} \cup \{(1, 3^1, 3^2) i\} = \\ 1, 3^1, 3^2, i, 3^1 \times i, 3^2 \times i$$

Ce sont les éléments du groupe $\bar{3}$.

Comme il n'existe pas de sous-groupe possédant $3/2 = 1,5$ élément, le deuxième théorème ne s'applique pas.

Génération à partir de $G = 6$

On procèdera comme pour $G = 4$, le sous-groupe H possédant $6/2 = 3$ éléments est le groupe 3 dont les éléments sont sous-groupe de 6 . On trouvera deux nouveaux groupes, $6/m$ et $\bar{6}$.

Remarque : $\bar{6}$ est équivalent au groupe $\frac{3}{m}$ (figure 3.20).

d. Conclusion

Nous avons dénombré à partir des groupes monoaxiaux cristallographiques 13 groupes au total qui se décrivent dans 4 systèmes cristallins :

| | |
|--|-------------------------------|
| 1, $\bar{1}$ | système triclinique |
| 2, m, $2/m$ | système monoclinique |
| 4, $\bar{4}$, $4/m$ | système quadratique |
| 3, $\bar{3}$, 6, $\bar{6}$, $6/m$ | système trigonal et hexagonal |

Le lecteur, à titre d'exercice, générera les matrices associées à ces nouveaux groupes.

4. Groupes holoaxes du type n22

a. Montrons tout d'abord qu'à tout axe de rotation d'ordre n , on peut, pour former un groupe, associer n axes 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre n , possédant une intersection commune appartenant à l'axe n et d'angles respectifs π/n

Les axes d'ordre 2 étant perpendiculaires à l'axe n , nous choisirons un repère orthogonal ($\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, a, b, c quelconques).

Démonstration : Plaçons l'axe n en coïncidence avec la direction \vec{c} , la matrice R_n s'écrit :

$$R_n \approx \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{avec } \varphi = 2\pi/n$$

Associons à l'axe $^{[001]}n$ un axe $^{[100]}2$ (choisi par hypothèse suivant \vec{a}), alors il existe une opération α telle que :

$$R_\alpha \approx R_n \times 2 \approx \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & & \\ & \bar{1} & \\ & & \bar{1} \end{bmatrix}$$

soit :

$$R_\alpha \approx \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

Le déterminant de R_α vaut $|\Delta| = +1$. Nous avons donc affaire à une isométrie ($|\Delta| = 1$) rotation ($\Delta = +1$). La trace de la matrice R_α est égale à :

$$T_r(R_\alpha) = -1 = 1 + 2\cos\varphi_\alpha \quad \text{donc } \varphi_\alpha = 180^\circ$$

Il en résulte que le produit d'une rotation n quelconque pour une rotation 2 perpendiculaire à n est une rotation 2.

Cherchons maintenant la position de ce nouvel axe binaire. Appliquons pour cela la relation $\frac{10}{\approx}$ (chapitre 3) :

$$(R_\alpha - I) \underset{\approx}{l} \underset{\approx}{=} \underset{\approx}{0}$$

où $\underset{\approx}{l}$ est la matrice représentative des cosinus directeurs de l'axe 2 représenté par la matrice R_α et $\underset{\approx}{I}$ la matrice unité. On a :

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi-1 & \sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & -(\cos\varphi+1) & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0$$

donc :

$$\begin{aligned} x(\cos\varphi-1) + y\sin\varphi &= 0 \\ x\sin\varphi - y(\cos\varphi+1) &= 0 \\ 2z &= 0 \end{aligned}$$

- comme z est égal à zéro, le nouvel axe 2 appartient au plan \vec{a}, \vec{b} perpendiculaire à \vec{c} ;
- de plus, on a :

$$\frac{y}{x} = \frac{-(\cos\varphi-1)}{\sin\varphi} = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi+1}$$

Sachant que $\sin\varphi = 2 \sin\varphi/2 \cos\varphi/2$

$$\text{et } \cos\varphi = 1 - 2 \sin^2\varphi/2 = 2 \cos^2\varphi/2 - 1$$

on trouve
$$\frac{y}{x} = \frac{-2 \sin\varphi/2}{2 \cos\varphi/2} = -\tan \varphi/2 \text{ avec } \varphi = 2\pi/n$$

L'axe 2 généré fait donc un angle de $-\varphi/2$, soit π/n , avec l'axe $^{[100]}$. Si on applique le même raisonnement à ce nouvel axe, on génère alors un nouvel axe 2 à $\varphi/2$ du second... et ainsi de suite n fois, le $n^{\text{ième}}$ axe 2 généré étant confondu avec l'axe $^{[100]}$ 2 de départ. On a donc démontré l'existence des n axes 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre n faisant entre eux un angle de π/n .

Nous laissons au lecteur le soin de démontrer que cet ensemble d'opération (1 axe d'ordre n , n axes d'ordre 2) est un groupe.

*b. Application au système orthorhombique : groupe **222***

Le premier axe d'ordre n cristallographique à considérer est l'axe $n = 2$.

Nous nous trouvons donc avec un ensemble de 3 axes 2 mutuellement perpendiculaires : $^{[001]}2$; $^{[100]}2$ et $^{[010]}2$, ce dernier étant généré par le produit des deux précédents.

Ce groupe, formé de 4 éléments ($n = 4$), est noté :

$$\begin{array}{ccc} 2 & 2 & 2 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{array}$$

La base cristallographique de symétrie minimale représentative de **222** est la base orthorhombique $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$. C'est un nouveau système cristallin.

Les trois axes 2 étant respectivement relatifs à \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .

La figure 3.21 représente le stéréogramme du groupe **222** ainsi qu'un exemple de cristal possédant cette symétrie ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

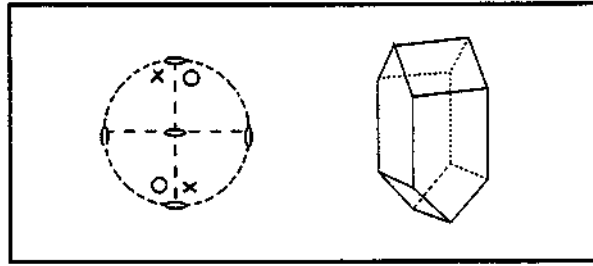


Figure 3.21 : Stéréogramme de **222** et exemple de cristal de symétrie ponctuelle **222** ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), D_2 en notation Schonfliess.

c. Application au système quadratique groupe 422

L'axe 4 étant dans la direction \vec{c} , il existe donc 4 axes 2 perpendiculaires, dont l'intersection appartient à l'axe 4 (origine du groupe) et d'angles respectifs $\pi/4 = 45^\circ$ (figure 3.22).

Le groupe comprend donc 8 opérations ($n = 8$) :

$$\{1, 4^1, 4^2=2, 4^3, [100]2, [010]2, [110]2, [\bar{1}\bar{1}0]2\}$$

La base cristallographique de symétrie minimale compatible avec ce groupe est la base quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$).

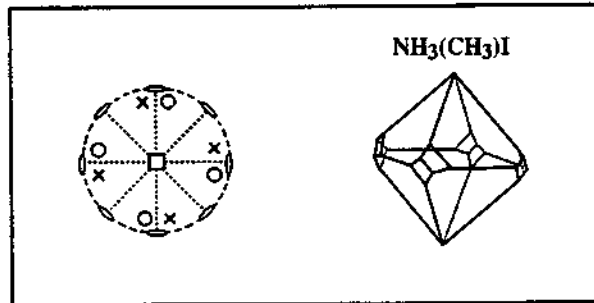


Figure 3.22 : Stéréogramme de **422** (D_4 en notation Shonfliess) et exemple de cristal de symétrie ponctuelle **422**

Le groupe est noté **422**.

Le premier chiffre correspond à la symétrie suivant \vec{c} (**4**), le deuxième chiffre (**2**) correspond à la symétrie binaire suivant \vec{a} et donc suivant \vec{b} puisque l'axe d'ordre 4, parallèle à \vec{c} , reproduit suivant \vec{b} les mêmes propriétés que celles existant suivant \vec{a} ; \vec{a} et \vec{b} sont physiquement indiscernables en ce sens que toute propriété caractéristique de \vec{a} (ou suivant \vec{a}) est par définition aussi une propriété de \vec{b} (ou suivant \vec{b}) puisque $4^1(\vec{a}) = \vec{b}$. Le troisième chiffre de la notation (**2**) est l'axe binaire à $\pi/4$ de \vec{a} ou de \vec{b} obtenu par le produit $4 \times 2 = 2$ (théorème précédent).

d. Applications aux systèmes trigonal et hexagonal

- Axe d'ordre 3 : groupe **32**.

Décrit dans le système hexagonal, possède 3 axes 2 perpendiculaires à \vec{c} , équivalent par symétrie d'ordre 3 d'où la notation à 2 chiffres **32**. La figure 3.23 donne le stéréogramme de **32** ainsi qu'un exemple de cristal possédant cette symétrie. Le groupe comprend 6 éléments ($n = 6$) :

$$\{1, 3^1, 3^2, [100]2, [010]2, [110]2\}$$

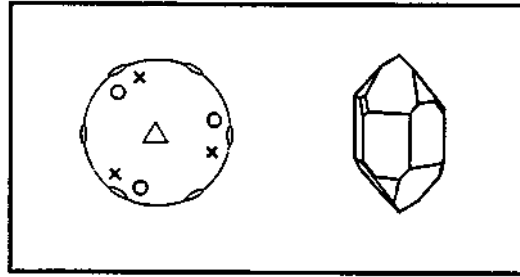


Figure 3.23 : Stéréogramme de **32** (D_3) et exemple de cristal de symétrie ponctuelle **32** (quartz, basse température)

Remarque : **32** s'écrit **32** et non 322 car les trois axes 2 de **32** sont équivalents par symétrie d'ordre 3 $[100]$, $[010]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, ce qui n'était pas le cas de 422 ($[100]$ équivalent à $[010]$ et $[110]$ équivalent à $[1\bar{1}0]$ par symétrie d'ordre 4).

- Axe d'ordre 6 groupe **622**

6 axes binaires perpendiculaires à l'axe 6 (\vec{c}) existent dans ce groupe, équidistants de $\pi/6 = 30^\circ$; parmi ces axes, 3 axes équidistants de 60° sont générés par l'axe 6 et sont donc équivalents par symétrie $[100]$, $[110]$, $[010]$ appelés axes 2 de première espèce tandis que les 3 axes 2 restant (axes de 2ème espèce) sont obtenus par le produit $[001]6 \times [1^{\text{ère}} \text{ espèce}]2$ générant les directions $[210]$, $[120]$ et $[1\bar{1}0]$ (figure 3.24) d'où la notation du groupe :

$$\mathbf{6 \quad 2 \quad 2}$$

où les deuxième et troisième chiffres représentent respectivement les symétries de 1ère espèce ($[100]$, $[110]$, $[010]$) et de deuxième espèce ($[210]$, $[120]$, $[1\bar{1}0]$). Le groupe contient donc 12 éléments ($n = 12$) : $\{1, 6^1, 6^2=3^1, 6^3=2, 6^4=3^2, 6^5, [100]2, [110]2, [010]2, [210]2, [120]2, [1\bar{1}0]2\}$.

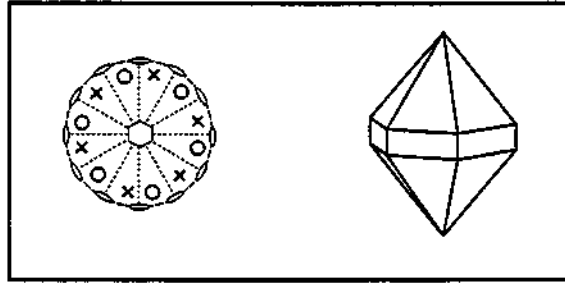


Figure 3.24 : Stéréogramme de **622** (D_6) et exemple de crystal de symétrie ponctuelle **622** (quartz variété haute température).

Remarque : Nous n'avons pas démontré que ces nouveaux ensembles d'éléments de symétrie forment des groupes ; il est conseillé de le faire en établissant par chaque ensemble d'éléments la table de multiplication.

5. Groupes impropres générés à partir de $n2(2)$

Chacun des groupes générés en 4) étant formés uniquement de rotations, nous pouvons appliquer le théorème de génération des groupes.

*a. Système orthorhombique: groupes **mmm** et **mm2***

Dans ce cas, $G = 222$.

Application du 1er théorème

$$I = (222) \cup (222) i = \mathbf{mmm}$$

$$\text{soit } \{1, [100]2, [010]2, [001]2\} \cup \{1, [100]2, [010]2, [001]2\} i$$

$$= \{1, [100]2, [010]2, [001]2, \bar{1}, [100]m, [010]m, [001]m\}$$

Soit un groupe centrosymétrique formé de 8 éléments (figure 3.25) ; les trois miroirs générés et leurs produits génèrent toutes les opérations d'où la notation du groupe :

$$\mathbf{m} \quad \mathbf{m} \quad \mathbf{m}$$

où les trois lettres m sont relatives respectivement aux miroirs perpendiculaires à \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

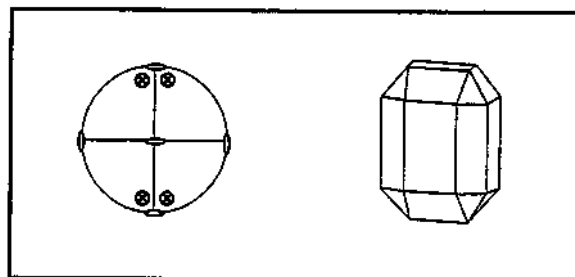


Figure 3.25 : Groupe **mmm** (D_{2h}) et cristal de symétrie ponctuelle **mmm** (olivine)

Application du 2ème théorème

$$I = H \cup \left(\frac{G}{H} \right) i$$

Trois sous-groupes de **222** existent tels que $\frac{n(H)}{n(G)} = \frac{1}{2}$, ce sont $^{[100]}\mathbf{2}$; $^{[010]}\mathbf{2}$; $^{[001]}\mathbf{2}$. Ces trois sous-groupes génèrent respectivement les groupes suivants, équivalents par permutation circulaire des paramètres \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} :

$$\mathbf{2mm} \quad ; \quad \mathbf{m2m} \quad ; \quad \mathbf{mm2}$$

où l'axe 2 se trouve respectivement intersection des deux miroirs ($^{[010]}\mathbf{m}$, $^{[001]}\mathbf{m}$), ($^{[100]}\mathbf{m}$, $^{[001]}\mathbf{m}$), ($^{[100]}\mathbf{m}$, $^{[010]}\mathbf{m}$).

En effet, par exemple, si $H = ^{[001]}\mathbf{2}$, alors :

$$\begin{aligned} I &= \{1, ^{[001]}\mathbf{2}\} \cup \left\{ \frac{1, ^{[100]}\mathbf{2}, ^{[010]}\mathbf{2}, ^{[001]}\mathbf{2}}{1, ^{[001]}\mathbf{2}} \right\} i \\ &= \{1, ^{[001]}\mathbf{2}, ^{[100]}\mathbf{m}, ^{[010]}\mathbf{m}\} \end{aligned}$$

Le groupe généré, **mm2**, représenté sur la figure 3.26, possède n = 4 éléments.

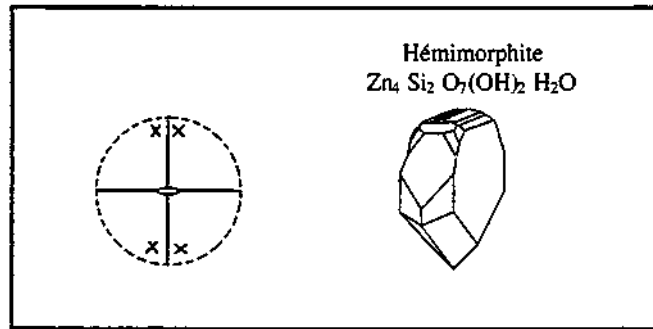


Figure 3.26 : Groupe **mm2** (C_{2v}) et cristal de symétrie ponctuelle **mm2**

b. Système quadratique groupes $\frac{4}{m}\mathbf{mm}$, $4\mathbf{mm}$, $\bar{4}2\mathbf{m}$ ($\bar{4}m2$)

Dans ce cas, $G = \mathbf{422}$.

Application du 1er théorème

$$I = (\mathbf{422}) \cup (\mathbf{422}) i = \mathbf{4/mmm}$$

$$\begin{aligned} &\text{soit } \{1, 4^1, 2, 4^3, ^{[100]}\mathbf{2}, ^{[010]}\mathbf{2}, ^{[110]}\mathbf{2}, ^{[1\bar{1}0]}\mathbf{2}\} \cup \{1, 4^1, 2, 4^3, ^{[100]}\mathbf{2}, ^{[010]}\mathbf{2}, ^{[110]}\mathbf{2}, ^{[1\bar{1}0]}\mathbf{2}\} i \\ &= \{1, 4^1, 2, 4^3, ^{[100]}\mathbf{2}, ^{[010]}\mathbf{2}, ^{[110]}\mathbf{2}, ^{[1\bar{1}0]}\mathbf{2}, i, \bar{4}^1, ^{[001]}\mathbf{m}, \bar{4}^3, ^{[100]}\mathbf{m}, ^{[010]}\mathbf{m}, ^{[110]}\mathbf{m}, ^{[1\bar{1}0]}\mathbf{m}\} \end{aligned}$$

Soit un groupe centrosymétrique formé de n = 16 éléments, il est noté **4/mmm** : le premier m (/m) est le miroir perpendiculaire à l'axe d'ordre 4, le deuxième m correspond aux

deux miroirs de première espèce (respectivement perpendiculaires à \vec{a} et \vec{b}), le troisième m correspond aux miroirs générés par les produits $4 \times [100]m$ et $4 \times [010]m$, c'est-à-dire les miroirs $[110]m$ et $[\bar{1}\bar{0}]m$ dits de seconde espèce (figure 3.27).

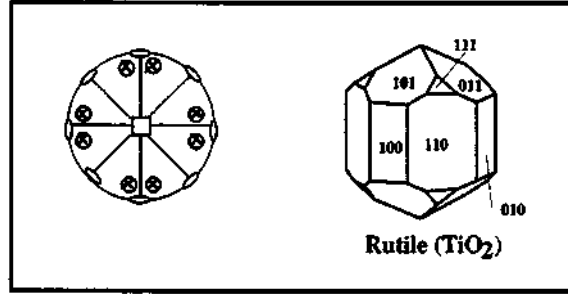


Figure 3.27 : Groupe **4/mmm** (D_{4h}) et cristal de symétrie **4/mmm**

Application du 2ème théorème

Il existe deux sous-groupes de **422** ($n = 9$) possédant $8/2 = 4$ éléments, **4** d'une part et **222** d'autre part.

Cas du groupe **4**

$$I = 4 \cup \left(\frac{422}{4} \right) i$$

$$\text{soit } 1, 4^1, 4^2, 4^3 \cup \left(\frac{1, 4^1, 4^2, 4^3, [100]2, [010]2, [110]2, [1\bar{1}0]2}{1, 4^1, 4^2, 4^3} \right) i$$

$$= \{ 1, 4^1, 4^2, 4^3, [100]m, [010]m, [110]m, [1\bar{1}0]m \}$$

Ce groupe formé de $n = 8$ éléments s'appelle **4mm**, les deux lettres m représentant respectivement les miroirs de premier et deuxième espèce (figure 3.28).

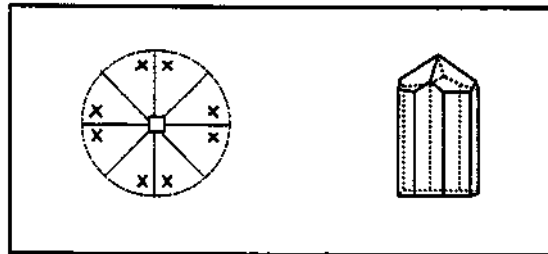


Figure 3.28 : Groupe **4mm** (C_{4v}) et cristal de symétrie **4mm**

Cas du groupe **222**

Il existe deux possibilités de choisir les axes 2 pour former **222**, sous-groupe de **422**, soit $[100]2 [010]2 [001]2$ ou $[110]2 [1\bar{1}0]2 [001]2$.

Si on considère le premier de ces groupes, l'application du 2ème théorème donne :

$$I = (422) \cup \left(\frac{422}{222} \right) i = \bar{4}2m$$

donc, un groupe de $n = 8$ éléments formé des opérations suivantes :

$$\left(\underset{4}{1, \bar{4}^1, 2, \bar{4}^3} \right) ; \left(\underset{2}{[100]2, [010]2} \right) ; \left(\underset{2}{[110]m, [\bar{1}\bar{1}0]m} \right)$$

L'utilisation du deuxième groupe **222** (équivalent au premier par rotation de $\pi/4$ autour de \vec{c}) génère le groupe $\bar{4}m2$, groupe équivalent ($n = 8$) mais dont les éléments sont orientés de la manière suivante :

$$(1, \bar{4}^1, 2, \bar{4}^3) ; ([100]m, [010]m) ; ([110]2, [\bar{1}\bar{1}0]2)$$

La figure 3.29 donne les stéréogrammes de $\bar{4}m2$ ainsi qu'un exemple.

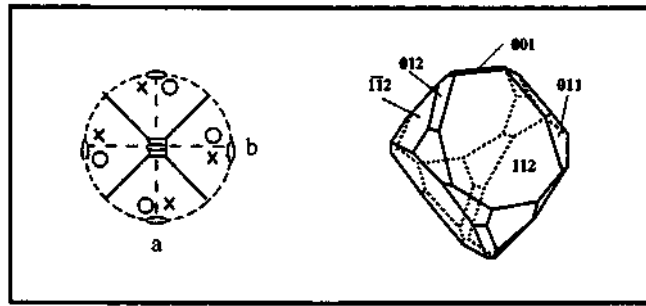


Figure 3.29 : Stéréogrammes de $\bar{4}2m$ (D_{2d}) et exemple de cristal de symétrie $\bar{4}2m$

A titre d'exemple, nous donnons ici les matrices représentatives des ces opérateurs appartenant au groupe $\bar{4}2m$:

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{ccc} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} \bar{1} & 0 & 0 \\ & 0 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} 0 & \bar{1} & 0 \\ & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ & 0 & \bar{1} \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} \bar{1} & 0 & 0 \\ & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{array} \right] \\ \bar{4} \qquad \qquad \qquad 2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} 0 & \bar{1} & 0 \\ & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \\ m \end{array}$$

c. *Système trigonal et hexagonal : groupes $\bar{3}$, $3m$, $6/mmm$, $6mm$, $\bar{6}2m$ et $\bar{6}m2$*

- Groupes générés à partir de $G = \mathbf{32}$ (groupes trigonaux)

Application du premier théorème

$$I = \mathbf{32} \cup (\mathbf{32}) i \\ = \{1, 3^1, 3^2, [100]2, [010]2, [110]2, i, 3^1xi, 3^2xi, [100]m, [010]m, [110]m\}$$

Ce groupe centrosymétrique est donc formé de $n = 12$ éléments. Il s'écrit $\bar{\mathbf{3}}m$ et est représenté figure 3.30.

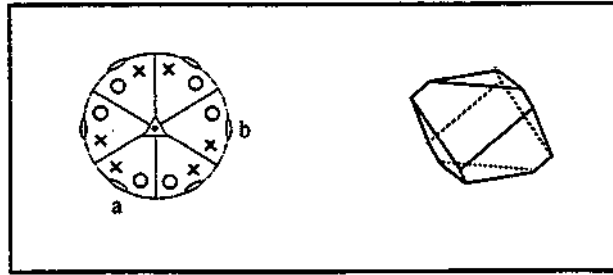


Figure 3.30 : Groupe $\bar{\mathbf{3}}m$ (D_{3d}) et cristal de symétrie $\bar{\mathbf{3}}m$

Application du deuxième théorème

Le sous-groupe de $\mathbf{32}$ ($n = 6$) possédant 3 éléments est le groupe $\mathbf{3}$. Donc :

$$I = \mathbf{3} \cup \left(\frac{\mathbf{32}}{\mathbf{3}}\right) i = \mathbf{3}m$$

Groupe non centrosymétrique formé de 6 éléments ($n = 6$) et représenté figure 3.31.

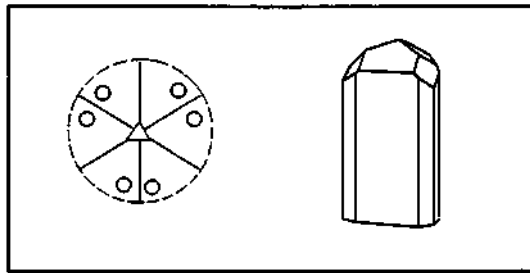


Figure 3.31 : Groupe $\mathbf{3}m$ (C_{3v}) et cristal de symétrie $\mathbf{3}m$

Remarque : Les traces des trois miroirs m sur la projection stéréographique sont confondues avec les directions $[210]$, $[120]$ et $[1\bar{1}0]$, notation dans la base directe \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et $[100]^*$, $[010]^*$ et $[1\bar{1}0]^*$ dans la base réciproque \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* .

- Groupes générés à partir de $\mathbf{622}$

Application du premier théorème

On obtient le groupe $6/mmm$.

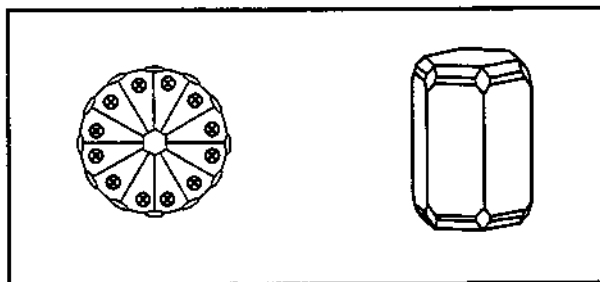


Figure 3.32 : Groupe $6/mmm$ (D_{6h}) et cristal de symétrie $6/mmm$

Application du deuxième théorème

On procède de manière identique à 422 : le sous-groupe $H = 6$ générera $6mm$ représenté figure 3.33.

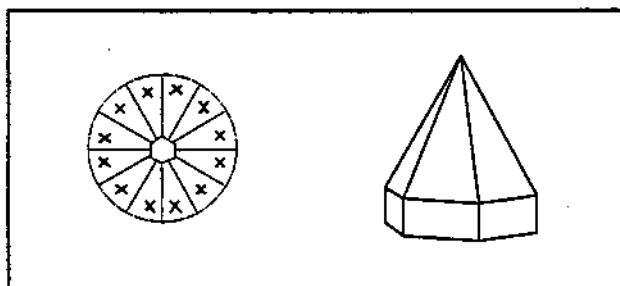


Figure 3.33 : Groupe $6mm$ (C_{6v}) et cristal de symétrie $6mm$

Les sous-groupes $H = 32$ généreront les groupes $\bar{6}2m$ ou $\bar{6}m2$ (figure 3.34).

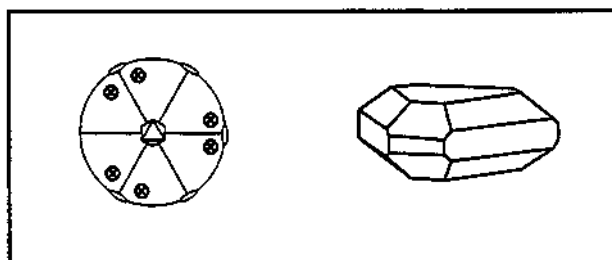


Figure 3.34 : Groupes $\bar{6}2m$ (D_{3h}) et cristal de symétrie $\bar{6}2m$

Remarque 1 : La figure 3.34 montre qu'en ce qui concerne le groupe $\bar{6}2m$ décrit dans la base hexagonale ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\pi/2$, $\gamma = 120^\circ$), les traces des miroirs de deuxième espèce sont confondus avec les axes binaires de première espèce $^{[100]}$, $^{[010]}$, $^{[110]}$, contrairement à $\bar{4}2m$ (figure 3.29). Leur notation est $^{[120]}m$, $^{[1\bar{1}0]}m$ et $^{[210]}m$ puisque les directions $[120]$, $[1\bar{1}0]$ et $[210]$ sont respectivement perpendiculaires aux directions $[100]$, $[110]$ et $[010]$.

Remarque 2 : Le système hexagonal et la notation à quatre indices.

Rappelons que les matrices représentatives de la rotation 6 exprimées dans la base directe sont :

$$\begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^0} \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ & 1 & 0 \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^1} \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ & 1 & \bar{1} \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^2} \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ & 0 & \bar{1} \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^3} \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ & \bar{1} & 0 \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^4} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ & \bar{1} & 1 \\ & & 1 \end{bmatrix}$$

Dans la base réciproque ($a^*=b^*\neq c^*$, $\alpha^*=\beta^*=\pi/2$, $\gamma^*=60^\circ$), elle deviennent :

$$\begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^0} \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ & 1 & 1 \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^1} \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ & 1 & 0 \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^2=3^1} \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ & 0 & \bar{1} \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^3} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ & \bar{1} & \bar{1} \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^4=3^2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ & \bar{1} & 0 \\ & & 1 \end{bmatrix}_{6^5}$$

correspondant aux 6 faces équivalentes suivantes (appelées formes) : (h, k, l) , $(\bar{k}, h+k, l)$, $(-(h+k), h, l)$, $(-h, -k, l)$, $(k, -(h+k), l)$, $(h+k, \bar{h}, l)$; la symétrie 6 n'est donc pas facilement visible en utilisant uniquement les trois axes \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* . On préfère alors utiliser la notation dite à quatre indices (h, k, i, l) avec $i = -(h+k)$. Aussi, les 6 faces équivalentes par symétrie deviennent :

$$(h, k, -(h+k), l), (\bar{k}, (h+k), \bar{h}, l), (-(h+k), h, k, l), (\bar{h}, \bar{k}, (h+k), l), (k, -(h+k), h, l), (h+k, \bar{h}, \bar{k}, l) \\ \text{soit } (h, k, i, l), (\bar{k}, \bar{i}, \bar{h}, l), (i, h, k, l), (\bar{h}, \bar{k}, \bar{i}, l), (k, i, h, l), (\bar{i}, \bar{h}, \bar{k}, l)$$

On remarque que les 3 faces équivalentes par symétrie 3 (6^0 , 6^2 , 6^4) s'obtiennent par permutation des indices h, k, i :

$$(h, k, i, l), (i, h, k, l), (k, i, h, l)$$

tandis que les trois autres faces, elles aussi équivalentes par symétrie mais décalées de 60° , s'obtiennent aussi par permutation à partir de $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{i}, l)$ soit :

$$(\bar{h}, -\bar{k}, \bar{i}, l), (\bar{i}, \bar{h}, \bar{k}, l), (\bar{k}, \bar{i}, \bar{h}, l)$$

Démonstration de $i = -(h+k)$: L'axe de norme a correspondant à i est la direction $[\bar{1}, \bar{1}, 0]$ bissectrice de (\vec{a}, \vec{b}) (figure 3.35).

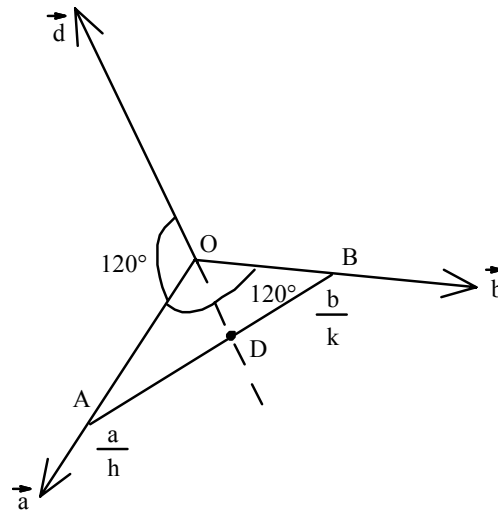


Figure 3.35 : Notation à 4 indices

Un plan (h,k,l) en notation habituelle coupe l'axe \vec{a} en $\frac{\vec{a}}{h}$, l'axe \vec{b} en \vec{b}/k et l'axe \vec{d} au point D. L'aire AOB se calcule par :

$$\vec{a} \wedge \vec{b} = \vec{a} \wedge \vec{OD} + \vec{OD} \wedge \vec{b}$$

soit
$$\frac{a^2}{hk} \sin(120) = -\left(\frac{a}{h} + \frac{a}{k}\right) \frac{a}{i} \sin(60)$$

puisque $a = b = d$ et que $\vec{OC} = -d/i$:

soit
$$\frac{a^2}{hk} = -a^2 \left(\frac{k+h}{hki} \right)$$

ou encore
$$-i = h + k$$

Donc, $-i$ correspond à l'abscisse de l'intersection du plan (h,k,l) avec l'axe \vec{d} situé dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) à $\pm 120^\circ$ de \vec{a} et \vec{b} .

6. Conclusion

Nous avons généré aussi 27 groupes décrits dans cinq bases différentes et possédant au maximum deux types d'axes de rotations $(n, 2)$:

| | |
|----------------|--|
| triclinique | 1, $\bar{1}$ |
| monoclinique | 2, m, 2/m |
| orthorhombique | 222, mm2, mmm |
| quadratique | 4, $\bar{4}$, 4/m, 422, $\bar{4}2m$, 4mm, 4/mmm |
| hexagonale | 3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$, 6, $\bar{6}$, 6/m, 622, $\bar{6}2m$, 6mm, 6/mmm |

Il reste maintenant à générer les groupes possédant plusieurs axes de rotation différents de $n = 2$: ce sont les groupes cubiques.

7. Groupes cubiques

a. Introduction

Il reste à générer les groupes possédant un ensemble d'axes n ($n = 2, 3, 4, 6$) non nécessairement perpendiculaires. Une fois ces groupes axiaux générés, nous appliquerons le théorème de génération ; les groupes obtenus fourniront les groupes cubiques.

b. Théorème d'Euler

Soient 3 rotations d'axes L_1, L_2, L_3 concourants en O et d'angle $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ tels que le produit $L_1 \otimes L_2$, soit la rotation autour de L_3 d'angle α_3 , alors l'angle formé par L_1 et L_2 est donné par :

$$\cos\varphi = \cos(L_1, L_2) = \frac{\cos(\alpha_1/2) \cos(\alpha_2/2) \pm \cos(\alpha_3/2)}{\sin(\alpha_1/2) \sin(\alpha_2/2)}$$

Démonstration : Choisissons un système de coordonnées cartésien tel que \vec{k} soit dirigé suivant L_1 et que \vec{i} appartienne au plan (\vec{k}, \vec{L}_2) (figure 3.36).

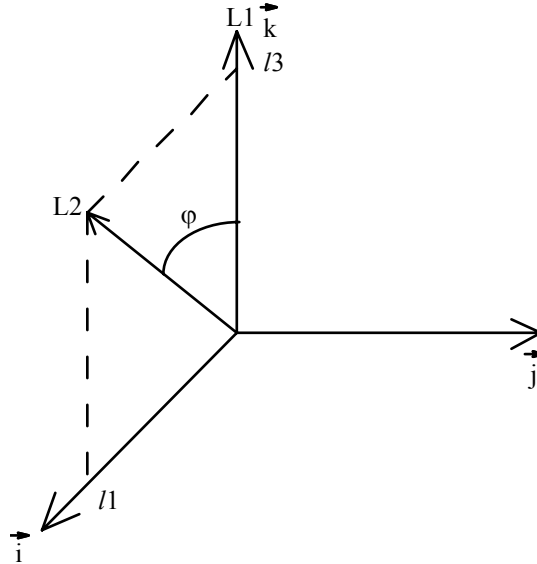


Figure 3.36 : Repère $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ et axes de rotation L_1 et L_2

Soit \vec{L}_2 un vecteur unitaire appartenant à l'axe L_2 :

$$\vec{L}_2 = \begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix}$$

La matrice représentative de L_1 est donnée par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \cos\alpha_1 & -\sin\alpha_1 & 0 \\ \sin\alpha_1 & \cos\alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La matrice représentative de L_2 est d'après [7] (p. 71) :

$$R_2 \approx \begin{bmatrix} l_1^2 (1 - \cos \alpha_2) + \cos \alpha_2 & l_1 l_2 (1 - \cos \alpha_2) - l_3 \sin \alpha_2 & l_1 l_3 (1 - \cos \alpha_2) + l_2 \sin \alpha_2 \\ l_2 l_1 (1 - \cos \alpha_2) + l_3 \sin \alpha_2 & l_2^2 (1 - \cos \alpha_2) + \cos \alpha_2 & l_2 l_3 (1 - \cos \alpha_2) - l_1 \sin \alpha_2 \\ l_2 l_1 (1 - \cos \alpha_2) - l_2 \sin \alpha_2 & l_3 l_2 (1 - \cos \alpha_2) + l_1 \sin \alpha_2 & l_3^2 (1 - \cos \alpha_2) + \cos \alpha_2 \end{bmatrix}$$

soit en remplaçant l_1, l_2, l_3 par leur valeur :

$$R_2 = \begin{bmatrix} \sin^2 \varphi (1 - \cos \alpha_2) + \cos \alpha_2 & -\cos \varphi \sin \alpha_2 & \sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \alpha_2) \\ \cos \varphi \sin \alpha_2 & \cos \alpha_2 & -\sin \varphi \sin \alpha_2 \\ \sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \alpha_2) & \sin \varphi \sin \alpha_2 & \cos^2 \varphi (1 - \cos \alpha_2) + \cos \alpha_2 \end{bmatrix}$$

Puis on calcule la trace de $R_3 = R_2 \times R_1$.

$$\text{Tr}(M_3) = 1 + 2 \cos \alpha_3 = \sum_{i=1}^3 R_{3ii}$$

Sachant que $2 \cos^2 \alpha/2 = 1 + \cos \alpha$ et $2 \sin^2 \alpha/2 = 1 - \cos \alpha$, on trouve :

$$\begin{aligned} \text{Tr}(R_3) &= 4 \sin^2(\alpha_1/2) \sin^2(\alpha_2/2) \cos^2 \varphi + \cos \varphi (-2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2) \\ &+ 4 \cos^2(\alpha_1/2) \cos^2(\alpha_2/2) - 4 \cos^2(\alpha_3/2) = 0 \end{aligned}$$

C'est une équation du 2ème degré en $\cos \varphi$ dont la solution est :

$$\cos \varphi = \frac{\cos \alpha_1/2 \cos \alpha_2/2 \pm \cos \alpha_3/2}{\sin \alpha_1/2 \sin \alpha_2/2} \quad \text{C.Q.F.D.}$$

c. Application aux groupes cubiques 23 et $m\bar{3}$

Recherchons tout d'abord des groupes ne possédant que des axes d'ordre 3 et des axes d'ordre 2. Ainsi, on recherche des combinaisons d'axes telles que $3 \times 3 = 2$ ou $3 \times 2 = 3$ ou encore $3 \times 3 = 3$. Appliquons le théorème d'Euler :

$$- 3 \times 3 = 2$$

$$\cos \varphi = \frac{\cos 60 \times \cos 60}{\sin 60 \times \sin 60} - \cos 90 = (\cotg 60)^2 = \frac{1}{3}$$

$$\text{donc } \varphi = \text{Arc cos } 1/3 = 70.529^\circ.$$

$$- 3 \times 2 = 3$$

$$\cos \varphi = \frac{\cos 60 \cos \pi/2 \pm \cos 60}{\sin 60 \sin \pi/2} = \pm \cotg 60 = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\text{donc } \varphi = 54.73 \text{ où l'angle supplémentaire } \varphi = 125.27^\circ.$$

$$- 3 \times 2 = 2$$

$$\cos\varphi = 0 \rightarrow \varphi = \pi/2$$

on retrouve le groupe **32**.

$$- 3 \times 3 = 3$$

$$\cos\varphi = \frac{\cos^2 60 \pm \cos 60}{\sin^2 60}$$

$$\begin{aligned} \text{Deux solutions :} \quad &= \frac{1/4 \pm 1/2}{\frac{3}{4}} \quad \rightarrow \cos\varphi = 1 \rightarrow \varphi = 0 \text{ solution triviale} \\ &\quad \quad \quad \rightarrow \cos\varphi = -\frac{1}{3} \rightarrow \varphi = 109.471 \end{aligned}$$

$$- 2 \times 2 = 3$$

$$\cos\varphi = \frac{\cos^2 \pi/2 \pm \cos 60}{\sin^2 \pi/2} = \pm \cos 60$$

On retrouve le produit $2 \times 2 = 3$ du groupe **32**.

Donc, le nouveau groupe (cubique) doit être formé des éléments 3, 2 tel que :

$$\varphi_{3,3} = 70.53^\circ \quad \cos\varphi = 1/3$$

$$\varphi_{3,2} = 54.74^\circ \quad \cos\varphi = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\varphi_{3,3} = 109.47^\circ \quad \cos\varphi = -1/3$$

On reconnaît dans $\varphi_{3,3}$ l'angle du tétraèdre ou son supplémentaire. Les directions d'axes 3 sont donc celles des diagonales d'espace d'un cube. L'angle $\varphi_{3,2}$ est l'angle entre les directions $[100]$ et $[111]$ du cube.

Démonstration : Prenons une base cubique $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ et choisissons la direction $[111]$, axe de symétrie d'ordre 3 ; alors toute direction équivalente de type $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$ et $[\bar{1}11]$ est aussi axe d'ordre 3 : l'angle φ formé par les directions $[111]$ et $[\bar{1}11]$ est donné par :

$$\cos\varphi = \frac{(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \cdot (-\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})}{(\vec{a}^2 + \vec{b}^2 + \vec{c}^2)^{1/2} (\vec{a}^2 + \vec{b}^2 + \vec{c}^2)^{1/2}} = \frac{a^2}{3a^2} = \frac{1}{3}$$

puisque $a = b = c$; le produit de ces deux axes d'ordre 3 sera donc un axe d'ordre 2 d'après le théorème d'Euler :

$$\underset{\approx}{3} \times \underset{\approx}{3} = \underset{\approx}{2} \rightarrow \underset{\approx}{3}^{-1} \times \underset{\approx}{2} = \underset{\approx}{3}$$

Recherchons la direction $[u,v,w]$ faisant un angle de $\varphi_{3,2} = 54.74^\circ$ avec $[111]$:

$$\begin{aligned}\varphi_{3,2} = 54.74 \text{ donc } \cos \varphi_{3,2} &= \pm \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{[\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}] [\vec{u}\vec{a} + \vec{v}\vec{b} + \vec{w}\vec{c}]}{[3a^2]^{1/2} [u^2 + v^2 + w^2]^{1/2} a} \\ &= \frac{u + v + w}{\sqrt{3} [u^2 + v^2 + w^2]^{1/2}}\end{aligned}$$

soit $\frac{u + v + w}{[u^2 + v^2 + w^2]^{1/2}} = \pm 1$ avec u, v, w entiers.

Les solutions sont donc $u = \pm 1, v = 0, w = 0$ et toute permutation. Les directions d'axes 2 sont donc $[100], [010]$ et $[001]$.

Conclusion : L'ensemble formé par :

$$1 \quad [100]2 \quad [010]2 \quad [001]2 \quad [111]3 \quad [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]3 \quad [1\bar{1}\bar{1}]3 \quad [11\bar{1}]3$$

est un groupe de symétrie ponctuelle formé de $n = 12$ éléments : le lecteur est invité à le vérifier en établissant la table de multiplication de l'ensemble des opérations du groupe $\{1, [100]2^1, [010]2^1, [001]2^1, [111]3^1, [111]3^2, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]3^1, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]3^2, [1\bar{1}\bar{1}]3^1, [1\bar{1}\bar{1}]3^2, [11\bar{1}]3^1, [11\bar{1}]3^2\}$.

C'est un groupe à 12 éléments appelé **23**. Le premier chiffre (**2**) caractérise l'élément de symétrie suivant \vec{a} donc suivant \vec{b} et \vec{c} , équivalents par symétrie d'ordre 3 ; le deuxième (**3**) représente les quatre axes d'ordre 3 suivant les diagonales.

La figure 3.37 représente un quart de la projection stéréographique de **23**.

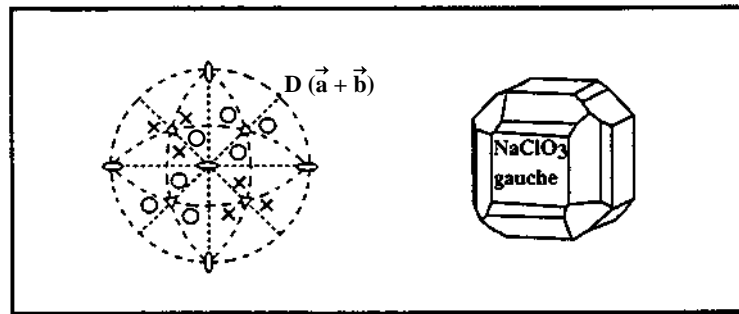


Figure 3.37 : Groupe **23**, T en notation de Schönfliess et cristal de symétrie 23.

Remarque : Sur la figure 3.37, l'axe d'ordre $[111]3$ est à l'intersection des plans $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}01)$ et $(0\bar{1}1)$ puisque l'axe $[111]$ est axe de zone des plans $(\bar{1}01)$, $(0\bar{1}1)$ et $(1\bar{1}0)$ (à démontrer). Il se trouve sur la direction OD à une distance de O égale à $R \operatorname{tg}\left(\frac{54.74}{2}\right)$.

Utilisation du théorème de génération des groupes : $m\bar{3} (m3)$

Appliquons le théorème de génération des groupes à **23** :

$$F = G \cup Gi$$

$$\left\{ 1 \begin{smallmatrix} [001] \\ 2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [100] \\ 2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [010] \\ 2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ 3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ 3^{-1} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ 3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ 3^{-1} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ 3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ 3^{-1} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ 3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ 3^{-1} \end{smallmatrix} \right\}$$

$$\cup \left\{ i \begin{smallmatrix} [001] \\ m \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [100] \\ m \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [010] \\ m \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ \bar{3} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ \bar{3}^{-1} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ \bar{3} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ \bar{3}^{-1} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ \bar{3} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [111] \\ \bar{3}^{-1} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ \bar{3} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ \bar{3}^{-1} \end{smallmatrix} \right\}$$

Le groupe généré est $m\bar{3}$, centrosymétrique ($n = 24$ éléments) ; il est représenté sur la figure 3.38. Il comprend l'identité, 3 axes 2 suivant $[100]$ et équivalents, 4 opérateurs $\bar{3}$ dont l'axe 3 se trouve suivant $[111]$ et équivalents et 3 miroirs perpendiculaires aux directions $[100]$.

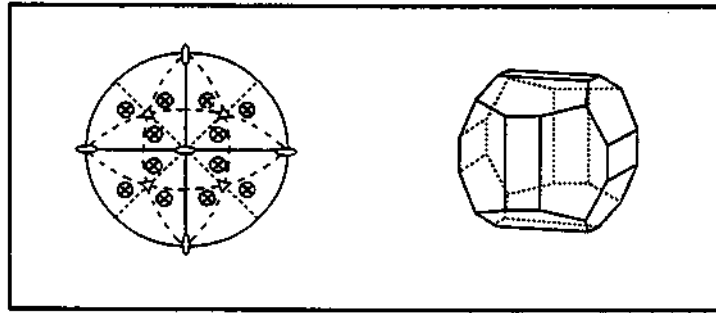


Figure 3.38 : Groupe $m\bar{3}$, Th en notation Schönfliess et cristal de symétrie $m\bar{3}$

Il n'existe pas de sous groupe cubique H tel que $\frac{n(H)}{n(G)} = 6$.

d. Groupes axiaux contenant plusieurs axes 4 : 432

Cherchons les conditions pour que :

$$4 \times 3 = 2$$

$$\cos\varphi = \frac{\cos\pi/4 \times \cos\pi/3}{\sin\pi/4 \times \sin\pi/3} \pm \cos\pi/2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$\varphi = 54.74$, c'est donc l'angle formé par les directions $[100]$ et $[111]$.

$$4 \times 2 = 3$$

$$\begin{aligned} \cos\varphi &= \frac{\cos\pi/4 \cos\pi/2 \pm \cos\pi/3}{\sin\pi/4 \sin\pi/2} = \pm \frac{\cos\pi/3}{\sin\pi/4} = \pm \frac{1/2}{\sqrt{2}/2} \\ &= \pm \sqrt{2}/2 \rightarrow \varphi = 45^\circ \end{aligned}$$

Toute direction $[110]$ est donc axe 2.

$$3 \times 2 = 4$$

$$\cos\varphi = \frac{\cos 60 \cos \pi/2}{\sin 60} + \frac{\sqrt{2}/2}{\sqrt{3}/2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 35.26$$

Cet angle est l'angle entre les directions $[110]$ et $[111]$: en effet,

$$\cos([110] [111]) = \frac{2a^2}{a\sqrt{2} \times a\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

On obtient aussi le groupe **432** ($n = 24$) contenant l'identité, 4 axes d'ordre 3 suivant les directions $[111]$ et équivalents, 3 axes d'ordre 4 suivant $[100]$ et équivalents et 6 axes d'ordre 2 suivant $[110]$ et équivalents. La figure 3.39 représente ce groupe nommé **432** ($4 \parallel [100]$, $3 \parallel [111]$, $2 \parallel [110]$).

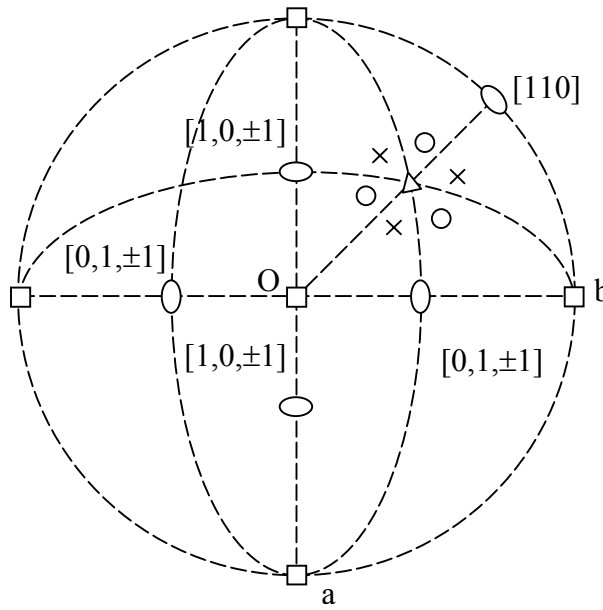


Figure 3.39 : Groupe **432** (O en notation Schönflies)

Remarque : La projection de l'axe binaire $[101]$ se trouve sur la direction Oa à une distance de O est à $R \tan(45/2)$.

Utilisation du théorème de génération des groupes : groupes $m\bar{3}m$ et $\bar{4}3m$

$$- 432 \cup 432 i = m\bar{3}m$$

On obtient le groupe le plus symétrique représenté sur la figure 3.40 ($n = 48$) appelé $m\bar{3}m$ comprenant 3 axes **4** (directions $[100]$), 4 opérateurs $\bar{3}$ (dont les axes 3 sont suivant les directions $[111]$), 6 axes **2** (directions $[110]$), 4 miroirs perpendiculaires aux directions $[100]$, 6 miroirs perpendiculaires aux directions $[110]$ l'identité et l'inversion ; le lecteur vérifiera que cela conduit à $n = 48$ opérations.

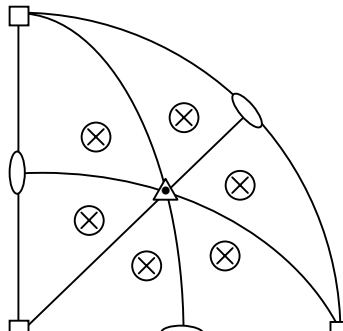


Figure 3.40 : Groupe $m\bar{3}m$ et cristal de symétrie $m\bar{3}m$ (Oh)

- Il existe un sous-groupe du groupe **432** possédant $\frac{24}{2} = 12$ éléments (**23**). Donc, le théorème de génération donne :

$$23 \cup \left(\frac{432}{23} \right) i = \bar{4}3m$$

C'est un groupe de $n = 24$ éléments représenté sur la figure 3.41. Il possède 4 opérations $\bar{4}$ dont les directions 4 axes 3 (directions [111]) et 6 miroirs perpendiculaires aux directions [110]. Le lecteur vérifiera que cet ensemble possède 24 opérations et qu'il forme un groupe.

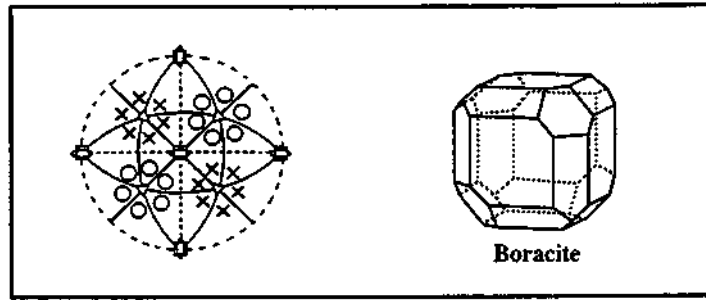


Figure 3.41 : Groupe $\bar{4}3m$ (Td en notation Shönfliess) et cristal de symétrie $\bar{4}3m$

e. Matrices de symétrie des groupes cubiques

Le tableau 1 donne l'ensemble des matrices représentatives des éléments de symétrie existant dans les groupes cubiques (holoédrie $m\bar{3}m$).

Remarque : Puisque la base cubique est orthogonale avec $a=b=c$, l'équation :

$$g = {}^tR g R \quad \text{avec} \quad g = \begin{bmatrix} a^2 & & \\ & a^2 & \\ & & a^2 \end{bmatrix} = a^2 I$$

donne

$$\begin{bmatrix} I \\ \approx \end{bmatrix} = {}^tR R$$

soit

$${}^tR = R^{-1}$$

Dans le cas particulier du cubique, les matrices R sont telles que leur inverse est égale à leur transposée ; ceci impose les conditions suivantes aux éléments r_{ij} :

$$\begin{aligned}
r_{11}^2 + r_{21}^2 + r_{31}^2 &= 1 \\
r_{11} r_{12} + r_{21} r_{22} + r_{31} r_{32} &= 0 \\
r_{11} r_{13} + r_{21} r_{23} + r_{31} r_{33} &= 0 \\
r_{12}^2 + r_{22}^2 + r_{32}^2 &= 1 \\
&\text{etc...}
\end{aligned}$$

Ceci impose à chaque colonne qu'un seul élément soit égal à ± 1 , les deux autres étant égaux à zéro. Il en est de même pour chaque ligne de \mathbf{R} .
 \approx

f. Projection stéréographique de directions dans le système cubique

La figure 3.41 donne la projection stéréographique des directions dans le système cubique. L'étudiant est invité à retrouver les positions de certains de ces pôles à partir des relations du type $OS = r \tan \theta/2$ (chapitre 1 figure 1.6).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ |
| $m_{[011]}$ | $m_{[101]}$ | $m_{[110]}$ | $m_{[0\bar{1}1]}$ | $m_{[\bar{1}01]}$ | $m_{[1\bar{1}0]}$ |

Tableau 1 : Matrices représentatives des opérations de symétrie du groupe $m\bar{3}m$

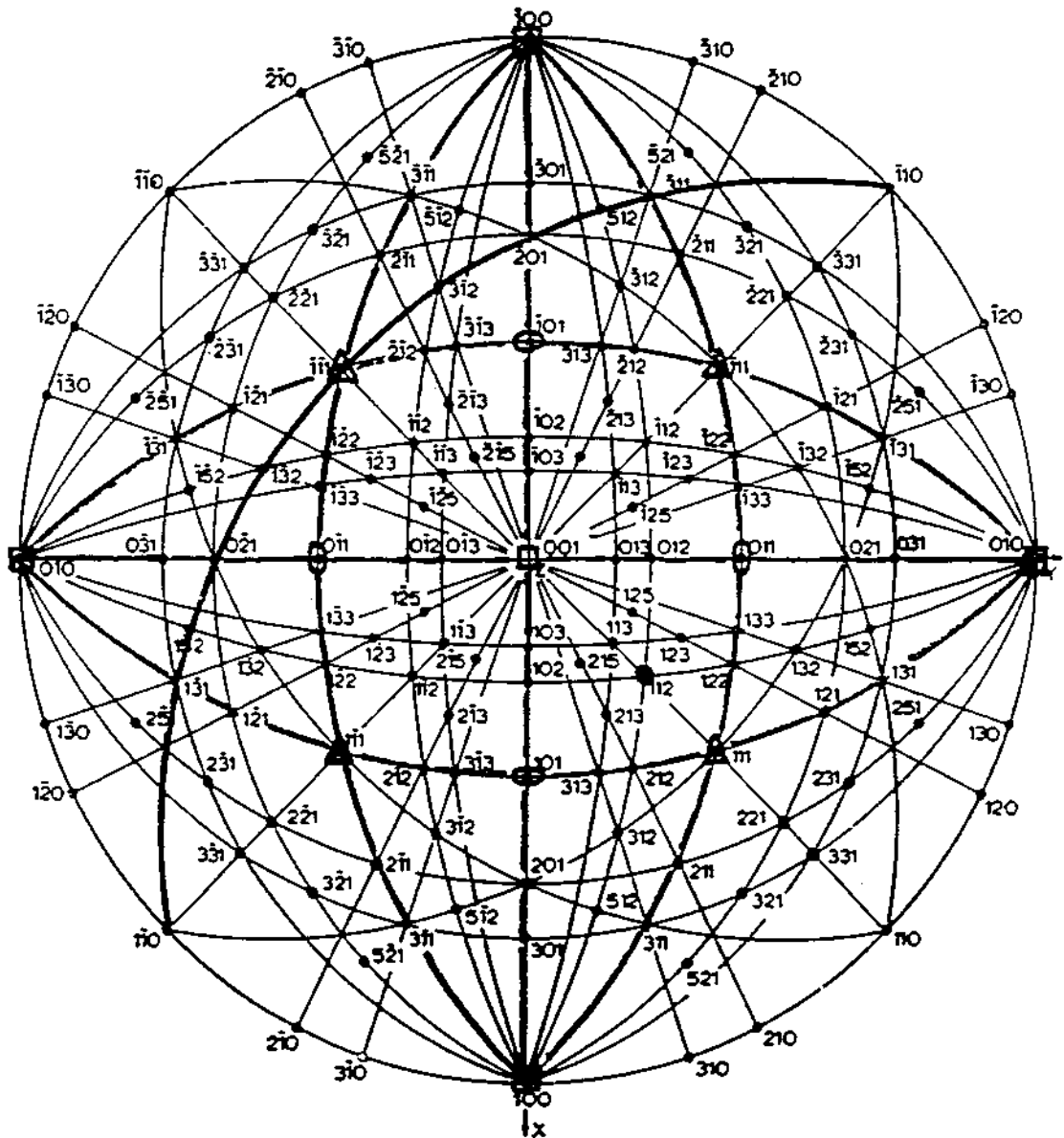


Figure 3.42 : Projection stéréographique de référence (axe Nord-Sud) [001] pour les cristaux cubiques

8. Conclusion et récapitulatif

Nous avons donc démontré l'existence de 32 groupes d'orientation respectant les conditions de périodicité du réseau cristallin (tableau 2). Ces groupes sont décrits à partir des bases tricliniques, monoclinique, orthorhombique, quadratique, hexagonale et cubique, pouvant générer un réseau de translation à 3 dimensions : chacun des 6 réseaux générés par ses bases contient les éléments de symétrie du groupe le plus symétrique appelé holoédrie du système. Comme tout parallélépipède est centrosymétrique, donc les groupes de symétrie des réseaux doivent être centrosymétriques ; de plus, le réseau possède un axe d'ordre n , il possède nécessairement n miroirs concourants en n donc seuls les groupes $\bar{1}$, $\frac{2}{m}$, mmm , $\frac{4}{m}mm$, $\bar{3}m$, $\frac{6}{m}mm$ et $m\bar{3}m$ qui répondent à ces deux conditions sont les groupes holoédres respectivement des systèmes triclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$), monoclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \gamma \neq \pi/2$, β quelconque, $2 \parallel [010]$), orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$), quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, $4 \parallel [001]$), rhomboédrique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ quelconques, $3 \parallel [111]$, voir chapitre IV), hexagonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 120^\circ$, $6 \parallel [001]$), cubique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, $3 \parallel [111]$).

| | | | | | | |
|-----|-------------------------|---------------|-------------|--------------|-----|------------------|
| 1 | $\bar{1}$ | | | | | |
| 2 | m | $\frac{2}{m}$ | | | | |
| 222 | $2mm$ | mmm | | | | |
| 4 | $\bar{4}$ | $4/m$ | 422 | $\bar{4}2m$ | 4mm | $\frac{4}{m}mmm$ |
| 6 | $\bar{6} = \frac{3}{m}$ | $6/m$ | 622 | $\bar{6}2m$ | 6mm | $\frac{6}{m}mmm$ |
| 3 | $\bar{3}$ | 32 | 3m | $\bar{3}m^*$ | | |
| 23 | $m\bar{3}$ | 432 | $\bar{4}3m$ | $m\bar{3}m$ | | |

*(Holoédre du système rhomboédrique ; voir chapitre 4)

Tableau 2 : Notation Hermann Mauguin des 32 groupes ponctuels cristallographiques. Les groupes holoédres sont soulignés et les groupes centrosymétriques sont en italique

La symétrie de l'holoédrie correspond à la symétrie de la maille (le centre est en $1/2, 1/2, 1/2$) pour les systèmes triclinique ($\bar{1}$), monoclinique ($\frac{2}{m}$), orthorhombique (mmm), quadratique ($\frac{4}{m}mm$) et cubique ($m\bar{3}m$). Ce n'est pas le cas du système hexagonal qui nécessite l'association de trois mailles ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$; \vec{b} , $(-\vec{a}-\vec{b}), \vec{c}$; $(-\vec{a}-\vec{b}), \vec{a}, \vec{c}$) pour décrire la symétrie $\frac{6}{m}mm$. Dans un système cristallin donné, les groupes qui contiennent $n' = n/2$ opérations, où n est le nombre d'opérations de l'holoédre, sont appelés meriedries ; ceux qui contiennent $n/4$ opérations sont des tetartoedries et $n/8$ opérations des octaedries. Aussi, par exemple, 432 ($n'=24$), 6mm ($n'=12$), $\bar{4}2m$ ($n'=8$), 222 ($n'=4$), 2 ($n'=2$) et 1 sont des meriedries respectivement des systèmes cubique, hexagonal, quadratique, monoclinique et triclinique. De même, 23 ($n'=12$) est une tetartoedrie du système cubique comme 4 ($n'=4$) pour le système quadratique. Enfin, 3 ($n'=3$) est une octaedrie du système hexagonal ($n=24$) et une tetartoedrie du système rhomboédrique ($n=12$).

Le chapitre suivant décrira les autres possibilités de réseau de translation pouvant accommoder l'une des 32 symétries ponctuelles cristallographiques.

Enfin, l'annexe 1 du chapitre 3 donne les projections stéréographiques de tous les groupes et les morphologies correspondantes ainsi que la multiplicité des faces cristallines en position générale $\{h,k,l\}$ ou spéciale. L'ensemble des faces équivalentes est appelé FORME ($\{h,k,l\}$, $\{0,0,1\}$, $\{hol\}$... par exemple).

CHAPITRE 4 : MAILLES MULTIPLES ET DENOMBREMENT DES MODES DE RESEAU DE BRAVAIS

I- NECESSITE DE LA NOTION DE RESEAU A MAILLE MULTIPLE POUR DECRIRE LA SYMETRIE D'UN CRISTAL : CAS DU RESEAU CUBIQUE FACES CENTREES

Soit un cristal cubique faces centrées de paramètres $a_c = b_c = c_c$ et $\alpha_c = \beta_c = \gamma_c = \pi/2$. La maille est multiple d'ordre 4 (figure 1) et possède la symétrie de l'holoédrie du système cubique $m\bar{3}m$; la question que l'on se pose est la suivante : quelle est alors la symétrie de la maille simple bâtie sur le réseau C.F.C. ?

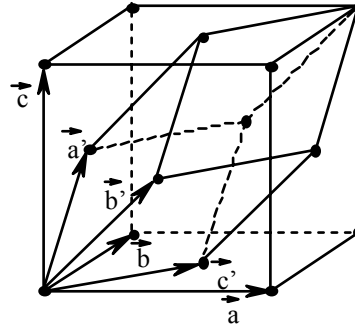


Figure 4.1 : Réseau C.F.C. et réseau à maille rhomboédrique associée

Les paramètres $\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R$ d'une maille simple s'obtiendront en traçant à partir de l'origine 0 les vecteurs les plus courts en direction des noeuds centrants les faces (1,0,0), (0,1,0) et (0,0,1). Soit :

$$\begin{aligned}\vec{a}_R &= \frac{(\vec{b}_c + \vec{c}_c)}{2} \\ \vec{b}_R &= \frac{(\vec{c}_c + \vec{a}_c)}{2} \\ \vec{c}_R &= \frac{(\vec{a}_c + \vec{b}_c)}{2}\end{aligned}\quad \underline{\underline{1}}$$

La matrice $\underline{\underline{A}}_{CR}$ de passage de la maille multiple à la maille simple est donc :

$$\underline{\underline{A}}_{CR} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Son déterminant Δ_{CR} est égal à $\frac{1}{4}$, correspondant au rapport des volumes (et multiplicités) des deux mailles. Calculons les nouveaux paramètres de la maille :

$$a_R^2 = \vec{a}_R \cdot \vec{a}_R = \left(\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2} \right) \cdot \left(\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2} \right) = \frac{b_c^2 + c_c^2}{4} = \frac{a_c^2}{2}$$

puisque $a_c = b_c = c_c$; on trouvera naturellement la même valeur pour b_R^2 et c_R^2 .

Donc, $a_R = b_R = c_R = a_c \frac{\sqrt{2}}{2}$

De plus,
$$\cos \alpha_R = \frac{\vec{b}_R \cdot \vec{c}_R}{|\vec{b}_R| |\vec{c}_R|} = \frac{1}{2}$$

Donc $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R = 60^\circ$

La maille simple correspondante est donc un rhomboèdre dont l'axe 3 possède la direction $[1,1,1]$ du cube. Cette nouvelle maille ne possède plus la symétrie $m\bar{3}m$ mais la symétrie rhomboédrique, c'est-à-dire $\bar{3}m$. D'où la nécessité de prendre la maille multiple pour conserver l'ensemble des éléments de symétrie.

On dira donc que le réseau cubique faces centrées est un Réseau de Bravais puisqu'une réduction de cette maille multiple en une maille plus simple ne rend plus compte simplement de la symétrie du cristal.

Exercice 4.1 : Calculer la matrice $\underset{\sim}{B}_{CR}$ de changement de coordonnées.

Solution :

$$\underset{\sim}{B}_{CR} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

Exercice 4.2 : Montrer que le réseau cubique à maille centrée (I) est aussi un réseau de Bravais en utilisant la matrice A suivante :

$$\underset{\sim}{A} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

Montrer que la maille simple est aussi un rhomboèdre d'angle $\alpha = 109.28$ comme l'indique la figure 4.2.

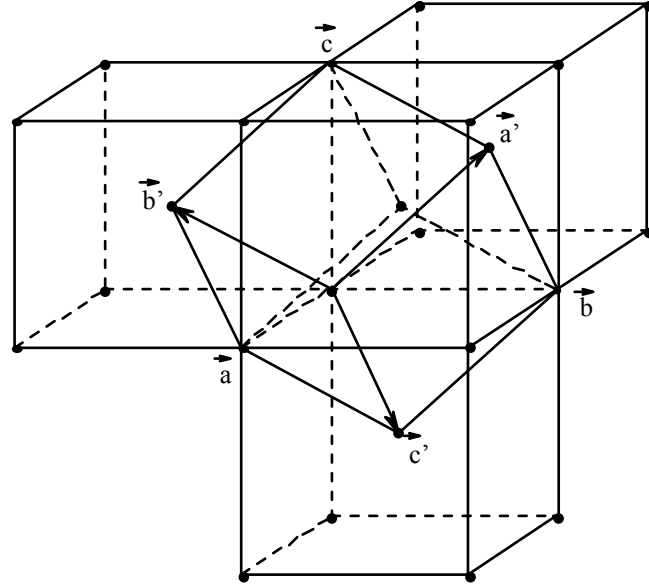


Figure 4.2 : Maille simple rhomboédrique d'un réseau cubique à maille centrée.

Calculer la matrice B correspondante.

Exercice 4.3 : Montrer que le réseau réciproque d'un réseau cubique faces centrées (F) est un réseau à maille centrée (I) de paramètres $2a^*$, $2b^*$, $2c^*$ et réciproquement.

Solution :

$$a_R^* = \frac{\vec{b}_R \wedge \vec{c}_R}{V_R} = \frac{\left(\frac{\vec{c}_c + \vec{a}_c}{2} \right) \wedge \left(\frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2} \right)}{V_R}$$

où V_R est le volume de la maille rhomboédrique égal au quart du volume de la maille cubique (V_c) du fait du rapport des multiplicités.

En développant, il vient :

$$\begin{aligned} a_R^* &= \frac{1}{V_c} [(\vec{c}_c \wedge \vec{a}_c) + (\vec{c}_c \wedge \vec{b}_c) + (\vec{a}_c \wedge \vec{b}_c)] \\ a_R^* &= +b_c^* - a_c^* + \vec{c}_c^* \\ &= \frac{1}{2} (-2a_c^* + 2b_c^* + 2c_c^*) \end{aligned}$$

a_R^* est donc un vecteur de base d'une maille rhomboédrique bâtie sur un réseau cubique centré I de paramètre $2\vec{a}_c^*$, $2\vec{b}_c^*$ et $2\vec{c}_c^*$.

Ainsi, tout vecteur \vec{H} du réseau réciproque d'un réseau cubique à faces centrées aura son extrémité sur un noeud d'un réseau cubique centré de paramètres $2a_c^*$.

Si le vecteur \vec{H} est repéré dans le repère réciproque du réseau cubique simple (\vec{a}^*) :

$$\vec{H} = h\vec{a}_c^* + k\vec{b}_c^* + l\vec{c}_c^*$$

On aura alors $h + k = 2u$, $k + l = 2u'$, $l + h = 2u''$.

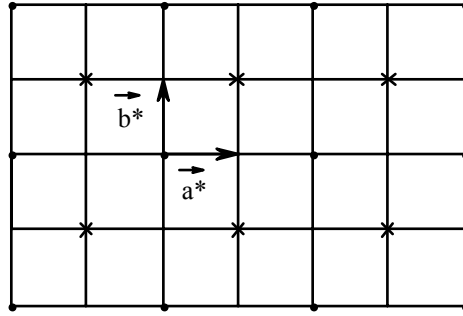


Figure 4.3

Réseau réciproque (h,k,l) d'un réseau direct cubique faces centrées de paramètre \vec{a}_c ; les
 • ont des composantes l paires, les x ont des composantes impaires, l'ensemble formant un réseau à maille centrée :

On montrerait de même que le réseau réciproque d'un cristal cubique à maille centrée (I) est un réseau cubique à faces centrées de paramètres $2a^*$, $2b^*$, $2c^*$ tel que tout noeud hkl du réseau réciproque s'indexe dans la maille réciproque cubique simple :

$$\vec{H} = h\vec{a}_c^* + k\vec{b}_c^* + l\vec{c}_c^*$$

avec $h + k + l = 2n$

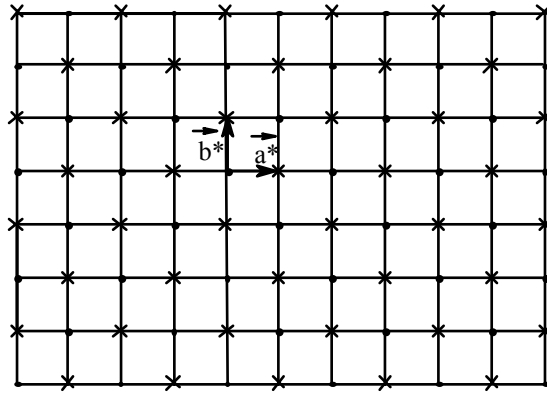


Figure 4.4 : Réseau réciproque d'un réseau cubique de paramètre à maille centrée I. Les • et x ont la même signification que la figure 4.3.

II- METHODE DE RECHERCHE DES MODES DE RESEAU

1. Définition

Dans la partie précédente, nous avons montré l'existence de 32 groupes de symétrie compatibles avec la périodicité du milieu cristallin (réseau de translation) puisque les groupes possédant des axes d'ordre 5 ou d'ordre supérieur à 6 ne sont pas répertoriés ; les bases associées à ces groupes ont été aussi choisies de manière à ce que les matrices représentatives

des opérateurs soient à coefficients entiers, de telle sorte que toute opération du groupe génère à partir d'un nœud du réseau un autre nœud du réseau.

Ce choix de bases nous a permis de trouver 6 systèmes cristallins, dont la maille élémentaire possède la symétrie maximale, respectivement $1, \frac{2}{m}, mmm, \frac{4}{m}mm, \frac{6}{m}mm$ et $m\bar{3}m$ pour les réseaux de translation triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique, hexagonal et cubique.

Chacune de ces mailles est définie par un parallélépipède possédant un nœud à chaque sommet, c'est-à-dire de multiplicité 1. On est donc amené à se poser les deux questions suivantes :

- Existe-t-il d'autres réseaux de translation compatibles avec un ou plusieurs des 32 groupes d'orientation ?
- Existe-t-il des mailles multiples de symétrie donnée qui sont non réductibles sans perdre les propriétés de symétrie du réseau ? En d'autres termes, est-il possible de réduire une maille multiple en une maille de multiplicité plus faible en respectant les propriétés de symétrie du milieu cristallin ? Si oui, on travaillera dans la maille réduite, sinon la maille multiple génèrera un réseau de Bravais.

Nous allons donc rechercher toutes les mailles (simples ou multiples) de volume minimum mais permettant de construire un réseau périodique possédant une symétrie donnée. Tous les réseaux générés feront partie d'un ensemble que l'on appelle mode de réseau de Bravais.

2. Méthode de recherche des modes de réseau de Bravais

Nous partirons des mailles définies dans le chapitre précédent que nous supposons au préalable multiples et nous chercherons un moyen de les réduire en maille simple de même symétrie. Si cela est impossible, nous aurons alors trouvé un nouveau réseau de Bravais.

Si la maille est multiple, alors il existe un nœud à la translation $\vec{t} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ avec $0 \leq x, y, z < 1$. \vec{t} ne peut donc pas se déduire d'un nœud placé au sommet de la maille par une opération de symétrie du réseau puisque les matrices représentatrices sont à coefficients entiers. Par contre, tous les nœuds générés à partir de \vec{t} par les matrices R représentant les isométries du groupe doivent respecter les propriétés de symétrie du réseau.

Ainsi, si α est une isométrie du groupe de symétrie ponctuel du réseau, la périodicité du réseau impose les deux conditions suivantes :

- $\vec{t} - \alpha\vec{t}$ doit être un vecteur du réseau, c'est-à-dire :

$$\vec{t} - \alpha\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad u, v, w \text{ entiers} \quad \underline{\underline{2}}$$

donc le vecteur $\vec{t} - n(\vec{t})$, où n représente une rotation d'ordre n , appartient au plan perpendiculaire à l'axe d'ordre n et doit être un vecteur du réseau.

• Il reste donc à trouver la condition suivant l'axe de rotation d'ordre n que nous supposons pour simplifier suivant \vec{c} :

comme $\vec{t}_n = \vec{t} + n(\vec{t}) + n^2(\vec{t}) + n^{(n-1)}(\vec{t})$ appartient à l'axe n
 puisque $n(\vec{t}_n) = \vec{t}_n$

Il faut donc que \vec{t}_n soit compatible avec le réseau, c'est-à-dire :

$$\vec{t}_n = k\vec{c}, k \text{ entier} \quad \underline{\underline{3}}$$

III- CAS DU SYSTEME MONOCLINIQUE $\left(\frac{2}{m}\right)$

La base choisie est la suivante : \vec{b} est le plus petit vecteur du réseau suivant l'axe 2, \vec{a} et \vec{c} sont les plus petits vecteurs du réseau plan perpendiculaire à \vec{b} puisque le choix de \vec{a} et \vec{c} dans le plan n'est pas imposé par la symétrie.

Soit $\vec{t} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$, $0 \leq x, y, z < 1$

Comme $R_2 = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$, les composantes de $\vec{t}' = \vec{t} + 2(\vec{t})$ sont :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2y \\ 0 \end{bmatrix}$$

Ce vecteur doit être un vecteur du réseau, il en résulte que $2y = \text{entier} \implies y = 0$ ou $\frac{1}{2}$.

Formons alors $\vec{t}'' - 2(\vec{t})$ dont les composantes sont :

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2x \\ 0 \\ 2z \end{bmatrix}$$

$$\implies x \text{ et } z \text{ peuvent prendre les valeurs } 0 \text{ ou } \frac{1}{2}.$$

Donc les seules valeurs possibles de x , y et z sont 0 ou $\frac{1}{2}$.

Recherchons quels sont les réseaux associés à ces translations :

1ère possibilité : $\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{a}$ (ou $\frac{1}{2}\vec{b}$ ou $\frac{1}{2}\vec{c}$).

La maille obtenue est contraire à l'hypothèse de départ puisque nous avons choisi \vec{a} (\vec{b} \vec{c}) comme les plus petits vecteurs.

2ème possibilité : $\vec{t} = \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$.

La maille trouvée posséderait toujours la symétrie monoclinique mais \vec{t} aurait un module inférieur à au moins un des vecteurs \vec{a} et \vec{c} , ce qui est contraire à notre hypothèse de départ.

3ème possibilité : $\vec{t} = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$ ou $\frac{\vec{c} + \vec{b}}{2}$ (figure 4.5)

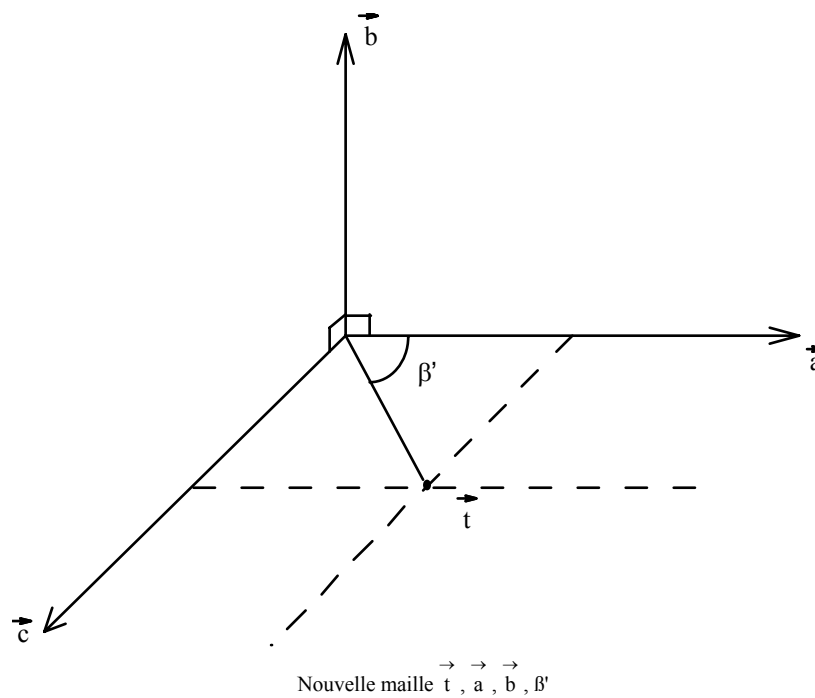


Figure 4.5 : Nouvelle maille monoclinique.

On aurait alors un réseau à face C (ou A) centrée (figure 4.6) de multiplicité 2.

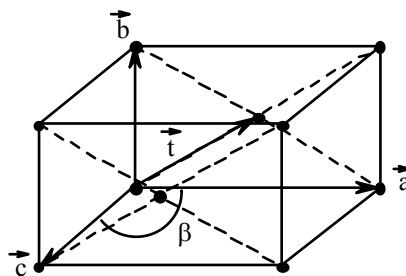


Figure 4.6 : Réseau monoclinique à face C centrée.

En effet, la maille simple obtenue bâtie sur $\vec{a}, \vec{b}, \vec{t}$ a perdu la symétrie monoclinique ($\alpha' = \angle(\vec{b}, \vec{t}) \neq \pi/2$) ; il n'est donc pas possible de réduire la maille C(A) centrée en une maille simple si l'on veut conserver tous les éléments de symétrie pour décrire notre cristal.

4ème possibilité : Prenons un réseau avec les deux faces A et C centrées :

$$\vec{t}_1 = \frac{\vec{b} + \vec{c}}{2} \quad , \quad \vec{t}_2 = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$$

alors, il existe nécessairement une nouvelle translation de réseau \vec{t}_3 :

$$\vec{t}_3 = \vec{t}_1 + \vec{t}_2 = \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$$

Donc, si les faces A et C sont centrées, la troisième (B) l'est nécessairement. Comme \vec{a} et \vec{c} ont été choisis comme les plus petits vecteurs du plan (010), il ne peut exister un noeud en $\left(\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}\right) \Rightarrow$ impossibilité ;

$$5\text{ème possibilité : } \vec{t} = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}$$

La maille multiple serait donc une maille à volume centré (mode de réseau I) ; cette maille est équivalente à une maille à face centrée A pour le changement de repère suivant :

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \vec{a} \\ \vec{b}' &= \vec{b} \\ \vec{c}' &= \vec{a} + \vec{c} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underset{H}{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} , \quad \Delta = +1 \text{ (même volume)}$$

$$\Rightarrow \underset{H}{B} = \underset{H}{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les composantes de \vec{t} sont donc :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

La translation \vec{t} est donc celle d'un mode de réseau A ; seul le choix de \vec{c} imposera le mode I ou A.

Ceci est évident géométriquement (figure 4.7).

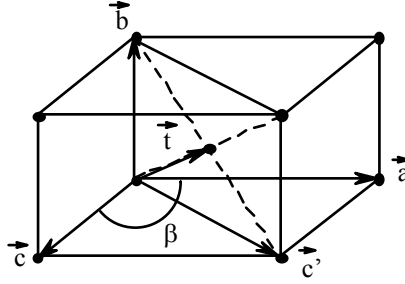


Figure 4.7 : Equivalence des modes I et A.

Conclusion : Les réseaux de Bravais existant dans le système monoclinique sont de deux types :

- Primitif P de multiplicité $m = 1$
- Centré I ou face centrée A, C de multiplicité $m = 2$

Remarque : La considération du miroir m appartenant à $\frac{2}{m}$ n'apporte pas de conditions restrictives supplémentaires (x, y, z prennent aussi les valeurs 0 et $\frac{1}{2}$).

IV- SYSTEME ORTHORHOMBIQUE (MMM)

La maille est choisie comme dans le chapitre précédent, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont les plus petits vecteurs contenus respectivement par les 3 axes binaires.

Pour chaque axe binaire, les conditions de translation seront donc :

$$x, y, z = 0 \text{ ou } \frac{1}{2}$$

Toute translation du type $\vec{t} = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$ définit un réseau à face centrée de symétrie orthorhombique dont la maille simple bâtie sur \vec{t} possède la symétrie monoclinique comme l'indique la figure 4.8.

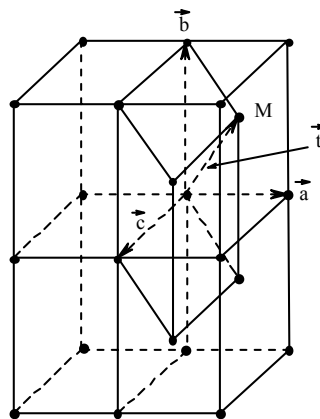


Figure 4.8 : Maille simple $(\vec{t}, \vec{b}, \vec{c})$, de symétrie monoclinique correspondant à une maille orthorhombique à face C centrée

Conclusion : Tout changement de base de type $\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$ est donc interdit puisque la maille générée perdrait sa symétrie orthorhombique.

Donc, les réseaux orthorhombiques sont les suivants :

P, A, B, C, F et I
de multiplicités respectives $m = 1, 2, 2, 2, 4$ et 2 .

V- SYSTEME QUADRATIQUE

La base de départ est choisie orthogonale tel que \vec{c} soit le plus petit vecteur du réseau appartenant à l'axe d'ordre 4 et que $a = b$ soit le plus petit vecteur du plan (001).

La condition de symétrie supplémentaire est l'axe d'ordre 4 dont les matrices représentatives sont :

$$\begin{matrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ 4^1 & 2 & 4^3 \end{matrix}$$

Calculons le vecteur $\vec{t}' = \vec{t} + 4^1(\vec{t}) + 2(\vec{t}) + 4^3(\vec{t})$ dont les composantes sont :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} y' \\ x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 4z \end{bmatrix}$$

On retrouve le fait que \vec{t} appartient toujours à 4, les translations possibles sont donc $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$.

Cependant, comme l'axe 4 contient 2, ces translations suivant z doivent aussi être compatibles avec 2, les seules valeurs de z possibles seront donc 0 et $\frac{1}{2}$.

Considérons maintenant $\vec{t}'' = \vec{t} - 4^1(\vec{t})$

$$\begin{aligned} \text{de composantes } \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x-y \\ y+x \\ 0 \end{bmatrix} \\ \Rightarrow \left. \begin{matrix} x-y &= 2n \\ y+x &= 2n' \end{matrix} \right\} &\Rightarrow \begin{matrix} x, y = \frac{1}{2} \text{ et } \frac{1}{2} \\ \text{ou} \\ x \text{ et } y = 0 \text{ et } 0 \end{matrix} \end{aligned}$$

Les autres combinaisons $\vec{t} - 2(\vec{t})$ et $\vec{t} - 4_3(\vec{t})$ n'apportent pas de conditions plus restrictives. Donc, on pourrait avoir les modes de réseaux suivants :

$$\begin{aligned}
 &P(x=0=y=z) \\
 &I\left(x=\frac{1}{2} \ y=\frac{1}{2} \ z=\frac{1}{2}\right) \\
 &F\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)
 \end{aligned}$$

Le mode C n'étant pas pris en compte puisque \vec{a} et \vec{b} sont les plus petits vecteurs du réseau.

Remarque : Le mode F est équivalent au mode I si on avait choisi des vecteurs \vec{a}' et \vec{b}' tels que :

$$\begin{aligned}
 \vec{a}' &= \vec{a} + \vec{b} \\
 \vec{b}' &= \vec{b} - \vec{a}
 \end{aligned}$$

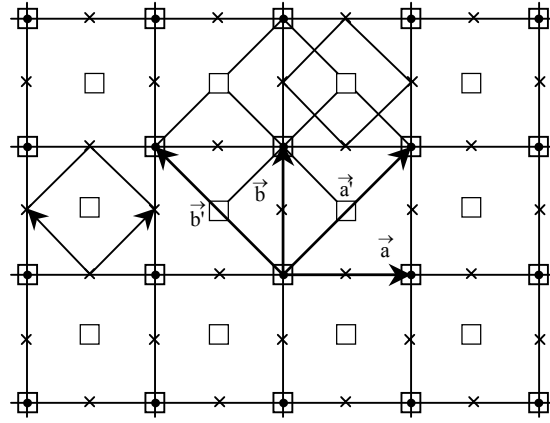


Figure 4.9 : Equivalence des modes I et F dans le système quadratique.

Conclusion : Les réseaux du système quadratique sont donc : P, I(F) de multiplicités respectives $m = 1, 2$ (4).

IV- RESEAUX COMPATIBLES AVEC UNE SYMETRIE D'ORDRE 3

1. Translations \vec{t} possibles

Par référence au chapitre III, prenons comme base de départ une base hexagonale, \vec{c} étant contenu dans l'axe d'ordre 3, et \vec{a} et \vec{b} étant les plus petits vecteurs du réseau plan (0,0,1) faisant entre eux un angle de $\gamma = 120^\circ$.

L'axe 3 contient les opérations 3^0+1 , 3^1 , 3^2 de matrices représentatives.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{3^0} \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{3^1} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{3^2}$$

D'après la relation 2, le vecteur :

$$\vec{t}' = \vec{t} - 3^1(\vec{t})$$

doit être un vecteur du réseau ; les composantes de \vec{t}' sont :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} -y \\ x-y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x+y \\ 2y-x \\ 0 \end{bmatrix}$$

donc :

$$\left. \begin{array}{l} x + y = \text{entier} \\ 2y - x = \text{entier} \end{array} \right\}$$

La solution est soit : $x = \frac{2}{3}$ et $y = \frac{1}{3}$

soit : $x = \frac{1}{3}$ et $y = \frac{2}{3}$

ou encore : $x = y = 0$

Utilisons maintenant la relation 3. Le vecteur $\vec{t}'' = \vec{t} + 3^1(\vec{t}) + 3^2(\vec{t})$ doit être un vecteur du réseau ; les composantes de \vec{t}'' sont :

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -y \\ x-y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -x+y \\ -x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 3z \end{bmatrix}$$

Donc, $3z = \text{entier} \implies z = \frac{1}{3}$ ou $z = 0$.

En conclusion, les translations \vec{t} possibles sont donc :

$$\vec{t}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} \vec{a} \\ \frac{2}{3} \vec{b} \\ \frac{1}{3} \vec{c} \end{bmatrix} \quad \vec{t}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} \vec{a} \\ \frac{2}{3} \vec{b} \\ \frac{2}{3} \vec{c} \end{bmatrix} \quad \vec{t}_3 = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} \vec{a} \\ \frac{1}{3} \vec{b} \\ \frac{1}{3} \vec{c} \end{bmatrix} \quad \vec{t}_4 = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} \vec{a} \\ \frac{1}{3} \vec{b} \\ \frac{2}{3} \vec{c} \end{bmatrix} \quad \text{ou enfin } \vec{t}_5 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Remarque : L'équation $\vec{t} - 3^2(\vec{t})$ n'apporte pas de restrictions supplémentaires.

2. Réseau hexagonal (H)

Il correspond à $\vec{t}_5 = \vec{0}$.

Le réseau compatible avec la symétrie d'ordre 3 est donc le réseau hexagonal simple ($m = 1$) (solution triviale) représenté sur la figure 4.10.

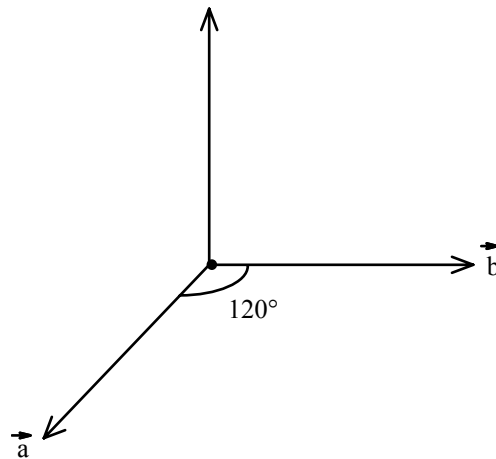


Figure 4.10 : Réseau H

3. Réseau rhomboédrique

Considérons maintenant les quatre solutions possibles \vec{t}_1 , \vec{t}_2 , \vec{t}_3 et \vec{t}_4 .

Remarquons tout d'abord que :

$$\begin{aligned}\vec{t}_1 + \vec{t}_4 &= \frac{\vec{a}}{3} + \frac{2}{3}\vec{b} + \frac{\vec{c}}{3} + \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{\vec{b}}{3} + \frac{2}{3}\vec{c} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c} \\ \vec{t}_2 + \vec{t}_3 &= \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}\end{aligned}$$

\vec{t}_1 et \vec{t}_4 d'une part et \vec{t}_2 et \vec{t}_3 d'autre part correspondent donc à un vecteur nul modulant la translation $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ du réseau donc :

$$\begin{aligned}\vec{t}_1 + \vec{t}_4 + \vec{0} \\ \vec{t}_2 + \vec{t}_3 + \vec{0}\end{aligned}$$

Donc, si \vec{t}_1 existe dans le réseau, alors \vec{t}_4 existe puisque le réseau est centrosymétrique ; de même pour \vec{t}_2 et \vec{t}_3 . Il ne reste donc à considérer que les deux réseaux générés par \vec{t}_1 et par \vec{t}_2 .

a. Cas de \vec{t}_1

A partir du vecteur \vec{t}_1 de composantes $1/3, 2/3, 1/3$, l'axe d'ordre 3 va générer 2 autres vecteurs égaux $3^1(\vec{t}_1)$ et $3^2(\vec{t}_1)$. Ces trois vecteurs forment donc une maille élémentaire $\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R$ tels que $a_R = b_R = c_R$ et $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R$. La maille obtenue est appelée rhomboédrique et le réseau associé est le réseau rhomboédrique (réseau R). Les composantes de \vec{b}_R et \vec{c}_R sont donc :

$$\vec{b}_R = 3^1(\vec{t}_1) : \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{2}{3} \\ -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

$$\vec{c}_R = 3^2(\vec{t}_1) : \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

Les nouveaux vecteurs de base seront donc :

$$\vec{a}_R = \vec{t}_1 = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} + \frac{1}{3}\vec{c}$$

$$\vec{b}_R = 3^1(\vec{t}_1) = -\frac{2}{3}\vec{a} - \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{3}\vec{c}$$

$$\vec{c}_R = 3^2(\vec{t}_1) = \frac{1}{3}\vec{a} - \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{3}\vec{c}$$

La maille élémentaire est donc un rhomboèdre dont les sommets sont définis dans la base hexagonale^(H) par : $(0,0,0)$; $\vec{a}_R \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$; $\vec{b}_R \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$; $\vec{c}_R \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$; $\vec{a}_R + \vec{b}_R \left(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$; $\vec{b}_R + \vec{c}_R \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$; $\vec{c}_R + \vec{a}_R \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$ et $\vec{a}_R + \vec{b}_R + \vec{c}_R (1, 1, 1)$.

On a donc $\vec{c}_H = \vec{a}_R + \vec{b}_R + \vec{c}_R$.

La matrice A de passage $H \rightarrow R$ sera donc :

$$A_{HR} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

de déterminant $\Delta = \frac{1}{3}$.

La maille hexagonale dans ce cas est donc multiple d'ordre 3 de la maille simple rhomboédrique appelée R.

La figure 4.11 montre les relations entre les mailles hexagonales rhomboédriques.

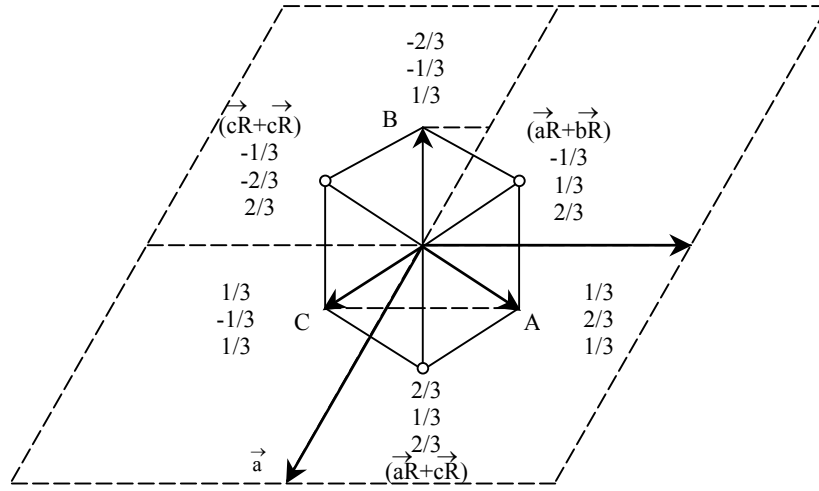


Figure 4.11 : Maille simple rhomboédrique et maille hexagonale multiple d'ordre 3 associée.

Exercice : Calculer la matrice A_{RH} de passage du système rhomboédrique vers le système hexagonal $A_{RH} = A_{HR}^{-1}$.

Donner les matrices correspondantes dans l'espace réciproque.

b. Cas de \vec{t}_2

Le lecteur vérifiera que l'on obtient une autre maille rhomboédrique de même volume et multiplicité que celle bâtie sur \vec{t}_1 et obtenue par inversion par rapport au point de composantes $(0,0,1/2)$ dans le système hexagonal. On l'appelle maille rhomboédrique inverse.

Conclusion : Il existe donc deux types de réseaux possédant un axe d'ordre 3 :

- Le réseau H, hexagonal simple dont la symétrie est $\frac{6}{m}$ dont les groupes ponctuels associés sont : groupes 3, $\bar{3}$, 32, 3m et $\bar{3}m$. Ce réseau simple ne comporte donc que des nœuds sur les translations entières hexagonales.
- Deux réseaux rhomboédriques R ($a_R = b_R = c_R$; $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R$). Dans ce cas, le réseau R peut s'exprimer dans la maille triple hexagonale pour laquelle on trouvera des nœuds aux vecteurs \vec{t}_1 , $3^1(\vec{t}_1)$, $3^2(\vec{t}_2)$ et à leur combinaison linéaire ou aux vecteurs \vec{t}_2 , $3^1(\vec{t}_2)$, $3^2(\vec{t}_1)$ et à leur combinaison linéaire.

VII- SYSTEME CUBIQUE ET SYSTEME HEXAGONAL

a. Système cubique

En combinant les contraintes provenant des axes 3 suivant $[111]$ et des axes 2(4) suivant \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , on pourrait montrer que les seuls modes de réseau sont P, I et F (figure 4.12).

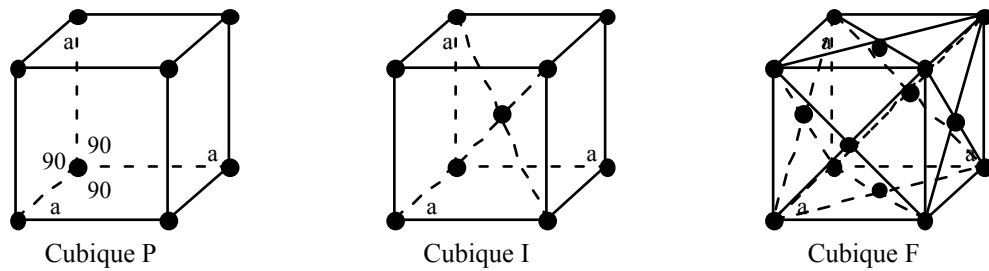


Figure 4.12 : Système cubique mode de réseau P, I, F.

b. Système hexagonal

En ce qui concerne le système hexagonal, les groupes possédant un axe d'ordre 6 ne peuvent se décrire que dans le réseau hexagonal simple (P).

VIII- CONCLUSION

Il existe donc 14 réseaux de Bravais définis sur sept systèmes cristallins :

| | |
|------------------------|---|
| système triclinique | primitif (P) |
| système monoclinique | primitif (P) et face centrée (A ou C) |
| système orthorhombique | primitif (P) et face centrée (A, B ou C) volume centré (I) et faces centrées (F) |
| système quadratique | primitif (P) et volume centré (I) |
| système hexagonal | primitif (P encore appelé H) |
| système rhomboédrique | primitif (R) |
| système cubique | primitif et volume centré (I) ou faces centrées (F) |

BIBLIOGRAPHIE*Calcul dans les réseaux*

- Sands D.E.
Vectors and Tensors in Crystallography - Adison Wesley Pub. Company

Groupes ponctuels

- Hladik J.
La théorie des groupes en physique et chimie quantique – Masson, 1995
- Boisen M.B., Gibbs G.V.
A derivation of the 32 crystallographic point groups using elementary theory – Amer. Mineral., **61**, 145-165
- Schwarzenbach B.
Crystallography – 1996, J. Wiley and Sons Ltd., England

