

Chapitre 5 : Calculs cristallographiques

5.1 Introduction

L'exploitation des données de la diffraction, aboutit à la détermination des paramètres de la maille et des coordonnées x y z des atomes du motif asymétrique. A partir de ces informations, on est amené à :

- déterminer les distances entre plans réticulaires,
- représenter l'arrangement des atomes,
- obtenir des données quantitatives sur les distances entre atomes, les angles entre liaisons, etc ... ,
- faire des transformations d'axes.

En bref, il s'agit d'avoir une connaissance aussi fine que possible de l'organisation atomique du matériau pour comprendre ou modifier ses propriétés macroscopiques. On utilisera le formalisme du tenseur métrique, indispensable pour effectuer des calculs géométriques dans n'importe quelle base de réseau.

5.2 Calculs géométriques dans l'espace direct

Le tenseur métrique G associé à chacun des 7 systèmes cristallins a été introduit, Chap. 3. On retiendra que c'est un tableau symétrique : $g_{ij} = g_{ji}$.

5.2.1 Transformation du tenseur métrique

La norme $\|\vec{r}\|$ de tout vecteur \vec{r} reste invariante au cours du changement de base, défini par la matrice P (3,3) :

$$(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}') = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) (P)$$

$$\|\vec{r}\|^2 = (\vec{r} | \vec{r}) = (u, v, w) (G) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = (u', v', w') (G') \begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = (u, v, w) (P^{-1})^t (G') (P^{-1}) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

$$\text{soit } (G) = (P^{-1})^t (G') (P^{-1})$$

$$\text{Le tenseur métrique transformé s'écrit : } (G') = (P)^t (G) (P)$$

5.2.2 Volume de la maille

Le déterminant du tenseur métrique est égal au carré du volume de la maille construite sur les vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ auxquels il est associé. Ceci est immédiat pour une base orthogonale :

$$(G_0) = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \quad \det(G_0) = a^2 b^2 c^2 = V^2$$

On peut transformer n'importe quelle des 7 bases cristallographiques en une base non cristallographiques, mais **orthogonale et de même volume**. Soit (P) la matrice de changement de base : $|\det(P)| = 1$

Si G est le tenseur métrique associé à une base cristallographique, on a vu que $(G) = (P^t)(G_0)(P)$:

$$\text{alors : } \det(G) = \det(P^t) \det(G_0) \det(P),$$

$$\text{mais comme : } \det(P^t) = \det(P) = -1 \text{ ou } +1, \quad \det(G) = \det(G_0) = V^2$$

Le carré du volume de la maille est égal au déterminant du tenseur métrique associé : $V^2 = \det(G)$

5.2.3. Distances entre deux atomes

Les deux atomes ont pour coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 . Soit \vec{r} le vecteur de coordonnées :

$$x = x_1 - x_2 \quad y = y_1 - y_2 \quad z = z_1 - z_2$$

La distance inter atomique d est égale à la norme de \vec{r} :

$$d^2 = (\vec{r} | \vec{r}) = (x, y, z) (G) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$d^2 = x^2 a^2 + y^2 b^2 + z^2 c^2 + 2yz bc \cos \alpha + 2xz ac \cos \beta + 2xy ab \cos \gamma$$

qui se réduit à : $d^2 = x^2 a^2 + y^2 b^2 + z^2 c^2$ dans une maille orthogonale.

5.2.4 Angles entre deux vecteurs

On considère les deux vecteurs-position \vec{r}_1 et \vec{r}_2 des nœuds (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) . L'angle ϕ qu'il font entre eux est donné par :

$$\cos \phi = \frac{(\vec{r}_1 | \vec{r}_2)}{\|\vec{r}_1\| \|\vec{r}_2\|} \quad \text{avec : } (\vec{r}_i | \vec{r}_j) = (x_i, y_i, z_i) (G) \begin{pmatrix} x_j \\ y_j \\ z_j \end{pmatrix} \quad i, j = 1 \text{ ou } 2$$

5.3 Calculs géométriques dans l'espace réciproque

A tout réseau R, on peut associer un réseau R*, appelé réseau **dual**. Soient \vec{x} et \vec{y} des vecteurs - position, \vec{y} se trouve dans R* si et seulement si, pour tout \vec{x} de R, le produit scalaire est égal à un entier relatif :

$$(\vec{y}|\vec{x}) = m \quad m \in \mathbb{Z}$$

Pour indiquer que \vec{y} se trouve dans R*, on met une étoile en "exposant", soit : \vec{y}^*

Si $\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_n, \dots$ sont des vecteurs de base de R, les vecteurs $\vec{e}_1^*, \dots, \vec{e}_n^*, \dots$ définis par $(\vec{e}_i^* | \vec{e}_j) = \mathbf{d}_{ij}$ sont les vecteurs de base de R*. La dualité se traduit par les propriétés suivantes :

- o l'espace dual du dual de l'espace R est l'espace R lui-même
- o les nœuds se trouvent dans des rangées normales aux plans de R, et la période est l'inverse de la distance entre les plans correspondants.

Cette introduction permet de voir que le réseau des nœuds h k l est défini comme le **dual** (ou réciproque) du réseau des nœuds u v w.

Grâce à la dualité, si on connaît un réseau on connaît l'autre : la connaissance d'un réseau suffit. Si dans un espace une grandeur varie, la grandeur associée dans l'espace dual varie en sens inverse. Les relations de dualité (réciprocité) utiles pour les calculs cristallographiques sont résumées dans les Tableaux 5.1 et 5.2.

5.3.1 Changement de base

La matrice de changement de base (P) du réseau direct porte sur les vecteurs de base écrits sous forme de matrices lignes, tandis que la matrice de changement de base Q* du réseau réciproque porte sur les vecteurs de base écrits sous forme de matrices colonnes :

$$(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}') = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) (P) \quad \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} = (Q^*) \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$$

Si la base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ est la base réciproque de $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$, alors, d'après la relation de réciprocité $(\vec{a}_i^* | \vec{a}_j) = \mathbf{d}_{ij}$:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}' & \vec{b}' & \vec{c}' \end{pmatrix} = (I) = (Q^*) \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} (P) = (Q^*)(I)(P)$$

Soit : $(Q^*)(P) = (P)(Q^*) = (I)$

Lorsqu'un changement de base de matrice (P) est effectué dans l'espace direct, le changement associé dans l'espace réciproque est de matrice $(Q^*) = (P)^{-1}$. Et inversement, s'il est de matrice (Q^*) dans l'espace réciproque, il est de matrice $(P) = (Q^*)^{-1}$ dans l'espace direct.

Les composantes $h k l$ de \vec{r}^* relativement à la base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ se transforment en $h' k' l'$, composantes de \vec{r}^* relativement à la base $(\vec{a}'^*, \vec{b}'^*, \vec{c}'^*)$.

$$\vec{r}^* = (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (\vec{a}'^*, \vec{b}'^*, \vec{c}'^*) \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) (Q^*)^t \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) (P^{-1}) \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix}$$

Ce qui donne après transposition :

$$(h' k' l') = (h k l)(P) \iff (\vec{a}'^*, \vec{b}'^*, \vec{c}'^*) = (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)(P)$$

Les composantes $h k l$ des vecteurs **réciproques** se transforment comme les vecteurs de base du réseau **direct**.

On a vu, Chap. 3.2.2., que les composantes $u v w$ de \vec{r} relativement à la base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ se transformaient en $u' v' w'$ par la transformation

$(u' v' w') = (u v w)(P^{-1})^t$. En transposant les matrices, on obtient :

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = (Q^*) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \iff \begin{pmatrix} \vec{a}'^* \\ \vec{b}'^* \\ \vec{c}'^* \end{pmatrix} = (Q^*) \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix}$$

Les composantes u, v, w des vecteurs **directs** se transforment comme les vecteurs de base du réseau **réciproque**.

5.3.2. Tenseur métrique réciproque

On définit, comme pour le réseau direct, un tenseur métrique (réciproque) G^* associé à la base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$:

$$(G^*) = \begin{pmatrix} (\vec{a}^* | \vec{a}^*) & (\vec{a}^* | \vec{b}^*) & (\vec{a}^* | \vec{c}^*) \\ (\vec{b}^* | \vec{a}^*) & (\vec{b}^* | \vec{b}^*) & (\vec{b}^* | \vec{c}^*) \\ (\vec{c}^* | \vec{a}^*) & (\vec{c}^* | \vec{b}^*) & (\vec{c}^* | \vec{c}^*) \end{pmatrix}$$

Au cours d'un changement de base dans l'espace réciproque de matrice (Q^*) , (G^*) est transformé en (G'^*) . Dans l'espace direct, le changement de base associé est donné par la matrice : (P) qui est égale à $(Q^*)^{-1}$

Le carré scalaire $(\vec{r}^* | \vec{r}^*)$ est invariant dans cette transformation :

$$(\vec{r}^* | \vec{r}^*) = (h \ k \ l) (G^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (h' \ k' \ l') (G^*) \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = (h \ k \ l) (P) (G^*) (P)^t \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

$$\text{Soit : } (G^*) = (P) (G^*) (P)^t$$

La transformation du tenseur métrique réciproque à la suite d'un changement de base dans l'espace direct de matrice (P) est donnée par :

$$(G^*) = (P^{-1}) (G^*) (P^{-1})^t = (Q^*) (G^*) (Q^*)^t$$

Nous allons vérifier que le tenseur métrique réciproque est égal à l'inverse du tenseur métrique direct. Cette proposition est évidente en axes orthogonaux.

En effet :

$$(G_0) = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \quad (G_0^*) = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix} = (G_0^{-1})$$

Soient (G) et (G*) les tenseurs métriques correspondant à une description non-orthogonale de ce réseau obtenue par une transformation de matrice (P) :

$$(G^*) = (P^{-1}) (G_0^*) (P^{-1})^t \quad \text{or} \quad (G_0^*) = (G_0^{-1})$$

$$(G^*) = (P^{-1}) (G_0^{-1}) (P^{-1})^t = [(P^t) (G_0) (P)]^{-1}$$

Dans l'espace direct (G₀) est transformé en G par :

$$(G) = (P)^t (G_0) (P) \quad \text{d'où} \quad (G^*) = (G)^{-1}$$

Pour n'importe quelle base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ des sept systèmes cristallins, le tenseur métrique réciproque est l'inverse du tenseur métrique direct. Et réciproquement.

$$(G^*) = (G)^{-1} \iff (G) = (G^*)^{-1}$$

5.3.3 Volume de la maille réciproque

Le volume V d'une maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est égal à la racine carrée du déterminant de son tenseur métrique associé :

$$V^2 = \det (G) \quad \text{et de même pour la maille réciproque : } V^{*2} = \det (G^*)$$

$$\text{Or, } (G^*) = (G)^{-1} \quad \text{soit : } V^{*2} = \det (G^*) = \det (G^{-1}) = 1 / \det (G) = 1 / V^2$$

$$V^{*2} = 1/V^2 \iff V^2 = 1/V^{*2}$$

Le volume de la maille réciproque est l'inverse de la maille directe. Et réciproquement

5.3.4 Distance entre deux nœuds réciproques : distance interréticulaire D_{hkl}

La distance D_{hkl} entre les plans (h k l) est l'inverse de la période suivant la rangée [h k l]*. C'est la longueur du segment joignant l'origine et le nœud h k l, elle est obtenue en calculant le carré du module du vecteur \vec{r}_{hkl}^* :

$$\|\vec{r}_{hkl}^*\|^2 = (\vec{r}_{hkl}^* | \vec{r}_{hkl}^*) = 1/D_{hkl}^2 = (h \ k \ l) (G^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

Une fois le tenseur métrique réciproque établi, le calcul est simple, cf Tableau 5.3 .

Exemple :

système orthorhombique $\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

système hexagonal : $\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$

Les distances inter-réticulaires des autres systèmes sont données, Tab. 5.3.

5.3.5 Angles entre deux vecteurs réciproques : angles entre plans réticulaires

Les rangées [h k l]* sont les normales aux plans réticulaires (h k l) : l'angle entre les plans (h k l)₁ et (h k l)₂ est l'angle φ entre leur normale.

$$\cos \phi = \frac{(\vec{r}_1^* | \vec{r}_2^*)}{\|\vec{r}_1^*\| \|\vec{r}_2^*\|} \quad \text{où} \quad (\vec{r}_i^* | \vec{r}_j^*) = (h_i \ k_i \ l_i) (G^*) \begin{pmatrix} h_j \\ k_j \\ l_j \end{pmatrix} \quad \text{avec } i, j = 1 \text{ ou } 2$$

Exemple : Dans le système cubique, valeur des angles entre les plans :

$$(1 \ 1 \ 1) \text{ et } (1 \ 0 \ 0) : 54,73^\circ$$

$$(1 \ 1 \ 1) \text{ et } (1 \ 1 \ 0) : 35,26^\circ$$

5.4 Familles de plans directs (h k l) / de plans réciproques (u v w)*

On a vu, Chap.4, que les nœuds (u, v, w) de l'espace direct peuvent être regroupés en plans (h, k, l) parallèles et équidistants de D_{hkl} . Leur normale commune est la rangée réciproque $[h \ k \ l]^*$ de période égale à la norme $\|\vec{r}_{hkl}^*\| = 1/D_{hkl}$

Réciproquement, Tab. 5.2, les nœuds (h k l) de l'espace **réciroque** peuvent être regroupés en plans (u, v, w)* parallèles et équidistants de D^*_{uvw} . Leur normale commune est la **rangée directe** [u, v, w] de période égale à $\|\vec{r}_{uvw}\| = 1/D^*_{uvw}$

5.4.1 Indices (h k l) d'une famille de plans directs (h k l)

Considérons les nœuds (U_1, V_1, W_1) (U_2, V_2, W_2) (U_3, V_3, W_3) : on se propose de déterminer les indices de la famille (h k l), à laquelle ils appartiennent .

Les nœuds (1,2) et (1,3), par exemple, définissent deux rangées :

- o $[u_1, v_1, w_1]$
avec $u_1 = (U_2 - U_1)/m$; $v_1 = (V_2 - V_1)/m$; $w_1 = (W_2 - W_1)/m$ $m \in \mathbb{Z}_+^*$
- o $[u_2, v_2, w_2]$
avec $u_2 = (U_3 - U_1)/m$; $v_2 = (V_3 - V_1)/m$; $w_2 = (W_3 - W_1)/m$ $m \in \mathbb{Z}_+^*$

m =1 si les indices sont premiers entre eux, Chap.4.2.

Soit \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les vecteurs-position des nœuds (u_1, v_1, w_1) et (u_2, v_2, w_2) situés dans le plan "zéro" de la famille (h k l) : le vecteur \vec{r}^*_{hkl} parallèle à la normale commune satisfait à :

$$(\vec{r}^*_{hkl} | \vec{r}_1) = 0 \quad (\vec{r}^*_{hkl} | \vec{r}_2) = 0$$

ou encore \vec{r}^*_{hkl} a la direction du produit vectoriel $\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2$.

En le développant dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2 &= (u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + w_1 \vec{c}) \wedge (u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + w_2 \vec{c}) \\ &= u_1 v_2 (\vec{a} \wedge \vec{b}) + u_1 w_2 (\vec{a} \wedge \vec{c}) + v_1 u_2 (\vec{b} \wedge \vec{a}) + v_1 w_2 (\vec{b} \wedge \vec{c}) + \dots \end{aligned}$$

sachant que :

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

$$V(\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) = (v_1 w_2 - v_2 w_1) \vec{a}^* + (w_1 u_2 - w_2 u_1) \vec{b}^* + (u_1 v_2 - u_2 v_1) \vec{c}^*$$

$\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2$ a la direction d'un vecteur $h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ de composantes h, k, l dans la base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ réciproque de la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Pour trouver les composantes h k

l, il est commode d'utiliser le déterminant symbolique : $\begin{vmatrix} h & k & l \\ u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{vmatrix}$ et de le

développer suivant les éléments de la première ligne, ce qui donne :

$$h = v_1 w_2 - v_2 w_1 \quad k = -(u_1 w_2 - u_2 w_1) \quad l = u_1 v_2 - u_2 v_1$$

Exemple : déterminer les indices (h k l) de la famille contenant la rangée [1 1 0] et les nœuds 1 0 0 et 0 0 2.

Les nœuds 1 0 0 et 0 0 2 appartiennent à la rangée $[\bar{1} 0 2]$. En formant le déterminant :

$$\begin{vmatrix} h & k & l \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 2 \end{vmatrix}$$

On obtient (h k l) = $(2 \bar{2} 1)$.

Les nœuds 1 0 0 et 0 0 2 appartiennent au 2^{ième} plan de cette famille.

5.4.2 Indices u v w d'une famille de plans réciproques (u v w)*

Soit \vec{r}_1^* et \vec{r}_2^* les vecteurs position des nœuds (h₁ k₁ l₁) et (h₂ k₂ l₂). Si le vecteur \vec{r}_{uvw} de composante (u, v, w) dans la base ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) réciproque de ($\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$) est la normale commune à cette famille de plans réciproques, il a alors la direction du produit vectoriel $\vec{r}_1^* \wedge \vec{r}_2^*$.

$$\vec{r}_1^* \wedge \vec{r}_2^* = (h_1 \vec{a}^* + k_1 \vec{b}^* + l_1 \vec{c}^*) \wedge (h_2 \vec{a}^* + k_2 \vec{b}^* + l_2 \vec{c}^*)$$

En développant et en utilisant les relations :

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

On obtient les composantes u, v, w par identification. Pratiquement, on met ce résultat sous la forme d'un déterminant symbolique, et on le développe suivant les éléments de la première ligne :

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} u &= k_1 l_2 - k_2 l_1 \\ v &= -(h_1 l_2 - h_2 l_1) \\ w &= h_1 k_2 - h_2 k_1 \end{aligned}$$

En résumé : le produit vectoriel de deux vecteurs directs est parallèle à un vecteur réciproque. Et réciproquement.

5.4.3 Plans en zone

L'ensemble des plans réticulaires (h k l) qui ont une direction commune [u v w], constitue une famille de plans en zone. La rangée [u v w] est l'axe de zone.

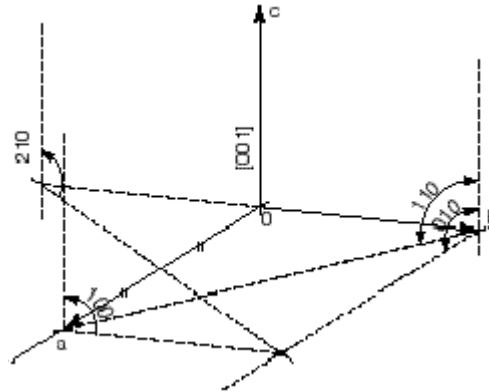


Figure 5.1 - Plans de la zone [0 0 1]

Exemple :

Les plans (0 1 0) (1 0 0) (1 1 0) (1 1 0) etc ont la rangée [0 0 1] en commun : ce sont des plans de la zone [0 0 1].

Si les vecteurs \vec{r}_j^* sont parallèles aux normales des familles $(h_j k_j l_j)$ de la zone $[u v w]$, alors $(\vec{r}_j^* | \vec{r}_{uvw}) = 0$ Ce qui donne l'équation de définition des plans de la zone $[u, v, w]$:

$$h_j u + k_j v + l_j w = 0$$

On peut dire aussi que les normales \vec{r}_j^* appartiennent au plan "zéro" de la famille $(u v w)^*$ (plan passant par l'origine du réseau réciproque).

5.5 Densité réticulaire

La densité réticulaire est mesurée par le nombre de nœuds qui se trouvent par unité de surface d'un plan (h k l) donné.

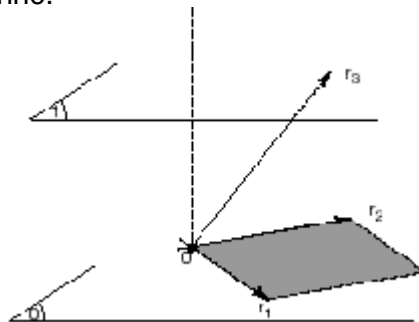


Figure 5.2 - Densité réticulaire

Considérons deux translations \vec{r}_1 et \vec{r}_2 délimitant une maille simple dans le plan 0 (+ m) et une translation \vec{r}_3 qui mène du plan 0 au plan 1 (+ m) immédiatement voisin de la même famille (h k l) :

$(\vec{r}_3 | \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) = V$ est le volume de la maille simple. Si \vec{r}_3 ne joignait pas l'origine au premier nœud, il y aurait un plan réticulaire intermédiaire.

$$V = D_{hkl} \|\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2\|$$

La surface $\|\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2\|$ ne contient qu'un nœud : $1/\|\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2\|$ est la densité en nœuds de la famille (h k l).

$$1/\|\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2\| = D_{hkl}/V$$

La densité réticulaire est proportionnelle à D_{hkl} : les plans h k l d'indices petits, et donc d'espacement D_{hkl} grand, sont des plans de grande densité réticulaire. En particulier, les plans (1 0 0), (0 1 0), (0 0 1).

Les plans d'indices simples sont, en effet, ceux qui présentent :

- d'une part le plus grand écartement et donc des forces de cohésion les plus faibles car elles décroissent avec la distance.
- d'autre part la plus grande densité réticulaire, c'est-à-dire la plus grande densité de motifs atomiques et donc les plus fortes liaisons interatomiques.

Conclusion : ces plans ont tendance à s'individualiser et se manifester par l'apparition d'une face naturelle ou de clivage. Les faces d'un cristal sont parmi les plans réticulaires d'indices les plus faibles.

5.6 Plans atomiques

Tout atome du motif occupant une position (x_j, y_j, z_j) , se trouve sur un plan atomique parallèle aux plans réticulaires de la famille (h k l).

Son équation de définition est : $hx_j + ky_j + lz_j = q \quad q \in \mathbb{R}$

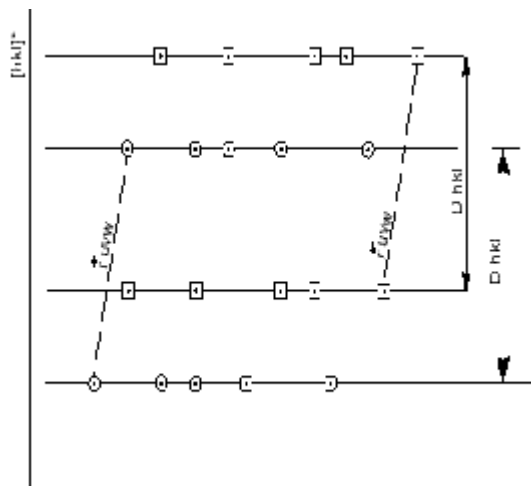


Figure 5.3 Plans atomiques

5.6.1 Cote d'une position atomique

Appliqué à un nœud u v w, le produit scalaire $(\vec{r}_{hkl}^* | \vec{r}_{uvw}) = hu + kv + lw = n$ donne le numéro n du plan (h k l) dans lequel se trouve ce nœud. (cf. Chapitre 4) . Appliqué à une position x, y, z, le produit scalaire $(\vec{r}_{hkl}^* | \vec{r}_{xyz})$ donne la cote de cette position le long de la normale \vec{r}_{hkl}^* à la famille (h k l).

La distance entre l'origine et le plan atomique qui contient l'atome j de coordonnées x_j , y_j , z_j est égale à :

$$\left(\frac{\vec{r}_{hkl}^*}{\|\vec{r}_{hkl}^*\|} \mid \vec{r}_j \right) = D_{hkl} (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Finalement, la cote de l'atome le long de $[hkl]^*$ est égale à :

$$\text{Cote de l'atome } j = D_{hkl} (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Exemple

L'atome situé en (0, 0.28, 1/4) se trouve à la cote : $D_{111}(0 + 0.28 + 0.25) = 0.53 D_{111}$ le long de la normale de la famille (1 1 1)

5.6.2 Distances entre plans atomiques

Soit un atome j appartenant au plan de cote $D_{hkl} (h x_j + k y_j + l z_j)$ le long de la rangée $[h k l]^*$, un atome analogue se trouvant en $x_j + u$, $y_j + v$, $z_j + w$ sera à la cote, Fig. 5.3

$$D_{hkl} (h x_j + k y_j + l z_j) + D_{hkl} (h u + k v + l w)$$

soit :

$$D_{hkl}(h x_j + k y_j + l z_j) + m D_{hkl} \quad \text{avec } m \in \mathbb{Z}$$

Les atomes j occupant des positions **analogues** se trouvent sur des plans atomiques distants de D_{hkl} . Ces atomes forment dans chaque plan un réseau bidimensionnel avec la même organisation que les plans réticulaires de la famille (h k l).

Dans certaine structure, il existe des plans atomiques dans lesquels les atomes forment un réseau bidimensionnel de même nature mais avec une orientation différente. Dans ce cas, la distance entre deux plans atomiques consécutifs est une fraction de D_{hkl} :

$$D_{hkl} / 2 \quad \text{soit} \quad D_{hkl} / 3, D_{hkl} / 4, D_{hkl} / 6$$

Cette séquence des plans atomiques est due à la présence d'axes hélicoïdaux parallèles à la normale de la famille (h k l), Chap. 6.

Exemple :

Empilement ... A B A B

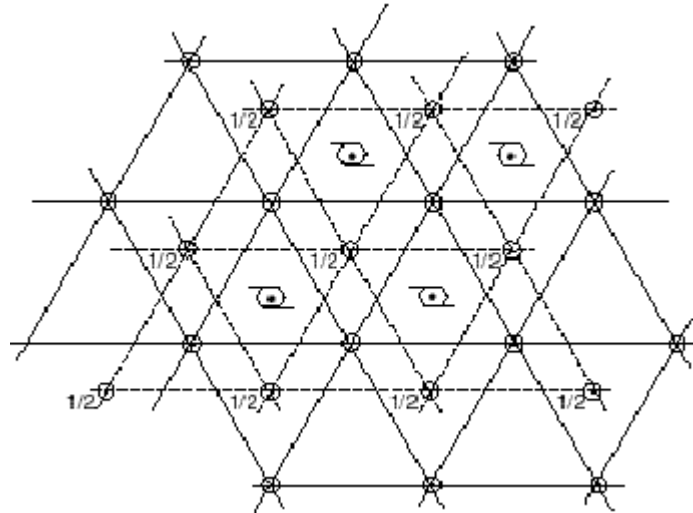


Figure 5.4 - Plans atomiques parallèles à (0 0 1) dans un empilement ... A B A B

Dans un empilement ... A B A B ... les atomes se trouvant dans les plans atomiques de cote **entière** le long de l'axe c forment un réseau hexagonal, ceux qui se trouvent dans les plans de cote demi-entière forment aussi un réseau hexagonal, mais décalé par rapport au précédent. Fig. 5.6. Cette configuration particulière est due à la présence d'un axe hélicoïdal 6_3 parallèle à l'axe c. La distance entre plans atomiques perpendiculaires à c est égale à $D_{001} / 2$.

5.6.3 Plans atomiques superposables

Supposons qu'il y ait dans le cristal une rangée directe $[u\ v\ w]$ parallèle à la rangée réciproque $[h\ k\ l]^*$. C'est le cas des rangées parallèles à un élément de symétrie des réseaux, Chap. 13.2.

Remarque : dans le système cubique les rangées $[u = h, v = k, w = l]$ sont toujours parallèles aux normales $h\ k\ l$

La période le long de la rangée $[u\ v\ w]$ est égale à $\|u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}\|$ elle est aussi égale à nD_{hkl} puisque le nœud $u\ v\ w$ (le premier à partir de l'origine) se trouve dans le plan réticulaire de numéro n :

$$n = hu + kv + lw$$

Les plans atomiques distants de nD_{hkl} se déduisant les uns des autres par la translation : $\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ sont superposables.

5.7 Exemples de plans atomiques

On a vu qu'on peut organiser les nœuds du réseau en une séquence de plans parallèles équi-espacés. A chaque famille $(h\ k\ l)$ est associée une organisation des **atomes** en plans atomiques équi-espacés de normale \vec{r}_{hkl}^* et de période D_{hkl}

5.7.1 Cristal "hexagonal"

Ce cristal pourrait être un métal comme le Zinc, le Magnésium, le Zirconium., Fig.5.5

Le motif se compose de deux atomes identiques situés en : $0\ 0\ 0$; $2/3\ 1/3\ 1/2$

La rangée $[210]$ et la normale $[100]^*$ sont parallèles. Les plans atomiques parallèles aux plans réticulaires $(1\ 0\ 0)$ sont distants de $D_{100} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$; la période le long de la rangée $[210]$ est égale à $a\sqrt{3}$.

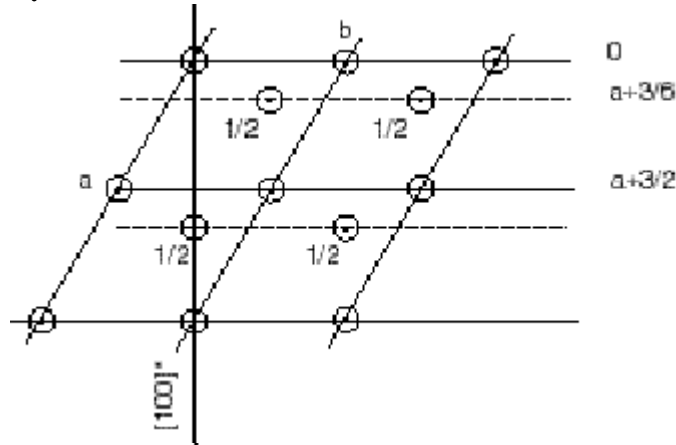


Figure 5.5: Plans atomiques associés aux plans réticulaires $(1\ 0\ 0)$ dans une structure hexagonale compacte.

Le nœud $2\ 1\ 0$ appartient au 2^{ème} plan de la famille $(1\ 0\ 0)$: les plans atomiques distants de $2 D_{100}$ sont superposables.

Remarque : observer, Fig. 5.5, que la rangée directe $[1\ 0\ 0]$ n'est pas parallèle à la normale $[1\ 0\ 0]^$, par contre les rangées directes $[1\ 1\ 0]$ et réciproque $[1\ 1\ 0]^*$ sont parallèles.*

5.7.2. Cristal "rhomboédrique"

Le système est trigonal. Dans le repère rhomboédrique, le motif est composé de deux atomes identiques placés en : $+ - (u, u, u)$ avec $u \cong 0,25$.

Le Bismuth (Bi), l'Arsenic (As), le Samarium (Sm) sont des matériaux ayant une structure de ce type. Fig. 5.6

Dans la maille rhomboédrique la rangée $[1\ 1\ 1]$ et la normale $[1\ 1\ 1]^*$ sont parallèles. Le nœud $1\ 1\ 1$ appartient au 3^{ème} plan de la famille $(1\ 1\ 1)$. La période le long de la rangée $[1\ 1\ 1]$ est égale à $3 D_{111}$.

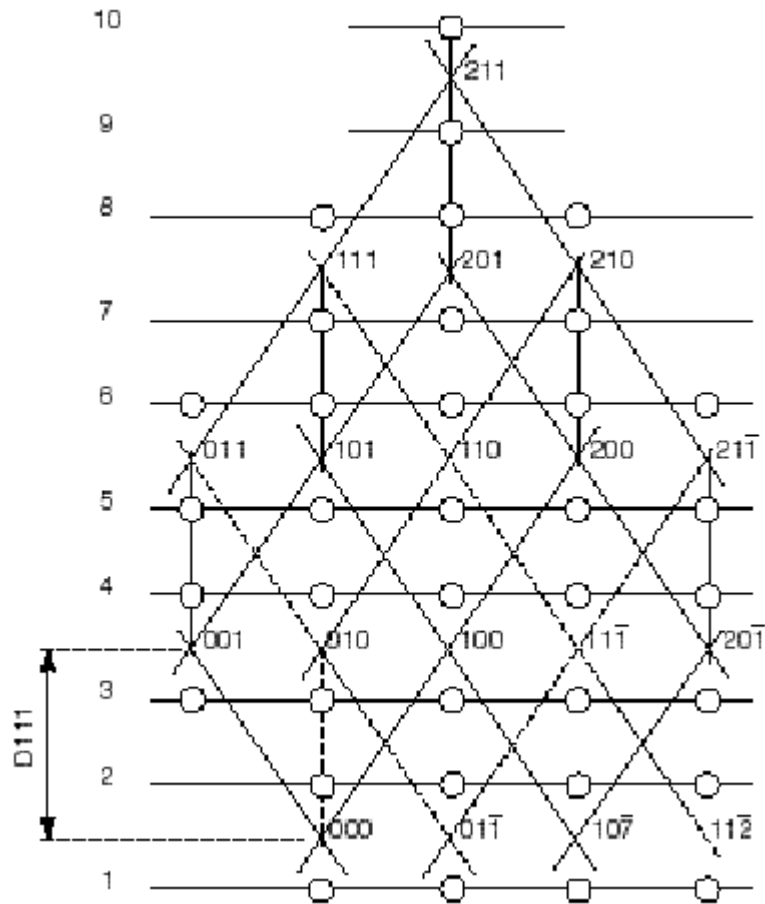


Figure 5.6 - Plans atomiques associés à la famille (1 1 1) (structure rhomboédrique).

Les nœuds du réseau sont indicés, les atomes sont représentés par des "O". Les lignes parallèles correspondent à la trace des plans atomiques sur le plan de la figure ; ils sont numérotés à partir d'une origine arbitraire.

Les plans atomiques 1 et 7, 2 et 8 etc, distants de $3 D_{111}$ sont superposables. Les atomes situés en $(+u, +u, +u)$ sont respectivement à la cote $\pm 3uD_{111}$ le long de la rangée $[111]^*$

Réseau direct <-----	$(\bar{a}_i^* \bar{a}_j) = \delta_{ij}$	-----> Réseau réciproque
$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ $G = \begin{pmatrix} (\bar{a} \bar{a}) & (\bar{a} \bar{b}) & (\bar{a} \bar{c}) \\ - & (\bar{b} \bar{b}) & (\bar{b} \bar{c}) \\ - & - & (\bar{c} \bar{c}) \end{pmatrix}$ $V^2 = \det(G)$ $G = (G^*)^{-1}$ $V = \frac{1}{V^*}$ $\bar{c} = \frac{1}{V^*}(\bar{a}^* \wedge \bar{b}^*)$		$\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$ $G^* = \begin{pmatrix} (\bar{a}^* \bar{a}^*) & (\bar{a}^* \bar{b}^*) & (\bar{a}^* \bar{c}^*) \\ - & (\bar{b}^* \bar{b}^*) & (\bar{b}^* \bar{c}^*) \\ - & - & (\bar{c}^* \bar{c}^*) \end{pmatrix}$ $V^{*2} = \det(G^*)$ $G^* = (G)^{-1}$ $V^* = \frac{1}{V}$ $c^* = \frac{1}{V}(\bar{a} \wedge \bar{b})$
$\bar{r} = u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c}$ $\bar{r} = (\bar{a} \ \bar{b} \ \bar{c}) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$ $(\bar{r}_1 \bar{r}_2) = (u_1 \ v_1 \ w_1) (G) \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix}$		$\bar{r}^* = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$ $\bar{r}^* = (\bar{a}^* \ \bar{b}^* \ \bar{c}^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$ $(\bar{r}_1^* \bar{r}_2^*) = (h_1 \ k_1 \ l_1) (G^*) \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}$
$(\bar{a} \ \bar{b} \ \bar{c}) = (\bar{a} \ \bar{b} \ \bar{c}) (P)$		$\begin{pmatrix} \bar{a}^* \\ \bar{b}^* \\ \bar{c}^* \end{pmatrix} = (Q^*) \begin{pmatrix} \bar{a}^* \\ \bar{b}^* \\ \bar{c}^* \end{pmatrix}$
$(P)(Q^*) = (I)$		
$(G') = (P)' (G) (P)$		$(G^*) = (Q^*) (G^*) (Q^*)'$
$\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = (Q^*) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$		$(h' \ k' \ l') = (h \ k \ l) (P)$

Tableau 5.1 : Relations de dualité entre les réseaux direct et réciproque

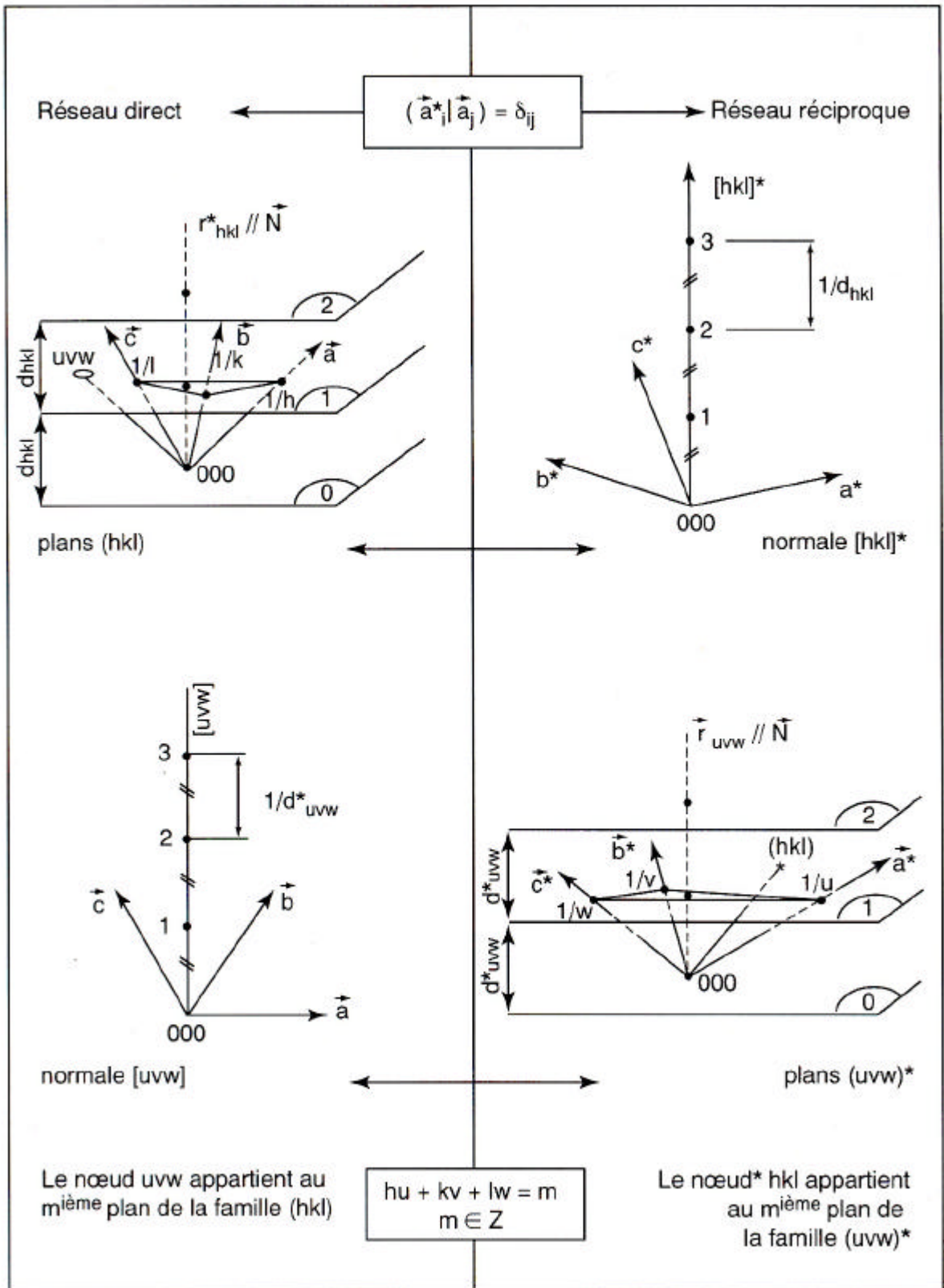


Tableau 5.2 : Plans réticulaires directs et réciproques

5.8. Distances D_{hkl} entre plans réticulaires (h k l)

$$\text{maille cubique } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{maille quadratique } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

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

$$\text{maille hexagonale } \frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{maille rhomboédrique } \frac{1}{d^2} = \frac{(1 + \cos \mathbf{a}) \left[(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{1}{2} \mathbf{a}) (hk + kl + lh) \right]}{a^2 (1 + \cos \mathbf{a} - 2 \cos^2 \mathbf{a})}$$

$$\text{maille monoclinique } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \mathbf{b}} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \mathbf{b}} - \frac{2hl \cos \mathbf{b}}{ac \sin^2 \mathbf{b}}$$

$$\text{maille triclinique } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \{ s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2s_{12} hk + 2s_{23} kl + 2s_{13} hl \}$$

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \mathbf{a} - \cos^2 \mathbf{b} - \cos^2 \mathbf{g} + 2 \cos \mathbf{a} \cos \mathbf{b} \cos \mathbf{g})$$

$$s_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \mathbf{a} \quad s_{12} = abc^2 (\cos \mathbf{a} \cos \mathbf{b} - \cos \mathbf{g}) = s_{21}$$

$$s_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \mathbf{b} \quad s_{23} = a^2 bc (\cos \mathbf{b} \cos \mathbf{g} - \cos \mathbf{a}) = s_{32}$$

$$s_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \mathbf{g} \quad s_{13} = ab^2 c (\cos \mathbf{g} \cos \mathbf{a} - \cos \mathbf{b}) = s_{31}$$

ou encore :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (h, k, l) \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad s_{ij} = s_{ji}$$

Tableau 5.3 : Distances inter réticulaires