Complément à l'article « La cristallographie : une vieille science moderne », Bernard Capelle (L'Act. Chim., 2014, 387-388-389, p. 44)

Annexe I - Le réseau réciproque

Le réseau réciproque (RR), dont la notion n'est pas indispensable en cristallographie géométrique, permet cependant d'en simplifier certains calculs et surtout, il est très important pour la théorie de la diffraction des rayonnements par les structures périodiques. Ce réseau est situé dans un espace 3D dont les vecteurs de base **a***, **b*** et **c*** sont définis par rapport aux vecteurs de base **a**, **b** et **c** avec lesquels nous avons choisi de construire un réseau dans un espace que nous appellerons direct. Les relations de définitions, basées sur des produits scalaires, sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a.a^*} = 1 & \mathbf{a.b^*} = 0 & \mathbf{a.c^*} = 0 \\ \mathbf{b.a^*} = 0 & \mathbf{b.b^*} = 1 & \mathbf{b.c^*} = 0 \\ \mathbf{c.a^*} = 0 & \mathbf{c.b^*} = 0 & \mathbf{c.c^*} = 1 \end{array}$$

Des deux relations $\mathbf{b.a^*} = 0$ et $\mathbf{c.a^*} = 0$, on en déduit que **a*** doit être perpendiculaire à **b** et **c**, ce qui implique que **a*** est proportionnel au produit vectoriel $(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})$:

$$\mathbf{a^*} = \alpha\,(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}),\ \mathbf{a.a^*} = \alpha\ \mathbf{a}.(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = \alpha\ V = 1,\ \alpha = 1/V \text{ et donc } \mathbf{a^*} = (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})/V$$

où V est le volume de la maille construite sur **a**, **b** et **c**, et est égal au produit mixte (**a**, **b**, **c**).

De la même façon, on obtient pour **b*** et **c*** :

$$\mathbf{b^*} = (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})/V \qquad \mathbf{c^*} = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})/V$$

Compte tenu des définitions, le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct :

$$\mathbf{a} = (\mathbf{b^*} \wedge \mathbf{c^*})/V^* \qquad \mathbf{b} = (\mathbf{c^*} \wedge \mathbf{a^*})/V^* \qquad \mathbf{c} = (\mathbf{a^*} \wedge \mathbf{b^*})/V^*$$

avec $V^* = (\mathbf{a^*} \wedge \mathbf{b^*}).\mathbf{c^*}$, le volume de la maille du réseau réciproque construite sur **a***, **b*** et **c***.

De ces relations, il découle que $VV^* = 1$.

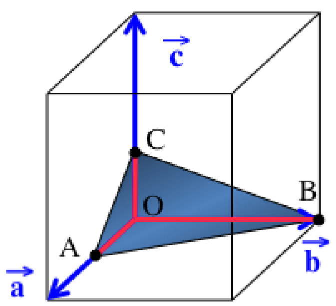
Il faut « voir » les réseaux direct et réciproque comme liés l'un à l'autre. Lorsqu'un réseau tourne autour d'un axe par exemple, l'autre tourne également dans le même sens et du même angle. Les deux origines O et O* de ces deux réseaux peuvent être confondues ou séparées. Par contre, leurs orientations sont liées par les relations de définition.

Compte tenu des relations entre les deux réseaux direct (RD) et réciproque (RR), il est possible de faire des opérations telles que produit scalaire ou produit vectoriel en utilisant des vecteurs des deux espaces :

$$\mathbf{R} = r_1\mathbf{a} + r_2\mathbf{b} + r_3\mathbf{c},\ \mathbf{N^*} = n_1\mathbf{a^*} + n_2\mathbf{b^*} + n_3\mathbf{c^*}$$
$$\text{et donc } \mathbf{R}\ .\ \mathbf{N^*} = r_1 n_1 + r_2 n_2 + r_3 n_3$$

Considérons maintenant le plan de la famille de plans réticulaires (h,k,l) le plus proche de l'origine (voir *figure ci-dessous*), son équation dans l'espace direct est $hx + ky + lz = 1$, et soient A, B et C les intersections de ce plan avec les trois axes Ox, Oy et Oz respectivement. Les vecteurs **AB** et **AC** appartiennent à ce plan.

$$\mathbf{AB} = \mathbf{AO} + \mathbf{OB} = -\,\mathbf{a}/h + \mathbf{b}/k \qquad \mathbf{AC} = \mathbf{AO} + \mathbf{OC} = -\,\mathbf{a}/h + \mathbf{c}/l$$



Visualisation d'un plan (h,k,l) dans l'espace direct.

Soit $\mathbf{N^*}_{hkl}$ le vecteur du RR tel que $\mathbf{N^*}_{hkl} = h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}$. Ce vecteur définit une rangée de la famille [h,k,l]* du RR. Les trois nombres entiers h, k, et l étant premiers entre eux, le nœud du RR extrémité de $\mathbf{N^*}_{hkl}$ est le premier nœud de la rangée à partir de l'origine.

$$\mathbf{AB}\,.\,\mathbf{N^*_{hkl}} = (-\,\mathbf{a}/h + \mathbf{b}/k).(h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}) = -\,\mathbf{a.a^*} + \mathbf{b.b^*} = 0$$
$$\mathbf{AC}\,.\,\mathbf{N^*_{hkl}} = (-\,\mathbf{a}/h + \mathbf{c}/l).(h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}) = -\,\mathbf{a.a^*} + \mathbf{cc^*} = 0$$

Les deux vecteurs du plan (h,k,l) **AB** et **AC** du RD sont donc perpendiculaires au vecteur $\mathbf{N^*_{hkl}}$ du RR. Ce vecteur $\mathbf{N^*_{hkl}}$ du RR est donc normal au plan (h,k,l) du RD. C'est un résultat très utile en cristallographie. De plus, le vecteur $h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}$ du RR joue un rôle important en diffraction.
Sur la *figure*, le plan qui coupe les trois axes en A, B et C est le plan de la famille de plans réticulaires (h,k,l) le plus proche de l'origine, l'un des plans voisins qui lui est parallèle passe par l'origine. Les plans de la famille (h,k,l) sont parallèles et équidistants. Soit d_{hkl} la distance entre deux plans voisins de la famille, cette distance est égale à la projection du vecteur **OA** sur la normale aux plans (h,k,l), soit $\mathbf{N^*_{hkl}}$:

$$d_{hkl} = \mathbf{OA}\,.\,\mathbf{N^*_{hkl}}/N^*_{hkl}$$
$$d_{hkl} = (\mathbf{a}/h).(h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*})/N^*_{hkl} = \mathbf{a.a^*}/N^*_{hkl}, \text{ donc } d_{hkl} = 1/N^*_{hkl} \text{ et } d_{hkl}\,N^*_{hkl} = 1$$

À toute famille de plans réticulaires (h,k,l) du RD, on peut donc associer le vecteur $\mathbf{N^*_{hkl}}$ du RR qui lui est orthogonal, h, k et l étant premiers entre eux : l'inverse de la norme du vecteur $\mathbf{N^*_{hkl}}$ du RR est égal à la distance inter-réticulaire d_{hkl}.
Le réseau réciproque du réseau réciproque étant le réseau direct, on peut également dire qu'à toute famille de plans réticulaires (u,v,w)* du RR, on peut associer le vecteur $\mathbf{R_{uvw}} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + \mathbf{w}\mathbf{c}$ du RD qui lui est orthogonal, u, v et w étant premiers entre eux : l'inverse de la norme du vecteur $\mathbf{R_{uvw}}$ du RD est égal à la distance inter-réticulaire d^*_{uvw}.
La distance inter-réticulaire d_{hkl} est égale à l'inverse de la norme du vecteur $\mathbf{N^*_{hkl}}$:

$$1/d_{hkl} = (\mathbf{N^*_{hkl}}\,.\,\mathbf{N^*_{hkl}})^{1/2} = [(h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*}).(h\mathbf{a^*} + k\mathbf{b^*} + l\mathbf{c^*})]^{1/2}$$
$$(1/d_{hkl})^2 = h^2\mathbf{a^{*2}} + k^2\mathbf{b^{*2}} + l^2\mathbf{c^{*2}} + 2hk\,\mathbf{a^*.b^*} + 2hl\,\mathbf{a^*.c^*} + 2kl\,\mathbf{b^*.c^*} \qquad \mathbf{(1)}$$

Dans le RD, avec les six paramètres a, b, c, α, β et γ, les expressions des produits scalaires deviennent :

$$\mathbf{a^*.b^*} = \frac{\mathbf{b}\wedge\mathbf{c}}{V}.\frac{\mathbf{c}\wedge\mathbf{a}}{V} = \frac{(\mathbf{b.c}).(\mathbf{c.a}) - (\mathbf{b.a}).(\mathbf{c.c})}{V^2} = \frac{abc^2}{V^2}(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)$$

$$\mathbf{a^*.c^*} = \frac{ab^2c}{V^2}(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) \qquad \mathbf{b^*.c^*} = \frac{a^2bc}{V^2}(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$$

$$a^* = \frac{bc}{V}\sin\alpha \qquad b^* = \frac{ac}{V}\sin\beta \qquad c^* = \frac{ab}{V}\sin\gamma$$

En remplaçant dans l'équation **(1)** les produits scalaires par leurs expressions ci-dessus, puis en prenant l'inverse de la racine carrée de l'expression obtenue, on a d_{hkl} du système triclinique. Le plus simple pour calculer V (le volume de la maille dans le cas du réseau triclinique) est d'introduire le tenseur métrique dont les composantes sont égales aux produits scalaires des vecteurs de base **a**, **b** et **c**. Il est simple de montrer que V est égal au déterminant du tenseur métrique :

$$V = abc\,(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$$

Les distances inter-réticulaires pour chacun des systèmes se calculent en tenant compte des spécificités de chacune des mailles. Par exemple pour les systèmes orthorhombique, cubique et hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \qquad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

En utilisant les propriétés des RD et RR, il est simple de faire un certain nombre de calculs cristallographiques, par exemple trouver la rangée commune à deux plans (h_1,k_1,l_1) et (h_2,k_2,l_2) du RD :
Soient les deux vecteurs $\mathbf{N_1^*} = h_1\mathbf{a^*} + k_1\mathbf{b^*} + l_1\mathbf{c^*}$ et $\mathbf{N_2^*} = h_2\mathbf{a^*} + k_2\mathbf{b^*} + l_2\mathbf{c^*}$ du RR normaux respectivement aux plans $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$. Le vecteur $(\mathbf{N_1^*} \wedge \mathbf{N_2^*})$ est parallèle à la rangée recherchée caractérisée par $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$. Cela donne :

$$\mathbf{N_1^*} \wedge \mathbf{N_2^*} = (h_1\mathbf{a^*} + k_1\mathbf{b^*} + l_1\mathbf{c^*}) \wedge (h_2\mathbf{a^*} + k_2\mathbf{b^*} + l_2\mathbf{c^*})$$
$$\mathbf{N_1^*} \wedge \mathbf{N_2^*} = h_1k_2\,\mathbf{a^*}\wedge\mathbf{b^*} + h_1l_2\,\mathbf{a^*}\wedge\mathbf{c^*} + k_1h_2\,\mathbf{b^*}\wedge\mathbf{a^*} + k_1l_2\,\mathbf{b^*}\wedge\mathbf{c^*} + l_1h_2\,\mathbf{c^*}\wedge\mathbf{a^*} + l_1k_2\,\mathbf{c^*}\wedge\mathbf{b^*}$$
$$\mathbf{N_1^*} \wedge \mathbf{N_2^*} = v^*[(k_1l_2 - l_1k_2)\,\mathbf{a} + (l_1h_2 - h_1l_2)\mathbf{b} + (h_1k_2 - k_1h_2)\,\mathbf{c}] = \alpha\mathbf{R}$$

Par identification, on obtient :

$$u = k_1l_2 - l_1k_2 \qquad v = l_1h_2 - h_1l_2 \qquad w = h_1k_2 - k_1h_2$$

Annexe II - Principe de la projection stéréographique

Il est très utile en cristallographie de représenter les directions équivalentes à une direction quelconque obtenues par toutes les opérations de symétrie d'un groupe ponctuel donné. Le nombre de positions équivalentes, en n'oubliant pas la direction initiale, est égal à l'ordre du groupe. La projection stéréographique permet une représentation précise à deux dimensions de directions de l'espace 3D en conservant les angles qu'elles font entre elles.

L'objectif de la projection stéréographique est de ramener à deux dimensions des directions dans l'espace 3D tout en conservant les angles qu'elles font entre elles.
On part d'une sphère avec son pôle nord N, son pôle sud S, son centre O par lequel passe tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel considéré, et son plan équatorial perpendiculaire à la direction NS. Soit une direction OX qui coupe la sphère au point M de l'hémisphère nord, on joint ce point au pôle sud (*figure A*). Le segment MS coupe le plan équatorial au point P qui est la projection stéréographique de la direction OX. La projection stéréographique se représente dans le plan équatorial limité par le cercle équatorial (*figure B*).
Pour une direction (OY) qui coupe la sphère au point Q situé dans l'hémisphère sud, on joint ce point au pôle nord. Le segment QN coupe le plan équatorial en R qui est la projection stéréographique de la direction OY.

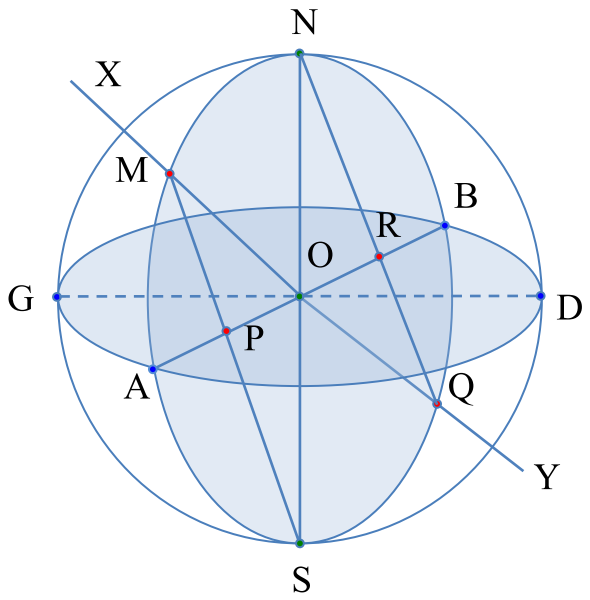


Figure A - Principe de la projection stéréographique.

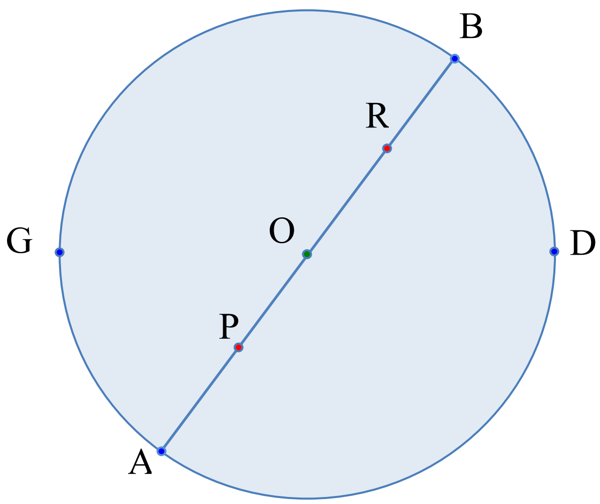


Figure B - La projection stéréographique dans le cercle équatorial.

Il y a quelques directions particulières comme ON et OS qui ont la même projection : le point O, centre du cercle équatorial. Il y a également toutes les directions qui coupent la sphère sur le cercle équatorial comme OA, OB ou OD et dont les projections sont respectivement les points A, B et D.
Sur la projection stéréographique de la *figure B*, on ne distingue plus les directions qui coupent la sphère dans l'hémisphère nord de celles qui coupent la sphère dans l'hémisphère sud. Un même point est la projection stéréographique de deux directions symétriques l'une de l'autre par rapport au plan équatorial. Pour distinguer les projections, on utilise deux symboles différents pour les deux hémisphères, en général une croix pour l'hémisphère nord (x) et un rond pour l'hémisphère sud (O). Sur la *figure B*, on remplacera donc les points rouges par une croix pour le point P et un rond pour le point R comme sur la *figure D* pour les points P et P' pour lesquels les points rouges ont été remplacés par des croix puisque les deux directions OM et OM' sont dans l'hémisphère nord.

Il est également possible de faire la projection stéréographique d'un plan en le considérant comme un ensemble de directions issues de O le centre de la sphère de projection. Plusieurs cas sont à envisager selon la position du plan par rapport à la sphère de projection. Le cas le plus simple est celui d'un plan contenant l'axe NS comme, sur la *figure A*, le plan contenant les deux directions OX et OY. Les directions contenues dans ce plan et qui ont O comme origine coupent la sphère suivant le grand cercle ANBS, tous les segments qui joignent les différents points de ce cercle, soit au pôle nord, soit au pôle sud suivant l'hémisphère dans laquelle ils se trouvent, coupent le plan équatorial en un point situé sur le diamètre AB. C'est ce diamètre qui constitue la projection stéréographique du plan. Dans ce cas, le tracé de ce diamètre sur la projection stéréographique sera en trait gras comme sur la *figure D*.

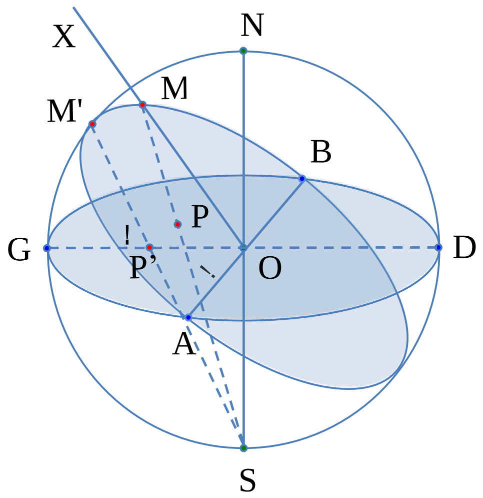


Figure C - Principe de la projection stéréographique d'un plan oblique.

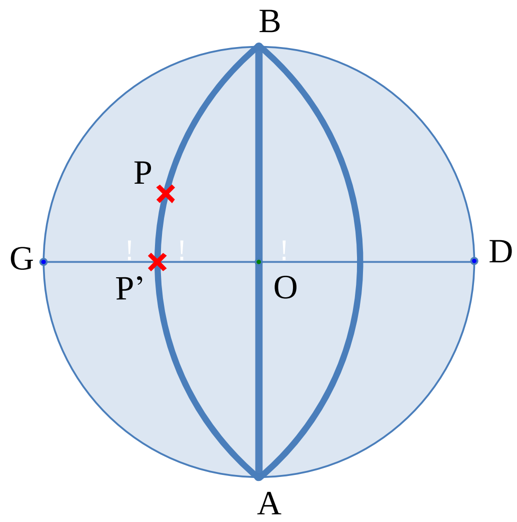


Figure D - Projection stéréographique d'un plan oblique.

Lorsque le plan est oblique, mais passant par le centre de la sphère, comme le plan MAB qui contient la direction OX sur la *figure C*, la projection sera construite avec le même principe en considérant le plan comme un ensemble de directions issues de O. La direction OX est l'une de ces directions. La projection de la direction OX est le point P, il est plus facile de voir que la projection de la direction OM' est le point P'. La projection du plan est constituée par deux arcs de cercle, chacun de ces arcs étant la projection d'un demi-plan, mais le demi-plan de l'hémisphère nord est projeté en utilisant le pôle sud et le demi-plan de l'hémisphère sud est projeté en utilisant le pôle nord. Si on n'utilisait qu'un seul pôle pour faire la projection de tout le plan, on obtiendrait un cercle qui sortirait du disque équatorial de projection (*figure E*). Un plan quelconque coupe la sphère de projection suivant un cercle et on montre que la projection d'un cercle est un cercle [1-2].
Une autre propriété importante de la projection stéréographique est la conservation des angles [1-2].

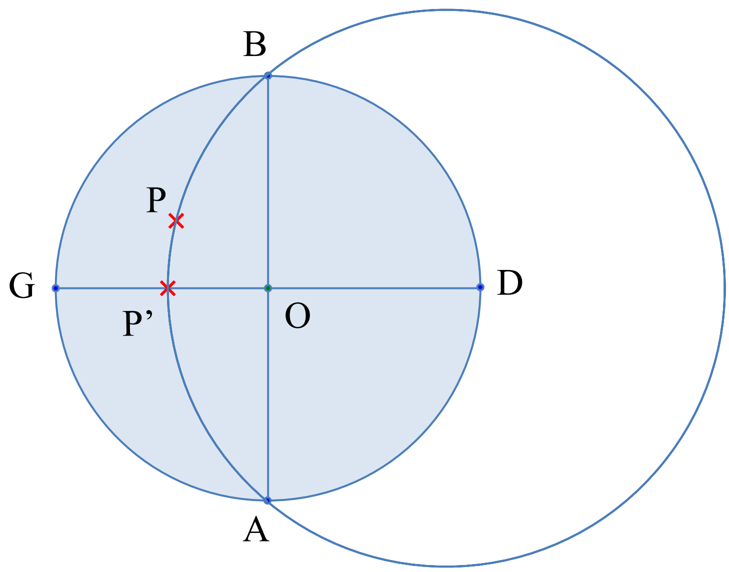


Figure E - Projection d'un plan oblique passant par le centre de la sphère obtenue en n'utilisant que le pôle nord.

La *figure F* donne un exemple de la projection de directions équivalentes en présence d'un axe de symétrie (ici un axe d'ordre 4) perpendiculaire au plan de projection, en général on place l'axe de plus grand ordre suivant l'axe nord-sud de la sphère de projection. L'axe 4 qui est donc suivant l'axe nord-sud de la sphère de projection se projette au centre (le symbole pour un axe 4 est un carré plein [3]) ; la croix notée 1 est la projection d'une direction quelconque, ici une direction pointant dans l'hémisphère nord. Pour les directions équivalentes, il suffit de faire agir l'axe 4 sur la croix notée 1, avec une rotation de $\pi/2$, angle de rotation correspondant à l'axe 4. On obtient le point 2, puis les points 3 et 4. Il suffit de raisonner sur une figure plane. Si en plus de l'axe 4 on a un plan perpendiculaire à cet axe (il est confondu avec le plan équatorial de la sphère de projection), on obtiendra la *figure G* où le cercle est en trait plus épais et où à chaque croix, projection d'une direction de l'hémisphère nord, correspond un rond, projection de la direction symétrique dans l'hémisphère sud. Le nombre de croix et de ronds donne l'ordre du groupe.

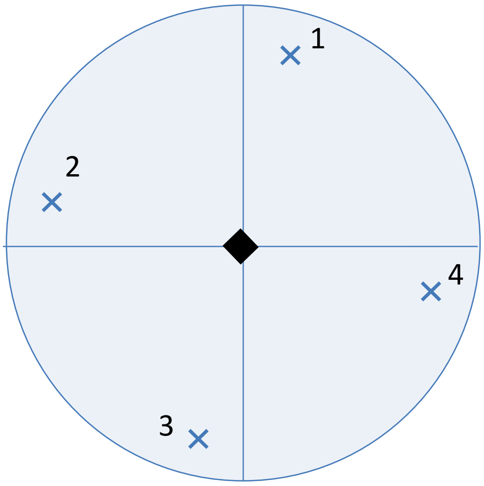


Figure F -Exemple de projection stéréographique : axe d'ordre 4 avec les positions équivalentes à une direction quelconque.

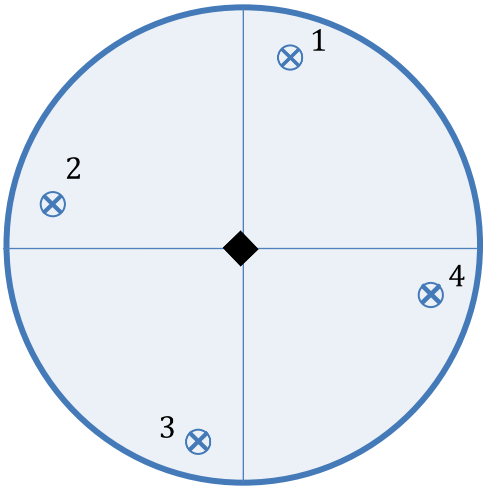


Figure G - Exemple de projection stéréographique : axe d'ordre 4 et miroir perpendiculaire avec les positions équivalentes à une direction quelconque.

Références

[1] Malgrange C., Ricolleau C., Lefaucheux F., *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*, EDP Sciences/CNRS Éditions, **2011**.
[2] Mathieu F., *Cristallographie géométrique : de l'observation des cristaux aux lois des milieux cristallisés*, Éditions Cépaduès, **2004**.
[3] *International Tables for Crystallography, vol. A : Space-group symmetry*, T. Hahn (ed), **2006**.