

– Chapitre III –

Outils mathématiques : réseaux périodiques de points

Dans les cristaux, la description des positions atomiques peut être réduite à quelques paramètres, pour peu que l'on utilise le formalisme approprié. En effet, nous avons vu au Chap. I que les cristaux résultent de l'assemblage de mailles élémentaires, toutes identiques et contenant un nombre limité d'atomes.

La **crystallographie** est un domaine de la science qui a pour objet la description mathématique des positions atomiques dans les cristaux, ainsi que leur détermination expérimentale.

Les outils mathématiques développés en crystallographie tirent parti de la périodicité des cristaux (le cas échéant), ainsi que de leurs propriétés de symétrie. Dans ce chapitre, nous allons définir un cristal périodique comme un motif d'atomes répété aux nœuds d'un réseau périodique tridimensionnel. Nous étudierons également les caractéristiques et propriétés des réseaux périodiques de points.

I. Le cristal périodique : un motif répété aux nœuds d'un réseau

I-1. Les réseaux de Bravais

Du fait de leur périodicité, les formes cristallines sont invariantes par des **opérations de symétrie¹ de translation** caractérisées par un ensemble de vecteurs \vec{t}_i (Figure 1a)².

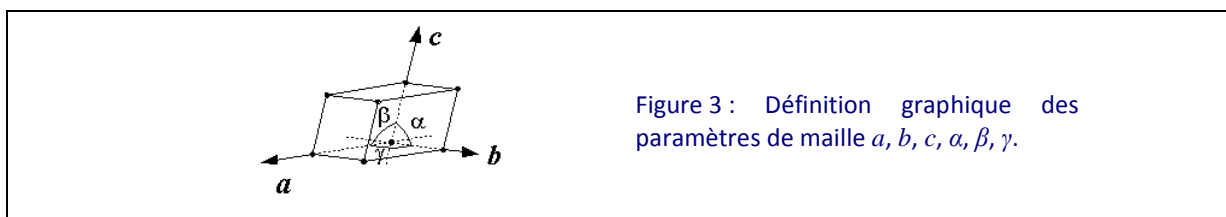
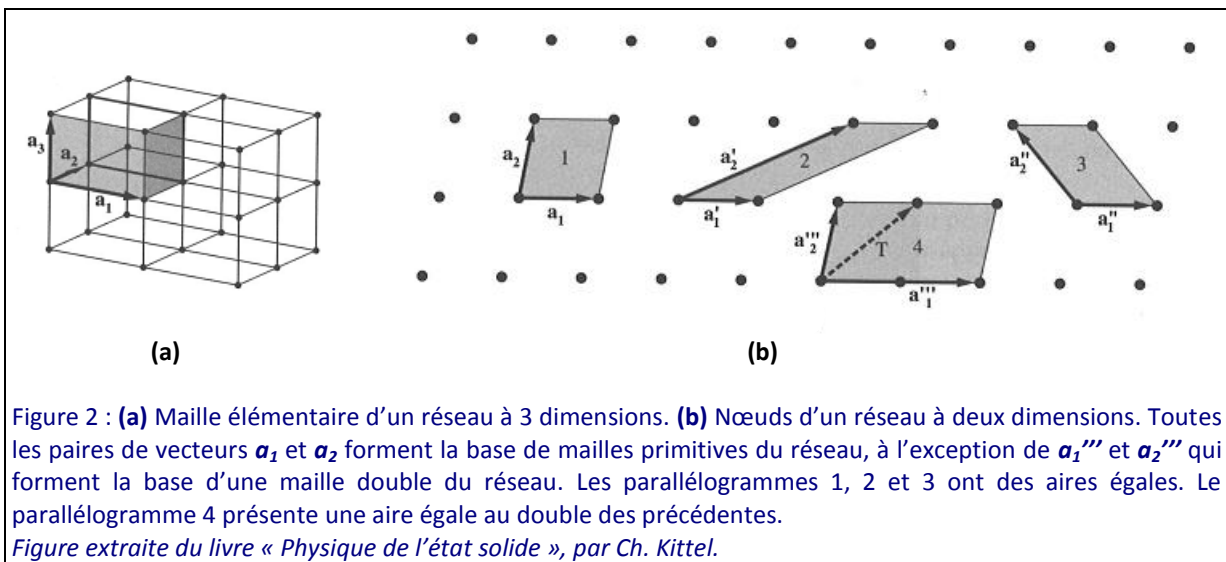
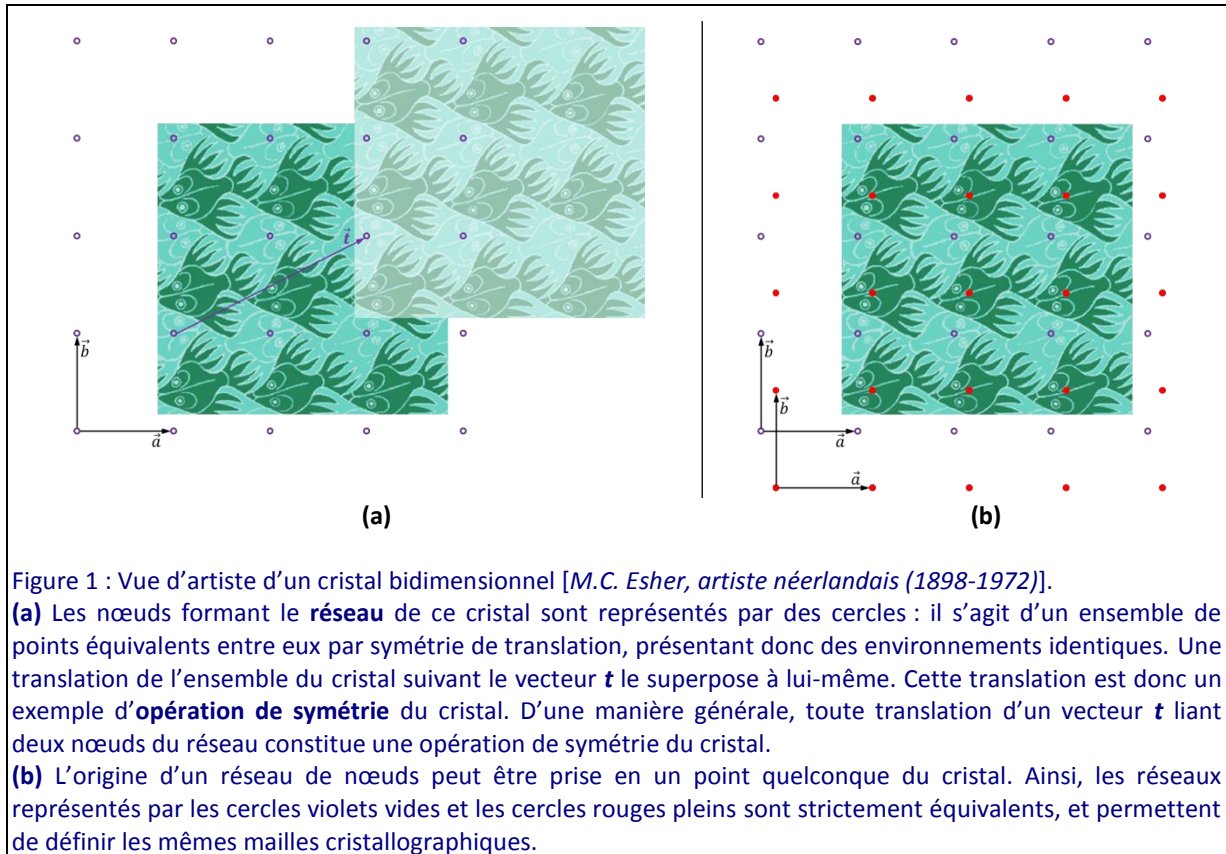
Nous appelons **nœuds** les extrémités des vecteurs de translation \vec{t}_i . Partant d'une origine fixe quelconque, les nœuds forment un **réseau** qui représente par définition l'ensemble des points du cristal dont les environnements sont absolument identiques. Le choix de l'origine étant arbitraire, le réseau d'un cristal est défini à une translation près. (Figure 1b).

Un ensemble de 3 vecteurs de translation non-coplanaires forme la base d'une **maille crystallographique**. La **maille élémentaire** ou **maille primitive** du réseau contient $8 \times \frac{1}{8} = 1$ nœud (Figure 2). Il est également possible de définir des mailles **multiples** (contenant plus d'un nœud du réseau). La **multiplicité** d'une maille correspond au nombre de nœuds du réseau qu'elle contient.

Les vecteurs de base d'une maille sont habituellement notés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . La géométrie de la maille est alors décrite par 6 **paramètres de maille** (Figure 3) : les longueurs d'arête a , b et c , ainsi que les angles α (entre \vec{b} et \vec{c}), β (entre \vec{a} et \vec{c}), et γ (entre \vec{a} et \vec{b}).

¹ Une opération de symétrie est transformation de l'espace laissant invariant un objet.

² Nous considérons dans ce chapitre des cristaux idéalisés de dimensions infinies. En effet, l'hypothèse de la périodicité du cristal lui confère nécessairement des dimensions infinies. De même, une translation ne peut laisser un objet invariant qu'à la condition que celui-ci soit infini.



Tous les cristaux peuvent être décrits à partir d'un nombre limité de types de mailles. Ces mailles dites **conventionnelles** définissent les **réseaux de Bravais**. Il existe 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions et 14 à 3 dimensions (voir [Tableau 1](#) et [Tableau 2](#)).

Les mailles conventionnelles ne sont pas toutes primitives. Y sont adjointes les mailles multiples dites « centrées » suivantes :

- Les **mailles à corps centré** notées *I* contiennent un nœud supplémentaire aux coordonnées réduites $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et contiennent $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ nœuds.
- Les **mailles à faces centrées** notées *F* contiennent $6 \times \frac{1}{2} = 3$ nœuds supplémentaires de coordonnées réduites $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et présentent donc une multiplicité de 4.
- Les **mailles à une face centrée** notées *C* contiennent $2 \times \frac{1}{2} = 1$ nœud supplémentaire de coordonnées réduites $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, et présentent une multiplicité de 2.

Les mailles centrées ont été introduites pour rendre compte de la présence de certaines opérations de symétrie dans les cristaux, qui ne seraient pas déduites aisément de l'observation de la maille primitive. A titre d'exemple, la [Figure 4](#) montre la construction de la maille primitive rhomboédrique correspondant au réseau de Bravais cubique à faces centrées. L'observation de la répartition des nœuds dans la maille cubique (représentée en noir) permet de visualiser aisément une invariance par rotation d'angle $\frac{2\pi}{4}$ autour de l'axe vertical passant par le milieu des faces haute et basse. Il se révèle ardu de trouver cette opération de symétrie à partir de la seule maille primitive rhomboédrique...

On appelle **mode de réseau** le type de centrage de la maille utilisée pour décrire le cristal considéré : *P*, *I*, *F* ou *C*.

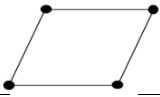

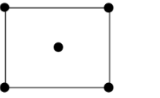
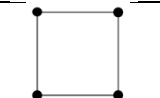
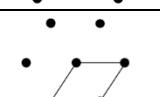
Système cristallin	Conditions sur a, b, γ	Maille primitive	Maille centrée (C)
Oblique	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$		--
Rectangle	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$		
Carré	$a = b, \gamma = 90^\circ$		--
Hexagonal	$a = b, \gamma = 120^\circ$		--

Tableau 1 : Mailles définissant les 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions.

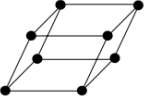
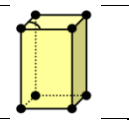
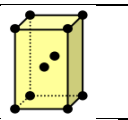
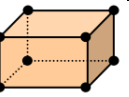
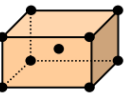
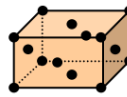
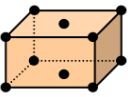
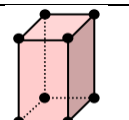
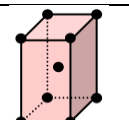
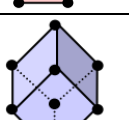
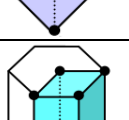
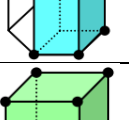
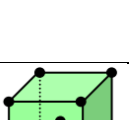
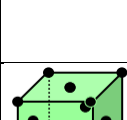
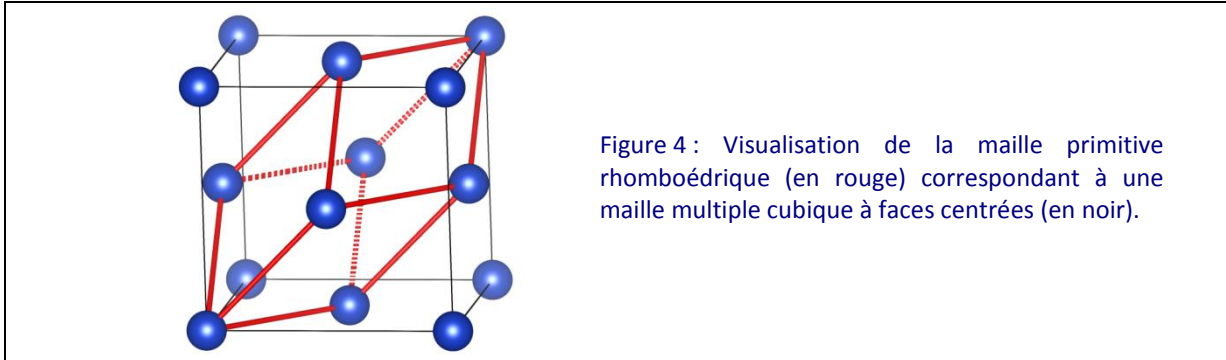
Système cristallin	Cond. sur $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Maille primitive	Centrée (I)	Faces centrées (F)	1 face centrée (C)
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$		--	--	--
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$		--	--	
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Quadratique (Tétragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			--	--
Trigonal (maille rhomboédrique)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		--	--	--
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		--	--	--
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				--

Tableau 2 : Mailles définissant les 14 réseaux de Bravais dans l'espace à 3 dimensions.



1-2. Opérations de symétrie de translation dans un cristal périodique

Nous cherchons maintenant à déterminer l'ensemble des opérations de symétrie de translation laissant invariant un cristal. Si les translations de vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} laissent le cristal invariant, alors il en va de même pour toutes leurs sommes.

➤ Dans le cas où $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est la base d'une maille primitive, on peut écrire simplement l'ensemble des opérations de symétrie de translation applicables au cristal sous forme des vecteurs :

$$\vec{t}_{n_a n_b n_c} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}, \text{ où } n_a, n_b \text{ et } n_c \text{ sont des entiers.}$$

➤ Dans le cas d'une maille multiple, les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} ne sont pas les plus petits vecteurs de translation du réseau : il faut donc prendre en compte dans la somme les vecteurs liant les nœuds à l'intérieur de la maille. L'ensemble des opérations de symétrie de translation applicables au cristal s'écrit donc comme suit :

Maille I	$\vec{t}_{n_a n_b n_c n_I} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} + n_I \left(\frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2} \right)$, où n_a, n_b, n_c et n_I sont des entiers.
Maille F	$\vec{t}_{n_a n_b n_c n_1 n_2 n_3} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} + n_1 \left(\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \right) + n_2 \left(\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2} \right) + n_3 \left(\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2} \right)$, où n_a, n_b, n_c, n_1, n_2 et n_3 sont des entiers.
Maille C	$\vec{t}_{n_a n_b n_c n_C} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} + n_C \left(\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \right)$, où n_a, n_b, n_c et n_C sont des entiers.

La dimension des vecteurs du réseau cristallin est une longueur. On utilise habituellement l'unité *angström* ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

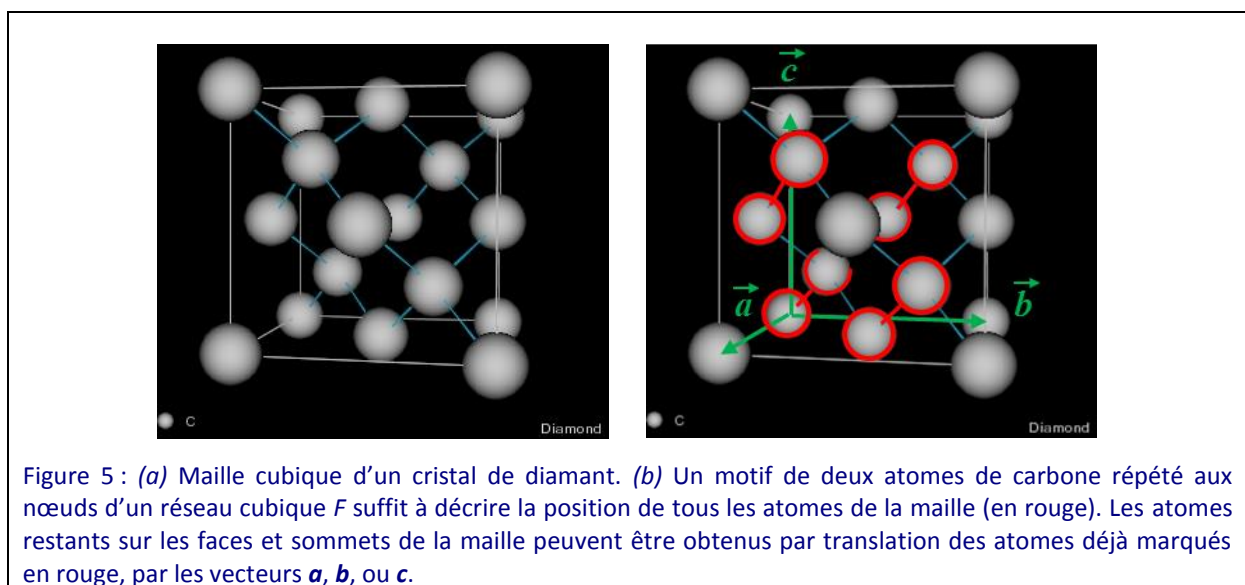
1-3. Construction du cristal à partir d'un réseau de Bravais et d'un motif

Le cristal est construit en plaçant un **motif atomique** à chaque nœud du réseau défini par les translations \vec{t} . On donne le motif d'une structure en énumérant ses atomes et leurs trois coordonnées réduites.

Prenons l'exemple du diamant, dont la maille est rappelée en Figure 5a. La maille présente une métrique de type cubique. Le mode du réseau de Bravais correspondant est donc soit P , I , ou F . Pour le déterminer, il faut repérer au sein de la maille les nœuds, ou points d'environnements structuraux équivalents. Le premier nœud (et ses 7 équivalents par les translations \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}) se situe à l'origine de la maille, et coïncide avec la position d'un atome de carbone. Nous pouvons exclure la possibilité d'un réseau centré I , puisqu'aucun atome n'est placé en $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. En revanche, des atomes se trouvent au centre des faces de la maille. Le réseau sera cubique F si l'environnement structural des atomes situés sur les faces est le même que celui des atomes situés au sommet, P sinon. L'atome de carbone situé en (000) a un plus proche voisin décalé de $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$. Les atomes situés en $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, et $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ont aussi un voisin décalé de $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, et sont donc équivalents aux atomes situés sur les sommets de la maille par symétrie de translation : on conclue que le mode de réseau est F . Après avoir vérifié qu'un motif de deux atomes placé sur le réseau cubique F suffit à décrire la position de tous les atomes dans la maille (Figure 5(b)), nous écrivons le motif de la manière suivante :

$$c(000), c(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$$

Le motif de deux atomes est répété sur les $(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) = 4$ nœuds de la maille, ce qui porte le nombre d'atomes par maille à 8.



II. Calculs géométriques dans les réseaux cristallins

II-1. Rangée réticulaire :

Deux nœuds du réseau définissent la droite support d'une **rangée réticulaire**. Celle-ci est caractérisée par sa direction et la période qui sépare deux nœuds consécutifs. Pour déterminer ces paramètres, on choisit une droite parallèle à la précédente, passant par l'origine. Soit u , v et w les coordonnées du premier nœud sur cette droite :

- La direction de la rangée est $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$
- La distance inter-nœud (période) est : $\|\vec{r}\| = \|u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}\|$

On note $[u \ v \ w]$ l'ensemble des rangées réticulaires parallèles, équidistantes, dirigées selon \vec{r} et de période $\|\vec{r}\|$. Il est intéressant de noter que l'ensemble de ces rangées passe par tous les nœuds du réseau.

On utilise la notion de rangée pour désigner des **directions cristallographiques**, à l'aide de la notation $[u \ v \ w]$. Le symbole $\langle u \ v \ w \rangle$ désigne quant à lui la direction $[u \ v \ w]$ et toutes les autres directions équivalentes par symétrie.

Dans le cas d'une maille primitive, u , v et w sont des entiers premiers entre eux³. Dans les réseaux décrits par des mailles multiples, u , v et w peuvent être demi-entiers.

L'angle φ entre les deux directions cristallographiques $[u_1 \ v_1 \ w_1]$ et $[u_2 \ v_2 \ w_2]$ peut être calculé à partir d'un simple produit scalaire.

Par définition, $(u_1\vec{a} + v_1\vec{b} + w_1\vec{c})(u_2\vec{a} + v_2\vec{b} + w_2\vec{c}) = \|u_1\vec{a} + v_1\vec{b} + w_1\vec{c}\| \|u_2\vec{a} + v_2\vec{b} + w_2\vec{c}\| \times \cos \varphi$

D'où :

$$\varphi = \arccos \left(\frac{(u_1\vec{a} + v_1\vec{b} + w_1\vec{c})(u_2\vec{a} + v_2\vec{b} + w_2\vec{c})}{\|u_1\vec{a} + v_1\vec{b} + w_1\vec{c}\| \|u_2\vec{a} + v_2\vec{b} + w_2\vec{c}\|} \right)$$

La **densité linéique de nœuds** sur la rangée est donnée par l'inverse de la période de la rangée, $1/\|\vec{r}\|$. Celle-ci décroît lorsque les indices u , v et w augmentent.

³ Deux entiers sont dits premiers entre eux lorsque leur plus grand diviseur commun est 1.

II-2. Plans réticulaires – Indices de Miller :

II-2-a. Définition

Trois nœuds définissent un plan contenant une infinité de nœuds. Un tel plan constitue un réseau à deux dimensions. L'ensemble des plans parallèles et équidistants découpant (ou feuilletant) entièrement le réseau sans oublier de nœud est appelé famille de plans réticulaires.

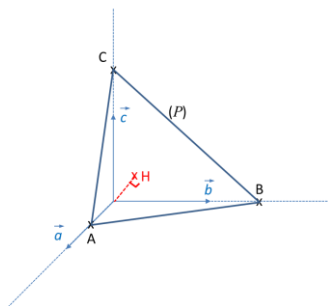
On définit conventionnellement une famille de plans réticulaires par les **indices de Miller** $(h \ k \ l)$ tels que le plan le plus proche de l'origine coupe l'axe a en a/h , l'axe b en b/k et l'axe c en c/l .

La notation $\{h \ k \ l\}$ permet de désigner la famille de plans $(h \ k \ l)$ ainsi que toutes les autres familles de plans équivalentes par symétrie.

Par ailleurs, tout nœud de coordonnées (u, v, w) appartenant à la famille de plans réticulaires $(h \ k \ l)$ vérifie quel que soit le système d'axes $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$:

$$hu + kv + lw = m, \text{ où } m \text{ est un entier désignant le } m^{\text{ième}} \text{ plan de la famille}$$

Démonstration :



On se donne un repère quelconque (non nécessairement orthonormé), dont la base est formée par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} . Un plan (P) coupe ces axes aux points A , B , et C de coordonnées x_A , y_B , et z_C . Sur la normale du plan (P) issue de O et qui coupe (P) en H , le vecteur unitaire \vec{n} a pour coordonnées (n_a, n_b, n_c) .

Soit $M(u, v, w)$ un point appartenant au plan (P) . Exprimons le produit scalaire $\overrightarrow{OM} \cdot \vec{n}$ selon ses définitions géométrique et analytique :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{OM} \cdot \vec{n} &= OH = (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \cdot (n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}) \\ &= un_a a^2 + vn_b b^2 + wn_c c^2 + (un_b + vn_a)ab \cos \gamma + (un_c + wn_a)ac \cos \beta + (vn_c + wn_b)bc \cos \alpha \end{aligned}$$

Nous obtenons ainsi l'équation du plan (P) :

$$\begin{aligned} OH &= u(n_a a^2 + n_b ab \cos \gamma + n_c ac \cos \beta) \\ &\quad + v(n_b b^2 + n_a ab \cos \gamma + n_c bc \cos \alpha) \\ &\quad + w(n_c c^2 + n_a ac \cos \beta + n_b bc \cos \alpha) \end{aligned}$$

Exprimons de la même manière les produits scalaires $\overrightarrow{OA} \cdot \vec{n}$, $\overrightarrow{OB} \cdot \vec{n}$, et $\overrightarrow{OC} \cdot \vec{n}$:

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OA} \cdot \vec{n} &= OH = (x_A \vec{a}) (n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}) \\ &= x_A n_a a^2 + (x_A n_b) ab \cos \gamma + (x_A n_c) ac \cos \beta = x_A (n_a a^2 + n_b ab \cos \gamma + n_c ac \cos \beta)\end{aligned}$$

$$\text{D'où } (n_a a^2 + n_b ab \cos \gamma + n_c ac \cos \beta) = \frac{OH}{x_A}$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OB} \cdot \vec{n} &= OH = (y_B \vec{b}) (n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}) \\ &= y_B n_b b^2 + y_B n_a ab \cos \gamma + y_B n_c bc \cos \alpha = y_B (n_b b^2 + n_a ab \cos \gamma + n_c bc \cos \alpha)\end{aligned}$$

$$\text{D'où } (n_b b^2 + n_a ab \cos \gamma + n_c bc \cos \alpha) = \frac{OH}{y_B}$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OC} \cdot \vec{n} &= OH = (z_C \vec{c}) (n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}) \\ &= z_C n_c c^2 + z_C n_a ac \cos \beta + z_C n_b bc \cos \alpha = z_C (n_c c^2 + n_a ac \cos \beta + n_b bc \cos \alpha)\end{aligned}$$

$$\text{D'où } (n_c c^2 + n_a ac \cos \beta + n_b bc \cos \alpha) = \frac{OH}{z_C}$$

On peut ainsi ré-exprimer l'équation du plan en fonction de x_A , y_B et z_C :

$$\frac{u}{x_A} + \frac{v}{y_B} + \frac{w}{z_C} = 1$$

Supposons maintenant que le plan (P) soit le plan à l'ordre 1 d'une famille de plans réticulaires. Par définition, les plans de la famille sont tous équidistants et le plan d'ordre 0 passe par l'origine. Ainsi, le plan à l'ordre n coupera les axes a , b et c aux coordonnées nx_A , ny_B , et nz_C .

Soit h l'ordre du plan passant par le nœud repéré par le vecteur \vec{a} . On peut écrire $hx_A = 1$, d'où :

$$x_A = \frac{1}{h}, \text{ où } h \text{ est un entier.}$$

De même, en supposant que le plan à l'ordre k (l) passe par le nœud repéré par le vecteur \vec{b} (\vec{c}), on peut écrire :

$$y_B = \frac{1}{k} \text{ et } z_C = \frac{1}{l}, \text{ où } k \text{ et } l \text{ sont des entiers.}$$

L'équation du plan à l'ordre 1 de la famille de plans s'écrit maintenant :

$$hu + kv + lw = 1, \text{ avec } h, k, l \text{ entiers appelés indices de Miller}$$

En rappelant qu'un plan à l'ordre n coupe les axes a , b et c en $nx_A = \frac{n}{h}$, $ny_B = \frac{n}{k}$, et $nz_C = \frac{n}{l}$, on peut finalement écrire l'équation de tous les plans de la famille ($h k l$) :

$$\boxed{hu + kv + lw = n, \text{ où } n \text{ est l'ordre du plan de la famille } (h k l)}$$

II-2-b. Mailles multiples – Conditions d'existence pour les familles de plans ($h k l$)

Dans une maille primitive, toute série d'entiers ($h k l$) définit une famille de plans réticulaires, feuilletant entièrement le réseau. Ce n'est pas le cas dans une maille multiple, du fait de la présence de nœuds à l'intérieur de la maille. Prenons l'exemple des mailles cubiques donné en [Figure 6](#). Les plans (1 0 0), (1 1 0) ou (1 1 1) feuilletent entièrement le réseau de mode primitif. Dans le réseau de mode I [F] en revanche, seules les familles de plans (1 1 0) [(1 1 1)] passent par tous les nœuds.

On donne ci-dessous les **conditions d'existence** des familles de plans réticulaires pour les différents modes de réseau. Nous les démontrerons au Chap. VII.

- Mode P : pas de conditions (h, k et l doivent être entiers)
- Mode I : $h+k+l = 2n$, avec n entier.
- Mode F : h, k et l doivent être de même parité (c'est-à-dire tous pairs ou tous impairs).
- Mode C : h et k doivent être de même parité.

