

Part X : Cristallographie et transformations de phase

Plan

1. Les différents types de transformation solide-solide
2. Relations d'orientation et précipitation
3. Relations d'orientation et transformation martensitique
4. Les variants d'orientation, énumération, reconstruction phase parente
5. Matrices de changement de bases (rappels d'algèbre linéaire)
6. Espace réciproque
7. Diffraction

} symétries

} métrique

Objectifs

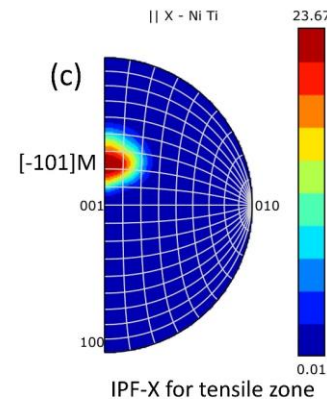
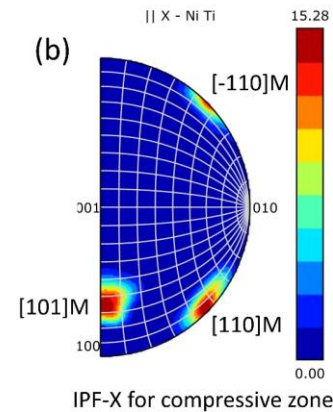
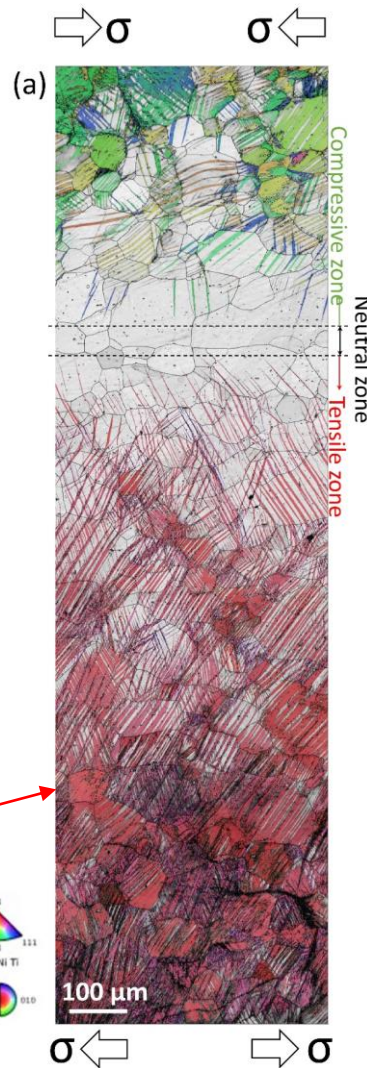
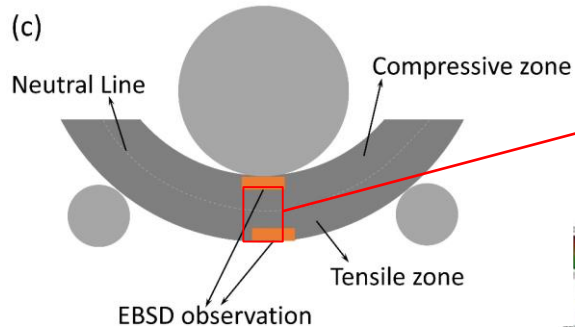
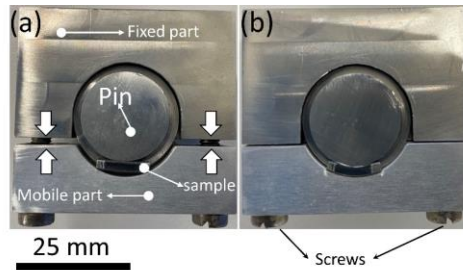
De nombreuses transformations de phases solides, qu'elles soient diffusives comme la précipitation ou displacives comme la transformation martensitique, mettent en jeu une relation d'orientation (*orientation relationship* OR):

Le nombre de variants et la morphologie des précipités ou de la martensite sont dictés par cette OR. Le but de la première partie du cours est d'expliquer le concept de variant et comment les dénombrer à partir des **symétries**.

Nous ferons des rappels d'algèbre (matrices, changement de repère), et introduirons le réseau réciproque et le tenseur **métrique**. Ces notions sont utiles en diffraction.

La cristallographie au cœur des transformations de phases

NiTi superélastique
maintenu en flexion

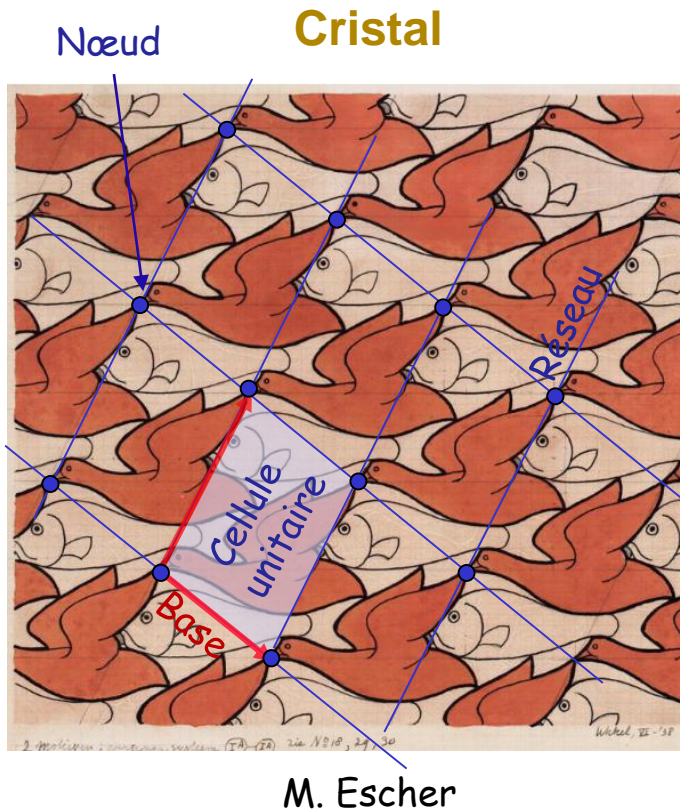


La **grande déformation réversible** (pseudo-élasticité) est possible grâce à la transformation de phase sous contrainte:
B2 (cubique) → B19' (monoclinique)

Seuls les variants de martensite B19' qui accommodent la déformation imposée se forment
→ **sélection de variants**

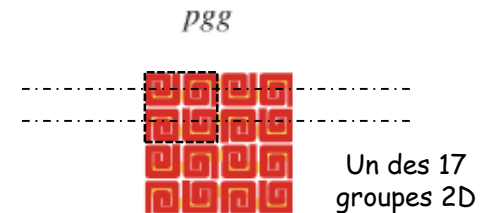
J. Xiao, C. Cayron, R. Logé, Acta Materialia, 255, 2023, 119069

Rappel: Cristal = réseau + motif



- Réseau (de nœuds) = une base (3 vecteurs non colinéaires) sur laquelle est construit la cellule unitaire + toutes les combinaisons linéaires entières de ses 3 vecteurs.
- Motif = groupe d'atomes dans la cellule unitaire. Note: les symétries du motif ne sont pas nécessairement ceux du réseau. Par exemple, un réseau est nécessairement centro-symétrique alors que le cristal ne l'est pas forcément (cas de la figure).
- Le nombre de symétries d'un cristal est inférieur ou égal à celui de son réseau.
- Groupe ponctuel = groupe des symétries d'orientation du cristal. Il y a 10 groupes ponctuels en 2D et 32 en 3D.

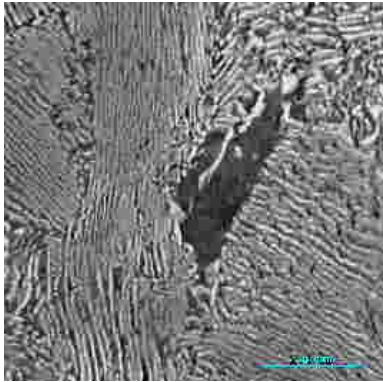
- Note groupe d'espace = groupe ponctuel \otimes translations sous unitaire.
- Exemple: réflexion glissée
- Il y a 17 groupes d'espace (*wallpaper*) en 2D et 230 en 3D.



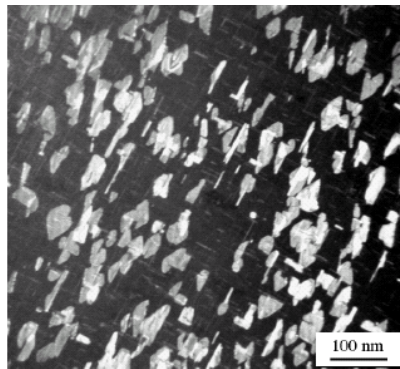
1. Les différents types de transformations solide-solide

Diffusion ↓ Vitesse de croissance ↑

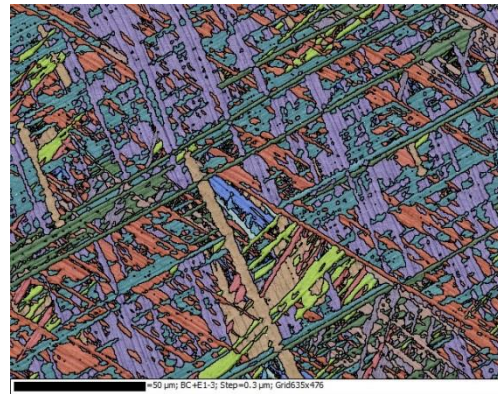
Transf. lente. Phases stables.



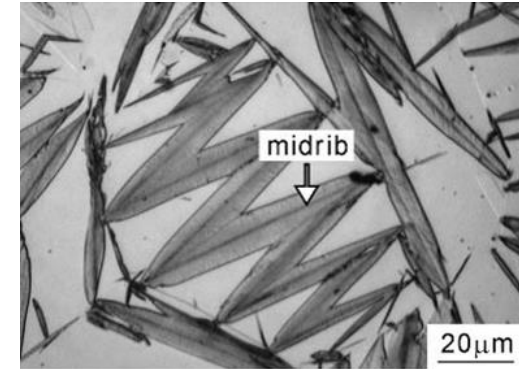
Eutectic in steel



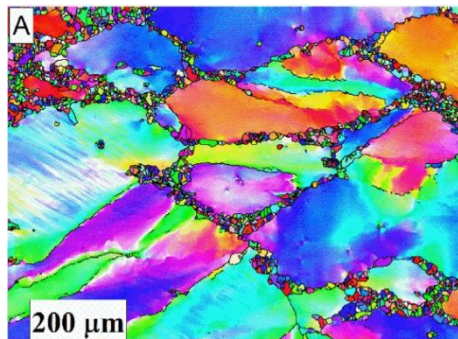
CuAl₂ θ' precipitates in Al alloy



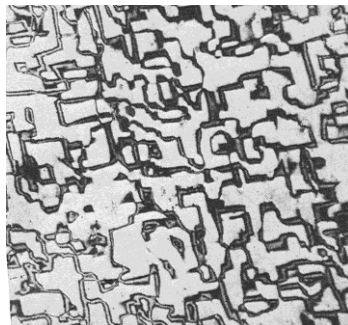
Martensite laths in Ti-6Al-4V alloy



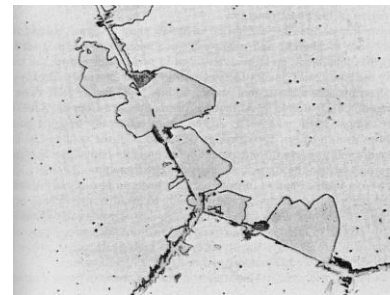
Martensite in high carbon steel



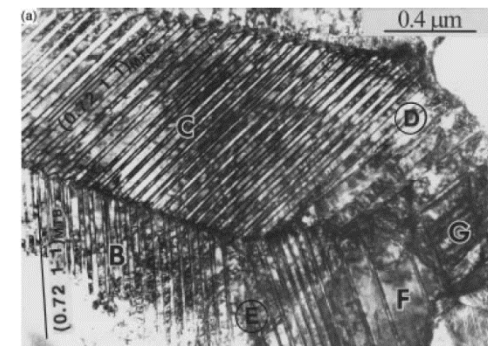
Recrystallization in FeMnSi steel



Cu₃Au APBs



*Massive α grains
in Cu-38.7wt%Zn*



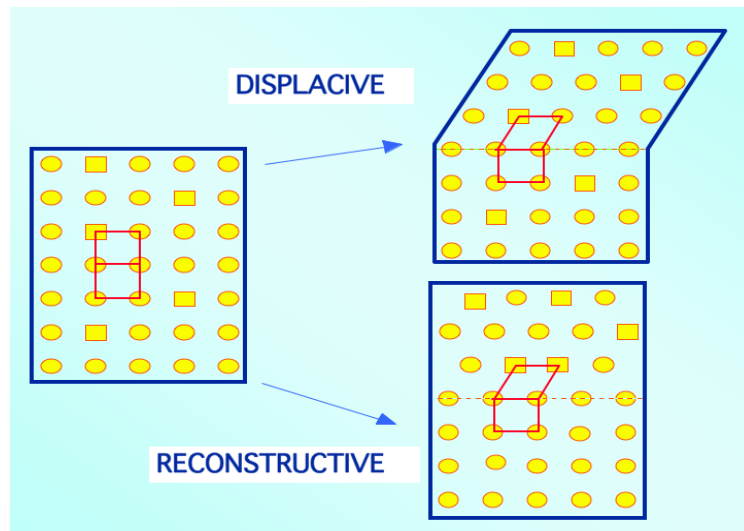
«Twins» in NiTi shape memory alloy

1. Les différents types de transformations solide-solide

Attention: la terminologie dépend de la communauté scientifique !!

Pour les métallurgistes

Martensitic transformations are very different from those involving diffusion of atoms. In martensitic transformations, the atoms move in an **organised manner** relative to their neighbours. This homogeneous **lattice distortion (often involving shearing)** of the parent phase creates a new crystal structure, without any compositional change (no diffusion). **Martensitic transformations are also known as “diffusionless”, “displacive” or “military”**. *Adapted from Prof. Bhadeshia, Cambridge*



- (1) Displacive = non-diffusive
- (2) Reconstructive = diffusive

C'est cette définition que nous utiliserons par la suite

1. Les différents types de transformations solide-solide

Pour les cristallographes et physiciens

- (1) **Displacive transitions** proceed through a small distortion of the bonds (dilatational or rotational). The atomic displacements are small ($0.01\text{-}0.1\text{\AA}$) and the specific heat is low (few J/g). The system is either 100% parent or 100% daughter. They are of **second order**. Existence of a **group-subgroup relationship** between the symmetries of the parent and daughter phases.
- (2) **Reconstructive transitions** proceed by breaking of the primary or secondary bonds. They imply large atomic displacements ($> 0.1\text{\AA}$), the specific heat is important ($\sim 10\text{-}1000\text{ J/g}$). Coexistence of parent and daughter phases because of the high barrier of energy. They are **first order**. **Absence of any group-subgroup relationship** between the symmetries of the parent and daughter phases. The transitions can even increase the symmetry of the high temperature phase.
- ⇒ Bain transitions (bcc-fcc) and Burgers transitions (bcc-hcp) can thus be described as “reconstructive”.
- (3) **Order-disorder transitions** proceed through substitution between atoms possibly followed by small atomic displacements on a **latent lattice** common to the parent and daughter phases. They are commonly found in metals and alloys but also in some ceramics.

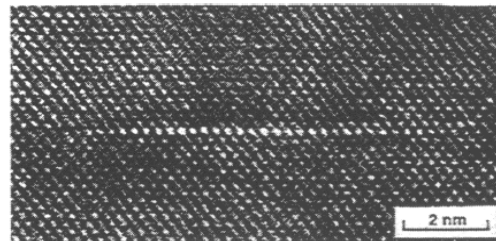
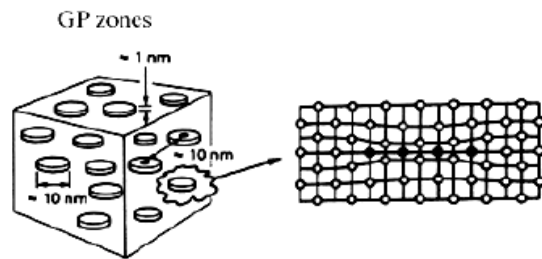
Adapted from Prof. P. Toledano, Univ. Amiens, France

2. Relation d'orientation et précipitation

Les alliages Al-4%Cu (série '2xxx') aussi appelés Duralumin ont été découverts en 1903 par le métallurgiste allemand Alfred Wilm à *Dürenner Metallwerke Aktien Gesellschaft*. Après homogénéisation et trempe, ces alliages durcissent à température ambiante après quelques jours. Note: haute limite élastique pour des aluminium mais la présence du cuivre les rend plus sensibles à la corrosion.

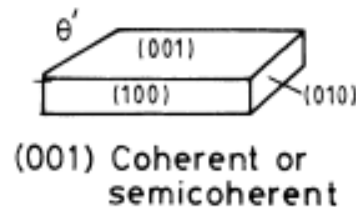
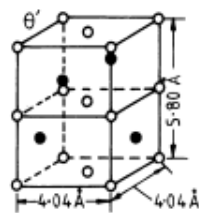
Séquence de précipitation: GP $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta'$ (semi-cohérent) $\rightarrow \text{CuAl}_2-\theta$ (incohérent).

Zone de Guinier-Preston



← Matrice Al
← Couche de Cu sur plans $\{100\}_{Al}$
← Matrice Al

Phase θ' :

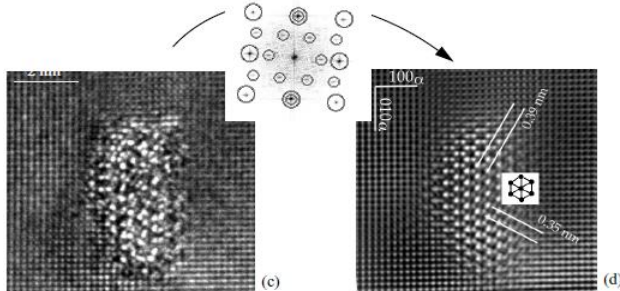


$$\text{OR} = \begin{cases} (001)_{\theta'} \parallel (001)_{Al} \\ [100]_{\theta'} \parallel [100]_{Al} \end{cases}$$

2. Relation d'orientation et précipitation

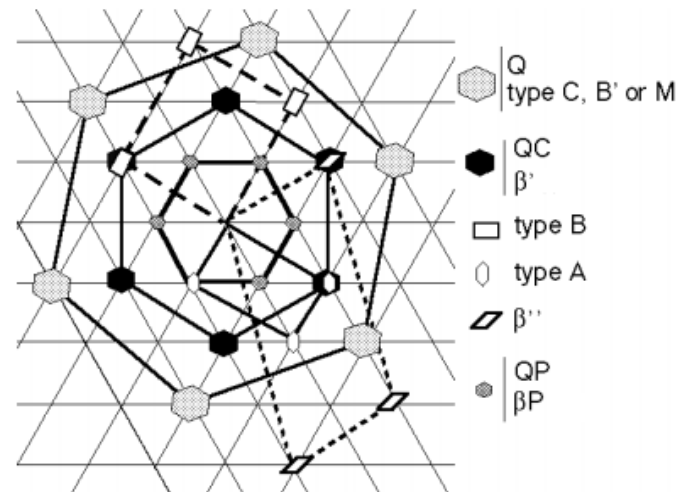
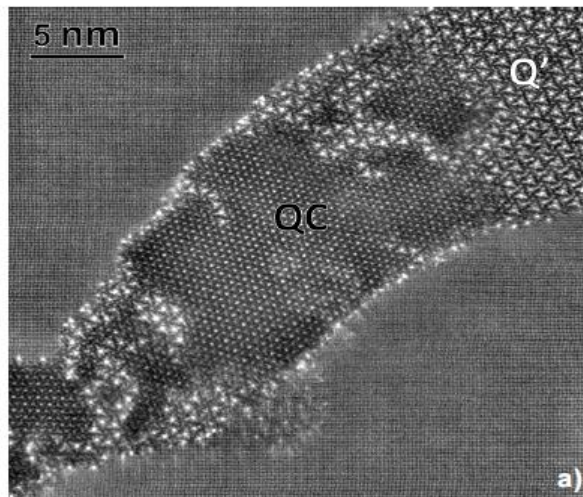
Un alliage à précipitation « complexe »: Al-Mg-Si-Cu (séries '6xxx' + Cu).

Séquence de précipitation: $QP \rightarrow QC \rightarrow Q'$ (semi-cohérent, métastable) $\rightarrow Q$ (incohérent, stable)



- QP = phase désordonnée Al/Cu/Mg/Si, hexagonale $a = 3.9 - 4.0 \text{ \AA}$
- QC et Q autres phases avec mise en ordre des atomes Mg, Si et Cu sur le réseau hexagonal QP
- Les trois phases peuvent coexister dans le même précipité
- La connaissance de la phase stable Q phase (déterminée par diffraction des rayons X) a permis de déduire la structure des phases nanométriques QP et QC.

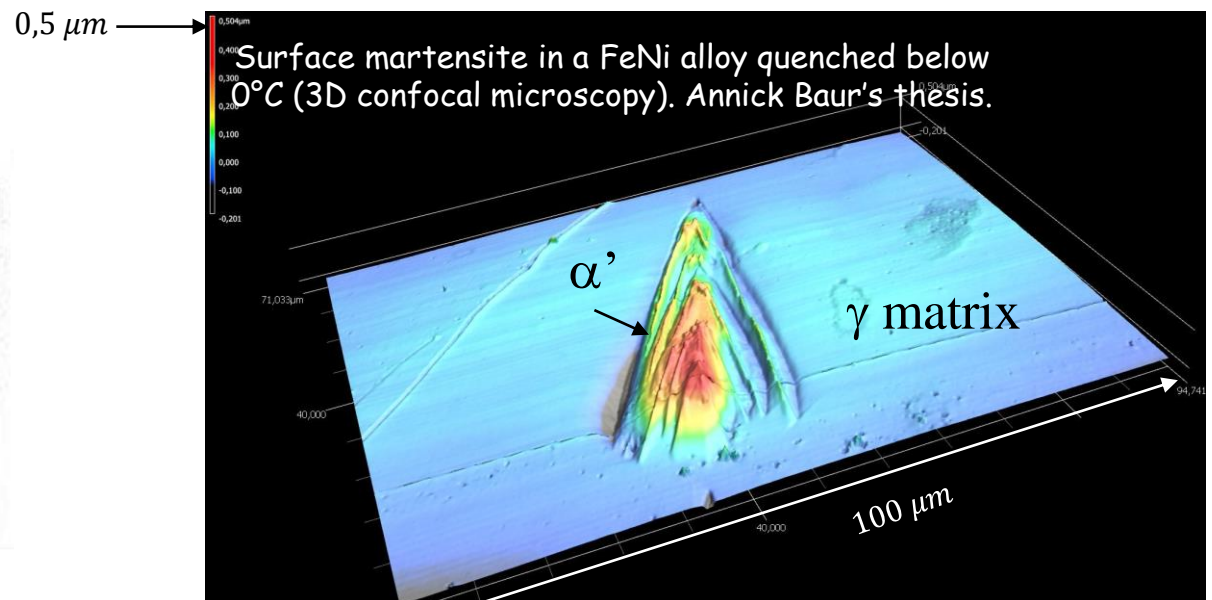
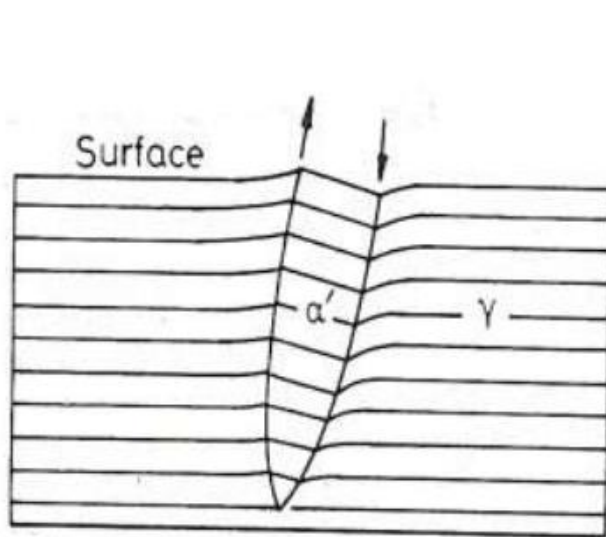
T. Epicier et C. Cayron : *Revue de Métallurgie* 109, 393-407 (2012)



2. Relation d'orientation et martensite

Transformation martensitique γ (fcc) $\rightarrow \alpha'$ (bcc ou bct) Displacif (au sens des métallurgistes)

- **La distorsion du réseau** engendre la création de dislocations et des champs de déformation dans la martensite et dans l'austénite environnante.
- Ces défauts expliquent l'**hystérésis thermique** avec $M_s < T_0$ (rappel T_0 température de $G^\gamma = G^\alpha$).
- **Présence de relief de surface** visible sur une surface polie d'un échantillon trempé.
- **La martensite de surface** se forme à une température plus haute: $M_s(\text{volume}) < M_s(\text{surface}) < T_0$.
- **Effet des contraintes** sur les variants de martensite formés au refroidissement et sur la texture finale.



2. Relation d'orientation et martensite

Les ORs « classiques » de la métallurgie

fcc-bcc : Kurdjumov-Sachs (aciers, laitons, HEAs)

$$[110]_{\text{fcc}} = [111]_{\text{bcc}} \text{ and } (\bar{1}11)_{\text{fcc}} // (\bar{1}10)_{\text{bcc}}$$

bcc-hcp : Burgers (alliages Ti, Zr)

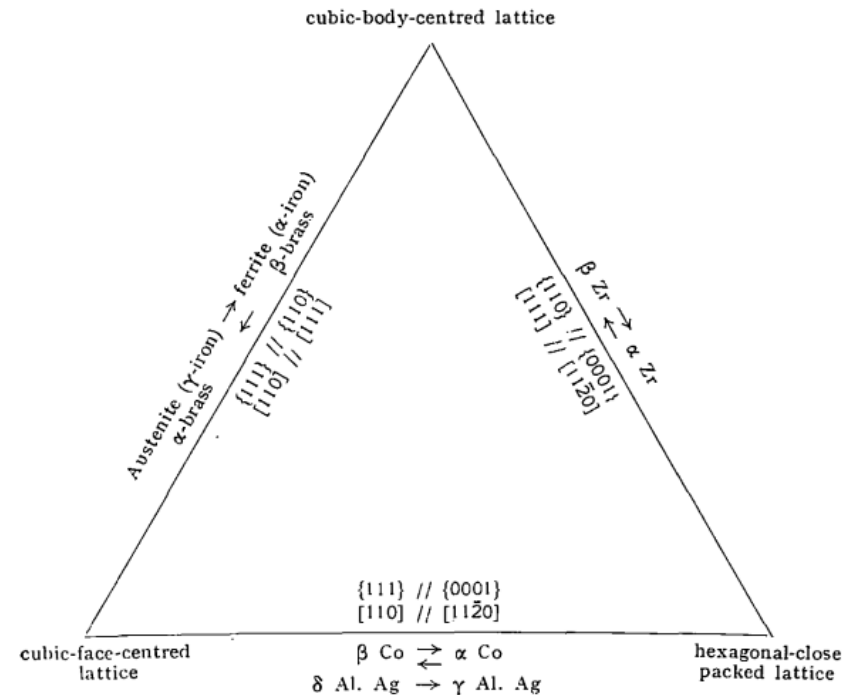
$$[111]_{\text{bcc}} = [100]_{\text{hcp}} \text{ and } (\bar{1}10)_{\text{bcc}} // (001)_{\text{hcp}}$$

fcc-hcp : Sohji-Nishiyama (alliages Co)

$$[110]_{\text{fcc}} = [100]_{\text{hcp}} \text{ and } (\bar{1}11)_{\text{fcc}} // (001)_{\text{hcp}}$$

⇒ Elles sont toutes basées sur le même principe:

- Direction dense // Direction dense
- Plan dense // Plan dense

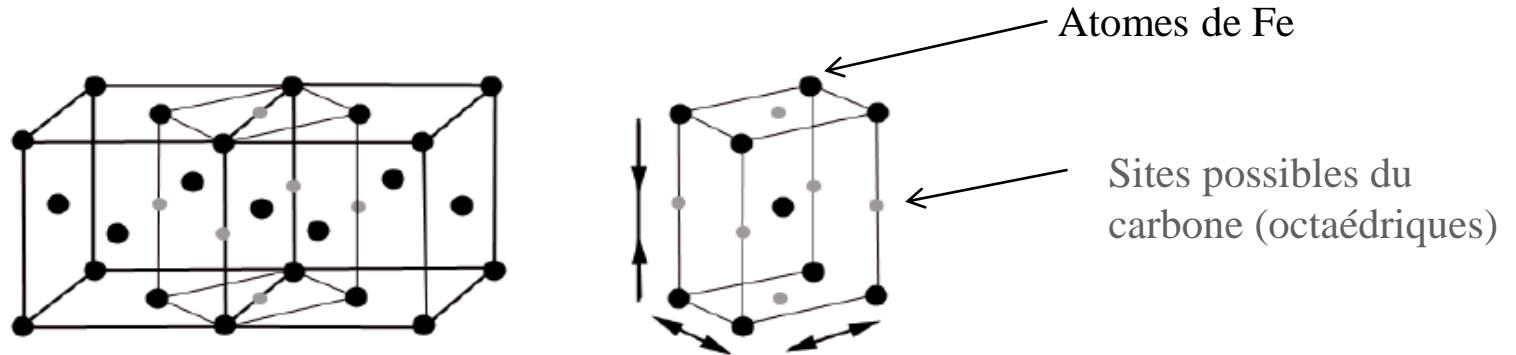


W.G. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, Physica 1 (1934) 561-586.

3. Modèles de transformation martensitique

Martensite dans les aciers. Il existe plusieurs relations d'orientation (OR) entre la phase parente fcc - γ Fe et la phase fille martensite bcc - (ou bct) α' Fe, en fonction de la chimie de l'alliage.

Distorsion de Bain



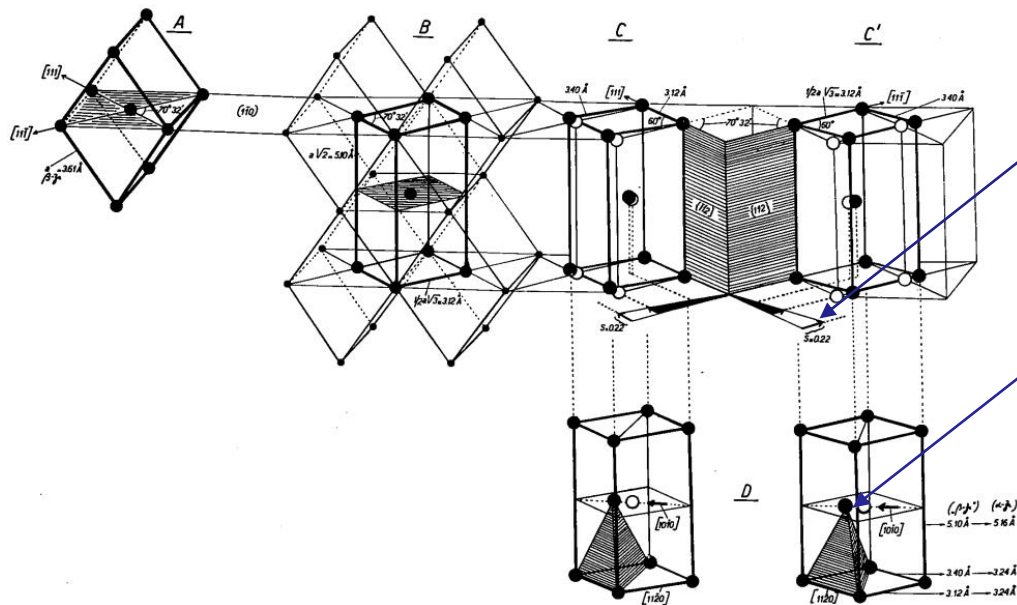
Les 3 ORs observés
dans les aciers et
alliages FeNi

Bain (1924)	$[100]_{\gamma} // [100]_{\alpha}$, $[011]_{\gamma} // [010]_{\alpha}$ et $(0\bar{1}1)_{\gamma} // (001)_{\alpha}$
Pitsch	$[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha}$, $[\bar{1}10]_{\gamma} // [11\bar{1}]_{\alpha}$ et $(001)_{\gamma} // (\bar{1}10)_{\alpha}$
Nishiyama-Wassermann	$[110]_{\gamma} // [001]_{\alpha}$, $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [110]_{\alpha}$ et $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}10)_{\alpha}$
Kurdjumov-Sachs	$[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha}$, $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [11\bar{2}]_{\alpha}$ et $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}10)_{\alpha}$

La distorsion de Bain sert de base à tous les modèles de transformation, mais l'OR de Bain n'a jamais été observée dans les aciers ! Les ORs Pitsch, NW et KS ORs sont à 10° de Bain → L'explication sera donnée dans le dernier cours.

3. Orientation relationships martensite/austenite

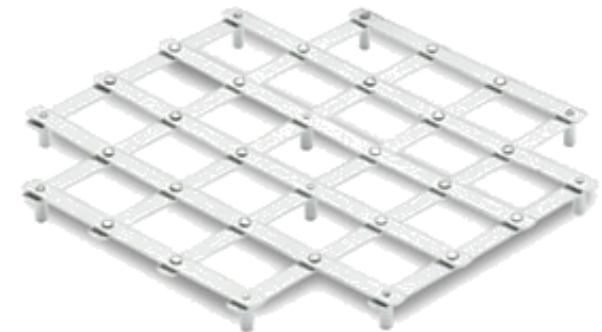
Un modèle analogue à Bain a été proposé par **Burgers** pour les transformations martensitiques **bcc** → **hcp**. Ce modèle repose sur une combinaison de **distorsion de réseau par cisaillement** et de **shuffle** :



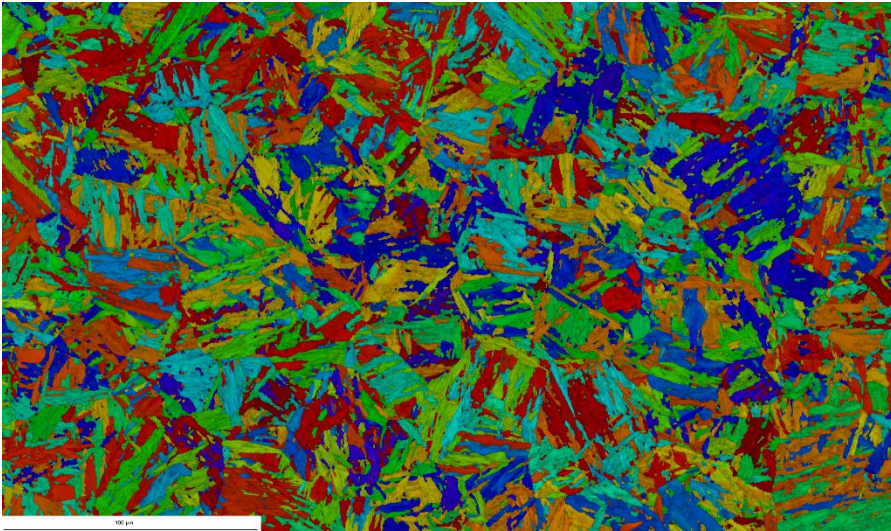
Combinaison de deux cisaillements simples sur plans $\{112\}_{\text{bcc}}$.

On dit que cet atome “*shuffle*”, c'est-à-dire qu'il ne se déplace pas selon les mêmes règles que les nœuds du réseau

Note: Il est souvent dit que la transformation martensitique modifie le réseau par des combinaisons d'étirements (*stretch*, type Bain) et de cisaillements simples. Selon moi, il est plus juste de l'imaginer comme une distorsion angulaire laissant des directions denses invariantes.

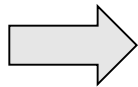


4. Les variants d'orientation

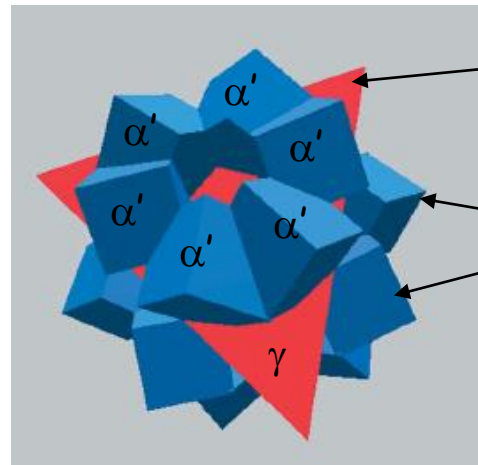


Carte EBSD d'un acier bainito-martensitique utilisé dans les cuves de réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) français. Chaque grain austénitique fcc (phase haute température) est transformé en 24 variants de martensite bcc pendant la trempe. Où sont les anciens grains austénitiques ? La question est d'intérêt car les anciens joints de grains sont des sites de fragilité (impuretés, ségrégation etc).

fcc γ - bcc α' : Kurdjumov-Sachs OR
 $[110]_{\text{fcc}} // [111]_{\text{bcc}}$ et $(\bar{1}11)_{\text{fcc}} // (\bar{1}10)_{\text{bcc}}$



24 α' variants

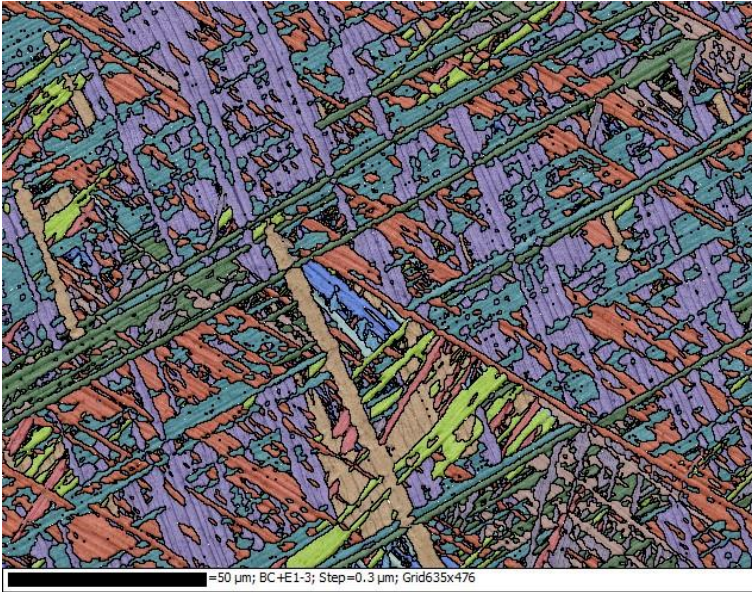


3D simulation with GenOVa

Tétraèdre fcc fait avec les faces $\{111\}$

Cube bcc fait avec les faces $\{100\}$

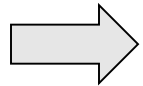
3. The orientation variants



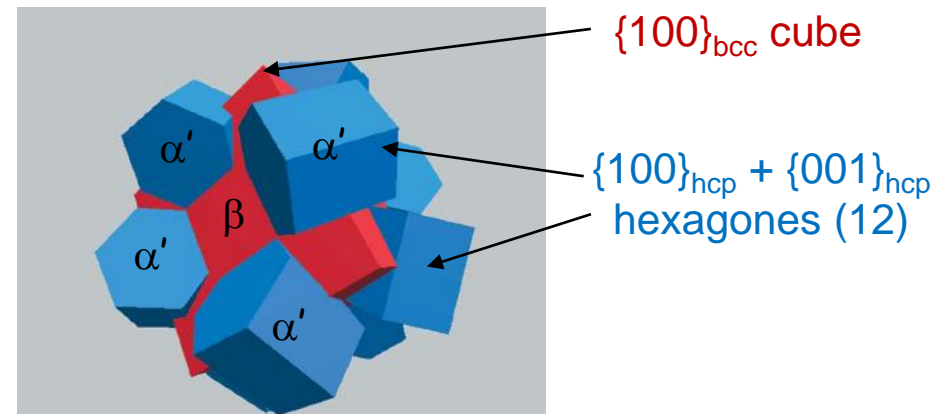
Carte EBSD des 12 variants en lattes de phase α d'un alliage Ti-6Al-V aussi appelé Ti64 Grade 5, ici refroidit lentement (donc pas vraiment martensitique, mais en a quand même toutes les caractéristiques cristallographiques). Ces alliages ont une faible densité, haute limite élastique, grande plasticité, même à basse température, et résistent très bien à la corrosion. Dans cette carte il n'y a qu'un seul ancien grain parent bcc β .

bcc β - hcp α' : Burgers OR

$[100]_{\text{hcp}} // [111]_{\text{bcc}}$ and $(001)_{\text{hcp}} // (\bar{1}10)_{\text{bcc}}$



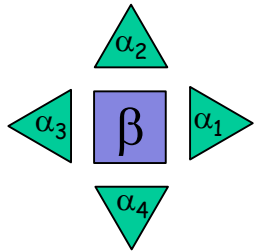
12 α' variants



3D simulation with GenOVa

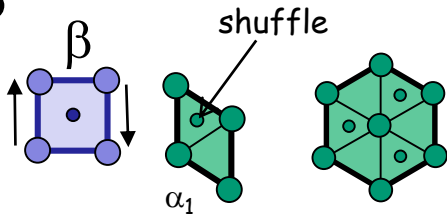
4. Enumérer les variants d'orientation

A



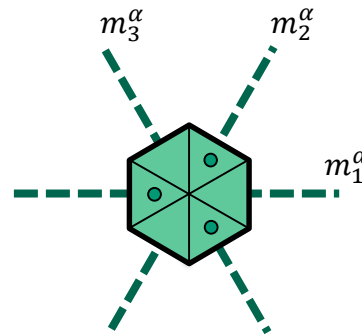
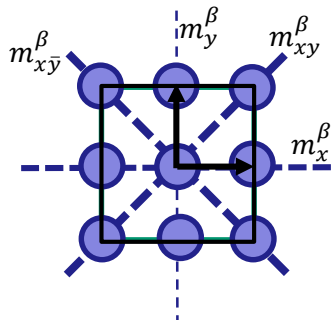
A. Cas 2D avec β phase parente carrée (matrice) et α phase fille (triangulaire) formée par précipitation (mouvements non coordonnés des atomes).

B



B. Cas 2D avec β phase parente carrée (austénite) et α phase fille (triangulaire) formée par transformation martensitique (mouvements coordonnés des atomes).

Dans les deux cas A et B, même si le mécanisme de formation de la phase fille est différent, il existe une OR entre la phase parente β et la phase fille α . Dans cet exemple, l'OR est la même.



$$\mathbb{G}^\beta = \{I, \bar{I}, m_x^\beta, m_y^\beta, m_{xy}^\beta, m_{x\bar{y}}^\beta, R_{\pi/2}^\beta, R_{-2\pi/2}^\beta\} \quad \mathbb{G}^\alpha = \{I, m_1^\alpha, m_2^\alpha, m_3^\alpha, R_{2\pi/3}^\alpha, R_{-2\pi/3}^\alpha\}$$

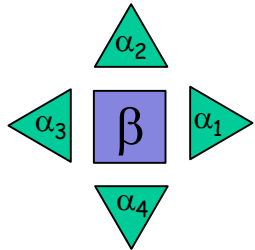
$$\mathbb{H}^\beta = \{I, m_x^\beta\} \text{ avec } m_x^\beta \parallel m_1^\alpha$$

Le nombre de variants d'orientation est le **nombre de symétries de la phase parente divisé par le nombre de symétries communes** entre la phase parente et un variant de la phase fille pris arbitrairement :

$$N^\alpha = \frac{|\mathbb{G}^\beta|}{|\mathbb{H}^\beta|} \quad N^\alpha = \frac{8}{2} = 4$$

4. Enumérer les variants d'orientation

Pour info



On encode la relation d'orientation sous forme d'une matrice de changement de repère $\mathbf{T} = [\mathbf{B}^\beta \rightarrow \mathbf{B}^\alpha]$. On utilise les matrices de symétries données par les groupes ponctuels \mathbb{G}^β , \mathbb{G}^α :

$$\mathbb{G}^\beta = \{I, \bar{I}, m_x^\beta, m_y^\beta, m_{xy}^\beta, m_{x\bar{y}}^\beta, R_{\pi/2}^\beta, R_{-\pi/2}^\beta\}$$

$$\mathbb{G}^\alpha = \{I, m_1^\alpha, m_2^\alpha, m_3^\alpha, R_{2\pi/3}^\alpha, R_{-2\pi/3}^\alpha\}$$

Les symétries commune entre la phase parente et le variant n°1 forme un sous groupe de \mathbb{G}^β appelé groupe d'intersection et noté \mathbb{H}^β :

$$\mathbb{H}^\beta = \mathbb{G}^\beta \cap \mathbf{T} \mathbb{G}^\alpha \mathbf{T}^{-1} = \{I, m_x^\beta\}$$

Chaque variant est un co-ensemble de type $\alpha_i = g_i^\beta \mathbb{H}^\beta$

$$\alpha_1 = \mathbb{H}^\beta = \{I, m_x^\beta\}, \alpha_2 = \{m_{xy}^\beta, R_{\pi/2}^\beta\}, \alpha_3 = \{\bar{I}, m_y^\beta\}, \alpha_4 = \{R_{-\pi/2}^\beta, m_{x\bar{y}}^\beta\}$$

Le nombre de variants est donné par la formule de **Lagrange**:

$$N^\alpha = \frac{|\mathbb{G}^\beta|}{|\mathbb{H}^\beta|}$$

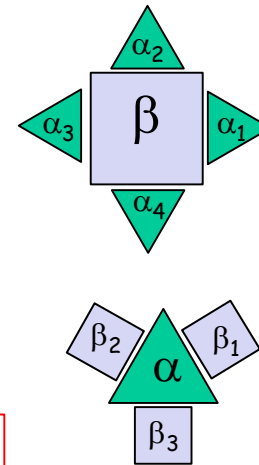
On peut appliquer la même formule à la **transformation inverse**:

$$N^\beta = \frac{|\mathbb{G}^\alpha|}{|\mathbb{H}^\alpha|}$$

Et comme $|\mathbb{H}^\beta| = |\mathbb{H}^\alpha|$,

nous obtenons une « belle formule » :

$$N^\alpha |\mathbb{G}^\alpha| = N^\beta |\mathbb{G}^\beta|$$



$$N^\alpha = \frac{8}{2} = 4$$

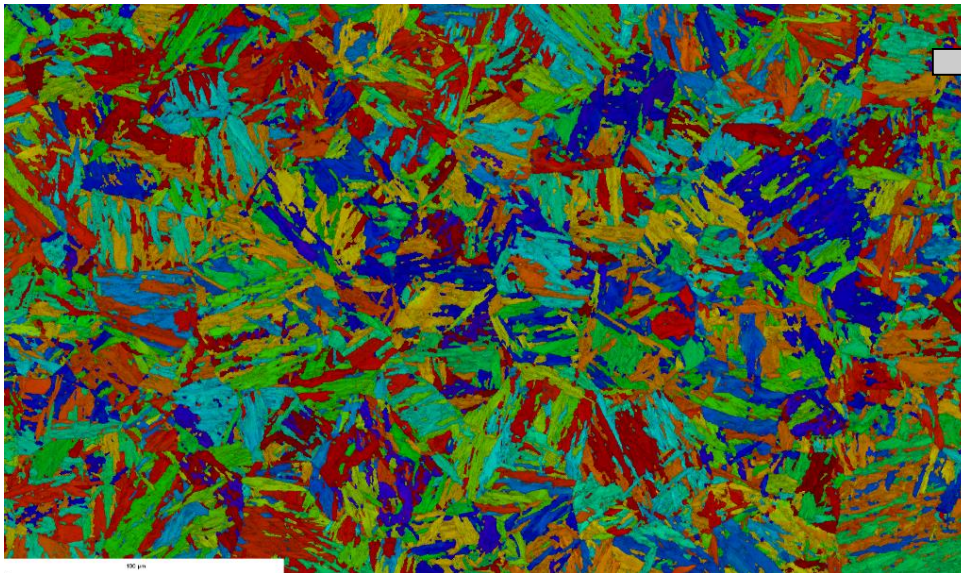
$$N^\beta = \frac{6}{2} = 3$$

$$4 \times 6 = 3 \times 8$$

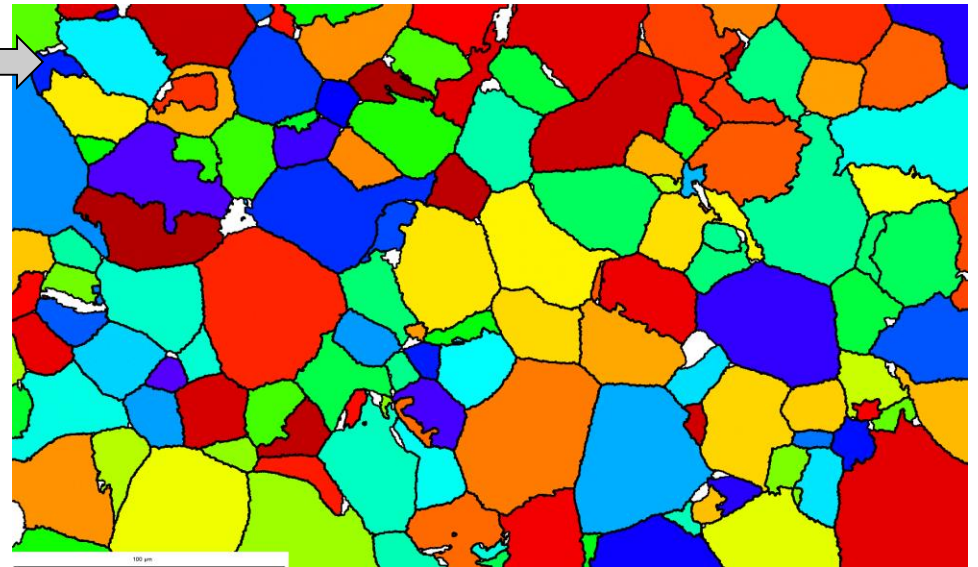
4. Reconstruction de la phase parente

La compréhension de la structure algébrique des variants et des relation de désorientation qui les lient entre eux (structure de groupoïde) a été mise à profit pour développer un algorithme de reconstruction des grains parents à partir des cartes EBSD 100% martensitique (ARPGE)

Exemple avec les aciers



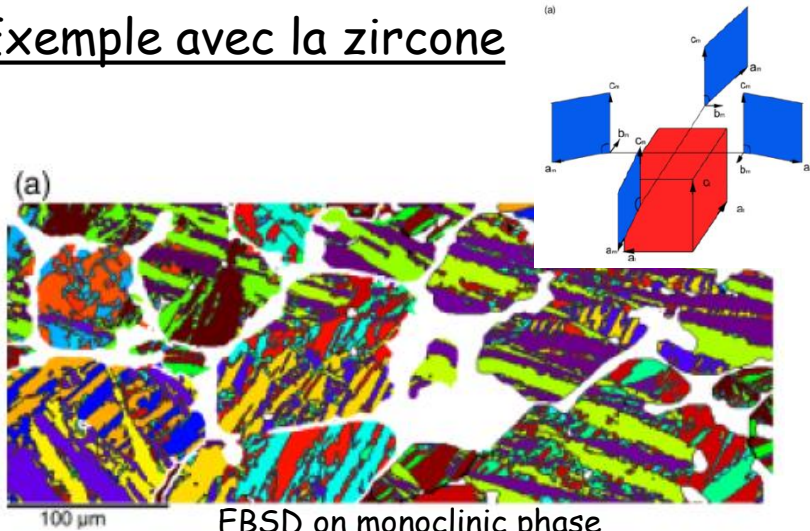
EBSD map of a martensitic/bainitic steel



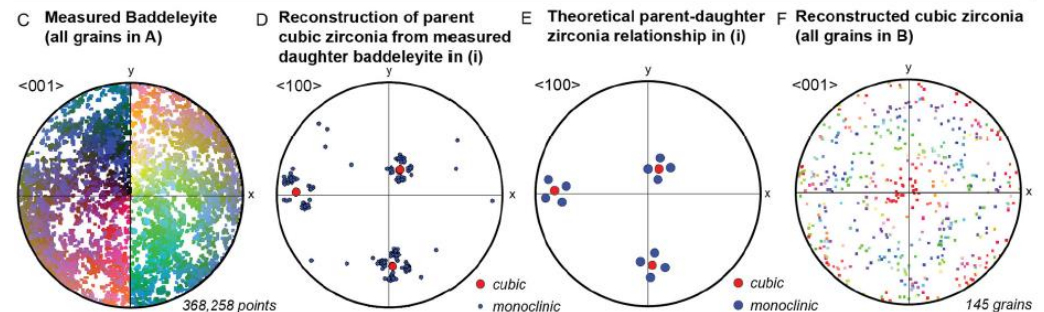
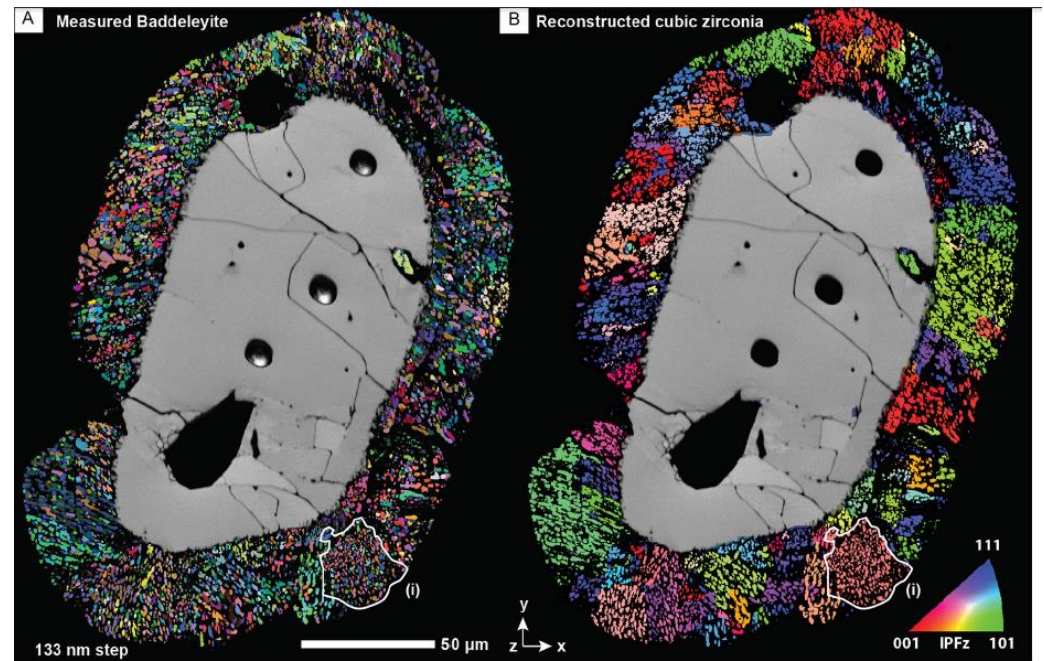
Parent austenitic grains reconstructed with ARPGE

4. Reconstruction de la phase parente

Exemple avec la zirconne



C. Cayron, Reconstruction of the Cubic and Tetragonal Parent Grains from Electron Backscatter Diffraction Maps of Monoclinic Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 2541-2544 (2010)



N.E. Timms et al. Cubic zirconia in >2370°C impact melt records Earth's hottest crust, *Earth and Planetary Science Letters* 477 (2017) 52-58

5. Matrices de changement de bases

On considère une base $B = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$. Un vecteur \mathbf{v} est donné dans cette base par ses coordonnées v_1, v_2, v_3 : $\mathbf{v} = v_1 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + v_3 \mathbf{c}$

$$\mathbf{v} = v_i = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}$$

Convention sur les matrices

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = M_{ij}$$

i = indice de ligne
 j = indice de colonne

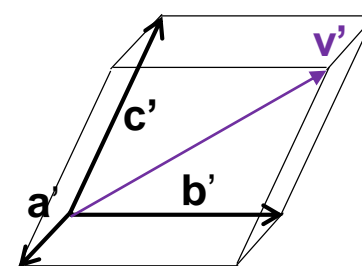
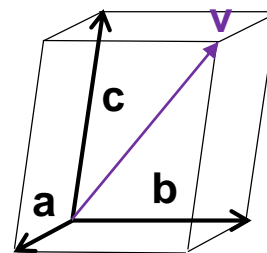
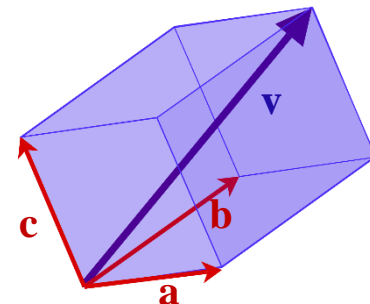
$$\mathbf{v}' = \mathbf{M} \mathbf{v} = v_1 \mathbf{a}' + v_2 \mathbf{b}' + v_3 \mathbf{c}' = v_1 \mathbf{M} \mathbf{a} + v_2 \mathbf{M} \mathbf{b} + v_3 \mathbf{M} \mathbf{c}$$

$$= \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 M_{11} + v_2 M_{12} + v_3 M_{13} \\ v_1 M_{21} + v_2 M_{22} + v_3 M_{23} \\ v_1 M_{31} + v_2 M_{32} + v_3 M_{33} \end{bmatrix} = M_{ij} v_j$$

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \mathbf{M} \mathbf{a} & \mathbf{M} \mathbf{b} & \mathbf{M} \mathbf{c} \end{array}$$

Notation matricielle

L'élément (i, j) d'une matrice \mathbf{M} d'une application linéaire m représente la i^{th} coordonnée de l'image par m du j^{th} vecteur de base



Notation tensorielle
(avec convention d'Einstein)

5. Matrices de changement de bases

Produit de deux matrices (exprimées dans la même base, sens actif)

If

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ p & q & r \\ u & v & w \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \lambda & \mu & \nu \\ \rho & \sigma & \tau \end{pmatrix},$$

their matrix products are:

$$\mathbf{AB} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ p & q & r \\ u & v & w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \lambda & \mu & \nu \\ \rho & \sigma & \tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\alpha + b\lambda + c\rho & a\beta + b\mu + c\sigma & a\gamma + b\nu + c\tau \\ p\alpha + q\lambda + r\rho & p\beta + q\mu + r\sigma & p\gamma + q\nu + r\tau \\ u\alpha + v\lambda + w\rho & u\beta + v\mu + w\sigma & u\gamma + v\nu + w\tau \end{pmatrix}$$

Produit de deux vecteurs

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} \text{ vecteur colonne (espace direct) et } \mathbf{a}^t = (a_1 \quad a_2 \quad a_3) \text{ vecteur ligne (espace réciproque)}$$

$$\mathbf{a}^t \mathbf{b} = (a_1 \quad a_2 \quad a_3) \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 = a_i b_i$$

$$\mathbf{b} \mathbf{a}^t = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} (a_1 \quad a_2 \quad a_3) = \begin{bmatrix} a_1 b_1 & a_2 b_1 & a_3 b_1 \\ a_1 b_2 & a_2 b_2 & a_3 b_2 \\ a_1 b_3 & a_2 b_3 & a_3 b_3 \end{bmatrix} = b_i a_j$$



- $\mathbf{a}^t \mathbf{b}$ = matrice 1×1 = produit scalaire
- $\mathbf{b} \mathbf{a}^t$ = matrice 3×3 = produit dyadique

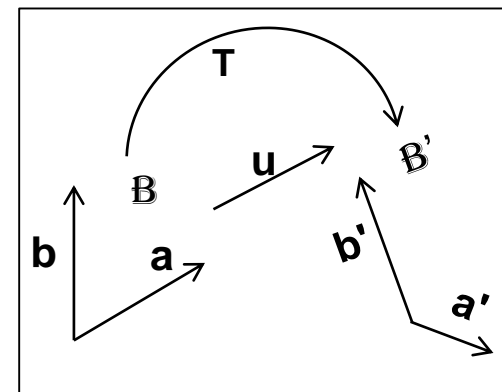
5. Matrices de changement de bases

On considère deux bases $\mathcal{B} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ et $\mathcal{B}' = (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')$

La matrice de changement de bases (matrice de passage) \mathbf{T} de $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ vers $(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')$ notée $[\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{B}']$ est définie par les coordonnées des vecteurs de la base finale $(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')$ écrit en colonne dans la base initiale \mathcal{B} :

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= a'_1 \mathbf{a} + a'_2 \mathbf{b} + a'_3 \mathbf{c} \\ \mathbf{b}' &= b'_1 \mathbf{a} + b'_2 \mathbf{b} + b'_3 \mathbf{c} \\ \mathbf{c}' &= c'_1 \mathbf{a} + c'_2 \mathbf{b} + c'_3 \mathbf{c}\end{aligned}$$

$$\mathbf{T} = [\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{B}'] = [\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}']_{/\mathcal{B}} = \begin{bmatrix} a'_1 & b'_1 & c'_1 \\ a'_2 & b'_2 & c'_2 \\ a'_3 & b'_3 & c'_3 \end{bmatrix}$$



Soit \mathbf{u} écrit dans \mathcal{B} , $\mathbf{u}_{/\mathcal{B}} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}_{/\mathcal{B}}$. Le même vecteur \mathbf{u} écrit dans \mathcal{B}' est $\mathbf{u}_{/\mathcal{B}'} = \begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \end{bmatrix}_{/\mathcal{B}'}$ tel que

$$\mathbf{u}_{/\mathcal{B}} = u'_1 \mathbf{a}'_{/\mathcal{B}} + u'_2 \mathbf{b}'_{/\mathcal{B}} + u'_3 \mathbf{c}'_{/\mathcal{B}} = u'_1 \mathbf{T} \mathbf{a}_{/\mathcal{B}} + u'_2 \mathbf{T} \mathbf{b}_{/\mathcal{B}} + u'_3 \mathbf{T} \mathbf{c}_{/\mathcal{B}} = \mathbf{T} (u'_1 \mathbf{a}_{/\mathcal{B}} + u'_2 \mathbf{b}_{/\mathcal{B}} + u'_3 \mathbf{c}_{/\mathcal{B}})$$

Et donc:

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}_{/\mathcal{B}} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \end{bmatrix}_{/\mathcal{B}'}$$

Ou encore:

$$\mathbf{u}_{/\mathcal{B}} = [\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{B}'] \mathbf{u}_{/\mathcal{B}'}$$

5. Matrices de changement de bases

$$\mathbf{T} = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] = [\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}']_{/\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} a'_1 & b'_1 & c'_1 \\ a'_2 & b'_2 & c'_2 \\ a'_3 & b'_3 & c'_3 \end{pmatrix}$$

Les coordonnées d'un vecteur fixe (u_1, u_2, u_3) sont **contravariantes**.
 \mathbf{T} est une matrice **passive** pour les coordonnées.

$$\mathbf{u}_{/\mathbf{B}} = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] \mathbf{u}_{/\mathbf{B}'}$$

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}_{/\mathbf{B}} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \end{bmatrix}_{/\mathbf{B}'}$$

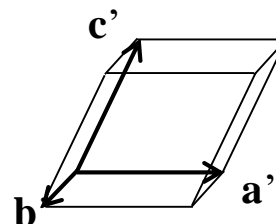
Par contre les vecteurs liés à la base ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) sont **covariants**.
 \mathbf{T}^t est une matrice **active** pour eux.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= a'_1 \mathbf{a} + a'_2 \mathbf{b} + a'_3 \mathbf{c} \\ \mathbf{b}' &= b'_1 \mathbf{a} + b'_2 \mathbf{b} + b'_3 \mathbf{c} \\ \mathbf{c}' &= c'_1 \mathbf{a} + c'_2 \mathbf{b} + c'_3 \mathbf{c} \end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{bmatrix} = \mathbf{T}^t \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix}$$

Note:

$$\det(\mathbf{T}) = \frac{\text{volume du parallélepède } (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')}{\text{volume du parallélepède } (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})}$$



5. Matrices de changement de bases

$$\mathbf{T}_1 = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] = [\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}']_{/\mathbf{B}}$$

$$\mathbf{T}_2 = [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}'] = [\mathbf{a}'', \mathbf{b}'', \mathbf{c}'']_{/\mathbf{B}'}$$



On considère un vecteur fixe \mathbf{u} . Comment changent ses coordonnées?

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] \begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \end{bmatrix} \quad \text{suivi par} \quad \begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \end{bmatrix} = [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}'] \begin{bmatrix} u''_1 \\ u''_2 \\ u''_3 \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}'] \begin{bmatrix} u''_1 \\ u''_2 \\ u''_3 \end{bmatrix}$$

\uparrow
 $\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2$

La composition de **matrices passives** \mathbf{T} se lit de **gauche à droite**

$$[\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}']$$

On considère des vecteurs $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ liés à une base. En quels nouveaux vecteurs sont-ils changés?

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{bmatrix} = \mathbf{T}_1^t \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} \quad \text{suivi par} \quad \begin{bmatrix} \mathbf{a}'' \\ \mathbf{b}'' \\ \mathbf{c}'' \end{bmatrix} = \mathbf{T}_2^t \begin{bmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} \mathbf{a}'' \\ \mathbf{b}'' \\ \mathbf{c}'' \end{bmatrix} = \mathbf{T}_2^t \mathbf{T}_1^t \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix}$$

\uparrow
 $(\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2)^t$

La composition des **matrices actives** \mathbf{T}^t se lit de **droite à gauche**

5. Matrices de changement de bases

Les matrices **passives** sont écrites dans des bases **locales**.

\mathbf{A} = opération écrite dans la base \mathbf{B} $\mathbf{A} = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}']$

\mathbf{B}' = opération écrite dans la base \mathbf{B}' $\mathbf{B}' = [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}']$

$$\Rightarrow \mathbf{C}_{/\mathbf{B}} = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] = [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}'] = \mathbf{A}_{/\mathbf{B}} \mathbf{B}'_{/\mathbf{B}'}$$

Les matrices **actives** sont écrites dans une base **globale**.

\mathbf{A} = opération écrite dans la base \mathbf{B}

\mathbf{B} = opération écrite dans la base \mathbf{B}

$$\Rightarrow \mathbf{C}_{/\mathbf{B}} = \mathbf{B}_{/\mathbf{B}} \mathbf{A}_{/\mathbf{B}}$$

Heureusement tout est cohérent car :

$$\mathbf{B}'_{/\mathbf{B}'} = [\mathbf{B}' \rightarrow \mathbf{B}] \mathbf{B}_{/\mathbf{B}} [\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}'] = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{A}$$

$$\Rightarrow \mathbf{C}_{/\mathbf{B}} = \mathbf{B}_{/\mathbf{B}} \mathbf{A}_{/\mathbf{B}} = \mathbf{A}_{/\mathbf{B}} \mathbf{B}'_{/\mathbf{B}'}$$

Note: En cristallographie, quand deux transformations de phases sont composées et que chacune est déterminée séparément dans sa base locale, il est plus facile et direct d'utiliser la notation passive.

6. Espace réciproque

On définit une base **réciproque** $\mathbb{B}^* = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ à partir d'une base **directe** $\mathbb{B} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ par

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

soit

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} (\mathbf{a}^* \quad \mathbf{b}^* \quad \mathbf{c}^*) = \text{Identity}$$

Si on connaît les coordonnées des vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} dans une base orthonormée, alors on peut calculer directement les coordonnées des vecteurs \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* par:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{\det(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})} \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{\det(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{\det(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})}$$

Cette base réciproque rend très simple le calcul produit scalaire:

Soit le vecteur \mathbf{u}^* écrit dans la base $\mathbb{B}^* = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$,

Et le vecteur \mathbf{v} écrit dans la base $\mathbb{B} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$,

Le produit scalaire vaut

$$\mathbf{u}^* = u_{1*} \mathbf{a}^* + u_{2*} \mathbf{b}^* + u_{3*} \mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{v} = v_1 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + v_3 \mathbf{c}$$

$$\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{v} = (u_{1*} \mathbf{a}^* + u_{2*} \mathbf{b}^* + u_{3*} \mathbf{c}^*) \cdot (v_1 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + v_3 \mathbf{c}) = u_{1*} v_1 + u_{2*} v_2 + u_{3*} v_3 = \begin{pmatrix} u_{1*} & u_{2*} & u_{3*} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}$$

6. Espace réciproque et tenseur métrique

Question: Si les coordonnées du vecteur \mathbf{u} dans \mathbf{B} sont connues, comment connaître celles dans \mathbf{B}^* ?

Réponse: Utiliser la matrice de passage $[\mathbf{B}^* \rightarrow \mathbf{B}]$ et le fait que $\mathbf{u}^* = [\mathbf{B}^* \rightarrow \mathbf{B}] \mathbf{u}$

On appelle **tenseur métrique** cette matrice de passage, $\mathbf{G} = [\mathbf{B}^* \rightarrow \mathbf{B}]$.

Question: Comment calculer le tenseur métrique ?

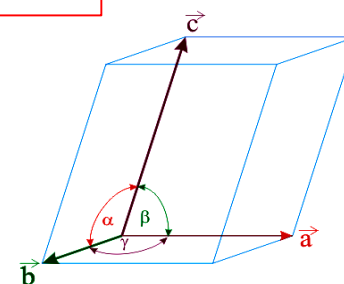
Réponse: Le produit scalaire avec les deux vecteurs écrits dans le réseau direct est

$$\bullet \quad \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}^* \mathbf{v} = ([\mathbf{B}^* \rightarrow \mathbf{B}] \mathbf{u})^t \mathbf{v} = \mathbf{u}^t [\mathbf{B}^* \rightarrow \mathbf{B}]^t \mathbf{v} = \mathbf{u}^t \mathbf{G}^t \mathbf{v}$$

$$\bullet \quad \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = (u_1 \mathbf{a} + u_2 \mathbf{b} + u_3 \mathbf{c}) \cdot (v_1 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + v_3 \mathbf{c}) = (u_1 \quad u_2 \quad u_3) \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} \cdot (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \mathbf{G} = [\mathbf{B}^* \rightarrow \mathbf{B}] = \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) = \begin{bmatrix} \mathbf{a}^2 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b}^2 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{c}^2 \end{bmatrix} = \mathbf{G}^t \quad \text{et} \quad \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}^* \mathbf{v} = \mathbf{u}^t \mathbf{G} \mathbf{v}$$

Important: Le tenseur métrique se définit donc simplement à partir des longueurs des vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} et des angles entre eux, comme c'est le cas usuel en cristallographie. Il n'y a pas besoin de connaître les coordonnées des vecteurs dans une base orthonormée pour calculer le tenseur métrique.



$$\mathbf{a}^2 = \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{a}\|$$

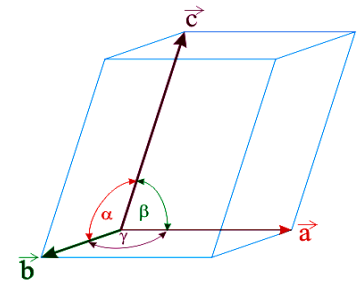
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\| \cos(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \quad \text{etc...}$$

6. Espace réciproque et tenseur métrique

Tous les calculs cristallographiques peuvent être réalisés avec le tenseur métrique.

Si vraiment il fallait introduire une base orthonormée, on peut le faire de manière « encadrée » en utilisant le **tenseur de structure** qui est la matrice de passage d'une base orthonormale \mathbf{B}_{ortho} vers la base cristallographique \mathbf{B} définie selon les Tables Internationales de Cristallographie

$$\mathbf{S} = [\mathbf{B}_{ortho} \rightarrow \mathbf{B}] = \begin{bmatrix} a \sin(\alpha) & \frac{b(\cos(\gamma) - \cos(\alpha) \cos(\beta))}{\sin(\beta)} & 0 \\ 0 & \frac{b V}{\sin(\beta)} & 0 \\ a \cos(\beta) & b \cos(\alpha) & c \end{bmatrix}$$



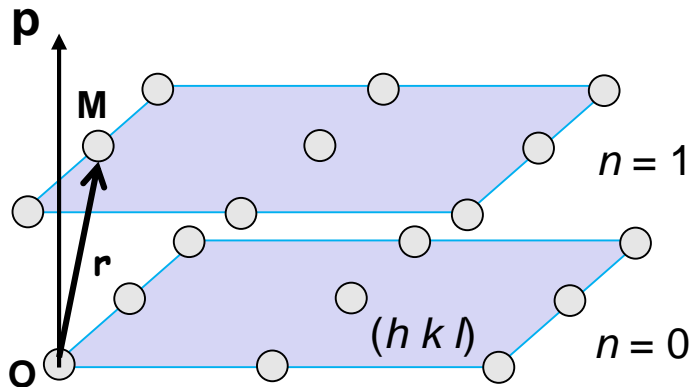
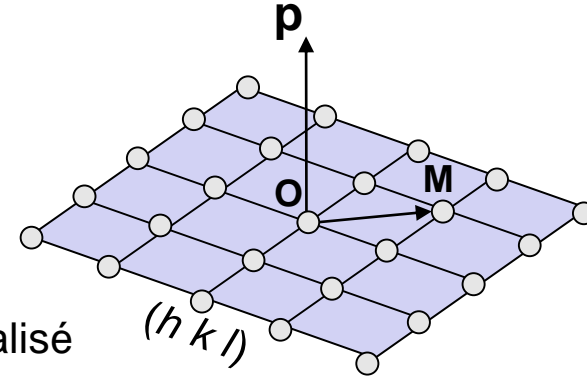
Avec V le volume de la cellule unitaire divisé par le produit des normes des vecteurs $a b c$. Il vaut

$$V = \frac{V_{unit\ cell}}{a b c} = \sqrt{1 + 2 \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma)}$$

Lien entre \mathbf{G} et \mathbf{S} : En écrivant que $\forall \mathbf{u}$ et \mathbf{v} , $(\mathbf{S}\mathbf{u})^t \mathbf{S}\mathbf{v} = \mathbf{u}^t \mathbf{G} \mathbf{v}$, il vient immédiatement $\mathbf{G} = \mathbf{S}^t \mathbf{S}$

6. Espace réciproque et plans

- Un plan est défini à partir de ses **indices de Miller** $(h\ k\ l)$
- Le vecteur $\mathbf{p}^t = (h\ k\ l)$ est le **vecteur normal au plan**, et $(h\ k\ l)$ sont ses **coordonnées dans le réseau réciproque**.
- Ce même vecteur écrit dans le réseau direct est $\mathbf{n} = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p}$
- Tout point M de coordonnées $\mathbf{OM} = [x\ y\ z]$ dans le **réseau direct** est localisé dans le plan ssi $\mathbf{p}^t \mathbf{OM} = hx + ky + lz = 0$
- Toute direction $\mathbf{OM} = [x\ y\ z]$ pointe vers la strate n du plan ssi $hx + ky + wz = n$



Le réseau cristallin peut être découpé en **strates** parallèlement à un plan \mathbf{p} d'indices de Miller $(h\ k\ l)$ fixés. Le réseau est l'ensemble des nœuds $\mathbf{r} = [x\ y\ z]$ tels que $x, y, z \in \mathbb{Z}$

- dans la strate $n = 0$ de \mathbf{p} sont tels que $hx + ky + wz = 0$
- dans la strate $n = 1$ de \mathbf{p} sont tels que $hx + ky + wz = 1$ etc.

\mathbf{r} vecteur écrit dans l'espace direct

\mathbf{p} plan dont la normale est un vecteur écrit dans l'espace réciproque

6. Espace réciproque et plans

- La méthode de Miller construit les points (**A**, **B**, **C**) de la strate $n = 1$ du plan **p** qui sont les intersections de la strate avec les 3 axes de base (**a**, **b**, **c**) :

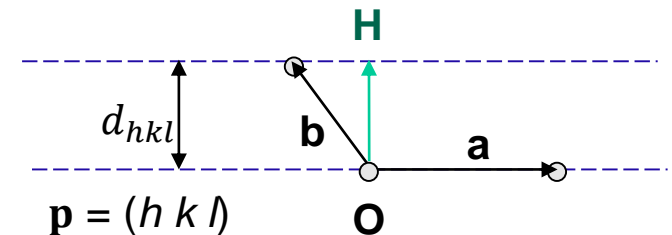
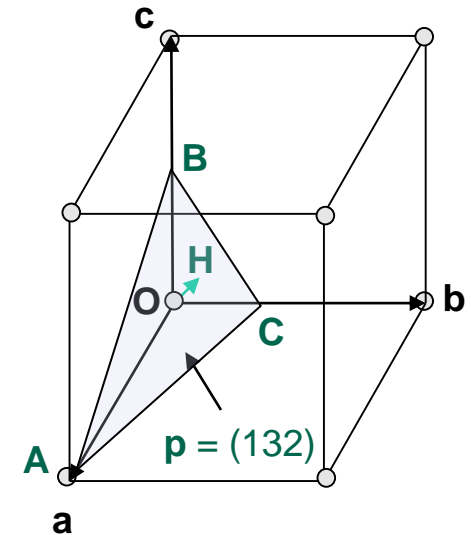
$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{bmatrix} \text{ avec } x = \frac{1}{h}, y = \frac{1}{k}, z = \frac{1}{l}$$

On vérifie en effet que $\mathbf{p}^t \mathbf{OA} = \mathbf{p}^t \mathbf{OB} = \mathbf{p}^t \mathbf{OC} = 1$ et ce \forall base (**a**, **b**, **c**).

- Si on appelle **H** le point de projection orthogonale de l'origine **O** sur la strate $n = 1$ plan **p**, nous avons $\mathbf{p}^t \mathbf{OH} = \|\mathbf{p}\| \|\mathbf{OH}\| = 1$

\Rightarrow En écrivant $\|\mathbf{OH}\| = d_{hkl}$ la distance interplanaire entre les strates du plan **p**, on obtient directement $\|\mathbf{p}\| = \frac{1}{d_{hkl}}$

- Attention, pour calculer $\|\mathbf{p}\|$ il faut garder en tête que **p** est un vecteur du réseau réciproque donc sa norme est donnée par $\|\mathbf{p}\|^2 = \mathbf{p}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p}$



6. Espace réciproque et plans

Exemple en 2D

On considère un réseau cristallin tel que
 $\|\mathbf{a}\| = 1$, $\|\mathbf{b}\| = 2$, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 1$ ($\alpha = 60^\circ$)

1.a Voir la figure à droite.

1.b

On construit \mathbf{a}^* tel que $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0$ et $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1$

On construit \mathbf{b}^* tel que $\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0$ et $\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1$

Pour $\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1$ il faut que \mathbf{b}_p^* la projection de \mathbf{b}^* sur \mathbf{b} soit telle que $\|\mathbf{b}_p^*\| \|\mathbf{b}\| = 1$, sachant que $\|\mathbf{b}\| = 2$

$$\Rightarrow \|\mathbf{b}_p^*\| = 1/2$$

2. Calcul de d_{hk}

$$d_{hk} = \frac{1}{\|\mathbf{p}\|} \text{ avec } \|\mathbf{p}\|^2 = \mathbf{p}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p}$$

$$\text{Le tenseur métrique vaut } \mathbf{G} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 4 \end{bmatrix}$$

$$\text{Donc, } \|\mathbf{p}\|^2 = (-1, 2) \begin{bmatrix} 4/3 & -1/3 \\ -1/3 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \end{pmatrix} = 4$$

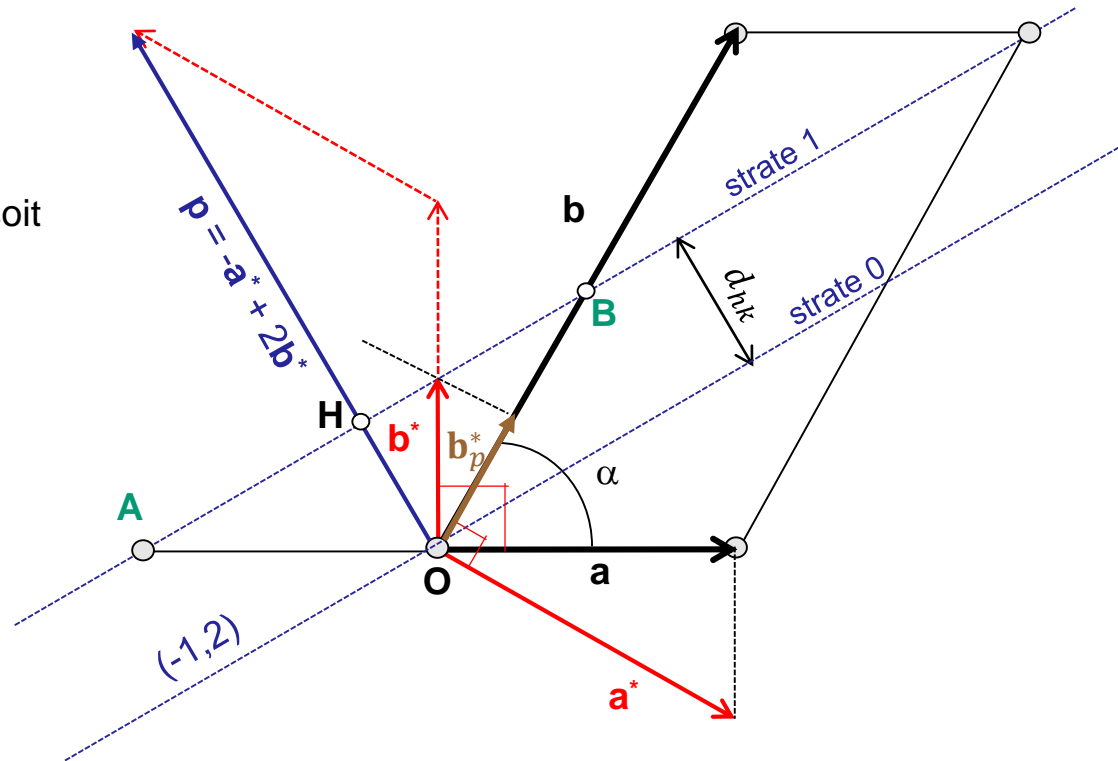
$$\Rightarrow d_{hk} = \frac{1}{\sqrt{4}} = 1/2$$

1. Tracer le plan $\mathbf{p}^t = (-1, 2)$ par deux méthodes différentes:

a) Par la construction de Miller

b) En construisant la base réciproque puis le vecteur \mathbf{p}

2. Que vaut la distance interplanaire d_{hk} des plans \mathbf{p} ?



6. Espace réciproque et plans

Notation à 4 indices pour réseaux hexagonaux

Pour les plans

$$\mathbf{p}^t = (h, k, l) \text{ en 3 indices} \Leftrightarrow \mathbf{p}^t = (h, k, -(h+k), l) \text{ en 4 indices}$$

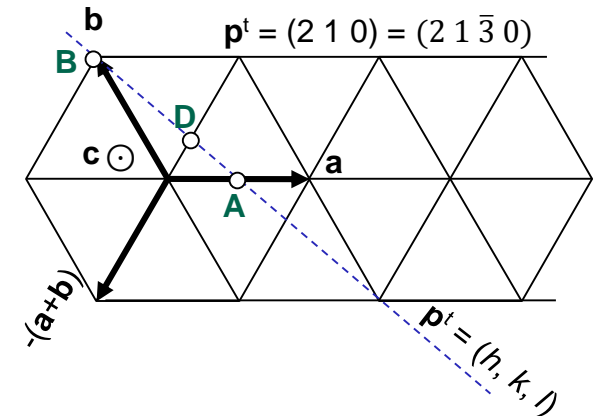
Demo:

Un point M (x,y,z) appartient à la strate $n = 1$ de ce plan ssi $hx + ky + zl = 1$

Cette strate intercepte l'axe **a** en un point **A** ($x = 1/h$), l'axe **b** en un point **B** ($y = 1/k$), et l'axe **c** en un point **C** ($z = 1/l$).

Elle intercepte l'axe **(a+b)** en un point **D** ($r, r, 0$) tel que $(h+k)r = 1$.

⇒ L'indice de Miller du plan selon l'axe **-(a+b)** est $-(h+k)$.



Pour les directions

$$\mathbf{u} = [x, y, z] \text{ en 3 indices} \Leftrightarrow [u, v, w, z] \text{ en 4 indices avec :}$$

$$\begin{aligned} u &= \frac{2x - y}{3} \\ v &= \frac{2y - x}{3} \\ w &= -(u + v) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x &= 2u + v \\ y &= 2v + u \end{aligned}$$

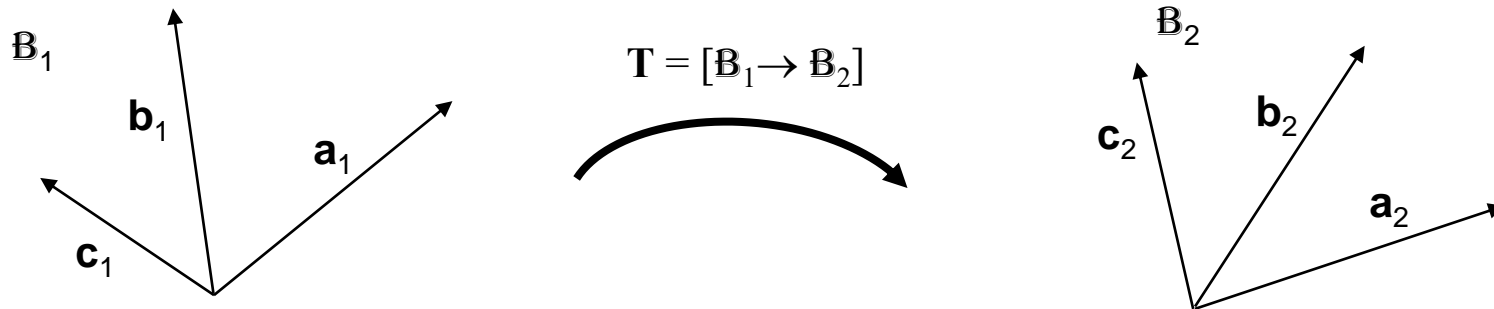
Demo: $\mathbf{u} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w(-\mathbf{a} - \mathbf{b}) + z\mathbf{c}$

Démontrons que $w = -(u + v)$, le reste est ensuite facile. Posons $z = 0$, et notons $\mathbf{u}_1 = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w(-\mathbf{a} - \mathbf{b})$ et \mathbf{u}_2 le vecteur \mathbf{u}_1 tourné de 120° , $\mathbf{u}_2 = u\mathbf{b} + v(-\mathbf{a} - \mathbf{b}) + w\mathbf{a}$. Nous voulons que $\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 = (u+w)\mathbf{a} + (u+v)\mathbf{b} + (v+w)(-\mathbf{a} - \mathbf{b})$ ait les mêmes indices que \mathbf{u}_1 ou \mathbf{u}_2 à des permutations et signe \pm près. Le seul moyen est de poser: $(u+w) = v$, $(u+v) = -w$, $v+w = u$

6. Espace réciproque et changement de base

On considère

- Une base \mathcal{B}_1 de réciproque \mathcal{B}_1^* et de tenseur métrique \mathbf{G}_1 .
- Une base \mathcal{B}_2 de réciproque \mathcal{B}_2^* et de tenseur métrique \mathbf{G}_2 .



Question: Si on connaît une relation d'orientation \mathbf{T} entre les deux bases directes, quelle est la relation d'orientation \mathbf{T}^* entre les bases réciproques ?

Réponse: Prenons deux vecteurs, un dans l'espace direct \mathbf{u} et l'autre dans l'espace réciproque \mathbf{p} , leur produit scalaire est indépendant du choix de la base, nous avons $\mathbf{p}_{/2}^t \mathbf{u}_{/2} = \mathbf{p}_{/1}^t \mathbf{u}_{/1}$

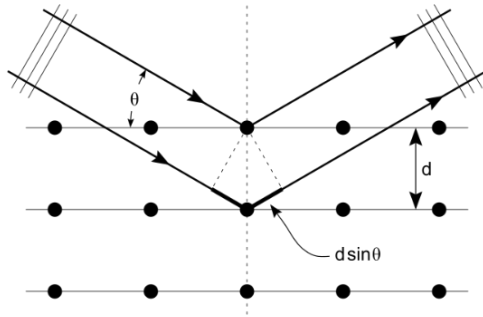
De plus, $\mathbf{u}_{/1} = [\mathcal{B}_1 \rightarrow \mathcal{B}_2] \mathbf{u}_{/2}$ et $\mathbf{p}_{/1} = [\mathcal{B}_1^* \rightarrow \mathcal{B}_2^*] \mathbf{p}_{/2}$

Donc $\mathbf{p}_{/2}^t \mathbf{u}_{/2} = \mathbf{p}_{/1}^t \mathbf{u}_{/1} = (\mathbf{T}^* \mathbf{p}_{/2})^t \mathbf{T} \mathbf{u}_{/2} = \mathbf{p}_{/2}^t \mathbf{T}^{*t} \mathbf{T} \mathbf{u}_{/2}$ valable $\forall \mathbf{u}$ et $\mathbf{p} \Rightarrow \mathbf{T}^{*t} \mathbf{T} = \text{Identité}$

$$\Rightarrow \mathbf{T}^* = \mathbf{T}^{-t}$$

7. Diffraction

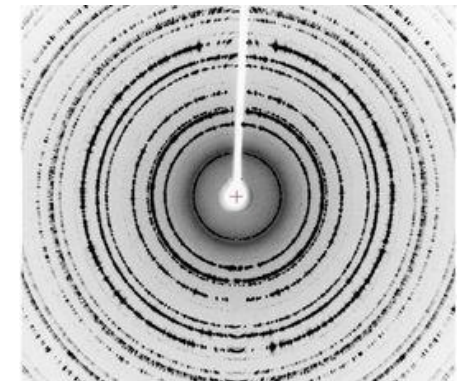
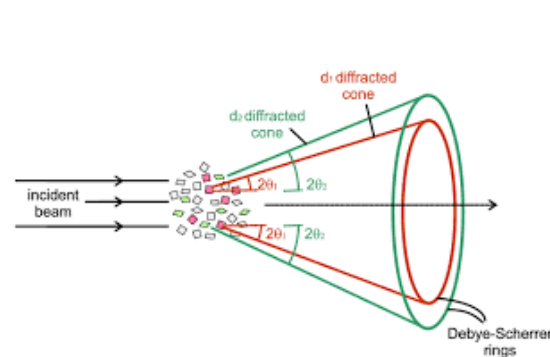
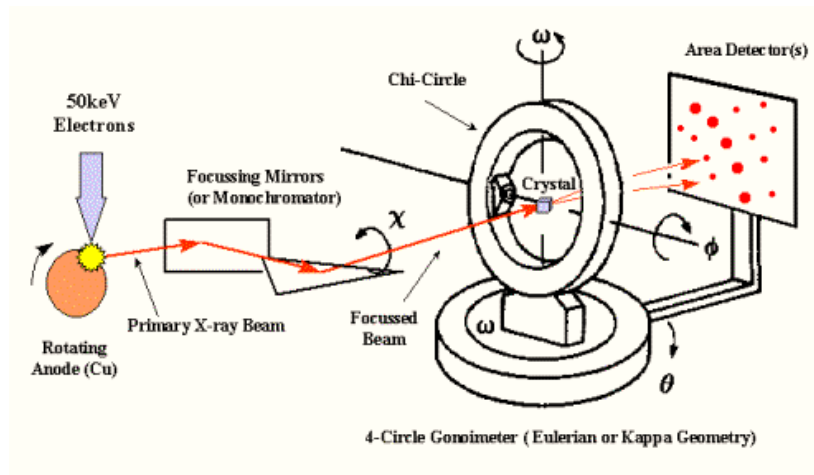
Loi de Bragg:



$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

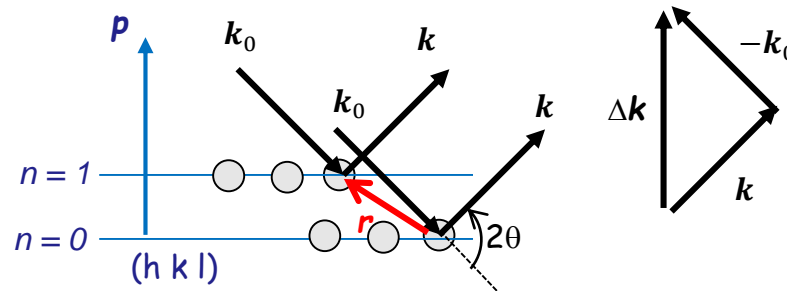
Avec $n \in \mathbb{N}$ et λ la longueur d'onde des rayons X ($< 0.1 \text{ nm}$)

Le faisceau incident est **diffusé** sous forme d'ondes planes par les atomes ou les groupes d'atomes formant le motif. Si le faisceau arrive sous un angle θ sur des plans cristallins dont la distance interplanaires est d telle que $2d \sin\theta$ vaut une multiple de la longueur d'onde λ , les ondes émises vont **interférer des manière constructive**. On parle alors de **diffraction**. La direction de diffraction fait elle aussi un angle θ avec le plan de telle sorte que l'angle entre le faisceau incident et diffracté est 2θ .



7. Diffraction

Loi de Laue:



Le déphasage entre les ondes planes incidentes et diffusées de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 et \mathbf{k} respectivement est $\Delta\varphi = 2\pi \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ avec $\Delta\mathbf{k}$ normal au plan de diffraction, et \mathbf{r} vecteur (de l'espace direct) qui appartient au réseau cristallin. Les coordonnées de \mathbf{r} dans l'espace direct sont des entiers. La condition de diffraction s'écrit par le produit scalaire $\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \in \mathbb{Z}, \forall \mathbf{r} \in \text{réseau}$. La condition de diffraction s'écrit donc:

$$\Delta\mathbf{k} = n \mathbf{p}$$

avec \mathbf{p} un vecteur de coordonnées entières dans le réseau réciproque, c'est donc un plan cristallin. Nous venons de prouver que le plan de diffraction $\Delta\mathbf{k}$ est un plan cristallin!

La loi de Bragg s'obtient en utilisant le fait que $\|\mathbf{k}\| = \|\mathbf{k}_0\| = \frac{1}{\lambda} \rightarrow \|\Delta\mathbf{k}\| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$

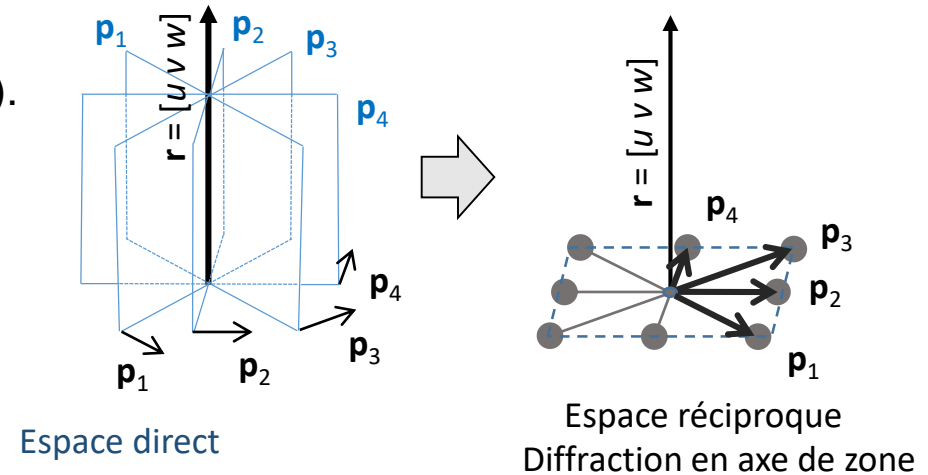
Si on compare à $\|\Delta\mathbf{k}\| = n \|\mathbf{p}\| = \frac{n}{d_{hkl}}$, il vient directement

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

7. Diffraction

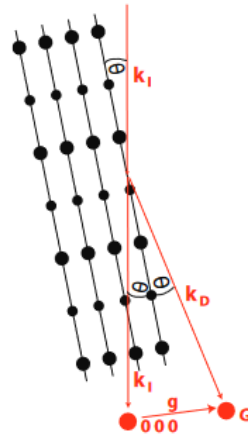
On peut couper le réseau cristallin **autour d'une direction** entière $\mathbf{r} = [u \ v \ w]$ fixée (axe de zone en TEM).

- La diffraction dans la zone de Laue d'ordre ($n = 0$) sont les plans $\mathbf{p}^t = (h \ k \ l)$ tel que $hu + vk + wl = 0$
- Les zones de Laue d'ordre supérieur sont les plans inclinés qui ne contiennent plus \mathbf{r} , mais qui font le même angle avec \mathbf{r} , tel que $hu + vk + wl = 1$, etc.

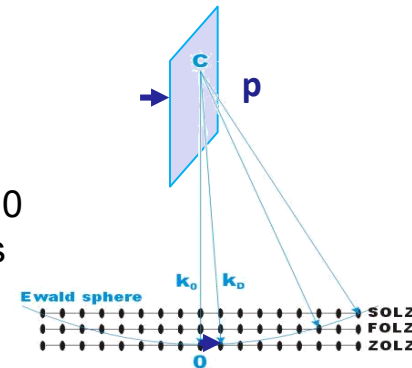


Note 1

Théoriquement la diffraction n'est possible pour des conditions exactes de Bragg, donc avec des angles très spécifiques θ



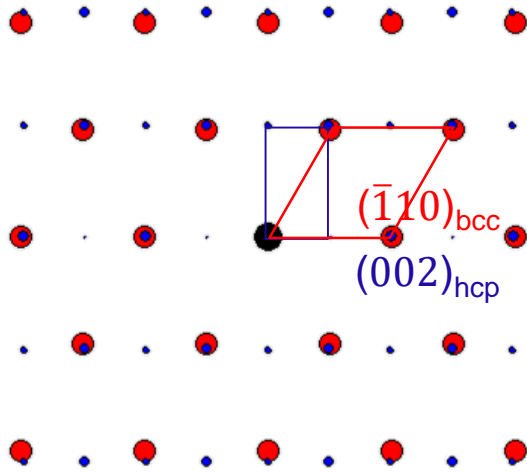
Cependant en pratique des effets de taille (*streaking*) et la convergence du faisceau suffisent à relaxer ces conditions. C'est ainsi qu'on peut observer dans la zone de Laue d'ordre 0 de nombreux spots de diffraction et pas seulement le spot transmis.



Note 2: [] pour une **direction spécifique**, < > pour un **ensemble de directions** équivalentes par symétries
() pour un **plan spécifique**, { } pour un **ensemble de plans** équivalents par symétries

7. Diffraction

La diffraction en TEM, et dans une moindre mesure en EBSD, est la principale technique pour mesurer une relation d'orientation:



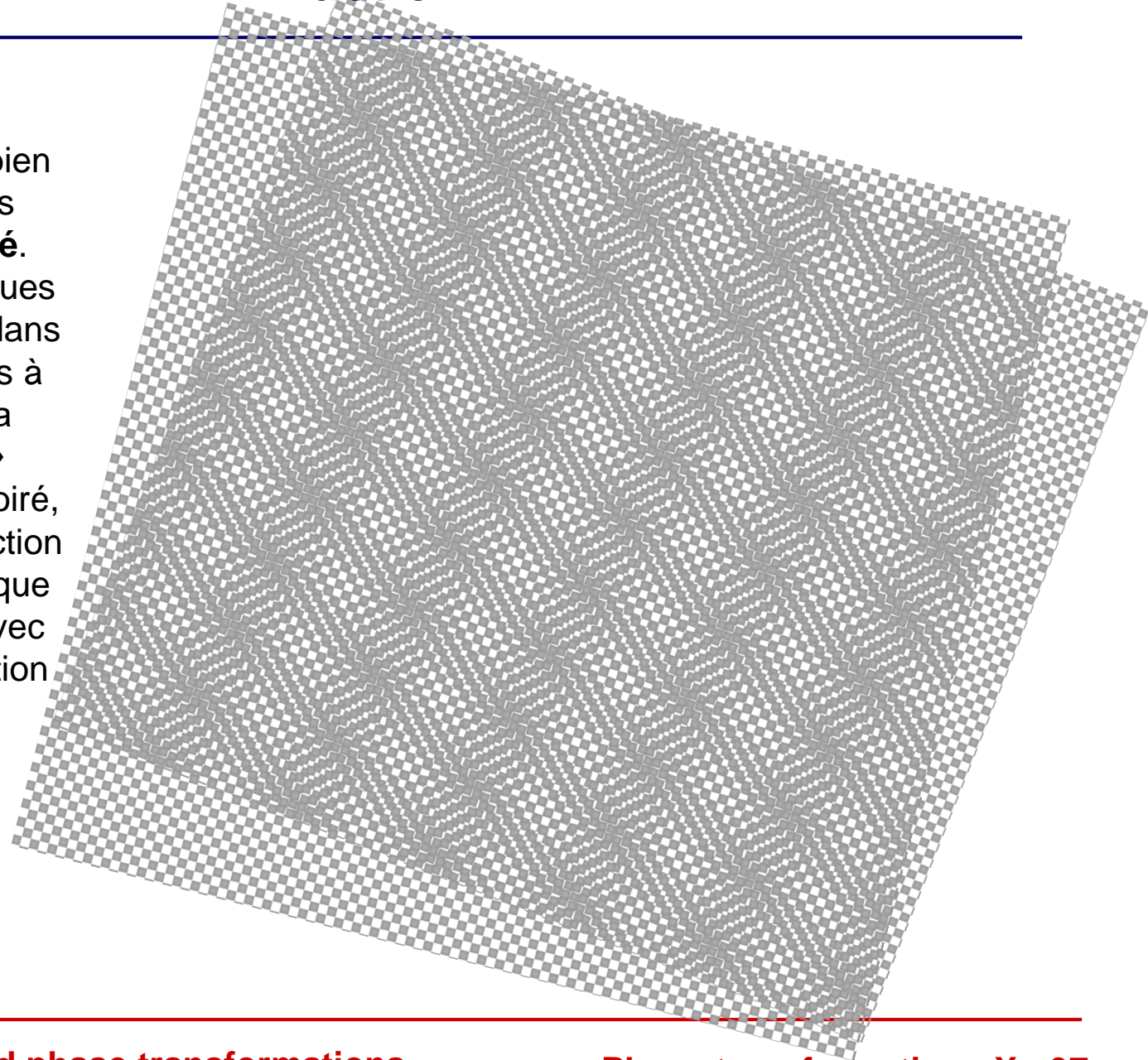
Cette SAED (*Selected Electron Area Diffraction*) simulée montre une OR de Burgers:

- Directions parallèles = Zone Axis = $[111]_{bcc} // [100]_{hcp}$
- Plans parallèles = spots de diffraction alignés = $(\bar{1}10)_{bcc} // (002)_{hcp}$

SAED of a $bcc \beta$ matrix and $hcp \alpha'$ martensite

Note: La notation à quatre indices $[2\bar{1}\bar{1}0]_{hcp} = 2\mathbf{a} - \mathbf{b} - (\mathbf{a} + \mathbf{b}) = 3\mathbf{a} = [300]_{hcp}$ (voir slide 31)

Une erreur malheureusement bien trop fréquente en science des matériaux: les **effets de moiré**. De « nouvelles » phases exotiques sont régulièrement rapportées dans des revues scientifiques parfois à haut facteur d'impact, mais la plupart sont des « mirages » explicables par des effets de moiré, des interférences entre la diffraction du précipité de structure classique et la diffraction de la matrice avec laquelle le précipité est en relation d'orientation.



LETTER

250 | NATURE | VOL 510 | 12 JUNE 2014

doi:10.1038/nature13381

Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability

Quan Huang^{1*}, Dongli Yu^{1*}, Bo Xu^{1*}, Wentao Hu^{1*}, Yanming Ma², Yanbin Wang³, Zhisheng Zhao¹, Bin Wen¹, Julong He¹, Zhongyuan Liu¹ & Yongjun Tian¹

This a moiré, not a new phase M !

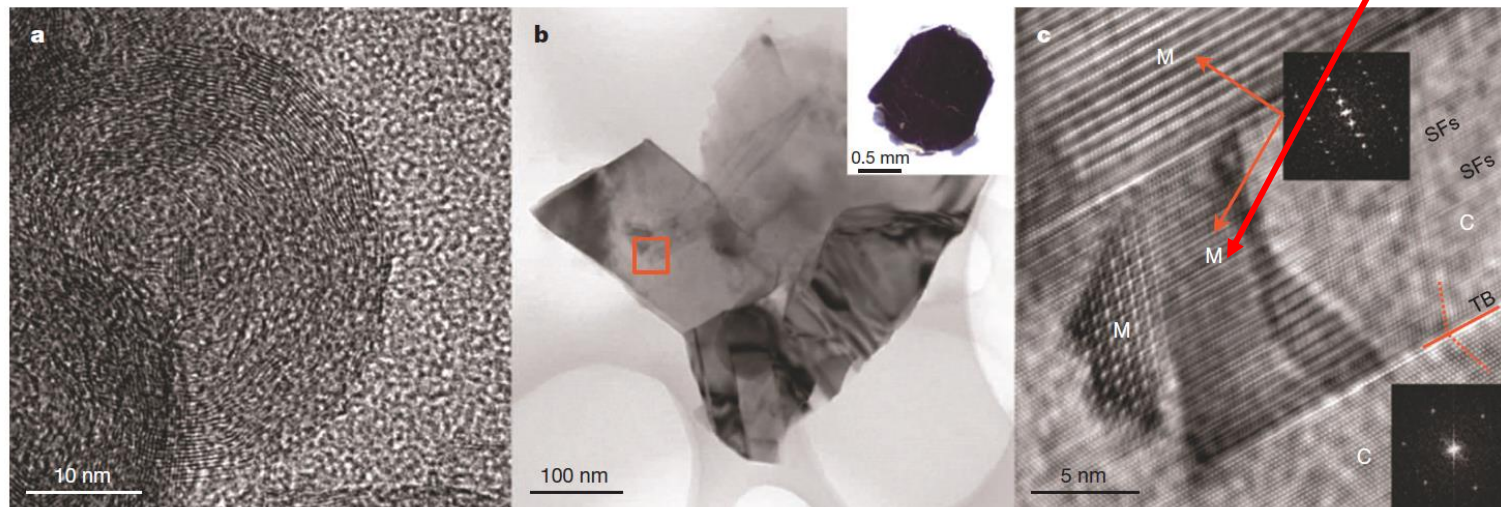


Figure 1 | Onion carbon nanoparticles and a bulk sample synthesized at 10 GPa and 1,850 °C. **a**, HRTEM image of onion carbon nanoparticles. **b**, TEM image of the sample showing nanotwinned microstructure. Inset: photograph of the black opaque sample (~2 mm in diameter). **c**, HRTEM image of the area marked with the red box in **b**. Two adjacent cubic diamond

(C) domains form a {111} twin boundary (TB). Several M-diamond (M) domains are associated with cubic diamond twins containing stacking faults (SFs). Fast Fourier transforms of M-diamond and cubic diamond, shown in the upper and lower insets, respectively, indicate that lattices of M-diamond and cubic diamond are coherent.

any reported carbon phase. The new phase (denoted M-diamond) had a monoclinic structure with lattice parameters of $a = 0.436$ nm, $b = 0.251$ nm, $c = 1.248$ nm and $\beta = 90.9^\circ$. All the C–C bonds were sp^3 hybridized, as indicated by the electron energy loss spectrum measure-

Résumé (1/2)

- La terminologie **displacif/reconstructif** d'une transformation dépend de la communauté scientifique.
- Pour les metallurgistes, la définition est basée sur l'absence ou non de diffusion:
Displacif = martensitique = sans diffusion, mouvements collectif des atomes, distorsion du réseau cristallin, changement de forme, et dislocations d'accommodation aux interfaces.
Reconstructive = diffusif, pas de changement de forme ni de relief de surface.
- Pour les physiciens, la définition est basée sur les symétries:
Displacif = léger déplacement des atomes, pas de chaleur latente, les symétries de la phase fille sont toutes « héritées » de la phase parente.
Reconstructif = grands déplacements des atomes, reconstruction des liaisons chimiques, chaleur latente, certaines symétries de la phase parente sont perdues, d'autres apparaissent.
- De nombreuses transformations de phases, quelles soient diffusives ou displacives mettent en jeu une **relation d'orientation** (OR).
- A cause des symétries de la phase parente et de la phase filles, différents **variants** de phase fille sont formés. Leur nombre est donné par la formule de Lagrange.
- Pour les metallurgistes la transformation martensitique fcc-bcc dans les aciers est displacive. La distorsion de Bain explique comment les atomes de Fe se déplacent relativement les uns aux autres, mais l'OR de Bain OR est à plus de 10° des ORs couramment observées...

Résumé (2/2)

- La **matrice de passage T** peut être utilisée pour définir comment la base cristallographique d'un des variants de la phase fille est orienté relativement à sa phase parente.
- Les matrices de passage **T** sont **passives**. Elles doivent être composées de **gauche à droite**. Elles sont utilisées pour déterminer les coordonnées de **vecteurs fixes** quand les bases sont modifiées.
- Les transposées des matrices de passage **T^t** sont **actives**. Elles sont composées de **droite à gauche** comme des fonctions. Elles changent les vecteurs dont les coordonnées sont calculées dans une **base fixe**.
- Les transformations de phase et les ORs sont souvent étudiées par des techniques de **diffraction**.
- Les spots de diffraction correspondent à des vecteurs de coordonnées entière du **réseau réciproque**. Ces vecteurs sont normaux aux plans cristallins qui diffractent.
- D'une manière générale la normale à un plan cristallin d'indices de Miller ($h\ k\ l$) est définie par un vecteur normal au plan qui s'écrit **$\mathbf{p}^t = (h\ k\ l)$** dans le réseau réciproque. Attention ce vecteur n'a pas nécessairement des coordonnées entières dans le réseau direct **$\mathbf{n} = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p}$**
- Le **tenseur métrique** est la matrice de passage du réseau réciproque vers le réseau direct. Il est très important car il permet de calculer aisément les **produits scalaires**, et donc les normes des vecteurs dans le réseau direct ou réciproque, ainsi que les angles entre directions ou entre plans.
- Si une matrice de passage est **T** dans le réseau direct, elle devient **T^{-t}** dans le réseau réciproque.