

ments. When the number of unrelated fragments increases the Fourier p.d.f.'s and the histograms are seen to approach the ideal centric p.d.f. for homogeneous as well as heterogeneous compositions.

We wish to thank Mrs Zafra Stein for computing and programming assistance. All the computations were carried out on the Cyber 170-855 computer at the Tel Aviv University Computation Centre. This research was supported in part by grant No. 84-00076 from the United States-Israel Binational Science Foundation (BSF), Jerusalem, Israel.

#### References

- DAVIS, P. J. & RABINOWITZ, P. (1967). *Numerical Integration*. London: Blaisdell.
- GHOSH, S. & NIGAM, G. D. (1983). *Z. Kristallogr.* **163**, 61-68.
- HAMMING, R. W. (1973). *Numerical Methods for Scientists and Engineers*. New York: McGraw-Hill.
- LIPSON, H. & WOOLFSON, M. M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 680-682.
- ROGERS, D. E. & WILSON, A. J. C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 439-449.
- SHMUEL, U. & WEISS, G. H. (1985). In *Structure and Statistics in Crystallography*, edited by A. J. C. WILSON, pp. 53-66. Guilderland: Adenine Press.
- SHMUEL, U. & WEISS, G. H. (1987). *Acta Cryst.* **A43**, 93-98.
- SHMUEL, U., WEISS, G. H. & KIEFER, J. E. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 55-59.
- SHMUEL, U., WEISS, G. H., KIEFER, J. E. & WILSON, A. J. C. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 651-660.
- SHMUEL, U. & WILSON, A. J. C. (1982). In *Conformation in Biology*, edited by R. SRINIVASAN & R. H. SARMA, pp. 383-388. Guilderland: Adenine Press.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321.
- WILSON, A. J. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 143-144.
- WILSON, A. J. C. (1987). *Acta Cryst.* **A43**, 554-556.

*Acta Cryst.* (1989). **A45**, 217-227

## Géométrie des Relations d'Orientation dans la Symétrie Hexagonale. Dimension de la Coïncidence

PAR S. HAGÈGE\* ET G. NOUET

LERMAT, ISMRa Université, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 4 décembre 1987, accepté le 22 août 1988)

#### Abstract

The main characteristics of the orientation relationship between two hexagonal lattices are simply denoted by four parameters ( $M, U, V, W$ ). In the case of a tridimensional coincidence orientation relationship, for a rational value of  $(c/a)^2$ , these four parameters become four prime integers ( $m, un, vn, wn$ ). The equivalence class of the orientation relationship may be represented by 12 equivalent descriptions for which the indices of the rotation axes are noted on the basis of one crystal. This original representation can lead to the concept of spatial distribution of the equivalent rotation axes, a distribution which is strongly related to the  $c/a$  ratio. In real materials ( $c/a$  irrational), bidimensional coincidence orientation relationships can describe a large number of grain boundaries.

#### 1. Introduction

Les études sur la géométrie des orientations de coïncidence pour la symétrie hexagonale ont vraiment débuté par les travaux de Bruggeman, Bishop & Hartt (1972). Ils ont recherché de façon systématique, mais non exhaustive, les coïncidences qui apparaissaient

par rotation autour d'un axe (simple) choisi *a priori*. C'était l'application de la notion de fonction génératrice que Ranganathan (1966) avait développée pour la symétrie cubique. Une deuxième approche, beaucoup plus générale, a été établie par Warrington & Bufalini (1971) et Warrington (1975); elle considère la matrice de rotation décrivant l'orientation de coïncidence; ils ont montré qu'une telle matrice, écrite sur la base du cristal, doit avoir tous ses éléments rationnels. Ceci a été démontré la suite par Grimmer (1976). Dès lors, il a été évident que les coïncidences tridimensionnelles ne pouvaient exister que pour des rapports  $(c/a)^2$  rationnels ou que pour des cas particuliers, indépendants du rapport  $c/a$  (rotations d'axe  $c$  ou rotations  $180^\circ$  d'axes dans le plan de base). Parallèlement depuis le début des années 1970, Grimmer a développé le concept de quaternion (quatre nombres entiers, premiers entre eux) pour caractériser la rotation de coïncidence. D'abord pour la symétrie cubique (Grimmer, 1973), puis en généralisant aux autres symétries (Grimmer, 1980), cet auteur a montré la validité et l'utilité de ce concept. Bonnet (1980) a aussi utilisé ce concept pour décrire les orientations de coïncidence entre deux réseaux quelconques. Une autre approche a été proposée par Bonnet & Cousineau (1977) et Bonnet, Cousineau & Warrington (1981); elle est associée à une méthode numérique pour la détermination directe de la maille

\* En détachement provisoire à l'Institut des Sciences Industrielles de l'Université de Tokyo, Japon.

commune, ou presque commune, aux deux cristaux adjacents. Ces auteurs abordent quantitativement, et pour la première fois, la notion de coïncidence approchée; les mailles presque communes présentent entre elles une légère différence de taille et/ou d'orientation.

Il était tentant de rapprocher l'idée de matrice de rotation rationnelle écrite sur la base du cristal et la notion de quaternion qui décrit complètement l'orientation de coïncidence (Bleris & Delavignette, 1981; Bleris, Nouet, Hagège & Delavignette, 1982). Ce faisant, il apparaissait par comparaison avec la méthode du quaternion que l'on perdait moins le contact avec la réalité physique de l'orientation de coïncidence; en effet, cette nouvelle approche met toujours en avant le rôle joué par l'axe et l'angle de rotation. Elle permet en outre une écriture simple des descriptions équivalentes de la relation d'orientation de coïncidence et met en évidence les symétries de ces descriptions (Hagège & Nouet, 1985). Toujours, à partir de cette approche il a été possible d'établir la formule donnant l'indice de coïncidence  $\Sigma$  en fonction des éléments du quaternion (Bleris *et al.*, 1982; Hagège & Nouet, 1985).

Grimmer & Warrington (1985, 1987) ont repris l'ensemble de cette approche et établi de façon plus rigoureuse l'ensemble de ces résultats. En basant leur démonstration sur le quaternion définissant une relation d'orientation (Synge, 1960), ces auteurs ont retrouvé l'écriture de la matrice de rotation et de l'indice de coïncidence. Ils ont, en outre, établi de façon exacte et complète les règles donnant la valeur de l'indice de coïncidence.

Nous nous proposons au cours de ce travail de rependre succinctement l'ensemble de ces résultats (§ 2) et de démontrer comment une étude plus approfondie des descriptions équivalentes (§ 3) permet de mieux comprendre la notion de coïncidence exacte et approchée dans la symétrie hexagonale (§ 4). Nous nous efforcerons de mettre en évidence, à l'aide d'une série d'exemple (§ 5), l'importance de ces résultats dans l'étude pratique des relations d'orientation dans les matériaux de symétrie hexagonale.

## 2. Le relation d'orientation dans la symétrie hexagonale

La matrice de rotation décrivant la transformation linéaire reliant les deux réseaux peut s'écrire sur la base du réseau de symétrie hexagonale. C'est sur cette base qu'une relation de coïncidence tridimensionnelle correspond à une matrice dont tous les éléments sont des nombres rationnels.

### 2.1. Cas général

Si  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$  sont les cosinus directeurs d'une direction de l'espace, la matrice décrivant la rotation

d'angle  $\theta$  pour cette direction s'écrit dans un système orthonormé:

$$R_O = \begin{bmatrix} p_1^2(1-\cos\theta) + \cos\theta & p_1p_2(1-\cos\theta) - p_3\sin\theta & p_1p_3(1-\cos\theta) + p_2\sin\theta \\ p_1p_2(1-\cos\theta) + p_3\sin\theta & p_2^2(1-\cos\theta) + \cos\theta & p_2p_3(1-\cos\theta) - p_1\sin\theta \\ p_1p_3(1-\cos\theta) - p_2\sin\theta & p_2p_3(1-\cos\theta) + p_1\sin\theta & p_3^2(1-\cos\theta) + \cos\theta \end{bmatrix} \quad (1)$$

avec  $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = 1$ .

En posant  $t = \tan(\theta/2)$ , pour  $\theta \neq 180^\circ$ , sur la base d'un système de référence hexagonal-trois axes la matrice de rotation s'écrit:

$$R_H = S^{-1}R_O S \quad \text{avec } S = \begin{bmatrix} 1 & -1/2 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix}. \quad (2)$$

$S$  est la matrice qui définit la base hexagonale du réseau sur un système orthonormé.

$$R_H = (1+t^2)^{-1} \times \begin{bmatrix} 2t^2p_1^2 + 2t^2p_1p_2/\sqrt{3} + 2tp_3/\sqrt{3} + 1 - t^2 & t^2p_2^2 - t^2p_1^2 + 2t^2p_1p_2/\sqrt{3} - 4tp_3/\sqrt{3} & (c/a)(2t^2p_1p_3 + 2t^2p_2p_3/\sqrt{3} + 2tp_2 - 2tp_1/\sqrt{3}) \\ 4t^2p_1p_2/\sqrt{3} + 4tp_3/\sqrt{3} & 2t^2p_2^2 - 2t^2p_1p_2/\sqrt{3} - 2tp_3/\sqrt{3} + 1 - t^2 & (c/a)(4t^2p_2p_3/\sqrt{3} - 4tp_1/\sqrt{3}) \\ (a/c)(2t^2p_1p_3 - 2tp_2) & (a/c)(-t^2p_1p_3 + \sqrt{3}t^2p_2p_3 + tp_2 + \sqrt{3}tp_1) & 2t^2p_3^2 + 1 - t^2 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Soit le changement de paramètres suivants:

$$\begin{aligned} p_1 &= (2U - V)/2(D')^{1/2} \\ p_2 &= 3V/2(D')^{1/2}, \\ p_3 &= (c/a)W/(D')^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

et

$$D' = U^2 + V^2 - UV + (c/a)^2 W^2$$

$$R_H = [U^2 + V^2 - UV + (c/a)^2(W^2 + 3M^2)]^{-1} \times \begin{bmatrix} U^2 - V^2 + (c/a)^2 & (2V - U)U & 2(c/a)^2 UW \\ \times (3M^2 + 2MW - W^2) & -4(c/a)^2 MW & +2(c/a)^2 M(2V - U) \\ (2U - V)V & -U^2 + V^2 + (c/a)^2 & 2(c/a)^2 VW \\ +4(c/a)^2 MW & \times (3M^2 - 2MW - W^2) & +2(c/a)^2 M(2U - V) \\ (2U - V)W & (2V - U)W & -U^2 - V^2 + UV \\ -3(a/c)^2 MV & +3(a/c)^2 MU & +(c/a)^2(3M^2 + W^2) \end{bmatrix} \quad (5)$$

avec  $M$  tel que

$$t^2 = \tan^2(\theta/2) = [(a/c)^2(U^2 + V^2 - UV) + W^2]/3M^2.$$

On peut vérifier aisément que pour  $\theta = 180^\circ$  la matrice  $R_H$  définie par (1) et (2) prend la même forme que (5) avec  $M = 0$ .

La matrice (5) montre que l'on peut décrire complètement une rotation quelconque dans un système de coordonnées hexagonales à l'aide de quatre nombres  $M$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $W$  pour une valeur quelconque du rapport  $c/a$ .

## 2.2. Coïncidence tridimensionnelle

La matrice de rotation  $R_H$  décrit une orientation de coïncidence tridimensionnelle si, et seulement si, les éléments  $R_{ij}$  de la matrice de rotation exprimés par (5) sont tous des nombres rationnels. Deux cas sont à envisager:

(i) Pour une valeur du rapport  $(c/a)^2$  quelconque, les  $R_{ij}$  sont tous des nombres rationnels si, et seulement si: (a)  $M=0$ ,  $W=0$  et  $U, V$  sont deux nombres rationnels, ou (b)  $U=V=0$  et  $M$  est un nombre rationnel. On retrouve ainsi les cas de coïncidence indépendants du rapport  $c/a$  qui sont décrits de façons équivalentes par une rotation  $180^\circ$  d'axe [UV0], une rotation d'angle  $\theta$  et d'axe [001] avec  $\cotan^2(\theta/2)=3M^2$ ;  $M$  est un nombre rationnel.

(ii) Pour une valeur rationnelle du rapport  $(c/a)^2$ , les éléments  $R_{ij}$  de la matrice  $R_H$  sont tous des nombres rationnels et on peut introduire les simplifications suivantes:

(a) si  $(c/a)^2$  est un nombre rationnel, il existe deux nombres entiers  $\mu$  et  $\nu$  premiers entre eux [ $\text{pgcd}(\mu, \nu)=1$ ] tels que  $(c/a)^2=\mu/\nu$ ;

(b) en reprenant les éléments de la matrice  $R_H$  exprimés (5), on peut écrire:

(1)

$$\begin{aligned} &[R_{13}-2R_{23}+2(c/a)^2R_{32}]: \\ &[2R_{13}-R_{23}-2(c/a)^2R_{31}]: \\ &[2(R_{21}-R_{12})-(R_{11}-R_{22})] \\ &\quad = (\sqrt{3}p_1+p_2):(2p_2):[\sqrt{3}p_3(a/c)] \\ &\quad = u:v:w. \end{aligned} \quad (6)*$$

Le premier membre de l'équation double (6) n'est constitué que d'expressions rationnelles; il existe donc trois nombres entiers  $u, v, w$  premiers entre eux,  $\text{pgcd}(u, v, w)=1$ , qui définissent les indices de l'axe de rotation associé à matrice  $R_H$ . Le changement de paramètres (4) s'écrit maintenant:

$$\begin{aligned} p_1 &= (2u-v)/2d'^{1/2}; \quad p_2 = \sqrt{3}v/2d'^{1/2}; \\ p_3 &= (c/a)w/d'^{1/2} \\ d' &= u^2+v^2-uv+(c/a)^2w^2 \end{aligned} \quad (7)$$

avec  $u, v, w$  trois nombres entiers premiers entre eux.  
(2)

$$\begin{aligned} \frac{2(c/a)^2(R_{31}+2R_{32})+3R_{23}}{2(c/a)^2(R_{31}+2R_{32})-3R_{23}} &= \frac{p_2p_3t}{p_1} \\ &= \frac{\sqrt{3}(c/a)t}{d'^{1/2}} \frac{vw}{(2u-v)} \end{aligned} \quad (8)$$

Le premier membre de l'équation (8) est un nombre rationnel,  $vw/(2u-v)$  est aussi un nombre rationnel.

Il existe donc deux nombres entiers  $m, n$  premiers entre eux,  $\text{pgcd}(m, n)=1$ , avec:

$$\sqrt{3}(c/a)t/d'^{1/2} = n/m. \quad (9)$$

En remplaçant les expressions (7) et (9) dans (3), on obtient

$$R_H = [\nu(u^2+v^2-uv)n^2 + \mu(3m^2+w^2n^2)]^{-1} \times \begin{bmatrix} \nu(u^2-v^2)n^2 & \nu(2v-u)un^2 - 4\mu mnw & 2\mu uw n^2 - 2\mu mn(2v-u) \\ \mu(3m^2-w^2n^2) & \nu(-u^2+v^2)n^2 & 2\mu vw n^2 - 2\mu mn(2u-v) \\ + 2\mu mnw & + \mu(3m^2-w^2n^2) & - 2\mu mnw \\ \nu(2u-v)vn^2 + 4\mu mnw & \nu(2v-u)wn^2 + 3\nu mnw & \nu(-u^2-v^2+uv)n^2 \\ \nu(2u-v)wn^2 - 3\nu mnw & \nu(2v-u)vn^2 + 3\nu mnw & + \mu(3m^2+w^2n^2) \end{bmatrix}. \quad (10)$$

La matrice de rotation  $R_H$  exprimée par l'expression (10) et décrivant une rotation de coïncidence est évidemment très proche dans sa forme de l'expression (5) avec des différences essentielles:  $(c/a)^2$  est un nombre rationnel, et  $\mu, \nu$  sont deux nombres entiers tels que  $\mu/\nu=(c/a)^2$  et  $\text{pgcd}(\mu, \nu)=1$ ;  $u, v, w$  sont trois entiers tels que  $\text{pgcd}(u, v, w)=1$ ;  $m, n$  sont deux entiers tels que  $\text{pgcd}(m, n)=1$ .

Il est clair maintenant qu'une rotation de coïncidence tridimensionnelle sera définie par un  $(c/a)^2$  rationnel si  $[uvw]$  est une direction du réseau hexagonal et si l'angle de rotation est défini par:

$$\tan^2(\theta/2) = [(a/c)^2(u^2+v^2-uv)n^2+w^2n^2]/3m^2$$

et  $m, n$  deux entiers tels que  $\text{pgcd}(m, un, vn, wn)=1$ .

On peut encore vérifier à partir de l'équation (3) que si  $\theta=180^\circ$

$$\begin{aligned} R_{13}: R_{23}: R_{33}+1 &= (\sqrt{3}p_1+p_2): 2p_2: [\sqrt{3}p_3(a/c)] \\ &= u:v:w. \end{aligned}$$

Donc la proposition (7), est encore vraie et on retrouve la forme (10) de la matrice de coïncidence  $R_H$  avec  $m=0$  et  $n=1$ .

L'indice de coïncidence s'écrit:

$$\Sigma = [\nu(u^2+v^2-uv)n^2 + \mu(3m^2+w^2n^2)]/\alpha$$

avec  $\alpha$  un nombre entier tel que  $\alpha=\alpha_i k$ ,  $\alpha_i$  un nombre entier pouvant prendre les valeurs 1, 3, 4, 12, et  $k$  un nombre entier diviseur du produit  $\mu\nu$ .

Les règles de sélection sur le paramètre  $\alpha$  sont basées sur les facteurs communs de la décomposition des termes (Grimmer & Warrington, 1987):

$$(u^2+v^2-uv)n^2, 3m^2+w^2n^2, \mu \text{ et } \nu$$

quand tous ces termes sont non nuls.

Soient  $\alpha=a_1a_2a_3$  et  $a_2=a'_2a''_2$ ,  $a_3=a'_3a''_3$ ;  $a_1, a'_2, a''_2, a'_3$  et  $a''_3$  tous entiers.

$a_1=1, 3, 4$  ou  $12$  et  $a_1$  est un diviseur commun aux termes  $(u^2+v^2-uv)n^2$  et  $3m^2+w^2n^2$ ;

$a'_2=1$  ou  $3$  et  $a'_2$  est un diviseur commun aux termes  $(u^2+v^2-uv)n^2/a_1$  et  $\mu$ ;

\* L'expression  $x:y:z=x':y':z'$  a la signification usuelle:  $x/y=x'/y'$ ;  $x/z=x'/z'$  et  $y/z=y'/z'$ .

$a_2''$  est un diviseur de  $un$  et  $vn$  et un diviseur de  $\mu/a_2'$  et  $(a_2'')^2$  est un diviseur de  $(u^2+v^2-uv)n^2/(a_2'a_1)$ ;  
 $a_3'=1$  ou  $4$  et  $a_3'$  est un diviseur commun aux termes  $(3m^2+w^2n^2)/a_1$  et  $v$ ;  
 $a_3''$  est un diviseur de  $wn$  et  $m$  et un diviseur de  $\nu/a_3'$  et  $(a_3'')^2$  est un diviseur de  $(3m^2+w^2n^2)/(a_3'a_1)$ .  
 $\mu$  et  $\nu$  ne pouvant être nuls, il reste à considérer les cas:  
 $u^2+v^2-uv=0$  donc  $u=v=0$ ;  $w=1$  puisque  $\text{pgcd}(u, v, w)=1$  et  $m, n$  deux nombres entiers tels que  $\text{pgcd}(m, n)=1$ ;  
 $a_1=1, 3, 4$  ou  $12$  et  $a_1$  est un diviseur de  $n^2+3m^2$ ;  
 $a_2'=1$ ,  $a_2''=\mu$ ,  $a_3'=1$ ,  $a_3''=1$ ;  
 $3m^2+w^2n^2=0$  donc  $m=0$  et ( $w=0$  ou  $n=0$ );  $n=0$  est impossible puisque  $\text{pgcd}(m, n)=1$  alors  $n=1$  et  $w=0$ ,  $u, v$  deux nombres entiers tels que  $\text{pgcd}(u, v)=1$ .  
 $a_1=1, 3$  et  $a_2$  est un diviseur de  $u^2+v^2-uv$ ;  
 $a_2'=1$ ,  $a_2''=1$ ,  $a_3'=1$ ,  $a_3''=\nu$ .

### 3. Les douze descriptions 'hexagonalement équivalentes'

La relation d'orientation entre deux mêmes réseaux peut s'exprimer de différentes manières. Les équations (5) et (10) du paragraphe précédent expriment respectivement une rotation quelconque ou une rotation de coïncidence d'angle et d'axe [ $uvw$ ] reliant les réseaux 1 et 2. Si l'on applique à l'un des deux réseaux, ou aux deux réseaux, l'une des douze opérations de symétrie de la symétrie hexagonale, on exprime la même relation d'orientation mais par une matrice de rotation différente. En tenant compte que le rôle des deux réseaux peut être inversé, il y a  $2 \times 12 \times 12$  rotations qui décrivent la même relation d'orientation. Elles ont été appelées 'hexagonalement équivalentes' par Grimmer (1980). Parmi le maximum de 288 descriptions possibles, il n'y a toujours au maximum que douze angles de rotation différents. Pour chaque angle de rotation, tous les axes de rotation symétriquement équivalents sont possibles. Toutes ces 288 descriptions sont équivalentes et forment une classe. Le représentant le plus caractéristique de la classe est celui qui correspond à l'angle de rotation le plus petit et à l'axe de rotation dans le triangle standard de la projection stéréographique ( $u < 2v$  et  $w > 0$ ). Grimmer & Warrington (1985, 1987) ont montré qu'il était possible de déterminer le représentant de façon unique.

L'ensemble des douze angles de rotation donne aussi une bonne image de la classe et permet de distinguer plus facilement les différentes classes. On peut leur associer douze axes de rotation (Tableau 1). Ce sont les douze descriptions que l'on obtient en appliquant les éléments de symétrie à un seul réseau (le réseau 2, par exemple), en restant donc toujours

Tableau 1. *Les douze descriptions équivalentes d'une relation d'orientation de coïncidence*

	$un$	$vn$	$wn$	$m$
2	$2vn$	$-2(u-v)n$	$wn-3m$	$wn+m$
3	$-2(u-v)n$	$-2un$	$-wn-3m$	$wn-m$
4	$-(u-2v)n$	$-(2u-v)n$	$-3m$	$wn$
5	$2(u+v)n$	$-2(u-2v)n$	$3(wn-m)$	$wn+3m$
6	$-2(2u-v)n$	$-2(u+v)n$	$-3(wn+m)$	$wn-3m$
7	$-2\mu(wn+m)$	$-4\mu m$	$\nu(2u-v)n$	$\nu vn$
8	$-4\mu m$	$2\mu(wn-m)$	$\nu(u-2v)n$	$\nu un$
9	$2\mu(wn-m)$	$2\mu(wn+m)$	$-\nu(u+v)n$	$\nu(u-v)n$
10	$4\mu wn$	$2\mu(wn+3m)$	$-3vun$	$\nu(u-2v)n$
11	$2\mu(wn-3m)$	$4\mu wn$	$-3vvn$	$\nu(2u-v)n$
12	$-2\mu(wn+3m)$	$2\mu(wn-3m)$	$3\nu(u-v)n$	$\nu(u+v)n$

sur une même base, celle du réseau 1. Le Tableau 1 a été établi à partir de la matrice (10), donc pour une orientation de coïncidence définie par les paramètres  $(m, un, vn, wn, \mu, \nu)$ . Un tableau tout à fait comparable peut être établi à partir du cas général  $(M, U, V, W, c/a)$ .

La lecture du Tableau 1 permet de vérifier que deux opérateurs sont suffisants pour retrouver les douze descriptions à partir de  $(m, n, u, v, w)$ . On les note  $I$  et  $J$ .

L'opérateur  $I = [2(u+v)n; -2(u-2v)n; 3(wn-m); (wn+3m)]$  relie dans l'ordre les descriptions 1, 5, 2, 4, 3, 6, 1, ... et les descriptions 10, 7, 12, 8, 11, 9, 10, ...

L'opérateur  $J = [4\mu wn; 2\mu(wn+3m); -3vun; \nu(u-2v)n]$  relie les descriptions 1, 10, 1, ... ; 2, 11, 2, ... ; 3, 12, 3, ... ; 4, 8, 4, ... ; 5, 9, 5, ... ; 6, 7, 6, ...

Les relations entre les différentes descriptions sont décrites sur la Fig. 1.

On peut placer ces douze axes de rotation sur une projection stéréographique. Alors un certain nombre de résultats remarquables apparaissent. Les douze axes de rotation se placent selon deux plans; les six premiers axes du Tableau 1, indépendants de  $c/a$ , sont sur le premier plan  $P$  et les six derniers de ce tableau, dépendants de  $c/a$ , sont sur l'autre plan  $P'$ . Les deux plans,  $P$  et  $P'$ , sont perpendiculaires et s'intersectent dans le plan de base. La direction commune à  $P$  et  $P'$ , dans le plan de base, peut être ou ne pas être un axe de rotation. Si cette direction commune est un axe de rotation, il y a au moins un autre axe de rotation, et celui-là correspondant à un angle de  $180^\circ$ , à  $90^\circ$  sur  $P$  ou  $P'$  selon que les indices de la direction commune dépendent de  $c/a$  ou non.

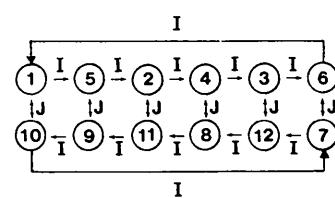


Fig. 1. Fonction des opérateurs  $I$  et  $J$  sur les douze descriptions du Tableau 1.

Un deuxième axe de rotation  $180^\circ$  peut exister sur l'autre plan ( $P'$  ou  $P$ ) si la direction commune est un axe de symétrie dans le plan de base du réseau. Si un axe de rotation sur  $P$  correspond à un angle de  $180^\circ$ , cet axe est la normale du plan  $P'$  et *vice versa*, un axe de rotation  $180^\circ$  sur  $P'$  est la normale de  $P$ .

Une autre série de propriétés remarquables apparaît sur une projection (001) des directions des axes de rotation situés dans les plans  $P$  et  $P'$ . Sur une telle projection, les six directions des axes de rotation sont à  $30^\circ$  les unes des autres. C'est un résultat assez particulier que de constater que les douze axes de rotation se répartissent de façon si 'hexagonalement' équivalente dans l'espace. En pratique, ces descriptions équivalentes sont obtenues en appliquant un élément de symétrie du cristal à la matrice de rotation (six fois une rotation  $60^\circ$ , [001] composée avec une inversion de l'axe  $c$ ). Le fait que les axes de rotation, vecteurs propres (valeur propre = 1) des douze matrices de rotation équivalentes, se répartissent en projection, suivant la même symétrie, est dû à la nature intrinsèque des axes de rotation: ils relient les directions de mêmes indices et symétriquement équivalentes. Une autre façon plus géométrique de visualiser la symétrie de la distribution spatiale des axes de rotation est de considérer les plans bissecteurs (plans bissecteurs interne et externe) des directions les plus simples de chaque cristal. Quelle que soit la façon de décrire la relation d'orientation, elle doit faire correspondre l'axe  $c$ ,  $[001]_1$  du cristal 1 avec l'axe  $c$ ,  $[001]_2$ , ou son opposé  $[\bar{0}0\bar{1}]_2$ , du cristal 2. Donc l'axe de rotation est dans un des deux plans bissecteurs de  $[001]_1$  et  $[001]_2$ . Les deux plans bissecteurs d'un même couple de directions sont à  $90^\circ$ . Ce sont donc les plans  $P$  et  $P'$ . En reprenant le même raisonnement avec les directions du type  $[100]$  et  $[210]$  de chaque cristal, on peut retrouver intuitivement la distribution à  $30^\circ$  dans chaque plan. L'existence des deux opérateurs  $I$  et  $J$  confirme de façon plus analytique cette distribution spatiale. De plus Grimmer (communication personnelle) a montré que la direction perpendiculaire au plan  $P$  a pour coordonnées:

$$\mathbf{p} = [\mu(mun - 2mvn + uwn^2), \mu(2mun - mvn + vwn^2), \\ \nu(-u^2n^2 + uvn^2 - v^2n^2)]$$

et que la direction perpendiculaire au plan  $P'$  a pour coordonnées

$$\mathbf{p}' = [mun - 2mvn + uwn^2, 2mun - mun + vwn^2, \\ 3m^2 + w^2n^2].$$

Il est possible de vérifier ainsi que  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' = 0$ , que le produit scalaire entre  $\mathbf{p}$  et les six premiers axes du Tableau 1 est nul et, de même, le produit scalaire

entre  $\mathbf{p}'$  et les six derniers axes du tableau est aussi nul.\*

Ces résultats sont illustrés par une série d'exemples en Appendice A.

#### 4. Les relations de coïncidence

##### 4.1. Les relations de coïncidence exacte tridimensionnelle

Comme nous l'avons vu au § 2, les seuls cas de coïncidence exacte tridimensionnelle dans la symétrie hexagonale se classent en deux groupes:

(i) Ceux dont l'orientation est indépendante du rapport  $c/a$ . Leur nombre est relativement limité (8 cas jusqu'à  $\Sigma = 50$ ). Leur rôle est néanmoins important puisqu'ils ont été observés expérimentalement dans le magnésium par Loberg & Smith (1974), le zinc par Kokawa, Watanabe, Uehara & Karashima (1978), le zirconium par Karakostas & Delavignette (1984) et le carbure de tungstène par Hagège (1979) et par Lay, Nouet, Hagège, Delavignette & Vicens (1986). La précision des mesures rapportées dans ces travaux ne permet pas de dire si ces cas expérimentaux correspondent vraiment à une orientation de coïncidence exacte ou s'ils en devient légèrement.

(ii) Ceux dont l'orientation de coïncidence est due à un rapport  $(c/a)^2$  rationnel. Ils sont évidemment infiniment plus nombreux, mais il est beaucoup plus délicat d'essayer de les relier à une réalité physique. Par la nature même de la détermination des paramètres  $c$  et  $a$ , le rapport  $(c/a)^2$  ne peut pas être un nombre rationnel. Toutefois, cette approche a l'avantage de décrire les joints par des orientations de coïncidence simple. Il faut ensuite adapter ce résultat en admettant qu'en réalité le joint va dévier légèrement de cette situation idéale. L'exemple le plus probant qui permettrait d'accepter ce type d'approche a été illustré dans le cadre de l'étude des joints de grains dans le carbure de tungstène dont le rapport  $c/a$  est égal à 0,976; ce rapport est très proche de la valeur idéale  $(c/a)^2 = 1$  pour lequel la liste des cas de coïncidence est très importante en nombre et contient en particulier une orientation  $\Sigma = 2$  que l'on doit supposer énergétiquement très favorable. Les orientations proches de  $\Sigma = 2$  sont observées très fréquemment dans ce type de matériau et semblent jouer un rôle prépondérant dans leur comportement thermomécanique (Hagège, Nouet & Delavignette, 1980; Lay, 1985).

Il semble donc raisonnable de conserver ce type d'approche à partir de laquelle on pourra envisager une méthode d'étude des joints de grains.

\* Le produit scalaire de deux directions  $[uvw]$  et  $[u'v'w']$  en coordonnées hexagonales 3 indices est donné par:

$$[uvw][u'v'w'] = uu' - (uv' + vu')/2 + vv' + (c/a)^2ww'.$$

Pour un matériau donné, il faut repérer un rapport  $(c/a)^2$  rationnel simple ( $\mu, \nu$  deux nombres entiers les plus petits possibles) assez proche de la valeur expérimentale, établir la liste des cas de coïncidence jusqu'à une valeur maximale d'indice raisonnable. Ensuite, à partir d'analyses expérimentales, il faut relier une orientation à un indice de coïncidence. Quand cela est possible, on dénommera les joints observés comme 'proche d'une coïncidence idéale'. Il existe de nombreux joints proches de  $\Sigma = 2$ ,  $\mu/\nu = 1$  dans le carbure de tungstène (Hagège *et al.*, 1980; Lay, 1985); la macle de déformation (1012) dans le zinc est proche de  $\Sigma = 13$ ,  $\mu/\nu = 7/2$  ou de  $\Sigma = 15$ ,  $\mu/\nu = 24/7$  (Hagège, 1989). Il n'a jamais été possible expérimentalement de relier exactement par un système de dislocations ou de marches, une observation et une orientation de coïncidence définie par un  $(c/a)^2$  rationnel. Le point serait plutôt de corrélérer une observation fréquente avec l'existence d'une coïncidence idéale proche.

#### 4.2. Les relations de coïncidence exacte bidimensionnelle

Le Tableau 1 contient une information très importante que nous avons déjà utilisée dans le cadre de la distribution spatiale des directions des axes de rotation équivalents. Les indices des six axes de rotation du plan  $P$  sont indépendants du rapport  $c/a$ , alors que les indices des six autres axes de rotation sont directement fonction de ce rapport. Pour un matériau réel, la valeur du rapport  $(c/a)^2$  est irrationnelle. Donc, si l'on considère une direction cristallographique ( $u, v, w$  trois nombres entiers) et un couple de nombres entiers  $(m, n)$  tel que  $\text{pgcd}(m, n) = 1$ , la relation d'orientation définie par  $(m, n, u, v, w)$  se décrit de façon équivalente par six axes de rotation cristallographiques (ceux dont les indices ne dépendent pas de  $c/a$ ) et six axes de rotation non-cristallographiques (leurs indices dépendent de  $c/a$  et ont donc une valeur irrationnelle). Au niveau de la répartition dans l'espace des noeuds du réseau de coïncidence la conclusion est simple: le plan  $P$  possède un ensemble plus ou moins dense de noeuds du réseau en coïncidence alors que le plan  $P'$  n'a aucun noeud en coïncidence. La totalité des noeuds du réseau de coïncidence se trouve dans le plan  $P$  et forme donc un réseau bidimensionnel de coïncidence et cela quel que soit le rapport réel  $c/a$  mais pour un axe de rotation cristallographique et un angle adéquat [ $\text{pgcd}(m, n) = 1$ ].

Les cas de coïncidence sont donc très fréquents dans la symétrie hexagonale et de toutes les façons, beaucoup plus fréquents que l'on a pu le noter précédemment, même si l'on doit ajouter que la très grande majorité des orientations de coïncidence créent des réseaux de coïncidence à deux dimensions. De plus, ces réseaux de coïncidence à deux dimensions sont directement l'image de la réalité

physique puisque le vrai rapport  $c/a$  est intégré dans la relation d'orientation. Pour un angle et un axe de rotation adéquats, il n'y a plus à envisager de 'rat-trapage de structure'.

#### 4.3. Les relations de coïncidence approchée

Plusieurs degrés dans la notion de coïncidence approchée peuvent être envisagés par rapport à la dimension du réseau de coïncidence exacte:

Une orientation expérimentale sera plus ou moins proche d'une orientation de coïncidence idéale à trois dimensions indépendantes du  $c/a$ . Il faudra quantifier la déviation en termes de matrice de rotation supplémentaire et confirmer cette déviation supplémentaire par un ou plusieurs réseaux de dislocations de rattrapage.

Une orientation expérimentale sera plus ou moins proche d'une orientation de coïncidence à trois dimensions pour un rapport  $(c/a)^2$  rationnel. Le choix, ou le non-choix, de ce rapport, devra être justifié par rapport à un ou plusieurs autres. S'il semble évident de décrire un joint dans le carbure de tungstène par  $\Sigma = 2$ ,  $\mu/\nu = 1$ , le cas de la macle de déformation dans le zinc,  $c/a = 1,856$ , laisse le choix, par exemple, entre  $\Sigma = 13$ ,  $\mu/\nu = 7/2$  ( $c/a = 1,871$ ) et  $\Sigma = 15$ ,  $\mu/\nu = 24/7$  ( $c/a = 1,852$ ). Ce choix ne doit pas poser de problème de principe tant qu'une orientation de coïncidence tridimensionnelle existe 'à proximité' de la valeur expérimentale. Cette configuration stable a servi de base de travail pour une étude ultérieure plus fine de la structure du joint (Hagège, 1987).

Une orientation expérimentale sera plus ou moins proche d'une orientation exacte de coïncidence à deux dimensions pour un rapport  $c/a$  réel.

Une orientation expérimentale sera plus ou moins proche d'une orientation de coïncidence à une dimension. C'est le cas où un axe de rotation a des noeuds en coïncidence ( $u, v, w$  rationnels) mais où l'axe de rotation ne correspond pas à une orientation de coïncidence ( $m$  quelconque); les autres axes de rotation équivalents ne sont pas des directions du réseau.

Une orientation expérimentale ne peut pas être rapprochée raisonnablement d'une orientation de coïncidence, quelle que soit sa dimension.

#### 4.4. Les relations de coïncidence dans l'espace direct et dans l'espace réciproque

Les douze descriptions équivalentes de la relation d'orientation de coïncidence ont été exprimées par des axes de rotation donc, par des directions de l'espace direct. Il est possible d'introduire les indices des plans perpendiculaires aux axes de rotation équivalents. Ces indices de plan s'expriment aussi simplement à l'aide des mêmes paramètres  $m, n, u$ ,

Tableau 2. Les douze descriptions équivalentes d'une relation d'orientation de coïncidence exprimées par six axes et six plans indépendants du rapport  $c/a$

	$u_i$	$v_i$	$w_i$
1	$un$	$vn$	$wn$
2	$2vn$	$-2(u-v)n$	$wn-3m$
3	$-2(u-v)n$	$-2un$	$-wn-3m$
4	$-(u-2v)n$	$-2(u-v)n$	$-3m$
5	$2(u+v)n$	$-2(u-2v)n$	$3(wn-m)$
6	$-2(2u-v)n$	$-2(u+v)$	$-3(wn+m)$
7	$-2wn$	$2wn-3m$	$(2u-v)n$
8	$-wn-3m$	$2(wn+m)$	$(u-2v)n$
9	$wn-3m$	$wn+3m$	$-(u+v)n$
10	$wn-m$	$2m$	$-un$
11	$-2m$	$wn+m$	$-vn$
12	$-wn-m$	$wn-m$	$(u-v)n$
	$h_i$	$k_i$	$l_i$

$v, w$ . La relation d'orientation peut donc être décrite aussi par douze plans perpendiculaires aux douze axes de rotation. Cette description par des plans perpendiculaires a été proposée par Delavignette (1982, 1983). Le résultat le plus intéressant de cette approche concerne la relation entre les indices des directions et des plans perpendiculaires et les paramètres  $c$  et  $a$ . En appliquant la formule\* reliant les indices des directions et des plans perpendiculaires, on constate que les indices des plans perpendiculaires aux axes de rotation 1-6, indépendants de  $c/a$ , dépendent maintenant de  $c$  et  $a$ , alors que les indices des plans perpendiculaires aux axes de rotation 7-12, dépendants de  $c/a$ , ne dépendent plus de  $c/a$ . Ceci est toujours vrai sauf pour les directions du plan base ( $W=0$ ) pour lesquelles directions et plans perpendiculaires ont les mêmes indices indépendant de  $c/a$ .

On peut donc représenter une relation d'orientation de coïncidence de façon indépendante du rapport  $c/a$  par six axes de rotation (six directions de l'espace direct), et six plans perpendiculaires aux six autres axes de rotation (six plans de l'espace direct). Cette orientation de coïncidence peut aussi être décrite par six directions de l'espace direct et six directions de l'espace réciproque (Tableau 2).

Ce dernier point revêt tout particulier pour l'expérimentateur utilisant la diffraction électronique pour déterminer les relations d'orientation. Pour une relation d'orientation décrite par au moins un axe de rotation rationnel  $[uvw]$  et par une valeur de  $m$  entière, il n'existe que six directions cristallographiques de l'espace réciproque, six vecteurs  $g$ , communs aux deux réseaux. Ce sont ces vecteurs  $g$  communs aux deux réseaux qui sont indispensables pour affiner et préciser une relation d'orientation et pour interpréter des images de dislocation dans la paroi du joint. Alors que pour la symétrie cubique on dispose de 24 réflexions  $g$  communes réparties de

façon homogène dans l'espace, dans la symétrie hexagonale, il n'y a plus que six vecteurs  $g$  communs et, de plus, ils sont coplanaires puisque les six axes de rotation 7-12 sont dans un même plan  $P'$ . Cette restriction majeure va sérieusement compliquer le travail expérimental, aussi bien au niveau de la détermination fine de la déviation à la coïncidence que dans l'étude des translations au niveau de la paroi du joint (Hagège, Chermant & Nouet, 1988).

## 5. Exemple

Nous nous sommes intéressés au cours d'un travail précédent (Hagège, 1989) aux macles de déformation dans les métaux de structure hexagonale compacte. Dans le cas particulier de la macle (1012) dans le zinc, la relation d'orientation se décrit, par exemple, par une rotation  $180^\circ$  ( $n=0, n=1$ ) d'axe  $\eta_1$ , [211] ( $u=2, v=1, w=1$ ). Les expressions du Tableau 1 pour  $c/a = 1,856$  (valeur expérimentale, fiche ASTM) permettent de retrouver les douze descriptions équivalentes.

On a représenté sur le Tableau 3 les douze angles de rotation, les axes de rotation en indices de Miller et de Miller-Bravais et les plans perpendiculaires en indices de Miller-Bravais. Les indices de Miller-Bravais sont les plus commodes pour les projections stéréographiques expérimentales. On retrouve la description  $180^\circ$ ,  $\eta_1$ ; le plan de macle (1012) est le plan perpendiculaire à l'axe de rotation  $180^\circ$ , n° 10. Les directions et les plans d'indices irrationnelles ne sont pas représentés.

(i) Pour décrire cette relation d'orientation par rapport à un cas de coïncidence tridimensionnelle, on peut se limiter arbitrairement à un  $\Sigma$  maximum de 35. D'après les règles de sélection sur  $\alpha$ , il suffira d'envisager des valeurs maximales de  $\mu$  et de  $\nu$ , respectivement égales à 105 et à 35. Il en résulte les quatre cas suivants:

$\mu/\nu$	$c/a$	$\Sigma$
17/5	1,844	32
24/7	1,852	15
45/13	1,861	28
7/2	1,871	13.

Les expressions du Tableau 1 sont appliquées à ces quatre cas (Tableau 4). Ces descriptions sont évidemment très proches entre elles et de la description de la macle. On retrouve surtout en commun les six descriptions indépendantes de  $c/a$ .

(ii) En choisissant la représentation directions/plans, la macle (1012) se décrit par:

six axes de rotation:

[2̄1̄], [2̄2̄1̄], [24̄1̄], [010], [2̄01], [22̄1̄]  
ou [1̄011], [2̄201], [022̄1̄], [1̄21̄0], [4223], [224̄3];

\* La direction de la normale à un plan  $(hkil)$  a pour indices  $(h, k, l, \frac{3}{2}(a/c)^2 l)$ , coordonnées hexagonales 4 indices.

Tableau 3. *Les douze descriptions équivalentes de la macle (10̄12) dans le zinc ( $c/a = 1,856$ )*

Les axes de rotation sont notés en indices de Miller [ $uvw$ ] et de Miller-Bravais [ $uvtw$ ]. Les plans perpendiculaires sont notés en indices de Miller-Bravais ( $hkl$ ). Les directions et plans d'indices irrationnels ne sont pas notés.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$	180	101,4	101,4	86,0	137,1	137,1	140,1	94,0	140,1	180	107,6	107,6
$u$	-2	-2	2	0	-2	2		0				
$v$	-1	2	4	1	0	2		1				
$w$	1	1	-1	0	1	-1		0				
$u$	-1	-2	0	-1	-4	2		-1				
$v$	0	2	2	2	2	2		2				
$t$	1	0	-2	-1	2	-4		-1				
$w$	1	1	-1	0	3	-3		0				
$h$				-1			-2	-1	1	1	0	-1
$k$				2			1	2	1	0	1	1
$i$				-1			1	-1	-2	-1	-1	0
$l$				0			-3	0	3	2	1	-1

Tableau 4. *Les douze descriptions équivalentes de la macle (10̄12) pour  $\mu/\nu = 17/5, 24/7, 45/13$  et  $7/2$* 

$\mu/\nu = 17/5 \quad \Sigma = 32$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$	180	101,7	101,7	86,4	137,2	137,2	140,0	93,6	140,0	180	107,3	107,3
$u$	-2	-2	2	0	-2	2	-34	0	34	34	34	-34
$v$	-1	2	4	1	0	2	0	1	34	17	68	34
$w$	1	1	-1	0	1	-1	-15	0	15	15	15	-15
$\mu/\nu = 24/7 \quad \Sigma = 15$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$	180	101,6	101,6	86,2	137,2	137,2	140,1	93,8	140,9	180	107,5	107,5
$u$	-2	-2	2	0	-2	2	-16	0	16	16	16	-16
$v$	-1	2	4	1	0	2	0	1	16	8	32	16
$w$	1	1	-1	0	1	-1	-7	0	7	7	7	-7
$\nu = 45/13 \quad \Sigma = 28$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$	180	101,4	101,4	85,9	137,1	137,1	140,2	94,1	140,2	180	107,7	107,7
$u$	-2	-2	2	0	-2	2	-30	0	30	30	30	-30
$v$	-1	2	4	1	0	2	0	1	30	15	60	30
$w$	1	1	-1	0	1	-1	-13	0	13	13	13	-13
$\mu/\nu = 7/2 \quad \Sigma = 13$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$	180	101,1	101,1	85,6	137,0	137,0	140,3	94,4	140,3	180	107,9	107,9
$u$	-2	-2	2	0	-2	2	-7	0	7	14	7	-7
$v$	-1	2	4	1	0	2	0	1	7	7	14	7
$w$	1	1	-1	0	1	-1	-3	0	3	6	3	-3

six plans (vecteurs  $g$ )

( $\bar{1}20$ ), ( $\bar{2}\bar{1}3$ ), ( $113$ ), ( $102$ ), ( $011$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )  
ou ( $\bar{1}\bar{2}\bar{1}0$ ), ( $\bar{2}\bar{1}13$ ), ( $11\bar{2}3$ ), ( $10\bar{1}2$ ), ( $01\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}10\bar{1}$ )

que l'on peut représenter sur une projection stéréographique de l'espace direct par les axes de rotation (Fig. 2a) ou réciproque pour les plans (Fig. 2b). Le pôle de projection choisi pour l'espace direct est la direction [ $\bar{2}\bar{1}1$ ], ou [ $\bar{1}011$ ]; pour l'espace réciproque, on a choisi le plan perpendiculaire à cette direction. Il est utile de considérer, dans le cas de la projection dans l'espace réciproque, les coupes dont les pôles sont des réflexions  $g$  communes (Bary *et al.*, 1986). Il y a donc douze coupes communes à envisager. En fait, les coupes 7-12 dont les pôles sont des réflexions

$g$  communes rationnelles ne sont pas directement utilisables car ce sont des coupes irrationnelles. Les coupes les plus utiles sont les coupes 1-6 dont les pôles sont des réflexions  $g$  communes irrationnelles. Dans ce dernier cas, c'est donc une direction rationnelle de l'espace direct qui a été placé dans l'axe du faisceau d'électrons du microscope. Il est bon de noter aussi que le plan  $P$ , qui contient les six directions cristallographiques et l'ensemble des nœuds du réseau en coïncidence, est le plan dont la normale est l'axe de rotation  $180^\circ$  n° 10. C'est le plan ( $10\bar{1}2$ ), plan de macle, le plan  $K_1$  de la description classique des macles pour lequel tous les nœuds du réseau sont en coïncidence et qui est le plan miroir de l'orientation.

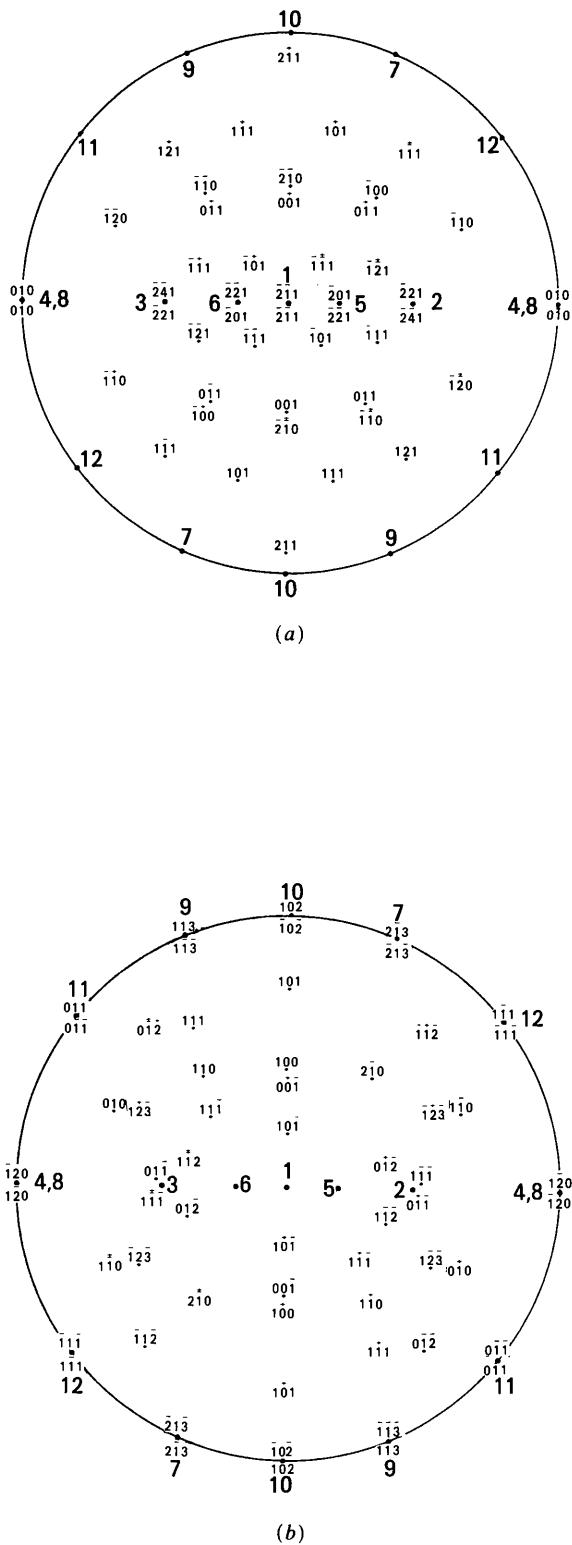


Fig. 2. Projections stéréographiques présentant les douze descriptions du Tableau 3 et les principales directions du cristal 1 (au-dessus de l'étoile) et du cristal 2 (au-dessous de la croix) en indices de Miller: (a) projection des directions dans l'espace direct; (b) projection des plans dans l'espace réciproque.

Les auteurs à remercier tout particulièrement Dr. H. Grimmer (Würenlinger, Suisse) et Dr. P. Delavignette (Mol, Belgique) pour l'aide et les conseils qu'ils ont apporté lors de la préparation et de la rédaction de ce travail.

#### APPENDICE A

Afin d'illustrer les résultats du § 3, les cas  $\mu/\nu = 3, \Sigma = 7, 4, 19$  et  $20$  sont détaillés.

(i)  $(m, n, u, v, w) = (0, 1, 3, 1, 0); \Sigma = 7$  (cf. Tableau 5 et Fig. 3). Les six angles de rotations pour l'axe [001] sont  $21, 79; 38, 21; 81, 79; 98, 21; 141, 79$  et  $158, 21^\circ$ . Les rotations  $180^\circ$  sont des axes de deux types  $\langle 310 \rangle$  et  $\langle 510 \rangle$  dans le plan de base et ces six directions sont évidemment à  $30^\circ$  les unes des autres, les trois axes  $\langle 310 \rangle$  à  $60^\circ$  et les trois axes  $\langle 510 \rangle$  à  $60^\circ$ .

(ii)  $(m, n, u, v, w) = (0, 1, -1, 0, 1); \Sigma = 4$  (cf. Tableau 6 et Fig. 4). Il y a deux axes de rotations  $180^\circ$ , un dans le plan  $P$ , l'autre dans le plan  $P'$ , et ils correspondent respectivement aux normales des plans  $P'$  et  $P$ . Les douze axes de rotation sont dans les plans prismatiques miroirs du réseau du type {110} ou {100}. Aussi bien pour le plan  $P$  que pour le plan  $P'$ , les directions étant dans des plans prismatiques, elles sont bien à  $30^\circ$  les unes des autres en projection (001); les trois du type  $u 0 w$  sont à  $60^\circ$  et les trois du type  $2v v w$  sont à  $60^\circ$ . L'angle de rotation le plus petit est pour l'axe de rotation [120], axe de symétrie dans le plan de base à l'intersection de  $P$  et  $P'$ .

(iii)  $(m, n, u, v, w) = (0, 1, 3, 1, 2); \Sigma = 19$  (cf. Tableau 7 et Fig. 5). Il n'y a qu'une rotation  $180^\circ$  pour [312] et un axe de rotation [150] dans le plan de base à l'intersection des plans  $P$  et  $P'$ . La direction [312] ne dépend pas de  $\mu$  et  $\nu$ . C'est la direction perpendiculaire au plan  $P'$ . Aucun axe de rotation du plan  $P$  n'est dans un plan prismatique miroir du réseau ([312], [121], [231], [150], [413], [543]). Tous les axes de rotation du plan  $P'$  sont dans des plans prismatiques miroirs du réseau ([12, 0, 5], [0, 12, 1], [331], [843], [481], [221]) sauf [150] qui, en fait, n'appartient pas 'vraiment' au plan  $P'$  puisque c'est l'axe de rotation n° 4 et qu'il est indépendant de  $\mu$  et  $\nu$ . Toutefois [150] est quand même dans un plan miroir (le plan de base). Les directions des axes de rotation de  $P'$  sont évidemment à  $30^\circ$  pour la même raison que précédemment (ii), mais en outre, les directions des axes de rotation de  $P$  sont aussi à  $30^\circ$  alors qu'elles ne sont pas dans des plans prismatiques.

(iv)  $(m, n, u, v, w) = (1, 3, 8, 2, 3); \Sigma = 20$  (cf. Tableau 8 et Fig. 6). Les directions de tous les axes de rotation ne sont ni dans le plan de base, ni dans les plans prismatiques. L'intersection de  $P$  et de  $P'$  dans le plan de base n'est pas un axe de rotation. Les deux plans  $P$  et  $P'$  sont bien perpendiculaires, mais leurs pôles, respectivement sur  $P'$  et  $P$ , ne sont pas des axes de rotation. Toutefois, et encore pour ce cas

## RELATIONS D'ORIENTATION DANS LA SYMETRIE HEXAGONALE

Tableau 5. *Les douze descriptions pour les paramètres (0, 1, 3, 1, 0) et  $\mu/\nu = 3/1$* 

		$\mu/\nu = 3/1$			$m, n, u, v, w = 0\ 1\ 3\ 1\ 0$			$\Sigma = 7$					
$\theta$	1	180	180	180	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$u$	3	1	-2	-1	4	-5	0	0	0	0	0	0	0
$v$	1	-2	-3	-5	-1	-4	0	0	0	0	0	0	0
$w$	0	0	0	0	0	0	1	1	-1	-1	-1	1	

Tableau 6. *Les douze descriptions pour les paramètres (0, 1, -1, 0, 1) et  $\mu/\nu = 3/1$* 

		$\mu/\nu = 3/1$			$m, n, u, v, w = 0\ 1\ \bar{1}\ 0\ 1$			$\Sigma = 4$					
$\theta$	1	100	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$u$	-3	0	2	1	-2	4	-3	0	6	4	1	-2	
$v$	0	2	2	2	2	2	0	6	6	2	2	2	
$w$	1	1	-1	0	3	-3	-1	-1	1	1	0	-1	

Tableau 7. *Les douze descriptions pour les paramètres (0, 1, 3, 1, 2) et  $\mu/\nu = 3/1$* 

		$\mu/\nu = 3/1$			$m, n, u, v, w = 0\ 1\ 3\ 1\ 2$			$\Sigma = 19$					
$\theta$	1	180	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$u$	3	1	-2	-1	4	-5	-12	0	3	8	4	-2	
$v$	1	-2	-3	-5	-1	-4	0	12	3	4	8	2	
$w$	2	1	-1	0	3	-3	5	1	-1	-3	-1	1	

Tableau 8. *Les douze descriptions pour les paramètres (1, 3, 8, 2, 3) et  $\mu/\nu = 3/1$* 

		$\mu/\nu = 3/1$			$m, n, u, v, w = 1\ 3\ 8\ 2\ 3$			$\Sigma = 20$					
$\theta$	1	167,2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$u$	8	112,0	126,9	109,0	134,4	157,7	157,7	78,5	109,0	154,2	77,0	112,0	
$v$	2	-6	-4	-14	-2	-10	-2	-1	8	3	2	-4	
$w$	3	1	-1	-1	2	-5	7	1	-5	-2	-1	3	

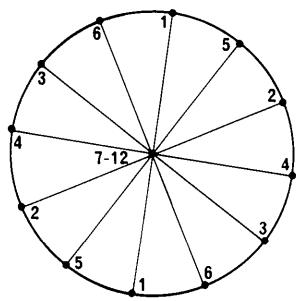


Fig. 3. Distribution spatiale des douze axes de rotation du Tableau 5.

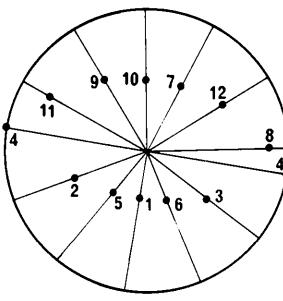


Fig. 5. Distribution spatiale des douze axes de rotation du Tableau 7.

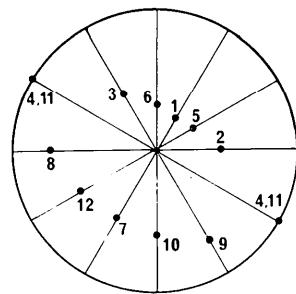


Fig. 4. Distribution spatiale des douze axes de rotation du Tableau 6.

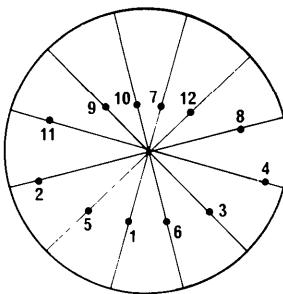


Fig. 6. Distribution spatiale des douze axes de rotation du Tableau 8.

qui est le plus général, les directions des axes de rotation de  $P$  et  $P'$  sont à  $30^\circ$  les unes des autres.

#### Références

- BARY, A., HAGÈGE, S., AYED, P., VICENS, J., LAY, S., DELAVIGNETTE, P., POLYCHRONIADIS, E. K., KOMNIINO, PH., KARAKOSTAS, TH. & NOUET, G. (1986). Proc. 11th Int. Congr. Electron Microsc., Kyoto, Japon, p. 1325.
- BLERIS, G. L. & DELAVIGNETTE, P. (1981). *Acta Cryst. A37*, 779-786.
- BLERIS, G. L., NOUET, G., HAGÈGE, S. & DELAVIGNETTE, P. (1982). *Acta Cryst. A38*, 550-557.
- BONNET, R. (1980). *Acta Cryst. A36*, 116-122.
- BONNET, R. & COUSINEAU, E. (1977). *Acta Cryst. A33*, 850-856.
- BONNET, R., COUSINEAU, E. & WARRINGTON, D. H. (1981). *Acta Cryst. A37*, 184-189.
- BRUGGEMAN, G. A., BISHOP, G. H. & HARTT, W. H. (1972). *The Nature and Behaviour of Grain Boundaries*, édité par HSUN HU, pp. 83-110. New York: Plenum.
- DELAVIGNETTE, P. (1982). *J. Phys. (Paris) Colloq. 43*, C6, 1-13.
- DELAVIGNETTE, P. (1983). *J. Microsc. Spectrosc. Electron. 8*, 111-124.
- GRIMMER, H. (1973). *Scr. Metall. 7*, 1295-1300.
- GRIMMER, H. (1976). *Acta Cryst. A32*, 783-785.
- GRIMMER, H. (1980). *Acta Cryst. A36*, 382-389.
- GRIMMER, H. & WARRINGTON, D. H. (1985). *J. Phys. (Paris) Colloq. 46*, C4, 231-236.
- GRIMMER, H. & WARRINGTON, D. H. (1987). *Acta Cryst. A43*, 232-243.
- HAGÈGE, S. (1979). Thèse d'Ingénieur Docteur. Univ. de Caen, France.
- HAGÈGE, S. (1989). *Acta Metall. Accepté.*
- HAGÈGE, S., CHERMANT, J. L. & NOUET, G. (1988). *J. Microsc. Spectrosc. Electron. Accepté.*
- HAGÈGE, S. & NOUET, G. (1985). *Scr. Metall. 19*, 11-16.
- HAGÈGE, S., NOUET, G. & DELAVIGNETTE, P. (1980). *Phys. Status Solidi A*, **61**, 97-107.
- KARAKOSTAS, TH. & DELAVIGNETTE, P. (1984). *Phys. Status Solidi A*, **83**, 485-498.
- KOKAWA, H., WATANABE, T., UEHARA, A. & KARASHIMA, S. (1978). *Scr. Metall. 12*, 357-359.
- LAY, S. (1985). Thèse d'Ingénieur Docteur. Univ. de Caen, France.
- LAY, S., NOUET, G., HAGÈGE, S., DELAVIGNETTE, P. & VICENS, J. (1986). Proc. 11th Int. Congr. Electron Microsc., Kyoto, Japon, p. 1317.
- LOBERG, B. & SMITH, D. A. (1974). *J. Microsc. (Oxford)*, **102**, 317-322.
- RANGANATHAN, S. (1966). *Acta Cryst. 21*, 197-199.
- SYNGE, J. L. (1960). *Encyclopedia of Physics*. Vol. III/1, pp. 1-225. Berlin: Springer.
- WARRINGTON, D. H. (1975). *J. Phys. (Paris) Colloq. 36*, C4, 87-95.
- WARRINGTON, D. H. & BUFALINI, P. (1971). *Scr. Metall. 5*, 771-776.

*Acta Cryst. (1989). A45*, 227-234

## The Minimization of Errors in the Molecular Replacement Structure Solution; the Effect of the Errors on the Least-Squares Refinement Progress

BY ZYGMUNT S. DEREWENDA

*Department of Chemistry, University of York, Heslington, York YO1 5DD, England*

(Received 23 February 1988; accepted 1 September 1988)

#### Abstract

The molecular replacement method (MR) is likely to cause significant systematic errors in the analysed structure. These errors are not always corrected automatically during least-squares refinement. It is therefore crucial that both the orientation and translation parameters are optimized before refinement is undertaken. The techniques used to achieve this depend either on the rigid-body refinement concept or on a six-dimensional *R*-factor minimization and all are expensive and time consuming. A simple procedure to refine the molecular replacement structure solution parameters is shown. It uses the existing restrained least-squares method, requires no new software, and is shown to be very effective.

#### Introduction

The molecular replacement method (MR) has recently become an increasingly popular alternative

to the multiple isomorphous replacement method (MIR) of solving macromolecular crystal structures. Both methods yield model structures which may be subsequently refined using various crystallographic least-squares procedures. However, the nature of errors introduced with each of the models may be different.

The atomic coordinates derived from the MIR electron density map will suffer mainly from random errors with serious faults confined to less well resolved (and in most cases external) residues with comparatively high temperature factors. During the refinement of actininidin (Baker & Dodson, 1980), starting with a MIR model, the root mean square (r.m.s.) difference between the starting and final sets of atomic coordinates was 0.5 Å. Considering the theoretical radius of convergence which is about half a bond length (0.6 Å), one can expect such models to refine successfully, although manual interaction during refinement is still essential if standard crystallographic