

Introduction Générale

La cristallographie est la science des cristaux. Le mot cristal d'origine grecque (krustallos) signifie « solidifié par le froid ». Les grecs pensaient que le cristal de roche (le quartz) provenait de la transformation de la glace par le froid.

A l'origine, la cristallographie était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Par la suite on a constaté que l'état cristallin n'était pas réservé aux minéraux et que c'était un état de la matière très répandu. Au cours du **18^e siècle** le terme de cristal remplace celui de pierre angulaire. Le mot «Cristallographie» (ou description des cristaux) est introduit pour la première fois en **1723** par **Maurice-Antoine Cappeller**.

Depuis très longtemps on pense que la forme extérieure des cristaux est liée à un ordonnancement interne régulier de la matière.

- ✓ La première loi quantitative de la cristallographie, la loi sur la constance des angles, a été pressentie par le **Danois Nicolas Sténon** en **1669** à partir de mesures des angles entre les faces de cristaux de quartz. Elle a été formalisée en **1772** par **Jean-Baptiste Romé de l'Isle**.
- ✓ La seconde loi (loi des indices rationnels) a été énoncée en **1774** par **René-Just Haüy**. Il avait remarqué que lorsqu'il clivait des cristaux de calcite il obtenait des morceaux dont la forme était rigoureusement semblable à celle du cristal initial. Il a alors introduit la notion de « molécules intégrantes » en admettant que les cristaux étaient constitués d'assemblage de parallélépipèdes identiques. Il découle de cette notion que la position de chaque face d'un cristal peut être repérée dans l'espace par trois nombres entiers.
- ✓ C'est en **1849** qu'**Auguste Bravais** énonce le postulat qui constitue la base de la cristallographie : «Etant donné un point P, quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace de points, autour desquels l'arrangement de la matière est le même qu'autour du point P». De ce postulat résulte la notion de réseau tridimensionnel cristallin et toutes les propriétés de symétrie qui en découlent.

Chapitre I : cristallographie géométrique

Introduction

Un objet est dit symétrique s'il peut être superposé à lui-même par l'application d'une transformation de l'espace autre que l'identité. L'étude des symétries à l'échelle macroscopique permet de discuter les caractéristiques d'anisotropie des propriétés physiques dans un matériau. A l'échelle microscopique, l'identification des symétries simplifie la description structurale des assemblées d'atomes.

Dans ce chapitre, nous introduirons deux types de symétrie :

- *Les symétries d'orientation*, qui agissent sur des directions. Ce sont elles qui permettent, entre autres, de discuter la dépendance directionnelle des propriétés physiques.
- *Les symétries de position*, qui agissent sur des points. Celles-ci sont formées par la combinaison de symétries de translation et d'orientation, et doivent être introduites pour décrire les positions atomiques dans les cristaux périodiques.

I. Symétries d'orientation

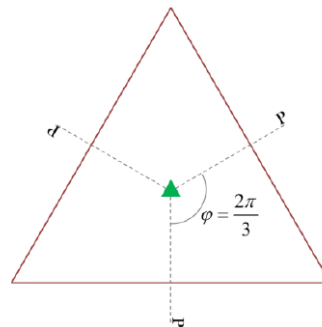
I-1. Opérations de symétrie d'orientation

- *Les opérations de symétrie d'orientation* sont des isométries (transformations de l'espace conservant les longueurs) laissant au moins un point invariant.
 - Ces opérations excluent toute composante de translation, et conviennent à la description d'objets finis comme les molécules.
 - L'opération de symétrie d'orientation la plus simple est l'**identité**, qui transforme un point quelconque en lui-même.
 - Les autres opérations de symétrie d'orientation sont les **rotations**, les **réflexions**, l'**inversion** et les **roto-inversions** (uniquement à 3D).
- *Un élément de symétrie* est le support d'une opération de symétrie. Il est constitué de l'ensemble des points invariants par l'application de l'opération de symétrie. L'**ordre** ou **degré de symétrie** n de l'élément de symétrie correspond au nombre de points distincts obtenus par applications successives de l'opération de symétrie correspondante, en commençant par un point en dehors de l'élément de symétrie.

I-1-a. Rotation (rotation propre)

Les rotations sont caractérisées par un axe de rotation u et par la valeur de l'angle de rotation φ .

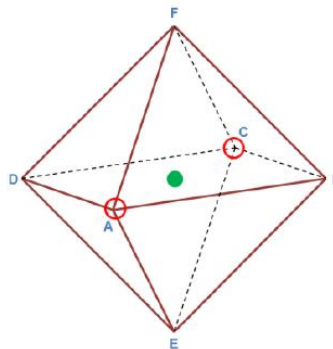
Exemple: Axe 3



- Les rotations étant des isométries et ne changent pas l'orientation de l'espace. Ce sont des **opérations propres de symétrie**.
- L'élément de symétrie est l'axe de rotation porté par u . Celui-ci peut être d'ordre fini n (rotations d'angle $2\pi/n$) ou infini (symétrie de révolution).

I-1-b. Inversion

L'inversion est une opération de symétrie qui transforme un vecteur en son opposé.

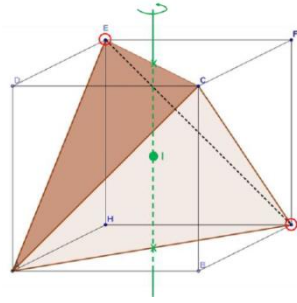


- L'inversion constitue donc une **opération impropre de symétrie**.
- L'inversion ne laisse qu'un point invariant. A deux ou trois dimensions, l'élément de symétrie est ce point.
- L'ordre de l'élément de symétrie est de 2.

I-1-c. Roto-inversion (rotation impropre)

Il s'agit d'une rotation $R(u, \varphi)$ immédiatement suivie de l'inversion I .

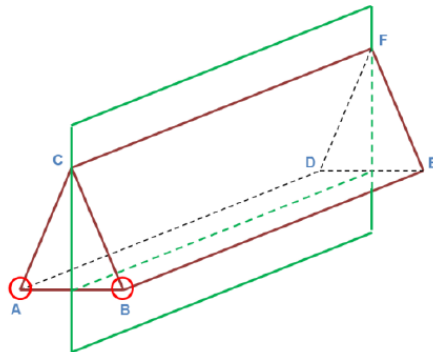
Exemple: Axe $\bar{4}$



- Par convention, on n'utilise que les roto-inversions construites à partir de rotations propres d'ordre fini n , constituent donc des **opérations impropres de symétrie**.
- L'élément de symétrie est le point correspondant au centre d'inversion associé à I .
- L'ordre d'un axe de roto-inversion dépend de l'angle de rotation $2\pi/n$:
 - Si n est pair, alors l'ordre de l'axe est n .
 - Si n est impair, alors l'ordre de l'axe est $2n$.

I-1-d. Réflexion

La réflexion est un cas particulier de roto-inversion, impliquant une rotation d'angle immédiatement suivie d'une inversion.



- La transformation en réflexion se fait par rapport à un plan miroir.
- En tant que roto-inversion particulière, la réflexion est une **opération impropre de symétrie**.
- L'élément de symétrie d'une réflexion est le plan perpendiculaire à l'axe de rotation d'angle π et passant par le centre d'inversion. A deux dimensions, il s'agit d'une droite.
- L'ordre d'un plan ou d'une droite miroir est de 2.

Voir tableaux 1 et 2

I-2. Groupe ponctuel

I-2-a. Définition et propriétés

Nous nous intéressons maintenant à l'ensemble $\{O_i\}$ des opérations de symétrie d'orientation s'appliquant à un objet. Cet ensemble possède les caractéristiques mathématiques d'un groupe:

- **Loi de composition interne** basée sur le produit des opérateurs de symétrie:

$$X \text{ et } Y \in \{O_i\} \Rightarrow \text{le produit } XY \in \{O_i\}$$

- **Associativité :** $(XY)Z = X(YZ)$

- L'ensemble contient un **élément neutre** : il s'agit de l'identité notée E , telle que:

$$E.X = X = X.E$$

Toute figure reste invariante par application de l'identité.

- Tout élément de l'ensemble X a son inverse X^{-1} tel que :

$$X.X^{-1} = E = X^{-1}.X$$

X^{-1} est aussi appelé **élément symétrique** de X .

- **L'ordre du groupe $\{O_i\}$** est égal au nombre de ses éléments.
- On appelle **position générale** les coordonnées d'un point M se situant en dehors de tout élément de symétrie. Lorsqu'on applique l'ensemble des opérations de symétrie du groupe au point M , on obtient n positions générales équivalentes où n est l'ordre du groupe.
- On peut montrer que les éléments de symétrie du groupe $\{O_i\}$ concourent en un point. Ce point est invariant par l'application de n'importe quelle opération de $\{O_i\}$. L'existence d'un point de concurrence des éléments de symétrie d'orientation du groupe $\{O_i\}$ est à l'origine de l'appellation **groupe ponctuel** de symétrie.

I-2-b. Notation des groupes ponctuels : convention de Hermann-Mauguin

Le système de notation des groupes ponctuels d'**Hermann-Mauguin** se base sur le degré de symétrie des éléments et leurs directions.

Une fois nommés, les éléments de symétrie sont associés à une direction :

- l'axe de rotation pour les rotations et roto-inversions
- la normale au plan miroir pour les réflexions.

Le **symbole du groupe ponctuel** s'obtient en indiquant jusqu'à trois éléments de symétrie, classés par degré de symétrie décroissant.

Avec les différents éléments de symétrie on peut en fait **générer une infinité de groupes ponctuels mathématiques**. Si par contre on se limite aux éléments de symétrie d'orientation d'un cristal on construit **32 groupes ponctuels cristallographiques**, appelés **classes cristallines**.

- En notation simplifiée d'**Hermann-Mauguin** ces 32 classes cristallines sont notées :

1, 1, 2/m, m, 2, mmm, mm2, 222, 3m, 3m, 32, 3, 3, 4/mmm, 42m, 4mm, 422,

4/m, 4, 4, 6/mmm, 62m, 6mm, 622, 6/m, 6, 6, m3m, 43m, 432, m3, 23

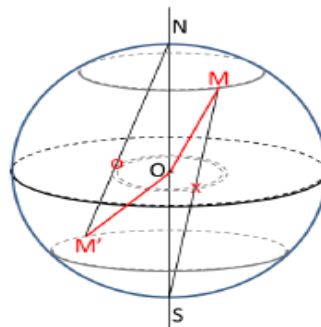
- ✓ Cette notation se limite aux **éléments générateurs du groupe** de types **1, m, n** et \bar{n} .
- **n/m** : indique un axe de rotation **n** perpendiculaire à un miroir; **nm** ou $\bar{n}m$ indique un miroir parallèle à l'axe de rotation ou de roto-inversion.
- **n/m m** indique un miroir parallèle et un miroir perpendiculaire à l'axe de rotation; pour les groupes avec plusieurs axes de rotation: **n n' n''** le symbole de l'axe d'ordre le plus élevé est indiqué en premier (**ex : 42, 62...**).
- les groupes dérivés du cube possèdent toujours 4 axes de rotation d'ordre 3 et le symbole 3 est indiqué en 2ème position (**ex : 23, 432 ...**).
- Pour les notations à 3 symboles, chaque symbole indique la nature de l'opérateur de symétrie le long de 3 directions indépendantes (les axes pour les classes orthorhombiques).
- ✓ **L'ordre d'un groupe** est égal au nombre d'éléments générés par action des opérations de symétrie du groupe.
- ✓ Un cristal a obligatoirement la symétrie d'orientation d'une de **ces 32 classes cristallines**.
 - Parmi les **32 groupes** cristallographiques, il y en a **7** qui présentent une symétrie maximale compatible avec la symétrie d'un réseau de nœuds. En effet un réseau de nœuds présente des symétries particulières. Par exemple - il possède nécessairement un centre de symétrie - s'il possède un axe d'ordre n supérieur à 2, il possède également n axes binaires perpendiculaires à cet axe. **Ces 7 classes cristallines** ($\bar{1}$, 2/m, mmm, $\bar{3}m$, 4/mmm, 6/mmm, $m\bar{3}m$) définissent **les 7 systèmes de Bravais** **Tableau 3**. Elles sont appelées **classes holoédres**. **Les 25 classes cristallines restantes** sont des sous-groupes des classes holoédres. Ce sont les **classes mériédres**, de symétrie inférieure : - sous-groupes d'ordre 2 : **hémioédrie** - sous-groupes d'ordre 4 : **tétartoédrie** - sous-groupes d'ordre 8 : **ogdoédrie**.
 - Les méthodes classiques de la radiocristallographie induisent la présence systématique d'un centre d'inversion dans la figure de diffraction (loi de Friedel, même dans le cas d'étude de cristaux **non-centrosymétriques**. La classe cristalline apparente sera donc une

des **11 classes** qui contiennent l'inversion. Ce sont les **11 classes de Laue** auxquelles s'identifient toutes les autres **Tableau 4**.

I-2-c. Représentation graphique des groupes ponctuels : projection stéréographique

La projection stéréographique permet de visualiser les éléments de symétrie et les directions équivalentes au sein d'un groupe ponctuel de l'espace à trois dimensions, sur une représentation plane.

Soit une sphère de centre O et de rayon R . L'ensemble des directions est représenté par les demi-droites OM , M étant un point sur la sphère. Soit NS un des diamètres de la sphère. Si le point M se trouve dans l'hémisphère du point N (*nord*), sa projection stéréographique est l'intersection du segment $[SM]$ avec le plan équatorial normal à NS ; on la repère par une croix. Si M se trouve dans l'hémisphère du point S (*sud*), sa projection stéréographique est l'intersection du segment $[NM]$ avec le plan équatorial normal à NS ; on la repère par un rond (voir figure ci-dessous).



La projection stéréographique d'un groupe ponctuel s'obtient en suivant la méthodologie suivante :

- ✓ Choix de l'axe NS de sorte à ce qu'il coïncide avec la direction associée à l'élément de symétrie de plus haut degré du groupe.
- ✓ Projection des éléments de symétrie. Les plans miroirs sont représentés par des traits épais, tandis que les directions des axes sont repérées avec leurs symboles **Voir tableaux 1 et 2**
- ✓ Projection des points M_i correspondant aux directions équivalentes par symétrie.

Voir figure1

Tableau 1

Symbole	Symbole graphique	Axe de symétrie	Symbole	Symbole graphique	Axe de symétrie
1	aucun	Axe d'ordre 1	4_1		axes quaternaires hélicoïdaux
$\bar{1}$	○	inversion	4_2		
2	●	axe binaire (⊥ plan)	4_3		
	→	// plan de projection	$\bar{4}$		axe de roto-inversion quaternaire
2_1		axe hélicoïdal binaire (⊥ plan)	6		axe sénaire
	→	(// plan)	6_1		axes sénaires hélicoïdaux
3	▲	axe ternaire	6_2		
3_1		axes hélicoïdaux ternaires	6_3		
3_2			6_4		
$\bar{3}$	△	axe de roto-inversion ternaire	6_5		
4	◆	axe quaternaire	$\bar{6}$		axe de roto-inversion sénaire

Tableau 2

Symbole	Orientation	Symbole graphique		Translation T
		⊥ au plan de projection	// au plan de projection	
m			┌	0
a	(010) ou (001)	⋮	└	a/2
b	(100) ou (001)	---	┐	b/2
c	(100) ou (010)	⋯⋯⋯	aucun	c/2
n	(100)	⋯⋯⋯		(b + c)/2
	(010)			(a + c)/2
	(001)			(a + b)/2
	(1̄10)			(a + b + c)/2
d	(100)	⋯⋯→⋯⋯		(b ± c)/4
	(010)			(a ± c)/4
	(001)			(a ± b)/4
	(1̄10)			(a ± b ± c)/4

Tableau 3

classes cristallines compatibles avec la symétrie de réseau	les 7 systèmes de Bravais	métriques des mailles primitives (P)
$\bar{1}$	triclinique	a,b,c ; α,β,γ
2/m	monoclinique	a,b,c ; $\alpha=\gamma=90^\circ$, β
mmm	orthorhombique	a,b,c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\bar{3}m$	rhomboédrique	a=b=c ; $\alpha=\beta=\gamma$
4/mmm	quadratique	a=b,c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
6/mmm	hexagonal	a=b,c ; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
$m\bar{3}m$	cubique	a=b=c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Tableau4

$\bar{1} (\bar{1}, 1)$; $2/m (2/m, m, 2)$; $mmm (mmm, mm2, 222)$; $\bar{3} (\bar{3}, 3)$; $\bar{3}m (\bar{3}m, 3m, 32)$; $4/m (4/m, \bar{4}, 4)$; $4/mmm (4/mmm, \bar{4}2m, 4mm, 422)$; $6/m (6/m, \bar{6}, 6)$; $6/mmm (6/mmm, \bar{6}2m, 6mm, 622)$; $m\bar{3} (m\bar{3}, 23)$; $m\bar{3}m (m\bar{3}m, \bar{4}3m, 432)$.

Figure 1

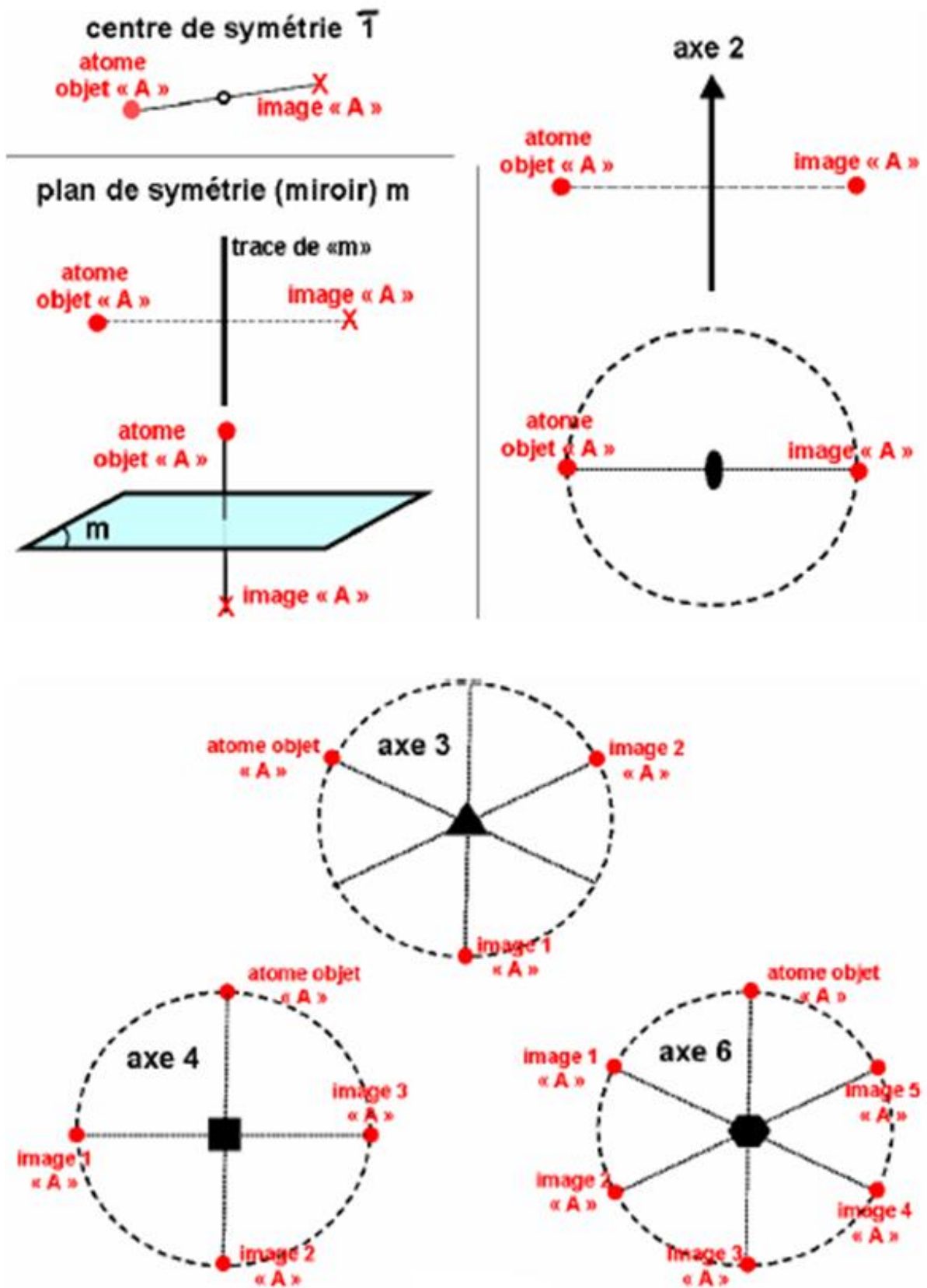
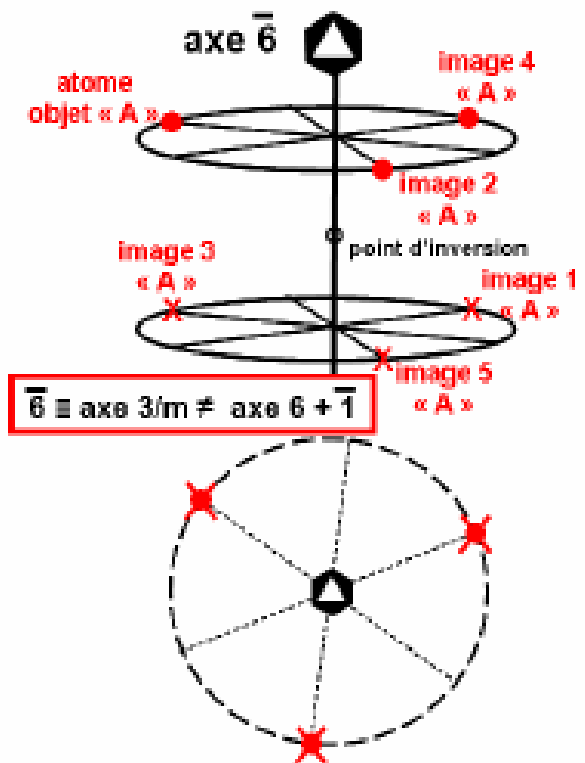
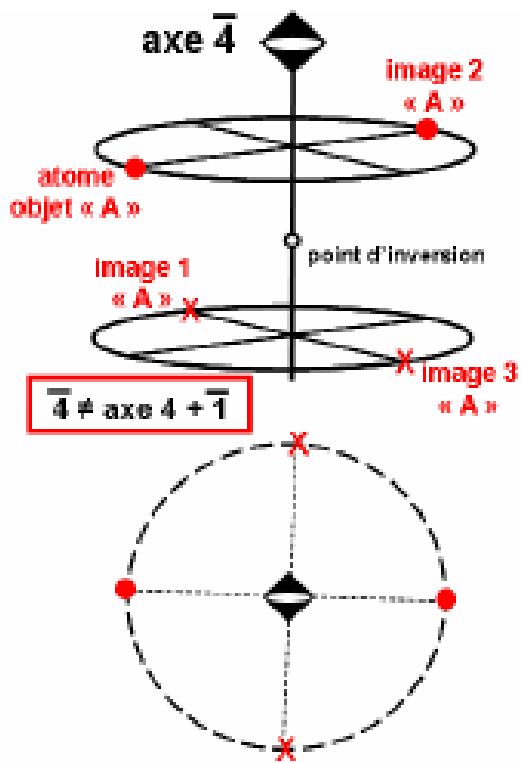
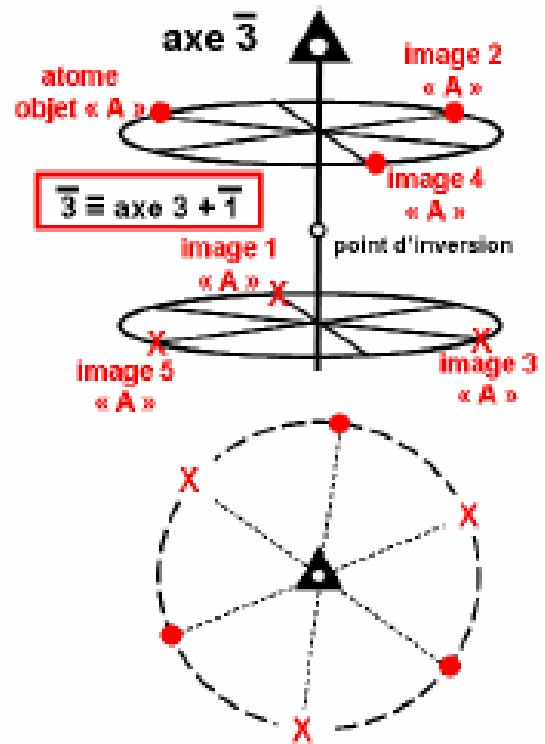
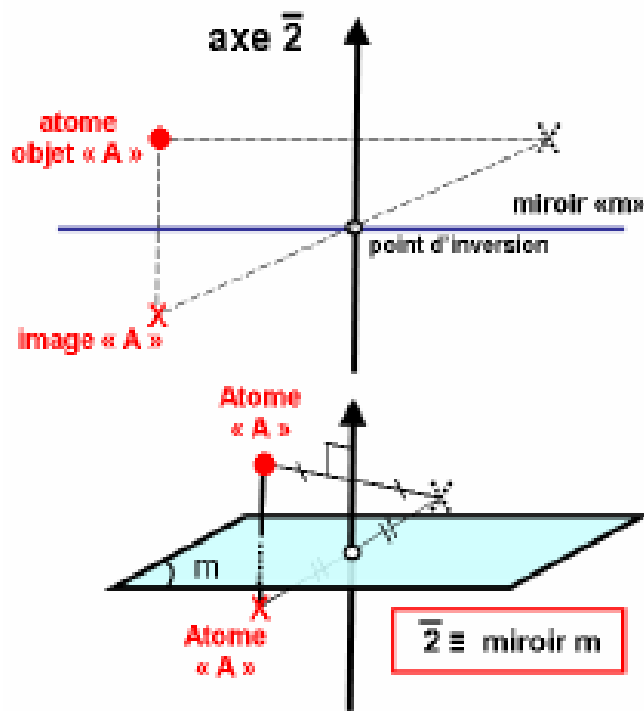


Figure 1suite



II. Symétrie dans les cristaux périodiques

Un cristal périodique parfait est un objet de dimensions infinies caractérisé par des symétries de translation, et susceptible d'admettre des symétries d'orientation.

- ✓ Un nombre limité d'opérations de symétrie d'orientation est compatible avec l'existence d'un réseau périodique.
- ✓ Les éléments de symétrie correspondants présentent en outre la particularité de se répéter à tous les nœuds du réseau : les éléments de symétrie d'un cristal ne se coupent donc pas en un point comme dans le cas des figures finies.
- ✓ Les combinaisons entre opérations de symétrie de translation et d'orientation donnent naissance à deux nouveaux types d'opérations de symétrie : **les translations hélicoïdales et les réflexions avec glissement.**
- ✓ Les opérations de symétrie admises dans les cristaux périodiques et mentionnées ci-dessus sont appelées **symétries de position.**
- ✓ L'ensemble des opérations de symétrie d'un cristal forme le **groupe d'espace** de ce cristal.

II-1. Symétries d'orientation compatibles avec la périodicité cristalline

Ceux-ci sont :

- **Rotations propres** : au nombre de **5**, correspondent à des axes de rotation propre d'ordres **1, 2, 3, 4 ou 6.**
- **Centre d'inversion**
- **Roto-inversions** : les axes de rotation impropres qui peuvent être rencontrés dans un réseau sont $\bar{1}$ (inversion), $\bar{2}$ (réflexion), $\bar{3}$, $\bar{4}$ ou $\bar{6}$.

II-2. Composition des symétries de translation et des symétries d'orientation

Dans un cristal périodique, l'opération de symétrie la plus générale permettant de passer d'un point à un point équivalent peut être décrite comme étant le produit d'une opération de symétrie ponctuelle O par une translation de vecteur $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$.

II-2-a. Composition d'une rotation propre avec une translation : Symétrie translatoire propre (axes hélicoïdaux)

Un axe hélicoïdal n_m ($m < n$) associe une rotation de $2\pi/n$ suivie d'une translation parallèle à l'axe de rotation - de module $m/n \times$ **distance nodale** de la rangée parallèle à l'axe de rotation - dans le sens de l'axe orienté. Les axes hélicoïdaux possibles sont : **2₁, 3₁, 3₂, 4₁, 4₂, 4₃, 6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅** Voir tableau 1 et figure2.

II.2.b. Symétrie translatoire impropre : plans de glissements

Un plan de glissement associe une **réflexion par rapport au plan** suivie d'une **translation parallèle à ce plan**. Les plans de glissement possibles sont :

a : le plan est parallèle à une face qui contient le vecteur $\vec{t} = \vec{a}$. La translation est $\vec{a}/2$.

b : le plan est parallèle à une face qui contient le vecteur $\vec{t} = \vec{b}$. La translation est $\vec{b}/2$.

c : le plan est parallèle à une face qui contient le vecteur $\vec{t} = \vec{c}$. La translation est $\vec{c}/2$.

n : le plan est parallèle à une diagonale d'une face ou de la maille. La translation est $\vec{d}/2$.

d : le plan est parallèle à une diagonale d'une face ou de la maille. La translation est $\vec{d}/4$ Voir tableau 2 et figure2.

II-3. Construction du groupe d'espace d'un cristal

✓ Le **groupe d'espace** d'un cristal est formé par l'ensemble des opérations de symétrie de position le superposant à lui-même.

✓ **L'ordre d'un groupe d'espace est toujours infini**, du fait de la présence de l'ensemble des translations pures. **Les positions générales équivalentes** d'un groupe d'espace, indénombrables, sont données en se limitant à une maille cristallographique; les autres se déduisent par l'application des translations du réseau.

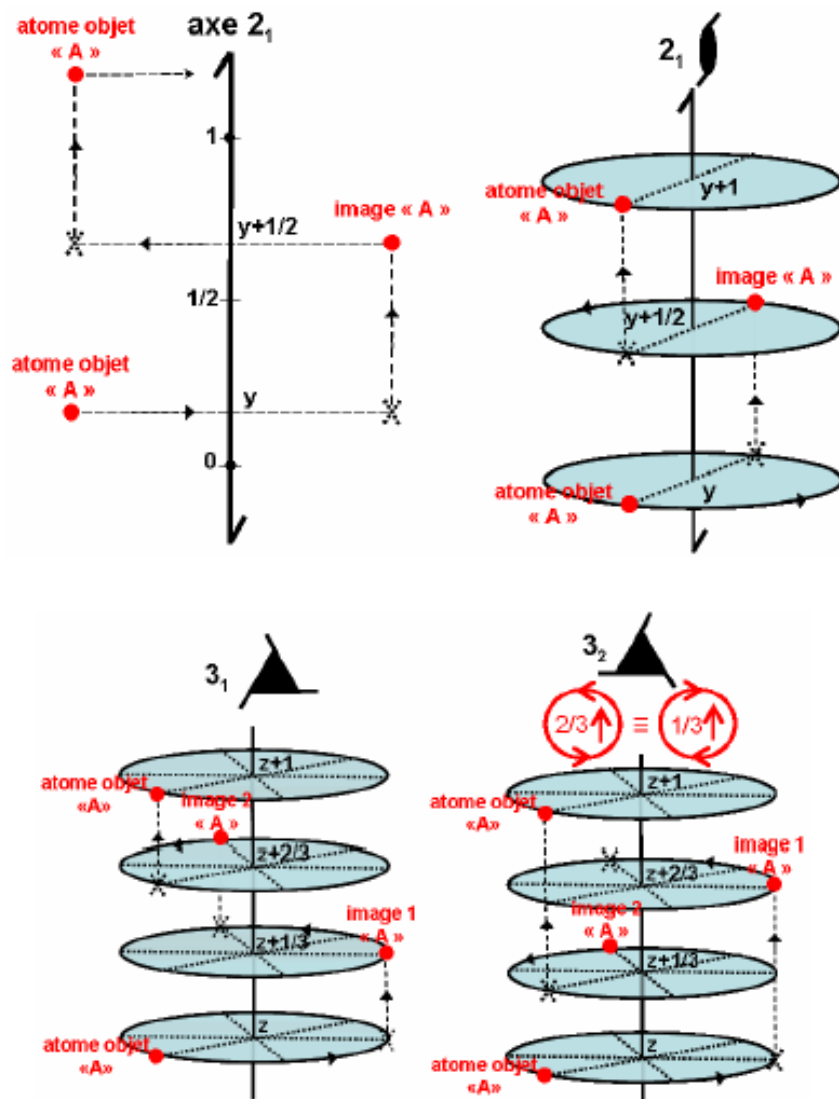
✓ Dans l'espace à 3 dimensions, il existe **230** ensembles d'opérations de symétrie de position présentant une structure de groupe. Le dénombrement initial des 230 groupes d'espace a été réalisé par **Fédorov en 1895**, puis de manière indépendante par **Schönflies**.

✓ Comme pour les groupes ponctuels, la convention de notation internationale pour les groupes d'espace se rapporte au système de notation **d'Hermann-Mauguin**. Pour nommer un groupe d'espace, on note tout d'abord le mode de réseau (P , I , F ou C). Suivent les notations des opérations de symétrie de position listées par direction.

✓ Les 230 groupes d'espace sont répertoriés dans les tables internationales de cristallographie. Les indications données dans chaque fiche comprennent **Figure 3** :

- La notation d'Hermann-Mauguin du groupe et le numéro correspondant.
- Les diagrammes du groupe d'espace incluant une ou plusieurs projections des supports de symétrie, et une illustration d'un ensemble de positions générales équivalentes au sein d'une maille.
- Les coordonnées des positions générales et positions particulières équivalentes dans une maille (une position particulière se situe sur un élément de symétrie).

Figure 2



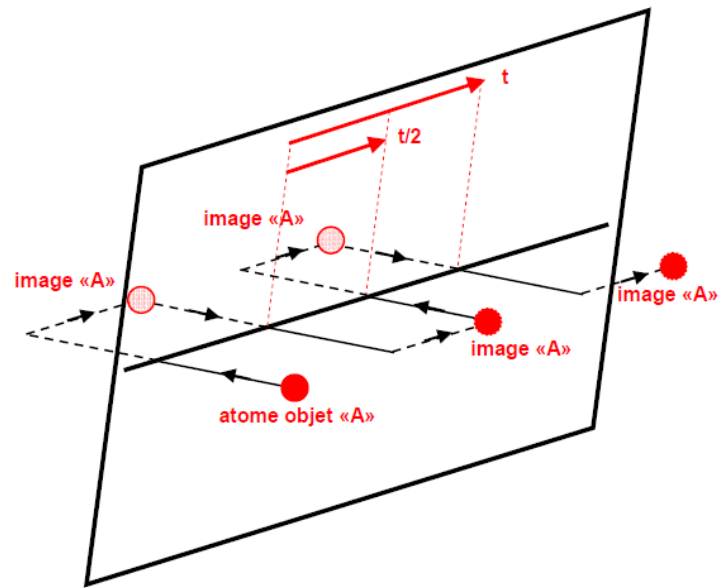
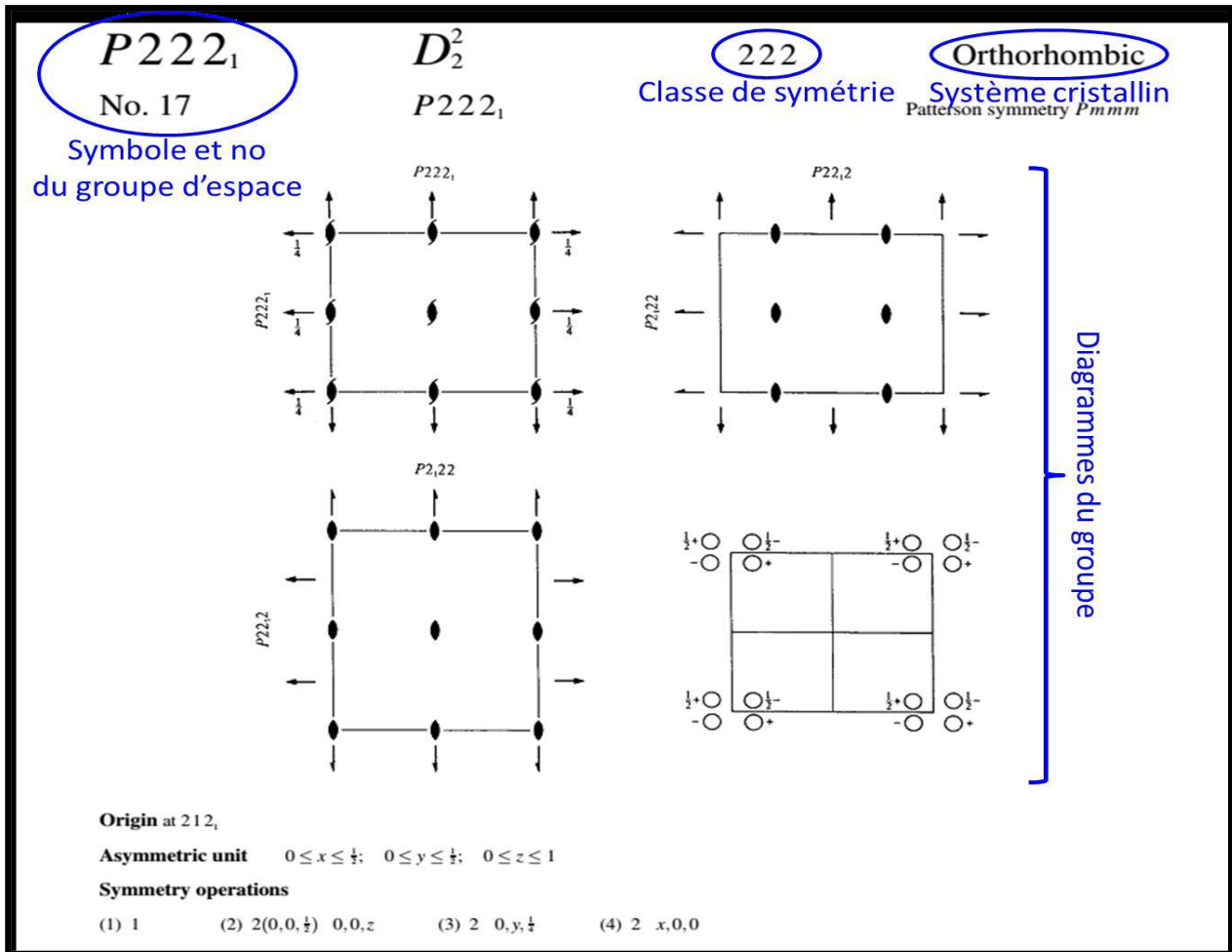


Figure 3



Site symmetry				General:			
4	e	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(4) x,\bar{y},\bar{z}	00l : $l = 2n$
Positions générales équivalentes (dans une maille)							Special: as above, plus
2	d	.2.	$\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\frac{1}{2}$	} Positions particulières équivalentes (dans une maille)		$h0l : l = 2n$
2	c	.2.	$0,y,\frac{1}{2}$	$0,\bar{y},\frac{1}{2}$			$h0l : l = 2n$
2	b	2..	$x,\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$			$0kl : l = 2n$
2	a	2..	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$			$0kl : l = 2n$
Symmetry of special projections				Conditions de diffraction par un plan (hkl)			
Along [001] $p2mm$ $a' = a$ $b' = b$ Origin at $0,0,z$				Along [100] $p2gm$ $a' = b$ $b' = c$ Origin at $x,0,0$		Along [010] $p2mg$ $a' = c$ $b' = a$ Origin at $0,y,\frac{1}{2}$	
Maximal non-isomorphic subgroups							
I [2] $P112$ ($P2_1$, 4) 1; 2 [2] $P121$ ($P2$, 3) 1; 3 [2] $P211$ ($P2$, 3) 1; 4							
IIa none							
IIb [2] $P2_122_1$ ($a' = 2a$) ($P2_12_1$, 2, 18); [2] $P22_12_1$ ($b' = 2b$) ($P2_12_1$, 2, 18); [2] $C222_1$ ($a' = 2a, b' = 2b$) (20)							
Maximal isomorphic subgroups of lowest index							
IIc [2] $P222_1$ ($a' = 2a$ or $b' = 2b$) (17); [3] $P222_1$ ($c' = 3c$) (17)							
Minimal non-isomorphic supergroups							
I [2] $Pmma$ (51); [2] $Pnna$ (52); [2] $Pmna$ (53); [2] $Pcca$ (54); [2] $P4_122$ (91); [2] $P4_222$ (95)							
II [2] $C222_1$ (20); [2] $A222$ ($C222$, 21); [2] $B222$ ($C222$, 21); [2] $I2_12_12_1$ (24); [2] $P222$ ($c' = \frac{1}{2}c$) (16)							