



**Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies
Département de Géosciences**

Master Sciences et Technologies

Mention Sciences de la Terre et des Planètes Environnement

UE 702 Outils d'observation et d'analyse en Géosciences

Rappels de cristallographie géométrique

Massimo Nespolo, professeur

Laboratoire de **C**ristallographie, **R**ésonance **M**agnétique et **M**odélisations

UMR CNRS 7036

Institut Jean Barriol, FR 2843

Polycopié mis à jours le 31 août 2020

La dernière version de ce polycopié est téléchargeable sur la plate-forme ARCHE de l'UL
(<http://arche.univ-lorraine.fr/course/view.php?id=55>)

1 Symétrie cristallographique, réseaux de Bravais et leur classification

1.1 Introduction.

Dans ce cours nous abordons les bases de la cristallographie géométrique qui nous permettent de décrire l'agencement des atomes à l'intérieur d'un solide cristallin idéal.

Le terme « solide » indique l'un des trois états principaux de la matière : nous assumons que le lecteur est familier avec cette notion.

Le terme « cristal » indique un solide qui, suite à l'interaction avec un rayonnement de longueur d'onde adaptée (typiquement rayons X, électrons ou neutrons) produit un cliché de diffraction discret, avec des pics nettement plus intenses que le fond, connus sous le nom de « pics de Bragg ». La structure du solide qui produit un tel cliché de diffraction est ordonnée et périodique dans un espace à N dimension, où N peut normalement aller jusqu'à six. Nous nous intéressons ici au cas $N = 3$ et ne traitons pas les quasi-cristaux, les structures modulées incommensurables et les co-cristaux, qui nécessitent une analyse pour laquelle $N > 3$. Même sous cette restriction dimensionnelle, il faut préciser le modèle de cristal que l'on va utiliser.

On parle de **cristal idéal** pour indiquer un solide homogène à l'équilibre thermodynamique, dont l'agencement atomique est régulier, infini et périodique, dépourvu de tout défaut statique (désordre, dislocation, impureté chimique, même la surface) ou dynamique (phonons : vibrations synchronisées des atomes autour de leurs positions atomiques, donnant lieu à un transport d'énergie dans le cristal).

Un **cristal réel** est en revanche un cristal qui contient des défauts. On distingue deux types de cristaux réels : le **cristal parfait**, qui ne contient que des défauts à l'équilibre thermodynamique ; et le **cristal imparfait**, qui contient aussi des défauts hors équilibre (comme les dislocations et les impuretés chimiques).

L'expérimentateur a affaire à des cristaux imparfaits, que nous décrivons ici essentiellement avec le modèle du cristal idéal. Cela peut sembler une simplification grossière. Elle se justifie par le fait que la plupart des expériences qui nous permettent d'obtenir un modèle de la structure du cristal ne donnent en réalité que des informations moyennes dans l'espace et dans le temps. En fait :

- le faisceau (X, électrons, neutrons) interagissent avec un volume de l'échantillon qui contient un très grand nombre d'atomes et l'information que nous pouvons extraire de cette interaction nous renseigne sur la totalité du volume sujet à cette même interaction ; les inhomogénéités et les structures locales sont soit invisibles, soit moyennées sur un tel volume ;
- les atomes qui constituent une structure cristalline ne sont immobiles (sauf au zéro absolu de la température) mais vibrent autour d'une position d'équilibre ; le temps nécessaire à une expérience de diffraction étant de plusieurs ordres de grandeur supérieur au temps de la vibration atomique, l'expérience nous renseigne sur le volume occupé par chaque atome pendant que le cristal est

soumis au faisceau. Au lieu d'un point dans l'espace, chaque atome est représenté par un volume (en forme d'ellipsoïde, dans la plupart des cas) qui représente la moyenne temporelle de la position atomique.

Il existe aujourd'hui des techniques d'investigation qui permettent d'avoir des informations plus précises sur la structure locale ou sur la position atomique en fonction du temps, mais ces techniques ne sont pas disponibles dans tout laboratoire et ne font pas l'objet de ce cours. L'information moyenne sur le volume et sur le temps que l'on obtient à partir d'une expérience de diffraction conventionnelle justifie l'adoption du modèle *cristal idéal* comme base pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Par conséquent, dans la suite de ce cours nous allons traiter chaque atome comme un point dans l'espace.

Symboles utilisés dans ce polycopié

\forall : « pour chaque »

\exists : « il existe un(e) »

\in : « appartient à »

\cup : « union »

\cap : « intersection »

\subseteq ou \supseteq : « inclusion »

\subset ou \supset : « inclusion stricte »

1.2 Décomposition d'une structure cristalline en orbites cristallographiques.

La structure d'un cristal idéal (« structure cristalline » dans la suite) est constituée d'un nombre infini d'atomes¹. Ces atomes sont toutefois classés en un nombre fini, généralement petit, de **types**, selon deux critères :

une *classification chimique* : tout atome de la même espèce appartient à un même type (par exemple, un cristal de sucre contient un nombre infini d'atomes, mais seulement trois types chimiques : carbone, oxygène et hydrogène) ;

une *classification cristallographique* : tout atome équivalent appartient à une même **orbite cristallographique**.

Pour comprendre la notion fondamentale d'orbite cristallographique il faut préciser ce que l'on entend par atome *équivalent*. On dit que deux atomes dans une structure cristalline sont équivalents si :

1. ils appartiennent à la même espèce chimique ;
2. ils sont reliés par une isométrie globale.

¹ Nous rappelons au lecteur que la surface est considérée comme un défaut qui n'est pas pris en compte dans le modèle de cristal idéal : une structure cristalline est ainsi considérée « infinie ».

Une isométrie est une opération sur un objet qui ne déforme pas l'objet, comme une translation ou une rotation. « Globale » signifie qu'une telle isométrie agit sur n'importe quel atome pour donner un autre atome de la même espèce chimique (y compris, comme cas particulier, le même atome). Le caractère global est indispensable. En fait, on peut trouver, en général, plusieurs isométries qui relient deux atomes donnés, mais seulement certaines parmi ces isométries relient tout atome du cristal à un atome du même cristal. Par exemple, le modèle schématisé dans la **Fig. 1** montre un élément extrait de la structure d'un cristal hypothétique, structure que l'on peut imaginer reconstruite par répétition infinie de cet élément sur sa gauche et sa droite. La translation représentée par la flèche longue est une isométrie globale, car elle agit sur n'importe quelle paire d'atomes, alors que celle représentée par la flèche courte est une isométrie partielle, car elle relie les paires d'atomes noirs mais pas la paire d'atomes blancs. Ainsi, dans ce modèle nous avons deux espèces d'atomes (noir et blanc) et trois orbites cristallographiques : deux noires et une blanche. Le premier et troisième atome noir (ainsi que tous ceux qu'on obtient à l'aide de la répétition par la flèche longue vers la gauche et vers la droite) appartiennent à une orbite, le deuxième et le quatrième à une autre orbite.

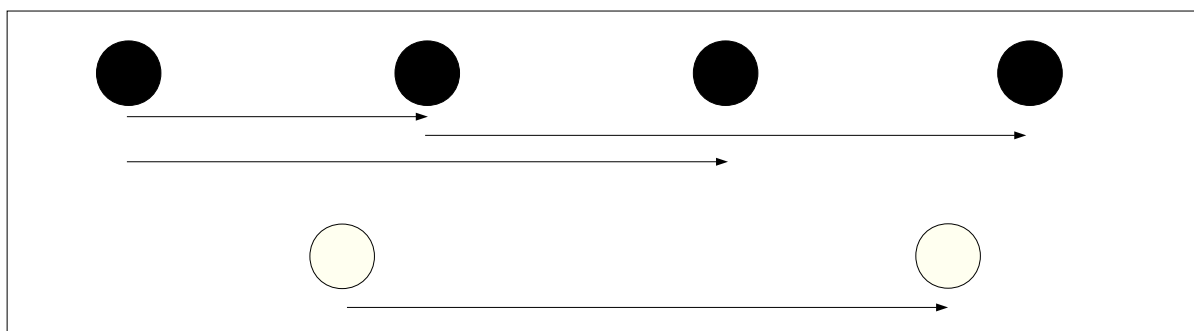


Figure 1 : les translations représentées par les flèches longues sont des isométries globales car elles agissent sur tout type d'atome (noir et blanc) alors que celles représentées par les flèches courtes sont des isométries partielles car elles agissent seulement sur les atomes noirs.

La **Fig. 2** montre un exemple réel, qui représente la structure de la forstérite, Mg_2SiO_4 , l'un des minéraux qui composent la croûte terrestre. En bleu on a le silicium, en orange le magnésium, en jaune l'oxygène. Cette décomposition montre seulement les trois espèces chimiques.

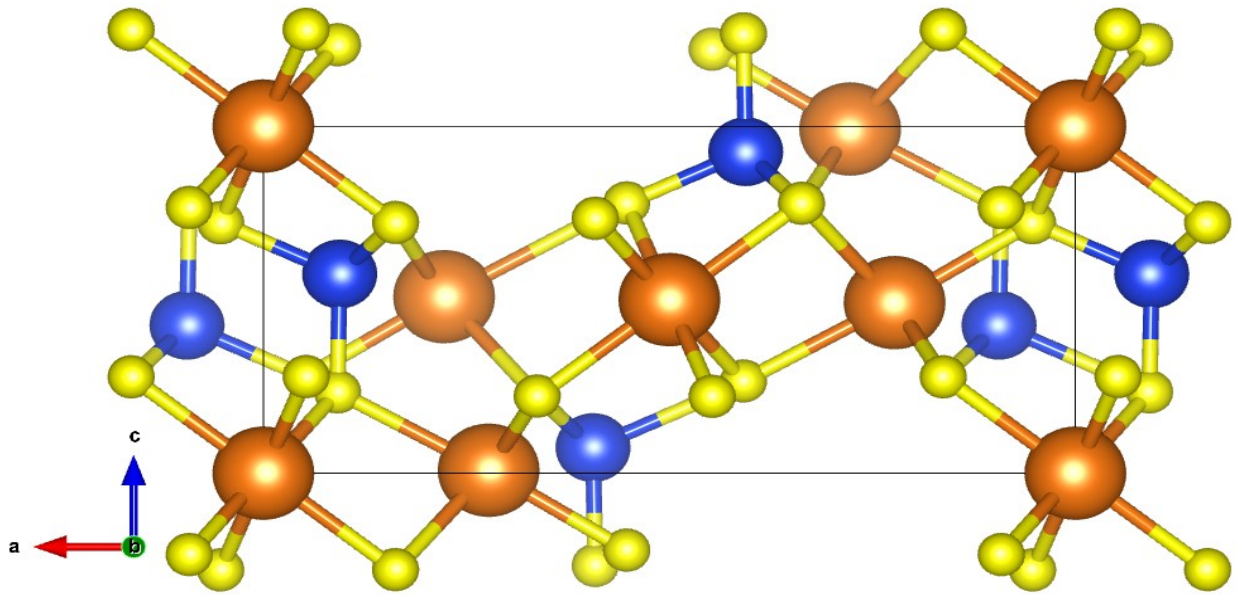


Figure 2 : la structure de la forstérite, Mg_2SiO_4 , observée en projection le long d'un axe du référentiel. Les atomes oranges, bleus et jaunes correspondent à Mg, Si et O respectivement.

La **Fig. 3** montre une portion beaucoup plus large de la structure de la forstérite, cette fois avec plusieurs couleurs. Les atomes de magnésium sont cette fois divisés en atomes orange et rouges : cela signifie que les isométries globales de cette structure cristalline relient les atomes de couleur orange à d'autres atomes de couleur orange et les atomes rouges à d'autres atomes rouges. On a ainsi deux orbites cristallographiques du magnésium, qu'on appelle Mg1 et Mg2. On peut bien évidemment trouver une isométrie qui relie un atome donné Mg1 à un atome Mg2 donné, mais cette isométrie appliquée à un autre atome Mg1 ne le reliera pas à un atome Mg2 : il s'agit ainsi d'une isométrie partielle. De la même manière, dans cette structure on a trois orbites cristallographiques de l'oxygène, correspondantes aux atomes jaunes, blancs et verts, qui sont indiqués comme O1, O2 et O3.

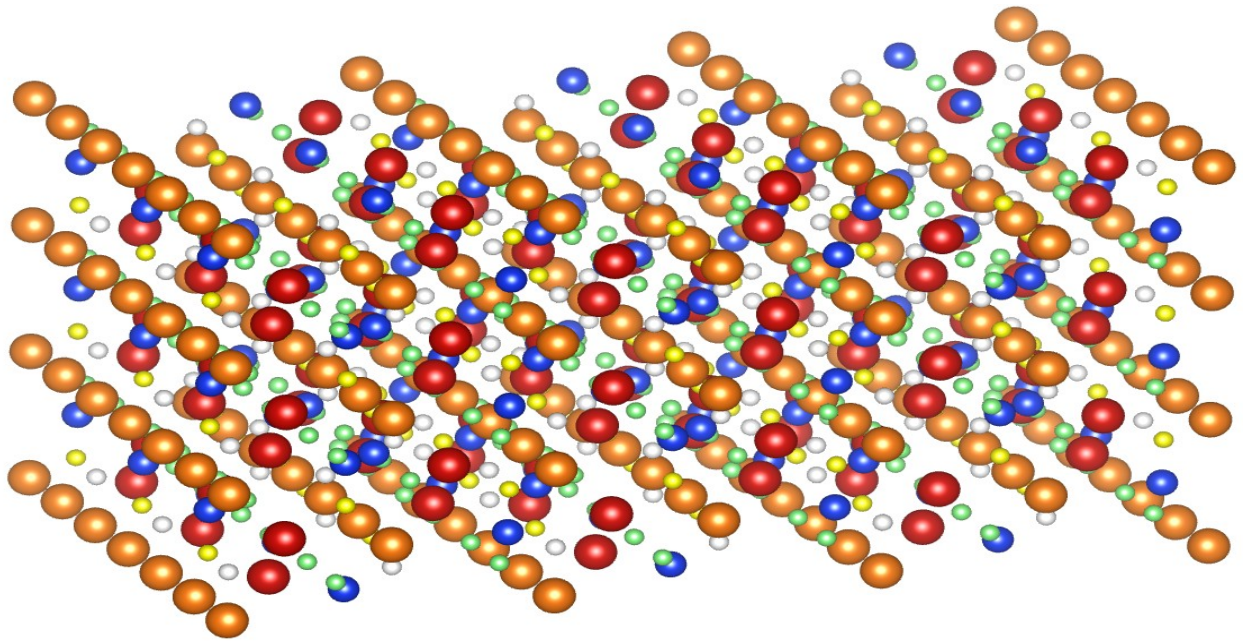


Figure 3 : la structure de la forstérite, Mg_2SiO_4 , observée en perspective. Chaque couleur correspond à une orbite cristallographique différente.

1.3 Opérations de symétrie et groupes de symétrie.

La **Fig. 4** montre trois types de transformations appliquées à un objet solide (bidimensionnel, pour simplicité de représentation) :

1. une **transformation affine** est une déformation qui préserve toutefois certaines caractéristiques de l'objet de départ : le nombre d'éléments (sommets, lignes et faces) est conservé et les lignes parallèles restent parallèles, mais les distances et les angles ne sont pas, en général, conservés ; dans la figure, le carré devient un quadrilatère général ;
2. une **transformation euclidienne** ou **isométrie** est un cas particulier de transformation affine, qui préserve aussi les distances et les angles ; aucune déformation n'est permise et le carré est transformé en un autre carré, qui toutefois à une orientation, en général, différente ;
3. une **opération de symétrie** est un cas particulier d'isométrie ; le résultat de l'action n'est pas évident sauf si on peut observer l'action pendant qu'elle se déroule ou si on décore l'objet de façon à lui attribuer une mémoire de l'action – dans le cas de la figure, la numérotation des sommets.

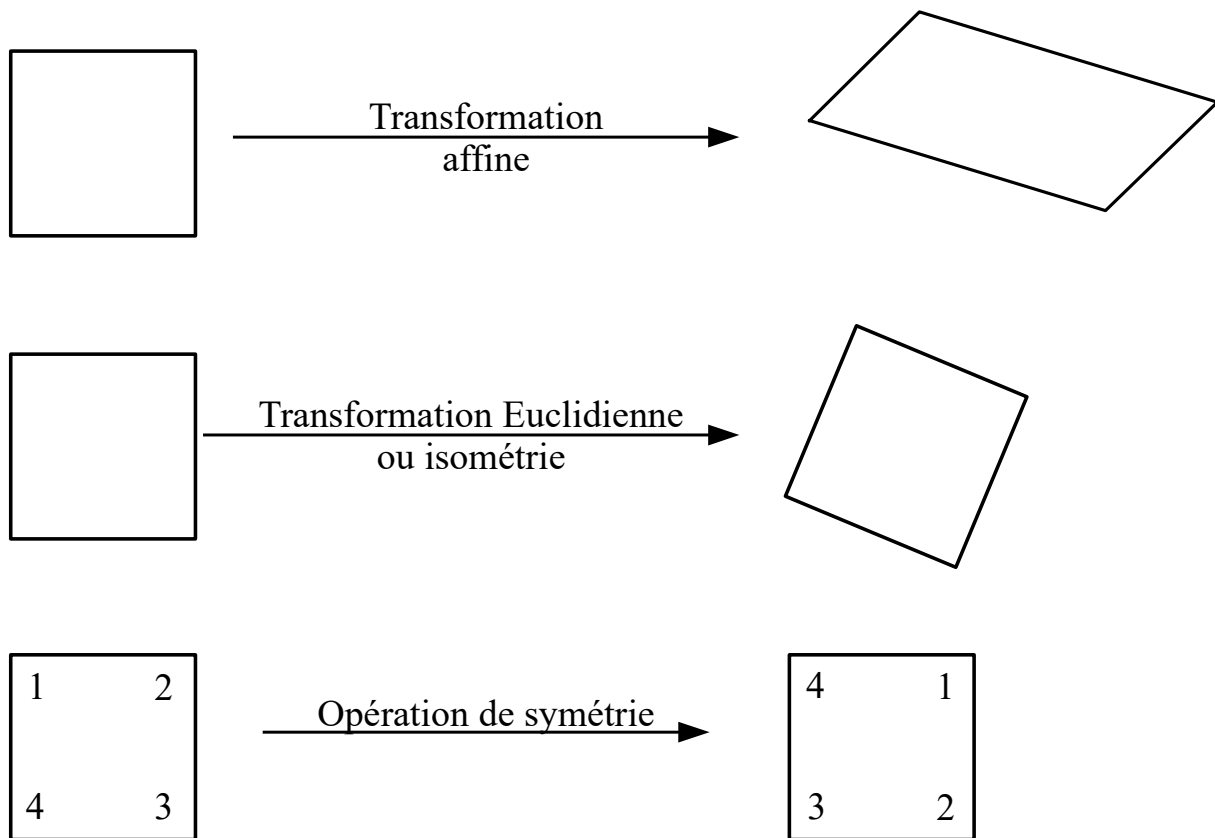


Figure 4 : trois types de transformation, du plus général (transformation affine) au plus particulier (opération de symétrie).

Les isométries qui relient les différentes composantes d'une structure cristalline sont des opérations de symétrie. La combinaison (application successive) de deux opérations de symétrie est encore une opération de symétrie. Cette combinaison est normalement appelée « produit » pour analogie avec le produit arithmétique.

Les opérations de symétrie sont classées selon plusieurs critères. En particulier :

Relation de chiralité :

- **Opérations de première espèce :** translations, rotations pures autour d'un point (espace bidimensionnel) ou autour d'une direction (espace tridimensionnel). Elles ne changent pas la chiralité de l'objet sur lequel agissent.
- **Opérations de seconde espèce:** réflexions par rapport à une ligne (espace bidimensionnel) ou rotoinversions (espace tridimensionnel). Les rotoinversions sont le résultat d'une rotation autour d'un axe suivie d'une inversion par rapport à un point de cet axe, et s'écrivent avec un signe moins sur le symbole de rotation. La rotoinversion $\bar{1}$ est tout simplement l'inversion, car la composante de rotation est 0° . La rotoinversion $\bar{2}$ est une réflexion par rapport à un miroir perpendiculaire à l'axe invers. Les opérations de seconde espèce changent la chiralité de l'objet sur lequel agissent.

Un objet est dit **chiral** s'il ne peut pas être superposé à son image spéculaire à l'aide d'une opération de première espèce ; **achiral** autrement. Le produit de deux opérations

de même espèce est une opération de première espèce ; le produit de deux opérations d'espèce différente est une opération de seconde espèce.

Présence ou non d'une composante translationnelle :

- **Opérations ponctuelles** : ces opérations laissent immobile au moins un point de l'espace ; elles ne comportent pas de composante translationnelle ;
- **Opérations spatiales** : ces opérations ne laissent immobile aucun point de l'espace : elles contiennent une composante translationnelle non nulle.

Si on réunit toutes les opérations de symétrie globales d'un cristal dans un ensemble G et on fait agir sur cet ensemble une opération binaire \circ (c'est-à-dire une opération qui associe à chaque paire d'éléments de l'ensemble un troisième élément du même ensemble), le résultat (G, \circ) est un **groupe** au sens mathématique. L'opération binaire \circ du groupe est la « multiplication » (application successive de deux opérations de symétrie) déjà mentionnée ci-dessus. La cardinalité (nombre d'éléments) de l'ensemble G est dite **ordre du groupe** (G, \circ) .

Les caractéristiques du groupe de symétrie (G, \circ) sont les suivantes :

- l'opération binaire \circ (« multiplication ») est associative : $g_1 \circ g_2 \circ g_3 = (g_1 \circ g_2) \circ g_3 = g_1 \circ (g_2 \circ g_3)$; elle n'est en revanche, en général, pas commutative, c'est-à-dire qu'en général $g_1 \circ g_2 \neq g_2 \circ g_1$;
- le groupe contient un élément « neutre » e , tel que, pour n'importe quel g appartenant à G (en symboles, $g \in G$), on a toujours $e \circ g = g \circ e$; l'élément neutre est dit *identité* et normalement indiqué par 1, car il peut être considéré comme une rotation nulle, c'est-à-dire une rotation de $0^\circ = 360^\circ = 2\pi/1$;
- si le groupe contient un élément g , alors il contient aussi l'élément dit *inverse*, indiqué par g^{-1} , tel que $g \circ g^{-1} = g^{-1} \circ g = e$.

Dans la suite, on simplifiera la notation et évitant d'indiquer explicitement l'opération binaire \circ . Ainsi, la notation $g_1 \circ g_2$ sera simplifiée en $g_1 g_2$. Les opérations de symétrie du groupe sont appliquées par la gauche, c'est-à-dire que l'objet sur lequel on agit est positionné sur la droite. Ainsi, si X , Y et Z sont des objets reliés par les opérations de l'ensemble G , $g_1 g_2 X = g_1 (g_2 X) = g_1 Y = Z$ est une notation simplifiée pour $g_1 \circ g_2 X = g_1 \circ (g_2 X) = g_1 Y = Z$.

Une opération g qui répétée n fois donne l'identité est dite avoir **ordre**² n : on écrit $g^n = e$. Évidemment, g^{2n} , g^{3n} , g^{4n} etc. donnent aussi l'identité ; pour cette raison, l'ordre coïncide avec le *plus petit* exposant n qui satisfait l'équation $g^n = e$.

Les **éléments** du groupe de symétrie sont des **opérations** de symétrie. Certaines de ces opérations laissent invariant un sous-espace, qui prend le nom d'**élément géométrique** : un point, une direction ou un plan. Les translations, ainsi que l'identité, n'ont pas d'élément géométrique, car elles soit ne laissent invariant aucun sous-espace (les translations), soit laissent invariant tout l'espace (l'identité).

2 Attention à ne pas confondre l'ordre d'un groupe (la cardinalité de l'ensemble) avec l'ordre de l'opération !

L'ensemble des opérations qui partagent un même élément géométrique constitue un « ensemble d'éléments » (« element set » en anglais). Par exemple, les rotations 90°, 180°, 270° et 360° autour d'une même direction constituent l'« ensemble d'éléments » de cette direction. L'élément géométrique avec l'« ensemble d'éléments » constitue un **élément de symétrie** dont le nom provient de l'opération « représentative » (« defining operation » en anglais) choisie parmi celles de l'« ensemble d'éléments ». Par exemple, la rotation de 90° ci-dessus génère les autres rotations est constitue l'« opération représentative » de l'élément de symétrie, qui est ainsi un **axe de rotation quaternaire**.

Les opérations de symétrie d'une structure cristalline contiennent une partie linéaire (qui ne comporte aucune translation) et une partie de translation (qui peut être nulle). Elles sont ainsi représentées par une matrice **W** et un vecteur **w**. Si les coordonnées d'un atome sont (x/y/z) et celles d'un atome équivalent sont (x'/y'/z') l'opération de symétrie reliant les deux atomes peut s'écrire comme suit :

Expression explicite

$$\begin{aligned} W_{11}x + W_{12}y + W_{13}z + w_1 &= x' \\ W_{21}x + W_{22}y + W_{23}z + w_2 &= y' \\ W_{31}x + W_{32}y + W_{33}z + w_3 &= z' \end{aligned}$$

Forme matricielle

$$\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Cette équation matricielle peut être exprimée de façon plus synthétique :

$$\mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{w} = \mathbf{x}'$$

$$(\mathbf{W}, \mathbf{w})\mathbf{x} = \mathbf{x}' \quad \text{paire matrice-vecteur}$$

$$\{\mathbf{W}|\mathbf{w}\}\mathbf{x} = \mathbf{x}' \quad \text{symbole de Seitz}$$

$$\mathbb{W}\mathbf{x} = \mathbf{x}' \quad \text{matrice augmentée}$$

où \mathbb{W} est une matrice 4×4 contenant la matrice **W** dans le carré haut de gauche, le vecteur **w** dans les trois premiers éléments de la quatrième colonne et la ligne « 0001 » comme quatrième ligne :

$$\mathbb{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} & w_1 \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} & w_2 \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} & w_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

En ce qui concerne le vecteur \mathbf{x} il est tout simplement égal à (x/y/z/1). L'avantage d'utiliser les matrices augmentées consiste en la possibilité de traiter la multiplication-somme (\mathbf{W}, \mathbf{w}) comme une simple multiplication de matrices. On reviendra plus tard sur la représentation matricielle des opérations de symétrie³.

Le groupe constitué par les opérations de symétrie d'une structure cristalline s'appelle **groupe d'espace** ou **groupe spatial**.

Les opérations qui expriment la symétrie macroscopique (morphologique) d'un cristal, ainsi que celle de ses propriétés physiques, constituent le **groupe ponctuel** du cristal.

3 Plus en général, dans un espace à N dimensions, la matrice augmentée est une matrice N+1×N+1 contenant comme N+1-ème ligne N zéros et 1 comme dernier élément.

Elles ne comportent qu'une partie linéaire, sans translations, et sont ainsi représentées par des matrices seulement.

La valeur absolue du déterminant de la matrice \mathbf{W} qui représente la partie linéaire de l'opération de symétrie est $|\det(\mathbf{W})| = 1$. Cela provient du fait qu'une opération de symétrie est une isométrie : aucune déformation ne peut ainsi être produite par une opération de symétrie. Pour les opérations de première espèce $\det(\mathbf{W}) = +1$, pour celles de seconde espèce $\det(\mathbf{W}) = -1$.

1.4 Action sur un objet et sur la symétrie de l'objet

Soient X et Y deux objets dont les groupes de symétrie sont (H_1, \circ) et (H_2, \circ) respectivement. Supposons qu'il existe une isométrie g qui transforme X en Y : $gX = Y$. Puisque g est une isométrie, X et Y ont la même forme et taille mais diffèrent pour leur position et/ou orientation dans l'espace (**Fig. 5**).

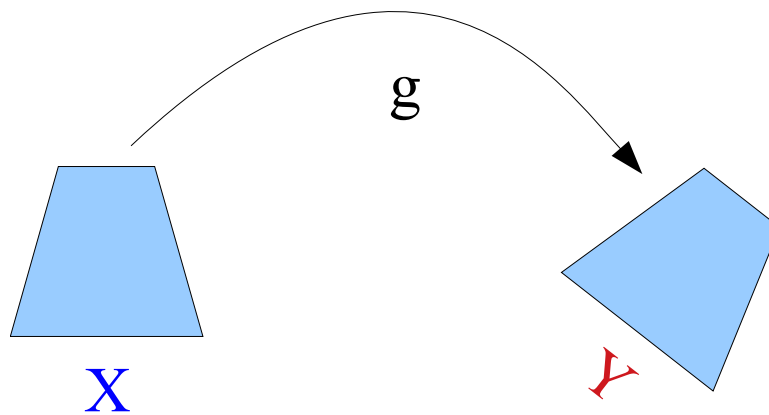


Figure 5 : transformation d'un objet X en un objet Y sous l'action d'une isométrie g .

On se pose ici la question de la relation entre (H_1, \circ) et (H_2, \circ) . Cette relation est aisément trouvée. Soient h_1 et h_2 deux opérations qui appartiennent, respectivement, aux deux groupes (H_1, \circ) et (H_2, \circ) .

$$gX = Y \rightarrow X = g^{-1}Y$$

$$h_1X = X, \text{ parce que } h_1 \in (H_1, \circ)$$

$$h_2Y = Y, \text{ parce que } h_2 \in (H_2, \circ)$$

$$h_2Y = Y = gX = g(h_1X) = gh_1X = gh_1(g^{-1}Y) = gh_1g^{-1}Y$$

Puisque $h_2Y = gh_1g^{-1}Y$, alors :

$$h_2 = gh_1g^{-1} \quad (1.1)$$

Puisque h_1 et h_2 sont deux opérations quelconques de H_1 et H_2 , l'équation (1.1) est valable aussi pour les groupes (H_1, \circ) et (H_2, \circ) . L'équation (1.1) est dite relation de **conjugaison** et les deux groupes (H_1, \circ) et (H_2, \circ) sont dit conjugués par l'isométrie g .

1.5 Périodicité, réseaux et mailles

La **Fig. 6** montre le schéma idéalisé d'un cristal en projection sur un plan. La structure atomique est obtenue par la répétition régulière et périodique d'un élément de base, constitué ici par quatre atomes de couleur différente : rouge, blanc, bleu et jaune. Ces quatre atomes composent un polyèdre inorganique dans le cas d'un cristal minéral, ou d'une molécule dans le cas d'un cristal moléculaire. La répétition périodique de cet élément de base produit un nombre infini d'atomes, décomposable en quatre orbites cristallographiques : une pour chaque atome de couleur différente. Ces atomes constituent la **structure cristalline**. Le terme « motif cristallin » (« crystal pattern » en anglais) est utilisé dans un contexte plus général, pour indiquer une distribution périodique et ordonnée d'objets qui ne sont pas forcément des atomes ; le motif respecte les mêmes caractéristiques de symétrie qu'une structure cristalline et pour cette raison il porte l'adjectif « cristallin ».

En inversant le point de vue, on peut identifier, à partir d'une structure cristalline, un élément constitutif qui est capable de reproduire la structure elle-même par des simples translations. Cet élément est contenu dans une portion du cristal qu'on appellera la **maille**. On peut considérer la maille comme le « contenant » et les atomes à l'intérieur de la maille comme le « contenu ». Il va de soi qu'un même « contenant » est capable d'accueillir différents « contenus ». Ainsi, dans la suite on s'intéressera à la description d'une structure cristalline en divisant le problème en deux sous-problèmes : l'étude des mailles (conteneurs vides) et l'étude des possibles positions atomiques dans une maille (dispositions possibles des contenus dans un conteneur donné).

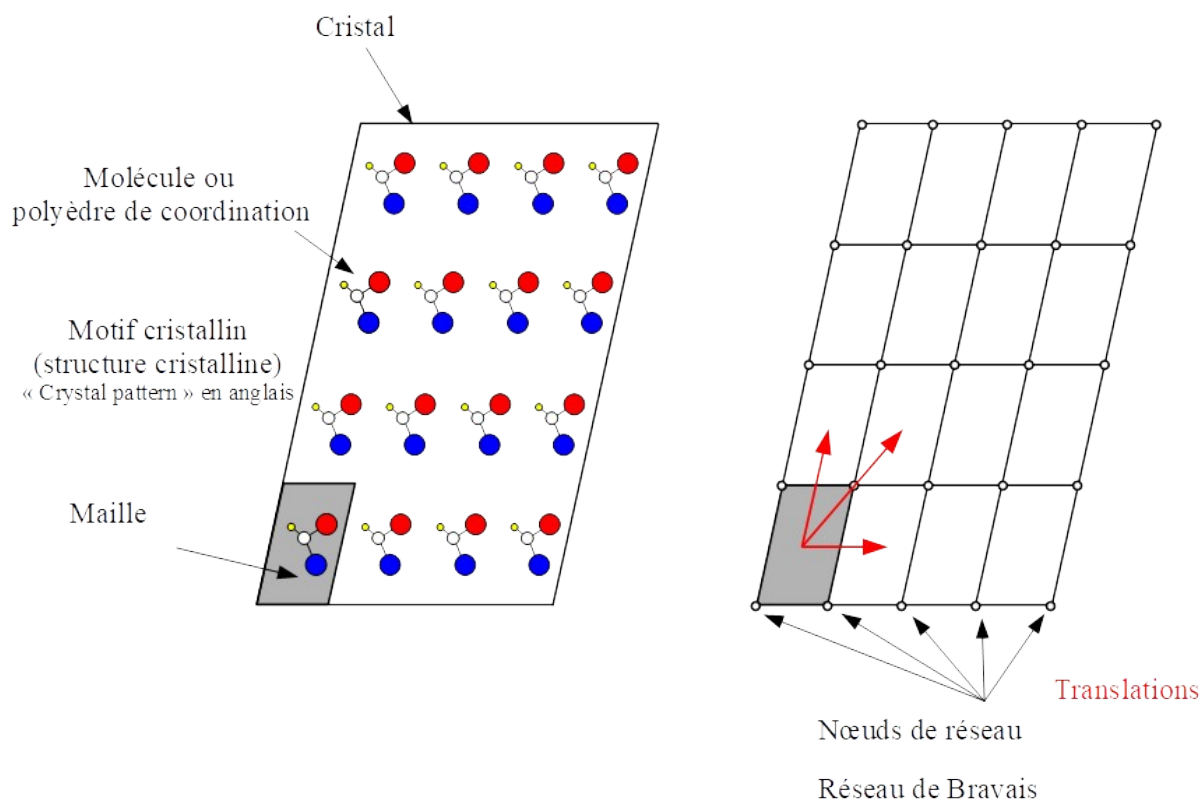


Figure 6 : les notions de *maille* et de *réseau de Bravais*.

La partie droite de la **Fig. 6** est obtenue de la partie gauche en supprimant le contenu atomique : il ne reste que la maille, répétée par toute translation possible. Les sommets de la maille sont appelés des « nœuds » et leur distribution dans l'espace constitue un « réseau de Bravais ». Si on connaît les translations d'une maille à l'autre, on connaît aussi les translations d'un atome à ses équivalents dans les autres mailles. Toutefois, les translations ne sont pas les seules opérations de symétrie que l'on peut trouver dans une structure cristalline : on peut en fait avoir des atomes équivalents par symétrie même à l'intérieur de la maille, comme le montre la **Fig. 7**.

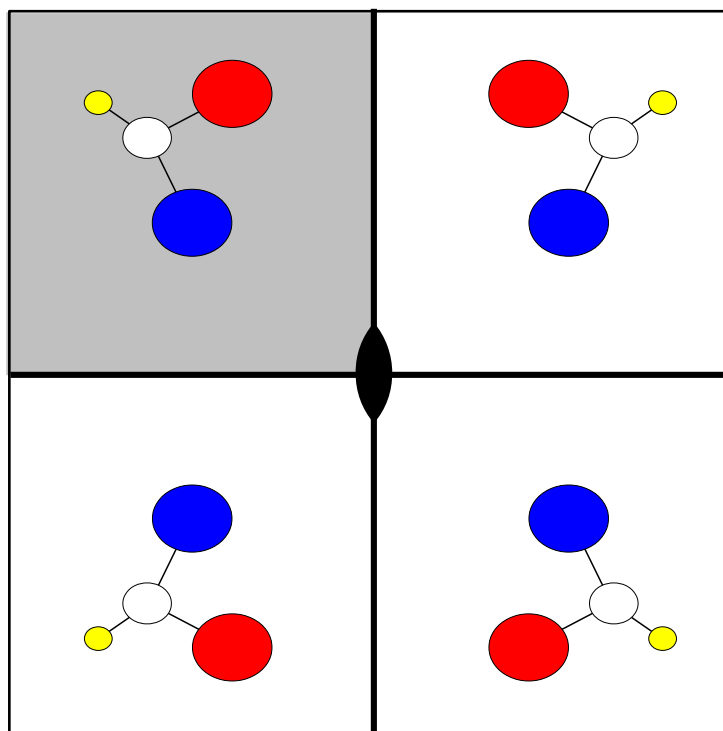


Figure 7: l'unité asymétrique est délimitée par les éléments de symétrie positionnés à l'intérieur de la maille.

Les quatre polyèdres ou molécules montrés dans la figure sont reliés deux-à-deux par des réflexions ou des rotations. La partie grisée de la maille, qui contient un seul élément, est dite **unité asymétrique**. Une structure cristalline est parfaitement décrite en donnant :

- les paramètres de la maille (longueurs et angles) ;
- la symétrie, avec un symbole qu'on analysera dans la suite ;
- la position des atomes à l'intérieur de l'unité asymétrique.

Afin d'éviter des erreurs que l'on trouve parfois dans certains textes, il est important de préciser ce qui suit :

- le terme « unité asymétrique » ne signifie pas que sa *forme géométrique* est forcément dépourvue de symétrie, mais qu'elle est délimitée par les éléments de symétrie qui traversent la maille; en mathématiques, on utilise le terme de « région fondamentale » ;

- il ne faut pas confondre atomes et nœuds de réseau ; les atomes peuvent se trouver n'importe où dans la maille ; seulement dans des cas très particuliers les atomes finiront pour se trouver sur des nœuds ;
- un polyèdre ou une molécule ne se trouve pas forcément à l'intérieur de l'unité asymétrique, comme montré dans la **Fig. 7** : si une partie seulement s'y trouve, alors ce polyèdre ou cette molécule est reconstruit(e) en appliquant un nombre suffisant d'opérations de symétrie.

Un réseau de Bravais est une collection infinie de nœuds (points géométriques) ; la maille est une unité finie à l'aide de laquelle on représente le réseau. Un même réseau peut être représenté par un grand nombre de mailles, de forme et dimensions différentes. Il se pose ainsi naturellement le problème de comparer des mailles différentes pour déterminer si elles représentent des réseaux différents ou sont simplement des représentations finies différentes mais équivalentes du même réseau infini. Pour répondre à cette question il nous faut un critère de comparaison, qui est la symétrie du réseau. Par ailleurs, nous allons systématiquement comparer non pas des réseaux mais des **types** de réseau. En effet, puisque les translations d'une maille à l'autre dépendent de la norme des vecteurs de translation, une comparaison entre réseau n'a aucun sens sauf si on fait abstraction de ces valeurs et on ne considère que la symétrie.

Parmi les mailles qu'on peut adopter pour représenter un réseau de Bravais, un rôle particulièrement important est joué par la **maille conventionnelle**, qui est une maille qui satisfait les trois conditions suivantes :

1. ses vecteurs de base définissent un référentiel droit (cette condition s'applique à l'espace tridimensionnel) ;
2. ses arêtes sont parallèles aux directions de symétrie du réseau ;
3. lorsque plus d'une maille satisfait les deux premières conditions, la plus petite est prise comme maille conventionnelle.

L'avantage d'adopter une maille conventionnelle consiste en le fait que cette portion finie du réseau infini montre explicitement la même symétrie que le réseau lui-même, ce qui n'est pas vrai, en général, pour toute autre maille.

Dans la suite, nous allons analyser les types de réseau dans des espaces à 1, 2 et 3 dimensions. Pour indiquer leur symétrie, on utilise les **symboles d'Hermann-Mauguin**, dits aussi **symboles internationales**, qui indiquent les éléments de symétrie le long de chaque direction de symétrie. Puisque l'opération binaire \circ d'un groupe de symétrie est identifié sans ambiguïté comme étant l'application successive des deux isométries, elle n'apparaît pas explicitement dans les symboles d'Hermann-Mauguin des groupes ponctuels ou spatiaux.

Le nombre de directions de symétrie possibles, ainsi que le type d'opération et d'élément de symétrie, dépendent du nombre de dimensions de l'espace. Par ailleurs, les éléments géométriques (sous-espaces invariants) permettent de classer les opérations de symétrie. Les opérations de symétrie laissent invariant un (sous)-espace allant de 0 à N dimensions, où N est le nombre de dimensions de l'espace. L'identité laisse invariant

tout l'espace, les translations aucun sous-espace : toute autre opération possède des éléments géométriques.

Nous attirons l'attention du lecteur sur la différence entre les dimensions de l'objet et les dimensions de l'espace dans lequel cet objet existe. Une feuille de papier peut être considérée comme un objet bidimensionnel, si on fait abstraction de son épaisseur très fin mais non nul, qui existe dans un espace tridimensionnel : parmi les opérations qu'on peut lui appliquer on trouve aussi celles qui échangent les deux côtés de la feuille. En revanche, si on considère que l'espace dans lequel la feuille existe est lui-même bidimensionnel, alors ces dernières opérations n'existent tout simplement pas. Dans la suite, on fera systématiquement coïncider les dimensions de l'espace avec celles de l'objet.

Dans l'espace monodimensionnel, le (sous)-espace invariant sous l'action des opérations de symétrie peut aller de 0 à 1 dimension(s). Les éléments géométriques à zéro dimension sont des points ; les opérations qui laissent invariant ces points peuvent être décrites comme des réflexions ou des inversions. Leur expression est $x \rightarrow -x$ et la matrice qui les représente est tout simplement le scalaire -1. Il s'agit d'opérations de seconde espèce qui en cristallographie sont normalement traitées comme des réflexions ; ainsi, les éléments de symétrie sont des points de réflexion. L'identité est la seule opération qui laisse invariant l'espace à une dimension. Dans cet espace, aucune rotation n'est possible : pour qu'une rotation puisse exister, l'espace doit posséder au moins deux dimensions.

L'opération « inversion » n'existe que dans des espaces à nombre impair de dimensions. En fait, cette opération change le signe de toutes les coordonnées et est représentée par une matrice ayant comme éléments -1 le long de la diagonale et 0 ailleurs. Le déterminant est ainsi $\det(\mathbf{W}) = (-1)^N$, où N est le nombre de dimensions de l'espace. Si N est pair, alors le déterminant est +1 et l'opération est une rotation.

Dans l'espace bidimensionnel, c'est-à-dire un plan, on peut effectuer des rotations dans le plan ; les éléments géométriques sont des points et les éléments de symétrie de points de rotation. Le symbole de l'opération, ainsi que de l'élément de symétrie, est le dénominateur n de la fraction $2\pi/n$ qui donne le degré de rotation. Comme opération de seconde espèce, puisque l'inversion n'existe pas, il n'y a que la réflexion : l'élément géométrique est une ligne et l'élément de symétrie est une ligne de réflexion, appelé couramment *miroir*. Le symbole est m , première lettre du mot *miroir*.

Dans l'espace tridimensionnel les rotations ont comme élément géométrique des lignes et comme éléments de symétrie des axes de rotation. Le symbole est n comme dans le cas bidimensionnel. Les opérations de seconde espèce sont des rotoinversions, c'est-à-dire des opérations composées d'une rotation suivie d'une inversion, dont le symbole est \bar{n} (qui se lit « n barre » ou « barre n »). Deux cas particuliers existent :

- $\bar{1}$: la composante de rotation étant nulle (ou égale à 2π , ce qui revient au même), l'opération est une inversion ; l'élément géométrique est un point et l'élément de symétrie est appelé *centre d'inversion* ;

- $\bar{2}$: cette rotoinversion est en réalité une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à la direction de rotation ; par conséquent, le symbole $\bar{2}$ n'est guère utilisé mais remplacé par le symbole m pour *miroir*. L'élément géométrique est un plan et l'élément de symétrie est un plan de réflexion ou miroir (**Fig. 8**).

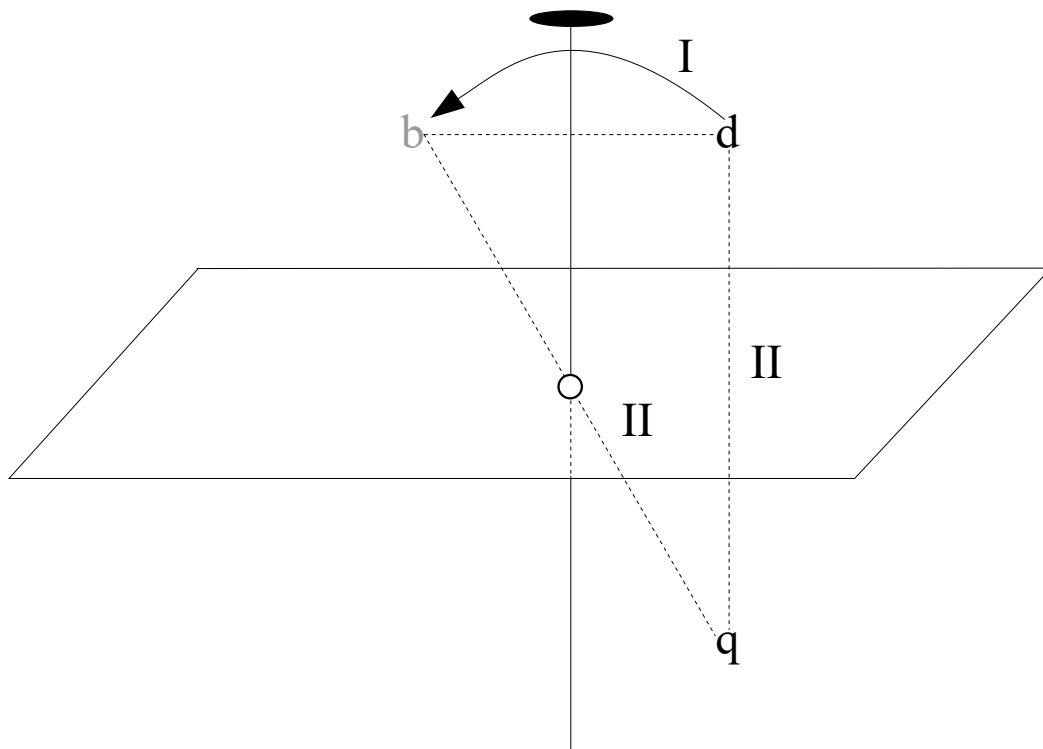


Figure 8 : l'opération $\bar{2}$ est en réalité une réflexion. La lettre **d** sujette à la composante rotation binaire devient **b** (en gris dans la figure car il s'agit du résultat de la première moitié de l'opération). Celle-ci devient ensuite **q** lorsqu'on applique la composante inversion. La relation entre **d** et **q** peut alors se lire comme réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe $\bar{2}$. Or, cette opération laisse invariant tout le plan et doit ainsi être lue comme réflexion.

Pour les autres cas, l'élément géométrique est composé d'une ligne et d'un point sur cette ligne. L'élément de symétrie est alors un axe de rotoinversion. À remarquer encore que pour les opérations dont la composante de rotation est d'ordre paire, ni la rotation ni l'inversion existent comme opérations indépendantes, alors que c'est le cas lorsque la composante de rotation est d'ordre impair. En fait :

- $\bar{4}$ et $\bar{6}$ incluent une rotation d'ordre moitié (2 et 3 respectivement) mais ni la rotation 4 ou 6 ni l'inversion ; le point par rapport auquel la *composante* inversion de l'opération est effectuée est dit « point d'inversion » ;
- $\bar{1}$ et $\bar{3}$ incluent à la fois la rotation 1 et 3 et l'inversion $\bar{1}$; le point par rapport auquel l'opération inversion est effectuée est dit « centre d'inversion ».

Le **Tableau 1** présente le résumé des opérations et éléments décrits ci-dessus.

Tableau 1 : Résumé des opérations de symétrie, éléments géométriques et éléments de symétrie dans les espaces allant de 1 à 3 dimensions. Le fond coloré indique les opérations de seconde espèce.

Dimensions de l'espace	Opérations	Élément géométrique	Élément de symétrie	Symbole
1	identité	–	–	1
	réflexion	point	point de réflexion (miroir)	m
2	$2\pi/1$ (identité)	–	–	1
	$2\pi/2$ (rotation binaire)	point	point de rotation	2
	$2\pi/3$ (rotation ternaire)	point	point de rotation	3
	$2\pi/4$ (rotation quaternaire)	point	point de rotation	4
	$2\pi/6$ (rotation sénaire)	point	point de rotation	6
	réflexion	ligne	ligne de réflexion (miroir)	m
3	$2\pi/1$ (identité)	–	–	1
	$2\pi/2$ (rotation binaire)	ligne	axe de rotation	2
	$2\pi/3$ (rotation ternaire)	ligne	axe de rotation	3
	$2\pi/4$ (rotation quaternaire)	ligne	axe de rotation	4
	$2\pi/6$ (rotation sénaire)	ligne	axe de rotation	6
	inversion	point	centre d'inversion	$\bar{1}$
	réflexion	plan	plan de réflexion (miroir)	m
	rotoinversion $2\pi/3$	ligne et point	axe de rotation et centre d'inversion	$\bar{3}$
	rotoinversion $2\pi/4$	ligne et point	axe de rotation et point d'inversion	$\bar{4}$
	rotoinversion $2\pi/6$	ligne et point	axe de rotation et point d'inversion	$\bar{6}$

Dans la notation de Schönflies, davantage utilisée en chimie moléculaire, des rotoréflexions S_n (ou \tilde{n} en notation Hermann-Mauguin) sont utilisées au lieu des rotoinversions. La correspondance est la suivante :

$$S_1 (= C_s) \leftrightarrow m ; S_2 (= C_i) \leftrightarrow \bar{1} ; S_3 (= C_{3h}) \leftrightarrow \bar{6} ; S_4 \leftrightarrow \bar{4} ; S_6 \leftrightarrow \bar{3}$$

Toutefois, l'élément géométrique (sous-espace invariant) montre clairement que la description de l'opération comme rotoinversion est plus correcte que celle comme rotoréflexion.

1.5.1 Réseaux monodimensionnels

Un réseau monodimensionnel peut être imaginé comme dans la **Fig. 9**.



Figure 9 : exemple de réseau monodimensionnel.

Les nœuds du réseau sont distribués sur une ligne droite le long de la seule dimension de l'espace. Les opérations de symétrie de ce réseau sont l'identité, une infinité de translations ainsi qu'une infinité de réflexions. Les seules opérations ayant des éléments géométriques sont les réflexions, dont les éléments géométriques sont des points, en correspondance de chaque nœud de réseau et à mi-chemin entre deux nœuds de réseau. Ces opérations peuvent être décrites autant comme des réflexions que des inversions : la première description est celle normalement adoptée en cristallographie. Dans cet espace il ne peut exister aucune direction de symétrie, l'espace lui-même ne possédant qu'une direction, la seule opération qui laisse cette direction invariante étant l'identité. Le groupe ponctuel de ce réseau est indiqué comme m , du nom *miroir* de l'élément de symétrie.

La notion de maille dans l'espace monodimensionnel est triviale, car elle se réduit à l'espace entre deux nœuds successifs.

1.6 Réseaux bidimensionnels

L'espace bidimensionnel est un plan et cet espace n'est pas compatible avec l'opération inversion. On peut montrer que seulement quatre types de symétrie peuvent correspondre à des réseaux dans cet espace.

Le même réseau peut être décrit par un très grand nombre de mailles, dont certaines sont montrées en **Fig. 10**. Une maille est tout d'abord caractérisée par les vecteurs de translations qui relient les nœuds aux sommets de la maille et, s'il y en a, à l'intérieur de celle-ci. Les mailles bleue et rouge n'ont de nœuds qu'aux sommets ; puisque chaque nœud est partagé parmi mailles identiques, chaque maille ne contient qu'un seul nœud (on dit qu'elle a multiplicité 1) ; elle est appelée **maille primitive** et indiquée par la lettre minuscule p . Les translations indépendantes, par rapport à une origine prise sur n'importe quel sommet de la maille, sont $t(1,0)$ et $t(0,1)$, signifiant une translation d'une période le long d'une arête et nulle le long de l'autre arête. Toute maille non primitive a multiplicité supérieure, car elle contient aussi des nœuds à l'intérieur. Les mailles violette et verte ont multiplicité 2 ; puisqu'elles contiennent un nœud au centre, elles sont dites **mailles centrées** et indiquées par la lettre minuscule c . Les translations indépendantes, toujours par rapport à une origine prise sur n'importe quel sommet de la maille, sont $t(1,0)$, $t(0,1)$ et $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La maille marron a multiplicité 3 et translations $t(1,0)$, $t(0,1)$, $t(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ et $t(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$; la maille orange a multiplicité 4 et translations $t(1,0)$, $t(0,1)$, $t(\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $t(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; ces dernières, ainsi que toute autre maille qui n'est ni p ni c , ne portent pas de nom ou lettre particulière, car elles sont rarement employées.

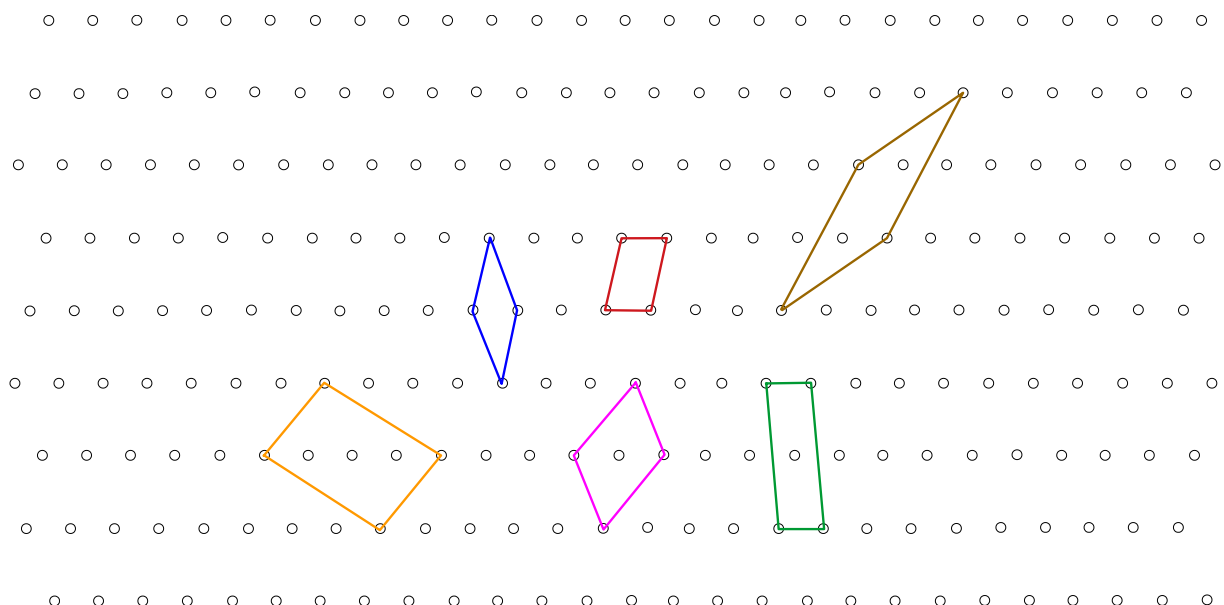


Figure 10 : exemple de réseau bidimensionnel, représenté par six mailles différentes.

Il va de soi que toutes ces mailles représentent le même réseau, obtenu à travers la répétition par translation d'une même maille. Une maille à multiplicité supérieure a aussi une surface supérieure ; le nombre d'atomes qui se trouvent à l'intérieur de la maille est aussi supérieure. On n'utilisera donc pas une maille à multiplicité supérieure sauf si le désavantage de la plus grande multiplicité est compensé par un quelque avantage. L'avantage qu'on recherchera c'est la fait d'avoir une maille qui montre la même symétrie que le réseau infini : c'est précisément la caractéristique des mailles conventionnelles.

1.6.1 Indices de direction

Une rangée est une direction droite infinie qui passe par l'origine. Chaque rangée est identifiée par des **indices de direction** qui coïncide avec les coordonnées du premier nœud sur la rangée après l'origine. Si une rangée passe par le nœud de coordonnées uv , alors elle passe aussi par les nœuds $2u2v, 3u3v, \dots, nunv$ ainsi que pour les nœuds $-u-v, -2u-2v, -3u-3v, \dots, -nu-nv$ et bien évidemment 00 , qui correspond à l'origine. Comme indices de direction de la rangée on choisit uv (ou $-u-v$) et on les met entre crochets. Ainsi, sur la direction $[uv]$ on trouve les nœuds $-nu-nv, \dots, -3u-3v, -2u-2v, -u-v, 00, uv, 2u2v, 3u3v, \dots, nunv$. Si une coordonnée est négative, l'indice de direction est indiqué par une barre supérieure, comme dans le cas des rotoinversions. Les axes du référentiel ont indices $[10]$ et $[01]$. La généralisation aux espaces à dimension supérieure est immédiate.

Si la maille choisie pour représenter le réseau est primitive, les indices de direction de toutes les rangées sont des nombre entiers (**Fig. 11**). Si en revanche on choisit une maille centrée, le premier nœud sur certaines directions porte des coordonnées rationnelles et par conséquent les indices de direction ne sont plus des entiers (**Fig. 12**).

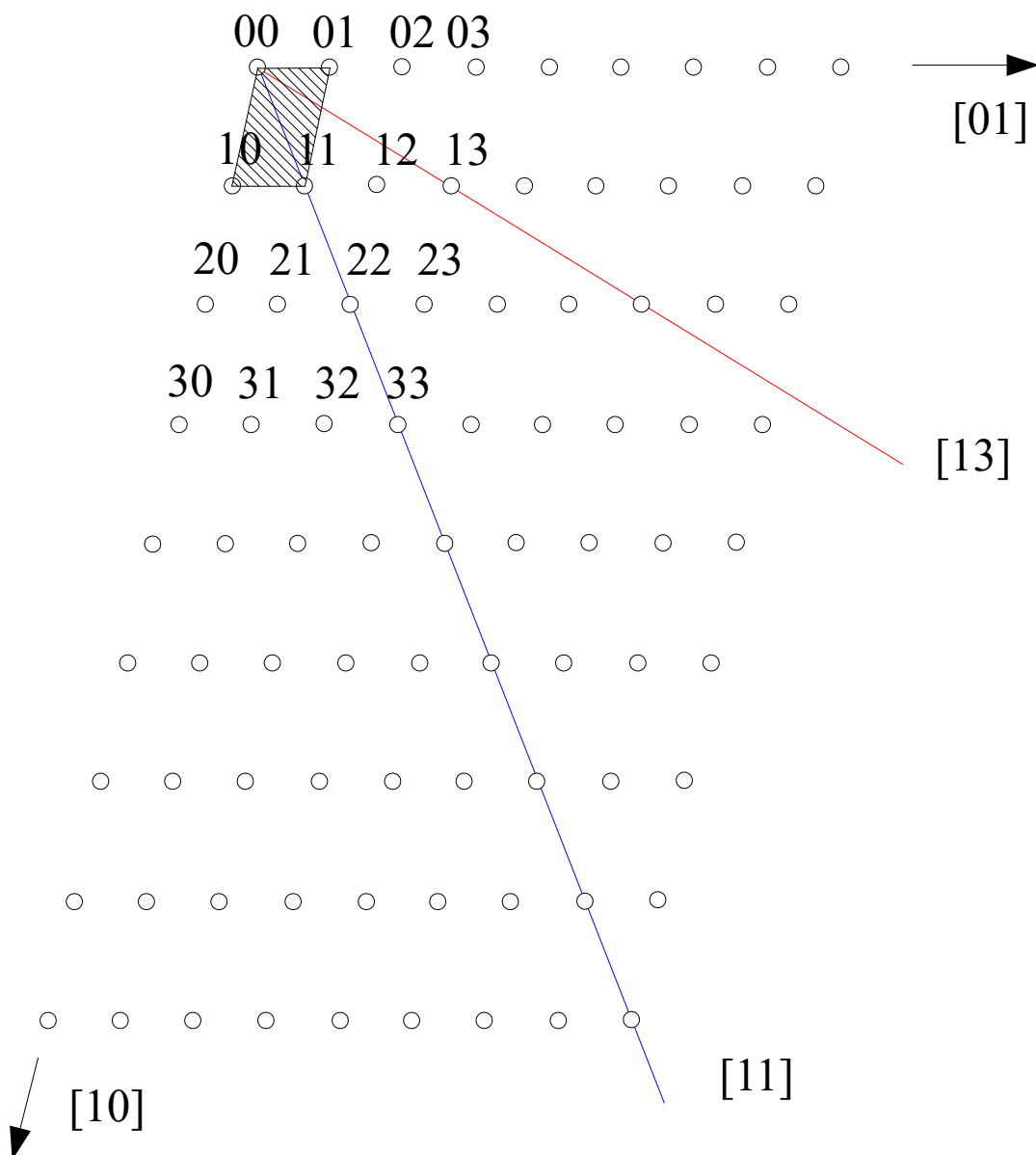


Figure 11 : dans le cas d'une maille primitive, les indices de direction sont tous entiers.

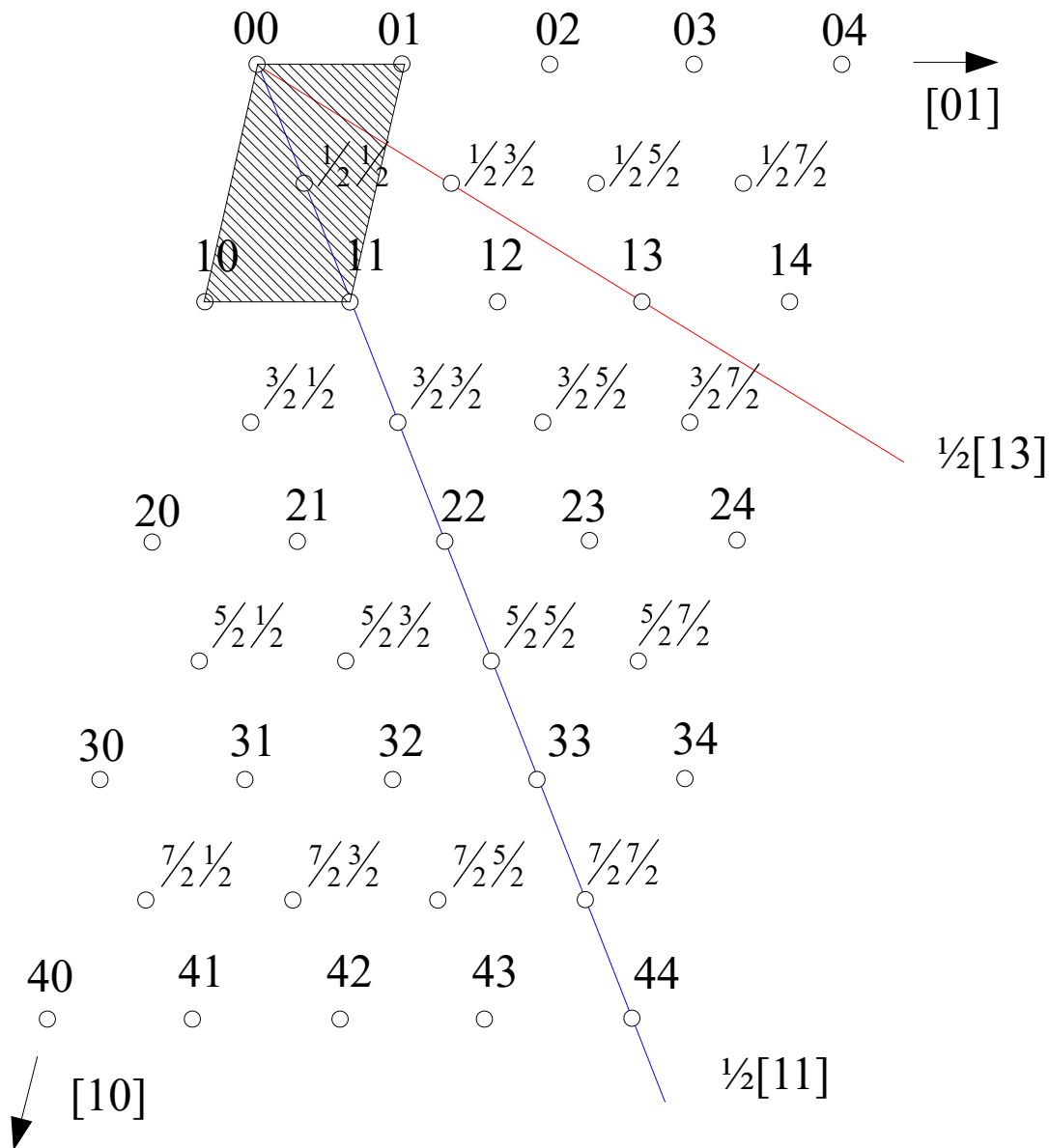


Figure 12 : dans le cas d'une maille centrée, les indices de direction ne sont plus tous entiers.

1.6.2 Réseau monoclinique ou oblique

Ce type de réseau est montré en **Fig. 13**. Chaque nœud et le point de milieu entre deux nœuds sont des points de rotation d'ordre 2. Puisque aucune direction de symétrie n'existe dans ce réseau (les points de rotation ne définissant pas de direction) la notion de maille conventionnelle ne s'applique pas. Toute maille montre la même symétrie que le réseau et celle normalement choisie est primitive. Dans la figure, les trois mailles verte, rouge et bleue sont des mailles primitives ; la dernière ayant des angles très aigus et très obtus ne figure normalement pas parmi les mailles choisies. La maille violette est en revanche centrée. Le groupe ponctuel du réseau est indiqué par 2, signifiant que, outre les translations, les seules opérations de symétrie de ce réseau sont des rotations binaires. Ce réseau est dit monoclinique (ou oblique) et indiqué par les lettres *mp*, pour « *monoclinique* » et « *maille primitive* ».

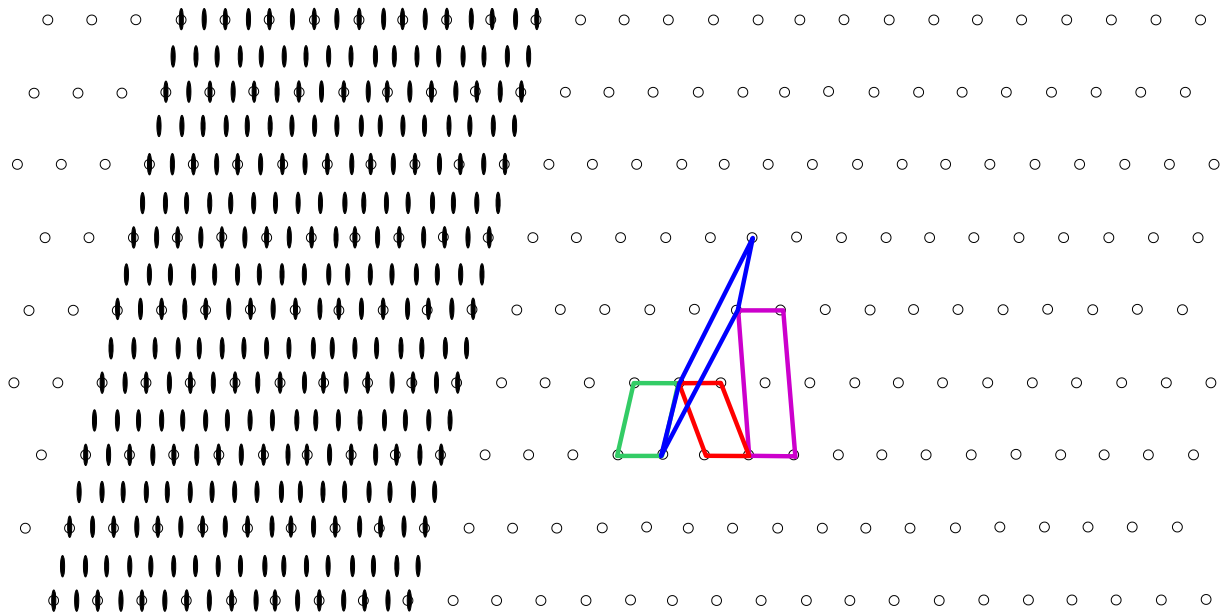


Figure 13 : réseau bidimensionnel monoclinique ou oblique.

1.6.3 Réseaux orthorhombiques ou rectangulaires

Ce type de réseau est montré en **Fig. 14** et **Fig. 15**. Comme dans le cas précédent, chaque nœud ainsi que le point de milieu entre deux nœuds sont des points de rotation d'ordre 2. Mais deux ensembles de miroirs (lignes de réflexion) existent aussi, montrés par des lignes rouges et bleues dans les figures. La maille conventionnelle a ses arêtes parallèles aux lignes de réflexion. Il existe deux types de réseaux qui satisfont ces conditions : dans un cas la maille conventionnelle est centrée (**Fig. 14**), dans l'autre elle est primitive (**Fig. 15**). Ces réseaux sont dits orthorhombiques (ou rectangulaires) et indiqués par les lettres *oc* et *op*, pour « **o**rthorhombique », ainsi que « maille **c**entrée » et « maille **p**rimitive » respectivement. Leur groupe ponctuel est indiqué par $2mm$, en mettant en évidence, outre les points de rotation binaire, la présence de deux ensembles distincts de miroir, chaque ensemble comprenant une infinité de miroirs tous parallèles. À remarquer que l'expression « réseau centré » ou « réseau primitif » est à considérer comme un raccourci pour « réseau dont la maille conventionnelle est centrée / primitive » car un réseau, étant infini, n'est ni primitif ni centré.

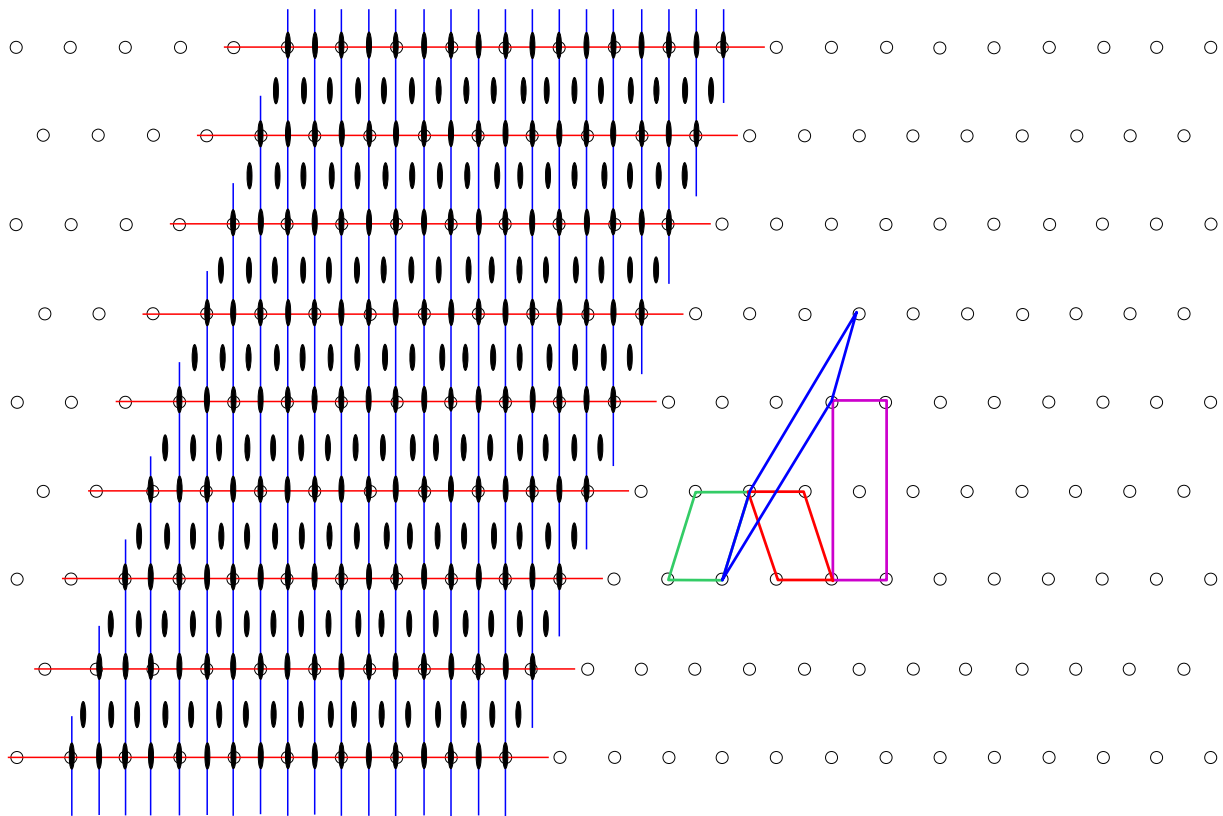


Figure 14 : réseau bidimensionnel orthorhombique ou rectangulaire centré.

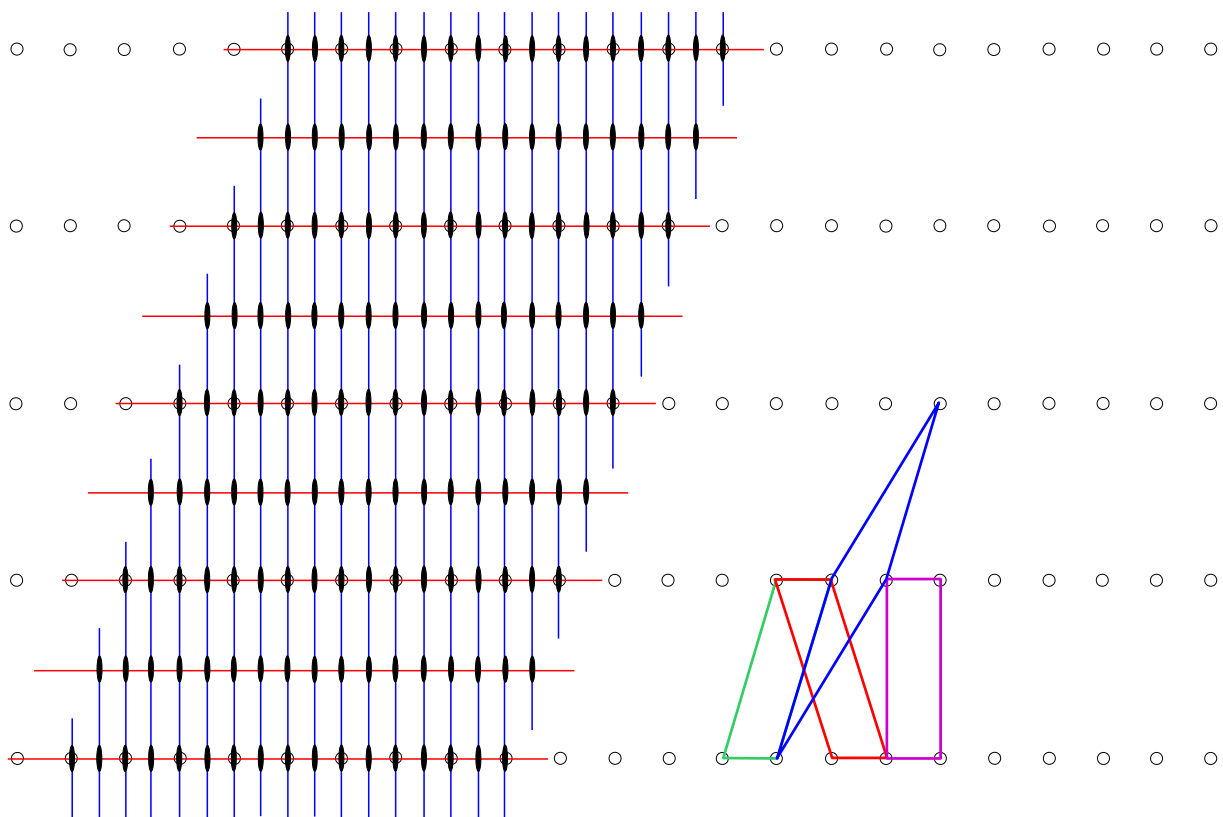


Figure 15 : réseau bidimensionnel orthorhombique ou rectangulaire primitif.

1.6.4 Réseau tétragonal ou carré

Ce type de réseau est montré en **Fig. 16**. Chaque nœud correspond à un point de rotation d'ordre 4. D'autres points de même type se trouvent au milieu d'un carré de quatre nœuds. Entre deux nœuds on trouve aussi des points de rotation d'ordre 2. Concernant les lignes de réflexion, il en existe quatre types, deux-à-deux reliées, et donc équivalentes, par les rotations quaternaires. La maille conventionnelle est primitive. Ce réseau est dit tétragonal (ou carré ; en français le terme « quadratique » est aussi utilisé) et indiqué par les lettres *tp*, pour « **t**étragonal » et « maille **p**rimitive ». Son groupe ponctuel est indiqué par $4mm$, qui met en évidence les rotations d'ordre supérieur (quaternaires) et la présence de deux ensembles distincts de miroir ; chaque ensemble comprenant deux sous-ensembles de miroirs ; les miroirs d'un sous-ensemble correspondent à deux orientations qui diffèrent de 90° ; les miroirs des deux sous-ensembles diffèrent en revanche de $\pm 45^\circ$.

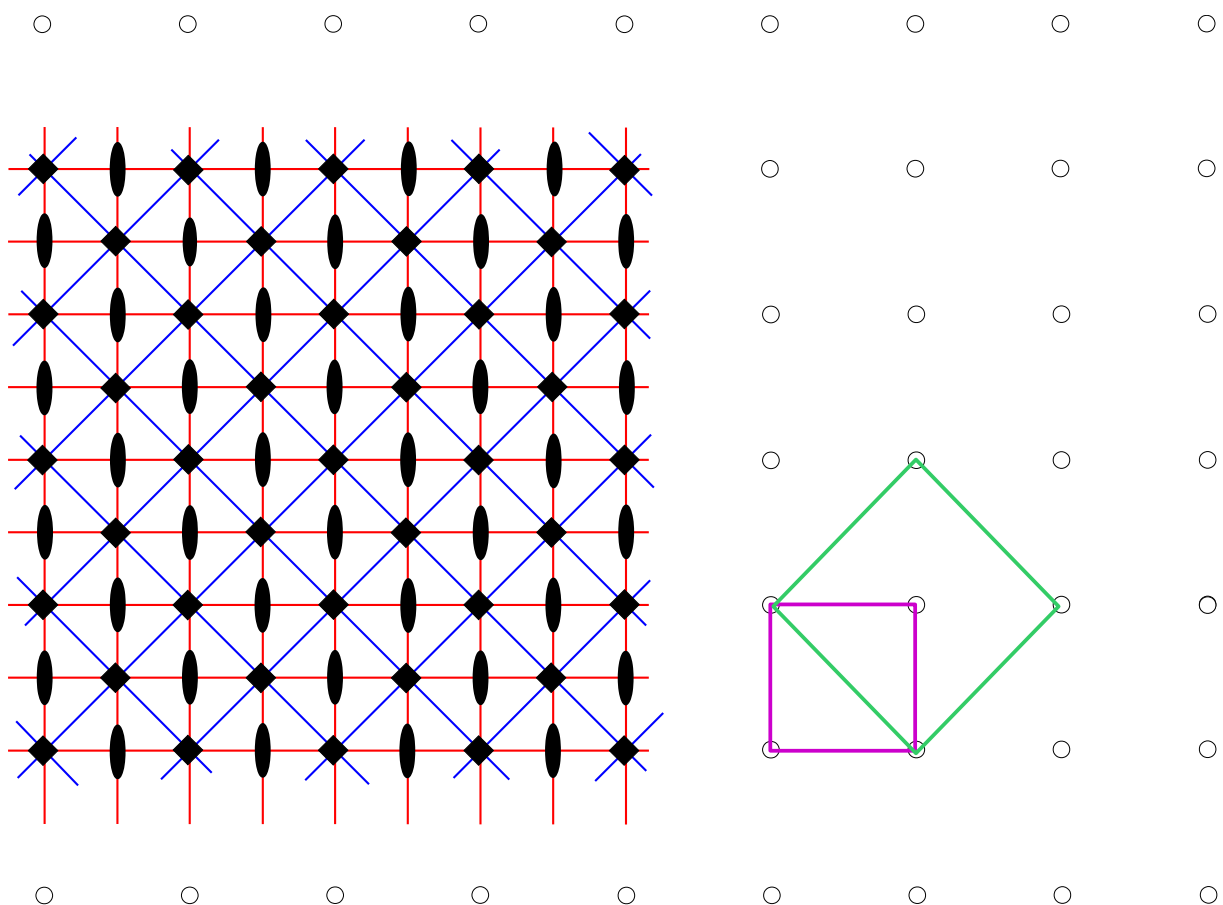


Figure 16 : réseau bidimensionnel tétragonal ou quadratique. Les mailles violette et verte ont toutes les deux leurs arêtes parallèles à des directions de symétrie du réseau mais la première est primitive alors que la deuxième est centrée : c'est ainsi la maille violette qui correspond à la maille conventionnelle.

Les deux directions de symétrie à période plus petite (rouges dans la figure) sont prises comme axes du référentiel : elles sont normalement indiquées comme a_1 et a_2 au lieu de a et b pour insister sur le fait qu'elles sont indistinguables, étant rendues équivalentes par l'action des rotations quaternaires. Leurs indices de direction sont $[10]$ et $[01]$. Or, puisque ces deux directions sont équivalentes, il est coutume de les indiquer par un

symbole unique entre parenthèses angulaires : $\langle 10 \rangle$ (ou $\langle 01 \rangle$). Les deux directions de symétrie à période plus grande (bleues dans la figure) correspondent aux diagonales du carré basé sur les axes ; leurs indices de direction sont $[11]$ et $[\bar{1}\bar{1}]$, normalement indiquées par le symbole unique $\langle 1\bar{1} \rangle$ (plutôt que $\langle 11 \rangle$).

1.6.5 Réseau hexagonal

Le dernier type de réseau dans l'espace bidimensionnel est montré en **Fig. 17**. Chaque nœud correspond à un point de rotation d'ordre 6 ; au milieu de trois nœuds on trouve des points de rotation d'ordre 3 ; entre deux nœuds on trouve enfin des points de rotation d'ordre 2. Concernant les lignes de réflexion, il en existe six types, trois-à-trois reliées, et donc équivalentes, par les rotations sénaires. La maille conventionnelle est primitive. Ce réseau est dit hexagonal et indiqué par les lettres *hp*, pour « **h**exagonal » et « maille **p**primitive ». Son groupe ponctuel est indiqué par $6mm$, qui met en évidence les rotations d'ordre supérieur (sénaires) et la présence de deux ensembles distincts de miroir ; chaque ensemble comprenant trois sous-ensembles de miroirs ; les miroirs d'un sous-ensemble correspondent à trois orientations qui diffèrent de $\pm 60^\circ$; les miroirs des deux sous-ensembles diffèrent en revanche de $\pm 30^\circ$.

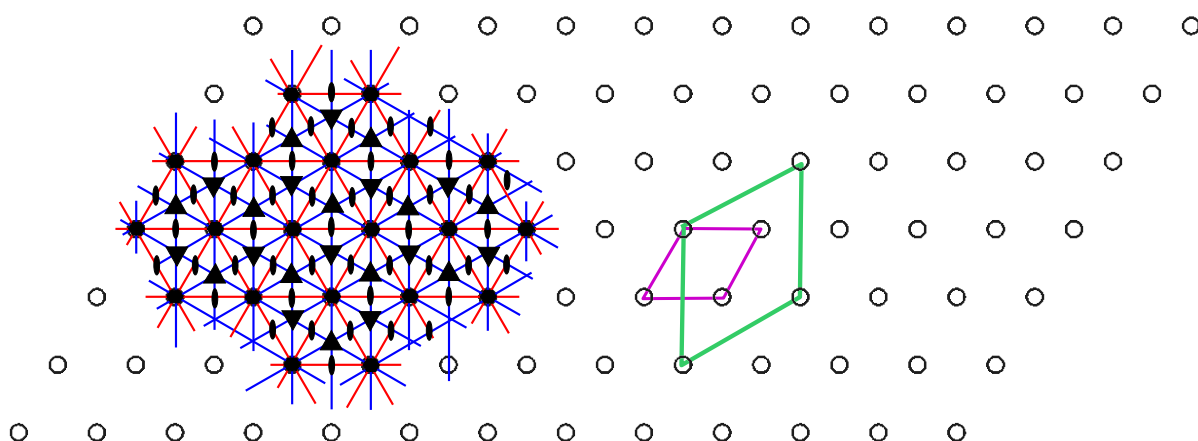


Figure 17 : réseau bidimensionnel hexagonal. Les mailles violette et verte ont toutes les deux leurs arêtes parallèles à des directions de symétrie du réseau mais la première est primitive alors que la deuxième est triple: c'est ainsi la maille violette qui correspond à la maille conventionnelle. La maille verte, utilisée parfois, est indiquée comme maille *h*.

Les indices de direction du réseau hexagonal sont montrés en **Fig. 18**. Les indices des directions rouges, à période plus petite, sont $[10]$, $[01]$ et $[11]$ (symbole collectif $\langle 10 \rangle$) ; ceux des directions bleues, à période plus longue, sont $[12]$, $[21]$ et $[\bar{1}\bar{1}]$ (symbole collectif $\langle 1\bar{1} \rangle$).

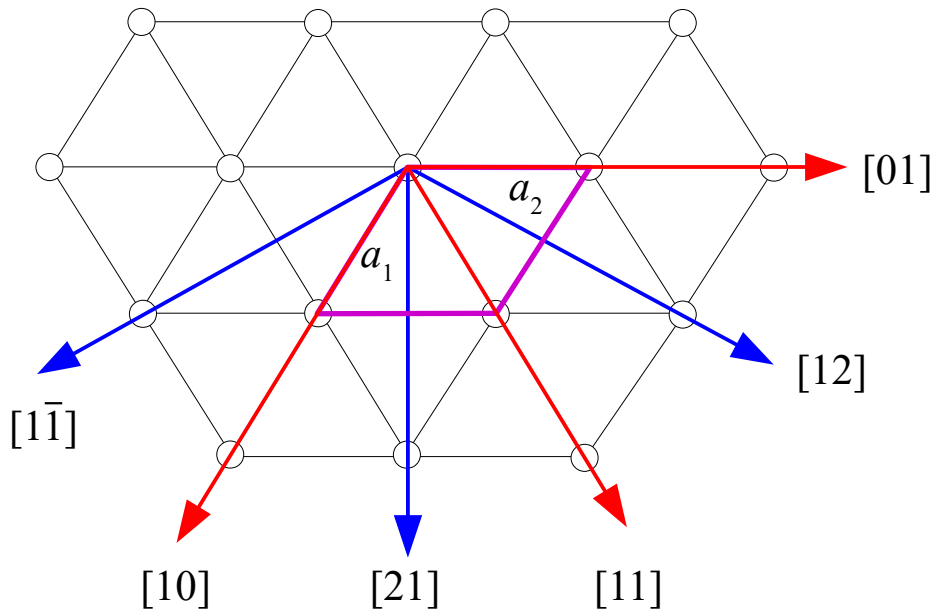


Figure 18 : indices de direction du réseau hexagonal bidimensionnel.

1.7 Sous-groupes

Soit G un ensemble sur lequel agit une opération binaire \circ et soit (G, \circ) un groupe. Un sous-ensemble H de G tel que (H, \circ) est encore un groupe ; il constitue un **sous-groupe** de (G, \circ) . Ici, G est un ensemble d'isométries, H un sous-ensemble de G et l'opération binaire \circ est dans les deux cas l'application successive d'isométries.

L'ordre des groupes (G, \circ) et (H, \circ) est la cardinalité (nombre d'éléments) des ensembles G et H : il est indiqué par $|G|$ et $|H|$ respectivement. $|H|$ est un diviseur de $|G|$ et le rapport $|G|/|H|$ est appelé l'**indice de H dans G** .

Soient h_i et h_j la i -ème et la j -ème opération de (H, \circ) et g une opération de (G, \circ) . Sur la base de l'équation (1.1) on a, en général, $gh_i g^{-1} = h_j$: en d'autres termes, en conjuguant une opération de (H, \circ) , soit-elle h_i , avec une opération de (G, \circ) on obtient une autre opération de (H, \circ) , soit-elle h_j . Cette relation de conjugaison peut aussi être écrite, en multipliant les deux membres par la droite par g , comme $gh_i = h_j g$. Selon l'opération g utilisée, on aura parfois $h_i = h_j$. Si ce résultat est vérifié pour n'importe quelle opération g , alors h_i est dit élément auto-conjugué.

L'ensemble des éléments conjugués forme une **classe conjuguée** :

$$Cl(h) = \{ h' \in G \mid \exists g \in G : h' = ghg^{-1} \} \quad (1.2)$$

Au lieu d'un élément h , prenons tous les éléments de l'ensemble H . Le résultat est :

$$gHg^{-1} = \{ H, H', H'' \dots \} \quad (1.3)$$

Les groupes (H, \circ) , (H', \circ) , (H'', \circ) ... sont dit **sous-groupes conjugués**.

Si $H' = H'' = \dots = H$ (c'est-à-dire si $gHg^{-1} = H, \forall g \in G$) (H, \circ) est dit **sous-groupe normal** ou **invariant** de (G, \circ) et indiqué avec le symbole $(H, \circ) \triangleleft (G, \circ)$

1.8 Holoédries et mériédries dans l'espace bidimensionnel

Le quatre types de groupe ponctuel que l'on a déterminé pour les réseaux de Bravais de l'espace bidimensionnel correspondent à la symétrie maximale d'un motif cristallin. En fait, un réseau étant composé de cercles (sphère, en trois dimensions) – les nœuds – le motif que l'on obtient en plaçant des objets à symétrie variable à l'intérieur de la maille ne peut jamais avoir une symétrie supérieure à celle du réseau ; il peut en revanche avoir une symétrie inférieure. Lorsqu'un motif à la même symétrie que son réseau, on parle de **holoédrie**, le cas échéant de **mériédrie**.

On peut lister les opérations de symétrie de chaque groupe ponctuel qui exprime la symétrie d'un réseau de Bravais, ce qui nous aidera pour obtenir les mériédries. À cet effet, nous avons besoin d'indiquer séparément chaque opération de symétrie en fonction de l'orientation de ses éléments de symétrie. Les points de rotation n'ayant pas de direction, il suffit d'indiquer les directions des miroirs (lignes de réflexion), qui sont déterminées par les vecteurs perpendiculaires. Les opérations de symétrie des quatre holoédries sont listées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : opérations de symétrie des quatre holoédries de l'espace bidimensionnel

Holoédrie	Opérations	ordre du groupe
2	1, 2	2
2mm	1, 2, $m_{[10]}$, $m_{[01]}$	4
4mm	1, 4^1 , $4^2=2$, $4^3=4^{-1}$, $m_{[10]}$, $m_{[01]}$, $m_{[11]}$, $m_{[1\bar{1}]}$	8
6mm	1, 6^1 , $6^2=3$, $6^3=2$, $6^4=3^2=3^{-1}$, $6^5=6^{-1}$, $m_{[10]}$, $m_{[01]}$, $m_{[11]}$, $m_{[12]}$, $m_{[21]}$, $m_{[1\bar{1}]}$	12

Les mériédries sont des sous-groupes des holoédries, obtenus en choisissant un sous-ensemble d'opérations de symétrie qui forme encore un groupe (**Tableau 3**). En analysant ce tableau on s'aperçoit d'une différence fondamentale entre le symbole à l'aide duquel on identifie un groupe et la composition réelle de tel groupe ; le symbole ne donne en fait que le **type** de groupe, auquel peuvent correspondre plusieurs groupes. Par exemple, en construisant des sous-groupes de $4mm$ et de $6mm$ on trouve, respectivement, deux et trois groupes tous de type $2mm$, qui ont la même structure mais leurs éléments de symétries sont différemment orientés par rapport aux vecteurs de la base du groupe de départ. Si maintenant on fait abstraction de cette différence et on considère seulement les types de groupe on obtient 10 types, correspondant à 4 holoédries et 6 mériédries, que l'on peut ranger sous la forme d'un arbre montrant les relations groupe-sousgroupe.

Tableau 3 : opérations de symétrie des mériédries de l'espace bidimensionnel. Sur fond coloré les sous-groupes qui correspondent à une holoédrie d'ordre inférieur. Les groupes qui portent le même symbole contiennent le même type d'opération de symétrie mais leurs éléments géométriques sont différemment orientés dans l'espace. C'est le cas des groupes de type $2mm$, m mais aussi $3m1$ vs. $31m$, qui ne diffèrent que par l'orientation des miroirs (perpendiculaires à la première ou à la deuxième direction de symétrie, respectivement).

Holoédrie	Mériédries	Opérations	ordre du groupe
2	1	1	1
$2mm$	2	1, 2	2
	m	1, $m_{[10]}$	2
	m	1, $m_{[01]}$	2
	1	1	1
$4mm$	4	1, $4^1, 4^2=2, 4^3=4^{-1}$	4
	$2mm$	1, 2, $m_{[10]}$, $m_{[01]}$	4
	$2mm$	1, 2, $m_{[11]}$, $m_{[1\bar{1}]}$	4
	m	1, $m_{[10]}$	2
	m	1, $m_{[01]}$	2
	m	1, $m_{[11]}$	2
	m	1, $m_{[1\bar{1}]}$	2
	1	1	1
	6	1, $6^1, 6^2=3, 6^3=2, 6^4=3^2=3^{-1}, 6^5=6^{-1}$	6
	$3m1$	1, 3, $3^2=3^{-1}, m_{[10]}, m_{[01]}, m_{[11]}$	6
$6mm$	$31m$	1, $6^2=3, 3^2=3^{-1}, m_{[12]}, m_{[21]}, m_{[1\bar{1}]}$	6
	3	1, $6^2=3, 3^2=3^{-1}$	3
	$2mm$	1, 2, $m_{[10]}, m_{[12]}$	4
	$2mm$	1, 2, 6, $m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}$	4
	$2mm$	1, 2, $m_{[21]}, m_{[01]}$	4
	2	1, 2	2
	m	1, $m_{[10]}$	2
	m	1, $m_{[01]}$	2
	m	1, $m_{[11]}$	2
	m	1, $m_{[12]}$	2
	m	1, $m_{[21]}$	2
	m	1, $m_{[1\bar{1}]}$	2
	1	1	1

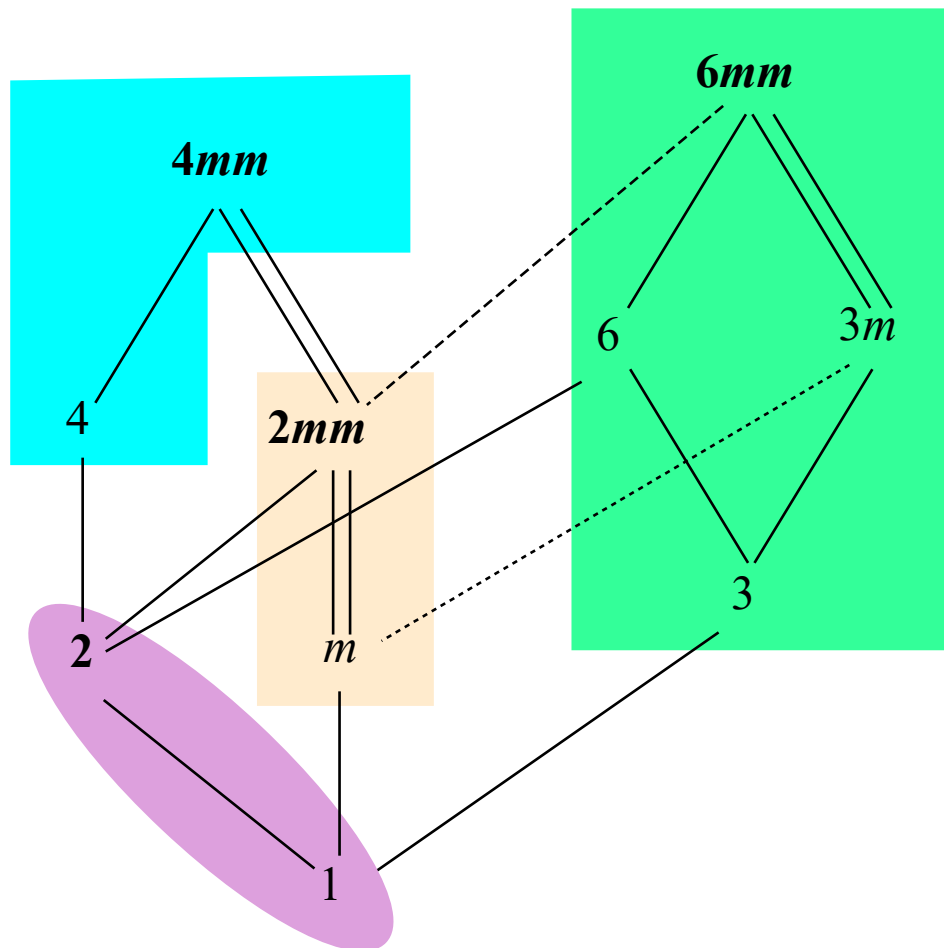


Figure 19 : définition de famille cristalline dans l'espace bidimensionnel.

En gras on a les holoédries; à chaque holoédrie correspond un **système réticulaire**. Les lignes verticales ou diagonales relient un type de groupe à ses sous-groupes maximaux. Les lignes pointillées indiquent la présence de sous-groupes conjugués.

- Il existe deux sous-groupes de $4mm$ de type $2mm$: $\{1, 2, m_{[10]}, m_{[11]}\}$ et $\{1, 2, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$ mais aucune opération de $4mm$ relie ces deux groupes. En effet, une rotation de $2\pi/4$ transforme la direction $[10]$ en $[01]$ et vice versa ainsi que la direction $[11]$ en $[\bar{1}\bar{1}]$ et vice versa, mais pas $[10]$ en $[11]$ ou toute autre combinaison.
- Il existe trois sous-groupes de $6mm$ de type $2mm$: $\{1, 2, m_{[10]}, m_{[12]}\}$, $\{1, 2, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$ et $\{1, 2, m_{[01]}, m_{[21]}\}$. La rotation de $2\pi/6$ transforme la direction $[10]$ en $[11]$ et en $[01]$ ainsi que la direction $[12]$ en $[\bar{1}\bar{1}]$ et en $[\bar{2}\bar{1}]$ (**Fig. 18**). Ainsi, les trois groupes de type $2mm$ sous des sous-groupes conjugués de $6mm$.
- Il existe deux sous-groupes de $2mm$ de type m : $\{1, m_{[10]}\}$ et $\{1, m_{[01]}\}$ mais aucune opération de $2mm$ relie ces deux groupes. En effet, une rotation de $2\pi/2$ transforme la direction $[10]$ en elle-même ainsi que la direction $[01]$ en elle-même.

- Il existe trois sous-groupes de $3m$ de type m : $\{1, m_{[10]}\}$, $\{1, m_{[11]}\}$ et $\{1, m_{[01]}\}$. La rotation de $2\pi/3$ transforme la direction $[10]$ en $[11]$ et en $[01]$ (**Fig. 18**). Ainsi, les trois groupes de type m sous des sous-groupes conjugués de $3m$.

Les types de groupe dans l'entouré de même couleur ont des caractéristiques communes, notamment : 1) ils sont en relation groupe-sousgroupe; 2) leur réseau a le même nombre de paramètres indépendants : un pour les entourés vert et bleu (la période de l'axe a_1 , qui est la même que pour l'axe a_2), deux pour l'entouré jaune (les périodes des axes a et b), trois pour l'entouré rose (les périodes des axes a et b ainsi que l'angle entre les deux axes). Cette répartition définit les quatre **familles cristallines** hexagonale, tétragonale, orthorhombique et monoclinique, dont l'initiale est utilisée comme première des deux lettres qui identifient les cinq types de réseau (**Fig. 19**).

Une classification plus fine regroupe les types de groupe ponctuel qui agissent sur (laissent invariants) les mêmes types de réseau de Bravais. Le résultat consiste en quatre **systèmes cristallins** (**Tableau 4**).

Tableau 4 : définition de système cristallin en deux dimensions. En gras et rouge les holoédries.

Type de groupe	<i>mp</i>	<i>op</i>	<i>oc</i>	<i>tp</i>	<i>hp</i>	système cristallin
2 , 1	☑	☑	☑	☑	☑	monoclinique
2mm , <i>m</i>		☑	☑	☑	☑	orthorhombique
4mm , 4				☑		tétragonal
6mm , 6, 3 <i>m</i> , 3					☑	hexagonal
nombre de paramètres indépendants	3	2	2	1	1	

Les trois classifications, en famille cristalline, système cristallin et système réticulaire, produisent le même résultat. Cela n'est plus vrai dans des espaces à dimensions supérieures, à partir de l'espace tridimensionnel.

1.9 Réseaux tridimensionnels

Pour obtenir les réseaux tridimensionnels on peut utiliser les résultats obtenus dans l'espace bidimensionnel et voir comment vont-ils être modifié lorsqu'on ajoute la troisième dimension. Avant de passer en revue les différentes possibilités, on remarque qu'un réseau tridimensionnel est toujours centrosymétrique. En fait, un réseau étant un ensemble régulier et périodique de points géométriques, le long de toute rangée à chaque nœud en position \mathbf{r} par rapport à l'origine correspond un nœud en position $-\mathbf{r}$. Ainsi, pour obtenir les réseaux tridimensionnels il suffit de vérifier comment les éléments de symétrie du réseau bidimensionnel de départ sont modifiés lorsqu'on ajoute la troisième dimension et ensuite y ajouter le centre d'inversion et les éléments

obtenus suite à la combinaison des opérations correspondantes. Les modifications possibles que l'on obtient en ajoutant la troisième direction sont les suivantes :

- les points de rotation peuvent devenir des axes rotation du même ordre ou des axes de rotation d'ordre inférieur, ou carrément disparaître ;
- les lignes de réflexion peuvent devenir des plans de réflexion ou disparaître.

La combinaison d'un axe de rotation d'ordre pair avec l'inversion comporte l'apparition d'un miroir perpendiculaire à l'axe (**Fig. 20**). La différence par rapport à la **Fig. 8** consiste en le fait qu'ici les deux opérations (2 et $\bar{1}$) coexistent, alors que dans la **Fig. 8** elles n'apparaissent que comme composantes de l'opération $\bar{2}$, qui est en réalité une réflexion. Or, puisque parmi les trois opérations (2 , $\bar{1}$ et m) deux sont génératrices et la troisième est générée, on peut lire le résultat de trois façons différentes :

- la combinaison de 2 et $\bar{1}$ comporte l'apparition d'un axe miroir perpendiculaire à l'axe de rotation ;
- la combinaison de m et $\bar{1}$ comporte l'apparition d'un axe de rotation d'ordre 2 perpendiculaire au miroir ;
- la combinaison de 2 et m comporte l'apparition d'un centre d'inversion à l'intersection entre le plan de réflexion et l'axe de rotation.

Ce résultat est immédiatement généralisé aux rotations d'ordre pair, car $4^2 = 6^3 = 2$. En revanche, La combinaison d'un axe de rotation d'ordre impair avec l'inversion transforme cet axe en axe de rotoinversion. Cela concerne seulement l'axe ternaire, qui est le seul axe de rotation impair compatible avec l'existence d'un réseau périodique.

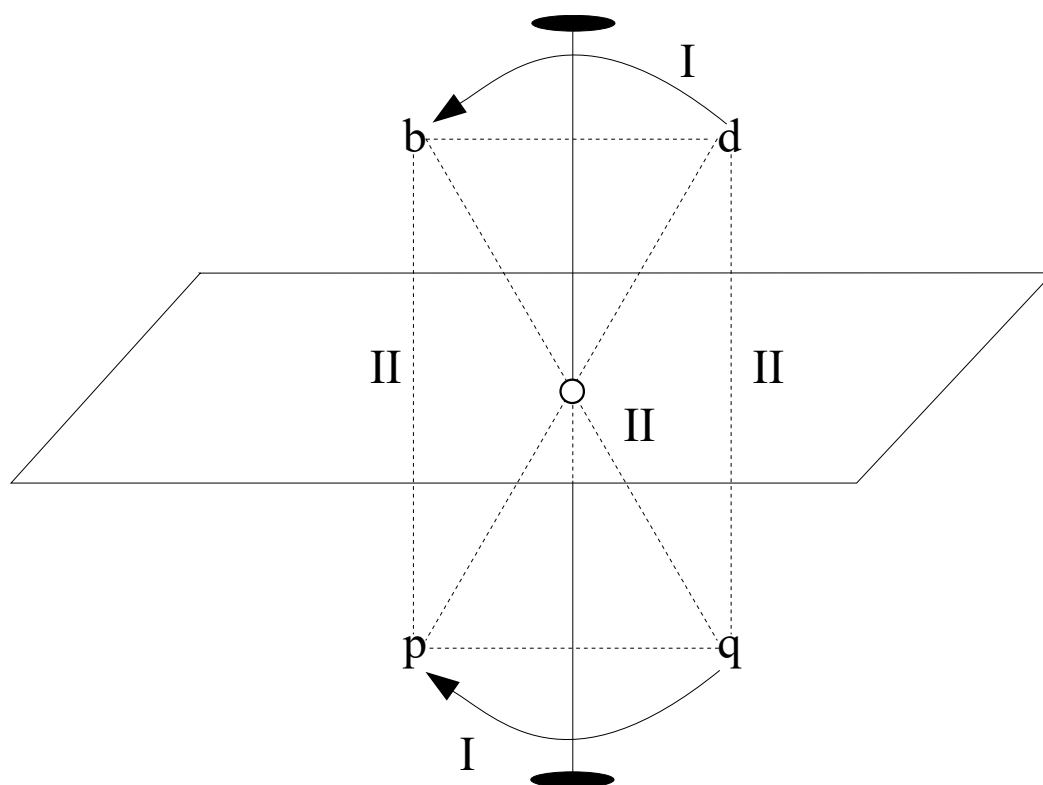


Figure 20 : la combinaison d'une rotation binaire autour d'un axe est d'une inversion par rapport à un point génère un plan de réflexion perpendiculaire à l'axe de rotation.

Parmi les mailles, certaines sont brièvement indiquées par une lettre, cette fois majuscule, car elles sont mailles conventionnelles de certains réseaux ou sont plus fréquemment utilisées (**Tableau 5**).

Tableau 5 : les principaux types de mailles dans l'espace tridimensionnel.

Type de maille	Vecteurs de translations
<i>P</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1)$
<i>A</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
<i>B</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
<i>C</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
<i>I</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
<i>F</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), t(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
<i>R</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}), t(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$
<i>D</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}), t(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$
<i>H</i>	$t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1), t(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0), t(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$

La lettre *S* est utilisée comme symbole collectif pour maille de type soit *A*, soit *B* soit *C*.

1.9.1 Réseaux obtenus à partir du réseau *mp* : les réseaux tricliniques et monocliniques.

Si on ajoute à la maille *mp* une direction avec inclinaison quelconque par rapport au plan bidimensionnel de symétrie 2 et on répète ce plan périodiquement et régulièrement le long de cette troisième direction, on obtient un réseau tridimensionnel pour lequel la symétrie 2 demeure symétrie locale, c'est-à-dire valable pour chaque plan, mais ne devient pas globale. En d'autres termes, les points de rotation 2 de l'espace bidimensionnel ne deviennent pas des axes de rotation de l'espace tridimensionnel. La symétrie 2 étant perdue, la seule symétrie que reste, à part les translations, est 1, l'identité. À celle-ci il faut ajouter l'inversion : le résultat est ainsi $\bar{1}$. Nous avons obtenu le premier type de réseau tridimensionnel, dit **triclinique** ou **anortique**. Puisque aucune direction de symétrie n'existe dans ce type de réseau, la maille conventionnelle n'est pas définie et toute maille multiple peut être transformée en maille primitive ayant toujours la même symétrie. Il en descend qu'un seul type de réseau possède symétrie $\bar{1}$ et sera en général représenté par une maille primitive, puisqu'à priori il n'y a aucun avantage à utiliser une maille multiple (ce qui reste toujours possible dans des cas particuliers, par exemple lorsqu'on doit comparer des structures de symétrie différente qui sont reliées par une transition de phase). Le réseau triclinique est ainsi indiqué par le symbole **aP** (la lettre *t* étant réservée par le réseau tétragonal, qu'on a déjà rencontré en deux dimensions et que nous allons retrouver d'ici peu).

Si en revanche on ajoute la troisième direction perpendiculairement au plan bidimensionnel de symétrie 2, ou incliné de telle sorte que la projection d'un nœud va tomber entre deux nœuds sur le plan adjacent, on obtient que les rotations d'ordre 2 deviennent cette fois des opérations globales de l'espace tridimensionnel. Ainsi, les points de rotation deviennent des axes de rotation (**Fig. 21**).

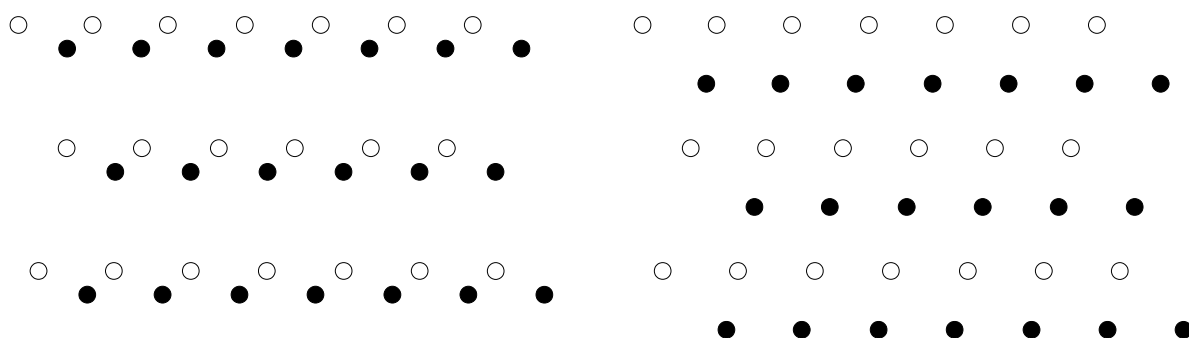


Figure 21 : projection de deux réseaux bidimensionnels *mp* (blanc et noir, positionnés à hauteur différente) sur un même plan. À gauche, les nœuds du réseau noir se situent sans aucune relation particulière par rapport à ceux du réseau blanc ; les points de rotation binaire d'un réseau n'agissent pas sur l'autre et le réseau tridimensionnel obtenu en empilant ces deux réseaux bidimensionnels ne possède pas d'axe de rotation. À droite, les nœuds du réseau noir se situent au milieu de deux nœuds du réseau blanc ; les points de rotation binaire d'un réseau agissent aussi sur l'autre et le réseau tridimensionnel obtenu en empilant ces deux réseaux bidimensionnels possède des axes binaires de rotation en correspondance de chaque nœud, blanc et noir.

À cela il faut ajouter l'inversion, qui est toujours présente dans un réseau tridimensionnel, ce qui comporte la naissance d'une réflexion par rapport à un plan

perpendiculaire à l'axe. La symétrie de ce réseau, qui est dit **monoclinique** comme celui de l'espace bidimensionnel qui est en à l'origine, est compatible, outre qu'avec les translations correspondantes aux périodes le long des trois vecteurs de bases, avec des rotations 2, des inversions et des réflexions. Le groupe ponctuel de ce réseau est indiqué par le symbole $2/m$, qui montre que les rotations et les réflexions sont prises comme générateurs ; l'inversion est alors une opération générée par leur combinaison.

Le réseau est dit monoclinique car il contient une unique direction de symétrie. Dans notre construction cette direction coïncide avec l'axe c , mais elle peut être aussi être étiquetée comme a ou b ; ce qui compte est qu'elle coïncide avec l'un des axes du référentiel. On peut ainsi avoir trois descriptions différentes mais équivalentes de même réseau. D'habitude, essentiellement pour des raisons historiques, on prend l'axe b comme direction de symétrie : dans la suite, on suivra cette convention, sauf cas particuliers.

On peut montrer qu'il existe deux types de types de réseau monocliniques, qu'on peut décrire dans un grand nombre de maille. Le premier à comme maille conventionnelle la maille primitive et est ainsi indiqué comme mP ; un changement d'axe transforme la maille P en maille B sans modifier la symétrie : ainsi la maille mB décrit le même type de réseau que la maille mP (**Fig. 22**) : elle est l'une des infinies mailles non conventionnelles qu'on peut adopter dans des cas particuliers.

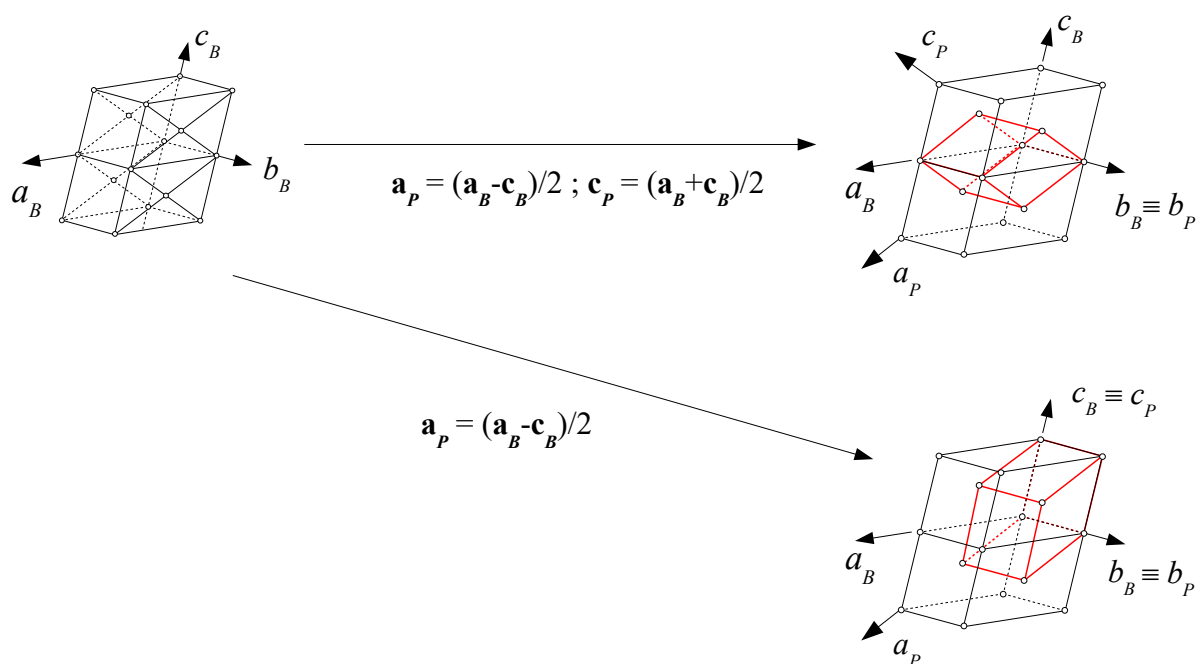


Figure 22 : une maille mB (à gauche) décrit le même type de réseau qu'une maille mP (à droite, deux exemples)

Le deuxième type de réseau monoclinique a comme maille conventionnelle mC . Celle-ci peut aussi être décrite comme mA , par un simple ré-étiquetage des axes ($a, b, c \rightarrow c, b, a$) , ou mI par un changement d'axes ($a, b, c \rightarrow a - c, b, c$). La maille mF décrit encore une fois le

même type de réseau ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{a}+2\mathbf{c}$) mais ayant volume double elle n'est pas conventionnelle (**Fig. 23**).

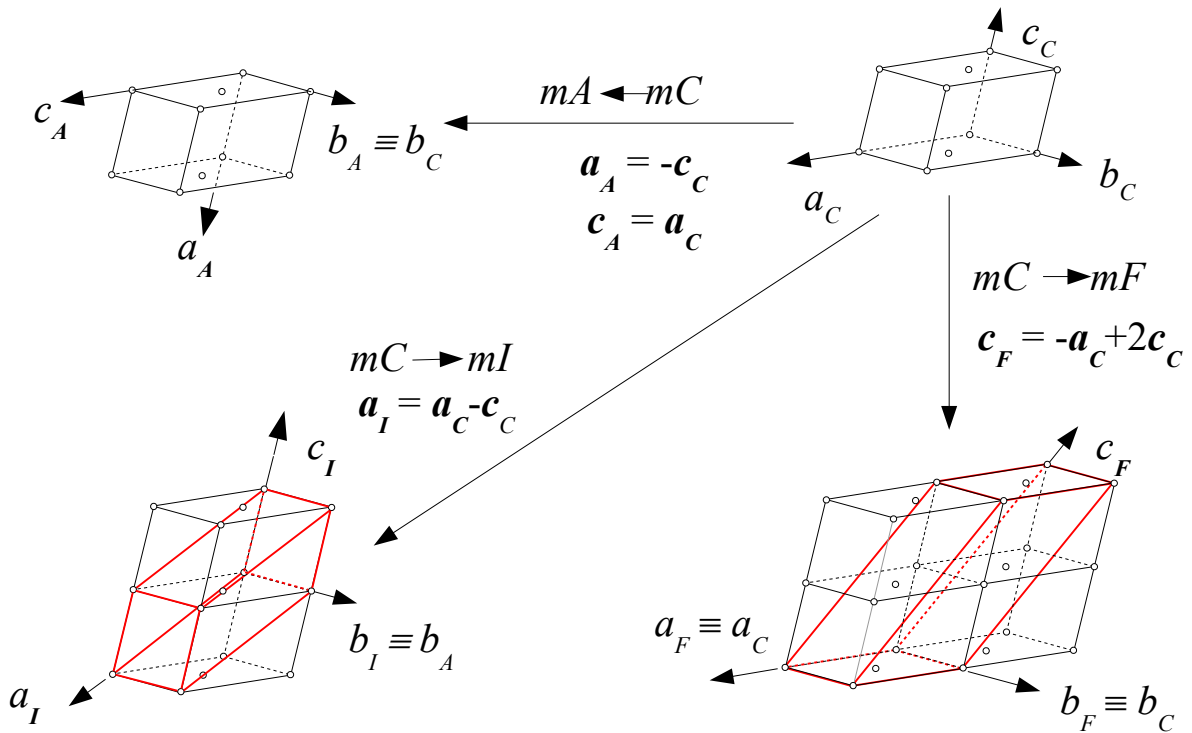


Figure 23 : les quatre mailles mC , mA , mI et mF décrivent le même type de réseau.

1.9.2 Réseaux obtenus à partir des réseaux oc et op : les réseaux orthorhombiques.

À partir d'un réseau bidimensionnel ayant groupe ponctuel $2mm$, en ajoutant une troisième direction inclinée d'un angle quelconque par rapport au plan ayant cette symétrie, on obtient les réseaux monocliniques déjà vus dans le cas précédent. Si on prend la troisième direction perpendiculaire au plan $2mm$, ou inclinée de façon que $c \cos \beta = -a/2$ et $c \cos \beta = 0^\circ$ ou $c \cos \alpha = 0^\circ$ et $c \cos \alpha = -b/2$, alors les points de rotations binaires du réseau bidimensionnel deviennent des axes de rotation binaires du réseau tridimensionnel ; par ailleurs, les lignes de réflexion du premier deviennent de plan de réflexion du second. Lorsqu'on prend en compte la présence de l'inversion, la symétrie $2mm$ des réseaux de l'espace bidimensionnel devient $2/m2/m2/m$ dans l'espace tridimensionnel. Il existe quatre types de réseaux ayant cette symétrie, dont les mailles conventionnelles sont oP , oS , oI et oF . La maille oS peut correspondre à oA , oB ou oC , selon comment l'on choisit d'étiqueter les axes (**Fig. 24**).

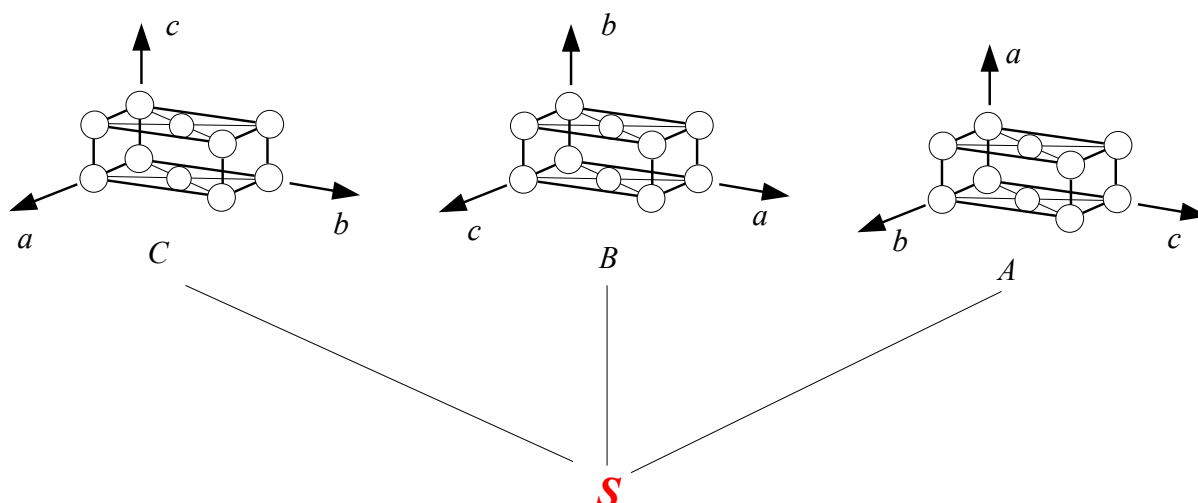


Figure 24 : la maille oS peut être décrite comme oA , oB ou oC en fonction de l'étiquetage des axes du référentiel.

1.9.3 Réseaux obtenus à partir du réseau tp : les réseaux tétragonaux et cubiques.

À partir d'un réseau bidimensionnel ayant groupe ponctuel $4mm$, en ajoutant une troisième direction inclinée d'un angle quelconque par rapport au plan ayant cette symétrie, on obtient des réseaux monocliniques ayant une symétrie particulière dans le plan, qui n'est toutefois pas retenue dans l'espace. Si on prend la troisième direction perpendiculaire au plan, alors les points de rotation quaternaires du réseau bidimensionnel deviennent des axes de rotation quaternaires du réseau tridimensionnel ; par ailleurs, les lignes de réflexion du premier deviennent de plan de réflexion du second. Lorsqu'on prend en compte la présence de l'inversion, la symétrie $4mm$ des réseaux de l'espace bidimensionnel devient $4/m2/m2/m$ dans l'espace tridimensionnel. L'axe quaternaire est normalement choisi comme axe c du référentiel ; le choix des axes a et b est alors le même que dans l'espace bidimensionnel. Il existe deux types de réseaux ayant cette symétrie, dont les mailles conventionnelles sont tP (qui peut être aussi décrit pas une maille tC non conventionnelle) et tI (qui peut être aussi décrit pas une maille tF non conventionnelle) (**Fig. 25**). Les mailles de type A et B ne sont pas compatibles avec l'existence d'axe quaternaire selon c .

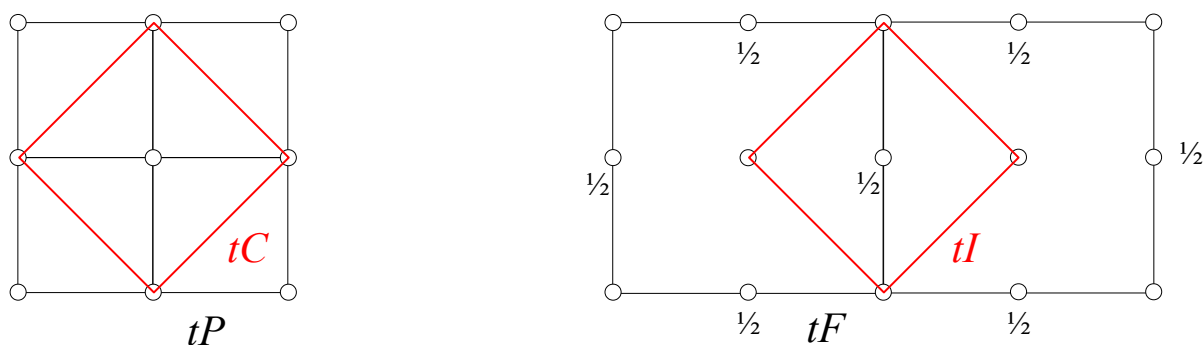


Figure 25 : les mailles tC et tP (à gauche) ainsi que les mailles tF et tI (à droite) décrivent le même type de réseau.

Si à la même construction on ajoute la contrainte que la période selon les trois axes devienne la même, la symétrie du réseau augmente. En effet, si $a = b = c$, la forme de la maille conventionnelle devient cubique. Les diagonales de volume, c'est-à-dire les quatre directions d'indices $\langle 111 \rangle$, qui ne sont pas des directions de symétrie pour un réseau tétragonal, deviennent des axes ternaires ; avec la présence de l'inversion, elles sont même des axes de rotoinversion $\bar{3}$ (**Fig. 26**).

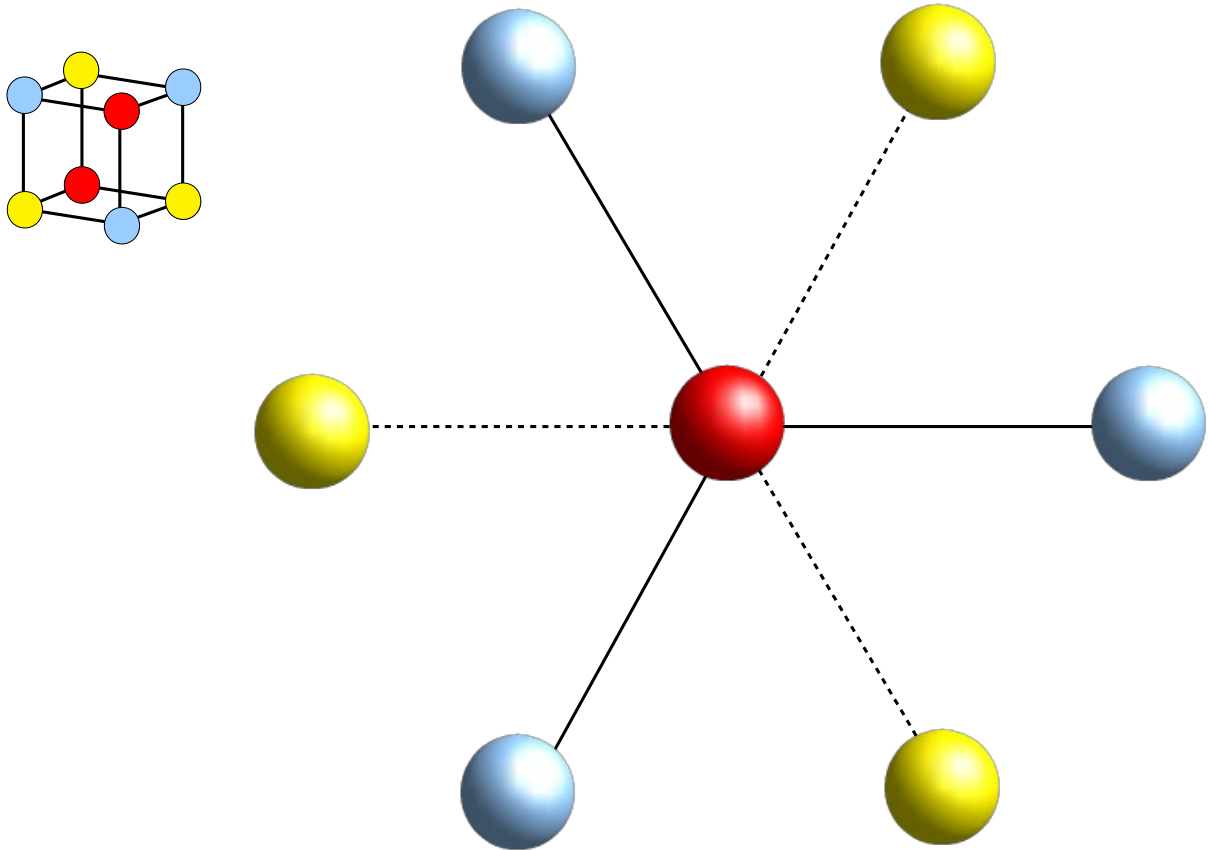


Figure 26 : cube observé le long d'une diagonale de volume, qui montre la présence d'un axe de rotoinversion $\bar{3}$.

Ces opérations rendent équivalents les trois axes a , b et c ; la rotation d'ordre 4, qui existait seulement selon une direction dans le cas tétragonal, apparaît selon les trois axes du référentiel dans le cas cubique. Les axes binaires, qui existent selon les deux diagonales dans le plan ab pour le cas tétragonal, apparaissent pour chaque plan, ab , ac et bc dans le cas cubique : ils sont ainsi en nombre de six. Le groupe ponctuel d'un réseau cubique est ainsi $4/m\bar{3}2/m$, où les directions de symétrie sont $\langle 001 \rangle$ ($= [001]$, $[100]$ et $[101]$), $\langle 111 \rangle$ ($= [111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[\bar{1}1\bar{1}]$) et $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ($= [110]$, $[1\bar{1}0]$, $[101]$, $[10\bar{1}]$, $[011]$, $[01\bar{1}]$), c'est-à-dire 13 directions au total. Il existe trois types de réseaux ayant cette symétrie, dont les mailles conventionnelles sont cP , cI et cF . Les mailles de type A , B et C ne sont pas compatibles avec la symétrie cubique, qui impose l'équivalence des trois types de faces.

1.9.4 Réseaux obtenus à partir du réseau hp : les réseaux hexagonal et rhomboédrique.

L'empilement de plans bidimensionnels de symétrie hp peut se réaliser de deux façons : les plans successifs sont superposés en projection, ou alors ils sont décalés d'un tiers selon la diagonale majeure et ainsi d'un tiers en hauteur. Le premier type de réseau n'est que la généralisation du réseau hp à l'espace tridimensionnel : il est indiqué comme hP et sa symétrie est $6/m2/m2/m$, directement obtenue en ajoutant l'inversion à la symétrie $6mm$ du réseau bidimensionnel (**Fig. 27**).

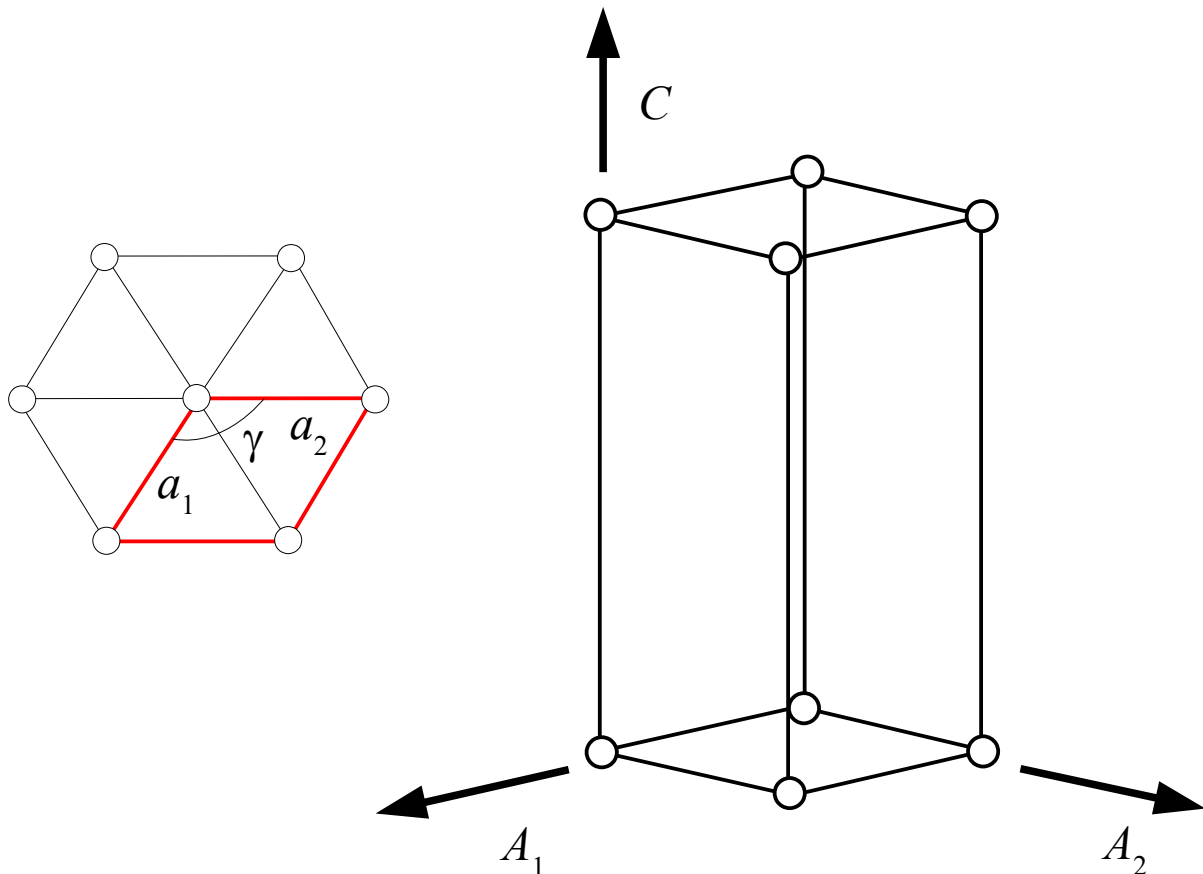


Figure 27 : le réseau tridimensionnel hP obtenu en superposant des réseaux bidimensionnels hp .

Le deuxième type de réseau est représenté par une maille triple et est dit réseau rhomboédrique (symbole hR) à cause de la forme des faces de la maille primitive. Celle peut être vue comme un cube déformé (étiré ou comprimé le long d'une des diagonales de volume). Les faces carrées du cube deviennent des losanges, après déformation, dites aussi des *rhombes* (**Fig. 28**). Contrairement aux cas précédents, le différent empilement des plans bidimensionnels ne produit pas la même symétrie. Dans ce cas, le groupe ponctuel baisse à $\bar{3}2/m$.

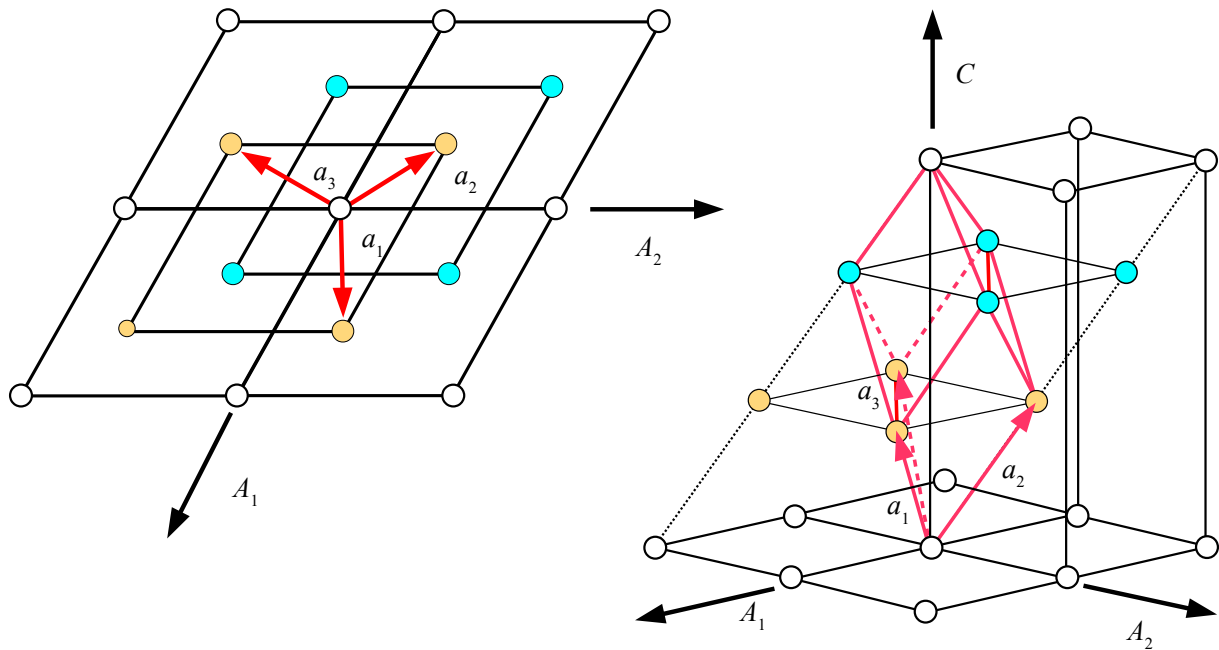


Figure 28 : le réseau tridimensionnel hR obtenu en superposant des réseaux bidimensionnels hp . A_1, A_2, C : axes hexagonaux ; a_1, a_2, a_3 : axes rhomboédriques.

1.10 Holoédries et mériédries dans l'espace tridimensionnel

En généralisant le raisonnement adopté dans le cas bidimensionnel, on obtient immédiatement la classification dans l'espace tridimensionnel (**Fig. 29**). Les sept holoédries définissent sept systèmes réticulaires. Toutefois, l'holoédrie rhomboédrique ainsi que ses mériédries sont aussi sous-groupes de l'holoédrie hexagonale et les deux types de réseau comportent le même nombre de paramètres indépendants : 2 (soit les paramètres a et c si on utilise des axes hexagonaux, soit les paramètres a et α si on utilise des axes rhomboédriques). Par conséquent, les groupes appartenant à ces deux systèmes réticulaires sont réunis dans la même famille cristalline, hexagonale.

Si maintenant on considère l'action des 32 types de groupes ponctuels sur les 14 types de réseaux de Bravais, on trouve une autre classification, en sept systèmes cristallins (**Tableau 6**). Les groupes qui comportent un seul axe ternaire agissent sur le réseau hR , sur le réseau hP et sur tous les réseaux cubiques ; ils sont ainsi réunis dans un même système cristallin, qui prend le nom de *trigonal*. En revanche, les groupes qui comportent un axe sénaire agissent seulement sur le réseau hP et sont ainsi réunis dans un autre système cristallin, *hexagonal*.

Type de groupe	aP	mP	mS	oP	oS	oI	oF	tP	tI	hR	hP	cP	cI	cF	système cristallin
4								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	tétragonal
$\bar{4}$								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
422								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$\bar{4}2m$								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$4/m$								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
4mm								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$4/m2/m2/m$								<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>						
3										<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	trigonal
$\bar{3}$										<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$3m$										<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
32										<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$\bar{3}m$										<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
6											<input checked="" type="checkbox"/>				hexagonal
$\bar{6}$											<input checked="" type="checkbox"/>				
622											<input checked="" type="checkbox"/>				
$62m$											<input checked="" type="checkbox"/>				
$6/m$											<input checked="" type="checkbox"/>				
6mm											<input checked="" type="checkbox"/>				
$6/m2/m2/m$											<input checked="" type="checkbox"/>				
23												<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	cubique
$2/m\bar{3}$												<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
432												<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$\bar{4}3m$												<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
$4/m\bar{3}2/m$												<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
Nombre de paramètres indépendants	6	4	4	4	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	
	aP	mP	mS	oP	oS	oI	oF	tP	tI	hR	hP	cP	cI	cF	

Le **Tableau 7** montre la correspondance entre familles cristallines, systèmes cristallins, systèmes réticulaires et types de réseau de Bravais dans l'espace tridimensionnel.

Le **Tableau 8** montre les directions de symétrie dans les sept systèmes réticulaires. Ces directions sont nécessaires pour interpréter les symboles d'Hermann-Mauguin des groupes de symétrie.

Tableau 7 : comparaison entre familles cristallines, système cristallins et systèmes réticulaires dans l'espace tridimensionnel

6 familles cristallines	maille conventionnelle	7 systèmes cristallins (symétrie macroscopique)	7 systèmes réticulaires (symétrie microscopique)	14 types de réseau de Bravais
a = anorthique (triclinique)	aucune restriction sur $a ; b ; c ; \alpha ; \beta ; \gamma$	triclinique	triclinique	aP
m = monoclinique	aucune restriction sur $a ; b ; c ; \beta ; \alpha = \gamma = 90^\circ$	monoclinique	monoclinique	mP, mS
o = orthorhombique	aucune restriction sur $a ; b ; c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombique	orthorhombique	oP, oS, oI, oF
t = tétragonale	$a = b ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ ;$ aucune restriction sur c	tétragonal	tétragonal	tP, tI
h = hexagonale	$a = b ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ ;$ aucune restriction sur c	trigonal	rhomboédrique	hR
		hexagonal	hexagonal	hP
c = cubique	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cubique	cubique	cP, cI, cF

Tableau 8 : directions de symétrie dans les systèmes réticulaires de l'espace tridimensionnel

Système réticulaire	Première direction de symétrie	Deuxième direction de symétrie	Troisième direction de symétrie
triclinique	—	—	—
monoclinique	$[010]$	—	—
orthorhombique	$[100]$	$[010]$	$[001]$
tétragonal	$[001]$	$[100], [010] \equiv \langle 100 \rangle$	$[110], [\bar{1}\bar{1}0] \equiv \langle 1\bar{1}0 \rangle$
rhomboédrique (axes hexagonaux)	$[001]$	$[100], [010], [110] \equiv \langle 110 \rangle$	—
rhomboédrique (axes rhomboédriques)	$[111]$	$[1\bar{1}0], [01\bar{1}], [\bar{1}01] \equiv \langle 1\bar{1}0 \rangle$	—
hexagonal	$[001]$	$[100], [010], [110] \equiv \langle 110 \rangle$	$[120], [210], [\bar{1}\bar{1}0]$
cubique	$[001] [100] [010] \equiv \langle 001 \rangle$	$[111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}11] \equiv \langle 111 \rangle$	$[110], [1\bar{1}0], [011], [01\bar{1}], [101], [10\bar{1}] \equiv \langle 110 \rangle$

2 Indices de Miller, projection stéréographique, introduction à la symétrie des propriétés physiques des cristaux

2.1 Indices de Miller.

L'orientation d'un plan de symétrie est donnée par les indices de la rangée perpendiculaire à ce plan. Un plan réticulaire qui n'est pas un plan de symétrie ne possède pas, en général, de rangée lui perpendiculaire. Il faut ainsi trouver une notation alternative pour indiquer son orientation par rapport aux axes du référentiel.

La **Fig. 30** montre la trace d'un plan qui intercepte les axes du référentiel sur le p -ème nœud le long de a , q -ème nœud le long de b , et r -ème nœud le long de c .

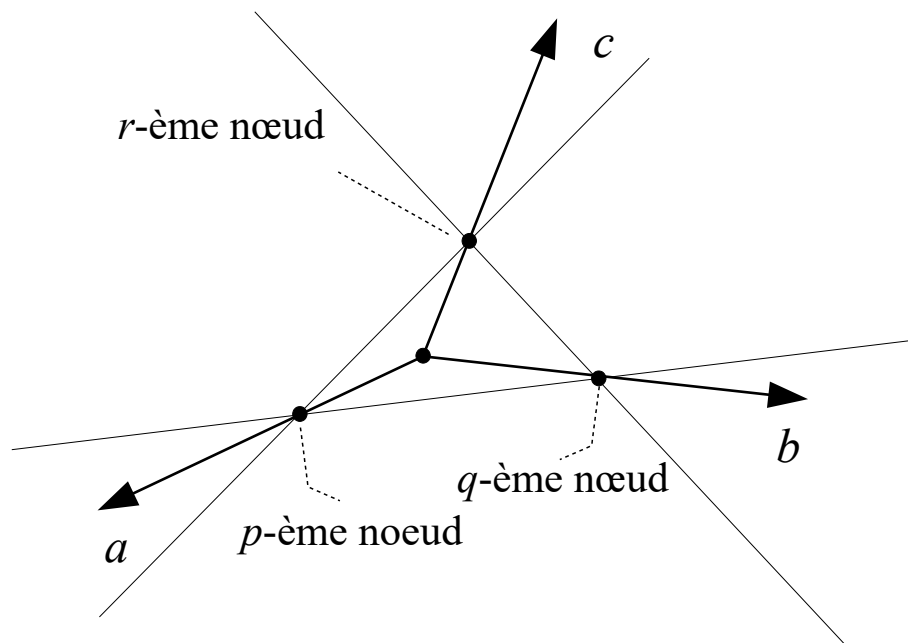


Figure 30 : trace d'un plan réticulaire dont les intersections sur les axes du référentiel correspondent à des nœuds du réseau.

L'équation paramétrique de ce plan est :

$$x/pa + y/qb + z/rc = 1.$$

Puisque a , b et c sont des constantes, on peut simplifier en définissant $x' = x/a$, $y' = y/b$, $z' = z/c$ et obtenir ainsi :

$$x'/p + y'/q + z'/r = 1.$$

On peut réarranger cette équation en multipliant les deux membres par pqr , qui est une constante :

$$pqr x'/p + pqr y'/q + pqr z'/r = pqr$$

$$qrx' + pry' + pqz' = pqr.$$

Nous allons ensuite définir $h = qr$, $k = pr$, $l = pq$, $m = pqr$ et ré-écrire l'équation paramétrique du plan réticulaire en fonction de ces nouveaux paramètres :

$$hx' + ky' + lz' = m. \quad (2.1)$$

Maintenant, on fait varier m sur des valeurs entières allant de $-\infty$ à $+\infty$. Le résultat n'est plus un plan réticulaire mais une famille infinie de plans réticulaires, tous parallèles. Cette famille est indiquée de façon synthétique par les trois paramètres h , k et l entre parenthèses : (hkl) . Ces trois paramètres sont connus sur le nom d'**indices de Miller** et fournissent l'orientation des plans de la famille par rapport aux axes du référentiel. L'équation 2.1 donne la position de chaque plan de la famille en fonction de la valeur de m : $m = 0$ indique le plan de la famille (hkl) qui passe par l'origine, $m = 1$ le premier plan de la même famille du côté positif, $m = -2$ le deuxième plan de la même famille du côté négatif et ainsi de suite. Les plans réticulaires constituent des familles **discrètes** : cela signifie qu'entre deux plans successifs, correspondant à des valeurs m et $m+1$, il n'existe pas de plan *réticulaire* (c'est-à-dire qui passe par des nœuds de réseau). Bien évidemment, entre ces deux plans réticulaires on peut faire passer une infinité de plans géométriques, tous ayant la même orientation, qui ne sont toutefois pas réticulaires, c'est-à-dire qu'ils passent pas par des nœuds du réseau.

Voyons maintenant comment obtenir les indices de Miller d'une famille dont l'orientation est connue. Puisque h , k et l ont été définis en fonction du numéro séquentiel des nœuds réticulaires qui correspondent à l'intersection d'un plan de la famille avec les axes, c'est-à-dire p , q et r , on peut également obtenir p , q et r en fonction de h , k et l : $p = pqr/qr = m/h$, $q = pqr/pr = m/k$, $r = pqr/pq = m/l$. Si on veut trouver les intercepts p_1, q_1, r_1 du *premier* plan de la famille (hkl) , qui ne sont pas forcément des entiers car le premier plan de la famille ne passe pas forcément par des nœuds du réseau sur les axes, il suffit d'imposer $m = 1$ et on obtient $p_1 = 1/h$, $q_1 = 1/k$, $r_1 = 1/l$. Ce résultat nous fournit les indices de Miller :

$$h = 1/p_1, k = 1/q_1, l = 1/r_1 \quad (2.2).$$

L'équation 2.2 montre que les indices de Miller sont tout simplement le réciproque des intercepts du *premier* plan de la famille avec les axes. Il y a une raison simple pour utiliser les réciproques des intercepts au lieu des intercepts. Un plan réticulaire qui est parallèle à un axe, comme dans le cas de la **Fig. 31**, où le plan est parallèle à l'axe c , n'a pas d'intercept avec cet axe : on dit que l'intercepte est à l'infini. Or, donner l'orientation d'un plan avec des valeurs ∞ est peu pratique, surtout quand on doit effectuer des calculs, par exemple pour trouver comment l'orientation du plan change quand on passe d'un référentiel à un autre. L'indice de Miller d'un plan parallèle à un axe est $1/\infty = 0$, ce qui est bien plus pratique à traiter (**Fig. 31**).

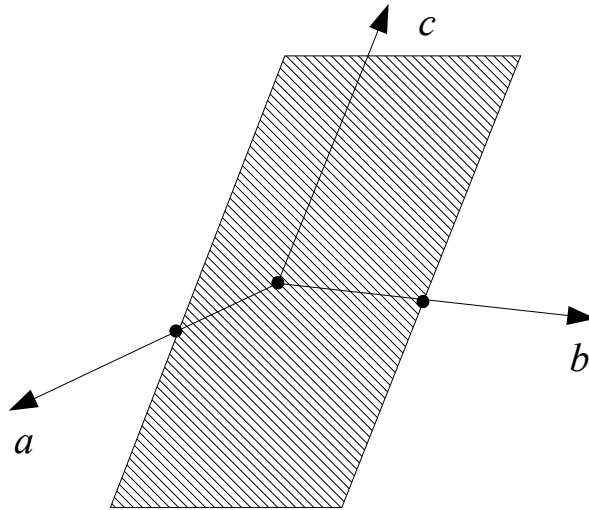


Figure 31 : un plan parallèle à un axe intercepte cet axe à l'infini mais son indice de Miller est 0.

Pour obtenir les indices de Miller d'une famille de plans on procède comme suit :

1. si les plans sont parallèles à un axe, l'indice de Miller correspondant est 0 ;
2. si les plans ont le même intercept sur deux axes, les indices de Miller correspondants à ces axes sont égaux ;
3. si les indices de Miller ainsi obtenus ont un facteur commun, on les divise par ce facteur ;
4. si la maille utilisée pour décrire la structure n'est pas primitive, on multiplie le résultat ainsi obtenu, si besoin, par le facteur nécessaire afin que le résultat final corresponde bien au *premier* plan de la famille.

Ce processus est exemplifié dans la **Fig. 32**, qui montre la même famille de plans réticulaires dans trois mailles orthorhombiques, de type oP , oC et oF . Le plan est parallèle à c et possède les mêmes intercepts sur a et b ; ainsi, $l = 0$ et $k = h$. Les indices de Miller sont alors de type $(hh0)$; pour trouver la valeur de h il faut prendre en compte les intercepts. Dans les cas oP et oC , les intercepts correspondent aux premiers nœuds sur les deux axes : $a/1$ et $b/1$. Ainsi, les indices de Miller sont (110) . En revanche, dans le cas oF les intercepts sont $a/2$ et $b/2$ et les indices de Miller sont (220) . Si on divise par le facteur commun 2, cela signifierait, d'après la définition même d'indices de Miller, que le premier plan de la famille aurait intercepts $a/1$ et $b/1$, alors que c'est le deuxième plan qui a ces intercepts. On voit ainsi que les indices de Miller peuvent en général avoir un facteur commun, si la maille utilisée n'est pas primitive.

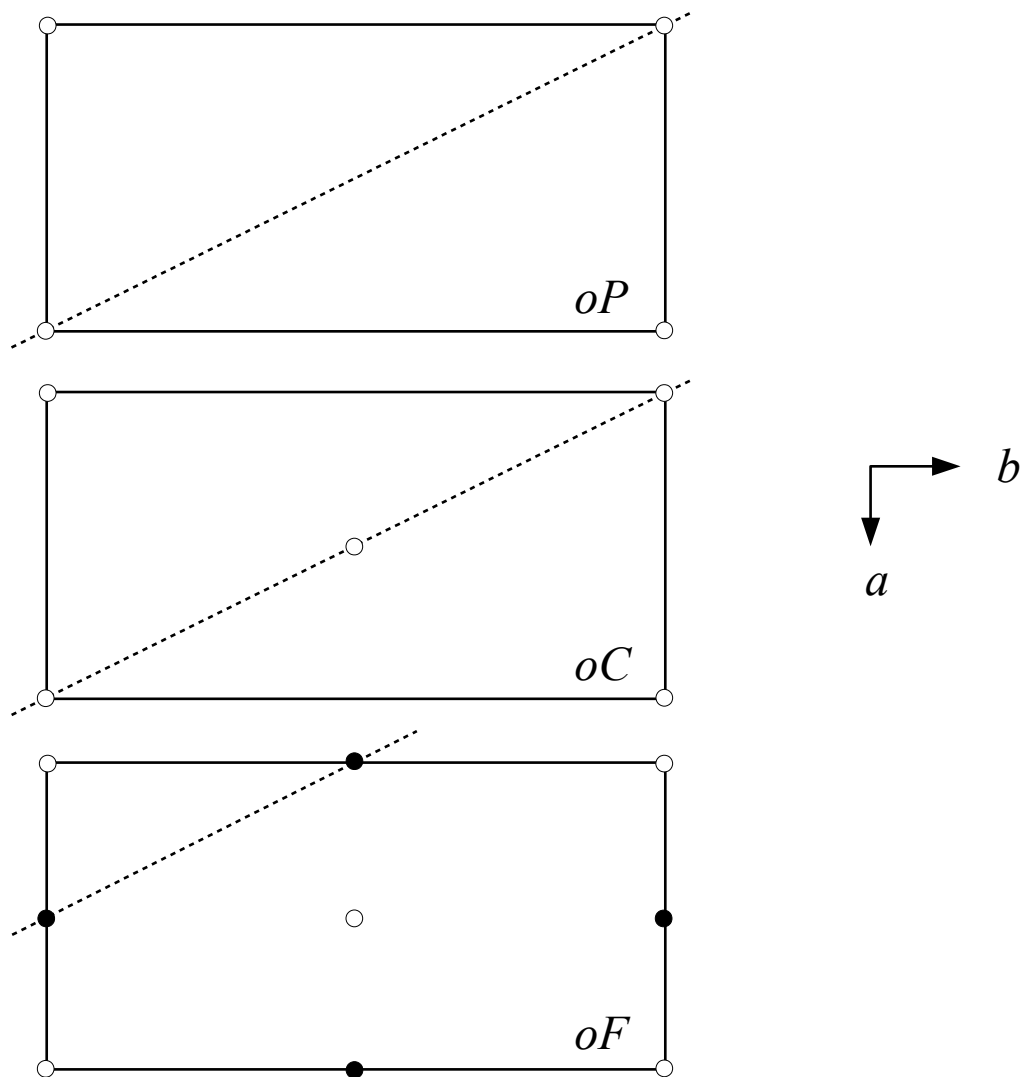


Figure 32 : le premier plan de la famille $(hh0)$ dans trois mailles orthorhombiques. Pour les mailles de type oP et oC les indices de Miller sont (110) alors que pour la maille de type oF ils sont (220) .

2.2 La projection stéréographique

La morphologie d'un cristal dépend non seulement de sa composition chimique, mais aussi des conditions de croissance. Ainsi, le même composé peut cristalliser avec des morphologies différentes et la même morphologie peut apparaître dans des cristaux de composition chimique différente. La morphologie caractéristique d'un cristal est dite **habitus**. Or, l'habitus est lui aussi influencé par les conditions de croissance. Par exemple, deux échantillons de la même substance cristalline peuvent cristalliser l'un avec habitus de cube, l'autre avec un habitus *apparemment* prismatique : il suffit que la croissance soit entravée dans certaines directions pour que le cube se déforme en prisme. Cela ne signifie absolument pas que les deux cristaux ont une symétrie différente. En effet, le développement relatif des faces, c'est-à-dire leur taille, dépend des conditions de croissance; en revanche, l'angle entre deux faces données est toujours constant pour la même substance chimique. En d'autres termes, l'angle entre deux faces $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$ d'un composé A est toujours le même dans n'importe quel cristal de A qui a développé ces deux faces, alors que leur taille peut être très variable. Cette loi

empirique est connue sous le nom de **loi de la constance de l'angle dièdre** (l'angle dièdre étant l'angle entre deux plans qui se croisent en une droite).

Afin de se débarrasser du caractère aléatoire (la taille des faces) et ne retenir que le caractère fondamental (l'angle dièdre) on dispose d'une construction géométrique très pratique : la **projection stéréographique**. La **Fig. 33** montre la première étape de sa construction, qui consiste à obtenir d'abord la **projection sphérique**.

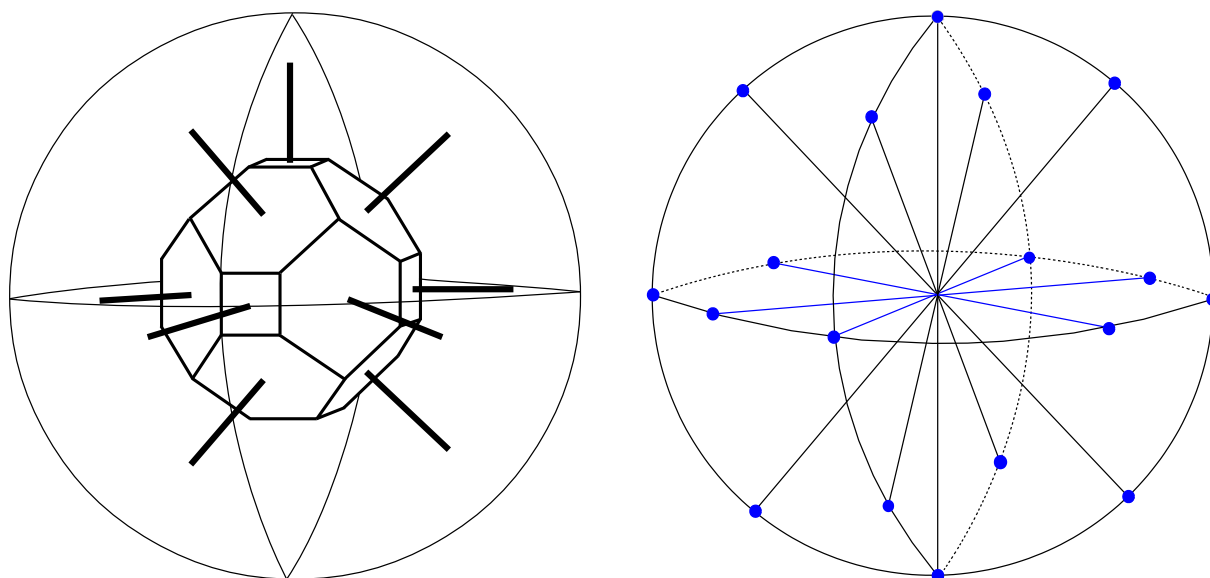


Figure 33 : (gauche) un cristal est positionné au centre d'une sphère et des normales sont tirées perpendiculaires à chaque face du cristal ; (droite) le faisceau des normales est prolongé jusqu'à toucher la sphère et le cristal au centre est supprimé. Les points où les normales aux faces percent la sphère sont les pôles sphériques des faces.

Dans la deuxième étape on trace un plan perpendiculaire à l'axe Nord-Sud et qui passe par le centre de la sphère. L'intersection est un cercle dit *cercle primitif*. On projette ensuite le pôle sphérique P sur le cercle primitif (**Fig. 34**). Pour une face orientée à Nord, la projection est obtenue à l'aide d'une droite émanant du pôle Sud : le pôle stéréographique p ainsi obtenu est représenté par un cercle noir. Le pôle sphérique d'une face verticale se trouve sur le cercle primitif et coïncide avec le pôle sphérique. Pour une face orientée à Sud, la droite émanant du pôle Sud émanerait le pôle stéréographique en dehors du cercle primitif ; la projection est alors obtenue à l'aide d'une droite émanant du pôle Nord : le pôle stéréographique ainsi obtenu est représenté par un cercle blanc plus grand que les cercles noirs correspondants aux faces orientées à Nord. La distance entre deux pôles stéréographiques est fonction de l'angle entre les normales aux faces ; ce dernier est le supplémentaire de l'angle entre les faces.

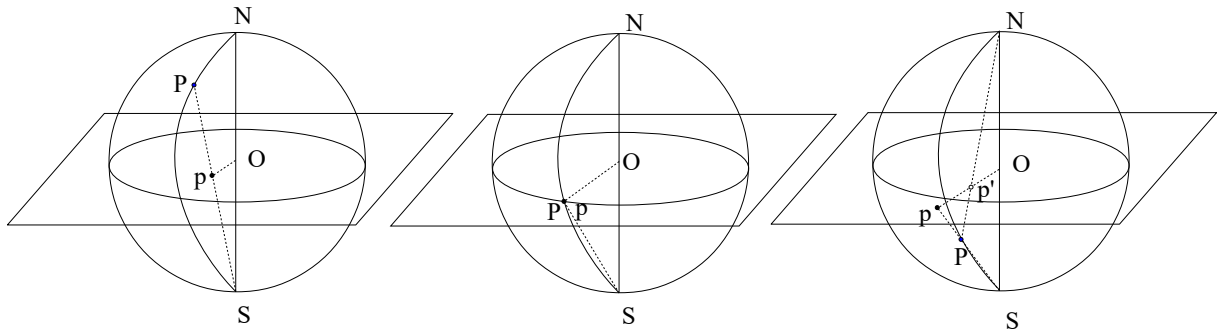


Figure 34 : le pôle sphérique P est projeté sur le cercle primitif à l'aide d'une droite tirée par le pôle Sud ou le pôle Nord selon que la face du cristal soit orientée à Nord (gauche) ou à Sud (droite) respectivement. Le résultat est le pôle stéréographique p de la face. Si la face est verticale, le pôle sphérique et le pôle stéréographique coïncident (centre).

La projection des faces d'un cristal est observée le long de l'axe N-S, sur le cercle primitif. Un cristal étant normalement composé de plusieurs formes cristallines, la projection stéréographique est l'union de projections des projections de ces formes. La symétrie de la projection globale est en revanche l'intersection de la symétrie des projections de chaque forme, qui est dite ***symétrie propre de la forme cristalline***. Les **Fig. 35** et **36** montrent deux exemples.

Les éléments de symétrie peuvent aussi être représentés dans la projection stéréographique.

La projection stéréographique est extrêmement utile dans l'étude de la symétrie morphologique des cristaux et pour obtenir par voie graphique et intuitive les différents types de groupes ponctuels.

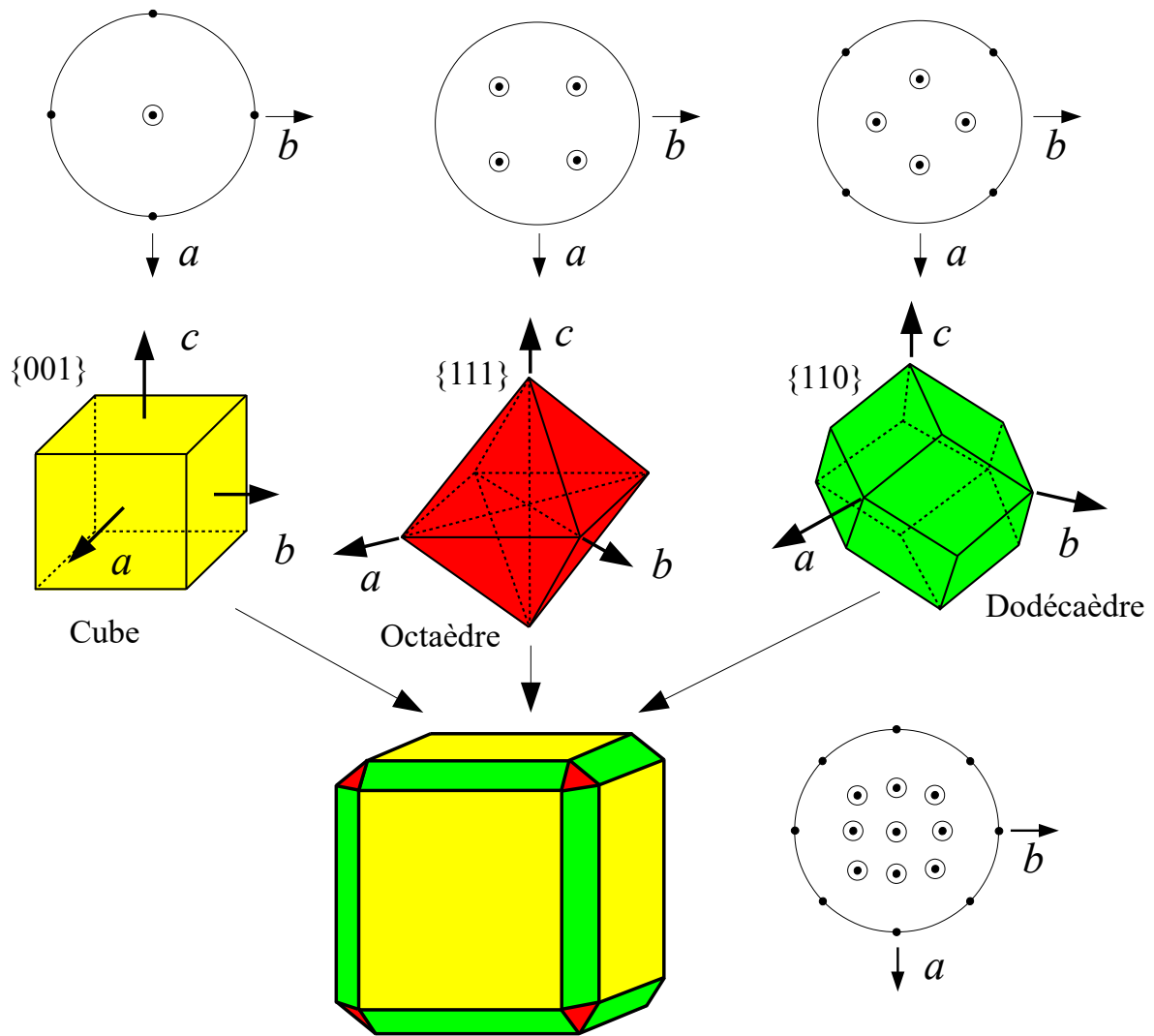
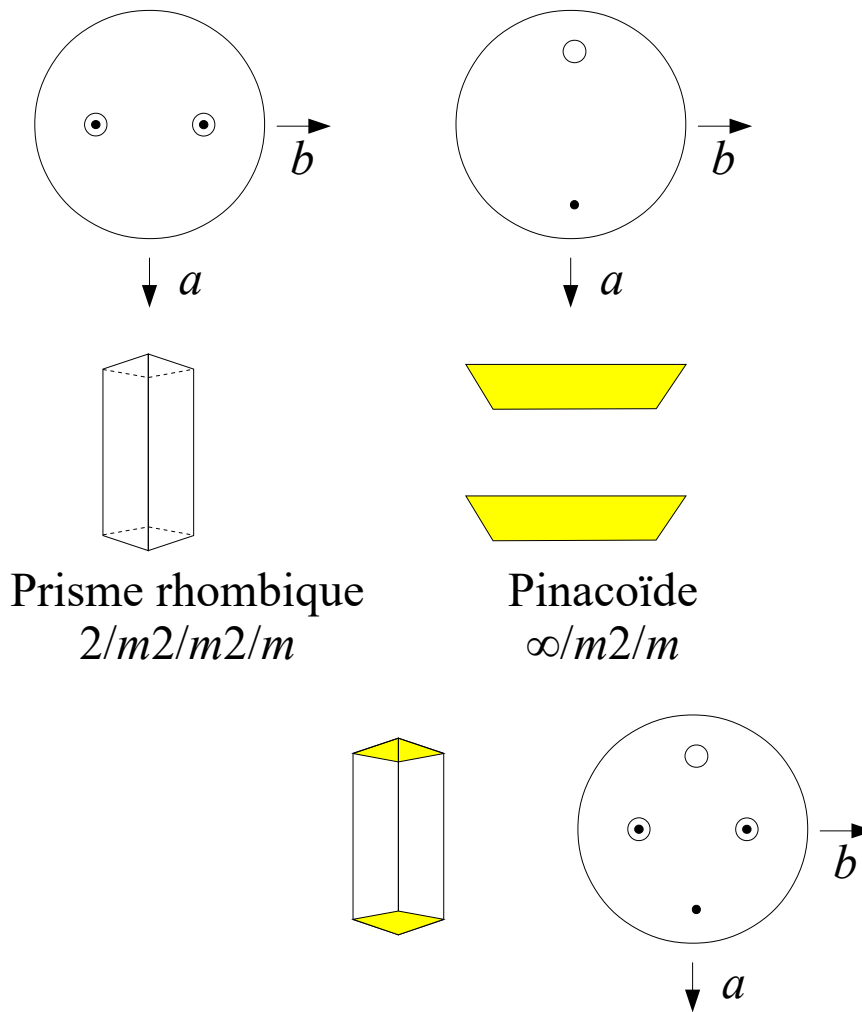


Figure 35 : projections stéréographiques d'un cube, d'un octaèdre et d'un dodécaèdre, ainsi que d'un cristal composé de ces trois formes. Les trois formes sont toutes holoèdres et par conséquent la symétrie du cristal résultant coïncide avec celle de chacune de formes : $4/m\bar{3}2/m$.



Prisme rhombique
 $2/m2/m2/m$

Pinacoïde
 $\infty/m2/m$

$$2/m2/m2/m \cap \infty/m2/m = 2/m$$

Figure 36 : projections stéréographiques d'un prisme rhombique et d'un pinacoïde, ainsi que d'un cristal composé de ces deux formes. L'inclinaison relative des ces deux formes fait que seul l'axe binaire parallèle à b , le miroir lui perpendiculaire et le centre d'inversion à leur intersection survivent lorsque les deux formes sont réunies dans le cristal de la figure en bas.