

## Chapitre 6 : Opérations de symétrie des structures cristallines

### 6.1 Introduction

Prenons par exemple, un quartz naturel qui présente souvent des faces inégalement développées Fig. 6.1. Pour étudier la symétrie de ce cristal, on considère les droites parallèles aux normales à ces faces et issues d'un point O situé à l'intérieur du cristal. On trouve qu'elles font un angle de  $60^\circ$  entre elles.

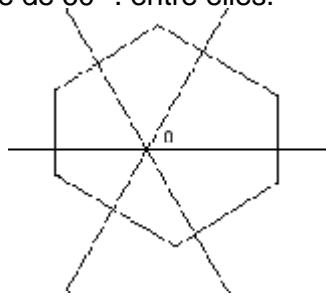


Figure 6.1 - Plan des normales concourantes en O

L'opération : "rotation de  $60^\circ$ " autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure" qui laisse le faisceau des normales invariant est une opération de symétrie du cristal : la figure formée par le faisceau des normales est superposable "avant" et "après" transformation.

Rappelons que les éléments de symétrie sont les points, droites, et plans qui restent immobiles dans les opérations de symétrie. Tous les éléments de symétrie d'une figure finie se coupent en un même point. Supposons qu'il existe deux éléments de symétrie qui ne se recoupent pas : par interaction, ils engendrent des éléments qui se multiplient à l'infini, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ que la figure est finie.

### 6.2 Symétrie des polyèdres cristallins : symétrie d'orientation

Dans un cristal, on peut définir un faisceau de demi-droites issues d'un même point, et matérialisant les directions suivant lesquelles les propriétés physiques sont identiques. La symétrie d'orientation du cristal est celle de la figure formée par ce faisceau de demi-droites équivalentes.

En étudiant les cristaux naturels, on a observé deux types d'opérations de symétrie :

- opérations de symétrie directe

Cette transformation amène une figure en coïncidence avec elle-même par une rotation d'un angle égal à  $2\pi/n$  autour d'un axe de rotation noté " $A_n$ ". On a vu, Chap 2, que les rotations d'ordre : **1 2 3 4 6** sont les seules possibles dans les cristaux.

- opérations de symétrie inverse ou roto-inversions :

Cette transformation est une rotation d'un angle égal à  $2\pi/n$  autour d'un axe suivie d'une inversion par un point de l'axe de rotation. Les roto-inversions sont notées " $\bar{A}_n$ ". Les seules possibles sont :  $\bar{1}$   $\bar{2}$   $\bar{3}$   $\bar{4}$   $\bar{6}$ . On note que la roto-inversion  $\bar{2}$  est désignée aussi par le symbole **m** pour rappeler qu'elle est un miroir

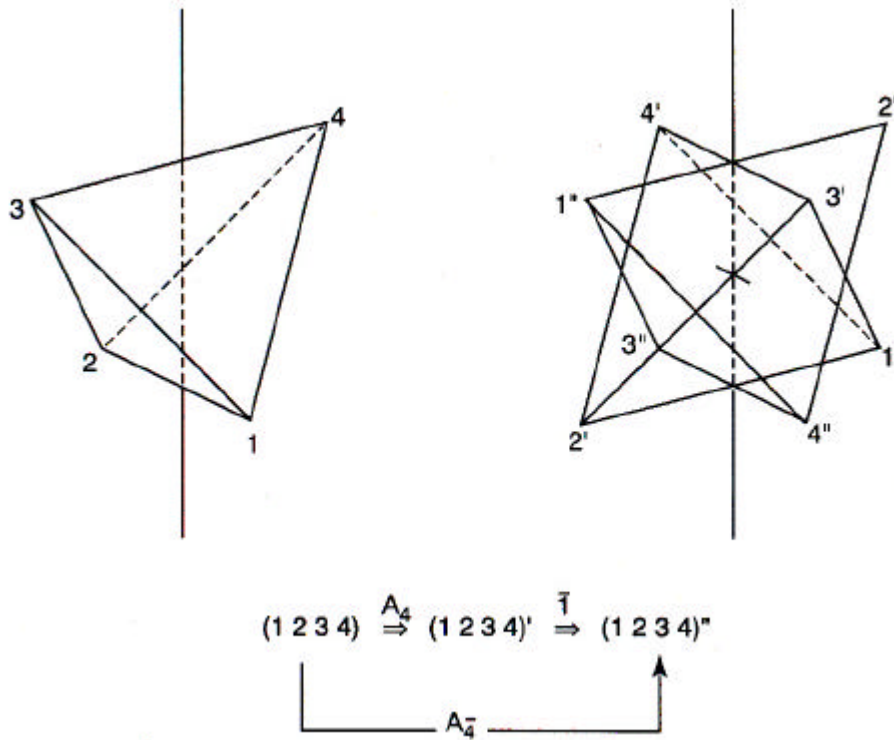


Figure 6.2 - Un tétraèdre régulier est invariant par une roto-inversion d'ordre 4.

*Remarque : une opération de symétrie inverse est une transformation réalisable mathématiquement mais non physiquement.*

### 6.3 Symétrie des structures périodiques : symétrie de position

Comme la notion d'homogénéité, la notion de symétrie observée historiquement sur les cristaux naturels, doit être transposée aux édifices atomiques périodiques.

Shoenflies - Fedorov ont énoncé le postulat suivant donnant la conception la plus générale du milieu cristallin : ( 1 )

**Etant donné un point quelconque P du milieu cristallin, il existe, dans ce milieu, une infinité discrète, illimité dans les trois dimensions de l'espace, de points autour desquels on observe le même arrangement atomique qu'autour du point P ou une image de cet arrangement.**

A tout point du milieu cristallin, ce postulat associe un ensemble de points "équivalents". Autour des points "équivalents", la configuration atomique est identique, mais avec une orientation différente, tandis qu'autour de points "analogues", la configuration et l'orientation sont strictement identiques (cf. Chap. 2).

La symétrie de position caractérise les opérations qui relient, dans l'espace, les points équivalents entre eux. L'opération de symétrie de position la plus générale comporte :

**une rotation SUIVIE d'une translation qui n'est pas nécessairement primitive**

Considérons un rotation d'angle  $\varphi$  et une translation de vecteur  $\vec{t}$ , A est la trace de l'élément de symétrie sur le plan de la figure. Décomposons  $\vec{t}$  en deux composantes  $\vec{t}_{//}$  et  $\vec{t}_{\perp}$  respectivement parallèle et perpendiculaire à l'élément de symétrie.

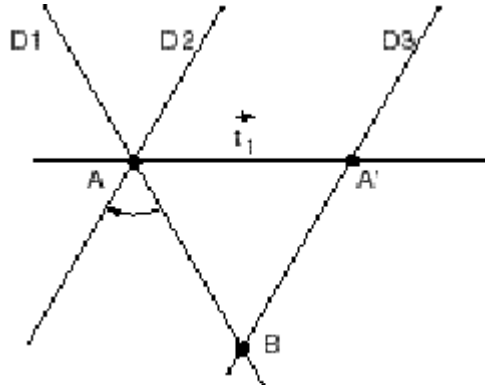


Figure 6.3 Décomposition d'une opération de symétrie

Par A passe une droite  $D_1$ , la rotation  $R$  transforme  $D_1$  en  $D_2$ . La droite  $D_3$  qui se déduit de  $D_2$  par la translation  $\vec{t}_\perp$  passe par  $A'$  tel que  $\vec{AA'} = \vec{t}_\perp$ :

$$D_3 = (\vec{t}_\perp) D_2 \quad \text{et} \quad D_2 = (R) D_1.$$

Les droites  $D_1$  et  $D_3$  se coupent en  $B$  :  $B$  appartenant à la droite d'origine et à la droite transformée est resté invariant dans cette transformation : c'est donc la trace d'un élément de symétrie. Cette opération de symétrie est équivalente à une rotation pure de même angle autour d'un axe parallèle à  $A$  et passant par  $B$ .

Finalement, une opération de symétrie quelconque est équivalente à la composition d'une rotation et d'une translation  $\vec{t}_//$  parallèle à l'axe de rotation, c'est à dire à une **rotation hélicoïdale**.

Pour une structure triplement périodique, qui est un système infini, il suffit qu'en répétant  $n$  fois une opération de symétrie d'ordre  $n$ , chaque atome vienne en coïncidence avec un atome qui lui est analogue.

## 6.4 Notation de Seitz-Bauer

La transformation "rotation suivie d'une translation" sera notée :  $\{\vec{t} | A\}$

$\vec{t}$  représente le vecteur de translation et  $A$  l'opérateur de rotation, agissant autour de l'origine. Un tel opérateur agissant sur un point repéré par le vecteur - position  $\vec{r}$  donne un point transformé repéré par le vecteur-position  $\vec{r}'$  :

$$\vec{r}' = \{\vec{t} | A\} \vec{r} = A \vec{r} + \vec{t}$$

On note à **droite** l'opération à effectuer en premier lieu, c'est-à-dire la rotation. La translation, qui est l'opération effectuée après la rotation, est écrite à **gauche**.

Cette notation permet d'écrire :

- o une rotation pure :  $\{0 | A\}$
- o une translation pure :  $\{t | E\}$
- o l'opération "identité" :  $\{0 | E\}$

Etant donné les opérateurs  $\{\vec{t} | A\}$  et  $\{\vec{t}' | B\}$ , le produit de  $\{\vec{t}' | B\}$  par  $\{\vec{t} | A\}$  à droite (ou de  $\{\vec{t} | A\}$  par  $\{\vec{t}' | B\}$  à gauche) représente l'application successive des opérations :  $\{\vec{t} | A\} \vec{r} = A \vec{r} + \vec{t}$  puis  $\{\vec{t}' | B\} (A \vec{r} + \vec{t}) = B (A \vec{r} + \vec{t}) + \vec{t}' = BA \vec{r} + B \vec{t} + \vec{t}'$

d'où la loi de composition (1) :

$$\{\vec{t}' | B\} \{\vec{t} | A\} = \{\vec{t}' + B \vec{t} | BA\}$$

L'opérateur produit s'écrit en écrivant de la gauche vers la droite les translations puis les rotations. La rotation BA est écrite à droite : on retrouve l'ordre de la notation initiale. On vérifiera que le produit est associatif.

*Remarque : dans certains ouvrages, la transformation "rotation suivie d'une translation" sera notée :  $\{A | \vec{t}\}$*

Le produit de deux opérateurs  $\{B | \vec{t}'\} \{A | \vec{t}\} = \{BA | \vec{t}' + B \vec{t}\}$  n'a pas l'écriture naturelle de la notation précédente.

Le produit n'est pas commutatif. Par exemple Fig. 6.4  $\{\vec{t} | E\} \{0 | A\} = \{\vec{t} | A\}$  qui fait correspondre P à P' est différent de  $\{0 | A\} \{\vec{t} | E\} = \{A \vec{t} | A\}$  qui fait correspondre P à P''.

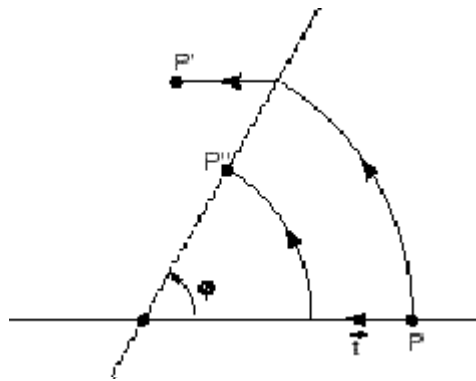


Figure 6.4 Non-commutativité des opérations de symétrie

L'élément inverse de  $\{\vec{t} | A\}$  est tel que :  $\{\vec{t}' | B\} \{\vec{t} | A\} = \{\vec{t}' + B \vec{t} | BA\} = \{0 | E\}$

Par identification on trouve que:  $BA = E$  soit  $B^{-1} = A$   $\vec{t}' + B \vec{t} = 0$  soit  $\vec{t}' = -B \vec{t}$

d'où :  $\{\vec{t} | A\}^{-1} = \{-A^{-1} \vec{t} | A^{-1}\}$

Les opérations de symétrie représentées par ces opérateurs constituent un groupe non abélien.

On appelle groupe de Schoenflies - Fedorov , ou groupe d'espace, ou groupe de symétrie de position, un groupe dont les éléments sont des opérations de la forme  $\{\vec{t} | A\}$  muni de la loi de composition (1).

Le groupe ponctuel est obtenu en posant les translations du groupe d'espace égales à 0 a priori :  $\{0 | A\}^n = \{0 | E\}$

Les groupes ponctuels cycliques sont formés de toutes les rotations (directes et inverses) d'angle  $\phi=2\pi/n$  autour d'un axe donné.

#### 6.4.1 Eléments de symétrie ne passant pas par l'origine

Les translations de réseau sont des opérations de symétrie de position, elles répètent à l'infini tout opérateur de rotation. Les éléments de symétrie ne passent donc pas nécessairement par l'origine. La notation de Seitz - Bauer permet aussi de représenter une opération de symétrie ayant un élément de symétrie décalé par rapport à l'origine.

On considère le plan passant par l'origine O et perpendiculaire à l'élément de symétrie dont A est la trace .

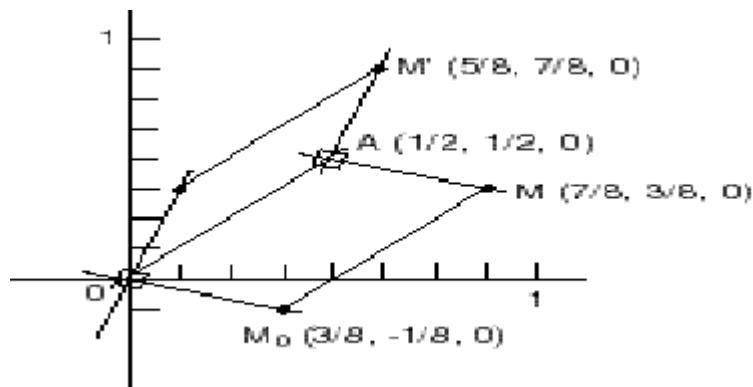


Figure 6.5 - Elément de symétrie ne passant pas par l'origine

Le point M', transformé de M, peut être obtenu en faisant agir un opérateur  $A_0$  de même nature que A mais **passant par l'origine** sur un point  $M_0$  tel que:

$$\vec{OM}_0 = \vec{AM} = \vec{OM} - \vec{OA}$$

puis en appliquant la translation de vecteur  $\vec{OA}$ .

$$\vec{OM}' = A_0 \vec{OM}_0 + \vec{OA} = A_0 (\vec{OM} - \vec{OA}) + \vec{OA}$$

$$\vec{OM}' = A_0 \vec{OM} + [E - A_0] \vec{OA}$$

C'est une relation de la forme  $\vec{r}' = A \vec{r} + \vec{t}$  où le vecteur  $\vec{t} = [E - A_0] \vec{u}$  est indépendant de  $\vec{OM}$

L'opérateur A ne passant pas par l'origine pourra donc se noter :

$$A = \{ [E - A_0] \vec{u} | A_0 \}$$

où  $\vec{u}$  est le vecteur - position de l'élément de symétrie, et  $A_0$  l'opérateur de rotation agissant autour de l'origine.

### 6.4.2 Réduction des opérateurs de symétrie de position

Dans la notation  $\{\vec{t} | A\}$

- o  $A$  représente toujours un opérateur de rotation pure ayant son axe passant par l'origine,
- o  $\vec{t}$  se décompose en  $\vec{t} = \vec{t}_{//} + \vec{t}_{\perp}$  où  $\vec{t}_{//}$  et  $\vec{t}_{\perp}$  sont respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire de  $\vec{t}$  suivant l'élément de symétrie.

On peut toujours trouver une origine décalée de  $\vec{u}$  telle que  $[E - A_0]\vec{u} = -\vec{t}_{\perp}$  et effectuer un changement d'origine, les composantes de  $\vec{u}$  sont obtenues par identification. Dans le nouveau système d'axes, l'opérateur  $\{\vec{t} | A\}$  se réduit à  $\{\vec{t}_{//} | A\}$

Si  $\{\vec{t} | A\}$  ne contient pas de composantes  $\vec{t}_{//}$ , l'opérateur est réductible à une simple rotation représentée par :  $\{0 | A\}$

Exemples :

$\left\{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} | A_x \right\}$  :  $\vec{t}_{\perp} = 1/2(\vec{b} + \vec{c})$ , rotation pure décalée, autour d'un axe parallèle à x .

$\left\{\frac{1}{2} 0 0 | A_x \right\}$  :  $\vec{t}_{//} = 1/2 \vec{a}$ , rotation non décalée, avec glissement  $1/2 \vec{a}$  autour de l'axe x

$\left\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | A_x \right\}$  :  $\vec{t}_{//} = 1/2 \vec{a}$   $\vec{t}_{\perp} = 1/2(\vec{b} + \vec{c})$  rotation décalée autour d'un axe parallèle à x , avec glissement  $1/2 \vec{a}$ .

## 6.5 Opérations de symétrie avec glissement

On considère une opération de symétrie  $\{\vec{t}_{//} | A\}$  où  $\vec{t}_{//}$  est un vecteur de translation parallèle à l'élément de symétrie (élément de symétrie passant par l'origine après changement d'origine si nécessaire ), et  $A$  est un opérateur d'ordre n (propre ou impropre) :  $A^n = E$ .

L'application de n opérations successives  $\{\vec{t} | A\}$  est une translation de vecteur  $\vec{T}$  pure, l'espace ayant retrouvé la même orientation qu'au départ.

Les symétries possibles du milieu cristallin doivent donc satisfaire à l'équation :

$$\{\vec{t} | A\}^n = \{\vec{T} | E\} \text{ avec } n=1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 6 \text{ et } \vec{T} \neq 0$$

En appliquant la règle de multiplication, on trouve :

$$\{\vec{t} | A\}^2 = \{\vec{t} + A\vec{t} | A^2\}$$

$$\{\vec{t} | A\}^3 = \{\vec{t} + A\vec{t} + A^2\vec{t} | A^3\}$$

$$\{\vec{t} | A\}^4 = \{\vec{t} + A\vec{t} + A^2\vec{t} + A^3\vec{t} | A^4\}$$

.....

$$\{\vec{t} | A\}^n = \{\vec{t} + A\vec{t} + A^2\vec{t} + A^3\vec{t} + \dots + A^{n-1}\vec{t} | A^n\}$$

mais  $A^n = E$

En posant :  $[A] = A + A^2 + A^3 + \dots + A^{n-1} + A^n$  Il vient  $\{\vec{t} | A\}^n = \{[A]\vec{t} | E\}$

Après ces n opérations le point transformé est **analogue** au point origine, alors que l'application de p < n opérations conduit à un point **équivalent**.

On va envisager les différents cas possibles compte-tenu que les opérations compatibles avec la triple périodicité sont d'ordre :

$$1\ 2\ 3\ 4\ 6\ \text{et}\ \bar{1}\ \bar{2}\ \bar{3}\ \bar{4}\ \bar{6}$$

**6.5.1 Opérations directes : Tableau 6.1**

Chaque opération composant de  $[A]$  laisse  $\vec{t}_{//}$  invariant puisque  $\vec{t}_{//}$  est parallèle à la direction propre :  $A\vec{t}_{//} = \vec{t}_{//}$  ;  $A^2\vec{t}_{//} = \vec{t}_{//}$  ; .....  $A^n\vec{t}_{//} = \vec{t}_{//}$

La transformation  $\{[A_z]\vec{t} | E\} = m\vec{c}$  s'écrit simplement :  $n\vec{t}_z = m\vec{c}$   $m \in \mathbb{Z}$  lorsque  $\vec{t}_{//}$  est parallèle à l'axe z ,  $\vec{c}$  est la translation élémentaire (période) suivant cet axe : les **n rotations** hélicoïdales ramènent la position initiale sur une position **analogue** de l'axe z

Cherchons maintenant les translations  $\vec{t}_z$  qui ramènent la position initiale sur une position **équivalente** à l'intérieur de la maille :

$\vec{t}_z = (m/n)\vec{c} < \vec{c}$   $m$  doit prendre les valeurs 1 2 3 ... n-1, le cas  $\vec{t} = 0$  correspond aux rotations sans translation :

On obtient ainsi les axes hélicoïdaux suivants , passant par l'origine de la maille.

$$\begin{aligned} & 2_{1x} : \{1/2\ 0\ 0 | 2_x\} \\ \text{Axes binaires : } & 2_{1y} : \{0\ 1/2\ 0 | 2_y\} \\ & 2_{1z} : \{0\ 0\ 1/2 | 2_z\} \end{aligned}$$

Axes **ternaires** parallèles à l'axe z :

$$3_{1z} : \{001/3|3_z\}$$

$$3_{2z} : \{002/3|3_z\}$$
  

Axes **quaternaires** parallèles à l'axe z :

$$4_{1z} : \{001/4|4_z\}$$

$$4_{2z} : \{002/4|4_z\}$$

$$4_{3z} : \{003/4|4_z\}$$
  

Axes **sénaires** parallèles à l'axe z :

$$6_{1z} : \{001/6|6_z\}$$

$$6_{2z} : \{002/6|6_z\}$$

$$6_{3z} : \{003/6|6_z\}$$

$$6_{4z} : \{004/6|6_z\}$$

$$6_{5z} : \{005/6|6_z\}$$

### 6.5.2. Opérations inverses : Tableaux 6.2 et 6.2 bis

Si A est une roto-inversion, chaque opération composant [A] laisse le support de  $\vec{t}_{//}$  invariant mais pas son sens :

$$A\vec{t}_{//} = -\vec{t}_{//} ; A^2\vec{t}_{//} = \vec{t}_{//} ; A^3\vec{t}_{//} = -\vec{t}_{//} ; \dots A^n\vec{t}_{//} = (-1)^n \vec{t}_{//}$$

On traite à part le cas des miroirs :

- Inversion :  $\bar{1}$   $(-\vec{t}_{//}) + (\vec{t}_{//}) = 0$
- Ternaire inverse :  $\bar{3} = 3\bar{1}$  (Cf. Chap 7)  $(3\vec{t}_{//}) + (-3\vec{t}_{//}) = 0$
- Quaternaire inverse :  $\bar{4}$   $(-\vec{t}_{//}) + (\vec{t}_{//}) + (-\vec{t}_{//}) + (\vec{t}_{//}) = 0$
- Senaire inverse :  $\bar{6}$   $(-\vec{t}_{//}) + (\vec{t}_{//}) + (-\vec{t}_{//}) + (\vec{t}_{//}) + (-\vec{t}_{//}) + (\vec{t}_{//}) = 0$

Ces roto-inversions, se traduisant par un déplacement nul, ne font pas apparaître de nouvelles opérations de symétrie avec glissement.

En ce qui concerne les miroirs, les directions propres correspondant à la valeur propre +1 sont dégénérées et se trouvent dans le plan du miroir. (cf. Chap. 7.5) : la réflexion laisse les glissements dans le plan du miroir invariants. Faisons subir à une position du cristal deux réflexions successives avec glissements  $\vec{t}$  dans le plan du miroir : pour que cette opération soit possible, il faut que la position finale soit **analogue** à la position initiale. Si  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont les deux translations élémentaires parallèles au plan du miroir :

$$2\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} \quad u, v \in \mathbb{Z}$$

Comme on s'intéresse à la recherche des points **équivalents**, les seules valeurs possibles de u et v sont 0 et 1.



Les possibilités pour le vecteur  $\vec{t}$  sont donc :

- $\vec{t} = 0$  miroir sans glissement
- $\vec{t} = 1/2 \vec{a}$  par exemple miroir "a" de normale z à glissement  $1/2 \vec{a}$  noté  $\{1/2 0 0 \mid m_z\}$
- $\vec{t} = 1/2 \vec{b}$  par exemple miroir "b" de normale z à glissement  $1/2 \vec{b}$  noté  $\{0 1/2 0 \mid m_z\}$
- $\vec{t} = 1/2(\vec{a} + \vec{b})$  par exemple miroir "n" de normale z à glissement diagonal  $1/2(\vec{a} + \vec{b})$  noté  $\{1/2 1/2 0 \mid m_z\}$

Si le cristal possède un réseau **"faces centrées"**, il apparaît pour  $2\vec{t}$  les translations  $1/2(\vec{a} + \vec{b})$  ;  $1/2(\vec{a} + \vec{c})$  ;  $1/2(\vec{b} + \vec{c})$ , soit par exemple :

- $\vec{t} = 1/4(\vec{a} + \vec{b})$ . Les miroirs de ce type sont à glissement "d" comme par exemple  $\{1/4 1/4 0 \mid m_z\}$

Si le cristal possède un réseau **"corps centré"**, il apparaît pour  $2\vec{t}$  la translation supplémentaire  $1/2(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$  soit

- $\vec{t} = 1/4(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ . Les miroirs de ce type sont à glissement "d", comme  $\{1/4 1/4 1/4 \mid m_{x-y}\}$

### 6.5.3 Représentation symbolique des opérations de symétrie

Les symboles utilisés pour représenter les éléments de symétrie d'orientation et avec glissement sont normalisés ; ils sont donnés dans les Tableaux 6.1 et 6.2. On trouvera des renseignements détaillés dans les Tables Internationales de Cristallographie.

Rappelons que les miroirs sont toujours désignés par leur normale, par exemple, un miroir  $m_x$  :

- est un miroir de normale "a" ;
- le plan de réflexion est parallèle à (b, c) ,
- les glissements se font dans le plan de réflexion : soit  $\vec{b}$  soit  $\vec{a}$

La direction de glissement apparaît dans les symboles normalisés

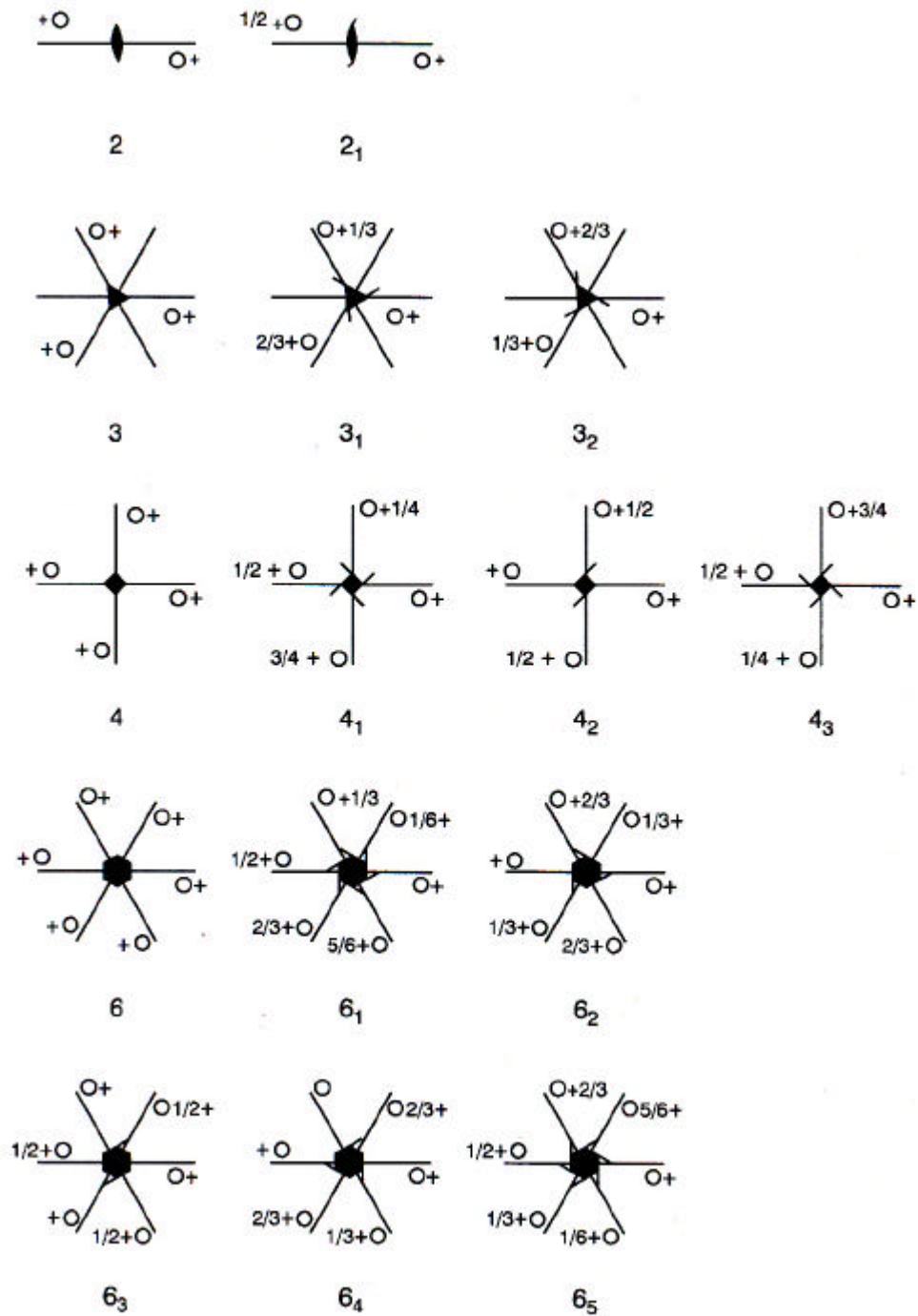


Tableau 6.1 : Symboles normalisés des opérations de symétrie

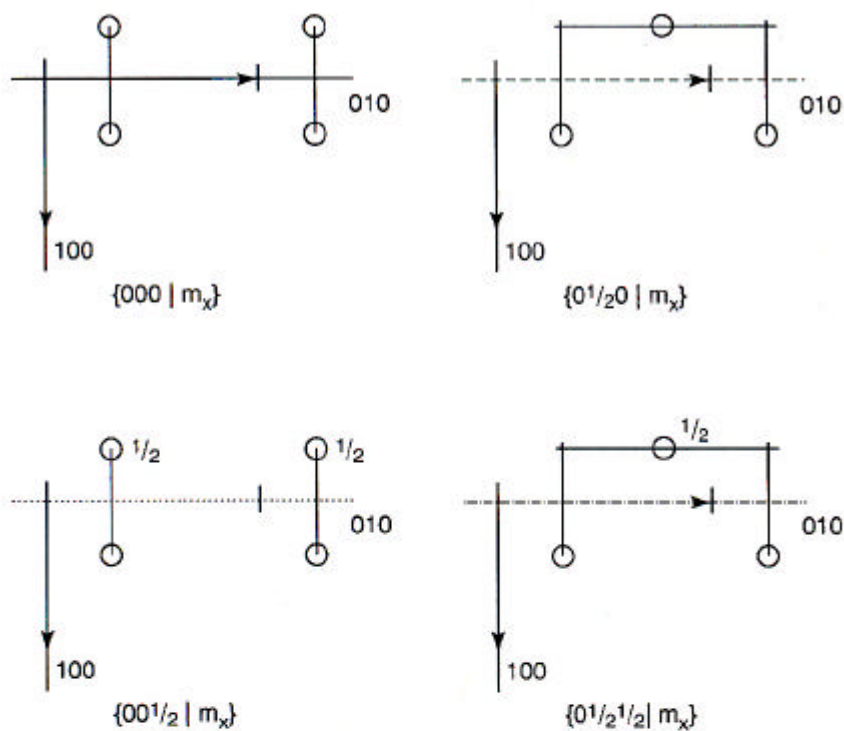
Symbole	Normal au plan de projection	Parallèle	Glissement
m			
a, b			a/2 suivant [100] b/2 suivant [010]
c			c/2 suivant [001]
n			$(\vec{a} + \vec{b})/2 ; (\vec{b} + \vec{c})/2$ $(\vec{c} + \vec{a})/2$ $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ (cubique quadratique)
d			$(\vec{a} \pm \vec{b})/4 ; (\vec{b} \pm \vec{c})/4$ $(\vec{c} \pm \vec{a})/4$ (F) $(\vec{a} \pm \vec{b} \pm \vec{c})/4$ (I)

n : miroir diagonal

d : miroir diamant

Tableau 6.2 - Symboles des miroirs à glissement.

Miroirs de normale (100) :  $\bar{2}_x = m_x$



Miroirs de normale (001) :  $\bar{2}_z = m_z$

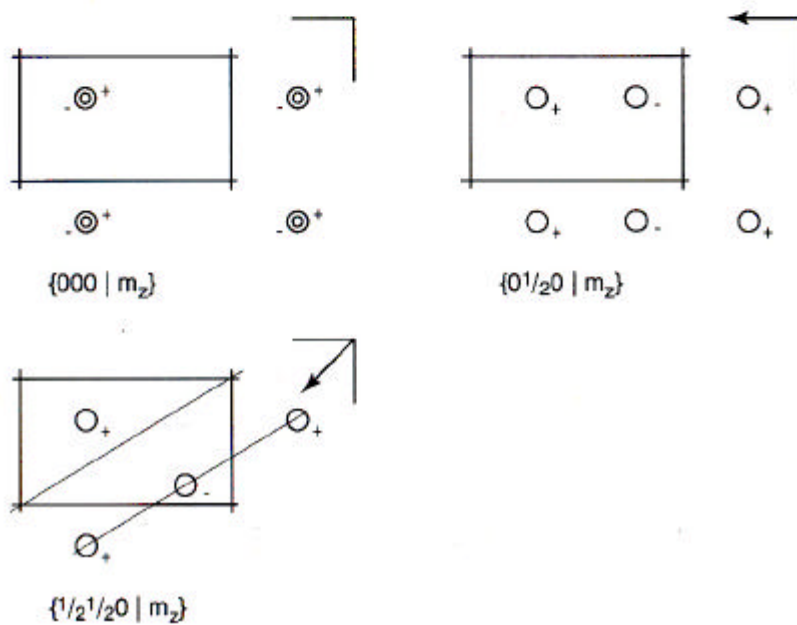


Tableau 6.2 bis - Représentation de miroirs passant par l'origine.