

4P066 : Symétries en Physique

Jean-Bernard Zuber

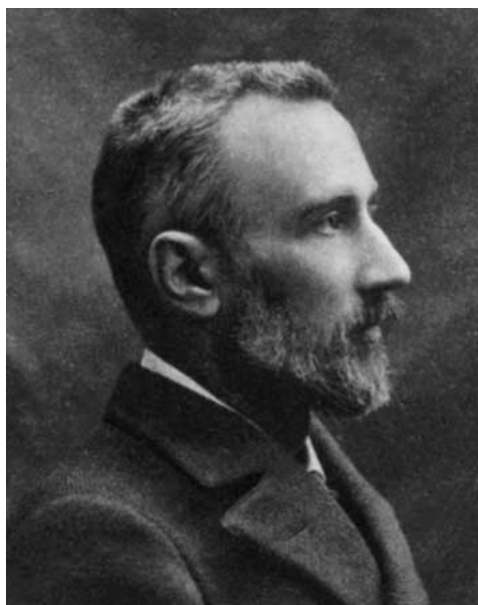


FIGURE 1 –

Pierre Curie (1859-1906) qui donne à notre Université (la moitié de) son nom, est un grand physicien. Il est en particulier à l'origine de nombreuses idées sur le rôle des symétries en Physique, comme on verra dans ces pages ...

Table des matières

1	Symétries géométriques. Des molécules aux cristaux	1
1.1	Généralités sur les symétries	1
1.1.1	Transformations de l'espace et symétries	1
1.1.2	Un petit album d'images...	2
1.1.3	Isométries et déplacements	7
1.2	Réflexion-miroir et inversion/parité	8
1.2.1	Isométries impropres	8
1.2.2	Réflexion-miroir	9
1.3	Rotations et réflexions de $\mathbb{R}^2$ et de $\mathbb{R}^3$	10
1.3.1	Groupes $O(d)$ et $SO(d)$	10
1.3.2	Sous-groupes finis des groupes de rotation à $d = 2$ et $d = 3$	11
1.3.3	Groupes d'invariance des polygones et des polyèdres	11
1.3.4	Groupes ponctuels	13
1.4	Symétries des molécules	14
1.5	Symétries d'un cristal	15
1.5.1	Réseaux de Bravais	16
1.5.2	Cristallographie à deux dimensions	18
1.5.3	Cristallographie à trois dimensions	22
1.5.4	Autres ordres translationnels ou orientationnels	29
1.6	Exercices	30
2	Transformations des grandeurs physiques	33
2.1	Rotations	34
2.1.1	Vecteurs et scalaires	34
2.1.2	Tenseurs. Exemples physiques	36
2.2	Réflexions et Inversion/Parité	38
2.2.1	Scalars et pseudoscalaires, vecteurs et pseudovecteurs	38
2.2.2	Covariance des grandeurs et invariance des lois de la physique	40
2.3	Principe de Curie	41
2.3.1	Applications physiques d'arguments de symétrie	41
2.3.2	Principe de Curie	43
2.3.3	Autres illustrations du principe de Curie	43
2.4	Translations	44

2.4.1	Diffraction cristalline, loi de von Laue	44
2.4.2	Zones de Brillouin	46
2.5	Modes propres de vibration d'une molécule	47
2.6	Exercice	48
3	Brisure spontanée de symétrie	49
3.1	Brisure spontanée de symétrie discrète	49
3.1.1	Un modèle mécanique	49
3.1.2	Ferromagnétisme	50
3.1.3	Modèle d'Ising	51
3.1.4	Un paradoxe ?	54
3.2	Brisure spontanée de symétrie continue	54
3.3	Autres exemples de symétries brisées spontanément	55
3.4	Exercice : Champ moyen	57
4	Groupes continus. Générateurs infinitésimaux. Lois de conservation	61
4.1	Transformations continues, générateurs infinitésimaux	61
4.1.1	Groupes des translations $\mathbb{R}$, $\mathbb{R}^d$	61
4.1.2	Groupe des phases $U(1)$	62
4.1.3	Groupe de rotation à deux dimensions $SO(2)$	63
4.1.4	Groupe de rotation à trois dimensions $SO(3)$	64
4.1.5	Groupe de Lie, algèbre de Lie, et leur dimension	65
4.2	Symétries continues et lois de conservation	68
4.2.1	Formalisme lagrangien et formalisme hamiltonien	68
4.2.2	Invariances et lois de conservation	70
4.3	Invariance de jauge de l'électrodynamique	73
4.4	Exercices en théorie classique des champs	74
5	Représentations des groupes	77
5.1	Définition et propriétés générales des représentations	77
5.1.1	Définitions de base	77
5.1.2	Représentations équivalentes. Caractères	78
5.1.3	Représentations réductibles et irréductibles	80
5.1.4	Représentations unitaires	82
5.1.5	Lemme de Schur	83
5.2	Représentations des groupes finis	84
5.2.1	Orthogonalité et complétude des représentations	85
5.2.2	Conséquences	87
5.2.3	Un groupe continu : $U(1)$	89
5.3	Produits directs de groupes ou de représentations; décomposition de Clebsch-Gordan	90
5.3.1	Produits directs de groupes et leurs représentations	90
5.3.2	Produit tensoriel de représentations	91

5.4	Décomposition des représentations d'un groupe sur celles d'un sous-groupe . . .	93
5.5	Applications physiques	93
5.5.1	Modes de vibration des molécules	93
5.5.2	Vibration des cristaux	95
5.6	Exercices	95
6	Symétries en Mécanique Quantique	99
6.1	Théorème de Wigner	99
6.1.1	Théorème de Wigner.	99
6.1.2	Invariance d'un système quantique	100
6.2	Symétries discrètes en physique quantique : parité, renversement du temps, . . .	103
6.2.1	Transformation d'un état quantique sous l'effet de la parité	103
6.2.2	Brisure de la symétrie de parité en physique des particules	106
6.2.3	Renversement du temps	106
6.2.4	Brisure de la symétrie de renversement du temps en physique des particules	107
6.3	Symétries de translation, théorème de Bloch	108
6.4	Application à la physique moléculaire	109
6.5	Symétries de la physique des particules	111
7	Rotations à trois dimensions. Le groupe $SO(3)$	113
7.1	Rotations de $\mathbb{R}^3$, le groupe $SO(3)$, ses générateurs infinitésimaux	113
7.1.1	Le groupe $SO(3)$, groupe à trois paramètres	113
7.1.2	Générateurs infinitésimaux de $SO(3)$	115
7.1.3	Algèbre de Lie $so(3)$	117
7.2	Représentations de $so(3)$ et de $SO(3)$	117
7.2.1	Représentations de l'algèbre $so(3)$	118
7.2.2	Représentation de spin j du groupe $SO(3)$	120
7.3	Coordonnées sphériques. Harmoniques sphériques.	123
7.4	Produit tensoriel de représentations	126
7.4.1	Produit direct de représentations et l'“addition de moments angulaires” .	126
7.4.2	Coefficients de Clebsch-Gordan, symboles $3-j$	128
7.4.3	Théorème de Wigner-Eckart	130
7.5	Quelques applications physiques	132
7.5.1	Moments multipolaires	132
7.5.2	Etats propres de moment angulaire en Mécanique Quantique	133
7.5.3	L'isospin	133
7.6	2 Problèmes	135
7.6.1	Molécule de fullerène	135
7.6.2	Champ cristallin	138
8	Invariance relativiste. Les groupes de la Relativité	141
8.1	Principes de la Relativité restreinte. Conséquences physiques	141
8.1.1	Référentiels, synchronisation des horloges et simultanéité.	141

8.1.2	Postulats de la Relativité	142
8.1.3	Transformations de Lorentz.	142
8.1.4	Conséquences des transformations de Lorentz. Cinématique relativiste . .	145
8.2	Espace de Minkowski. Groupe de Lorentz $O(3,1)$	148
8.2.1	Métrie de l'espace de Minkowski. Groupes de Lorentz et de Poincaré .	148
8.2.2	Vecteurs et tenseurs contravariants et covariants.	149
8.2.3	Géométrie de l'espace de Minkowski, temps propre, lignes d'univers. . . .	150
8.3	Formalisme lagrangien et relativité. Cinématique relativiste	152
8.3.1	Particule libre relativiste	152
8.3.2	Cinématique relativiste : collisions et désintégration de particules	154

Bibliographie

- [1] C. Aslangul, Cours de magistère ENS-P6, *Physique de la Matière Condensée*
- [2] C. Aslangul, *Mécanique Quantique*, tome 2, de Broeck, 2009
- [3] J.-P. Blaizot et J.-C. Tolédano, *Symétries et physique microscopique*, Ellipses
- [4] É. Brézin, R. Mosseri et J.-C. Tolédano, *Symétries, symétries brisées*, Cours à l'École Polytechnique
- [5] J. Hladik, *La théorie des groupes en physique et chimie quantiques*, Masson 1995.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons (7th edition 1995)
- [7] L. Landau et E. Lifshitz, *Théorie de l'élasticité*, éditions Mir.
- [8] L. Landau et E. Lifshitz, *Électrodynamique des milieux continus*, éditions Mir.
- [9] L. Landau et E. Lifshitz, *Mécanique quantique*, éditions Mir.
- [10] L. Landau et E. Lifshitz, *Mécanique statistique*, éditions Mir.
- [11] W. Ludwig and C. Falter, *Symmetries in Physics*, Springer.
- [12] A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod.
- [13] S. Sternberg, *Group theory and physics*, Cambridge University Press.
- [14] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill
- [15] L. Valentin, *Physique subatomique : noyaux et particules*, Hermann
- [16] S. Weinberg, *The Quantum Theory of Fields*, Cambridge Univ. Press

Parmi ces ouvrages, certains sont écrits dans un esprit assez proche de celui du présent cours, en particulier, [3, 4, 5]. On trouvera beaucoup de détails supplémentaires dans [9, 10, 14, 15] et de nombreux exemples et applications dans les autres.

Chapitre 1

Symétries géométriques. Des molécules aux cristaux

1.1 Généralités sur les symétries

1.1.1 Transformations de l'espace et symétries

Tout au long de ce cours on va s'intéresser à des *transformations* de l'espace.

Par “espace”, on entend l'espace physique, espace euclidien à d dimensions, avec $d = 3$ dans la situation la plus courante, mais $d = 1$ et $d = 2$ pouvant aussi jouer un rôle (chaînes polymériques unidimensionnelles, substrats et autres composés bidimensionnels, etc). Par la suite, ce contexte sera élargi à d'autres situations, telle $d = 4$ avec l'espace-temps de Minkovski (qui n'est plus euclidien), ou à des espaces plus abstraits, espaces de symétrie interne d'isospin ou de jauge, etc.

Par “transformation”, on entend une transformation ponctuelle inversible, qui associe à chaque point de l'espace considéré un point et un seul du même espace, et telle qu'à partir de tout point image, on puisse revenir de façon unique au point d'origine par une autre transformation du même type : cette condition d'inversibilité exclut par exemple des transformations comme la projection sur un sous-espace.

D'un point de vue mathématique, ces transformations forment un *groupe*. On peut en effet les composer : selon la convention usuelle, la composition des transformations t_1 puis t_2 effectuées dans cet ordre est notée $t_2 \circ t_1$, ou $t_2.t_1$ ou simplement t_2t_1 . Elle associe à tout point x de l'espace le point transformé $x \mapsto x' = t_2.t_1(x) = t_2(t_1(x))$. Cette opération de composition est bien associative (c'est-à-dire $t_3.(t_2.t_1) = (t_3.t_2).t_1$, pourquoi?), elle a un élément neutre (l'opération triviale $x \mapsto x$) et toute transformation admet un inverse (notre hypothèse d'inversibilité).

Par ailleurs, nous allons nous intéresser à des *symétries*, c'est-à-dire des transformations agissant sur un objet géométrique ou un système physique et en préservant des propriétés géométriques (par exemple les dimensions, ou les angles, ou le volume...), ou des propriétés physiques, structure interne, dynamique, etc. On distinguera donc le concept de symétrie de celui de transformation. Une transformation agit sur un système physique, ses coordonnées et ses autres degrés de liberté, mais n'est pas nécessairement une symétrie telle qu'on vient de la

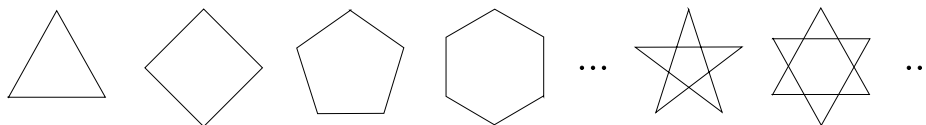


FIGURE 1.1 – Les premiers polygones réguliers convexes ou non-convexes.

définir. Pour nous toute symétrie est donc liée à une certaine *invariance* de l'objet considéré.

Tout comme les transformations, les symétries d'un objet géométrique ou d'un système physique forment un groupe : la composition de deux symétries est encore une symétrie etc. On parle donc du groupe de symétrie (ou d'invariance) de l'objet considéré.

1.1.2 Un petit album d'images...

L'observation de symétries est commune dans la vie courante comme dans le monde mathématique ou physique.

Elles se manifestent en géométrie, bien sûr ; en physique, depuis la mécanique (lois de Kepler, toupie, ...), à la minéralogie et la cristallographie et aux symétries plus cachées du monde atomique ou subatomique ; en botanique et en zoologie ; et dans les constructions humaines, architecturales, artistiques ou technologiques...

Quelques premiers exemples sont donnés, en géométrie, par les polygones réguliers, en commençant par le triangle équilatéral, Fig. 1.1 ; et par les polyèdres réguliers, qui en sont l'analogue à 3 dimensions. Les polyèdres réguliers sont des solides *convexes* dont toutes les arêtes ont même longueur et tous les sommets et toutes les faces sont de même nature. Ils ont été classifiés par l'école de Platon, d'où le nom de *solides platoniciens*. Ce sont les cinq solides de la figure 1.2, le tétraèdre, le cube et l'octaèdre, et le dodécaèdre et l'icosaèdre. Les quatre derniers forment des paires duales : les milieux des faces du cube sont les sommets d'un octaèdre régulier et vice versa, et de même pour le dodécaèdre et l'icosaèdre.

Le fait que la liste des polyèdres réguliers s'arrête là est une conséquence simple de la caractéristique d'Euler : les nombres V , A et F de sommets, d'arêtes et de faces satisfont $V - A + F = 2$ pour tout polyèdre, régulier ou pas. Mais dans un polyèdre régulier, si v est la valence (nombre de voisins) de chaque sommet et v' celle des faces (nombre de faces adjacentes à chaque face), on a $2A = vV = v'F$. Donc en reportant dans la relation d'Euler, $(\frac{2}{v} - 1 + \frac{2}{v'})A = 2$, et on se convainc rapidement que les seules valeurs possibles de (v, v') sont (3,3) tétraèdre ; (3,4) cube ou (4,3) octaèdre ; (3,5) dodécaèdre et (5,3) icosaèdre. Toute valeur supérieure de v ou v' conduit à un membre de gauche de la relation nul ou négatif.

Dans le monde cristallin, de très belles structures observées reflètent une symétrie microscopique sous-jacente.

- Ainsi la glace présente une grande variété de cristaux de symétrie hexagonale, Fig. 1.3 ;
- le quartz, qui chimiquement est de la silice SiO_2 , cristallise en de très beaux cristaux avec une symétrie d'ordre 6, Fig. 1.4, (mais en fait de nombreuses autres formes cristallines du quartz existent dans la nature, selon la température ou la pression de formation) ;
- on trouve beaucoup d'autres exemples, tel ce cristal d'alun de chrome, un octaèdre parfait de taille imposante (162 mm de diagonale), Fig. 1.4 ;

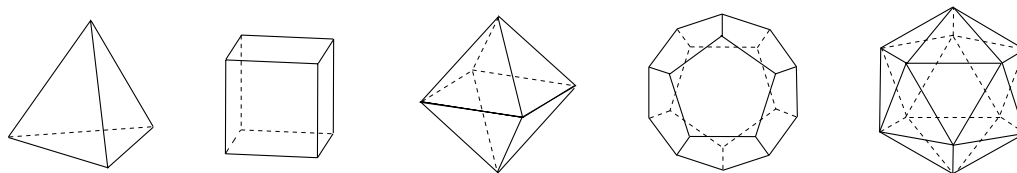


FIGURE 1.2 – Les cinq polyèdres réguliers convexes ou “solides platoniciens” : tétraèdre, cube, octaèdre, dodécaèdre et icosaèdre (cf http://fr.wikipedia.org/wiki/Solide_de_Platon pour plus de détails).



FIGURE 1.3 – Cristaux de glace. Quelles sont leurs symétries ? Source Google Cristaux de glace

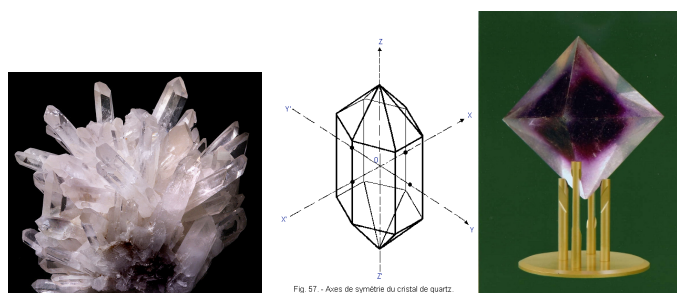


FIGURE 1.4 – Cristaux de quartz, avec au centre, le schéma d'un cristal idéal, avec ses axes de symétrie. À droite, cristal d'alun de chrome, Sources http://pagesperso-orange.fr/daniel.robert9/Digit/Digit_6TS2.html ; Source <http://www.dacg.nl/fotogalerij.html>, [R. Wagenaar, Europhysicsnews 40/1 2009 p 05]

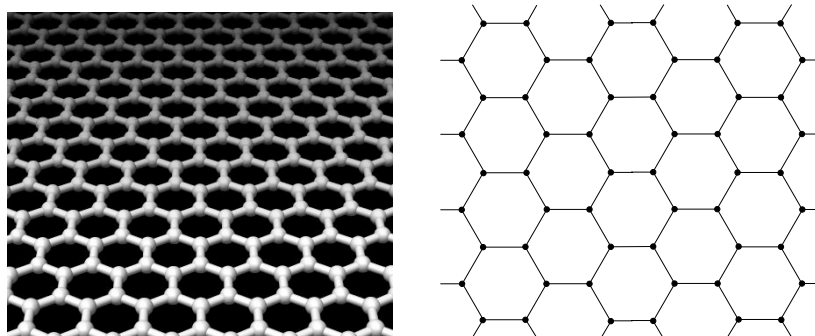


FIGURE 1.5 – Graphène Source Wikipedia

– le graphène, un matériau récemment découvert, formé d’un cristal de carbone bidimensionnel (d’une épaisseur d’un seul atome), qui exhibe une remarquable structure hexagonale “en nid d’abeilles” et des propriétés physiques –transport électronique en particulier– tout à fait inattendues, Fig. 1.5.

En physique moléculaire, des molécules simples (ammoniac NH_3 , pyramide à base équilatérale ; eau H_2O , quelles symétries ?), voir Fig 1.18, ou plus complexes telle le fullerène, Fig. 1.6.

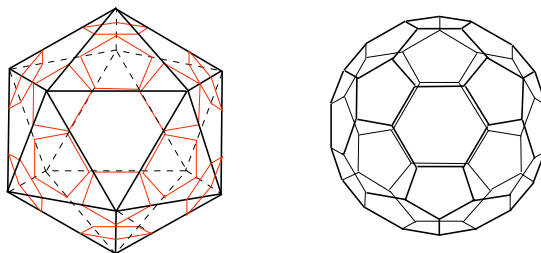


FIGURE 1.6 – Molécule C_{60} de fullerène, obtenue à partir d’un icosaèdre en tronquant (traits rouges) des calottes autour de chacun des 12 sommets et en plaçant aux 60 nouveaux nœuds des atomes de carbone.

En botanique et en zoologie, la Nature semble n’être jamais à court d’idées de symétries originales, cf Fig. 1.7.

Les mammifères ont en général une symétrie de réflexion d’ordre 2, au moins globalement, (Fig. 1.8), sur laquelle nous reviendrons plus longuement au § 1.2.

En matière architecturale et artistique, les exemples abondent aussi : Fig. 1.9, Fig. 1.10, mais aussi dans le domaine des objets manufacturés par l’homme ; ainsi les ailes des moulins à vent et autres éoliennes, les hélices ou turbines telles celles de la Fig. 1.11 se doivent d’avoir une symétrie par rotation (discrète) autour de leur axe aussi parfaite que possible pour éviter du “ballant”, cause de vibrations et d’usure, mais en revanche ne sont pas symétriques par réflexion, faute de quoi elles ne tourneraient pas !

C’est un bon exercice d’identifier toutes les symétries de chacun des exemples présentés sur



FIGURE 1.7 – carambole, sanguinaire du Canada, rudbeckie, marguerite; étoiles de mer, oursin, ruche d'abeilles, Sources shortcourses.com, <http://britton.disted.camosun.bc.ca/fibslide/jbfibslide.htm>, <http://antimon-santo.a.n.pic.centerblog.net/4yff7p39.jpg>

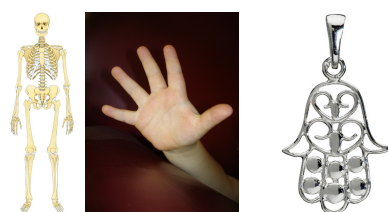


FIGURE 1.8 – Le squelette humain présente une symétrie par réflexion dans un plan, ce qui n'est évidemment pas le cas de la main, sauf quand elle est stylisée ...Source <http://www.pendentifs-argent.fr/images/pendentif-main-fatma.jpg>



FIGURE 1.9 – Palais de Versailles. Tour Eiffel. Dôme de l'église de Mostar, Malte. Sources <http://rpeyre.free.fr/versailles/05.htm>, M. Talon



FIGURE 1.10 – “grecques”, mosaïque d’Aquila (Italie), azulejo de l’Alcazar, Séville ; gravure d’Escher

Source <http://mcescher.frloup.com/affichediapo.php?cat=6>

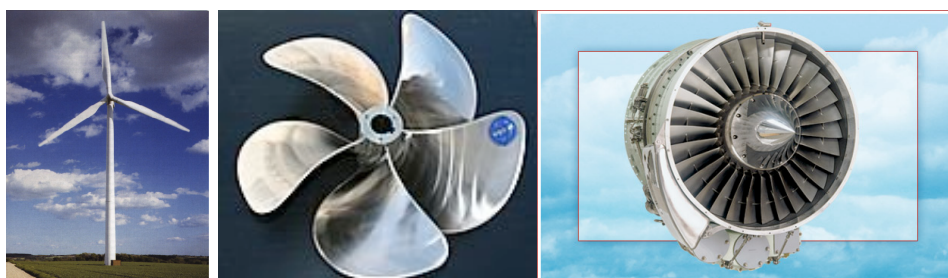


FIGURE 1.11 – éolienne, hélice de bateau ; turbine. Sources https://www.educ.usherb.ca/05667735/mes_voyages.htm, <http://www.nauticexpo.fr/fabricant-bateau/helice-420.html> et <http://www.barrettengine.com/storage/turbine.jpg>

les figures précédentes. Quel est l'*ordre* du groupe, c'est-à-dire le nombre total de toutes ces symétries, y compris l'identité, (ne pas oublier les réflexions!).

Les symétries qu'on vient de considérer ici sont des *isométries* de l'espace à deux ou trois dimensions, c'est-à-dire des opérations préservant les longueurs et les angles (peut-être au signe près, voir ci-dessous). Nous rencontrerons plus tard des symétries plus générales, soit des déplacements dans des espaces de dimension plus élevée (telles les transformations relativistes de l'espace-temps), soit des transformations de nature différente, dilatations ou changements d'échelle, importantes dans l'étude des phénomènes critiques ou le comportement asymptotique de haute énergie en physique des particules, ou d'autres plus abstraites encore, comme les rotations d'isospin ou les transformations de jauge.

Ce premier chapitre va se concentrer sur les transformations géométriques de base que sont les déplacements.

1.1.3 Isométries et déplacements

On appelle *isométrie* une transformation géométrique de l'espace euclidien $\mathbb{R}^d$ qui préserve les longueurs. (C'est donc une symétrie de la géométrie euclidienne : tout théorème vrai pour une figure l'est aussi pour ses transformées par toute isométrie). Par les règles de la trigonométrie, une isométrie préserve donc aussi les angles au signe près. On appelle *déplacement* une isométrie qui préserve l'orientation (de l'espace ou d'un repère), donc les angles orientés. On démontre qu'à 1 dimension, les isométries sont les translations et les réflexions par rapport à un point de la droite. Seules les translations sont des déplacements. En dimension 2 ou 3, peuvent aussi intervenir des rotations (d'angle θ , autour d'un point à $d = 2$, autour d'un axe $\vec{u}$ à $d = 3$). On démontre que toute isométrie est le "produit" (ou la composition) de trois types de transformations : les translations, les rotations et les symétries par rapport à une droite (à deux dimensions) ou à un plan (à trois dimensions).

Composition des isométries

Il est clair d'après ce qui précède que la composition de ces isométries ou déplacements produit d'autres isométries ou déplacements : les isométries dans une dimension donnée forment un *groupe*, au sens mathématique du mot, et il en est de même des déplacements.

Les translations et les rotations forment indépendamment des sous-groupes d'isométries. La composée de deux translations de vecteurs $\vec{T}_1$ et $\vec{T}_2$ est la translation de vecteur $\vec{T} = \vec{T}_1 + \vec{T}_2$; la composée de deux rotations de même centre (à $d = 2$) ou d'axes concourants (à $d = 3$) est une autre rotation. La composée de deux réflexions par rapport à deux plans P et P' se coupant le long d'une droite D et faisant un angle α est une isométrie respectant les orientations et laissant D invariante, c'est donc une rotation d'axe D dont on calcule aisément l'angle $= 2\alpha$, voir fig. 1.12. Que se passe-t-il si les deux plans sont parallèles ?

On étudie en géométrie la composition des autres types d'isométries, mais nous ne poursuivons pas cette discussion ici.

Dans ce premier chapitre, nous allons nous restreindre la plupart du temps à des transforma-

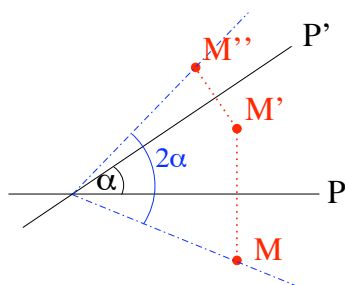


FIGURE 1.12 – Le produit de deux réflexions par rapport à deux axes P et P' du plan faisant un angle α est une rotation d'angle 2α . La même conclusion est vraie à $d = 3$ pour le produit de deux réflexions dans des plans P et P' se coupant selon une droite D avec un angle α ; la figure peut alors être considérée comme la vue dans un plan orthogonal à la droite D .

tions de translation et de rotation *discrètes*, c'est-à-dire telles que pour chaque transformation il n'en existe pas d'autre arbitrairement proche. Mieux encore, les rotations seront en nombre fini. Pour un groupe fini, c'est un exercice souvent utile et toujours instructif de construire la table de composition des opérations du groupe, voir TD.

1.2 Réflexion-miroir et inversion/parité

1.2.1 Isométries impropres

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au groupe de transformations le plus simple qui soit, le groupe à deux éléments engendré par une réflexion, par rapport à un point, une droite ou un plan, respectivement à une, deux ou trois dimensions. Cette réflexion est désignée en général par *réflexion-miroir*.

En dimension impaire, on peut aussi considérer l'opération de symétrie par rapport à un point, disons l'origine O , appelée *inversion* (d'espace) par les cristallographes (à ne pas confondre avec l'inversion en géométrie!¹) et *parité* en physique atomique ou des particules, et définie par $\overrightarrow{OM'} = -\overrightarrow{OM}$. Elle a pour effet de changer le signe de toutes les coordonnées dans un repère attaché à cette origine O , $\overrightarrow{OM} = (x, y, z) \mapsto \overrightarrow{OM'} = (-x, -y, -z)$. En dimension paire, l'inversion/parité est une rotation, cf. le cas $d = 2$. En dimension 1, elle s'identifie à la réflexion (miroir) par rapport à l'origine. En dimension 3, sa composition avec la réflexion par rapport au plan Oxy ($z \mapsto -z$) donne la rotation d'angle π autour de l'axe des z .

Toutes ces opérations, réflexions-miroir ou inversion/parité en dimension impaire, ont en commun une propriété géométrique importante : celle de renverser l'orientation d'un repère orienté, ou le signe d'un angle dans un plan orienté. On parle d'isométries "impropres".

Chacune de ces transformations impropres peut être considérée seule ou composée avec d'autres transformations, propres (rotations) ou impropres. C'est le cas quand on cherche à déterminer le groupe de symétrie de rotation et réflexion d'un objet donné. On verra des

1. qui est la transformation $\vec{x} \mapsto k \frac{\vec{x}}{x^2}$ mais que nous n'utiliserons pas dans ce cours.

exemples au § 1.3.3 ci-dessous.

1.2.2 Réflexion-miroir

En physique, en chimie ou dans les sciences de la vie, ces opérations de réflexions-miroir jouent un rôle important. Mais aussi dans la vie courante ! Une main (Fig. 1.8), une vis, un tire-bouchon, une clé en général ... sont des objets *chiraux*², c'est-à-dire non superposables à leur image-miroir. Comme on l'a dit, une éolienne, une turbine ne tourneraient pas si elles n'étaient pas chirales, Fig. 1.11. En chimie, une molécule est en général chirale. Des molécules simples comme l'eau, l'ammoniac, le benzène, sont *achirales*, c'est-à-dire superposables à leur image-miroir. Des molécules plus complexes telles les protéines sont le plus souvent chirales. Dans le monde minéral, elles apparaissent généralement sous forme de mélange *racémique*, c'est-à-dire avec des populations égales de chaque chiralité.

La question se pose aussi en mathématiques, en théorie des nœuds, par exemple : le "nœud de trèfle" ci-contre est-il ou non chiral, c'est-à-dire identique (à déformation près) à son image miroir ? Qu'en est-il de l'"entrelacs" (nœud à trois composantes) de la mosaïque de la figure 1.10 ?



Le concept de chiralité est également important en physique. La chiralité se manifeste ainsi dans les cristaux, par exemple le quartz, (chimiquement, on l'a vu, de la silice SiO_2), qui vient en deux variétés dans lesquelles les tétraèdres (Si entouré de 4 O) forment des hélices de chiralités opposées. On y reviendra au paragraphe suivant.

Un phénomène important où apparaît la chiralité est celui de lumière polarisée circulairement.

On rappelle que dans un faisceau de lumière monochromatique de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de fréquence ω , le champ électrique est donné par (la partie réelle de) la fonction de la position $\vec{x}$ et du temps t

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = A_1 \vec{e}_1 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t + \alpha_1)) + A_2 \vec{e}_2 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t + \alpha_2))$$

où $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{k})$ forment un trièdre orthonormé et les amplitudes A_1 et A_2 sont choisies réelles positives. À un point $\vec{x}$ donné, l'extrémité de $\vec{E}$ décrit en fonction du temps une ellipse en général (polarisation elliptique), un segment de droite (polarisation droite) si A_1 ou A_2 s'annule, et un cercle (polarisation circulaire) si $A_1 = A_2$ et $|\alpha_1 - \alpha_2| = \pi/2$. Dans ce dernier cas, la polarisation est dite gauche ou droite selon que $\alpha_1 - \alpha_2 = \pm\pi/2$. L'image-miroir d'un faisceau de polarisation gauche est un faisceau de polarisation droite.

C'est d'ailleurs en observant le "pouvoir rotatoire" de certains cristaux ou molécules qu'on détermine leur caractère chiral ou non. Un faisceau lumineux polarisé *linéairement* voit son plan de polarisation tourner vers la droite (quand on observe le rayon) à la traversée d'une substance "dextrogyre", vers la gauche pour une substance "lévogyre", voir fig 1.13. C'est l'effet observé d'abord par Arago (sur le quartz) et Biot (sur un corps en solution) au début du XIX^{ème} siècle, et relié à la structure microscopique chirale de la substance selon une hypothèse de Herschel.

Dans un travail fameux, Louis Pasteur (en 1848, à l'âge de 25 ans)³ résout un paradoxe : on avait découvert que l'acide tartrique $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ (ou son sel, le paratartrate de sodium et d'ammonium)

2. du grec *kheir*, main

3. "Aussi bien ce sont mes premières joies de chercheur. Celles qu'inspire la science n'ont pas moins de poésie que les autres." (L. Pasteur)

existait sous deux formes de même formule chimique, l'une, sous-produit de la vinification, venant des dépôts dans les tonneaux de vin, est dextrogyre; l'autre forme, de synthèse, nommée acide paratartrique, n'a pas de pouvoir rotatoire. Pasteur montre que l'acide paratartrique est racémique, c'est-à-dire qu'il vient en deux espèces de chiralités opposées; après cristallisation et tri manuel méticuleux des cristaux, il vérifie le pouvoir rotatoire opposé de chacune des deux chiralités.

On constate que le saccharose (sucre extrait de la betterave) est dextrogyre, tandis que le fructose, présent dans les fruits, est lévogyre.

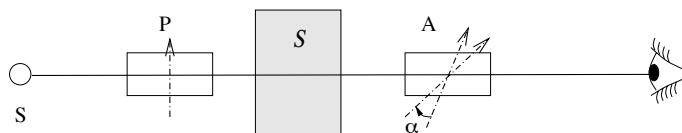


FIGURE 1.13 – Pouvoir rotatoire d'une substance : un faisceau polarisé linéairement par un polariseur P traverse ensuite une substance "optiquement active" $\mathcal{S}$: on constate que l'analyseur A doit être tourné d'un angle α pour retrouver l'extinction du rayon lumineux.

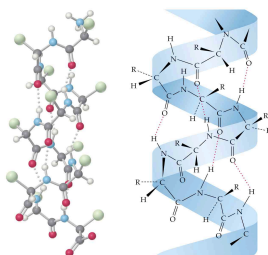


FIGURE 1.14 – Kératine, Source http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Chapter_24.html

Dans le monde vivant, la chiralité est en effet très répandue. L'ADN, les protéines, les acides aminés, ... sont des molécules chirales. Par exemple, la kératine, protéine constitutive des ongles, cheveux et autres cornes a une structure hélicoïdale, voir fig 1.14. Le goût et d'autres activités biologiques dépendent de façon cruciale de la chiralité de la molécule.

L'origine de ces propriétés chirales du vivant demeure pour une large part mal comprise. Ainsi, pourquoi une seule chiralité, et toujours la même, (droite), apparaît-elle dans tous les ARN de toutes les espèces ? Pourquoi les acides aminés des protéines sont-ils gauches ? et les sucres présents dans l'ADN des organismes vivants droits ?

1.3 Rotations et réflexions de $\mathbb{R}^2$ et de $\mathbb{R}^3$

1.3.1 Groupes $O(d)$ et $SO(d)$

Les isométries de $\mathbb{R}^d$ qui "fixent un point" (c'est-à-dire laissent un point invariant) sont, on l'a vu, les rotations (autour de ce point) et réflexions (par rapport à ce point ou à une droite ou un plan le contenant) et leurs produits. Si on choisit le point fixe comme origine de l'espace, ces transformations peuvent être considérées comme applications linéaires de l'espace

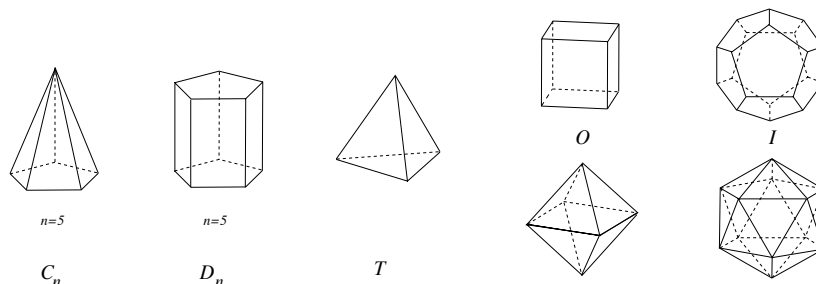


FIGURE 1.15 – Solides dont les groupes de symétrie de rotation décrivent tous les sous-groupes finis de $SO(3)$. Les groupes C_n et D_n sont illustrés ici par le cas $n = 5$.

$\mathbb{R}^d$ préservant la norme $|\vec{r}|^2$ de tout vecteur $\vec{r}$, et sont donc décrites par des matrices orthogonales O , $O.O^T = \mathbb{I}$.

Rappelons l'argument : si $\vec{r}$ est représenté par un vecteur colonne X , la transformation linéaire $X \mapsto X' = OX$ est une isométrie si $|\vec{r}'|^2 = X'^T \cdot X' = X^T O^T O X = X^T \cdot X = |\vec{r}|^2$, donc $O^T \cdot O = \mathbb{I}$ ou de façon équivalente, $O.O^T = \mathbb{I}$. En prenant le déterminant de cette relation, $\det O.O^T = (\det O)^2 = \det \mathbb{I} = 1$, on voit qu'une telle matrice orthogonale a un déterminant égal à ± 1 . Par ailleurs, l'orientation d'un repère de d vecteurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_d$ est définie par le signe du déterminant $\det(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_d)$. Par une transformation $\vec{a}_i \mapsto \vec{a}'_i$, $i = 1, \dots, d$, par la matrice O , $\det(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \dots, \vec{a}'_d) = \det O \det(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_d)$. L'orientation du repère change si et seulement si $\det O = -1$.

Ces matrices O forment un groupe de matrices noté $O(d)$. Ce groupe orthogonal a comme sous-groupe les matrices orthogonales de déterminant 1, noté $SO(d)$ (groupe spécial orthogonal). Seules les matrices de $SO(d)$ décrivent des rotations. Les matrices de déterminant -1 décrivent des “transformations impropres”, qui sont d'une façon générale le produit d'un nombre impair de réflexions.

1.3.2 Sous-groupes finis des groupes de rotation à $d = 2$ et $d = 3$

Il est utile de connaître les sous-groupes finis du groupe des rotations à $d = 2$ et $d = 3$. À deux dimensions, toute rotation d'angle $2\pi/n$ autour de l'origine engendre un sous-groupe d'ordre n . C'est le *groupe cyclique* C_n , commutatif (ou “abélien”). La situation à trois dimensions, où le groupe $SO(3)$ est non commutatif (ou “non abélien”) comme tous les amateurs du Rubik Cube le savent !, est beaucoup plus intéressante. On démontre [13] que tous les sous-groupes finis du groupe $SO(3)$ figurent dans la liste suivante : groupes cycliques C_n de rotation d'angle $2\pi/n$ autour d'un axe $\vec{u}$, groupes “diédraux” D_n , d'ordre $2n$, obtenus en adjoignant aux n rotations de C_n une rotation de π autour d'un axe orthogonal à $\vec{u}$; et les trois groupes de symétrie de rotation des solides platoniciens (voir § suivant et exercice en TD). On peut donc résumer la situation en disant que tous les groupes finis de $SO(3)$ apparaissent comme groupe de symétrie de rotation d'un des solides de la figure 1.15.

1.3.3 Groupes d'invariance des polygones et des polyèdres

Il est instructif et utile pour la suite de consacrer un peu de temps à l'étude des groupes d'invariance des figures géométriques simples, les polygones et les polyèdres réguliers.

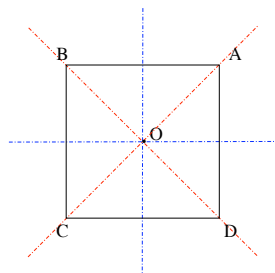


FIGURE 1.16 – Symétries de rotation et de réflexion du carré.

Exemple : groupe du carré (voir TD). On désigne ainsi le groupe d'invariance (d'isométrie) du carré. Ce groupe comporte des rotations d'angle multiple de $\pi/2$ autour du centre O du carré : le sous-groupe de rotation est donc d'ordre 4. Mais il contient aussi des réflexions par rapport aux deux médiatrices des paires de côtés opposés, et celles par rapport aux deux diagonales. Noter que l'inversion par rapport à son centre n'est autre que la rotation de π autour de son centre (à deux dimensions, l'inversion respecte l'orientation). Le groupe complet du carré est donc d'ordre 8.

Les invariances de la figure se traduisent par une permutation de ses sommets. Pour calculer la composition de deux transformations et construire la table de multiplication, il peut être plus commode de composer les deux permutations correspondantes. Ainsi par exemple, la réflexion par rapport à la diagonale AC donne la permutation (ADCB) de la configuration initiale (ABCD). La rotation de $-\pi/2$ donne de même (BCDA), donc en les composant, on trouve la permutation (BADC) qui correspond à la réflexion par rapport à la médiatrice de AB. Le produit effectué dans l'ordre inverse conduit à la réflexion par rapport à l'autre médiatrice.

On peut répéter cette discussion pour les autres polygones réguliers, cf fig 1.1. Mais plus intéressant, on peut aussi l'étendre aux polyèdres réguliers de la fig 1.2. Leur apparition fréquente dans la suite, surtout celle du tétraèdre et du cube, justifie qu'on étudie leur groupe d'invariance, voir aussi exercice en TD.

Un tétraèdre régulier (voir figure 1.17(a)) est invariant par les rotations de $\pm 2\pi/3$ autour de chacun des 4 axes joignant un sommet au centre de gravité de la face opposée ; et aussi par les rotations de π (demi-tour) autour de chacun des 3 axes joignant les milieux des paires de côtés opposés (AB et CD par exemple). Toute rotation de cet ensemble est *engendrée* par deux d'entre elles, une de chaque type, comme on s'en convainc en construisant la table de multiplication. (Selon l'observation faite plus haut pour le carré, il est utile de regarder ces transformations comme des permutations des 4 sommets.) On désigne par T ce *groupe du tétraèdre*, groupe des rotations le laissant invariant. Il est donc d'ordre $2 \times 3 + 3 + 1 = 12$.

Pour faire bien apparaître les symétries impropres (réflexions et autres) du tétraèdre, il est utile de le voir comme inscrit dans un cube (voir figure 1.17(b)). Le tétraèdre est invariant par réflexion dans l'un des 6 plans bissecteurs passant par une de ses arêtes et le milieu de l'arête opposée. Mais il est aussi invariant sous la combinaison d'une inversion par rapport au centre du cube suivie d'une rotation de $\pm\pi/2$ autour d'un des 3 axes perçant le cube aux centres d'une paire de faces opposées. Le groupe complet d'isométrie du tétraèdre noté T_d est donc d'ordre 24, qui est le nombre de permutations des 4 sommets : on a bien ainsi "épuisé" toutes

les symétries du tétraèdre.

Pour le cube, (ou ce qui revient au même, pour l'octaèdre), une discussion du même genre conduit à un groupe de rotation O d'ordre 24, fait de $4 \times 2 = 8$ rotations de $\pm 2\pi/3$ autour des 4 diagonales, de $3 \times 3 = 9$ rotations de $\pi/2, \pi, 3\pi/2$ autour des axes joignant les centres des paires de faces opposées, et des 6 rotations de π autour des axes joignant les milieux de paires d'arêtes opposées, plus l'identité bien sûr.

Comme dans tout objet géométrique fini ayant un centre de symétrie (centre d'inversion), toute isométrie du cube est soit une rotation (y compris l'identité, rotation d'angle nul), soit le produit d'une telle rotation par l'inversion. En effet considérons une isométrie : ou bien elle préserve l'orientation et c'est donc une rotation, ou bien elle ne la préserve pas, mais alors son produit par l'inversion la préserve et on est ramené au cas précédent. On dit donc que le groupe complet noté O_h du cube est le produit de O par le groupe $\mathbb{Z}_2$ engendré par l'inversion, et $O_h = O \times \mathbb{Z}_2$ est d'ordre 48.

Enfin le groupe I de rotations de l'icosaèdre est d'ordre 60 : il comporte 6×4 rotations d'angle multiple de $2\pi/5$ autour d'un des 6 axes joignant des paires de sommets opposés ; 10×2 rotations de $\pm 2\pi/3$ autour d'un axe joignant les milieux des faces triangulaires opposées ; et 15 rotations de π autour de l'un des axes joignant les milieux des paires d'arêtes opposées ; plus l'identité. Voir Fig. 1.17. Le groupe I_h d'isométries, propres ou impropres, selon l'argument donné pour le cube est de la forme $I \times \mathbb{Z}_2$, il a l'ordre 120.

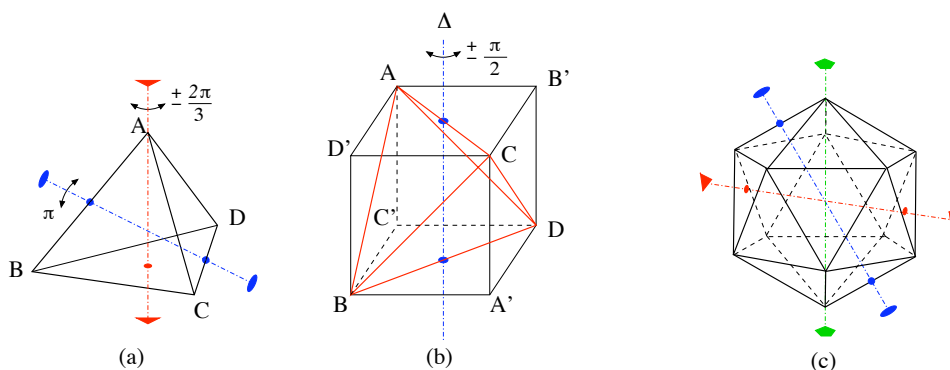


FIGURE 1.17 – Symétries propres et impropres du tétraèdre : (a) rotations d'angle $\pm 2\pi/3$ et d'angle π ; (b) le tétraèdre est invariant par l'inversion par rapport au centre O du cube suivie d'une rotation par exemple de $\pi/2$ autour de l'axe Δ qui amène B' sur A, D' sur C, etc ; et aussi par la réflexion par rapport au plan passant par CD et D'C'. (c) Symétries de rotation de l'icosaèdre.

1.3.4 Groupes ponctuels

Ce qui vient d'être dit sur les groupes d'invariance des polyèdres réguliers est le début de la classification des *groupes ponctuels* à 3 dimensions, c'est-à-dire de tous les groupes finis engendrés par des rotations, réflexions ou l'inversion par rapport à un point. Ce sont donc les sous-groupes finis du groupe $O(3)$. Le mot "ponctuel" signifie que chacun de ces groupes laisse invariant un point : ce point est le centre d'inversion éventuel, et les axes de rotation ou les plans de réflexion passent par ce point. La terminologie la plus simple pour dénoter ces

groupes est celle de Schönflies⁴ utilisée en spectroscopie ([9], § 93) : C_n pour le groupe cyclique engendré par la rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe qu'on peut imaginer vertical ; C_{nh} si un miroir perpendiculaire à l'axe est aussi présent ; C_{nv} , si le miroir est parallèle à l'axe ; S_{2n} pour le groupe engendré par une "rotation-réflexion" d'ordre $2n$ (ce qui signifie un produit d'une rotation d'angle $2\pi/2n$ par une inversion par rapport à un point de l'axe)⁵. D_n groupe diédral engendré par C_n et les rotations de π autour d'un axe orthogonal, D_{nh} a en outre un miroir perpendiculaire à l'axe et D_{nd} a, outre les générateurs de D_n , un miroir vertical faisant un angle de π/n avec l'axe de rotation horizontal ; T et O sont les groupes de rotation du tétraèdre et de l'octaèdre ou cube ; T_d et O_h en sont les groupes complets d'invariance (rotations, inversions et réflexions), cf. § 1.3.3, et $T_h = T \times \mathbb{Z}_2$ combine les rotations de T avec une inversion ; enfin I et I_h sont les groupes d'invariance de l'icosaèdre rencontrés plus haut. Pour un exposé mathématique précis de la classification des sous-groupes finis de $SO(3)$ et $O(3)$, voir [13].

1.4 Symétries des molécules

Les premiers objets physiques dont nous pouvons analyser les propriétés de symétrie sont des molécules. Nous nous bornerons pour le moment à en décrire les symétries géométriques, avant de discuter aux chapitres 5 et 6 les implications sur leurs spectres d'excitation etc.

Selon la conformation spatiale de la molécule, le groupe de symétrie est évidemment très différent, voir Fig. 1.18.

Pour des molécules linéaires (en particulier diatomiques, telles H_2 , HCl , ... mais pas nécessairement, par exemple l'acétylène C_2H_2), cette symétrie inclut une rotation d'angle quelconque autour de l'axe Δ de la molécule, et la réflexion dans tout plan contenant cet axe de la molécule. Avec les notations de Schönflies (cf § 1.3.4), on parlera du groupe de rotation C_∞ et du groupe complet $C_{\infty v}$. Mais la molécule peut avoir une symétrie supplémentaire par rotation de π autour d'un axe orthogonal à Δ et l'inversion par rapport à son centre de gravité : c'est le cas des molécules diatomiques composées de deux atomes ou de deux motifs d'atomes identiques, O_2 , H_2 , etc, C_2H_2 , et le groupe est alors noté D_{nh} .

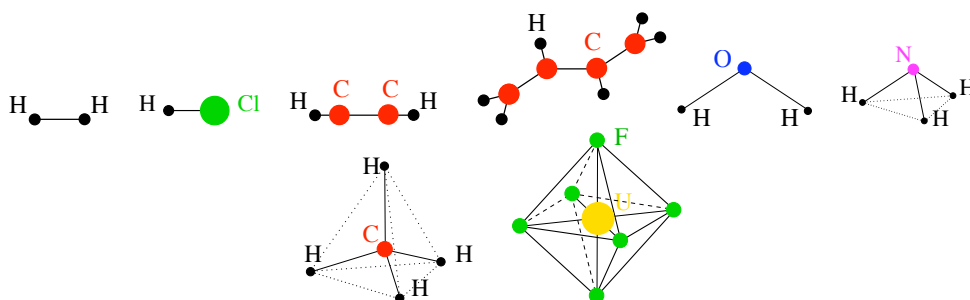


FIGURE 1.18 – Molécules H_2 , HCl , acétylène C_2H_2 , butadiène C_4H_6 , H_2O , NH_3 , CH_4 , hexafluorure d'uranium UF_6

4. Arthur Moritz Schönflies (ou Schoenflies) (1853-1928), mathématicien allemand, auteur d'importants travaux en cristallographie.

5. Pourquoi se limite-t-on à des S d'ordre pair ? Examiner par exemple ce qu'est le groupe engendré par une rotation-réflexion d'ordre 3.

La molécule d'eau n'est pas linéaire : il y a un angle de 104° environ entre les deux liaisons O-H. Le groupe de symétrie est le produit du groupe $\mathbb{Z}_2$ de réflexion dans le plan de la molécule par le groupe $\mathbb{Z}_2$ de réflexion dans le plan médiateur.

Exemples d'autres molécules planes : benzène, ozone, éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, etc, ou non planes : éthane $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, etc.

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide à base triangulaire (tétraèdre irrégulier), avec un angle $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}} = 107,8^\circ$ et une distance interatomique $d(\text{H}-\text{N}) = 1,02 \text{ \AA}$. Le groupe de symétrie de rotation est C_3 , cf. § 1.3.2. S'y ajoutent les réflexions, formant le groupe C_{3v} , voir § 1.3.4.

Le méthane CH_4 a la configuration d'un tétraèdre régulier, avec le C au centre de symétrie, et $d(\text{H}-\text{C}) = 1,08 \text{ \AA}$. Son groupe de symétrie est le groupe T_d étudié plus haut (cf. 1.3.3). On rencontre aussi des configurations plus compliquées, par exemple octaédrique (hexafluorure d'uranium UF_6) ou icosaédrique, avec le fullerène C_{60} , voir fig 1.6. Le groupe de symétrie de rotation du fullerène est donc I , (cf § précédent), le groupe complet, rotations et réflexions, est I_h .

1.5 Symétries d'un cristal

Un cristal est un arrangement régulier, *périodique*, de constituants –atomes, ions, molécules. Dans l'idéal, le cristal s'étend à l'infini dans toutes les directions. De façon plus réaliste, on suppose seulement que ses dimensions sont très grandes devant les dimensions microscopiques entre constituants.

Pour évaluer ces dimensions microscopiques, on suppose que les constituants sont essentiellement au contact. Pour des cristaux atomiques ou ioniques, les distances sont donc de l'ordre de quelques $\text{\AA}$. En comparaison, un calcul simple conduit à une distance moyenne entre atomes dans un gaz de l'ordre de $a = (22.4 \cdot 10^{-3} / 6 \cdot 10^{23})^{1/3} \text{ m} \approx 30 \text{ \AA}$ (pourquoi ? rétablir l'argument). Dans un cristal biologique, les distances entre les macromolécules constituantes sont évidemment plus élevées.

Les cristaux les plus intéressants pour le physicien sont tridimensionnels, mais le progrès des techniques –épitaxie et autres– de fabrication de “couches minces” ainsi que leur plus grande simplicité théorique amènent à s'intéresser aussi aux objets bidimensionnels. Rien n'interdit d'étudier également la situation à une dimension (cf exercices en TD) ou en dimension 4 et plus.

Les cristaux en tant qu'objets géométriques ont des propriétés de symétrie manifestes. La plus évidente est celle d'invariance par les translations (les périodes) dont on a supposé l'existence. Cela va nous amener à examiner des *réseaux* et à en étudier les différents types de symétries supplémentaires, rotations, réflexions, etc les laissant invariants ou laissant invariante la structure cristalline dans son ensemble. Ce faisant, on va être conduit à une *classification* complète des différents types de structures cristallines. L'intérêt pour le physicien de ce travail de classification est que des substances cristallisant selon la même structure ont des propriétés physiques communes, obéissent aux mêmes règles de sélection etc, cf Chapitre 2.

Par définition, un cristal jouit de propriétés d'invariance par les translations ou périodes d'un réseau sous-jacent (cf § suivant), dont les nœuds peuvent être ou non localisés sur des atomes

du cristal. L'ensemble du cristal peut donc être reconstruit à partir d'un motif élémentaire, ou *maille*, sur lequel on fait agir les translations. Chaque maille peut elle-même contenir un ou plusieurs atomes. Les symétries du cristal vont donc résulter de celles du réseau sous-jacent et de celles de la maille élémentaire.

La discussion qui va suivre va s'organiser en plusieurs étapes :

- classification des *groupes ponctuels*, d'isométries qui laissent fixe un point du réseau ;
- classification des réseaux périodiques (définis plus bas) et de leurs types de symétries ;
- classification des *groupes d'espace*, qui incluent les translations.

Dimension d	Groupes ponctuels	Réseaux de Bravais	Systèmes réticulaires	Groupes d'espace
$d = 1$	2	1	1	2
$d = 2$	10	5	4	17
$d = 3$	32	14	7	230

Nombre de classes de réseaux de Bravais et de groupes de symétries cristallines, selon la dimension d d'espace

Les *systèmes réticulaires* (on dit aussi parfois système cristallin) rassemblent les cristaux (les groupes d'espace) dont les réseaux de Bravais ont le même groupe ponctuel.

1.5.1 Réseaux de Bravais

Définition

On appelle *réseau* en mathématiques, et *réseau de Bravais*⁶ en cristallographie, un ensemble infini discret $\mathcal{R}$ de points de l'espace $\mathbb{R}^d$ obtenus comme combinaisons linéaires entières de d vecteurs de base linéairement indépendants $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_d$ appelés *périodes*

$$\mathcal{R} : \quad \vec{t} = \sum_{i=1}^d n_i \vec{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z} . \quad (1.1)$$

On appelle *maille élémentaire*⁷ le solide géométrique, parallélogramme à $d = 2$, parallélépipède à $d = 3$, (et “parallélotope” en dimension quelconque), sous-tendu par les vecteurs $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_d$, c'est-à-dire l'ensemble des points M tels que $\overrightarrow{OM} = \sum_{i=1}^d x_i \vec{a}_i$ avec $0 \leq x_i \leq 1$.

Le choix de l'origine du réseau, dans un cristal, est arbitraire. Il est commode, mais pas obligatoire, de le prendre sur un atome. Le choix des périodes $\vec{a}_i$ et donc celui de la maille n'est pas unique non plus. Si on effectue un changement de base $\vec{a}'_i = \sum_{j=1}^d \vec{a}_j S_{ji}$ (et donc des composantes $n'_i = \sum_{j=1}^d S_{ij} n_j$), il faut que les S_{ij} soient entiers (de $\mathbb{Z}$) et (pour que la matrice inverse soit elle aussi à coefficients entiers) que $\det S = 1$ (matrice “unimodulaire”). Montrer que la condition $\det S = 1$ implique que le volume de la maille élémentaire est indépendant de son choix. Exemple à $d = 2$, cf figure 1.19.

Montrer pourquoi le “réseau en nid d'abeilles” tel celui de la figure 1.5 n'est pas un réseau de Bravais mais plutôt une superposition de deux réseaux triangulaires.

6. Auguste Bravais, 1811–1863, a classé vers 1850 les réseaux dans $\mathbb{R}^3$ selon leurs groupes de symétrie en 7 “systèmes”, et plus finement en 14 “classes”, comme on va l'expliquer.

7. Les mathématiciens parlent de “domaine fondamental”.

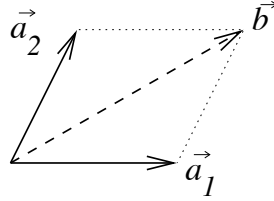


FIGURE 1.19 – Les réseaux à $d = 2$ définis par $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$, ou par $\vec{a}_1$ et $\vec{b} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$, sont identiques, pourquoi ?

Symétries de rotation d'un réseau

Supposons qu'un réseau est invariant par une rotation d'angle θ défini modulo 2π radians = 360° . Pour un réseau bidimensionnel, il s'agit d'une rotation dans le plan, c'est-à-dire autour d'un point de ce plan (ou si on préfère autour d'un axe orthogonal au plan) ; à trois dimensions, la rotation est autour d'une direction $\vec{u}$ de l'espace. Comparons la description de cette rotation dans deux repères de coordonnées. Dans un repère orthonormé choisi dans le plan de rotation, (éventuellement complété à $d = 3$ par le vecteur unitaire $\vec{u}$), la matrice de rotation s'écrit

$$O = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \text{ respectivement } O = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Dans une base de périodes du réseau, la matrice O' n'est *a priori* plus orthogonale mais elle doit n'avoir que des coefficients entiers puisque la rotation transforme les périodes en périodes. Les matrices O et O' sont semblables, $O = XO'X^{-1}$ (avec X la matrice de changement de base), et doivent donc avoir la même trace. Cela impose que $2\cos\theta$ est entier (positif, nul ou négatif) de valeur absolue ≤ 2 . Il ne peut donc prendre que les 5 valeurs $0, \pm 1, \pm 2$, ce qui restreint les angles de rotation possibles :

$$2\cos\theta \in \mathbb{Z} \implies |\theta| = 2\pi/n, n = 1, 2, 3, 4, 6, \text{ soit } \theta = 180^\circ, \pm 120^\circ, \pm 90^\circ, \pm 60^\circ \text{ (et } 0^\circ \text{ bien sûr).}$$

Noter qu'en particulier un axe de rotation d'ordre 5, c'est-à-dire $\theta = 2\pi/5$, est interdit (d'où la stupéfaction des physiciens Shechtman (prix Nobel de chimie 2011), Blech, Gratias et Cahn en 1984 à la vue d'images de diffraction de rayons X présentant une symétrie d'ordre 5, cf ci-dessous § 1.5.4).

Cet argument s'applique donc aux réseaux à 2 et 3 dimensions, tandis qu'en dimension supérieure, d'autres valeurs des angles de rotation deviennent possibles.

Il faut maintenant voir quelles réflexions sont compatibles avec les rotations et translations d'un réseau. On va procéder en plusieurs étapes, en déterminant d'abord les *groupes ponctuels*, c'est-à-dire fixant un point du réseau, donc excluant les translations ; puis en faisant rentrer les translations dans la discussion et en examinant quels réseaux de Bravais sont possibles ; et enfin en identifiant quelles décorations de chaque maille élémentaire sont possibles par un "motif" d'atomes, et quels *groupes (de symétrie) d'espace* en résultent.

Nous allons décrire assez en détail la situation à $d = 2$ dimensions et nous contenter de l'esquisser à $d = 3$.

1.5.2 Cristallographie à deux dimensions

Groupes ponctuels à $d = 2$

Les cinq types de rotations possibles qu'on a déterminés plus haut peuvent se combiner avec une ou des réflexion(s). On obtient donc 10 groupes ponctuels à $d = 2$ dimensions. La notation traditionnelle en cristallographie est la suivante :

$$1, 1m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm.$$

Le chiffre désigne l'ordre de la rotation, tandis que le m signale l'existence d'une réflexion-miroir, et mm celle de deux miroirs indépendants (non reliés par l'action d'une rotation). Ces dix groupes sont représentés sur la figure 1.20 par l'*orbite* d'un point "générique" (=quelconque), c'est-à-dire par l'ensemble de ses images par l'action du groupe. Si le groupe G est d'ordre (=nombre d'éléments) $|G|$, une orbite générique compte donc $|G|$ points.

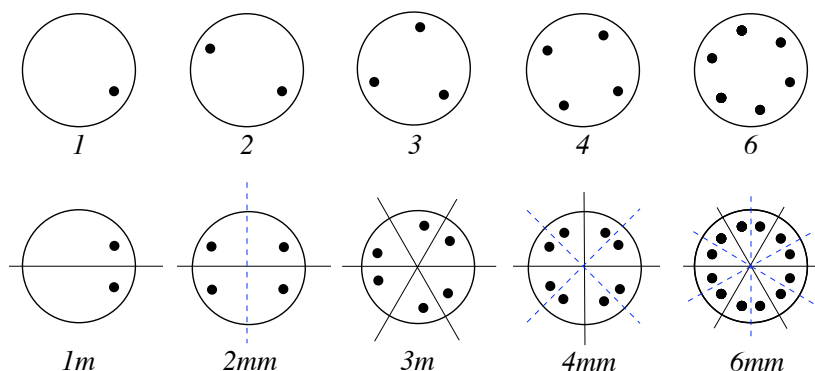


FIGURE 1.20 – Les 10 groupes ponctuels à $d = 2$ dimensions, symbolisés par l'“orbite”, c'est-à-dire l'ensemble des images par l'action du groupe, d'un point générique. Sur la deuxième ligne, on a tracé les axes de réflexion et leurs images par les rotations soit en trait plein, soit en ligne brisée.

Types de réseaux de Bravais à $d = 2$

Examinons quelles rotations (autour d'un point du réseau) et réflexions par rapport à un axe passant par un point du réseau sont possibles, pour différentes configurations de périodes de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Il est clair que tout réseau de Bravais à $d = 2$ est invariant par les rotations de π autour de l'origine : les périodes $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont transformées en leurs opposées, qui appartiennent toujours au réseau. C'est la seule symétrie du réseau “générique”, dont la maille Δ est un parallélogramme arbitraire (voir fig. 1.21(a)). D'autre part une rotation d'ordre 4, donc d'angle $\pi/2$, n'est possible que si $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont orthogonaux et de même longueur. Dans ce cas, Δ est un carré, le réseau est le réseau carré, invariant aussi sous les deux réflexions par rapport aux directions de $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$, et aussi par rapport à celles de $\vec{a}_1 \pm \vec{a}_2$ (cf étude du “groupe du carré” au § 1.3.3 et fig 1.21(b)). De même une rotation d'ordre 3 ou 6 (angles de $2\pi/3$ ou $\pi/3$) n'est possible que si $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ font un angle de $\pm\pi/3$ ou $\pm 2\pi/3$. Dans les deux cas, le réseau qui en résulte est le réseau triangulaire (dit aussi “hexagonal”) (fig 1.21(c)), invariant aussi par les

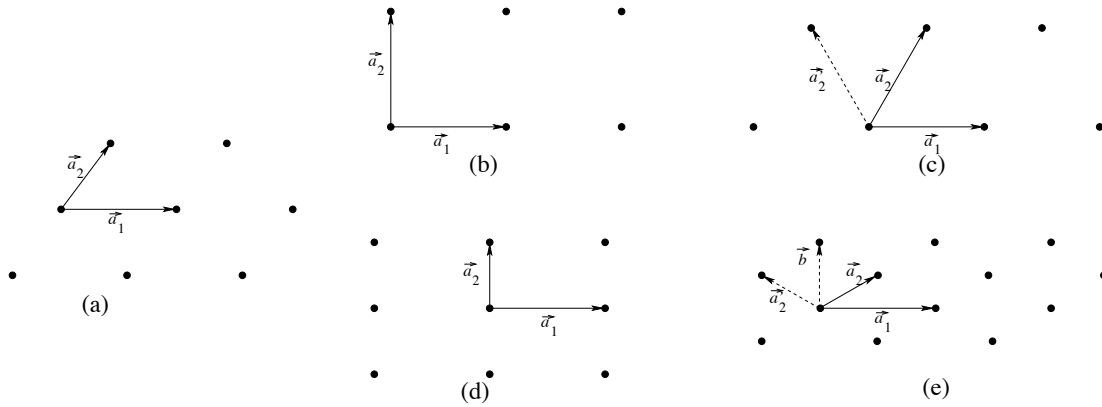


FIGURE 1.21 – Les 5 classes de réseaux de Bravais à 2 dimensions. Successivement, (a) réseau *monoclinique* : $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ arbitraires, maille Δ = parallélogramme générique ; (b) réseau carré (ou *tétragonal*) : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ et $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2$, Δ = carré ; (c) réseau hexagonal : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, Δ = losange d'angles $\pi/3$, $2\pi/3$; (d) réseau *orthorhombique* (ou rectangulaire) : $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2$, Δ = rectangle ; (e) “réseau” rectangulaire centré $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{1}{2}\vec{a}_1^2$, Δ = losange générique.

réflexions par rapport aux trois directions portées par $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_2'$. Examinons enfin le cas de réseaux qui n'ont pas d'invariance par rotation (autre que la rotation de π) mais seulement par réflexion. On vérifie que les deux seules possibilités sont celles d'un réseau rectangulaire, $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2$ mais $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ (fig 1.21(d)) et d'un réseau engendré par $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$, tels que $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{1}{2}\vec{a}_1^2$ (fig 1.21(e)). Ce dernier cas peut être vu comme un réseau de domaine fondamental losange porté par les vecteurs $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_2 - \vec{a}_1$, mais on préfère souvent le décrire comme un “réseau rectangulaire centré” de périodes $\vec{a}_1$ et $\vec{b} = 2\vec{a}_2 - \vec{a}_1$; noter que dans cette dernière description, ce “réseau” rectangulaire centré n'est pas un réseau de Bravais, (pourquoi ?), mais l'avantage est que les symétries apparaissent plus clairement.

On appelle *réseau primitif* un réseau dont la maille élémentaire ne contient qu'un nœud. Ainsi le réseau rectangulaire centré ci-dessus n'est pas primitif. On ne considère un réseau non primitif que quand sa symétrie est plus évidente que celle du réseau primitif sous-jacent. Pourquoi ne pas considérer aussi un réseau carré centré ? Montrer qu'un tel réseau est en fait un réseau carré, de maille $a/\sqrt{2}$ si a est la maille initiale.

Cela achève l'énumération des 5 types de réseaux de Bravais à 2 dimensions.

Remarques et exercices.

1. Noter que les deux derniers cas (fig 1.21(d) et (e)) reproduisent les réseaux carré (b) et hexagonal (c) comme cas particuliers (pour quelles valeurs des modules et des angles des deux périodes ?)
2. Noter que les groupes de symétrie de ces 5 types de réseaux ne constituent que 4 des 10 groupes trouvés plus haut. Lesquels et pourquoi ?

Groupes d'espace à $d = 2$

Pour terminer la discussion des réseaux cristallins à $d = 2$, il nous faut encore examiner de combien de façons indépendantes les réseaux de Bravais que nous venons de classer peuvent

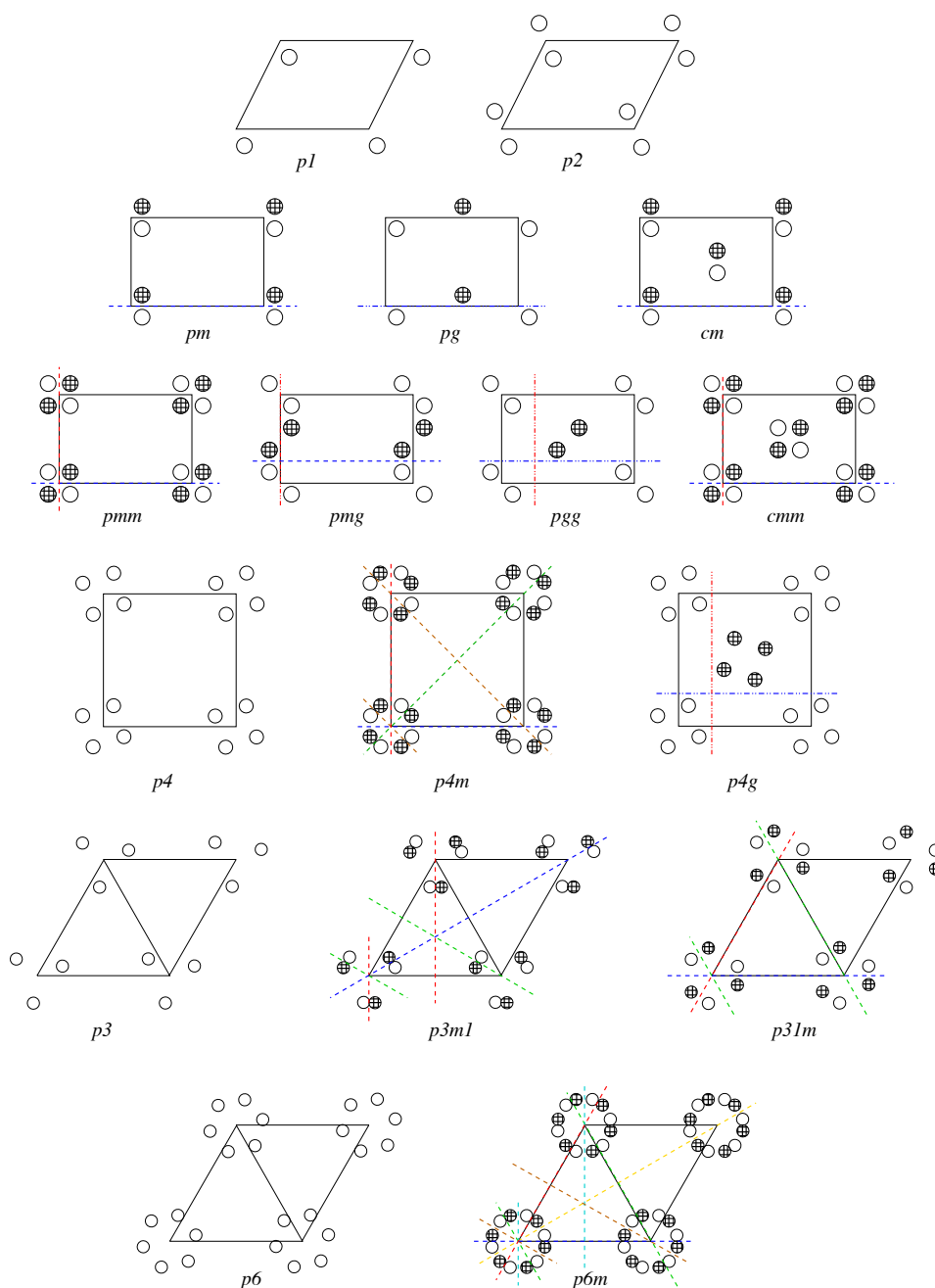


FIGURE 1.22 – Les 17 types de réseaux cristallins à $d = 2$ dimensions. On a dessiné une maille élémentaire ainsi que, sur quelques mailles adjacentes, le motif arbitraire représenté par un cercle ouvert ou son image miroir représentée par un cercle quadrillé. Les axes de réflexion ont été indiqués en ligne brisée, ceux de glissement en trait mixte. Noter les deux réseaux $p3m1$ et $p31m$ qui ont le même réseau de Bravais comme base, mais deux types de symétrie distincts qu'on identifiera. Noter aussi que tous les axes de réflexion et/ou glissement n'ont pas été dessinés. Exercice : identifier des axes de glissement dans cm ou de réflexion dans $p4g$.

être décorés par des motifs atomiques et quelle est la symétrie finale du cristal. Les symétries du réseau ainsi décoré peuvent être différentes de celles du réseau “nu”, elles peuvent impliquer non seulement des translations, rotations et réflexions mais aussi des *glissements*, obtenus par composition d’une translation par une demi-période et d’une réflexion par rapport à l’axe de translation. Les 17 groupes d’espace qu’on obtient au final se reflètent dans les 17 types de *pavages* périodiques que les artistes du monde entier (de l’Égypte antique au monde arabe à la Chine et à Hawaï) ont découvert bien longtemps avant les cristallographes (Fedorov, 1891)⁸. Voir http://en.wikipedia.org/wiki/Wallpaper_group pour une très jolie collection de pavages, appelés dans ce contexte “wallpapers” (papiers peints) par les anglo-saxons. La figure 1.22 montre ces 17 types de réseaux à deux dimensions.

La notation est conventionnelle et due à Hermann et Mauguin⁹. Elle comporte une lettre p ou c suivie de 3 symboles, dont chacun est un chiffre 1,2,4,6 ou la lettre m ou g . La première lettre p ou c indique si la maille est *primitive* ou *centrée*. L’entier n qui suit indique le plus grand ordre de symétrie de rotation présente : 1 si aucune symétrie de rotation, n si une rotation de $2\pi/n$ est une symétrie. Le symbole suivant est un m ou un g s’il existe un axe perpendiculaire à un axe de translation du réseau qui est un axe de réflexion-miroir (m) ou un axe de glissement (g), c’est un 1 s’il n’y a pas de tel axe. Le quatrième symbole précise l’existence d’un tel axe parallèle ou faisant un angle de π/n avec l’axe de translation précédent. On utilise généralement une notation abrégée (deuxième colonne de la Table 1 et figure 1.22). Voir l’article de Wikipedia juste mentionné pour plus de détails.

Chacun de ces types de réseau cristallin est caractérisé par un groupe, voir Table 1. En répondant aux questions successives

- le cristal est-il chiral, c’est-à-dire non superposable (même après un éventuel déplacement) à son image miroir ?
- quel est l’ordre n de la plus grande symétrie de rotation ?
- comment sont réalisées les symétries impropres, réflexion ou glissement ?
- le réseau est-il “primitif” (c’est-à-dire de Bravais) ou centré ?

on peut déterminer de façon non ambiguë le type cristallin, c’est-à-dire le groupe d’espace de ce cristal.

Exercice : auquel de ces 17 types de réseaux appartient chacun des deux pavages de la figure 1.10 ? Voir aussi TD.

Réseaux à une dimension

Il est instructif de regarder aussi la situation à *une* dimension. Dans ce cas, il n’existe qu’un seul réseau de Bravais et deux groupes ponctuels (selon que l’on considère ou non une symétrie de réflexion par rapport à un point). *Stricto sensu* il n’y a que deux groupes d’espace, mais il y a 7 façons de décorer le réseau uni-dimensionnel avec des motifs, pour constituer ce qu’on appelle une frise. Certains auteurs parlent donc de 7 groupes d’espace à une dimension. Ces 7 groupes sont illustrés par les 7 types de frise, cf TD.

8. Evgraf Stepanovich Fedorov (1853–1919), cristallographe russe, auteur avec A. Schönflies de la classification des groupes d’espace.

9. Carl Hermann (1898-1961), cristallographe allemand, et Charles Victor Mauguin (1878-1958), cristallographe français, sont les pères du système international de notation des systèmes cristallins.

Nom complet	Nom abrégé	Groupe ponctuel	Chiral ?	Rotation $2\pi/n$	# axes réflexion
<i>p111</i>	<i>p1</i>	1	oui	$n = 1$	0
<i>p211</i>	<i>p2</i>	2	oui	$n = 2$	0
<i>p1m1</i>	<i>pm</i>	$1m$	non	$n = 1$	1
<i>p1g1</i>	<i>pg</i>	$1m$	non	$n = 1$	0
<i>c1m1</i>	<i>cm</i>	$1m$	non	$n = 1$	1
<i>p2mm</i>	<i>pmm</i>	$2mm$	non	$n = 2$	2
<i>p2mg</i>	<i>pmg</i>	$2mm$	non	$n = 2$	1
<i>p2gg</i>	<i>pgg</i>	$2mm$	non	$n = 2$	0
<i>c2mm</i>	<i>cmm</i>	$2mm$	non	$n = 2$	2
<i>p411</i>	<i>p4</i>	4	oui	$n = 4$	0
<i>p4mm</i>	<i>p4m</i>	$4mm$	non	$n = 4$	4
<i>p4gm</i>	<i>p4g</i>	$4mm$	non	$n = 4$	2
<i>p311</i>	<i>p3</i>	3	oui	$n = 3$	0
<i>p3m1</i>	<i>p3m1</i>	$3m$	non	$n = 3$	3
<i>p31m</i>	<i>p31m</i>	$3m$	non	$n = 3$	3
<i>p611</i>	<i>p6</i>	6	oui	$n = 6$	0
<i>p6mm</i>	<i>p6m</i>	$6mm$	non	$n = 6$	6

Table 1 : Les 17 groupes d'espace, ou types de réseaux cristallins, à $d = 2$.

1.5.3 Cristallographie à trois dimensions

Passant de 2 à 3 dimensions, on procède de manière analogue, l'analyse étant évidemment beaucoup plus longue et les cas plus nombreux.

On trouve ainsi successivement 32 groupes ponctuels¹⁰, 14 types de réseaux de Bravais possibles et 230 groupes d'espace. On en trouvera la description détaillée dans les ouvrages de cristallographie¹¹. Nous nous contentons de donner ici la table des 14 réseaux de Bravais, cf fig. 1.23. En fait, plutôt que des réseaux de Bravais, dont par définition chaque maille ne contient de nœuds qu'à ses coins, on préfère souvent représenter des réseaux "non primitifs" où la maille peut en contenir plusieurs (comme le réseau rectangulaire centré au § précédent, fig. 1.21), afin de mieux faire apparaître les symétries du réseau.

On distingue les réseaux primitifs, qui ne possèdent qu'un nœud par maille (P), les réseaux centrés où un nœud supplémentaire est placé au centre de la maille (I), les réseaux où une face est centrée (C) et ceux où toutes les faces sont centrées (F). Les notations sont traditionnelles.

Exercice, dans chaque cas non primitif, identifier la sous-maille primitive. Inversement, pourquoi le dernier cas est-il qualifié d'hexagonal ?

10. Bien noter que les groupes ponctuels qui apparaissent ici sont des groupes ponctuels cristallographiques, compatibles avec l'existence d'un réseau, au contraire de ceux évoqués au § 1.3.4. Par exemple, le groupe de l'icosaèdre qui apparaissait dans la liste du § 1.3.4 est interdit comme groupe cristallographique par la discussion du § 1.5.1.

11. par exemple [6], voir aussi le site <http://it.iucr.org> des Tables Internationales de Cristallographie

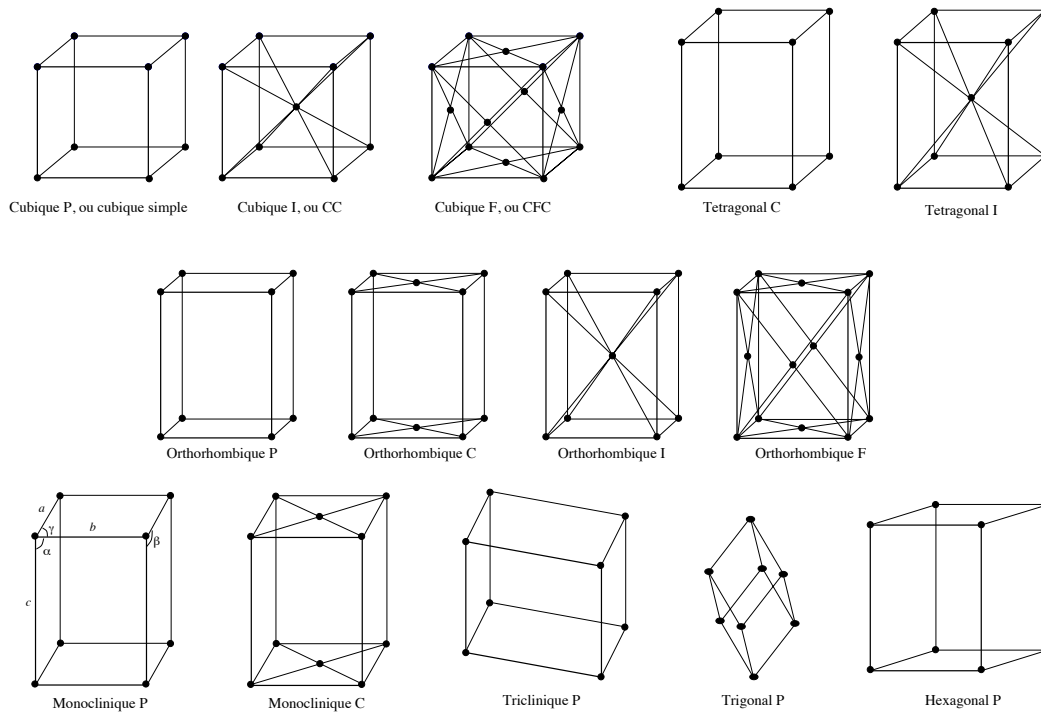
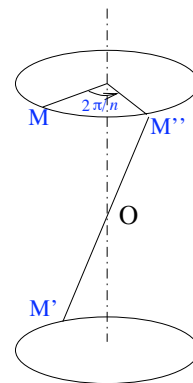


FIGURE 1.23 – Les 14 types de réseaux de Bravais à 3 dimensions. On a successivement les trois réseaux cubiques $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$; les deux réseaux tétraonaux $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$; les quatre réseaux orthorhombiques $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$; les deux réseaux monocliniques $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ et γ quelconque et le réseau triclinique $a \neq b \neq c$, α , β et γ quelconques; le réseau trigonal $a = b = c$, α , β et γ quelconques et le réseau hexagonal $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ et $\gamma = \frac{\pi}{3}$. Question : pourquoi n'y a-t-il pas de réseau monoclinique avec un nœud au centre de la maille ?

Les groupes ponctuels sont répertoriés soit dans la notation de Schönflies, (cf. § 1.3.4), soit dans la notation cristallographique de Hermann-Mauguin, comparable à celle utilisée plus haut à $d = 2$, avec une chaîne de symboles qui code précisément toutes les opérations du groupe : le premier chiffre n désigne un axe de rotation d'ordre n , avec $n = 1, 2, 3, 4, 6$; $\bar{n}$ un axe de rotation-inversion d'ordre n (c'est-à-dire la composée d'une rotation de $2\pi/n$ par une inversion par rapport à un point sur l'axe de rotation, cf ci-contre); $\frac{n}{m}$ dénote un plan de réflexion-miroir orthogonal à un axe d'ordre n ; $n2$, un axe d'ordre 2 orthogonal à celui d'ordre n ; nm , un plan de réflexion-miroir parallèle à l'axe d'ordre n ; $\bar{n}2$ et $\bar{n}m$, idem pour un axe de rotation-inversion; $\frac{n}{m}m$, un axe Δ d'ordre n avec un plan de réflexion-miroir orthogonal à Δ et n plans de réflexion-miroir parallèles à Δ . Ainsi le groupe de rotation du cube est noté O ou 432, le groupe complet (rotations et réflexions) du cube est O_h ou $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ (exercice : le vérifier). La liste des 32 groupes ponctuels est donnée dans la table 2.



Système réticulaire	Cellule élémentaire	Groupe G , nom de Schönflies	Nom de Hermann–Mauguin	$ G $ ordre de G
<i>Triclinique</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C_1	1	1
		S_2	$\bar{1}$	2
<i>Monoclinique</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$	C_{1h}	m	2
		C_2	2	2
		C_{2h}	$\frac{2}{m}$	4
<i>Orthorhombique</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	C_{2v}	$mm2$	4
		D_2	222	4
		D_{2h}	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	8
<i>Tétragonal</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	C_4	4	4
		S_4	$\bar{4}$	4
		C_{4h}	$\frac{4}{m}$	8
		D_4	422	8
		C_{4v}	$4mm$	8
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	8
		D_{4h}	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	16
<i>Trigonal</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 2\pi/3, \neq \pi/2$	C_3	3	3
		S_6	$\bar{3}$	6
		C_{3v}	$3m$	6
		D_3	32	6
		D_{3d}	$\bar{3} \frac{2}{m}$	12
<i>Hexagonal</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$	C_6	6	6
		C_{3h}	$\bar{6}$	6
		C_{6h}	$\frac{6}{m}$	12
		D_6	622	12
		C_{6v}	$6mm$	12
		D_{3h}	$\bar{6}m2$	12
		D_{6h}	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	24
<i>Cubique</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	T	23	12
		T_h	$\frac{2}{m} \bar{3}$	24
		T_d	$\bar{4}3m$	24
		O	432	24
		O_h	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	48

Table 2 : Les 32 groupes ponctuels à $d = 3$ et les 7 systèmes réticulaires auxquels ils s'appliquent.

Des exemples que l'on rencontre souvent en physique sont ceux des trois réseaux cubiques, usuellement désignés en français par les acronymes C, CC et CFC (cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées) et en anglais par C, BCC (body centered) et FCC, et aussi celui du réseau hexagonal, voir ci-dessous.

Les groupes d'espace peuvent aussi impliquer non seulement des glissements comme à $d = 2$

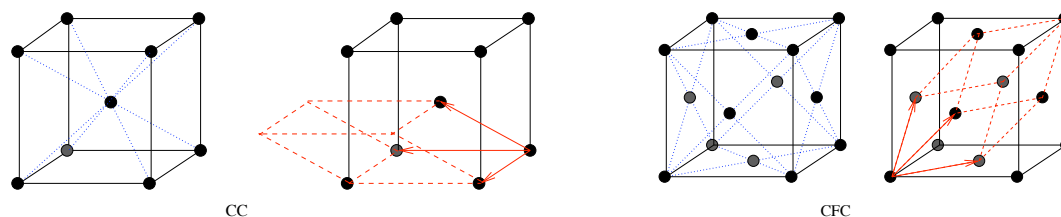


FIGURE 1.24 – Réseaux cubique centré et cubique à faces centrées. On a dessiné un choix de maille primitive en lignes (tirets) rouges. La symétrie cubique n'est pas évidente sur cette maille primitive !

(avec maintenant un *plan* de glissement) mais aussi des “vissages”, qui sont des mouvements hélicoïdaux, composés d'une rotation d'axe $\vec{u}$ et d'une translation parallèle à $\vec{u}$...

Les 230 types de groupes cristallins ont tous été observés expérimentalement à quelques exceptions près.

Quelques exemples de corps cristallisant dans les systèmes C, CFC, CC, hexagonal etc.

Expérimentalement on constate que le cuivre cristallise dans un réseau CFC, de même que Al, Ni, Cu, Ag, Au et le fer $\text{Fe}\gamma$ (une des phases du fer). Le fer $\text{Fe}\alpha$ ainsi que Ba, Cr, V, Mo, W ont des cristaux CC. Les corps Mg, Ca, Sr, Ti, Co adoptent une structure hexagonale compacte, voir Fig. 1.25.

Il est instructif de considérer et de comparer les cristaux de diamant et de blende de zinc (sulfure de zinc ZnS). L'un et l'autre sont basés sur un réseau cubique à faces centrées, dans lequel en plus des atomes (de C ou de Zn, respectivement) aux 8 coins du cube et aux centres des 6 faces, quatre atomes supplémentaires (de C ou de S, resp.) occupent les milieux de 4 des segments joignant le centre du cube aux coins et forment avec les atomes voisins des coins ou des faces un petit tétraèdre, voir Fig. 1.26. Chaque atome de C a quatre voisins C, chaque atome de Zn de la blende a 4 voisins S et vice-versa (Exercice : le vérifier sur la figure). Mais ces atomes voisins étant identiques dans le diamant et différents (Zn et S) dans la blende, la symétrie ponctuelle d’“inversion” par rapport au milieu des segments joignant les atomes voisins est une symétrie du cristal de diamant, mais pas de la blende, puisqu'elle échange les Zn et les S, voir Fig. 1.26. Les groupes d'espace du diamant et de la blende (ou “sphalérite”) sont donc distincts (et répondent aux doux noms de $Fd\bar{3}m$ et $F\bar{4}3m$, respectivement).

Autre forme cristallisée de carbone pur, le graphite est très différent du diamant, Fig. 1.27. Il est composé de feuillets hexagonaux non compacts, ayant la structure du graphène, (Fig. 1.5), avec une distance de plan à plan de l'ordre de 0,335 nm. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type sp^2 , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type π , ce qui explique les propriétés très anisotropes, mécaniques (clivage et faible dureté, cf la mine des crayons!) ou de transport (conductibilité électrique), très différentes dans les feuillets et entre feuillets.

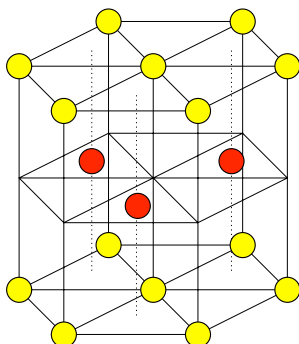


FIGURE 1.25 – Le réseau hexagonal compact. Les atomes de la couche intermédiaire sont à la verticale des centres de gravité de la moitié des triangles des couches voisines.

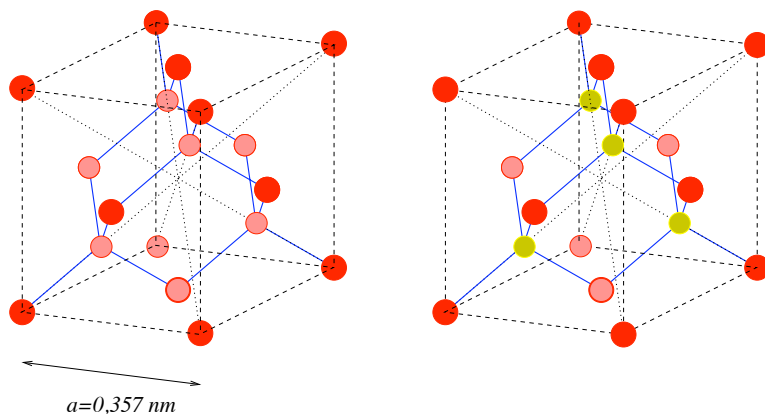


FIGURE 1.26 – Les réseaux cristallins du diamant et de la blende ZnS. En tirets noirs, le réseau cubique sous-jacent, en traits continus (bleus) les segments entre atomes voisins formant un tétraèdre. En pointillé les diagonales du cube, se croisant au centre 0. Vérifier que chaque cube contient autant d'atomes de Zn que de S.

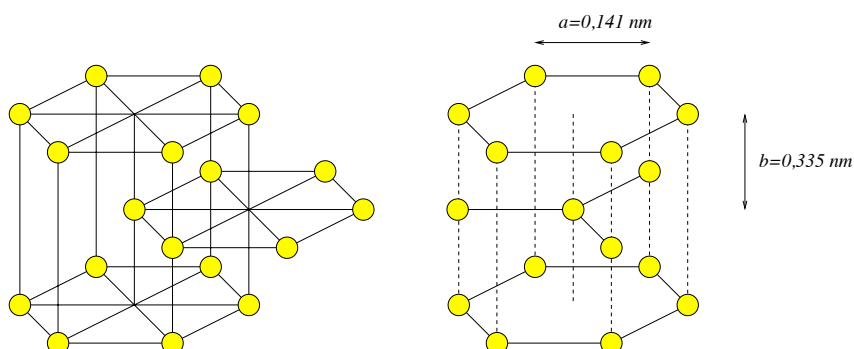


FIGURE 1.27 – Deux représentations de la maille du graphite (pas à l'échelle !)

Le chlorure de sodium cristallise dans une structure cubique, voir Fig. 1.28. Les cations Na^+ forment un sous-réseau cubique à faces centrées dans lequel les cations Cl^- viennent s'intercaler, formant un deuxième réseau cubique à faces centrées, décalé par rapport au premier de la moitié du côté de sa maille. Chaque ion Cl est entouré de 6 ions Na formant un octaèdre régulier autour de lui et vice-versa, et on dit que les Cl^- occupent les “sites octaédriques” de la maille des Na, voir figure. Dans cette description, les ions Na^+ et Cl^- sont interchangeables.

La wurtzite, une autre forme cristalline du sulfure de zinc, forme deux empilements hexagonaux compacts enchevêtrés, voir Fig. 1.29.

Le quartz α cristallise dans le système cristallin trigonal, avec un axe d'ordre 3. Comme mentionné plus haut, il vient en deux espèces, gauche et droite, selon la façon dont les tétraèdres SiO_4 qui le composent s'enroulent autour de cet axe en hélices gauches ou droites, cf Fig. 1.30. C'est là l'origine des propriétés chirales observées, pouvoir rotatoire, etc.

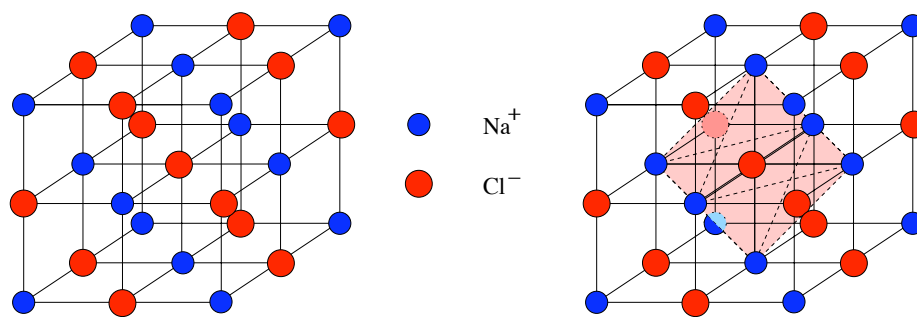


FIGURE 1.28 – Le cristal de NaCl. Chaque ion de Cl a pour plus proches voisins 6 ions Na qui forment un octaèdre centré sur lui, (ici en tirets), et vice versa.

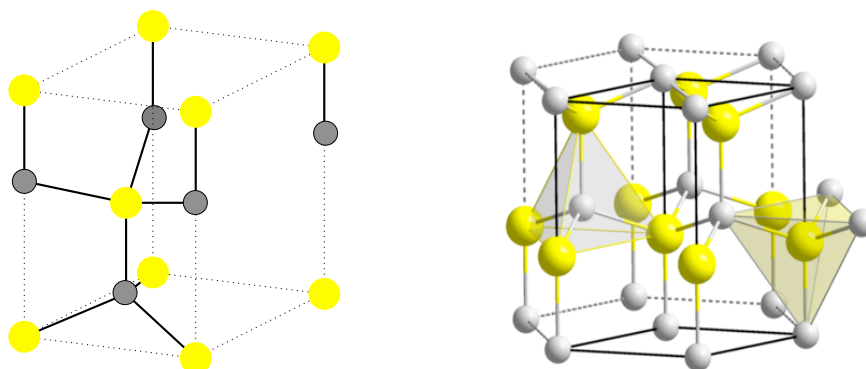


FIGURE 1.29 – Deux représentations du cristal de wurtzite, formé de deux réseaux hexagonaux de Zn et de S qui s'enchevêtrent. Chaque Zn est au centre d'un tétraèdre de S, et vice versa. Source Wikipedia

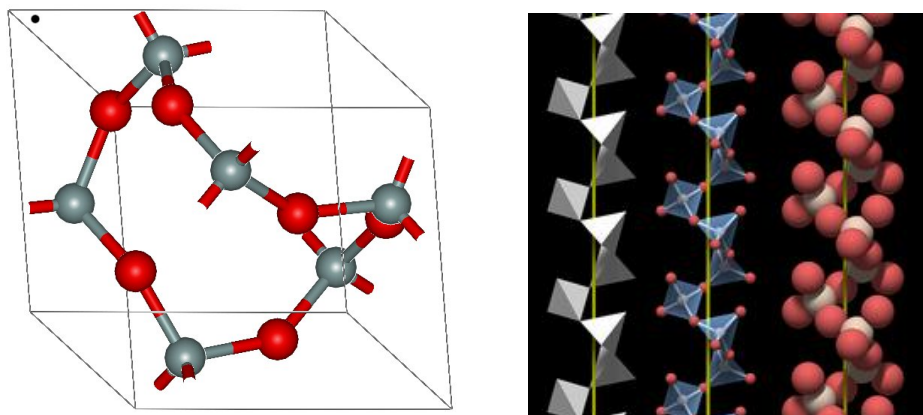


FIGURE 1.30 – Différentes représentations de la structure cristalline du quartz α (Sources : <http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz>, http://www.quartzpage.de/gen_struct.html).

Densités d'atomes. Compacité des empilements

Combien y-a-t-il d'atomes de carbone par maille cubique du diamant ? Il convient de compter chaque atome en lui affectant un "poids" qui tient compte du nombre de mailles cubiques auxquelles il appartient. Ainsi chacun des 8 atomes des 8 coins est commun aux huit mailles qui touchent ce coin et a un poids $\frac{1}{8}$. Chacun des 6 atomes placés aux centres des faces des cubes est partagé par deux faces et a donc a poids $\frac{1}{2}$. Enfin les 4 atomes placés à l'intérieur viennent avec le poids 1. Au total, chaque maille cubique du diamant (ou de la blende ZnS, ou du carbure de Si) possède $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes, tandis qu'une maille cubique à faces centrées ordinaire en a 4.

De la même façon, on calcule qu'une maille cubique centrée avec un atome par nœud du réseau compte $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille.

Si on assimile chaque atome (ou ion) d'un cristal à une petite sphère dont le rayon est connu, on peut calculer la *compacité* τ (ou taux de remplissage) définie comme le rapport du volume occupé par ces sphères au volume total. Ainsi pour le chlorure de césium, à maille cubique centrée de côté $a = 411$ pm, étant donnés le rayon de l'ion Cs^+ , $r_+ = 174$ pm et celui de Cl^- , $r_- = 181$ pm, montrer que la compacité est $\tau = \frac{4\pi}{3}(r_+^3 + r_-^3)/a^3 = 0,676$.

Calculer ainsi la compacité du chlorure de sodium NaCl : $\tau = 0.644$ à partir de la distance interatomique $d_{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-} = 2.82$ Å, $r_{\text{Na}^+} = 0.99$ Å, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81$ Å.

Imaginons que les atomes soient des petites sphères jointives. On parle alors d'empilement compact de sphères. Dans l'empilement compact CFC, avec une maille de côté a , il y a 4 sphères, deux sphères voisines ont par exemple les coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$, leur distance est $a/\sqrt{2}$, le rayon de chacune est $r = a/2\sqrt{2}$ et son volume $v = \frac{4}{3}\pi r^3$, donc la compacité $\tau = 4v/a^3 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$.

Calculer de même la compacité d'un empilement hexagonal compact (fig. 1.25), ou celui d'un empilement CC (cubique centré).

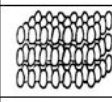
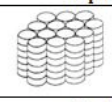
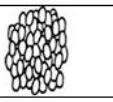
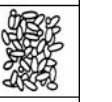
Cristallin	Colonnaire	Smectique	Nématique		Isotrope
C	Col	S _B S _C S _A	N _D	N	I
ordre	ordre d'orientation et de position		ordre d'orientation		désordre
					
	molécules plutôt symétriques avec 2 chaînes grasses		molécules discotiques	$\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{CN}$ Ex : cyanobiphényles	

FIGURE 1.31 – Différents types de cristaux liquides ou mésophases Source Wikipedia

Un problème important pour le mathématicien ou le physicien comme dans la vie pratique est celui des empilements les plus compacts possibles. Comment disposer dans l'espace $\mathbb{R}^3$ des sphères de même rayon pour obtenir la plus grande densité ? Comme tous les marchands de fruits le savent, la réponse est donnée par des dispositions en couches successives suivant un réseau triangulaire, chaque nouvelle couche venant se loger dans les creux de la précédente. Montrer que pour la 3ème couche, il y a deux choix possibles inéquivalents, dont l'un correspond à un réseau CFC. Et l'autre ? L'un et l'autre remplissent une fraction $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74048$ de l'espace. Ce résultat conjecturé par Kepler il y a 4 siècles (1611) n'a été démontré rigoureusement qu'il y a quelques années (T. Hales 1998) ! S'il est assez aisé à démontrer en supposant l'empilement régulier, donc obéissant à l'une des symétries cristallographiques, il est infiniment plus complexe si on ne suppose *a priori* aucune symétrie.

Quand on connaît les masses des atomes constituants, ce même genre de considérations permet de calculer la masse volumique (ou “densité”) d'un solide cristallisé. Voir l'exemple du diamant et du graphite dans les Exercices.

1.5.4 Autres ordres translationnels ou orientationnels

Nous nous contenterons de quelques mots sur des objets physiques présentant d'autres types d'ordre translationnel ou orientationnel :

- les cristaux liquides
- les quasi-cristaux
- les nanotubes de carbone.

Cristaux liquides : il s'agit de molécules de forme allongée ou aplatie en galette, et donc enclines à adopter un ordre orientationnel, et éventuellement un ordre translationnel partiel, intermédiaire entre les ordres solides et liquides. On distingue les

- nématiques : molécules oblongues parallèles (ordre orientationnel uniquement)
- smectiques : molécules dans des couches parallèles équidistantes, ordre translationnel partiel, mais pas d'ordre au sein des couches (“plan liquide orienté”)
- cholestériques : plans liquides orientés, les orientations de plan à plan forment une hélice

mais il existe aussi d'autres phases, colonnaires, etc, voir Figure 1.31.

Quasi-cristaux : Découverts au milieu des années 80, les quasi-cristaux ont dans un premier temps paru paradoxaux aux physiciens et cristallographes : des images de diffraction par rayons X (cf Chapitre 2) faisaient apparaître une symétrie d'ordre 5 ou 10, (Fig. 1.32(a)), semblant indiquer une structure cristalline ayant cette même symétrie. Cela était donc en contradiction avec le résultat du § 1.5.1 qui interdit une symétrie d'ordre autre que 1,2,3,4 ou 6 dans un cristal. On a compris alors que la symétrie des images de diffraction était compatible

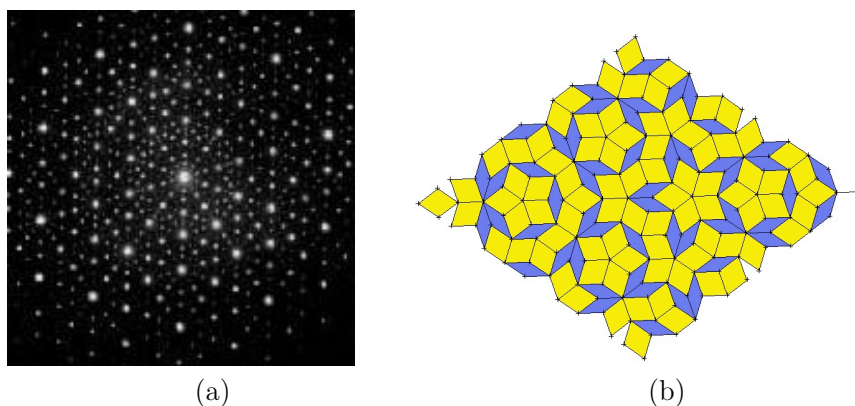


FIGURE 1.32 – (a) : une image de diffraction de rayons X avec une symétrie d’ordre 10 ; (b) un pavage de Penrose : noter la symétrie *locale* d’ordre 5 mais l’absence de symétrie de translation (Source Wikipedia).

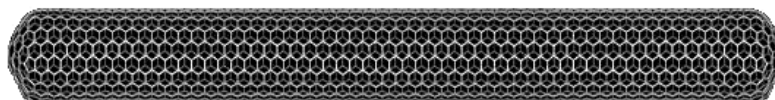


FIGURE 1.33 – Un nanotube de carbone (Source Wikipedia).

avec une symétrie plus faible que celle d’un cristal véritable, dans une structure dite *quasipériodique*, où une symétrie *locale* de rotation d’ordre 5 (ou 8, ou 10) peut exister sans ordre translationnel. Les atomes du corps ne sont pas disposés aux nœuds d’un réseau de Bravais. Un bon exemple de cette situation est donné par les fameux *pavages de Penrose*, voir Fig. 1.32(b) pour un exemple.

Nanotubes de carbone : Les nanotubes de carbone sont des objets très étudiés dans les nanotechnologies contemporaines et très intéressants pour leurs propriétés mécaniques (“résilience”, dureté) et optiques, et pour leurs conductibilités thermique et électrique très élevées. On peut se les représenter comme constitués d’un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, et éventuellement refermé à ses extrémités. Un tel nanotube a des dimensions typiques de 1 à 10 nanomètres en diamètre et de plusieurs micromètres en longueur, donc un rapport de 100 à 1000 entre ses deux dimensions. Dans l’approximation d’un cylindre infini, un tel nanotube a comme symétries des rotations discrètes d’angle $2\pi/n$ si n est le nombre d’hexagones homologues dans une section transversale, des translations discrètes et aussi des déplacements hélicoïdaux.

L’article de Wikipedia http://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube_de_carbone donne une bonne introduction au sujet.

1.6 Exercices

1. Pavages et cristaux 2d

Pour chacune des gravures d’Escher de la Fig. 1.34, dans lesquelles on ne tiendra pas compte des couleurs, identifier les symétries et le “groupe d’espace” (ici à $d = 2$) selon l’algorithme

FIGURE 1.34 – 4 gravures d’Escher, Source : <http://www.mcescher.com/>

expliqué à la Table 1.

2. Systèmes cristallins à 3d

Examiner les 14 réseaux de la figure 1.23 et déterminer leur groupe ponctuel de symétrie. Montrer que seuls 7 des 32 groupes ponctuels possibles apparaissent. Comparer avec les données de la Table 2 et commenter.

3. Pérovskite

Les pérovskites (du nom du minéralogiste russe L.A. Perowski (1792-1856)) désignent à l’origine une classe de cristaux de titanates, de calcium, de baryum, de strontium, etc. Voir figure 1.35, où un ion Ti^{4+} est au centre de la maille cubique, des Ca^{2+} aux coins et O^{2-} aux centres des faces. Vérifier la neutralité du cristal. Donner la formule chimique de ce corps. Montrer qu’on peut aussi représenter ce cristal comme une juxtaposition d’octaèdres se joignant par les O aux sommets, avec un Ti au centre de chaque octaèdre et un Ca ou un Ba au milieu des “cuboctaèdres” intercalaires. L’appellation pérovskite a été étendue à des silicates XSiO_3 , etc, qui cristallisent dans la même structure.

4. Densité du diamant et du graphite

En s’appuyant sur les dessins des mailles du diamant et du graphite, Fig. 1.26 et 1.27, et sur les dimensions interatomiques qui y figurent,

- calculer le nombre d’atomes par maille ;
- calculer le volume de la maille ;
- en prenant $m_C = 12\text{g}/\mathcal{N}$ pour masse de l’atome de C, $\mathcal{N}$ le nombre d’Avogadro, calculer la masse volumique (“densité”) du diamant et celle du graphite. Les valeurs expérimentales

sont respectivement de 3.5 à 3.53 g/cm³ et de 2.09 à 2.23 g/cm³ selon les variétés.
Conclure.

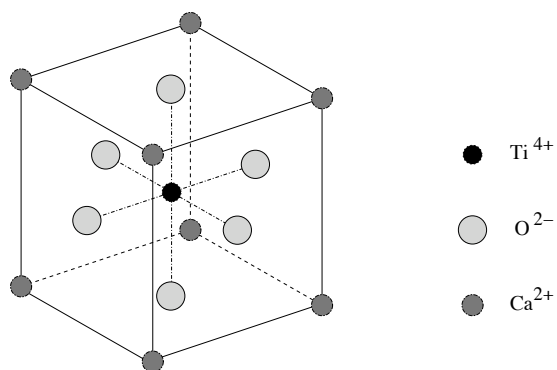


FIGURE 1.35 – Pérovskite