

Cristaux

Galilée a dit que «Le livre de la nature est écrit en langage mathématique». On a l'habitude d'illustrer ce principe en physique, mais il apparaît aussi en chimie. C'est le cas lorsque l'on veut classer les éléments selon leurs propriétés chimiques. Les cristaux sont des éléments dont les atomes sont disposés de manière périodique dans l'espace. Leur classification dépend des symétries de cette disposition.

Christiane Rousseau
Université de Montréal

Qu'est ce qu'un cristal ?

Selon l'Union internationale de cristallographie, un cristal est un solide dont le diffractogramme est essentiellement discret. Bien mystérieux tout cela... Pour analyser un solide, on le soumet à un faisceau de rayons X. Les atomes provoquent la dispersion du faisceau dans certaines directions. Par définition, le solide est un *cristal* lorsque l'image sur une plaque photographique est constituée de points lumineux isolés : on dit alors que l'image est *discrète*. L'objectif est alors de reconstruire l'organisation spatiale des atomes du cristal en analysant l'image obtenue.

Historiquement, pour qualifier le solide de cristal, on demandait que le réseau des atomes soit invariant sous trois translations indépendantes dans l'espace. La découverte des quasi-cristaux¹ en 1982, qui a valu à Dan Shechtman le prix Nobel de chimie 2011, a forcé la modification ci-dessus de la définition. Elle a aussi stimulé la recherche mathématique associée.

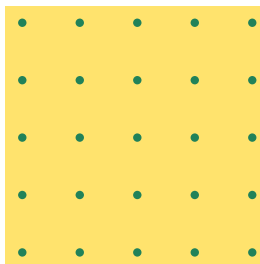
Les cristaux périodiques

Dans un cristal périodique dans l'espace, les atomes sont organisés de manière périodique : la trame sous-jacente est un ensemble infini de points, appelés *nœuds*, et trois translations envoyant ce *réseau* sur lui-même. La grande question est celle de *classifier* les cristaux : ceci commence par la classification des réseaux. Qu'est ce que cela signifie ? Commençons en dimension 2.

Les réseaux de Bravais en 2D

Un premier exemple de réseau dans le plan est donné par les points (x, y) du plan à coordonnées entières.

Tous les points du réseau sont obtenus à partir d'un point initial, en appliquant des translations successives du vecteur $(1, 0)$ ou du vecteur $(0, 1)$, ou encore de leurs inverses, soit les translations du vecteur $(-1, 0)$ ou du vecteur $(0, -1)$.

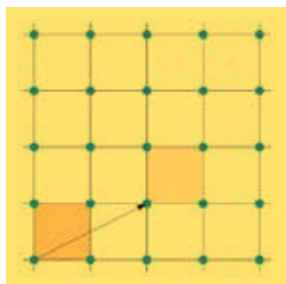


Chaque translation d'un vecteur (m, n) à coordonnées entières envoie le réseau sur le réseau. On dit que c'est une *symétrie du réseau*.



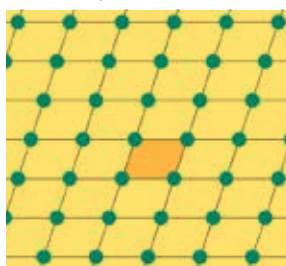
1. Voir « Roger Penrose (1931-) » dans *Accromath*, vol. 5.1, 2010.

Nous avons mis en évidence une *maille élémentaire* qui est le carré dont 2 côtés sont les translations de base. Nous voyons aussi qu'il existe beaucoup d'autres transformations géométriques, aussi appelées *symétries du réseau*, qui envoient ce réseau sur lui-même : par exemple la symétrie



par rapport à une droite verticale passant par des points du réseau.

Regardons maintenant un deuxième réseau. On voit que la maille élémentaire est un parallélogramme quelconque (c'est-à-dire ni un rectangle, ni un losange) et que les seules symétries du réseau sont les translations.

Réseau B_1

En cristallographie, on classe les

réseaux selon leur ensemble de symétries :

deux réseaux sont équivalents s'ils ont des ensembles équivalents de symétries.

Par cela on entend le même *type* de symétries. Ainsi deux réseaux dont la maille élémentaire est un parallélogramme quelconque ont pour seules symétries les translations engendrées par deux vecteurs indépendants et des rotations d'angle 180° dont les centres sont disposés

de manière semblable, mais les vecteurs de translation ne sont pas nécessairement les mêmes pour les deux réseaux. De même, tous les réseaux à maille élémentaire carrée sont équivalents. Ceci nous définit une relation d'équivalence sur les réseaux qui est importante en chimie parce qu'on a en général des propriétés chimiques communes aux classes d'équivalence de réseaux sont appelées les *réseaux de Bravais*. Il est facile de se convaincre qu'il y a exactement cinq réseaux de Bravais :

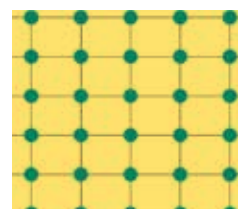
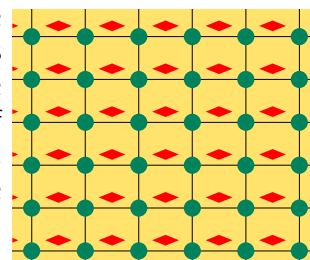
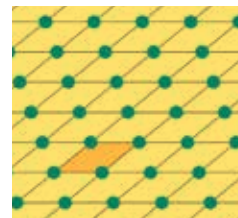
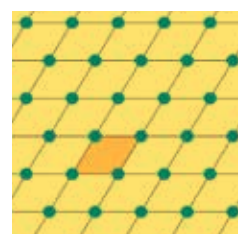
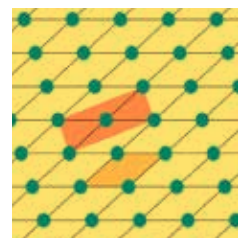
1. le réseau B_1 dont la maille élémentaire est un parallélogramme quelconque (appelé réseau monoclinique);
2. le réseau B_2 dont la maille élémentaire est un rectangle non carré (appelé réseau orthorhombique);
3. le réseau B_3 dont la maille élémentaire est un losange d'angle aigu différent de 60° (appelé réseau orthorhombique centré);
4. le réseau B_4 dont la maille élémentaire est un carré (appelé réseau tétragonal ou quadratique);
5. le réseau B_5 dont la maille élémentaire est un losange d'angle aigu égal à 60° (appelé réseau hexagonal).

Ces 5 réseaux ont tous des ensembles de symétries différents. Par exemple, les réseaux B_3 et B_5 ont tous deux des mailles élémentaires en forme de losange et sont donc invariants sous des symétries par rapport aux diagonales des losanges. Mais le réseau B_5 est aussi invariant sous des rotations d'angle 60° .

Les présentations des réseaux varient dans la littérature. Ainsi, le réseau B_3 est généralement présenté comme un *réseau rectangulaire à faces centrées* : regardez sur la figure la maille rectangulaire avec un site en son centre.

Les groupes cristallographiques

Prenons maintenant un réseau de Bravais rectangulaire. Tel que, la maille élémentaire est vide. Mais supposons que l'on mette un motif sur la maille élémentaire. En appliquant ce motif sur toutes les mailles élémentaires, on obtient un pavage du plan comme sur la figure.

Réseau B_2 Réseau B_3 Réseau B_5 

Sur ce pavage, on voit que les symétries par rapport à des droites horizontales ont disparu, alors que celles par rapport à des droites verticales demeurent. Son groupe de symétrie est donc plus petit que celui du réseau B_2 . Quels sont donc tous les « groupes de symétrie » des pavages du plan ? Il y en a forcément plus que de réseaux de Bravais, puisque le pavage ci-dessus appartient aussi au réseau B_2 . Ces groupes de symétrie sont appelés les *groupes cristallographiques*. Ils sont au nombre de 17 que nous allons décrire ci-dessous. Chaque réseau de Bravais contient plusieurs groupes cristallographiques, selon les motifs appliqués sur la maille. Les motifs peuvent détruire des symétries. Donc, c'est en absence de motif qu'on a le plus de symétries.

Les symétries d'un pavage

Les symétries d'un pavage sont des *isométries* du plan, c'est-à-dire des transformations qui préservent les distances, et qui envoient le pavage sur le pavage. Comme la composition d'isométries est une isométrie, on va souvent se contenter d'énumérer un *ensemble de générateurs*, soit un ensemble de symétries, tel que toute symétrie du pavage est obtenue comme composition d'un nombre fini de ces générateurs et de leurs inverses. Ces générateurs peuvent être des types suivants :

- une translation : en fait, on a toujours deux générateurs qui sont des translations indépendantes ;
- une rotation d'un angle de 60° , 90° , 120° ou 180° . On dit d'une rotation d'angle $360^\circ/n$ qu'elle est d'ordre n , parce que, composée n fois avec elle-même, elle est l'identité. Les seules rotations possibles sont d'ordre, 2, 3, 4 et 6.
- une symétrie par rapport à une droite ;
- une symétrie glissée, soit la composition d'une symétrie par rapport à une droite et d'une translation. On prendra comme générateurs des symétries glissées seulement quand la symétrie par rapport à la droite n'est pas elle-même une symétrie du pavage.

On omettra de spécifier les translations qui sont présentes dans chaque cas, et on décrira des générateurs sur une maille élémentaire,

en ne listant que ceux qui ne peuvent être déduits des précédents par composition avec une translation.

Symétries du réseau B_1

On a besoin de quatre générateurs correspondant à des rotations d'ordre 2. On notera **2222** le groupe cristallographique correspondant (auss appelé $p2$ dans la littérature). Les centres de rotation de ces générateurs sont indiqués par des étoiles bleues dans la figure ci-contre. Règle générale : la couleur **bleu** sera associée aux rotations.

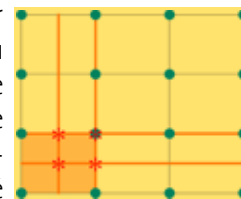


Dans la section problèmes, vous pourrez montrer que la composition d'une symétrie d'ordre 2 avec une translation de vecteur \vec{v} est encore une symétrie d'ordre 2, dont le centre est situé à la distance $\vec{v}/2$ du premier centre. Ainsi, dès qu'une des rotations disparaît, elles disparaissent toutes les quatre !

Donc, le seul autre groupe cristallographique associé au réseau B_1 est le groupe **0** (auss appelé $p1$) qui ne contient rien à part les translations.

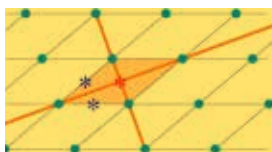
Symétries du réseau B_2

Ce réseau a maintenant des axes de symétrie horizontaux et verticaux. On a besoin dans les générateurs de deux axes verticaux et deux axes horizontaux. Ces axes se coupent en 4 points par lesquels passent deux axes chacun. On notera chaque tel point par ***2** : le **rouge** est la couleur pour les symétries par rapport à une droite, le ***2** indique le nombre d'axes de symétrie passant par un même point (ces points sont dessinés par des étoiles sur la figure), et on précédera toujours la notation d'une unique étoile ***** qui signifie « symétrie miroir » (pour une raison un peu mystérieuse expliquée ci-dessous). Le groupe cristallographique associé est caractérisé par l'ensemble des quatre tels points, noté ***2222** (auss appelé pmm). Ce réseau a aussi des rotations d'ordre 2. Pourquoi ne



les avons-nous pas notées? C'est parce qu'elles sont redondantes : dans la section problèmes, vous pourrez montrer que la composition de deux symétries par rapport à deux droites faisant un angle θ est une rotation d'angle 2θ .

Symétries du réseau B_3

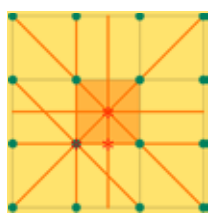


Ici, on a deux axes de symétrie perpendiculaires, ce qui contribue pour $\star 2$.

On a aussi deux rotations d'ordre 2, ce qui contribue 22 : on notera le groupe cristallographique associé $22\star 2$ (auss appelé cmm).

Symétries du réseau B_4

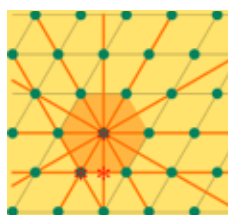
Ici, on a des symétries par rapport à deux droites horizontales, deux droites verticales et deux droites obliques (les diagonales de la maille élémentaire). Ceci nous donne deux points de type $\star 4$ et un point de type $\star 2$. On notera le groupe cristallographique associé $\star 442$ (auss appelé $p4m$).



On notera le groupe cristallographique associé $\star 442$ (auss appelé $p4m$).

Symétries du réseau B_5

Ce cas est plus difficile. Jusqu'ici, les symétries qu'on a étudiées envoyaient une maille élémentaire sur une maille élémentaire du même pavage. Mais en fait, ce ne sont pas les mailles élémentaires qui sont importantes mais le réseau lui-même ! Chaque maille est la réunion de deux triangles équilatéraux, et on peut remarquer que les côtés de ces triangles et leurs hauteurs sont des axes de symétrie. Ceci nous donne un point de type $\star 6$ (le centre du triangle), un point de type $\star 3$ (un sommet du triangle) et un point de type $\star 2$ (le pied d'une hauteur). On notera ce cas $\star 632$ (auss appelé $p6m$).



On aime bien remarquer que ce réseau revient aussi à paver le plan avec des hexagones, à condition d'avoir un point du réseau au centre de chaque hexagone. Pour cette raison, nous avons choisi de dessiner les symétries sur une maille hexagonale qui paverait tout le plan. Ce pavage du plan est important sur le plan chimique. En effet, dans le graphite, les atomes de carbone sont placés aux sommets d'hexagones dans un plan (mais il n'y a pas d'atomes de carbone au centre des hexagones). C'est également le cas dans les nanotubes de carbone².

Pourquoi cette notation bleue et rouge ?

Cette notation astucieuse a été introduite par le mathématicien John Conway. Il a associé une valeur à chaque symbole bleu ou rouge et il a montré que la somme des valeurs associées vaut toujours 2 (voir tableau ci-contre). Vérifions pour le type $\star 632$,

$$1 + \frac{5}{12} + \frac{2}{6} + \frac{1}{4} = 2 !$$

Et vous pouvez vérifier pour les autres cas déjà décrits. John Conway a fait mieux : il a montré que chacune des décompositions de 2 en une somme de valeurs du tableau correspond à un groupe cristallographique et qu'il y a exactement 17 telles décompositions : montrer le théorème de Conway est difficile mais, par contre, chercher les 17 décompositions est un jeu auquel vous pouvez vous amuser.

Il apparaît dans le tableau un symbole que nous n'avons pas encore défini, soit \times : ce symbole désigne une symétrie glissée.

2. Voir « Fullerènes et polyèdres » dans *Accromath*, vol. 2.2, 2007.

Valeurs associées aux symboles

Symboles	Valeur
0	1
2	1/2
⋮	⋮
N	(N - 1)/N
★	1
×	1
2	1/4
⋮	⋮
N	(N - 1)/2N

Nous avons déjà décrit six groupes cristallographiques, soit :

0, 2222, 22★2, ★2222, ★442 et ★632.

Les 17 groupes cristallographiques

0	p1	B_1
2222	p2	B_1
333	p3	B_5
442	p4	B_4
632	p6	B_5
★2222	pmm	B_2
★333	p3m1	B_2
★442	p4m	B_2
★632	p6m	B_2
★★	pm	B_2
★×	cm	B_2
××	pg	B_2
22★2	pmg	B_3
22×	pgg	B_3
2★22	cmm	B_3
3★3	p31m	B_3
4★2	p4g	B_4

Nous ajoutons les 11 autres dans le tableau récapitulatif ci-contre, en donnant dans la deuxième colonne leur nom dans la littérature. La dernière colonne du tableau donne le réseau de Bravais auquel appartient le groupe cristallographique.

Pour la dernière colonne du tableau, il est facile de se convaincre que tous les noms ayant un **3** ou un **3** sont des réseaux du type B_5 , et tous ceux ayant un **4** ou un **4** sont des réseaux du type B_4 . Dès qu'il y a une symétrie glissée, il faut qu'il y ait eu un axe de symétrie, ce qui exclut B_1 .

Pas de rotation d'ordre 5 !

Remarquez la beauté de l'argument de Conway. Il permet de montrer directement qu'il n'y a pas de rotation d'ordre 5. En effet, un **5** aurait une valeur de $4/5$ et il n'y a aucun moyen de compléter à une somme de 2, avec les valeurs possibles, si on se rappelle que chaque fois qu'on utilise un chiffre rouge, **N**, il doit être accompagné d'une étoile rouge, **★**.

Les réseaux de Bravais en 3D

Les cristaux en 2D sont rares. À l'exception de plusieurs structures du carbone, ils sont plus en 3D. Ce cas est incomparablement plus compliqué, mais les principes de base sont les mêmes. On regarde des réseaux de points obtenus en appliquant à un point de départ des compositions de trois translations indépendantes et de leurs inverses. On dit que deux réseaux sont équivalents s'ils ont les mêmes groupes de symétrie. Les réseaux de Bravais sont les classes d'équivalence de réseaux.

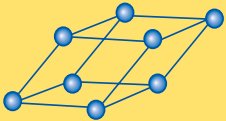
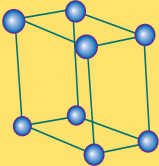
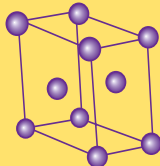
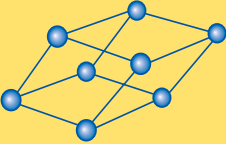
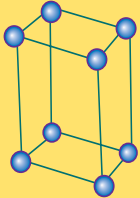
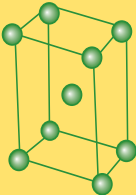
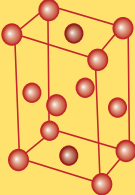
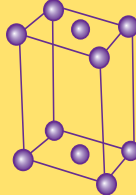
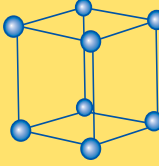
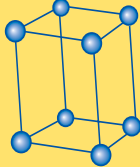
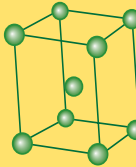
En 2D, un réseau avait plus de symétries qu'un autre quand, soit les vecteurs des translations avaient même longueur, soit encore l'angle entre les deux vecteurs prenait une valeur particulière. La même chose est encore vraie en 3D, mais comme on a trois vecteurs au lieu de deux, il y a bien sûr plus de cas. En 3D, il y a 14 réseaux de Bravais que nous allons décrire maintenant. Quant aux groupes cristallographiques, c'est-à-dire les pavages de l'espace qui ont des groupes de symétrie différents, il y en a 230 ! Leur description complète est donc un travail de moine. Dans le cas 2D, nous avons dit que le réseau B_3 à maille en forme de losange est plutôt présenté comme un réseau rectangulaire avec un site au centre du rectangle. Cette forme de présentation prévaut aussi pour les réseaux 3D. Les réseaux de Bravais sont organisés en 7 systèmes cristallins dont la maille est un parallélépipède, plus 7 autres réseaux avec des sites additionnels, soit au centre du parallélépipède, soit au centre de deux faces opposées (appelées bases), soit au centre de toutes les faces. Ils apparaissent dans le tableau ci-contre. Les vecteurs engendrant la maille élémentaire sont \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , de longueur respective a , b et c . L'angle entre \vec{a} et \vec{b} est γ , celui entre \vec{a} et \vec{c} est β , et celui entre \vec{b} et \vec{c} est α .

Vous pourriez avoir l'impression que le réseau avec $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ est manquant... Mais non ! C'est le réseau cubique à faces centrées. Montrons-le. Prenons un cube d'arête 2 dont les sommets sont en $\pm 1, \pm 1, \pm 1$, et considérons le sommet $S = (-1, -1, -1)$. Il est attaché à trois faces. Les coordonnées des centres de ces faces sont $C_1 = (-1, 0, 0)$, $C_2 = (0, -1, 0)$ et $C_3 = (0, 0, -1)$.

Une maille élémentaire est donnée par le parallélépipède engendré par les vecteurs $\vec{a} = \overline{SC_1} = (0, 1, 1)$, $\vec{b} = \overline{SC_2} = (1, 0, 1)$ et $\vec{c} = \overline{SC_3} = (1, 1, 0)$. Les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont tous trois de longueur $\sqrt{2}$. De plus, leur produit scalaire deux à deux vaut 1 :

$$1 = \vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{2} \cos \theta.$$

Donc, ils font deux à deux un angle dont le cosinus vaut $1/2$, c'est-à-dire un angle de 60° ! À vous d'explorer la forme de la maille élémentaire des autres réseaux centrés, à face centrées ou à bases centrées.

Réseau	Primitif	Centré	À faces centrées	À bases centrées
Triclinique $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 120^\circ$				
Trigonal ou Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Orthorhombique $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	