

SYMÉTRIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CRISTAUX



CÉCILE MALGRANGE
CHRISTIAN RICOLLEAU
FRANÇOISE LEFAUCHEUX

Cécile Malgrange, Christian Ricolleau,
Françoise Lefauchaux

Symétrie et propriétés physiques des cristaux

S A V O I R S A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Illustration de couverture : Cristaux d'apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, collection de minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) et de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), Paris. Photo Jean-Pierre Boisseau.

Imprimé en France.

© 2011, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A

et

CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-0499-3

ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-07088-3

À la mémoire de Hubert CURIEN,
professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et membre de l'Institut.
Grand administrateur et Ministre de la Recherche, il a enthousiasmé
ses étudiants pour la cristallographie par l'enseignement qu'il a donné
durant toute sa carrière.

Vj k' r ci g' l' p v g p v k q p c m { ' i g h v' d i e p m

Table des matières

Préface	xv
Avant-propos	xix
Tableau des symboles utilisés	xxi
1 Introduction	1
1.1 L'ordre cristallin	1
1.2 Ordre à l'échelle macroscopique	3
1.3 Ordre à l'échelle microscopique	4
1.4 Hypothèses de base de la cristallographie géométrique	6
1.5 Anisotropie des propriétés physiques	7
1.6 Remarques	8
2 Opérations de symétrie	9
2.1 Isométries	9
2.2 Opérations de symétrie. Éléments de symétrie	10
2.2.1 Rotations et axes d'ordre n	10
2.2.2 Roto-inversions et axes de roto-inversion d'ordre n notés axes \bar{n}	11
2.2.3 Translations	12
2.2.4 Axes hélicoïdaux et miroirs avec glissement	13
2.2.5 Remarque	14
2.3 Introduction aux groupes de symétrie	14
2.4 Exercices	17
3 Les réseaux cristallins	19
3.1 Le réseau direct	19
3.1.1 Maille, rangée	19
3.1.2 Plans réticulaires	23
3.1.3 Cellule de Wigner-Seitz	27
3.2 Le réseau réciproque	28
3.2.1 Introduction à partir des phénomènes de diffraction	28
3.2.2 Autre définition du réseau réciproque	30

3.2.3	Propriétés du réseau réciproque	31
3.2.4	Calculs cristallographiques	33
3.3	Propriétés des réseaux cristallins	35
3.3.1	Centres de symétrie	35
3.3.2	Axes d'ordre n et \bar{n} compatibles avec l'état cristallin	36
3.3.3	Le réseau direct et le réseau réciproque ont les mêmes éléments de symétrie	37
3.3.4	Relation géométrique entre les axes de symétrie et le réseau cristallin	38
3.3.5	Le réseau est au moins aussi symétrique que le cristal	38
3.4	Les systèmes cristallins	39
3.4.1	Systèmes cristallins à deux dimensions	39
3.4.2	Systèmes cristallins à trois dimensions	40
3.5	Quelques exemples de réseau réciproque	42
3.5.1	Réseau monoclinique	42
3.5.2	Réseaux orthorhombique, quadratique et cubique	43
3.6	Réseau hexagonal et réseau rhomboédrique	43
3.6.1	Réseau hexagonal	43
3.6.2	Réseau rhomboédrique	44
3.7	Les réseaux de Bravais	46
3.7.1	Nécessité de les introduire	46
3.7.2	Les quatorze réseaux de Bravais	48
3.7.3	Réseaux réciproques des réseaux non primitifs	49
3.8	Réseau cristallin de surface	50
3.8.1	Surface de coupure	51
3.8.2	Surface réelle	52
3.8.3	Notations	53
3.8.4	Réseau réciproque	54
3.9	Exercices	56
Annexe A3 : le tenseur métrique		61
A3.1	Définition	61
A3.2	Volume de la maille	61
A3.3	Produit des matrices associées aux tenseurs métriques direct et réciproque	62
A3.4	Calcul des distances réticulaires	63
A3.5	Applications	63
4	Relation entre les groupes d'espace et les groupes ponctuels	65
4.1	Introduction	65
4.2	Opérations de symétrie du cristal	68
4.2.1	Changement d'origine	68
4.2.2	Les opérations (S, \mathbf{t}) forment un groupe	69

4.2.3	Les translations du réseau forment un sous-groupe invariant du groupe des opérations de symétrie du cristal	70
4.3	Groupes d'espace et groupes ponctuels	71
4.4	Exercices	73
Annexe A4 : généralités sur les groupes		75
5	Groupes ponctuels	79
5.1	Introduction	79
5.2	Projection stéréographique	80
5.2.1	Définition	80
5.2.2	Quelques exemples	82
5.2.3	Application aux axes de roto-inversion ou axes \bar{n}	84
5.2.4	Famille de directions équivalentes	85
5.3	À propos des groupes impropres	86
5.3.1	Remarque préliminaire	86
5.3.2	Propriétés des groupes impropres	86
5.4	Dénombrement des groupes propres	87
5.4.1	Préambule	87
5.4.2	Groupes contenant uniquement les opérations de symétrie associées à un axe A_n ou groupes cycliques	88
5.4.3	Groupes contenant les opérations de symétrie associées à un axe A_n et à un axe A_2 qui lui est perpendiculaire ou groupes diédraux	89
5.4.4	Groupes propres cubiques	89
5.5	Dénombrement des groupes impropres	90
5.5.1	Groupes impropres contenant l'inversion	90
5.5.2	Groupes impropres ne comportant pas l'inversion	93
5.6	Classement des groupes ponctuels	97
5.7	Classes de Laue	101
5.8	Groupes ponctuels plans	102
5.9	Groupes d'isotropie	103
5.10	Exercices	104
Annexe A5 : compléments sur la projection stéréographique		107
A5.1	Projection stéréographique de la transformée d'une direction donnée par les opérations de symétrie associées à divers éléments de symétrie	107
A5.1.1	Axe d'ordre n perpendiculaire au plan de projection	107
A5.1.2	Miroir confondu avec le plan équatorial	108
A5.1.3	Miroir passant par l'axe NS	108

A5.1.4	Axe d'ordre 2 dans le plan équatorial	108
A5.2	Projections stéréographiques des éléments de symétrie d'un cube	109
A5.2.1	Préambule	109
A5.2.2	Groupes cubiques	110
6	Les réseaux de Bravais	113
6.1	Introduction	113
6.2	Réseaux plans	114
6.3	Réseaux à 3 dimensions	116
6.3.1	Groupe 1	116
6.3.2	Groupe 2	116
6.3.3	Groupe 3	118
6.3.4	Groupe 4	121
6.3.5	Groupe 222	122
6.3.6	Groupe 23	123
7	Groupes d'espace	125
7.1	Introduction	125
7.2	Dénombrement des opérations (S, t)	126
7.2.1	S est une rotation – Définition des axes hélicoïdaux	127
7.2.2	S est une roto-inversion notée \bar{S} – Définition des miroirs avec glissement	130
7.2.3	Produit d'une opération de symétrie et d'une translation	132
7.3	Dénombrement des groupes d'espace	135
7.3.1	Groupes d'espace symmorphes	136
7.3.2	Groupes d'espace non symmorphes	138
7.3.3	Tables Internationales de Cristallographie	142
7.4	Nomenclature	145
7.5	Exemples de groupes d'espace de quelques structures	147
7.5.1	Structure de type TiO_2 (rutile)	147
7.5.2	Métaux de structure hexagonale compacte	149
7.5.3	Structure du diamant	150
7.6	Exercices	151
8	Liaisons chimiques et structures cristallines	155
8.1	Introduction	155
8.2	Liaisons ioniques	157
8.2.1	Nature et propriétés	157
8.2.2	Énergie de liaison	160
8.2.3	Structures ioniques de formule AX	160
8.2.4	Quelques autres structures ioniques	163
8.3	Liaisons covalentes	164
8.3.1	Nature des liaisons	164
8.3.2	Propriété fondamentale	165

8.3.3	Exemples	166
8.4	Liaisons de Van der Waals ou moléculaires	169
8.4.1	Nature et propriétés	169
8.4.2	Exemple	169
8.5	Liaisons métalliques	170
8.5.1	Nature et propriétés	170
8.5.2	Exemples	171
8.6	Quelques remarques et conclusions	172
8.7	Exercices	173
9	Anisotropie cristalline et tenseurs	175
9.1	Introduction	175
9.2	Milieu continu anisotrope	176
9.3	Représentation d'une grandeur physique par un tenseur	177
9.3.1	Exemple de la conductivité électrique	177
9.3.2	Rappels sur les changements de repère orthonormé	179
9.3.3	Application à la conductivité électrique	181
9.4	Les tenseurs	182
9.4.1	Définition	182
9.4.2	Propriété importante	183
9.4.3	Tenseurs de champ et tenseurs matériels	184
9.5	Propriétés de symétrie des tenseurs	185
9.5.1	Symétrie interne – Tenseurs symétriques et antisymétriques	185
9.5.2	Symétrie externe des tenseurs matériels – Principes de Curie et de Neumann	185
9.6	Réduction du nombre de coefficients indépendants d'un tenseur matériel	188
9.6.1	Méthode utilisant la matrice de passage	188
9.6.2	Méthode dite d'inspection directe	189
9.6.3	Cas particulier de la symétrie centrale ou inversion	190
9.7	Exercices	191
10	Tenseurs de rang 2	193
10.1	Généralités sur les tenseurs de rang 2	193
10.1.1	Tenseurs symétriques et antisymétriques	193
10.1.2	Forme matricielle	194
10.1.3	Trace	194
10.2	Quadrique représentative d'un tenseur symétrique	195
10.2.1	Surface caractéristique du tenseur	195
10.2.2	Axes principaux et coefficients principaux	195
10.2.3	Forme de la quadrique	197
10.3	Propriétés de la quadrique	198
10.3.1	Normale à la quadrique	198

10.3.2	Longueur du rayon vecteur – signification physique	199
10.3.3	Intensité d'une propriété physique dans une direction donnée	200
10.4	Détermination géométrique des axes et coefficients principaux : construction du cercle de Mohr	201
10.5	Effet de la symétrie cristalline	203
10.5.1	Système triclinique	204
10.5.2	Système monoclinique	205
10.5.3	Système orthorhombique	205
10.5.4	Systèmes uniaxes : quadratique, rhomboédrique et hexagonal	205
10.5.5	Système cubique	206
10.6	Vecteurs axiaux ou tenseurs antisymétriques de rang 2	206
10.6.1	Vecteurs polaires, vecteurs axiaux	206
10.6.2	Exemple de vecteur axial : le produit vectoriel	208
10.7	Exercices	211
11	Tenseur des contraintes	213
11.1	Introduction	213
11.2	Tenseur des contraintes	213
11.2.1	Introduction	213
11.2.2	Définition	215
11.2.3	Contrainte normale et contrainte de cisaillement	217
11.3	Relation fondamentale	219
11.4	Symétrie du tenseur des contraintes	221
11.5	Exemples de tenseurs des contraintes	222
11.5.1	Contrainte uniaxiale	222
11.5.2	Cisaillement pur	223
11.5.3	Pression hydrostatique	224
11.6	Évaluation de l'influence de la force de pesanteur	225
11.7	Exercices	227
12	Déformation d'un solide	229
12.1	Tenseur des gradients de déplacement	229
12.1.1	Définition	229
12.1.2	Signification physique des composantes e_{ij}	231
12.2	Décomposition du tenseur des gradients de déplacement en rotation et déformation	232
12.2.1	Introduction par un exemple simple	232
12.2.2	Expression du tenseur des gradients de déplacement associé à de petites rotations	233
12.2.3	Tenseur des déformations	235
12.3	Allongement dans une direction donnée	235
12.4	Dilatation volumique	236
12.5	Quelques cas particuliers de déformation	237

12.5.1	Élongation simple	237
12.5.2	Déformation de cisaillement pur	237
12.5.3	Déformation de cisaillement simple	238
12.6	Dilatation thermique	239
12.7	Exercices	243
13	Élasticité	247
13.1	Introduction	247
13.2	Tenseurs d'élasticité et de rigidité	250
13.2.1	Loi de Hooke généralisée	250
13.2.2	Symétrie des tenseurs d'élasticité et de rigidité	252
13.3	Notation contractée ou notation de Voigt	252
13.3.1	Tenseur des contraintes	253
13.3.2	Tenseur des déformations	253
13.3.3	Tenseur d'élasticité et tenseur de rigidité	253
13.3.4	Relation entre les tenseurs d'élasticité et de rigidité	256
13.4	Énergie d'un solide déformé	257
13.5	Effet de la symétrie cristalline sur la forme du tenseur d'élasticité	260
13.5.1	Centre de symétrie	260
13.5.2	Groupes 2, m et 2/m	261
13.5.3	Groupes 222, mmm et mm2	263
13.5.4	Groupes 422, 4mm et 4/m mm	264
13.5.5	Système cubique	264
13.6	Matériaux isotropes	266
13.6.1	Expression des coefficients $s_{\alpha\beta}$ en fonction de E et ν	267
13.6.2	Coefficients de rigidité – Coefficients de Lamé	268
13.7	Surface représentative du module d'Young	268
13.8	Compressibilité	269
13.8.1	Compressibilité volumique	270
13.8.2	Compressibilité linéaire d'un barreau	271
13.9	Remarques concernant les contraintes et déformations non uniformes	272
13.10	Exercices	274
14	Ondes élastiques dans les cristaux	277
14.1	Introduction	277
14.2	Ondes élastiques planes	278
14.3	Application à un cristal cubique	281
14.3.1	Propagation d'une onde plane le long de la direction [100]	282
14.3.2	Propagation le long de la direction [110]	282
14.4	Cas d'un solide isotrope	284
14.5	Approche microscopique	285
14.5.1	Chaîne linéaire d'atomes identiques	286

14.5.2	Chaîne linéaire contenant deux atomes différents	289
14.5.3	Extension au cristal réel	292
14.6	Exercices	294
15	Thermodynamique cristalline – Piézoélectricité	295
15.1	Thermodynamique cristalline	296
15.1.1	Grandeurs conjuguées	296
15.1.2	Variables indépendantes	298
15.1.3	Effets principaux – Effets croisés	301
15.1.4	Résumé des différents effets	303
15.1.5	Représentation condensée de la matrice des propriétés physiques	304
15.2	Pyroélectricité – Cristaux pyroélectriques	305
15.3	Piézoélectricité – Cristaux piézoélectriques	306
15.3.1	Effet direct et effet inverse	306
15.3.2	d_{ijk} est un tenseur de rang 3 – Notation à deux indices	307
15.3.3	Effet de la symétrie cristalline sur la forme du tenseur	309
15.3.4	Surface de piézoélectricité longitudinale	312
15.3.5	Autres formes des coefficients piézoélectriques	314
15.3.6	Applications	315
15.4	Effets principaux et croisés exprimés dans des conditions différentes	316
15.5	Exercices	319
16	Propagation de la lumière dans les cristaux	323
16.1	Équations de Maxwell	323
16.2	Propagation de la lumière dans un milieu isotrope	324
16.3	Ondes sinusoïdales solutions des équations de Maxwell	325
16.4	Onde plane monochromatique dans un milieu anisotrope	327
16.4.1	Équation fondamentale	327
16.4.2	Biréfringence	328
16.4.3	Surface des indices	330
16.4.4	Ellipsoïde des indices	332
16.4.5	Détermination des vecteurs induction	333
16.4.6	Direction de propagation de l'énergie	336
16.5	Réfraction d'une onde plane à la surface de séparation entre deux milieux	338
16.5.1	Les vecteurs d'onde suivent la loi de Snell-Descartes	338
16.5.2	Application aux milieux uniaxes	340
16.6	Conclusion	343
16.7	Exercices	344

Annexe A16 : Surface d'onde et construction d'Huygens	347
A16.1 Surface d'onde	347
A16.2 Construction d'Huygens	350
17 Polarisation de la lumière par les cristaux	353
17.1 État de polarisation	353
17.1.1 Onde polarisée linéairement	354
17.1.2 Onde polarisée circulairement	354
17.1.3 Onde polarisée elliptiquement	355
17.1.4 Lumière naturelle	357
17.2 Notation de Jones	357
17.3 Polariseurs linéaires	358
17.4 Lames déphasantes	360
17.4.1 Lames demi-onde	362
17.4.2 Lames quart d'onde	362
17.5 Exercices	363
18 Activité optique ou pouvoir rotatoire	367
18.1 Définition de l'activité optique d'un matériau	367
18.2 Interprétation de Fresnel	368
18.3 Interprétation par l'influence de l'environnement local	370
18.3.1 Effet de la dispersion spatiale	370
18.3.2 Propagation des ondes dans un milieu optiquement actif	372
18.4 Effet de la symétrie cristalline sur le tenseur de gyration	375
18.4.1 Groupes centrosymétriques	376
18.4.2 Groupes non centrosymétriques	376
18.5 Quelques exemples de cristaux optiquement actifs	377
Annexe A18 : tenseurs axiaux ou pseudo-tenseurs	381
A18.1 Définition des tenseurs axiaux ou pseudo-tenseurs	381
A18.2 Tenseur de Lévi-Civita ou tenseur des permutations	382
A18.3 Le tenseur de gyration $[G]$ est un tenseur axial de rang 2	382
A18.4 Relation entre les tenseurs $[G]$ et $[\beta]$	383
19 Effets électro-optiques et élasto-optiques	385
19.1 Introduction	385
19.2 Effets électro-optiques	386
19.2.1 Effet linéaire ou effet Pockels	387
19.2.2 Applications de l'effet électro-optique linéaire	393
19.2.3 Effet quadratique ou effet Kerr électro-optique	398
19.3 Effets élasto-optiques	402
19.3.1 Définition	402

19.3.2	Application aux effets acousto-optiques	403
19.4	Exercices	408
20	Corrigés des exercices	413
20.1	Chapitre 2	413
20.2	Chapitre 3	415
20.3	Chapitre 4	422
20.4	Chapitre 5	423
20.5	Chapitre 7	428
20.6	Chapitre 8	433
20.7	Chapitre 9	435
20.8	Chapitre 10	437
20.9	Chapitre 11	439
20.10	Chapitre 12	441
20.11	Chapitre 13	448
20.12	Chapitre 14	453
20.13	Chapitre 15	457
20.14	Chapitre 16	465
20.15	Chapitre 17	469
20.16	Chapitre 19	475
	Ouvrages de référence	483
	Index	487

Préface

Hormis les corps amorphes tels les verres, l'arrangement des atomes et des molécules dans les matériaux solides présente des propriétés d'ordre et de symétrie et, pour la majorité d'entre eux, la matière cristallisée, de périodicité. Cette périodicité, c'est-à-dire la symétrie de translation, et la symétrie d'orientation gouvernent toutes les propriétés physiques des cristaux. C'est à cause de la triple périodicité qu'ils croissent avec des formes régulières, prismes de quartz, octaèdres de diamant ou rhombododécaèdres de grenat et qu'ils se clivent selon des faces planes, celles du cube pour le sel gemme ou du rhomboèdre pour le spath d'Islande. C'est cette même périodicité qui est à l'origine de la structure de bandes et conditionne les propriétés des matériaux utilisés dans les dispositifs microélectroniques. C'est grâce à la redondance d'informations obtenues par la diffraction en phase des rayonnements, X, neutrons ou électrons, par chacun des groupements moléculaires répétés par les translations d'un cristal que l'on peut déterminer leur structure atomique. Si l'on veut trouver la structure d'une molécule complexe comme une protéine ou un virus, on a donc intérêt à la faire cristalliser ; cela se fait systématiquement lors de l'élaboration d'un médicament par l'industrie pharmaceutique. La symétrie d'orientation se retrouve dans toutes les propriétés des cristaux, à commencer par leur forme extérieure. Mais c'est souvent l'absence d'un élément de symétrie qui donne à une propriété la possibilité d'exister : c'est parce que le tartrate d'ammonium hydraté n'a pas de centre de symétrie qu'il peut présenter un pouvoir optique rotatoire, ce que Pasteur a associé à sa forme extérieure, droite ou gauche ; de la même manière, l'absence de centre de symétrie est une condition préalable à l'existence des propriétés d'optique non linéaire utilisées abondamment dans le domaine de l'instrumentation laser ou celui des télécommunications optiques à haut débit. C'est à la suite de considérations sur la symétrie que Jacques et Pierre Curie ont recherché, et trouvé, la piezoélectricité du quartz. Si l'on refroidit un cristal de titanate de baryum en dessous de 120°C , sa structure change : au dessus, il est cubique holoèdre, en dessous, il est quadratique avec comme seuls éléments de symétrie l'axe d'ordre 4 et des miroirs parallèles à cet axe et c'est cette symétrie qui permet l'apparition d'une polarisation électrique spontanée et des propriétés de pyroélectricité et de ferroélectricité. D'une manière générale, les propriétés

associées aux changements de phase structuraux dépendent des relations entre groupes et sous-groupes de symétrie.

Les opérations de symétrie cristalline et les propriétés physiques qui en découlent font l'objet du présent livre. Elles résultent d'un édifice structural complexe qui n'a pas été appréhendé en un jour et la route a été longue depuis les éléments d'Aristote et les atomes de Démocrite et de Lucrèce. Les Anciens ont été fascinés depuis toujours par la régularité des prismes à six pans du cristal de roche, le quartz, comme le rappelle Pline l'Ancien dans son *Histoire Naturelle*. Kepler (1611), suivi par Descartes (1637) et Bartholin (1661), a cherché à interpréter la formation des flocons de neige en étoiles à six branches par l'agglomération compacte de six sphérules autour d'un septième. Il a été le premier à décrire, quoique sans les nommer ainsi, les réseaux cubiques simple et à faces centrées et le réseau hexagonal. Hooke (1665), pour la forme du quartz et Huygens (1678) pour le clivage de la calcite ont de même invoqué des empilements compacts. Les XVII^e et XVIII^e siècles ont vu s'établir la loi de constance des angles avec Stenon (1669) puis Carangeot (1780) et Romé de l'Isle (1783). A la fin du XVIII^e siècle, Bergman (1773) pour la calcite et Haüy (1784) d'une manière générale, ont montré que l'on pouvait reconstituer les formes extérieures des minéraux par l'empilement régulier et triplement périodique de parallélépipèdes tous identiques, que nous appelons maille et que Haüy appelait *molécule intégrante*. Mais Haüy a confondu la maille et son contenu chimique, et n'a pas accepté la notion d'isomorphisme introduite par Mitscherlich (1819). Il classait les cristaux en fonction de leur forme géométrique tandis que l'école allemande, avec Weiss (1817), lui opposait une classification fondée sur les systèmes d'axes de symétrie. Le mérite principal d'Haüy n'en reste pas moins d'avoir introduit la notion de triple périodicité qui permet de définir le milieu cristallin et d'avoir établi les propriétés géométriques des plans réticulaires avec la loi des indices rationnels simples. Tout au long du XIX^e siècle, les étapes se sont succédées pour établir les propriétés des milieux périodiques en fonction de leur symétrie : les sept systèmes cristallins (Mohs, 1822), la notion de réseaux de points (Seeber, 1824), les 32 groupes de symétrie ponctuelle (Hessel, 1830), la notion d'hémiédrie (Delafosse, 1840), la chiralité moléculaire (Pasteur, 1848), les 14 réseaux de Bravais (1850), les groupes de mouvement, c'est-à-dire possédant des axes hélicoïdaux (Jordan, 1867), les 65 groupes chiraux (Sohncke, 1879) et, enfin, l'ensemble des 230 groupes d'espace (Fedorov, 1890 ; Schoenflies, 1891 ; Barlow, 1894).

La description des propriétés physiques sous leur aspect géométrique nécessite en général l'introduction d'autres outils mathématiques, tels les tenseurs dont la notion a d'abord été introduite en élasticité (Voigt, 1899 ; Brillouin, 1949). Si l'on tire sur un barreau d'un matériau isotrope, il s'allonge et sa section diminue ; un scalaire est alors insuffisant pour exprimer la réponse du matériau à une sollicitation et deux constantes sont nécessaires pour décrire la déformation qui en résulte. De même, la polarisation d'un diélectrique

anisotrope sous l'action d'un champ électrique ne peut s'exprimer qu'à l'aide de l'objet mathématique qu'est un tenseur.

L'ouvrage de Cécile Malgrange, Christian Ricolleau et Françoise Lefaucheur s'inscrit dans la longue tradition d'enseignement de la cristallographie du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université P. et M. Curie, maintenant l'IMPIC. Il comprend trois parties d'importances sensiblement égales : une première partie sur la symétrie des cristaux, opérations de symétrie, réseaux, groupes ponctuels et d'espace, une deuxième partie sur la notion de tenseur et les propriétés élastiques des cristaux, et une troisième sur les propriétés optiques des cristaux, polarisation, pouvoir rotatoire, propriétés électrooptiques et élasto-optiques ; s'y ajoute, entre la première et la deuxième partie, un petit chapitre sur les différents types de liaison chimique. Des annexes permettent d'alléger les développements tout en introduisant des bases indispensables. L'ensemble, très détaillé, est complété par un important chapitre comportant les corrigés des exercices soumis au lecteur tout au long de l'ouvrage. Outre son utilité évidente pour les étudiants et les enseignants, il apporte une note concrète bienvenue. Les auteurs ont écrit le texte avec un grand souci de clarté et de pédagogie, en même temps que de rigueur. La Cristallographie est une science pluridisciplinaire ; malheureusement, son enseignement tend à se réduire à la partie congrue dans la plupart de nos universités, aussi cet ouvrage trouvera-t'il sans nul doute un vaste public, aussi bien auprès des étudiants que des chercheurs en physique, chimie-physique, chimie, biochimie et sciences de la terre.

André Authier

Professeur Emérite à l'Université Pierre et Marie Curie,
ancien Président de l'Union Internationale de Cristallographie.

Vj ku' r ci g' k p v g p v k p c m (' i g h v' d r e p m

Avant-propos

La cristallographie se renouvelle sans cesse grâce en particulier aux progrès spectaculaires des sources de rayons X (rayonnement synchrotron issu d'installations dédiées aux rayons X et, très récemment, laser X à électrons libres) qui permettent l'étude d'une gamme extrêmement large de matériaux. Son apport est fondamental dans nombre de domaines scientifiques et technologiques. Elle permet, par exemple, de comprendre, et encore mieux de prévoir les propriétés de matériaux aussi variés que les supraconducteurs à haute température critique, les aimants à hautes performances, ou des substances biologiques telles que les protéines. L'industrie pharmaceutique consacre des sommes très importantes à la constitution de bases de données des structures, obtenues à l'état cristallisé, de molécules pouvant constituer des médicaments, afin de corréliser leur configuration à leur action thérapeutique. La cristallographie prend également toute son importance en nanoscience puisque certains matériaux, lorsqu'ils sont préparés sous forme de nano-objets, présentent des structures cristallines qui n'existent pas à l'état massif et qui vont nécessairement influencer sur leurs propriétés physiques et chimiques. Les géophysiciens obtiennent des informations majeures sur le manteau terrestre en étudiant des matériaux cristallisés dans des conditions extrêmes de température et de pression. En technologie, on peut citer les merveilles structurales que constituent les cristaux artificiels à base de couches minces (multicouches et super-réseaux) de semi-conducteurs ou de matériaux magnétiques qui sont déjà, depuis plusieurs années, présentes dans les têtes de lecture à magnétorésistance géante des disques durs de nos ordinateurs.

Par ailleurs, le lien entre la structure et les propriétés macroscopiques des cristaux permet d'exploiter des propriétés physiques à applications multiples : par exemple la piézoélectricité, c'est-à-dire l'apparition d'une tension électrique sous l'effet d'une contrainte, qui constitue la base de nos montres et joue un rôle central dans les téléphones mobiles, ou les effets électro-optiques, modification des indices de réfraction sous l'effet d'un champ électrique, impliquant la modification de la propagation de la lumière dans le matériau.

Ce livre fournit les bases qui sous-tendent ces multiples recherches et applications.

Dans une première partie, il décrit d'une façon claire et approfondie la périodicité des cristaux et leur symétrie tant au niveau microscopique