

Formalisme des Super-espaces

« The present extension of the symmetry concept may appear sterile in view of the small number of satellite patterns discovered so far. » P.M. De Wolff, The pseudo-symmetry of modulated crystal structures, Acta Cryst. A30 (1974), p777.

I Préambule

Ce premier chapitre a pour objectif de fournir au lecteur un soutien visant à clarifier les diverses notions de cristallographie multidimensionnelle abordées dans l'ensemble de ce document. Il s'appuie sur une expérience acquise grâce aux enseignements tirés des articles de P. M. deWolff, T. Janssen et A. Janner [1–7], des Tables Internationales de Cristallographie [8] et de nombreuses discussions avec Henri Leligny et Dominique Grebille. Je souhaitais initialement écrire une partie de taille plus modeste mais je n'ai pas réussi à produire d'explications à la fois concises et claires sur différents points, notamment sur les différents concepts liés à la symétrie. Ce chapitre peut être lu en diagonale afin de se rafraîchir les idées sur les phases incommensurables. Par la suite, le lecteur pourra, à loisir, revenir « y piocher » les informations nécessaires à la compréhension des chapitres qui suivent.

II Etat cristallin et aperiodicité

II.1 matériaux cristallins « classiques »

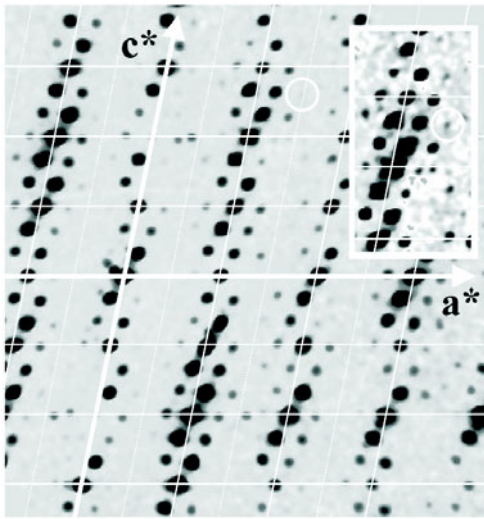
La définition classique de cristal est intimement liée aux notions de périodicité tridimensionnel et d'ordre à grande distance. Un cristal est considéré comme l'empilement triplement périodique d'un volume élémentaire défini par trois vecteurs de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$), la maille cristalline.

Ce volume est lui-même généré par des opérations de symétrie à partir d'un motif élémentaire. Il en découle que le cristal est caractérisé par un ordre à longue distance. A cet empilement périodique tridimensionnel correspond un réseau réciproque également tridimensionnel. La figure de diffraction d'un tel cristal est alors constituée de réflexions ponctuelles situées aux noeuds du réseau réciproque, chaque réflexion pouvant être indexée par une combinaison linéaire à coefficients entiers (h, k et ℓ) de 3 vecteurs de base ($\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$) de ce réseau :

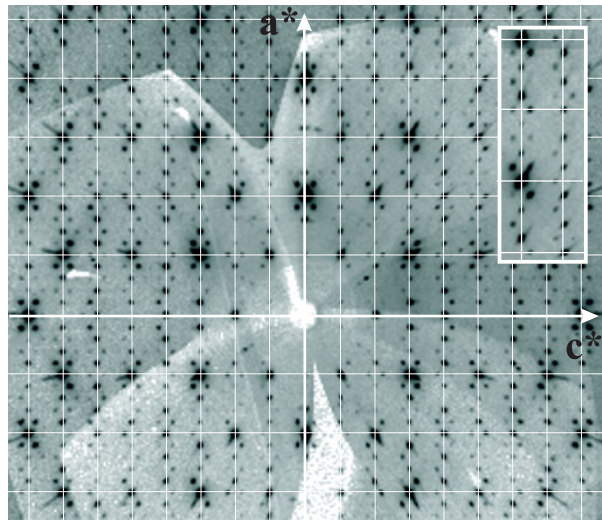
$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$$

II.2 matériaux aperiodiques

Toutefois de nombreuses phases sans périodicité tridimensionnelle mais présentant un ordre à grande distance ont été mises en évidence. Elles possèdent des diagrammes de diffraction plus complexes, encore constitués de réflexions ponctuelles ; toutefois, toutes ces réflexions ne peuvent plus s'indexer à l'aide d'une combinaison linéaire à coefficients entiers de 3 vecteurs de base (voir figures 1a et b).



(a) Na_2CO_3 , structure modulée publiée par Dušek et al. [9]



(b) CsMnPO_4 , structure moyenne publiée par Yakubovich et al. [10], données mesurées au CRISMAT, structure modulée non résolue.

FIGURE 1 – Diagrammes de diffraction de deux phases modulées incommensurables.

Ces trois dernières décennies, l'étude de ces composés s'est développée. Le qualificatif « aperiodique » est souvent employé pour dénommer ces phases. J'ai toutefois une préférence

pour le terme « super-périodique » et je m'en expliquerai un peu plus loin. On peut séparer ces composés en trois classes. La première est celle des phases modulées. La deuxième est dédiée aux cristaux composites. Dans ces matériaux, le désaccord structural entre les sous-systèmes constitutifs (*i.e.* l'incommensurabilité entre les différentes périodes), dans au moins une direction, génère des « super-périodicités ». La troisième classe, celle des quasi-cristaux ne sera pas abordée dans ce document.

II.3 une définition moins stricte de l'état cristallin ...

L'existence des phases cristallines super-périodiques nécessite une adaptation de la définition de cristal. En effet, bien que ne répondant pas aux critères classiquement requis pour définir l'état cristallin (perte de la périodicité tridimensionnelle), les composés super-périodiques présentent un ordre à grande distance. Cet ordre se traduit par un diagramme de diffraction caractérisé par des réflexions ponctuelles. On peut donc définir un cristal idéal comme une distribution de matière donnant lieu à un diagramme de diffraction présentant des pics de Bragg bien résolus et indexables à l'aide d'une combinaison linéaire à coefficients entiers d'un nombre limité de vecteurs de l'espace réciproque. Le vecteur de diffusion $\vec{s}$, caractérisant la diffraction, est de la forme :

$$\vec{s} = \sum_{i=1}^d h_i \vec{d}_i^* \quad \text{où } d \in \mathbb{N} \text{ et } d > 3.$$

Remarque : dans le cas de cristaux classiques, $d=3$ et $\vec{d}_1^*, \vec{d}_2^*, \vec{d}_3^*$ et h_1, h_2, h_3 sont remplacés respectivement par $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ et h, k, ℓ .

Notre petit guide des structures « super-périodiques » ne s'attachera qu'à la description et à l'étude des phases modulées ... le traitement des matériaux composites n'est qu'une généralisation des concepts qui seront abordé ici.

II.4 les phases modulées

Une phase modulée (figure 2b) peut être considérée comme le résultat de l'application d'une ou plusieurs perturbations périodiques à une structure cristalline classique, dite « structure de base » (figure 2a). La dénomination « super-périodicité » est directement liée à l'existence de ces périodes additionnelles.

Il paraît, en effet, difficile de parler d'apériodicité pour qualifier des matériaux caractérisés par « tant de périodicités » (les trois périodes de la structure de base et celles des perturbations) !

Ce sont des composés cristallins sur lesquels agit une variation périodique des positions atomiques (on parle alors de modulation displacive), de la probabilité d'occupation des sites (la modulation est dite d'occupation) ou/et encore de l'agitation thermique (phénomène résultant

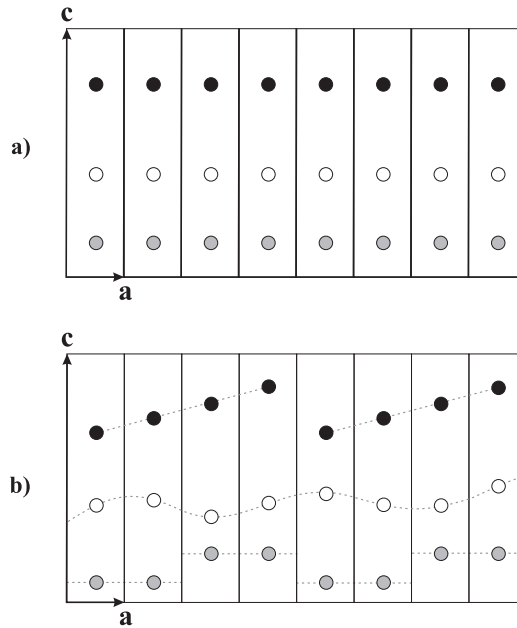


FIGURE 2 – **Représentation des concepts de structure « de base » (a) et structure modulée (b). Trois atomes indépendants sont considérés (en blanc, gris et noir).**

des deux derniers). Sur la figure 2b) sont illustrés différents types de modulations pouvant affecter des atomes. Si le rapport entre les périodes des perturbations et celles de la structure de base est rationnel, la structure modulée est commensurable ; dans le cas contraire, elle est dite incommensurable. Pour une phase modulée incommensurable, la périodicité tridimensionnelle est perdue.

III Le formalisme des super-espaces

III.1 Indexation du diagramme de diffraction

Le diagramme de diffraction d'une phase modulée incommensurable est caractérisé par l'existence de différents jeux de réflexions : les réflexions fondamentales ou principales, qui dépendent principalement des positions moyennes des atomes dans la structure et qui s'indexent selon un réseau tri-périodique classique (elles définissent la période de la structure de base) ; les réflexions satellites, en général d'intensité plus faible, qui sont sensibles aux perturbations par rapport à la « structure de base » et qui nécessitent pour leur indexation l'utilisation de $\mathbf{d}$ vecteurs $\vec{q}_i^*$ ($d \geq 1$) ne pouvant pas s'exprimer comme une combinaison linéaire à coefficients entiers des vecteurs de base du réseau réciproque précédent. La présence de réflexions satellites, en position incommensurable avec le réseau défini par les seules réflexions principales, impose

l'emploi de $(3+d)$ entiers pour indexer l'ensemble du diagramme de diffraction. Nous allons nous intéresser uniquement, par souci de clarté, au cas des phases modulées à une dimension ($d=1$). Il est cependant relativement aisé d'étendre les différentes notions que nous aborderons aux cas $d=2$ ou 3 . Le vecteur de diffusion $\vec{s}$, permettant de décrire le diagramme de diffraction, est donc de la forme :

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* + m\vec{q} = \vec{s}_0 + m\vec{q} \quad \text{avec} \quad \vec{q} = \alpha\vec{a}^* + \beta\vec{b}^* + \gamma\vec{c}^* \quad h, k, \ell, m \in \mathbb{Z} \quad (1)$$

Les vecteurs $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$ définissent une base du réseau réciproque de la « structure de base » (figure 2a). Le vecteur $\vec{q}$ est le vecteur d'onde caractérisant la modulation. La phase modulée est dite incommensurable si le vecteur de modulation possède au moins une composante irrationnelle. Dans le cas contraire, elle est dite commensurable.

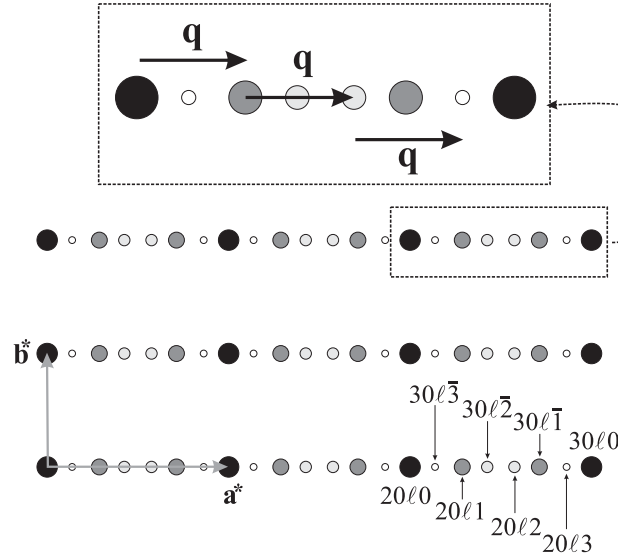


FIGURE 3 – **Indexation d'un diagramme de diffraction pour une phase modulée.** Les disques noirs représentent les réflexions fondamentales ($m = 0$). Trois ordres de réflexions satellites sont reportées en gris ($1 \leq m \leq 3$).

On choisit par convention le vecteur de modulation dans la première zone de Brillouin. La figure 3 illustre le principe d'indexation du diagramme de diffraction d'une phase modulée.

III.2 Construction d'une structure périodique

Le formalisme des super-espaces a été imaginé par de Wolff [1, 5] afin de restaurer la symétrie de translation perdue dans l'espace physique. L'explication la plus pédagogique de ce formalisme peut être donnée en partant de la description du réseau réciproque.

Le principe de construction d'un réseau réciproque périodique est schématisé sur la figure 4. Le réseau réciproque réel est représenté par la ligne horizontale continue. Les réflexions fondamentales et satellites (repérées par le vecteur de modulation $\vec{q}$) sont dessinées sous forme de disques noirs de taille variable. Le vecteur unitaire $\vec{e}_4$ définit la direction perpendiculaire au réseau réciproque réel. Des droites (en pointillés) de pente $\vec{e}_4^* + \vec{q}$ passant par les réflexions fondamentales sont alors tracées. En projetant l'ensemble des réflexions sur ces droites on régénère un réseau parfaitement périodique mais dans un espace à (3+1) dimensions. La base du super-réseau réciproque est alors défini par les vecteurs $\vec{A}_1^* = \vec{d}^*$, $\vec{A}_2^* = \vec{b}^*$, $\vec{A}_3^* = \vec{c}^*$ et $\vec{A}_4^* = \vec{q} + \vec{e}_4^*$.

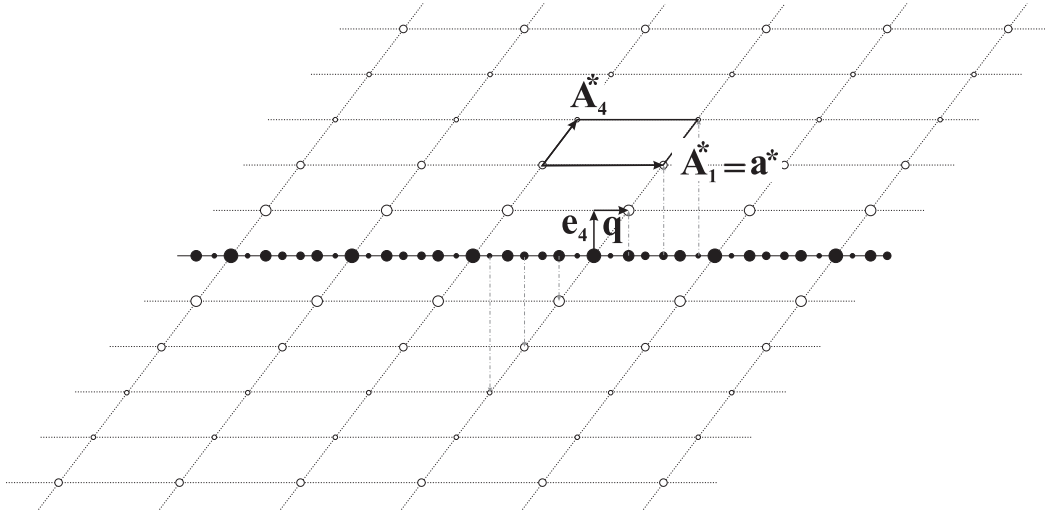


FIGURE 4 – Schéma illustrant la reconstruction d'un réseau réciproque périodique dans un espace de plus grande dimension. Le diagramme de diffraction réel est représenté à l'aide de disques noirs.

Le vecteur de diffusion correspondant à ce réseau réciproque s'écrit alors :

$$\vec{s} = h\vec{d}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* + m\vec{A}_4^* \quad (2)$$

L'idée sous-jacente de cette construction est de découpler les périodicités de la structure de base et celle de la perturbation.

À présent que nous avons un réseau réciproque parfaitement périodique, il est possible de définir les vecteurs de base du réseau direct correspondant dans le super-espace à (3+1) dimensions en utilisant les formules qui relient réseau direct et réciproque ($(\vec{A}_i | \vec{A}_j^*) = \delta_{ij}$ avec $\delta_{ii} = 1$ et $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$) :

$$\vec{A}_1 = \vec{d} - \alpha\vec{e}_4, \quad \vec{A}_2 = \vec{b} - \beta\vec{e}_4, \quad \vec{A}_3 = \vec{c} - \gamma\vec{e}_4, \quad \vec{A}_4 = \vec{e}_4$$

avec

$$\vec{q} = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^*$$

Nous nous sommes ainsi doté d'une super-maille ($\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3, \vec{A}_4$).

Considérons une phase modulée incommensurable (nous choisissons ici une modulation displacive c'est à dire affectant les positions des atomes). Sur la figure 5, l'espace physique est schématisé sous la forme d'une droite continue nommée R^3 . Sur cette droite la position d'un atome (disque blanc) est portée pour quatre mailles successives. Notons que la modulation étant incommensurable, la position réelle d'un atome dans le cristal est différente dans chaque maille de l'espace réel (absence de périodicité tridimensionnelle). Dessinons à présent la super-maille associée à notre phase modulée et projetons parallèlement à $\vec{A}_1$ les positions atomiques réelles dans la super-maille origine. L'ensemble des points représentant notre atome dans la super-maille (du super-espace) est un super-atome (ou domaine atomique). Dans le cas d'une phase modulée à une dimension, le super-atome est un objet à une dimension (et non plus un point comme dans l'espace physique), une corde ondulée (voir figure 5).

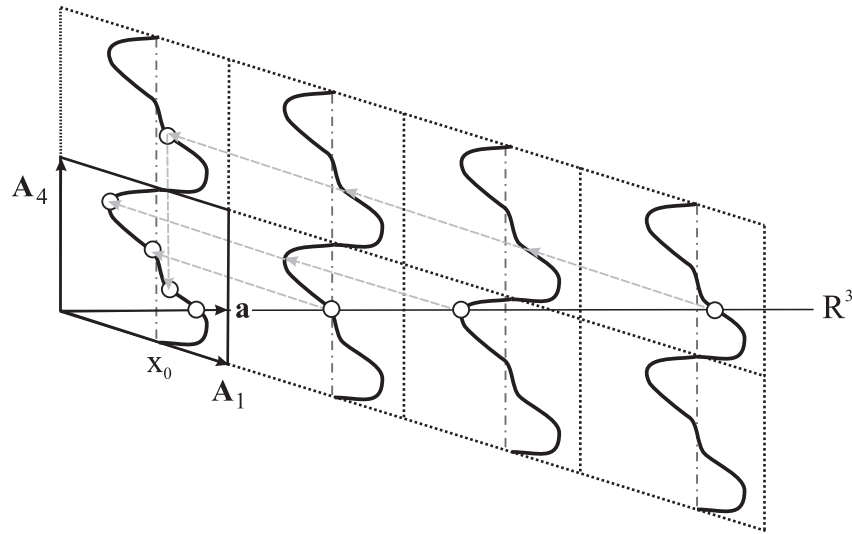


FIGURE 5 – Reconstruction du super-cristal périodique. R^3 représente l'espace physique.

Dans le cas général, la modulation peut aussi affecter l'occupation des sites atomiques. Le super-atome sera alors une corde à nœuds présentant des zones avec des densités électroniques plus ou moins importantes.

Nous venons de définir un super-cristal à partir de notre super-maille et des super-atomes qui le composent. Il contient l'ensemble des informations du cristal réel sans périodicité tridimensionnelle - le composé présentant une modulation incommensurable. La figure 6 donne une représentation de ce super-cristal.

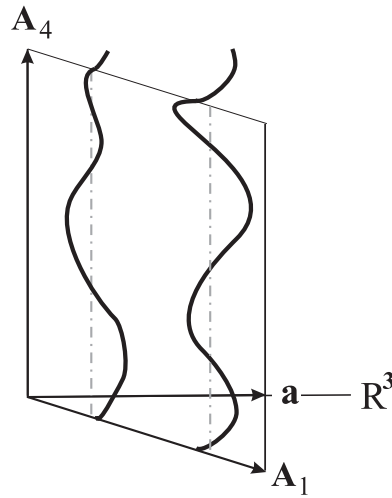


FIGURE 6 – Représentation d'un super-cristal constitué de deux super-atomes indépendants.

III.3 Modélisation de la structure

Considérons notre super-cristal (voir figure 7) composé de deux super-atomes ① et ②. Tout point de chacun des super-atomes peut être repéré à partir de ses coordonnées (x_1, x_2, x_3, x_4) . La coordonnée x_4 se définit à partir du vecteur position atomique $\vec{r}$ et du vecteur de modulation $\vec{q}$ de la façon suivante :

$$x_4 = \vec{q}^* \cdot (\vec{r} + \vec{p}) \text{ avec } \vec{r} = x_1 \vec{A}_1 + x_2 \vec{A}_2 + x_3 \vec{A}_3$$

$$\text{et } \vec{p} = n_1 \vec{A}_1 + n_2 \vec{A}_2 + n_3 \vec{A}_3 \quad n_i \in \mathbb{N}$$

Il est aussi possible de décrire ces objets grâce à leur position moyenne $r_0(x_0, y_0, z_0)$ et un déplacement atomique $\vec{u}$ par rapport à cette position. La position moyenne est représentée sur les figures 5, 6 et 7 par les droites verticales en « traits-pointillés ».

$$\vec{r}_0 = x_0 \vec{a} + y_0 \vec{b} + z_0 \vec{c}$$

L'occupation des sites O sera, quant à elle, décrite à l'aide d'une occupation moyenne O_0 et un écart o par rapport à cette occupation.

$\vec{u}$ et o seront nécessairement fonction de la quatrième dimension. La figure 7 montre que la coordonnée pertinente dans le cadre de cette description du super-atome, via la position et l'occupation moyennes, est nécessairement $\bar{x}_4$. Cette coordonnée vaut :

$$\bar{x}_4 = \vec{q}^* \cdot (\vec{r}_0 + \vec{p})$$

Il s'en suit :

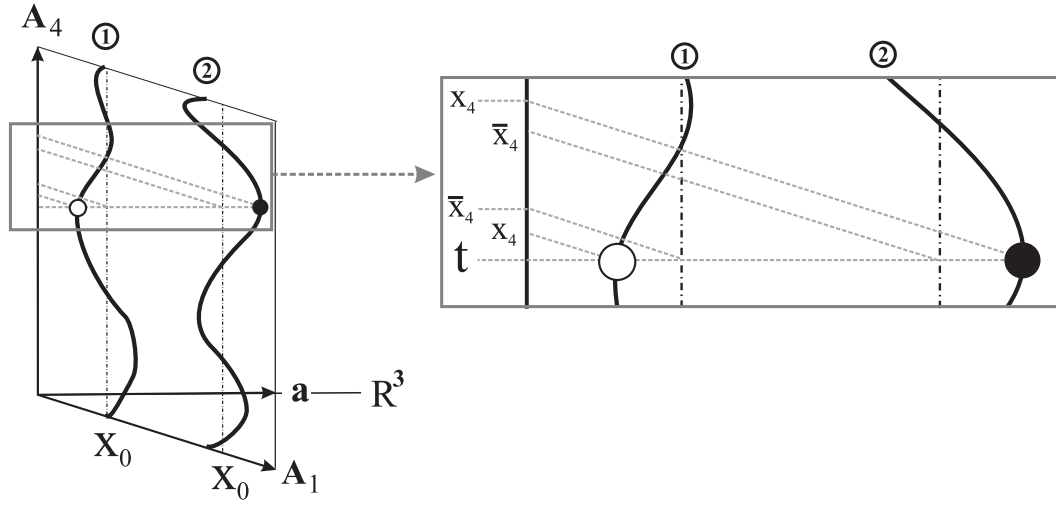


FIGURE 7 – Définition des différentes coordonnées permettant de repérer un point d'un super-atome dans la super-maille du super-cristal.

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}(\bar{x}_4)$$

$$O = O_0 + o(\bar{x}_4)$$

La coordonnée t , reportée sur la même figure 7, vaut $t = \bar{x}_4 - \vec{q}^* \cdot \vec{r}_0 = \vec{q}^* \cdot \vec{p}$. Elle prendra toute son importance lorsque nous discuterons du passage entre le super-cristal et le cristal réel (dans l'espace physique à 3 dimensions)(voir chapitre , partie IV).

La modélisation d'une structure modulée dans l'espace à (3+1)d nécessite donc la connaissance de la structure dite « structure moyenne » (voir figure 8), résultant de la moyenne des positions et/ou occupations atomiques sur l'ensemble du cristal réel. On peut noter la différence entre la structure moyenne (voir figure 8) et la structure de base (voir figure 2a).

La structure moyenne peut être déterminée, dans le cas où la modulation n'est pas trop importante, à partir des seules réflexions fondamentales. Dans le cas où la perturbation caractérisant la modulation est forte, il peut être nécessaire d'utiliser des réflexions fictives dont l'indexation est celle des réflexions principales et l'intensité est la somme des intensités de la réflexion principale et des réflexions satellites qui lui sont rattachées.

La position moyenne $\vec{r}_0$ des super-atomes étant connue, différents types de fonctions vont pouvoir être utilisées afin de modéliser la modulation des paramètres de position ou d'occupation (figure 9). Ce sont des fonctions dont la périodicité est définie à partir du le vecteur de modulation $\vec{q}^*$ puisque $\bar{x}_4 = \vec{q}^* \cdot \vec{r}_0$.

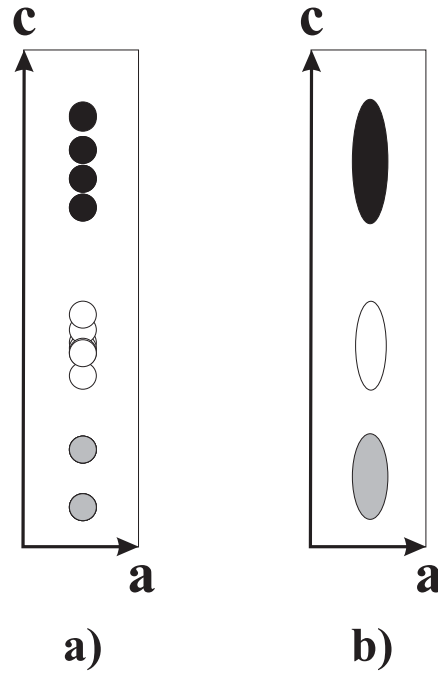


FIGURE 8 – La structure moyenne : la moyenne de l'ensemble des positions atomiques de la structure modulée schématisée sur la figure 2b) conduit à la structure a). La structure moyenne qui sera affinée en utilisant les seules réflexions fondamentales correspond à b)

Les déplacements atomiques (u_1, u_2 et u_3 , déplacements associés aux directions x_1, x_2, x_3) peuvent s'écrire, par décomposition en série de Fourier :

$$u_i = \sum_n A_{i,n} \sin 2\pi n \bar{x}_4 + \sum_n B_{i,n} \cos 2\pi n \bar{x}_4 \quad (3)$$

L'occupation des sites peut s'exprimer de la même manière :

$$O = O_0 + \sum_n A_n \cos 2\pi n \bar{x}_4 + \sum_n B_n \sin 2\pi n \bar{x}_4 \quad (4)$$

n est l'ordre du développement. Classiquement, afin de modéliser les modulations, on développera ces fonctions jusqu'à un ordre n correspondant à l'ordre maximum des réflexions satellites observées (i.e. si l'on observe des réflexions satellites $hk\ell m$ avec un indice $m=4$, nous utiliserons pour nos fonctions un développement jusqu'à $n=4$). Les paramètres affinables dans ces fonctions sont les termes A_n et B_n .

Les figures 9 c et d correspondent aux développements en série de Fourier (équations 3 et 4); ce sont les fonctions les plus couramment utilisées.

La modélisation des super-atomes nécessite parfois l'usage de fonctions mathématiques plus complexes. Ainsi pour traiter des discontinuités de densité électronique et/ou des amplitudes

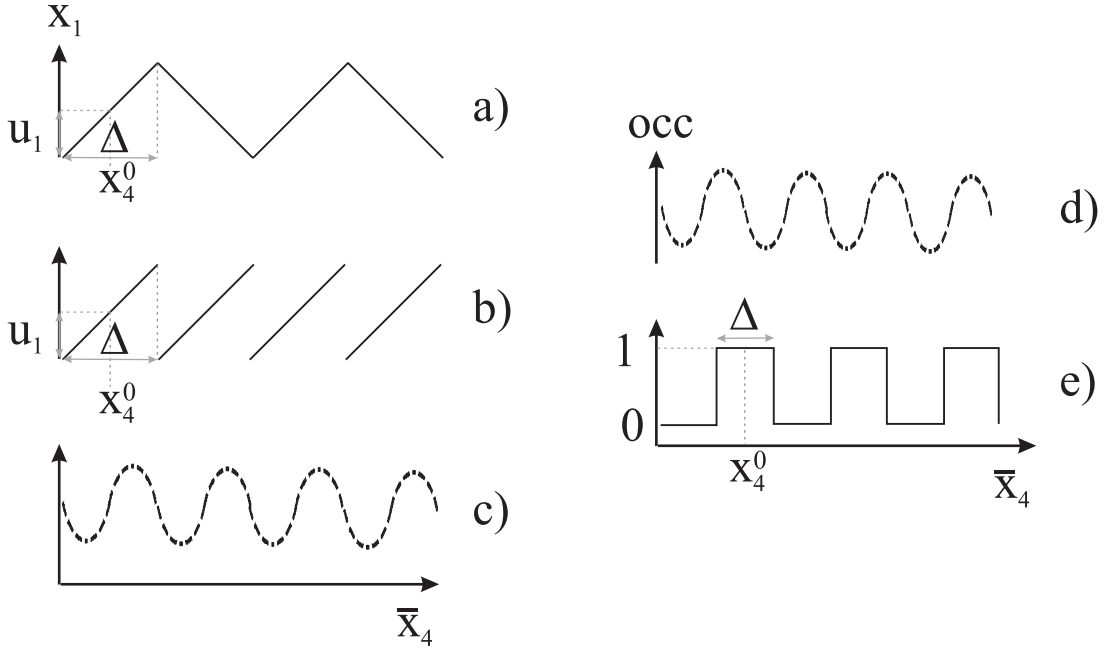


FIGURE 9 – Différentes fonctions utilisées afin de modéliser les déplacements (a,b et c)) et les occupations des super-atomes (d et e).

de modulation importantes, les fonctions zigzag (figure 9a), en dents de scie (figure 9b) et en créneaux (figure 9e) ont été développées par V. Petříček [11]. Les paramètres Δ (domaine d'existence du super-atome selon x_4), $\bar{x}_4^0$, la position centrale du domaine d'existence, et u_i , la pente de la dent de scie ou du zigzag selon x_1 , x_2 , et x_3 , sont les paramètres affinales. Dans les chapitres qui suivent nous ferons souvent appel aux fonctions en dents de scie ou en zigzag pour modéliser grossièrement le déplacement affectant des super-atomes. L'ajout d'harmoniques du type décrit dans l'équation 3 permettra de finaliser la description.

III.4 Symétrie et super-espace

Les notions de super-maille élémentaire et de super-atome aillant été réintroduites, le concept de symétrie peut lui aussi être généralisé dans le super-espace.

III.4.a Opérations de symétrie

Une opération de symétrie dans le super-espace transforme, sans déformation, un objet en lui-même. On peut la représenter par l'application affine S :

$$\begin{pmatrix} R_E & 0 \\ R_M & R_I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \vec{\tau}_E \\ \vec{\tau}_I \end{pmatrix}$$

La partie de gauche de l'application est la partie rotatoire de l'opération et celle de droite est la partie translatrice. La première ligne, appelée partie externe, correspond à une opération de symétrie agissant sur la structure moyenne. Elle est composée de R_E une matrice (3×3) et d'une translation $\vec{\tau}_E$; elle transforme un atome ① en un atome ② de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} x^{(2)} \\ y^{(2)} \\ z^{(2)} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{13} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{31} & \cdots & a_{33} \end{pmatrix}}_{R_E} \begin{pmatrix} x^{(1)} \\ y^{(1)} \\ z^{(1)} \end{pmatrix} + \vec{\tau}_E$$

La deuxième ligne, nommée partie interne, agit sur les phases des fonctions de modulation. R_I indique comment le vecteur $\vec{q}$ est transformé par l'opération de symétrie R_E . Comme le montre la figure 10, R_I , qui se résume à un terme ε , transforme $\vec{q}$ en $\pm\vec{q}$, à un vecteur du réseau réciproque près ($R_I = \varepsilon = \pm 1$).

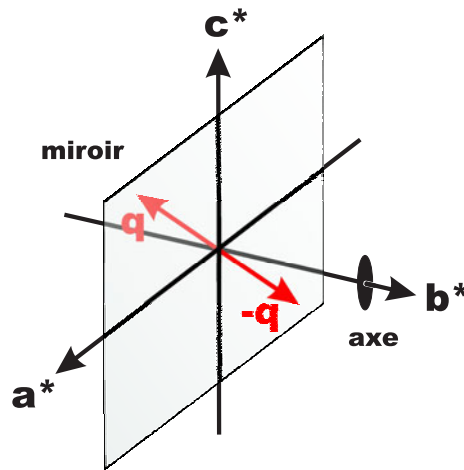


FIGURE 10 – Le vecteur $\vec{q}$ est transformé en lui-même par l'axe 2 $\Rightarrow \varepsilon = 1$ et en son opposé par le miroir $\Rightarrow \varepsilon = -1$

R_M peut s'exprimer via la relation :

$$q \cdot R_E - R_I \cdot q = R_M$$

On constate donc que dans le cas où le vecteur de modulation ne présente pas de composante rationnelle, R_M vaut 0.

Toutefois, un autre cas de figure existe. La figure 11 présente le diagramme de diffraction d'une phase modulée. Deux choix de vecteur de modulation peuvent être faits. Du choix de la maille et du vecteur de modulation va dépendre la valeur de R_M et le centrage à considérer.

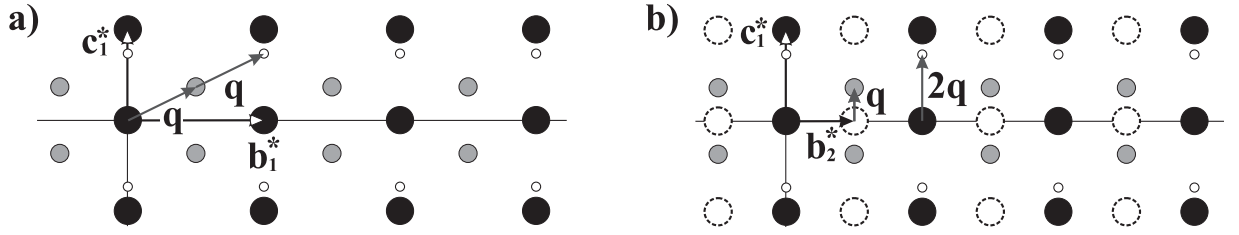


FIGURE 11 – Choix du vecteur de modulation pour indexer un diagramme de diffraction. Les disques noirs, gris et blancs représentent respectivement les réflexions fondamentales, les satellites d'ordre 1 et 2. Les disques en pointillés correspondent à des nœuds éteints. a) maille $(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1)$, centrage primitif et $\vec{q} = \frac{1}{2}\vec{b}_1 + \gamma\vec{c}_1$ b) maille $(\vec{a}_2 = \vec{a}_1, \vec{b}_2 = 2\vec{b}_1, \vec{c}_2 = \vec{c}_1)$, centrage non primitif et $\vec{q} = \gamma\vec{c}_1$

L'indexation la plus évidente de ce diagramme (figure 11a) requière l'utilisation d'un vecteur $\vec{q}$ avec une composante rationnelle selon $\vec{b}$, la valeur de R_M pour un miroir perpendiculaire à $\vec{b}$ est :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \gamma \end{pmatrix}}_{\vec{q}} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{R_E} - \underbrace{(1)}_{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \gamma \end{pmatrix} = R_M \Rightarrow R_M = (0 \ \bar{1} \ 0)$$

La coordonnée $\bar{x}_4$ de l'atome ① est alors transformée comme suit par le miroir :

$$\bar{x}_4^{(2)} = \bar{x}_4^{(1)} - x_2^{(1)} + \vec{\tau}_I$$

Toutefois une autre indexation peut être retenue (voir figure 11b). Elle nécessite un changement de maille (le paramètre $\mathbf{b}$ doit être doublé) mais dans ce cas le vecteur $\vec{q}$ n'a plus de composante rationnelle selon $\vec{b}$. Cette exemple permet d'introduire la notion de centrage à (3+1)d. Comme on peut le constater sur la figure 11b, notre choix de maille et de vecteur $\vec{q}$ implique l'existence d'une condition d'existence (ici $hk\ell m : k+m=2n$) et donc d'un centrage particulier agissant sur la 4^{ème} dimension (ici le centrage est $\frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{A}_4^*$). Ce centrage affectant la 4^{ème} dimension vient généraliser la notion de centrage classique ; il sera noté X et se substituera aux centrage 3D : A, B, C, I et F. L'action de cette translation de réseau dans la 4^{ème} dimension sera discutée un peu plus loin. La valeur de R_M pour un miroir perpendiculaire à $\vec{b}$ devient avec cette indexation :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}}_{\vec{q}} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{R_E} - \underbrace{(1)}_{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} = R_M \Rightarrow R_M = (0 \ 0 \ 0)$$

La coordonnée $\bar{x}_4$ de l'atome ① est alors transformée comme suit par le miroir :

$$\bar{x}_4^{(2)} = \bar{x}_4^{(1)} + \vec{\tau}_I \quad (5)$$

Le deuxième choix d'indexation permet de simplifier l'expression des opérations de symétrie puisqu'alors R_M vaut 0. Dans le cas général, on s'arrangera toujours pour travailler avec une maille centrée et un vecteur de modulation sans partie rationnelle.

Il ne nous reste dorénavant plus qu'à discuter de τ_I afin de finir notre description de l'expression d'une opération de symétrie dans le super-espace. τ_I correspond à une possible translation selon $\vec{A}_4$ induite par S. Cette translation conduit, comme le montre l'équation 5, à un déphasage des fonctions de modulation. La figure 12 illustre cet effet. Un miroir sans translation dans la 4^{ème} dimension transforme le super-atome ① en ②. Les déplacements pour les deux super-atomes sont donc opposés (haut de la figure 12a). Dans l'espace physique, cela se traduit (bas de la figure 12a) par deux atomes ① et ② équivalents par un miroir classique. Un miroir avec une translation de $\frac{1}{2}$ dans la 4^{ème} dimension transforme le super-atome ① en ②. Mais cette fois les déplacements pour les deux super-atomes sont en phase (haut de la figure 12b) ce qui, dans l'espace physique, conduit (bas de la figure 12b) à deux atomes ① et ② qui ne sont plus équivalents par un miroir. Il faut noter que la notion de centrage dans 4^{ème} dimension a le même type de conséquence, un déphasage des fonctions de modulation.

Dans le cas où $\varepsilon = +1$, $\vec{\tau}_I$ est laissé invariant par un changement d'origine et la translation selon $\vec{A}_4$ prend toujours l'une des valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ccccc} \tau_I & 0 & \frac{1}{2} & \pm\frac{1}{3} & \pm\frac{1}{4} & \pm\frac{1}{6} \\ \text{symbole} & 0 & s & t & q & h \end{array} \quad (6)$$

Ces translations conduisent à des conditions d'extinction systématiques sur les diagrammes de diffraction (par exemple un miroir m perpendiculaire à $\vec{b}$ avec $\varepsilon = 1$ et $\tau_I = \frac{1}{2}$ sera associé à la condition d'existence $h0\ell$ m : m=2n et entraînera donc une extinction de certaines réflexions satellites).

Dans le cas où $\varepsilon = -1$, les valeurs de τ_I vont dépendre du choix d'origine ; elles n'impliqueront pas de condition d'existence supplémentaires pour les réflexions.

Pour résumer cette longue discussion sur les opérations symétrie, un atome ① est transformé par l'opération de symétrie S de la façon suivante :

- La position moyenne de l'atome ① (x_0, y_0, z_0) est classiquement transformée par $\{R_E|\tau_E\}$.
- La coordonnée $\bar{x}_4$ de l'atome ① devient : $\bar{x}_4^{(2)} = \varepsilon\bar{x}_4^{(1)} + \vec{\tau}_I$

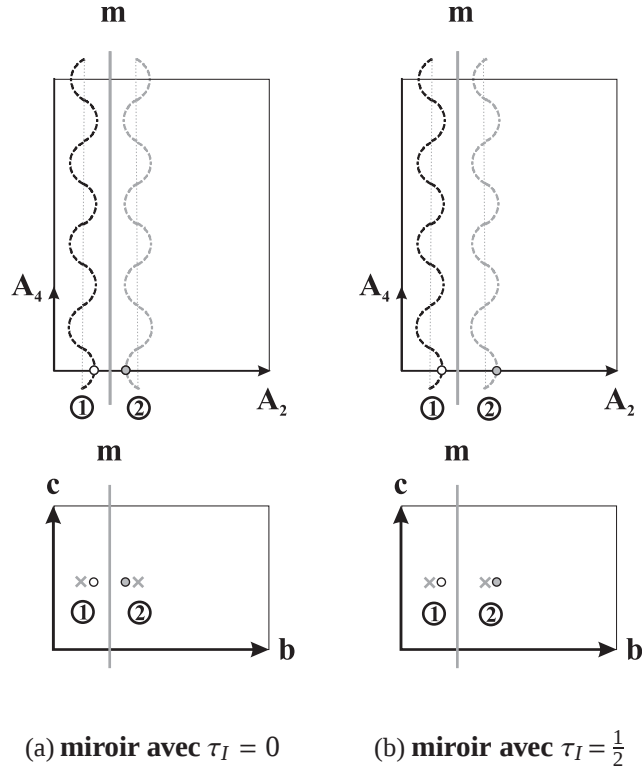


FIGURE 12 – Action d’un miroir sur un super-atome (haut de la figure) et conséquence dans l’espace réel (bas de la figure). La position moyenne des deux atomes est représentée en pointillés.

– Les fonctions de modulation sont alors transformées comme suit :

$$u_i^{(2)}(\bar{x}_4^{(2)}) = \{R_E | \tau_E\} u_i^{(1)}[\varepsilon(\bar{x}_4^{(1)} - \tau_I)]$$

$$O^{(2)}(\bar{x}_4^{(2)}) = O^{(1)}[\varepsilon(\bar{x}_4^{(1)} - \tau_I)]$$

III.4.b Classes de Bravais

L’ensemble des opérations ponctuelles de symétrie (opération sans partie translatrice), laissant invariant le réseau réciproque à (3+1) dimensions (réflexions principales et satellites) forme un groupe caractéristique de la classe de Bravais du cristal modulé [6, 7].

La notation proposée actuellement dans les Tables Internationales de Cristallographie [8] utilise un symbole complet à une ligne, précisant d’abord la classe de Bravais externe (le groupe ponctuel de symétrie), puis les composantes du vecteur de modulation, permettant ainsi d’en préciser l’orientation par rapport aux axes cristallographiques (voir figure 13 de la partie III.4.c). La partie interne de chaque opération de symétrie de la structure interne se déduit facilement.

Les classes de Bravais ont été répertoriées pour les phases modulées à une, deux ou trois dimensions. Ainsi, 24 classes de Bravais ont été dénombrées, pour les modulations unidimen-

sionnelles, 83 pour les modulations bidimensionnelles et 217 pour les modulations tridimensionnelles.

III.4.c Groupe du super-espace

Le groupe de super-espace [5] est entièrement défini par la classe de Bravais du cristal modulé et par les translations non primitives éventuelles qui lui sont associés.

La notation des groupes de super-espace (GSE) est, donc, dérivée de celle des classes de Bravais III.4.b ; elle est donnée dans la figure 13.

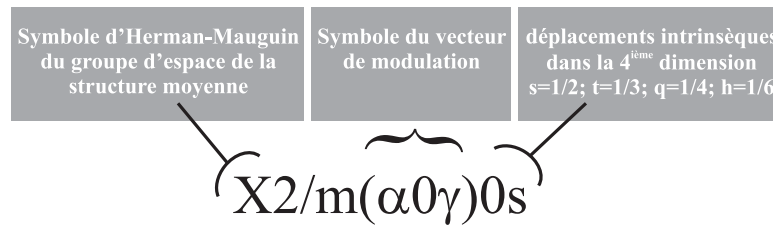


FIGURE 13 – Notation pour les groupes de super-espace

Les groupes de super-espace à une, deux et trois dimensions ont été répertoriés et une liste complète se trouve sur le « web » à l'adresse [http ://www.nirim.go.jp/~yamamoto/](http://www.nirim.go.jp/~yamamoto/). Il existe 756 groupes de super-espace pour les structures modulées à une dimension.

III.5 Facteur de structure et densité électronique

La résolution structurale d'une phase modulée passe nécessairement par le calcul des intensités de diffraction des réflexions principales et satellites. Ce calcul, à présent que nous avons redéfini dans le super-espace la maille élémentaire, les opérateurs de symétrie et les atomes, peut être généralisé dans un espace à $(3+1)d$.

La contribution de l'atome indépendant, μ , au facteur de structure, pour une modulation displacive unidimensionnelle (on omet pour plus de clarté la contribution de l'agitation thermique et de la probabilité d'occupation du site), a la forme suivante [12] :

$$F^\mu(\vec{s}) = \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu f^\mu(\vec{s}) P^\mu \times \exp\left\{- \sum_{\substack{1 \leq l \leq 3 \\ 1 \leq j \leq 3}} h_l \beta_{lj}^\mu h_j + 2\pi i \sum_{1 \leq j \leq 3} h_j x_j^\mu\right\}$$

où $f^\mu(\vec{s})$ est le facteur de diffusion de l'atome μ .

Si l'on ne considère qu'une modulation de déplacement et si l'on omet pour plus de clarté la contribution de l'agitation thermique et de la probabilité d'occupation du site, le facteur de structure peut, alors, être développé, ainsi :

$$F^\mu(\vec{s}) = \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu f^\mu(\vec{s}) \exp\{2\pi i \sum_{1 \leq j \leq 3} h_j x_j^\mu\}$$

soit en définissant la position atomique de l'atome μ en fonction du vecteur « position moyenne » $\vec{r}_0$ et du vecteur « déplacement atomique » $\vec{u}$:

$$F^\mu(\vec{s}) = f^\mu(\vec{s}) \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu \times \exp\{2\pi i \vec{s} \cdot [\vec{r}_0^\mu + \vec{u}^\mu(\vec{x}_4^\mu)]\}$$

$$F^\mu(\vec{s}) = f^\mu(\vec{s}) \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu \times \exp\{2\pi i (\vec{s}_0 + m\vec{q}^*)(\vec{r}_0^\mu + \vec{u}^\mu(\vec{x}_4^\mu))\}$$

Donc,

$$F^\mu(\vec{s}) = f^\mu(\vec{s}) \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu \times \exp\{2\pi i [(\vec{s}_0 \cdot \vec{r}_0^\mu + \vec{s} \cdot \vec{u}^\mu(\vec{x}_4^\mu) + m\vec{x}_4^\mu)]\}$$

d'où, en sortant de l'intégrale les termes indépendants de $\vec{x}_4^\mu$,

$$F^\mu(\vec{s}) = \exp\{2\pi i \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_0^\mu\} f^\mu(\vec{s}) \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu \times \exp\{2\pi i [m\vec{x}_4^\mu + \vec{s} \cdot \vec{u}^\mu(\vec{x}_4^\mu)]\}$$

Finalement, en sommant sur l'ensemble des atomes et en tenant compte à nouveau de l'agitation thermique et de l'occupation des sites, on obtient :

$$F(\vec{s}) = \sum_{\mu} \exp\{2\pi i \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_0^\mu\} f^\mu(\vec{s}) \int_0^1 d\vec{x}_4^\mu P^\mu \times \exp\{-\sum_{\substack{1 \leq l \leq 3 \\ 1 \leq j \leq 3}} h_l \beta_{lj}^\mu h_j\} \times \exp\{2\pi i [m\vec{x}_4^\mu + \vec{s} \cdot \vec{u}^\mu(\vec{x}_4^\mu)]\}$$

La densité électronique ρ dans l'espace à **(3+1)** dimensions est obtenue en généralisant la formule habituelle :

$$\rho(x_1, \dots, x_4) = \frac{1}{V} \sum F(\vec{s}) \exp\{2\pi i \sum_{1 \leq j \leq 4} h_j x_j\} \quad (7)$$

IV Du super-cristal au cristal réel

Le formalisme des super-espaces permet de retrouver dans un espace à (3+d) dimensions une périodicité de translation qui n'avait pas d'existence (ou tout du moins qui était « cachée ») dans l'espace physique. Grâce aux différents concepts que nous venons de réintroduire (maille élémentaire, atome, ... calcul de la densité électronique), il nous est possible de déterminer la structure d'un super-cristal à partir de programme d'affinement tels que JANA2006 [11]. Ce super-cristal n'a pas d'existence physique et n'est donc pas l'aboutissement du traitement d'une phase modulée. Il est nécessaire d'obtenir la structure du cristal réel. Or, par construction (voir

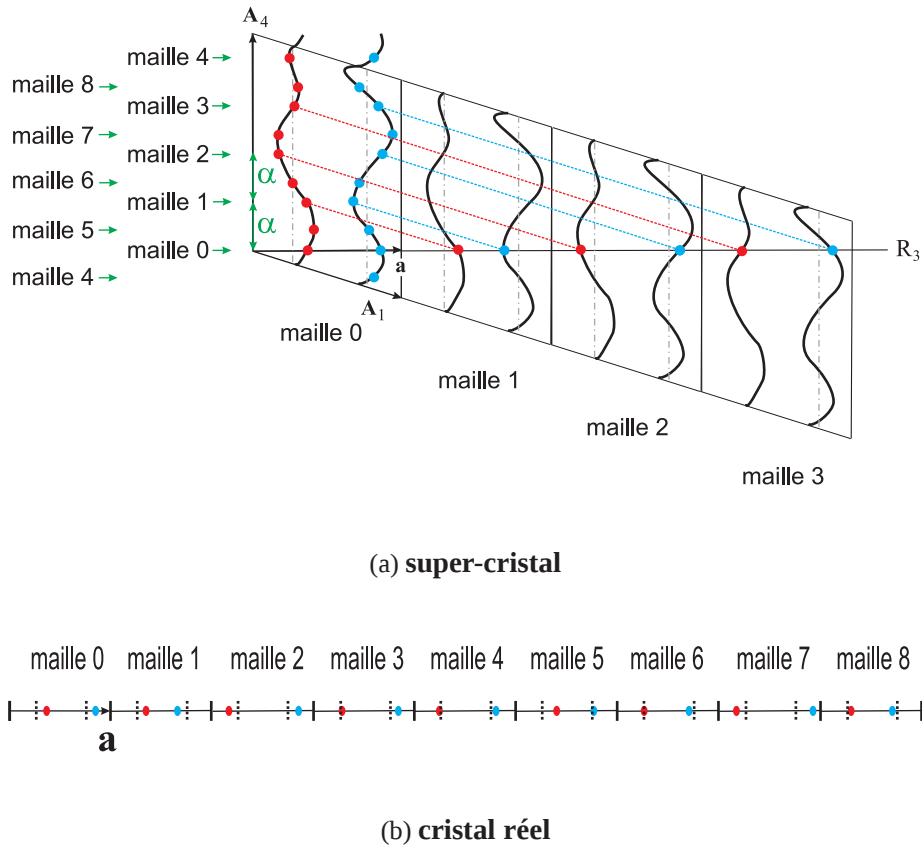


FIGURE 14 – Détermination des positions atomiques du cristal réel à partir du super-cristal (vecteur de modulation $\vec{q} = \alpha \vec{d}^*$, α est ici irrationnel et donc la modulation est incommensurable). Trois super-mailles ont été dessinées. Elles contiennent deux super-atomes indépendants.

partie III.2), le cristal réel est une section perpendiculairement à l'axe (ox_4), c'est à dire à $t = \text{cste}$, du super-cristal par l'espace physique (voir figure 7 pour la définition de t).

La figure 5 montre bien que l'ensemble des positions atomiques atteintes dans le cristal réel (symbolisées par des disques blancs sur l'axe R^3) se retrouve dans la super-maille ($\vec{A}_1 \dots \vec{A}_4$) et forment la corde représentant le super-atome.

Dans le cas d'une structure modulée incommensurable tout point du super-atome correspond à une position atomique dans le cristal réel et donc toutes les sections du super-cristal sont équivalentes à une origine près. Dans la pratique, on réduit l'étude à la section $t = 0$. Afin de retrouver les atomes dans le cristal réel, il suffira de « lire » les positions (x, y, z) de chaque atome pour la valeur t associée à la maille réelle considérée (puisque $t = \vec{q} \cdot \vec{p}$). Ainsi, pour $\vec{q} = \alpha \vec{d}$, les positions atomiques de la première maille du cristal réel seront lues sur les cordes atomiques pour $t = 0 \times \alpha$, celles de la deuxième pour $t = 1 \times \alpha$, ... et finalement celles de la $n^{\text{ème}}$ maille pour $t = (n - 1) \times \alpha$ (voir figure 14).

Signalons que, comme le montre la figure 7, deux atomes d'une même section t présentent des valeurs de $\bar{x}_4$ et x_4 différentes. Dans la pratique, lorsqu'il nous faudra tracer des évolutions de distances inter-atomiques ou comparer deux atomes, nous utiliserons une visualisation en fonction de t et non de $\bar{x}_4$ et x_4 .

Dans le cas d'une structure modulée commensurable, le passage du super-cristal au cristal réel est basé sur le même principe. Néanmoins, la valeur rationnelle du vecteur $\vec{q}$ implique que $t = \vec{q} \cdot \vec{p}$ ne décrit plus tous les points des cordes représentant les super-atomes ; seuls certains points des cordes sont à considérer dans l'espace physique - les autres n'ont pas de réalité physique. Il va donc être nécessaire de déterminer l'origine t de la section du super-cristal pour obtenir la structure 3d vraie. A priori, il existe une infinité de sections différentes du super-cristal.

Toutefois, toutes ces sections ne présentent pas toutes la même symétrie ; la symétrie sera donc un critère de classement des sections. L'analyse de la symétrie des différentes sections est basé sur le principe suivant : « tout atome appartenant à une section t doit être transformé par les éléments de symétrie du super-cristal en un atome appartenant à la même section t ». Les différentes équations obtenues, en appliquant ce critère aux opérations de symétrie du super-cristal, conduisent à des sections particulières de « haute symétrie » et à des sections générales présentant toutes la même symétrie.

L'analyse des possibles sections 3d pour une phase modulée commensurable caractérisée par le vecteur de modulation $\vec{q} = \frac{1}{2}\vec{d}^*$ et le groupe de super-espace $Pnma(\alpha 00)00s$ devrait me permettre de clarifier mon propos ; les sections mises en évidence ici sont capitales pour l'étude présentée dans le chapitre ??, partie ??. Les opérateurs de symétrie qui composent notre GSE sont :

①	$\frac{1}{2} - x_1$	$\frac{1}{2} + x_2$	$\frac{1}{2} + x_3$	$\frac{1}{2} - x_4$	miroir $n \perp (ox)$
②	$\frac{1}{2} + x_1$	$\frac{1}{2} - x_2$	$\frac{1}{2} - x_3$	$\frac{1}{2} + x_4$	axe $2_1 \parallel (ox)$
③	x_1	$\frac{1}{2} - x_2$	x_3	x_4	miroir $m \perp (oy)$
④	$-x_1$	$\frac{1}{2} + x_2$	$-x_3$	$-x_4$	axe $2_1 \parallel (oy)$
⑤	$\frac{1}{2} + x_1$	x_2	$\frac{1}{2} - x_3$	$\frac{1}{2} + x_4$	miroir $a \perp (oz)$
⑥	$\frac{1}{2} - x_1$	$-x_2$	$\frac{1}{2} + x_3$	$\frac{1}{2} - x_4$	axe $2_1 \parallel (oz)$
⑦	x_1	x_2	x_3	x_4	identité
⑧	$-x_1$	$-x_2$	$-x_3$	$-x_4$	inversion

Une opération de symétrie S transformera x_1 en x'_1 , ..., x_4 en x'_4 comme expliqué à la page 11 (à une translation de réseau près $n_1\vec{A}_1 + n_2\vec{A}_2 + n_3\vec{A}_3 + n_4\vec{A}_4$ avec $n_i \in \mathbb{N}$). On a alors :

$$\begin{array}{ccc}
 x_4 & \xrightarrow{S} & x'_4 = \varepsilon x_4 + \tau_I + n_4 \\
 t = \vec{q} \cdot \vec{p} = x_4 - \underbrace{\alpha x_1}_{\vec{q} \cdot \vec{p}} & \xrightarrow{S} & t' = \underbrace{\varepsilon x_4 + \tau_I + n_4}_{x'_4} - \alpha \underbrace{[\{R_E|\tau_E\}x_1 + n_1]}_{x'_1}
 \end{array}$$

$$t \xrightarrow{S} \underbrace{\varepsilon(t + \alpha x_1)}_{x_4} + \tau_I + n_4 - \alpha[\{R_E|\tau_E\}x_1 + n_1]$$

$$t \xrightarrow{S} \varepsilon t + \tau_I + n_4 - \alpha[\tau_E + n_1]$$

Le principe permettant le dénombrement des sections $t' = t$ conduit à :

$$t = \varepsilon t + \tau_I + n_4 - \alpha[\tau_E + n_1] \quad (8)$$

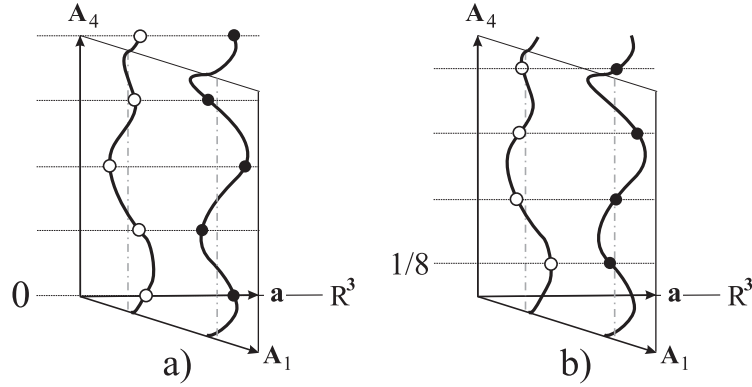


FIGURE 15 – Cas d’une structure modulée commensurable (vecteur de modulation $\vec{q} = \frac{1}{2}\vec{d}^*$). La super-maille contient deux super-atomes. Les positions atomiques du cristal réel sont visualisées par des disques blancs ou noirs pour les sections $t = 0$ et $t = \frac{1}{8}$.

Il suffit alors d’appliquer ce critère aux huit éléments de symétrie du GSE.

- ① $\Rightarrow t = \frac{-2n_1+2n_4+1}{8} = \frac{2\nu+1}{8}$
- ② $\Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} = \frac{2n_4+1}{2n_1+1}$ impossible $\Rightarrow$ n’appartient à aucune section
- ③ $\Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} = \frac{n_4}{n_1}$ vérifié $\Rightarrow$ appartient à toutes les sections
- ④ $\Rightarrow t = \frac{-2n_1+4n_4}{8} = \frac{2\nu}{8}$
- ⑤ $\Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} = \frac{2n_4+1}{2n_1+1}$ impossible $\Rightarrow$ n’appartient à aucune section
- ⑥ $\Rightarrow t = \frac{-2n_1+2n_4+1}{8} = \frac{2\nu+1}{8}$
- ⑦ $\Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} = \frac{n_4}{n_1}$ vérifié $\Rightarrow$ appartient à toutes les sections
- ⑧ $\Rightarrow t = \frac{-2n_1+4n_4}{8} = \frac{2\nu}{8}$

Ce petit calcul nous permet de mettre en évidence trois types de sections 3d : des sections quelconques de symétrie Pm , des sections $t = 0$ de symétrie $P2_1/m$ et des sections à $t = \frac{1}{8}$ de symétrie $Pnm2_1$. La figure 15 illustre la problématique associée au choix des sections du super-cristal. Les sections $t = 0$ et $t = \frac{1}{8}$ conduisent à des positions atomiques et donc à des structures 3d très différentes. Il sera donc nécessaire de tester les différentes sections possibles du super-cristal pour connaître notre structure réelle.

Références bibliographiques

- [1] P.M. De Wolff. Acta Crystallogr. A, 30 :777, 1974.
- [2] P.M. De Wolff. Acta Crystallogr. A, 33 :493, 1977.
- [3] A. Janner and Jansen. Acta Crystallogr. A, 36 :399–408, 1980.
- [4] A. Janner and Jansen. Acta Crystallogr. A, 36 :408–415, 1980.
- [5] P.M. De Wolff, T. Jansen, and A. Janner. Acta Crystallogr. A, 37 :625, 1981.
- [6] A. Janner, T. Jansen, and P. M. De Wolff. Acta Crystallogr. A, 39 :658–666, 1983.
- [7] A. Janner, T. Jansen, and P. M. De Wolff. Acta Crystallogr. A, 39 :667–670, 1983.
- [8] T. Jansen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, and P.M. De Wolff. International tables for crystallography, volume C. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [9] M. Dušek, G. Chapuis, M. Meyer, and V. Petříček. Acta Crystallogr. B, 59 :337–352, 2003.
- [10] O.V. Yakubovich, M.A. Simonov, and O.K. Mel’nikov. Kristallografiya, 35 :42–46, 1990.
- [11] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus. Crystallographic computing system jana2006. Institute of Physics, Academy of sciences of the Czech Republik, Prague, 2006.
- [12] A. Yamamoto. Acta Crystallogr. A, 38 :87, 1982.