

Domaines Structuraux et Antisymétrie

PAR JEAN SIVARDIÈRE

Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,
85 X, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 16 juin 1980, accepté le 7 avril 1981)

Abstract

Twins and antiphase domains which follow a structural phase transition may often be described through the formalism of antisymmetry (magnetic groups).

I. Introduction

Lorsqu'un cristal subit une transition de phase, displacive ou du type ordre-désordre, des domaines structuraux apparaissent par suite de l'abaissement de symétrie: domaines antiphases si le cristal perd des éléments de symétrie de translation; macles et macles translatrices si le cristal perd des éléments de symétrie d'orientation (Guymont, Gratias, Portier & Fayard, 1976; Guymont, 1978; Van Tendeloo & Amelinckx, 1974; Wondratschek & Jeitschko, 1976).

Nous allons montrer que, dans de nombreux cas, les structures en domaines peuvent être décrites à l'aide du symbolisme de l'antisymétrie (groupes magnétiques). Cette méthode généralise une description analogue des macles par mériédrie et mériédrie réticulaire (Curien & Le Corre, 1958; Curien & Donnay, 1959). Dans certains il est nécessaire d'utiliser des groupes à 3 ou 4 couleurs.

Les notations suivantes sont utilisées: G_e est le groupe d'espace de la phase la plus symétrique du cristal; $(\alpha/\tau_\alpha + \mathbf{T}_l)$ est l'élément le plus général de G_e ; H_e est le groupe d'espace de la phase la moins symétrique, c'est un sous-groupe de G_e . Soient G et T_G la classe et le réseau de G_e ; H et T_H la classe et le réseau de H_e .

On sait (Hermann, 1929) que trois cas se présentent. 1er cas. $H \equiv G$, $T_H \subset T_G$; H_e est un sous-groupe *klassengleich*. 2ème cas. $H \subset G$, $T_H \equiv T_G$; H_e est un sous-groupe *translationgleich*. 3ème cas. $H \subset G$, $T_H \subset T_G$; H_e est un sous-groupe *allgemein* et alors il existe un sous-groupe *translationgleich* S_e de G_e qui contient H_e comme sous-groupe *klassengleich*.

II. Cas où H_e est un sous-groupe d'indice 2 de G_e

H_e est alors maximal et invariant, il est soit du type *translationgleich*, soit du type *klassengleich*. G_e se

décompose en deux complexes: $G_e = H_e + (\alpha/\tau_\alpha + \mathbf{T}_l)H_e$ et on a deux domaines. Chaque domaine a pour groupe de symétrie H_e , les éléments de H_e ayant la même orientation et la même position dans le cristal pour les deux domaines, et on passe d'un domaine à l'autre par l'un quelconque des opérateurs du deuxième complexe.

Or au couple (G_e, H_e) correspond le groupe magnétique obtenu en remplaçant les opérateurs du deuxième complexe par les antiopérateurs correspondants. Ce groupe magnétique (G_e, H_e) permet donc de décrire la structure en domaines:

- chaque domaine est invariant dans H_e (opérateurs);
- les antiopérateurs font passer d'un domaine à l'autre;
- l'ensemble des deux domaines ('macle complète') est invariant dans G_e .

Remarque: Par ailleurs au couple (G_e, H_e) on peut faire correspondre une représentation alternante Γ_{kj} du groupe G_e dont le noyau est H_e : les éléments de H_e ont représentés par le nombre + 1, les éléments du deuxième complexe par le nombre – 1 (Sivardièrre, 1969, 1973). Le vecteur d'onde \mathbf{k} caractérisant la représentation est nul si H_e est du type *translationgleich*; l'une au moins de ses coordonnées est $\frac{1}{2}$ ou 1 si H_e est du type *klassengleich*. Une représentation alternante de G_e décrit donc une macle ou un domaine antiphase suivant que $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ou $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$, ce qui généralise une description analogue des macles par mériédrie ou mériédrie réticulaire (Waintal & Sivardièrre, 1970).

Exemples

(a) H_e est *translationgleich* ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$)

– Transition $Pccm \rightarrow P222$ (Guymont *et al.*, 1976). Le groupe magnétique est $Pc'c'm'$, ou plus explicitement $P2/c' 2/c' 2/m'$. Les éléments de macle sont $(T/001/2)$, $(m_x/001/2)$, $(m_y/001/2)$, $(m_z/001/2)$. On a une macle non translatrice puisqu'un des éléments de macle, l'inversion, n'est ni un axe hélicoïdal ni un miroir avec glissement.

– Transition $P6_222 \rightarrow P3_221$. C'est la transition quartz $\alpha \rightarrow \beta$. Le groupe magnétique est $P6_2'22'$, la macle est non translatrice (macle du Dauphiné).

– Transition $Pm\bar{m}a \rightarrow P1\ 2_1/m\ 1$ (Guymont *et al.*, 1976). Le groupe magnétique est $P2_1'/m'\ 2_1/m\ 2_1'/a'$. On a ici une macle translatoire, car les éléments de macle sont soit des axes hélicoïdaux, soit des miroirs avec glissement.

D'autres exemples de macles translatoires (Guymont *et al.*, 1976) sont donnés dans le Tableau 1. La liste des groupes magnétiques (Opechowski & Guccione, 1965) montre qu'au groupe $P6_3mc$ sont associés les groupes magnétiques $P6_3mc'$, $P6_3m'c$, $P6_3m'c'$: seul le premier décrit une macle translatoire.

(b) H_e est *klassengleich* ($\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$)

Considérons tout d'abord le groupe $G_e = P2_12_12$, de réseau primitif, et un doublement de maille selon $[001]$ soit $\mathbf{k} = [00\frac{1}{2}]$. Ce vecteur \mathbf{k} étant perpendiculaire aux translations τ_α non entières des éléments (α/τ_α) de G_e , il existe des représentations alternantes Γ_{kj} de G_e auxquelles correspondent deux groupes magnétiques distincts: $P_{2c}2_12_12$ (notation de Opechowski & Guccione, 1965) ou $P_{c2}2_12$ (notation de Belov, Neronova & Smirnova, 1957) et $P_{2c}2_12_12'$ ($P_{c2}2_12_12$) (la correspondance entre les deux notations est discutée par Bertaut, 1975).

Dans le premier cas, $H_e = P2_12_12$; dans le second $H_e = P2_12_12_1$. Dans les deux cas, on a deux domaines antiphases connectés par la translation $[001]$.

Considérons maintenant le groupe $Cmmm$, de réseau non primitif, et la transition $Cmmm \rightarrow Pbam$ (Guymont *et al.*, 1976). Le groupe magnétique qui décrit les deux domaines antiphases est $C_p m' m' m$ ($P_c bam$), il est associé à une représentation Γ_{kj} , $\mathbf{k} = [010]$.

Les groupes magnétiques $C_p mmm$ ($P_c mmm$), $C_p m' m m$ ($P_c mma$) et $C_p m m m'$ ($P_c m m m'$) décrivent des transitions telles que $H_e = Pmmm$, $Pmma$ et $Pm m m'$ respectivement.

Tableau 1. H_e est un sous-groupe invariant d'indice 2 de G_e

G_e	H_e	Groupe magnétique
$P6_3mc$	$P3m1$	$P6_3mc'$
$P6_3cm$	$P31m$	$P6_3c'm$
$P6cc$	$P6$	$P6c'c'$
$P6_3$	$P3$	$P6_3'$
$P6_3$	$P3_2$	$P6_3'$
$P6_1$	$P3_2$	$P6_1'$
$R3c$	$R3$	$R3c'$
$P31c$	$P3$	$P31c'$
$P3c1$	$P3$	$P3c'1$
$P4_2c$	$P4$	$P4_2c'$
$I4_1cd$	$I4_1$	$I4_1c'd'$
$I4_1md$	$Imm2$	$I4_1md'$
$P4_2bc$	$P4_2$	$P4_2b'c'$
$P4_2mc$	$Pmm2$	$P4_2mc'$
$P4nc$	$P4$	$P4n'c'$
$P4cc$	$P4$	$P4c'c'$
$P4_3$	$P2_1$	$P4_3'$
$P4_2$	$P2$	$P4_2'$
$P4_1$	$P2_1$	$P4_1'$

III. Cas où H_e est un sous-groupe invariant d'indice 3 ou 4

$i = 3$

C'est le cas du couple $G_e = P2_13$, $H_e = P2_12_12_1$, le groupe facteur est isomorphe du groupe 3, H_e est invariant maximal (au contraire dans le couple $G_e = P321$, $H_e = P121$, H_e est maximal mais non invariant).

G_e se décompose en trois complexes: $G_e = H_e + C_1 + C_2$. On a trois domaines D_0 , D_1 et D_2 : D_0 est invariant dans H_e . Un opérateur quelconque du complexe C_1 transforme D_0 en D_1 , D_1 en D_2 et D_2 en D_3 . Le couple (G_e, H_e) peut se représenter par un groupe à trois couleurs, ou encore par une représentation de G_e complexe de dimension 1, de noyau H_e , telle que les éléments de C_1 sont représentés par $j = e^{i2\pi/3}$ et ceux de C_2 par j^2 (Niggli & Wondratschek, 1960).

On peut distinguer deux cas:

(a) H_e est *translationgleich* ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$). $G = 3, \bar{3}, 23, m\bar{3}, 6, \bar{6}, 6/m$. On a alors des macles non translatoires ($P3 \rightarrow P1$, $P2_13 \rightarrow P2_12_12_1$) ou translatoires ($P6_2$ ou $P6_4 \rightarrow P2$, $P6_1$ ou $P6_5 \rightarrow P2_1$).

(b) H_e est *klassengleich*. Alors G_e est de classe cyclique et \mathbf{k} est parallèle à l'axe principal et de module $\frac{1}{3}$ (Sivardière, 1969): on a trois domaines antiphases (réseau à trois couleurs).

$i = 4$

Supposons d'abord le groupe facteur isomorphe du groupe 4. G_e se décompose en quatre complexes: $G_e = H_e + C_1 + C_2 + C_3$, il y a quatre domaines D_0 , D_1 , D_2 et D_3 . D_0 est invariant dans H_e ; un élément de C_1 transforme D_0 en D_1 , D_1 en D_2, \dots . Le couple (G_e, H_e) peut se représenter par un groupe à quatre couleurs, ou encore par une représentation Γ_{kj} de G_e complexe de dimension 1, de noyau H_e , tels que les éléments de C_1 , C_2 et C_3 sont représentés respectivement par i , -1 et $-i$. H_e n'est pas maximal: G_e et C_2 forment un sous-groupe H_e de G_e , invariant d'indice 2.

On peut distinguer trois cas:

(a) H_e est *translationgleich* ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$). $G = 4, \bar{4}, 4/m$. On a alors des macles non translatoires ($P4 \rightarrow P1$) ou translatoires ($P4_1 \rightarrow P1$).

(b) H_e est *klassengleich*. Alors G_e est nécessairement de classe cyclique et \mathbf{k} est parallèle à l'axe principal de module $\frac{1}{4}$: on a quatre domaines antiphases (réseau à quatre couleurs).

(c) H_e est *allgemein*: la classe H de H_e est un sous-groupe d'indice 2 de la classe G de G_e . Le sous-groupe K_e de G_e envisagé ci-dessus n'est autre que le sous-groupe S_e de Hermann (voir *Introduction*). Exemples:

$$G_e = P2_1, \quad \mathbf{k} = [00\frac{1}{2}], \quad K_e = P1, \quad H_e = P1.$$

$$G_e = Pba2, \quad \mathbf{k} = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], \quad K_e = P2, \quad H_e = P2.$$

Le passage de G_e à K_e fait apparaître des macles ($P2'_1, Pb'a'2$); le passage de K_e à H_e fait apparaître des domaines antiphases ($P_{2s,1}, P_{2c,2}$).

Considérons maintenant le cas où, H_e étant toujours invariant d'indice 4, le groupe facteur est isomorphe de 222. H_e n'est pas maximal. G_e se décompose en quatre complexes: $G_e = H_e + C_1 + C_2 + C_3$. Il possède trois sous-groupes invariants K_{e1}, K_{e2}, K_{e3} d'indice 2, ayant H_e pour sous-groupe invariant d'indice 2: $K_{e1} = H_e + C_1, K_{e2} = H_e + C_2, K_{e3} = H_e + C_3$.

Il existe alors quatre domaines D_0, D_1, D_2, D_3 : les éléments de C_i transforment D_0 en D_i , G_e est le groupe de symétrie de la macle complète.

D'après les résultats précédents on voit que les relations entre D_0 et D_1 , D_0 et D_2 , D_0 et D_3 sont décrites par les groupes magnétiques (K_{e1}, H_e), (K_{e2}, H_e) et (K_{e3}, H_e) respectivement. K_{e1}, K_{e2} et K_{e3} sont les noyaux respectifs de trois représentations alternates $\Gamma_{k_1, j_1}, \Gamma_{k_2, j_2}, \Gamma_{k_3, j_3}$ de G_e telles que: $\Gamma_{k_1, j_1} \cdot \Gamma_{k_2, j_2} = \Gamma_{k_3, j_3}$. Les éléments de H_e ont le caractère + 1 dans ces trois représentations.

Le groupe (G_e, K_{e1}) décrit le passage des domaines D_0, D_1 aux domaines D_2, D_3 .

Exemples

(a) H_e est translationgleich ($k_1 = k_2 = k_3 = 0$)

- Transition $Pbca \rightarrow P\bar{1}$. $K_{e1} = P2_1/b11$; $K_{e2} = P12_1/c1$; $K_{e3} = P112/a$.

Les relations (D_0, D_1) (D_0, D_2) (D_0, D_3) sont décrites par les groupes magnétiques respectifs $P2'_1/b'11$, $P12'_1/c'1$, $P112'_1/a'$: on a trois macles translatoires, respectivement b', c' et a' .

La relation entre D_0, D_1 et D_2, D_3 est décrite par le groupe magnétique $Pbc'a'$.

- Transition $P4_2bc \rightarrow P2_2$ (Guymont et al., 1976). $K_{e1} = P4_2$; $K_{e2} = P2b1 \sim P2ba$; $K_{e3} = P2_1c \sim P2cc$ d'où les macles translatoires $P4'_2, P2b'a', P2c'a'$.

La relation (D_0, D_1) et (D_2, D_3) est décrite par $P4_2b'c'$; la relation entre (D_0, D_2) et (D_1, D_3) par $P4'_2bc'$; la relation entre (D_0, D_3) et (D_1, D_2) par $P4'_2b'c'$.

- Transition $P4/mmm \rightarrow P222$ (Van Tendeloo & Amelinckx, 1974: δ -NiMo). $K_{e1} = P422$; $K_{e2} = Pmmm$; $K_{e3} = P42m$. On a donc trois macles non translatoires: $P4'22', Pm'm'm', P4'2m'$. Les relations entre couples de domaines sont décrites par les groupes: $P4/m'm'm', P4'/m'mm', P4'/mm'm$.

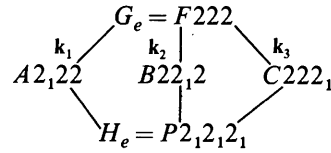
(b) H_e est klassengleich

Puisque $\Gamma_{k_1, j_1} \cdot \Gamma_{k_2, j_2} = \Gamma_{k_3, j_3}$, on doit avoir:

$$k_1 + k_2 = k_3 + K,$$

K étant un vecteur du réseau réciproque. Ce cas peut se produire si G_e est un groupe orthorhombique de réseau

$F, k_1 = [100], k_2 = [010], k_3 = [001]$. On a par exemple le diagramme suivant dans lequel chaque trait relie un groupe à un sous-groupe invariant d'indice 2:

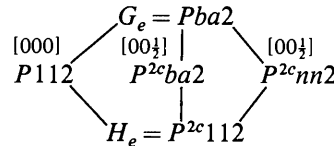


On a quatre domaines antiphases: D_0 et D_1, D_2, D_3 décrits respectivement par $A_p2_12'2'(P_{A,2,1,2,1})$, $B_p2'2_12'(P_{B,2,1,2,1})$ et $C_p2'2'2_1(P_{C,2,1,2,1})$. Les relations entre couples de domaines sont décrites par les groupes $F_{A,2'2'2'}(A_{A,2,2,2})$, $F_{B,2'2'2'}(B_{A,2,2,2})$ et $F_{C,2'2'2'}(C_{A,2,2,2,1})$.

(c) H_e est allgemein

Ce cas se produit pour $k_1 = 0, k_2 + k_3 = K$.

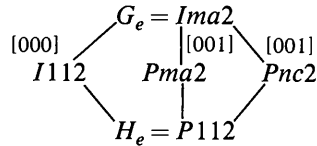
- Transition $Pba2 \rightarrow P112$ (maille doublée suivant c). On a alors le diagramme suivant (l'exposant $2c$ traduit le doublement de la maille):



Le passage de G_e aux groupes K_{ei} est décrit par les groupes magnétiques $Pb'a'2, P^{2c}ba2 (P^{c}ba2)$ et $P^{2c}nn2 (P^{c}nn2)$. Le passage des groupes K_{ei} au groupe H_e est décrit par $P^{2c}112$ (domaines antiphases), $P^{2c}b'a'2$ et $P^{2c}n'n'2$ (macles translatoires).

La séquence $Pba2 \rightarrow P112 \rightarrow P^{2c}112$ correspond au théorème de Hermann: $S_e = P112$, sous-groupe translationgleich ($k_1 = 0$) de $Pba2$.

- Transition $Ima2 \rightarrow P112$ (Guymont et al., 1976). On a dans ce cas le diagramme:



La séquence $Ima2 \rightarrow I112 \rightarrow P112$ correspond au théorème de Hermann, les groupes magnétiques qui la décrivent sont $Im'a'2$ puis I_p112 .

IV. Cas où H_e n'est pas invariant

On se limitera au cas où H_e est d'indice $i = 4$.

Soit D un domaine invariant dans H_e, D' le domaine s'en déduisant par l'opération (α/τ_α) . D' est invariant dans le groupe $H_\alpha = (\alpha/\tau_\alpha) \cdot H_e \cdot (\alpha/\tau_\alpha)^{-1}$ conjugué de H_e par (α/τ_α) (Guymont, 1978): les domaines ont donc le même groupe de symétrie, mais les éléments de ce

groupe peuvent varier en orientation et en position d'un domaine à l'autre. Trois cas doivent être distingués:

(a) H_e est translationgleich

C'est le cas des transitions:

$$P422 \rightarrow P12_x1 \sim P12_y1$$

$$P4_2cm \rightarrow P1c_x1 \sim P1c_y1$$

$$P432 \rightarrow P3_{111}2_{1\bar{1}0} \sim P3_{11\bar{1}}2_{011}$$

(Dans les deux premiers cas, H_e n'est pas maximal.) Ces transitions s'accompagnent d'un changement de système cristallographique: on a des macles par pseudo-symétrie (Friedel, 1964), alors que dans le cas des macles parfaites H et G appartiennent au même système et H est un sous-groupe invariant de G .

(b) H_e est klassengleich

C'est le cas des transitions:

$$Fm3m \rightarrow Pm3m$$

(il existe alors quatre sous-groupes conjugués, et quatre domaines antiphasés, correspondant aux quatre positions possibles de l'origine du réseau), ou encore: $P4$ (maille a,b,c) \rightarrow $P4$ (maille $2a,2b,c$) (Guymont, 1978): dans le premier cas seulement, H_e est maximal.

(c) H_e est allgemein

C'est le cas des transitions:

$$I4_1md \rightarrow P4_1 \sim P4_3 \quad (\text{Guymont, 1978})$$

$$P\bar{4}2_1m \rightarrow Pba2$$

(Wondratschek & Jeitschko, 1976).

Supposons maintenant que H_e , sous-groupe non invariant d'indice 4, ne soit pas maximal. Alors il existe un sous-groupe K_e d'indice 2 de G_e , dont H_e est sous-groupe invariant d'indice 2. Si H_e est allgemein, K_e n'est autre que le groupe S_e de Hermann. Exemples:

G_e	K_e	H_e
$P422$	$P2_x2_y2_z$	$P2_x$ ou $P2_y$
$P4_2cm$	$P2cc$	Pc_x ou Pc_y
$I4_1md$	$I4_1$	$P4_1$ ou $P4_3$
$P\bar{4}2_1m$	$P21m \sim Cmm2$	$Pba2$

($P4_1$ et $P4_3$ sont invariants dans $I4_1$, non dans $I4_1md$ où ils sont conjugués l'un de l'autre) (Guymont, 1976).

L'existence de K_e permet alors de décrire les domaines à l'aide de groupes magnétiques. Par exemple dans la transition $I4_1md \rightarrow P4_1$, $I4_1m'd'$ décrit les macles et I_p4_1 les domaines antiphasés. Dans la transition $P\bar{4}2_1m \rightarrow Pba2$, $P\bar{4}'2_1m$ décrit les macles et $C_{pm}'m/2$ les domaines antiphasés.

Références

- BELOV, N. V., NERONOVA, N. N. & SMIRNOVA, T. S. (1957). *Kristallografiya*, **2**, 315–340.
- BERTAUT, E. F. (1975). *Ann. Phys.* **9**, 93–108.
- CURIEN, H. & DONNAY, J. D. H. (1959). *Am. Mineral.* **44**, 1067–1070.
- CURIEN, H. & LE CORRE, Y. (1958). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **31**, 126–132.
- FRIEDEL, G. (1964). *Leçons de Cristallographie*, 2ème édition. Paris: Blanchard.
- GUYMONT, M. (1978). *Phys. Rev. B*, **18**, 5385–5391.
- GUYMONT, M., GRATIAS, D., PORTIER, R. & FAYARD, M. (1976). *Phys. Status Solidi A*, **38**, 629–636.
- HERMANN, C. (1929). *Z. Kristallogr.* **69**, 533–555.
- NIGGLI, A. & WONDRA TSCHKE, H. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 215–231.
- OPECHOWSKI, W. & GUCCIONE, R. (1965). Dans *Magnetism*, Vol. II, édité par G. T. RADO & H. SUHL. New York: Academic Press.
- SIVARDIÈRE, J. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 658–665.
- SIVARDIÈRE, J. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 639–644.
- VAN TENDELOO, G. & AMELINCKX, S. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 431–440.
- WAIN TAL, A. & SIVARDIÈRE, J. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 3–6.
- WONDRA TSCHKE, H. & JEITSCHKO, W. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 664–666.