LP 339

COHESION DE LA MATIERE

Année 2013 – 2014

TD n°3 : SYMETRIES – GROUPES PONCTUELS

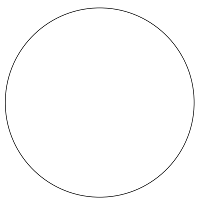
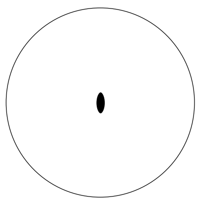
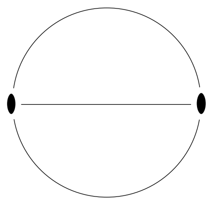
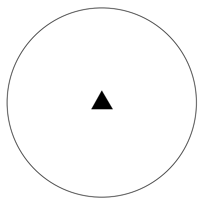
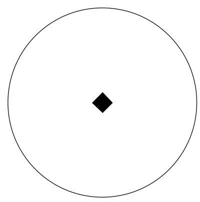
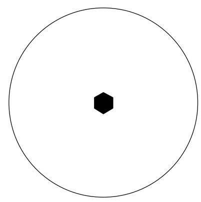
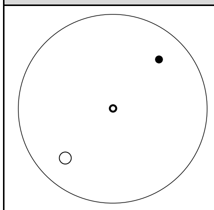
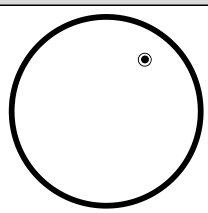
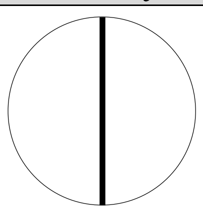
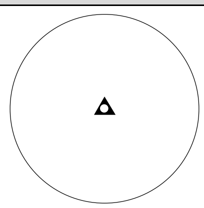
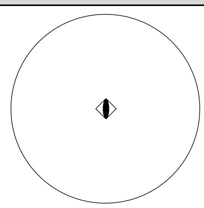
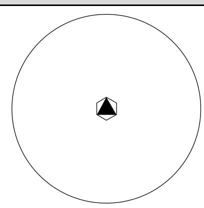
RAPPEL : Symétries

Les symétries jouent un rôle fondamental dans la nature et la Physique en particulier. En cristallographie, l'arrangement périodique des atomes (ou non ! → quasicristaux) implique l'existence d'éléments de symétrie régissant leur répartition.

On distinguera deux types d'opérations de symétrie :

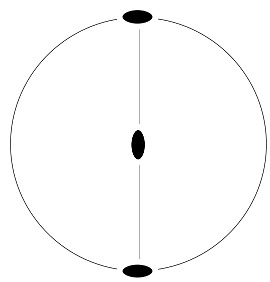
- les symétries d'orientation qui régissent les directions et vont concerner essentiellement les propriétés macroscopiques des cristaux. Elles comprennent les rotations propres (notées 1, 2, 3, 4 et 6) et impropres (notées $\overline{1}$, $\overline{2} = m$, $\overline{3}$, $\overline{4}$ et $\overline{6}$). Les combinaisons – compatibles avec la périodicité – de ces opérations de symétrie constituent les groupes ponctuels également appelées classe de symétrie des systèmes cristallins, il en existe 32.
- les symétries de position qui régissent les positions atomiques. Ces symétries comprennent les translations, les axes hélicoïdaux et miroirs avec glissement. Les combinaisons de celles-ci et des symétries d'orientation constituent les groupes d'espace, il en existe 230 (Schoenflies et Fedorov, 1879).

Pour chaque rotation propre ou impropre représentée dans le tableau ci-dessous, déterminer les équivalents par symétrie d'un objet situé dans le demi-espace supérieur au plan de la figure (noté + ou •). Un objet situé dans le demi-espace inférieur au plan de la figure sera représenté par un " ○ ".

					
1	2 // *Oz*	2 // *Oy*	3	4	6
					
$\overline{1}$	$\overline{2} = m$	$\overline{2} = m$	$\overline{3} = 3 \cdot \overline{1}$	$\overline{4} = 4 \cdot \overline{1}$	$\overline{6} =$

On considère l'ensemble constitué de deux axes de symétrie 2 orientés respectivement selon *Ox* et *Oz* (voir ci-contre).

- Représenter tous les équivalents par symétrie d'un objet •.
- Quel est le degré de multiplicité ?
- Qu'avez vous mis en évidence ?
- Déterminer les différentes positions spéciales pour lesquelles le degré de multiplicité n'est pas maximal.



L'écriture condensée des groupes ponctuels obéit à des règles établies par Hermann et Mauguin (voir annexe en fin d'énoncé). Par exemple, pour le système quadratique :

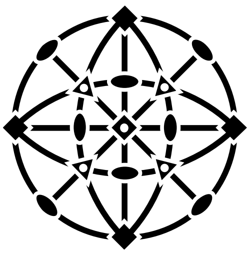
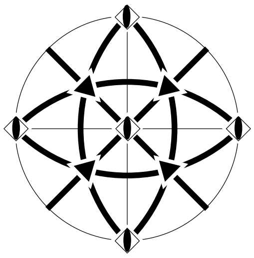
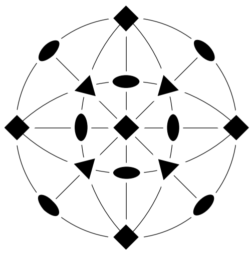
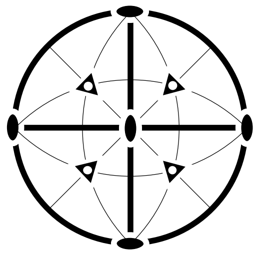
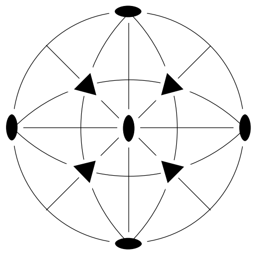
- le premier symbole fait référence à l'axe d'ordre 4 dirigé selon [001],
- le deuxième symbole correspond à un élément de symétrie dirigé selon [100] et [010] (directions équivalentes par symétrie). S'il s'agit d'un miroir, il est perpendiculaire à ces directions.
- le troisième symbole est relatif à un élément de symétrie dirigé selon [110] et [$\bar{1}$10] (directions équivalentes par symétrie).

- En utilisant une représentation analogue à celle de l'exercice précédent, représenter le groupe ponctuel 422. Quelle est la multiplicité d'un point en position générale (i.e. placé hors d'un élément de symétrie) ?
- Le groupe 42m existe-t-il ?

Groupe ponctuel d'un cube

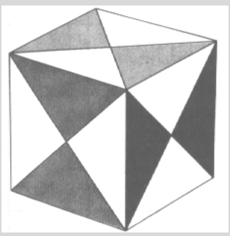
Énumérer les éléments de symétrie d'un cube selon des principales directions cristallographiques i.e. : <100>, <111> et <110>.

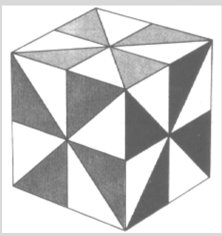
La représentation des groupes ponctuels des systèmes cubiques se fait aisément en utilisant la projection stéréographique (celle-ci sera plus longuement étudiée lors de la 1ère séance de T.P.). La seule difficulté est relative à la représentation des éléments de symétrie non contenus ou non perpendiculaires au plan de la figure.
Les projections stéréographiques des cinq groupes ponctuels cubiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :

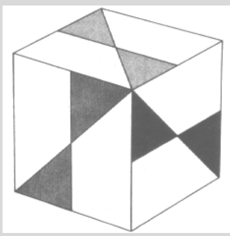
				
$m\,\bar{3}\,m$	$\bar{4}\,3\,m$	4 3 2	$m\,\bar{3}$	2 3

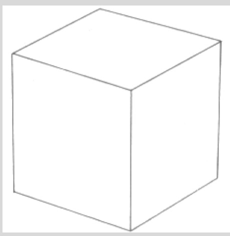
Groupes ponctuels de cubes décorés

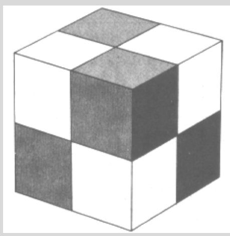
Identifier les groupes ponctuels des cubes représentés ci-dessous.


(a)


(b)


(c)


(d)


(e)

Groupe ponctuel d'une molécule

Le complexe MX_4 a la forme d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome M et les sommets par les atomes X.

- Énumérer les éléments de symétrie que possède la molécule. En déduire son groupe ponctuel, puis déterminer son système cristallin

En supposant que la substitution d'un atome X par un atome Y ne modifie pas la forme de la molécule de départ, reprendre les questions précédentes pour respectivement :

- le complexe monosubstitué MX_3Y
- le complexe bisubstitué MX_2Y_2

Groupes d'espace

Le groupe d'espace d'une structure cristalline est constitué par l'ensemble des opérations de symétrie laissant invariante celle-ci. Un groupe d'espace est la combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe ponctuel auxquels peuvent s'ajouter ,des opérations de translations.
Ces dernières sont présentées dans les pages suivantes.

Soit le groupe d'espace *Cmc2₁*.

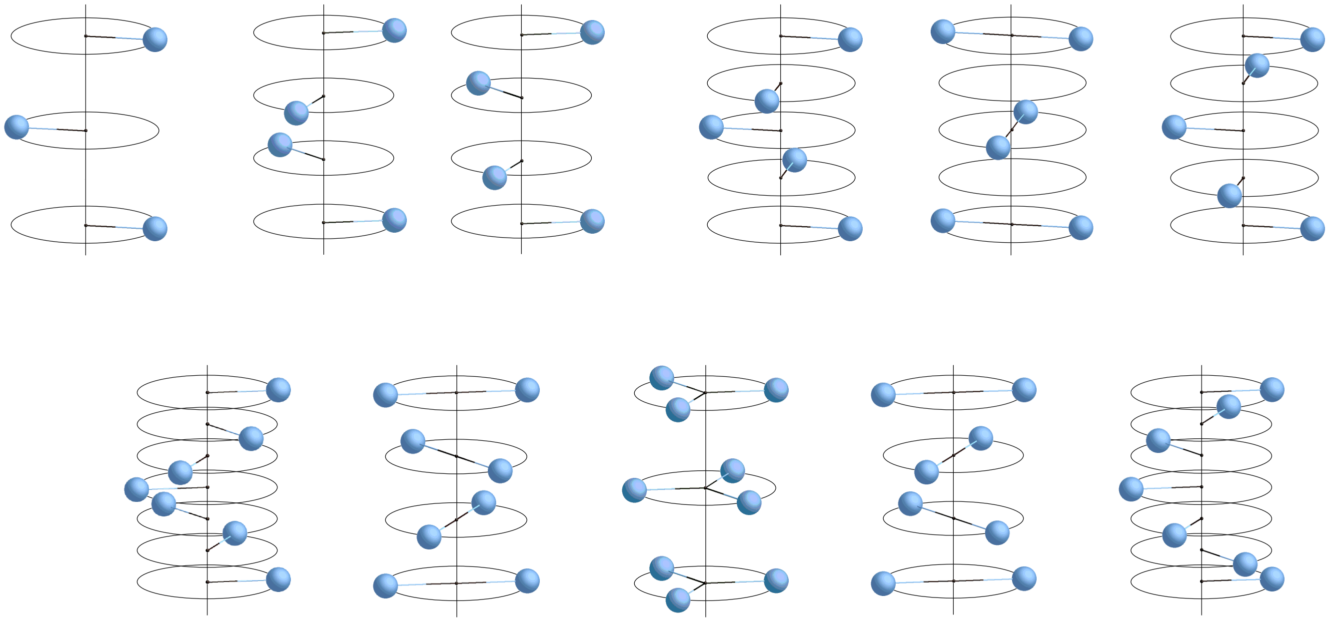
- À quel réseau de Bravais et quel système cristallin se rapporte t-il ?
- Expliciter la notation en précisant la nature des éléments de symétrie selon les directions cristallographiques pertinentes
- Effectuer une représentation projetée selon l'axe $\vec{c}$ de la maille orthorhombique avec les éléments de symétrie
- Placer un point en position général (x, y, z) et trouver tous ses équivalents par symétrie
- Quels nouveaux éléments de symétrie sont apparus ?

On considère le un cristal tétragonal (quadratique) avec comme positions équivalentes :

(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $y, \bar{x}, \bar{z}$	(4) $\bar{y}$, z, $\bar{z}$
(5) $\bar{x}, y, \bar{z} + ½$	(6) $x, \bar{y}, \bar{z} + ½$	(7) $\bar{y}, \bar{x}, z + ½$	(8) $y, x, z + ½$

1. Effectuer une représentation en projection selon l'axe $\vec{c}$ de la maille en faisant apparaître les positions équivalentes ainsi que les éléments de symétrie
2. En déduire le mode de Bravais; le groupe d'espace; le degré de symétrie

Axes hélicoïdaux :



Ordre de l'axe	1	2		3			4				6					
Translation	0	0	$\frac{\vec{c}}{2}$	0	$\frac{\vec{c}}{3}$	$\frac{2\vec{c}}{3}$	0	$\frac{\vec{c}}{4}$	$\frac{2\vec{c}}{4}$	$\frac{3\vec{c}}{4}$	0	$\frac{\vec{c}}{6}$	$\frac{2\vec{c}}{6}$	$\frac{3\vec{c}}{6}$	$\frac{4\vec{c}}{6}$	$\frac{5\vec{c}}{6}$
Notation	1	2	2_1	3	3_1	3_2	4	4_1	4_2	4_3	6	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5
Symbole																

Miroirs avec glissement :

Type de plan	Notation	Translation	Symbole normal au plan de la figure	Symbole parallèle au plan de la figure
miroir	m	0		
plan translatoire axial	a ou b c	$\vec{a}/2$ ou $\vec{b}/2$ $\vec{c}/2$		
plan translatoire diagonal	n	$(\vec{a}\pm\vec{b})/2$ $(\vec{a}\pm\vec{c})/2$ $(\vec{b}\pm\vec{c})/2$		
plan translatoire de type diamant (paire de plans)	d	$(\vec{a}\pm\vec{b})/4$ $(\vec{a}\pm\vec{c})/4$ $(\vec{b}\pm\vec{c})/4$		

Type de Réseaux de Bravais et translations associées :

Translations	Maille	Réseau	Multiplicité
$\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c}$	simple ou primitive	P	1
$\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c},\ \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}$	centrée sur face $(\vec{b},\ \vec{c})$	A	2
$\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c},\ \frac{\vec{a}+\vec{c}}{2}$	centrée sur face $(\vec{a},\ \vec{c})$	B	2
$\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c},\ \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$	centrée sur face $(\vec{a},\ \vec{b})$	C	2
$\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c},\ \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2},\ \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2},\ \frac{\vec{a}+\vec{c}}{2}$	faces centrées	F	4
$\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c},\ \frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2}$	centrée	I	2

Notation d'Hermann – Mauguin des groupes ponctuels et d'espace.

Système cristallin	Direction de symétrie		
	Premier	Deuxième	Troisième
Triclinique	—	—	—
Monoclinique	[010]	—	—
Orthorhombique	[100]	[010]	[001]
Quadratique (tetragonal)	[001]	[100] [010]	[110] $[\bar{1}10]$
Rhomboédrique (axes rhomboédriques)	[111]	$[1\bar{1}0]$ $[01\bar{1}]$ $[\bar{1}01]$	—
Rhomboédrique (axes hexagonaux)	[001]	[100] [010] $[\bar{1}\bar{1}0]$	—
Hexagonal	[001]	[100] [010] $[\bar{1}\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$ $[\bar{2}\bar{1}0]$ [120]
Cubique	[100] [010] [001]	[111] $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[\bar{1}1\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$	[110]; $[1\bar{1}0]$ [011]; $[01\bar{1}]$ [101]; $[10\bar{1}]$