

Correction du TD 3

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
$\bar{1}$	$\bar{2} // Oz = m \perp Oz$	$\bar{2} // Oy = m \perp Oy$	$\bar{3} = 3 \cdot \bar{1}$	$\bar{4} = 4 \cdot \bar{1}$	$\bar{6} = 6/m$

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 ?

$$m = 4$$

• Qu'avez vous mis en évidence ?

Il apparaît un axe d'ordre 2 parallèle à Oy :

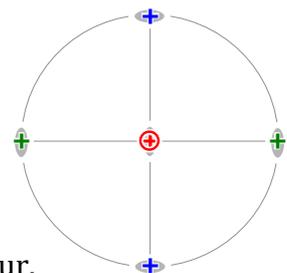
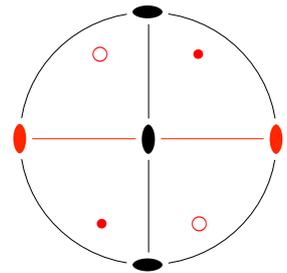
$$2_{Oz} \circ 2_{Ox} = 2_{Oy}$$

On peut montrer que l'ensemble des opérations des opérations de symétrie $\{Id, 2_{Ox}, 2_{Oy}, 2_{Oz}\}$ constitue un groupe :

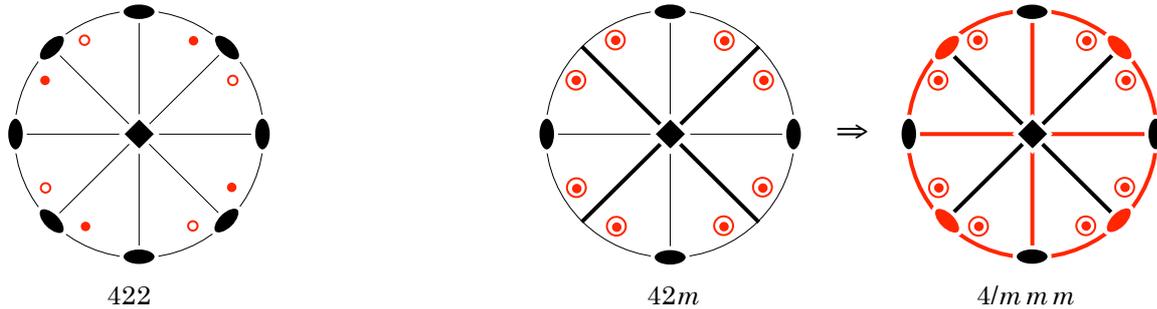
\mathcal{G}_O	Id	2_{Ox}	2_{Oy}	2_{Oz}
Id	Id	2_{Ox}	2_{Oy}	2_{Oz}
2_{Ox}	2_{Ox}	Id	2_{Oz}	2_{Oy}
2_{Oy}	2_{Oy}	2_{Oz}	Id	2_{Ox}
2_{Oz}	2_{Oz}	2_{Oy}	2_{Ox}	Id

• Déterminer les différentes positions spéciales pour lesquelles le degré de multiplicité n'est pas maximal.

Voir figure ci-contre, les équivalents par symétrie sont regroupés par couleur. Dans ce cas, la multiplicité est égale à 2.



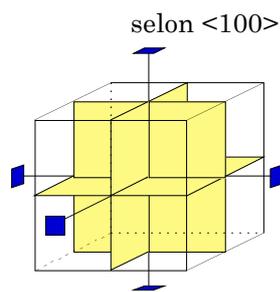
- En utilisant une représentation analogue à celle de l'exercice précédent, représenter le groupe ponctuel 422. Quelle est la multiplicité d'un point en position générale (i.e. placé hors d'un élément de symétrie) ?
- Le groupe 42m existe-t-il ?



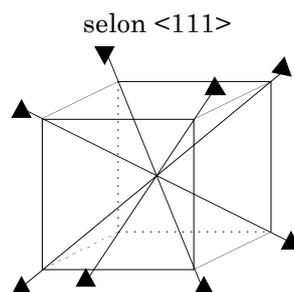
Pour l'hypothétique groupe 42m, on constate que la combinaison des éléments de symétrie considérés conduit à l'apparition de nouveaux éléments de symétrie (axes 2 selon $[110]$ et $[\bar{1}10]$, miroirs perpendiculaires à $[100]$, $[010]$ et $[001]$).
Le groupe ponctuel résultant est le groupe $4/mmm$.

Groupe ponctuel d'un cube

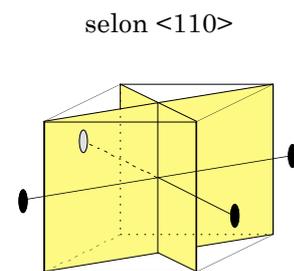
Énumérer les éléments de symétrie d'un cube selon des principales directions cristallographiques i.e. : $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.



3 axes d'ordre 4 avec chacun un miroir perpendiculaire



4 axes d'ordre 3



6 axes d'ordre 2 avec chacun un miroir perpendiculaire

Groupes ponctuels de cubes décorés

$m\bar{3}$	$4\bar{3}2$	$2\bar{3}$	$m\bar{3}m$	$\bar{4}3m$
• pas d'axe 4 selon $\langle 100 \rangle$ • miroirs $\perp \langle 100 \rangle$	• pas de miroir	• pas d'axe 4 selon $\langle 100 \rangle$ • pas de miroir		• pas d'axe 4 selon $\langle 100 \rangle$ • miroirs $\perp \langle 110 \rangle$

Groupe ponctuel d'une molécule

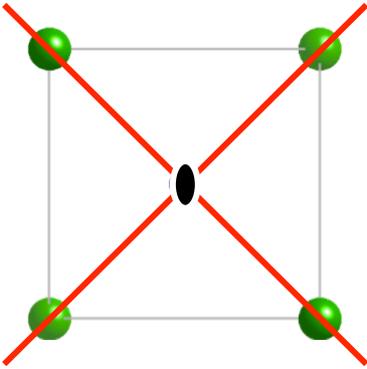
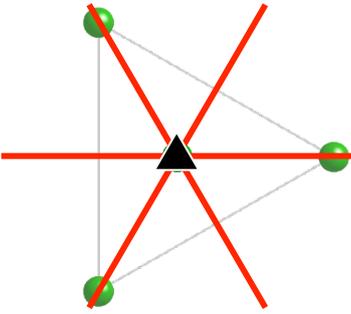
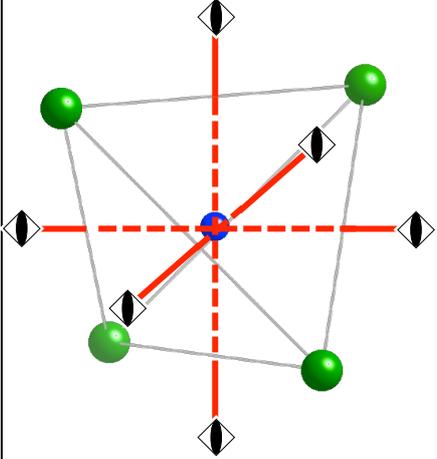
Le complexe MX_4 a la forme d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome M et les sommets par les atomes X.

- 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 :

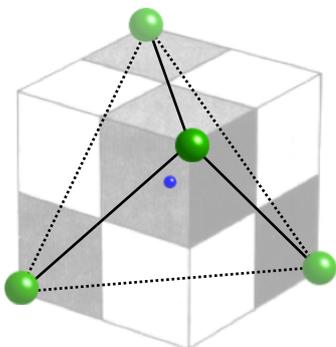
- le complexe monosubstitué MX_3Y
- le complexe bisubstitué MX_2Y_2

MX_4 :

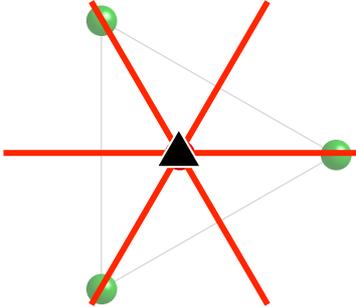
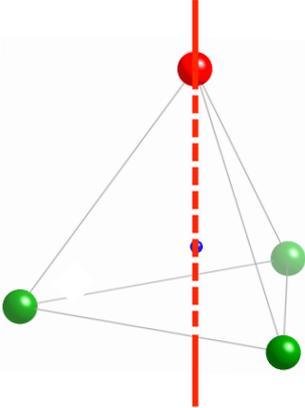
Vue perpendiculairement à une arête	Vue selon une pointe du tétraèdre	Vue en perspective
 <ul style="list-style-type: none"> • un axe 2 • 2 miroirs \perp entre eux concourant selon l'axe 2 	 <ul style="list-style-type: none"> • un axe 3 • 3 miroirs faisant un angle de 120° entre eux et concourant selon l'axe 3 	 <ul style="list-style-type: none"> • 3 axes $\bar{4}$ perpendiculaires entre eux passant par les milieux de 2 arêtes opposées

L'identification des axes $\bar{4}$ est le point qui peut s'avérer délicat ...

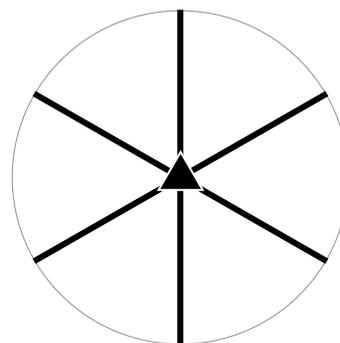
Le tétraèdre a donc les mêmes propriétés de symétrie que le cube (e) de l'exercice précédent comme le montre la figure ci-dessous :



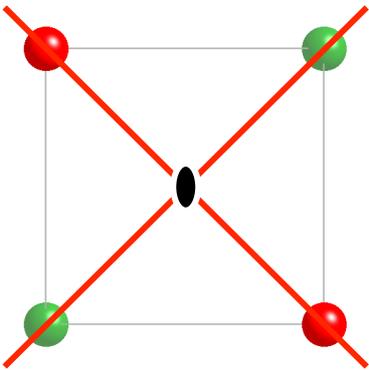
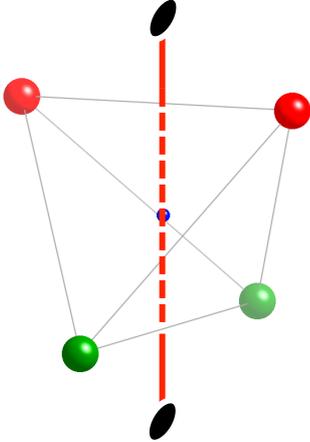
Molécule MX_3Y

Vue selon la pointe contenant l'atome "Y"	Vue en perspective
 <ul style="list-style-type: none"> • un axe 3 • 3 miroirs faisant un angle de 120° entre eux et concourant selon l'axe 3 	 <ul style="list-style-type: none"> • un seul axe 3 avec 3 miroirs contenant ce plan (non représentés)

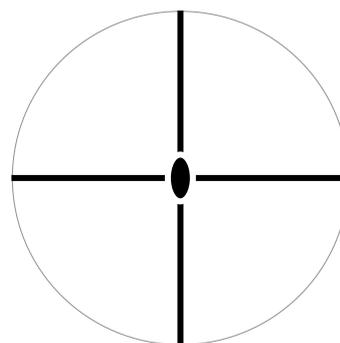
Cet objet a donc pour groupe ponctuel le groupe $3m$ dont la représentation en projection stéréographique est :



Molécule MX_2Y_2

Vue perpendiculairement à une arête	Vue en perspective
 <ul style="list-style-type: none"> • un axe 2 • 2 miroirs \perp entre eux concourant selon l'axe 2 	 <ul style="list-style-type: none"> • un seul axe 2 avec 2 miroirs contenant ce plan (non représentés)

Cet objet a donc pour groupe ponctuel le groupe $mm2$ dont la représentation en projection stéréographique est :



Soit le groupe d'espace $Cmc2_1$.

- 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

La première question était relativement technique. Elle aborde les conventions utilisées par les cristallographes pour décrire le plus concisément possible les groupes d'espace tout en indiquant un maximum d'informations.

La lettre capitale indique le type de réseau de Bravais.

C indique qu'il s'agit d'un réseau de Bravais "faces C centrées" relatif aux systèmes monoclinique ou orthorhombique. On peut déterminer lequel des deux à partir des éléments de symétrie qui sont indiqués dans les caractères suivants $mc2_1$.

Il convient de détailler ces éléments de symétrie :

- m correspond à un miroir simple (sans glissement)
- c correspond à un miroir avec glissement $\vec{c}/2$
- 2_1 correspond à un axe hélicoïdal

Les directions cristallographiques relatives à ces éléments seront précisées par la suite, une fois le système cristallin connu.

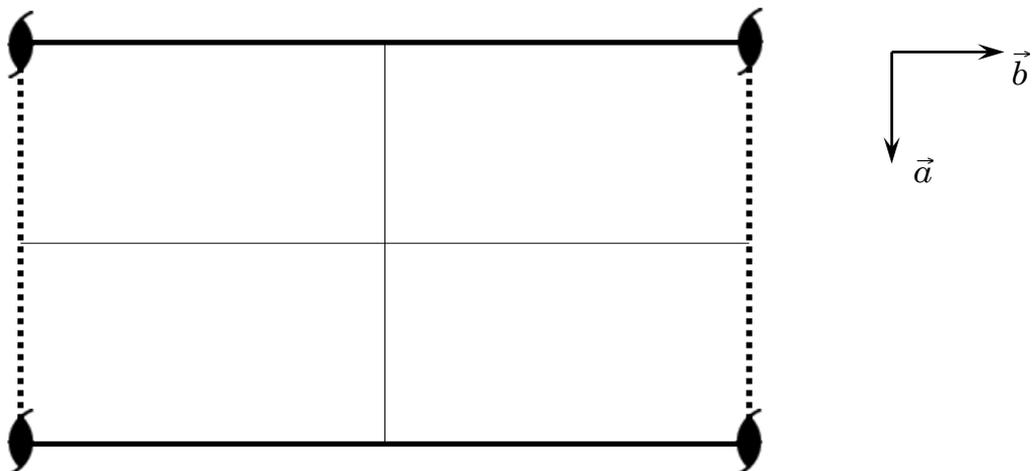
La méthode d'identification du système cristallin nécessite de déterminer le groupe ponctuel associé au groupe d'espace : il faut "réduire" les éléments de symétrie avec glissement à leur équivalent sans glissement :

- $m \rightarrow m$
- $c \rightarrow m$
- $2_1 \rightarrow 2$

Ainsi le groupe ponctuel correspondant est $mm2$ qui correspond à l'un des 3 groupes ponctuels propres au système orthorhombique. En prenant en compte les conventions usuelles pour ce système (cf. dernière page de l'énoncé du TD3), on peut alors préciser l'orientation exacte des éléments de symétrie :

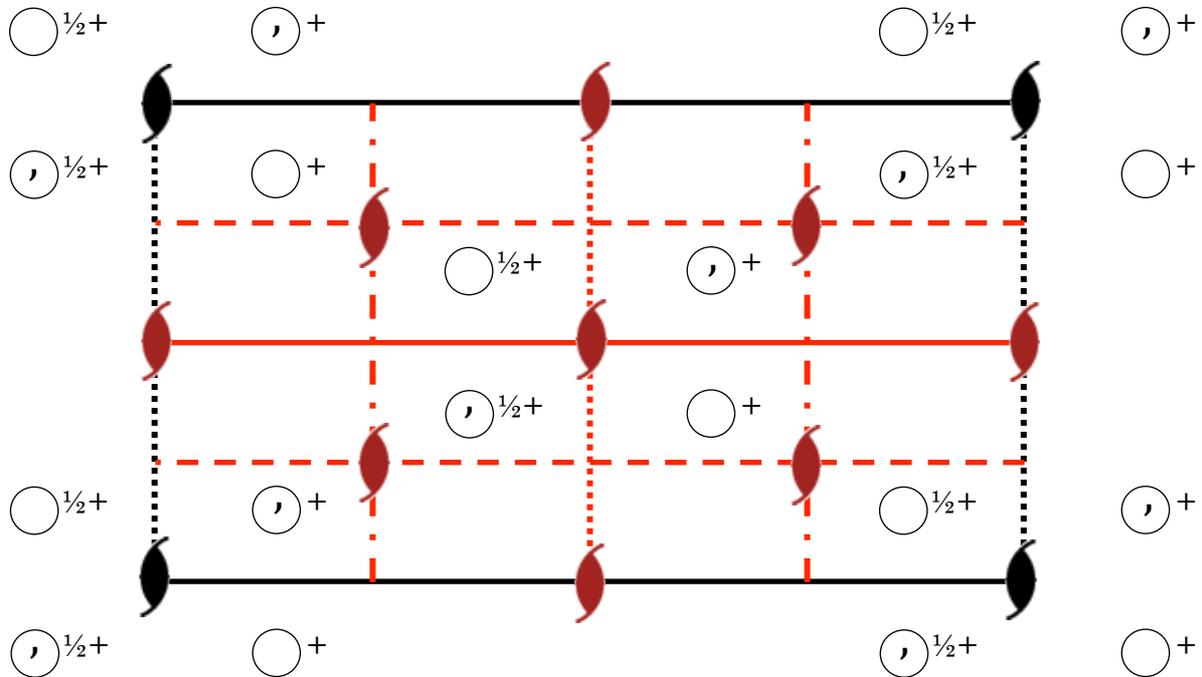
- m est perpendiculaire à $[100]$
- c est perpendiculaire à $[010]$
- 2_1 est parallèle à $[001]$

- Effectuer une représentation projetée selon l'axe \vec{c} de la maille orthorhombique avec les éléments de symétrie



- Placer un point en position générale (x, y, z) et trouver tous ses équivalents par symétrie
- Quels nouveaux éléments de symétrie sont apparus ?

On place un atome en position générale (x, y, z) en veillant à ne pas le placer dans une position particulière susceptible de masquer ou, au contraire de faire apparaître des éléments de symétrie.



Les "," indiquent les équivalents énantiomorphes par symétrie impropre (*miroir*).

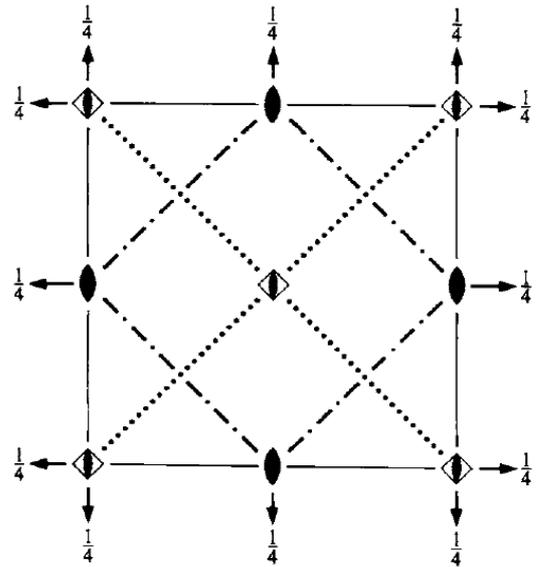
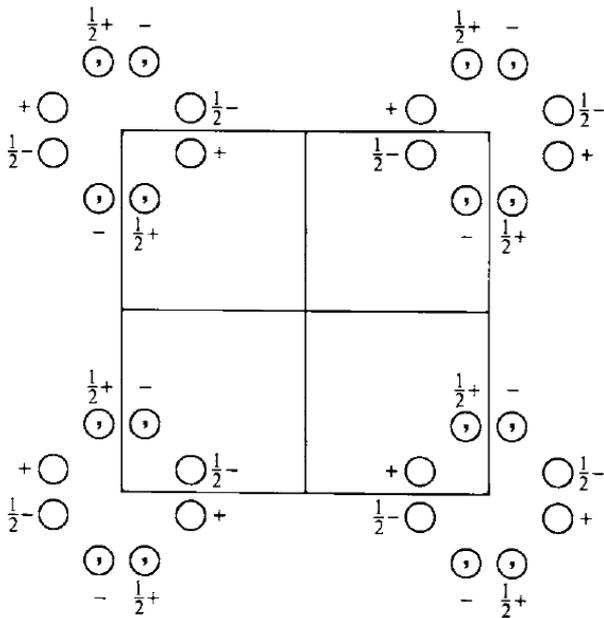
En plaçant tous les équivalents par symétrie + translation due au réseau de Bravais, on obtient 8 positions équivalentes. Ainsi, nous constatons l'existence de :

- de nouveaux axes hélicoïdaux 2_1 parallèles à $[001]$
- de miroirs avec glissement $\frac{1}{2}\vec{b}$ perpendiculaire à \vec{a} ,
- de miroirs avec glissement $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{c})$ perpendiculaire à \vec{b} ,

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

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

- Le mode de Bravais est primitif car il n'y a pas de translation liée à un réseau de type $A, B, C, I,$ ou F (pas de duplication du motif en dehors de celles dues aux vecteurs de translation du réseau \vec{a}, \vec{b} ou \vec{c}).

→ réseau P

- On recense (par ordre de difficulté croissante d'identification – avis subjectif ...):
 - des axes $\bar{4}$ selon l'axe $[001]$
 - des axes 2 selon $[001]$
 - des miroirs avec glissement $\frac{1}{2}\vec{c}$ perpendiculaires à $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$
 - des miroirs avec glissement $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$ - - - - perpendiculaires à $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$
 - des axes 2 selon $[100]$ et $[010]$ à la hauteur $z = \frac{1}{4}$

Ce groupe d'espace est noté $P\bar{4}2c$