5ème École Thématique

Analyse Structurale par Diffraction des Rayons X et Contributions de la RMN à la Détermination Structurale

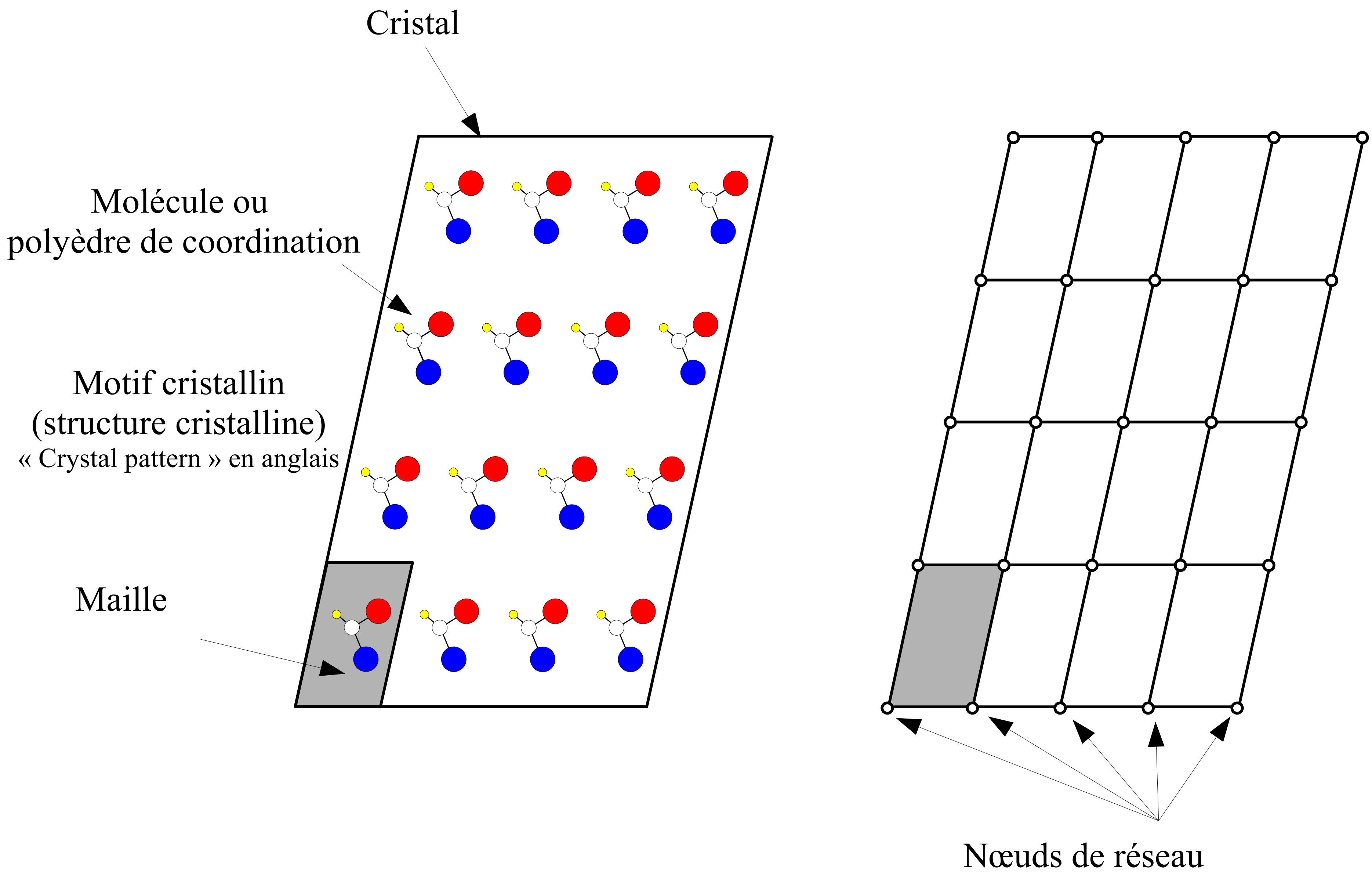
Journée pré-école sur la symétrie cristallographique

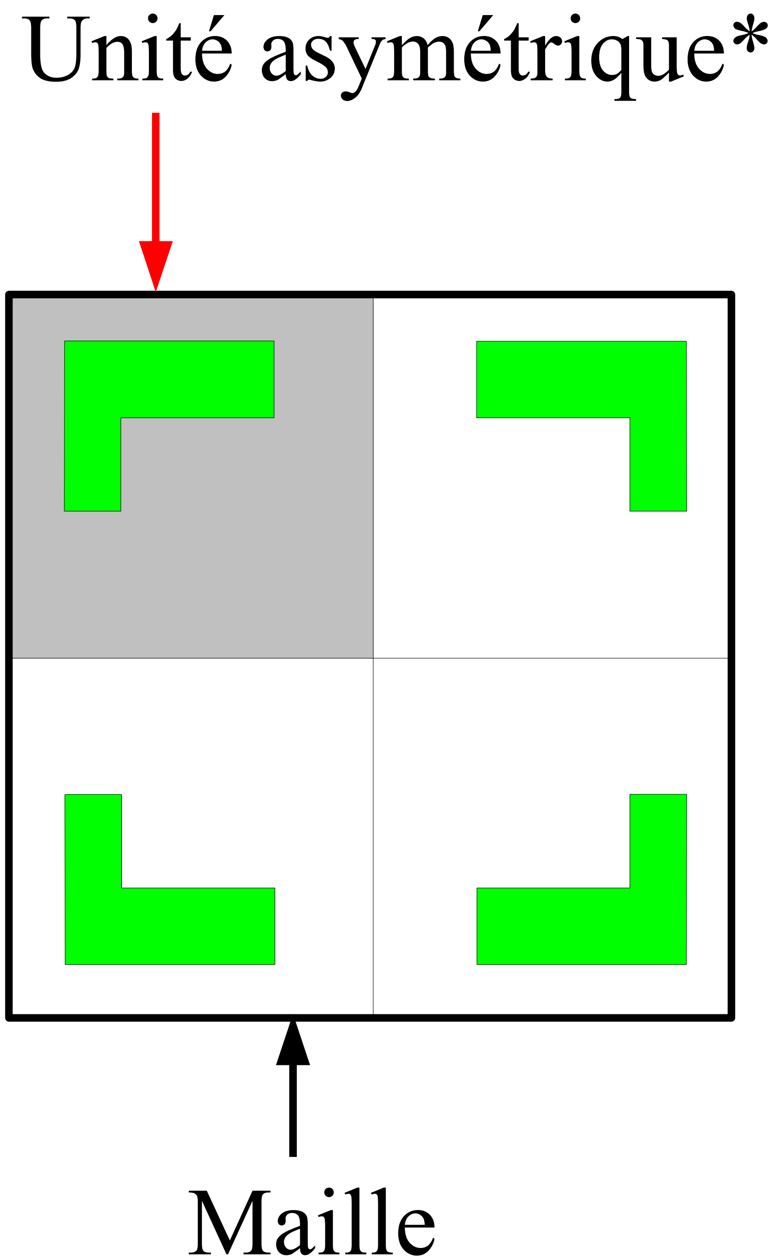
Pr Massimo Nespolo

Chair, Commission on Mathematical and Theoretical Crystallography, International Union of Crystallography

www.crystallography.fr/mathcryst

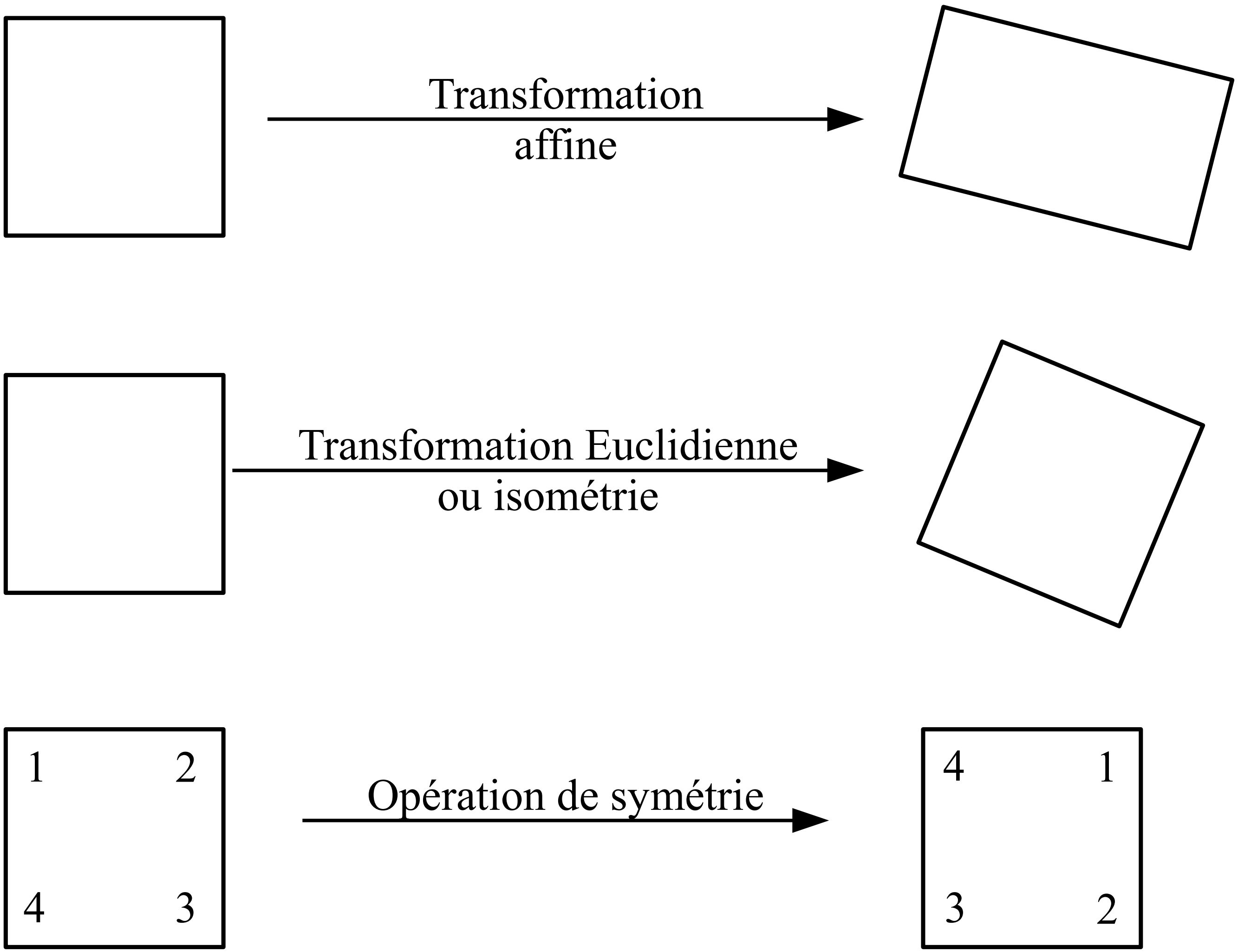
Structure cristalline *vs*. réseau cristallin



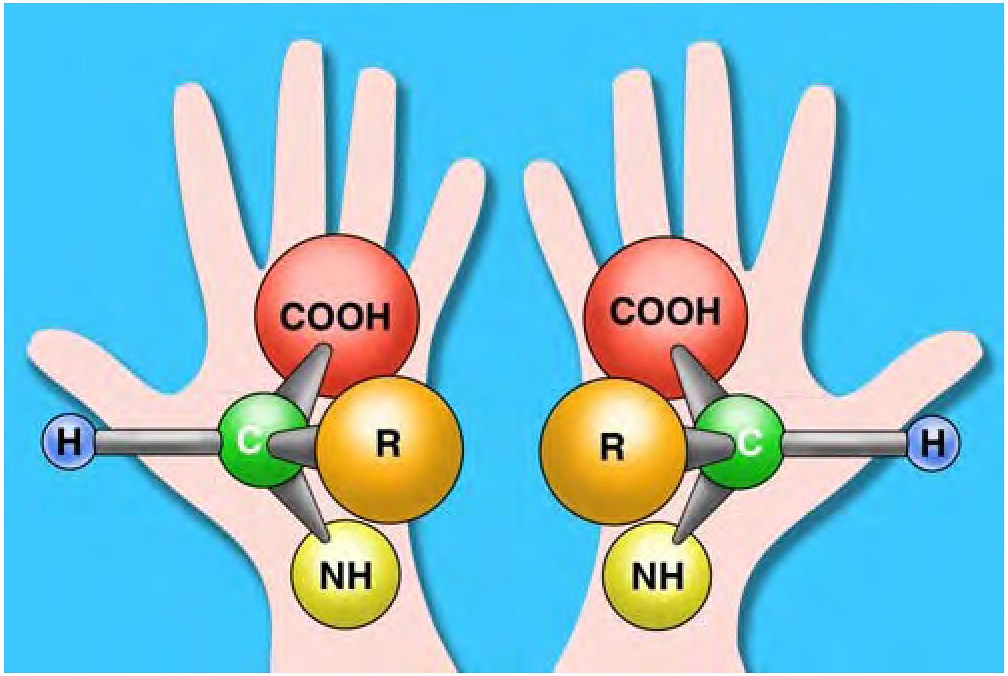


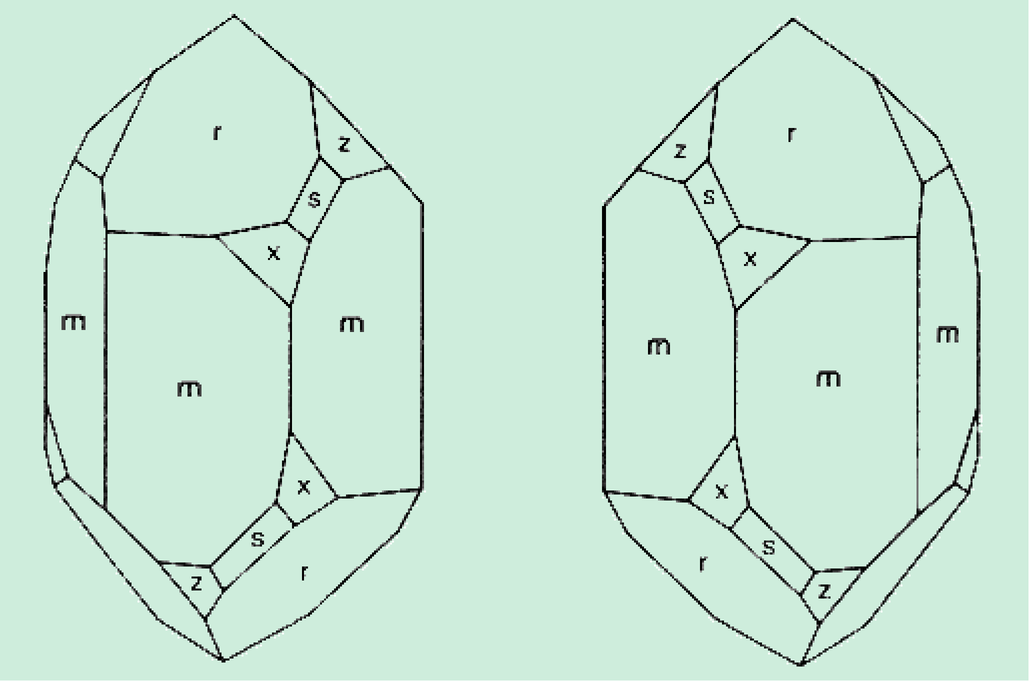
*En mathématiques on parle de « région fondamentale »

Opérations de symétrie

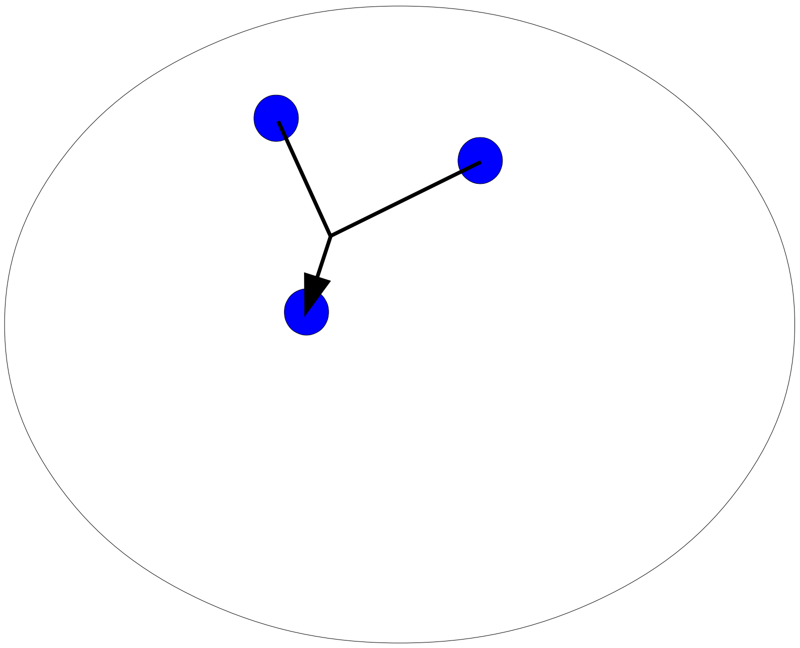


Le concept de chiralité
(différence gauche - droite)





Les opération de symétrie sont classées en **première espèce** (celles qui ne changent pas la chiralité de l'objet) et **seconde espèce** (celles qui changent la chiralité de l'objet).
Si l'objet sur lequel l'opération et appliquée n'est pas chiral, l'effet de l'opération sur la chiralité n'est pas visible mais la ***nature de l'opération*** (première ou seconde espèce) n'est pas affectée !



Un ensemble S

Une opération binaire ○

Une « loi de composition » S ○ S → S
(*propriété de clôture*)

Nous avons un « magma »

Rajoutons la propriété associative à un magma :
$a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$

Nous avons un « semi-groupe »

Rajoutons l'identité à un magma :
$1 \circ a = a \circ 1 = a$

Nous avons un « magma unitaire »

Rajoutons les deux

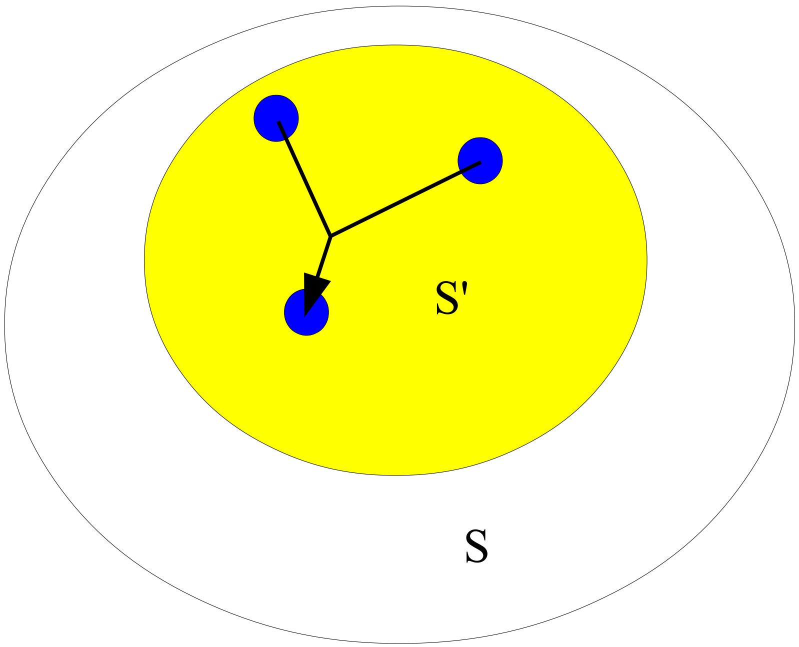
Nous avons un « monoïde »
(semi-groupe unitaire, magma unitaire associatif)

Rajoutons l'inversion à un monoïde :
$a^{-1} \circ a = a \circ a^{-1} = 1$

Nous avons (enfin!) un « groupe »

Les quatre propriétés énoncées (clôture, associativité, présence de l'identité et de élément inverse) sont couramment connues sous le terme d'**axiomes** de groupe.

Le concept de sous-groupe



Un sous-ensemble S' de S avec le même opération binaire ○ qui possède les caractéristiques d'un groupe (qui corresponde aux 4 « axiomes » de groupe) est dit **sous-groupe de S**

Le concept de « groupe de symétrie »

Un « groupe de symétrie » est un ensemble dont les éléments sont les opérations de symétrie ayant les propriétés suivantes :

- une opération binaire ○ avec une loi de composition existe dans l'ensemble (propriété de clôture): $S \circ S \rightarrow S$
- l'opération binaire est associative : $a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$
- l'ensemble contient l'identité : $1 \circ a = a \circ 1$
- pour chaque élément de l'ensemble (chaque opération de symétrie) l'élément inverse (opération de symétrie inverse) appartient à l'ensemble : $a^{-1} \circ a = a \circ a^{-1} = 1$

Attention!

Les ***éléments*** du groupe sont des ***opérations***.
Les ***opérations*** sont effectuées autour d'***éléments*** géométriques (plans, axes, centres).

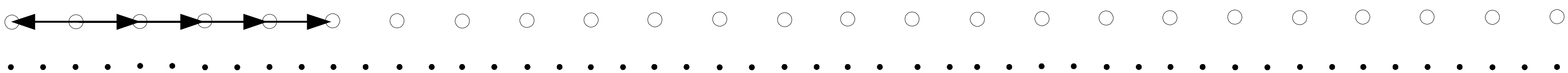
Réseaux monodimensionnels

Opérations de symétrie

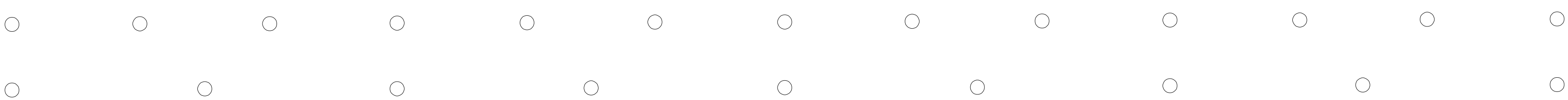
Identité

Translations

Réflexions



Combien de réseaux 1D y-a-t il ? **Infinis!**



etc. etc.

Combien de ***types*** de réseaux 1D y-a-t il ? **Un**

La symétrie en deux dimensions
(E^2 : l'espace Euclidien bidimensionnel)

Opérations qui laissent invariant tout l'espace : l'opération identité (2 dimensions)
Opérations qui laissent invariant une direction de l'espace : les réflexions (1 dimension)
Opérations qui laissent invariant un seul point de l'espace : les rotations (0 dimensions)
Opérations qui ne laissent invariant aucun point de l'espace : les translations

Le sous-espace laissé invariant par l'opération de symétrie est dit l'**élément géométrique** de cette opération. L'ensemble constitué par l'élément géométrique et toutes les opérations qui partagent cet élément géométrique constitue un **élément de symétrie**.

Deux directions indépendantes dans $E^2 \Rightarrow$ deux axes ($\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$) et un angle inter-axial (γ)

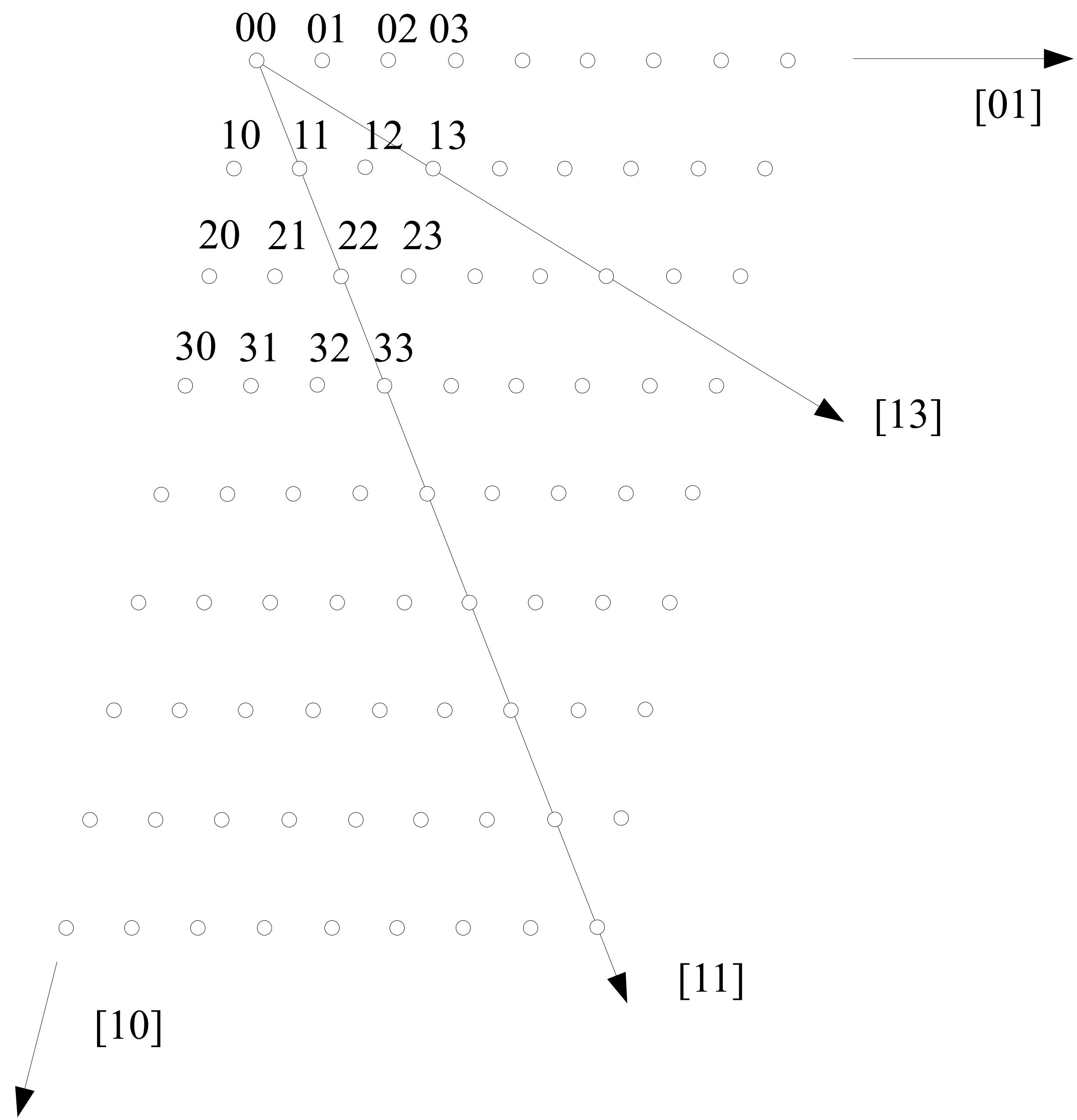
Types d'éléments et d'opérations de symétrie en E^2

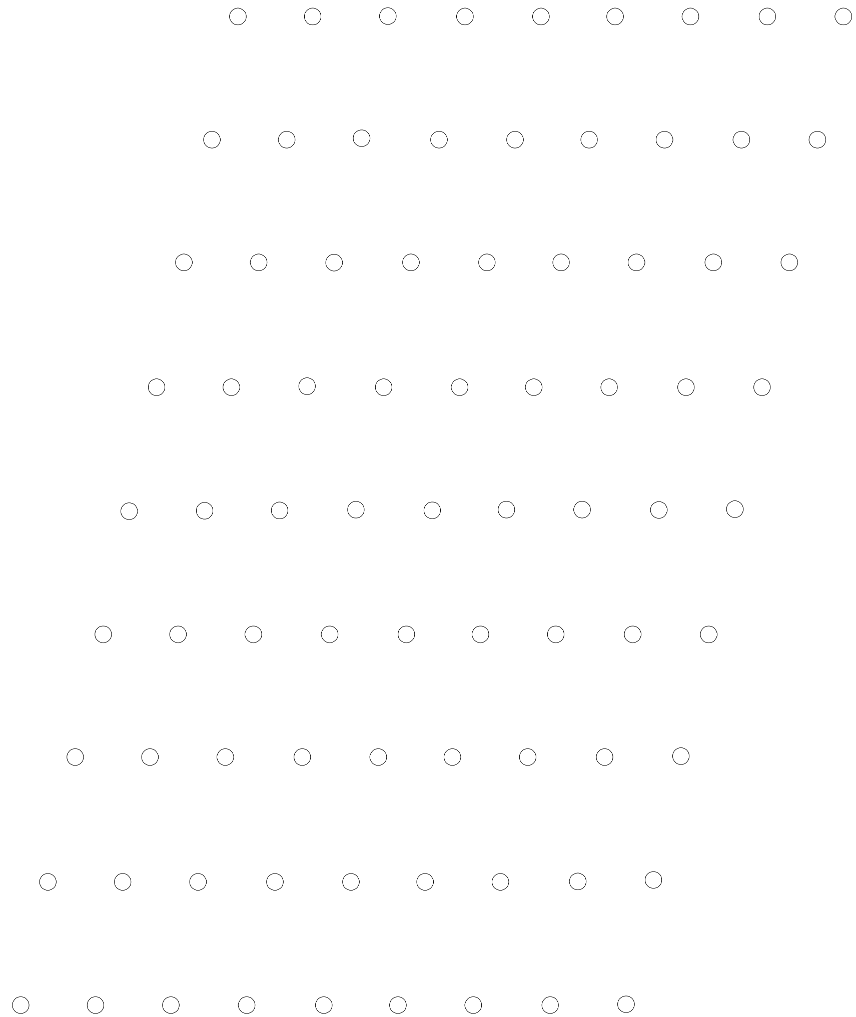
Opérations de première espèce (pas de changement de chiralité)		Opérations de seconde espèce (qui changent la chiralité)	
Élément	**Opération**	**Élément**	**Opération**
Point de rotation	*Rotation*	*Ligne de réflexion (miroir)*	*Réflexion*
1	$2\pi/1$	*m*	*m*
2	$2\pi/2$		
3	$2\pi/3$		
4	$2\pi/4$		
6	$2\pi/6$		

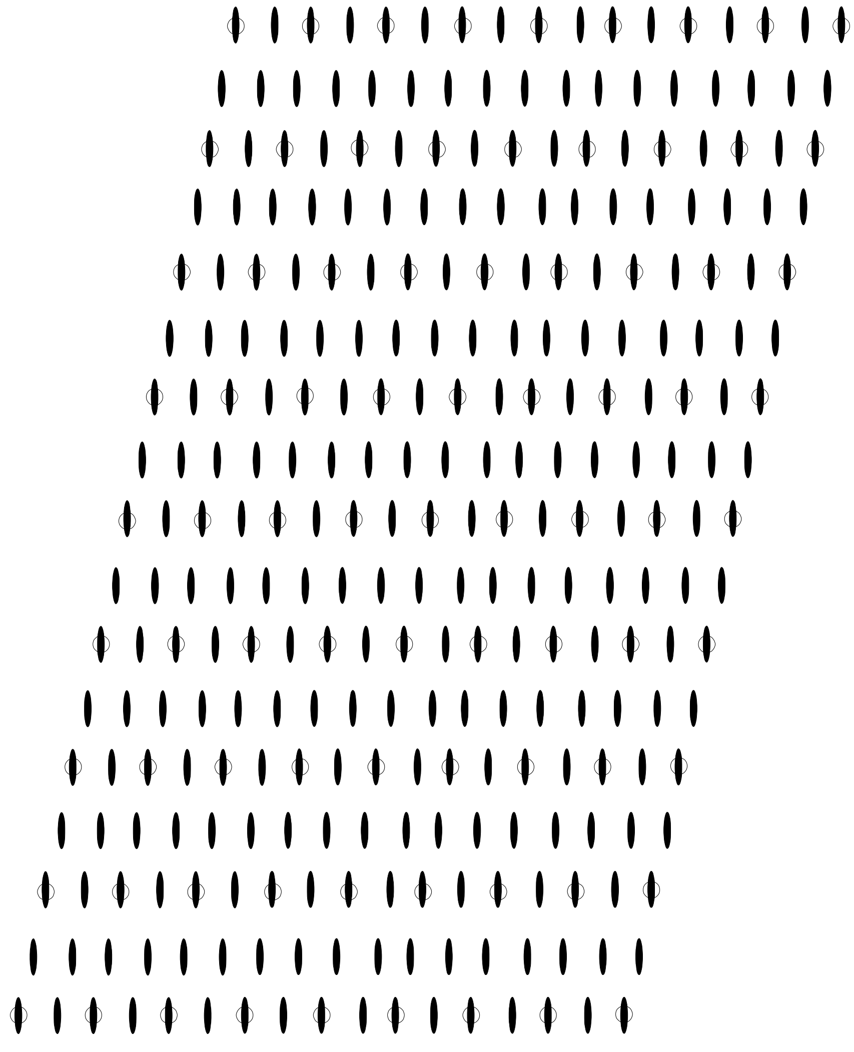
Les opérations qui résultent d'une combinaison avec une translation seront introduites plus tard

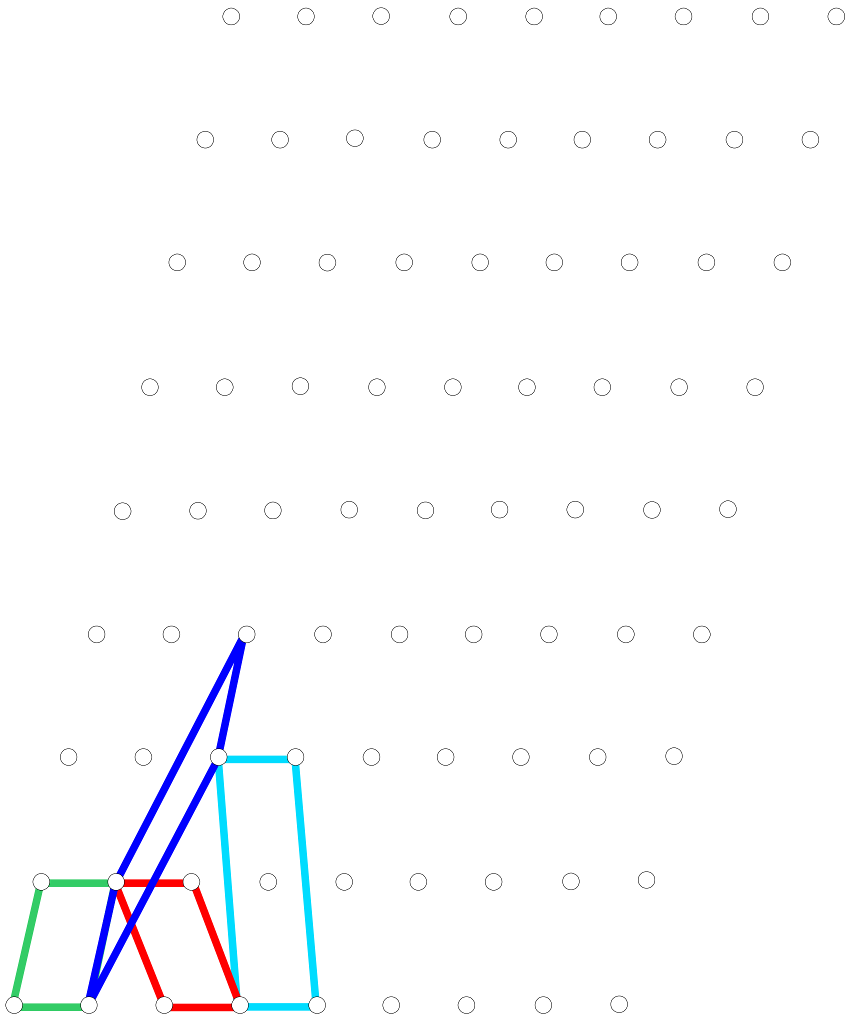
L'orientation d'un miroir est donnée par la direction perpendiculaire au miroir.

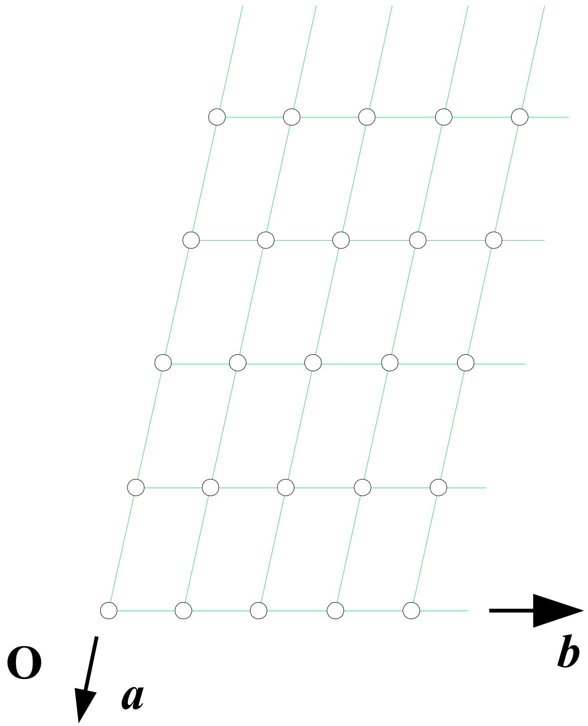
Coordonnées des nœuds de réseau, *uv*, et indices de direction [*uv*]



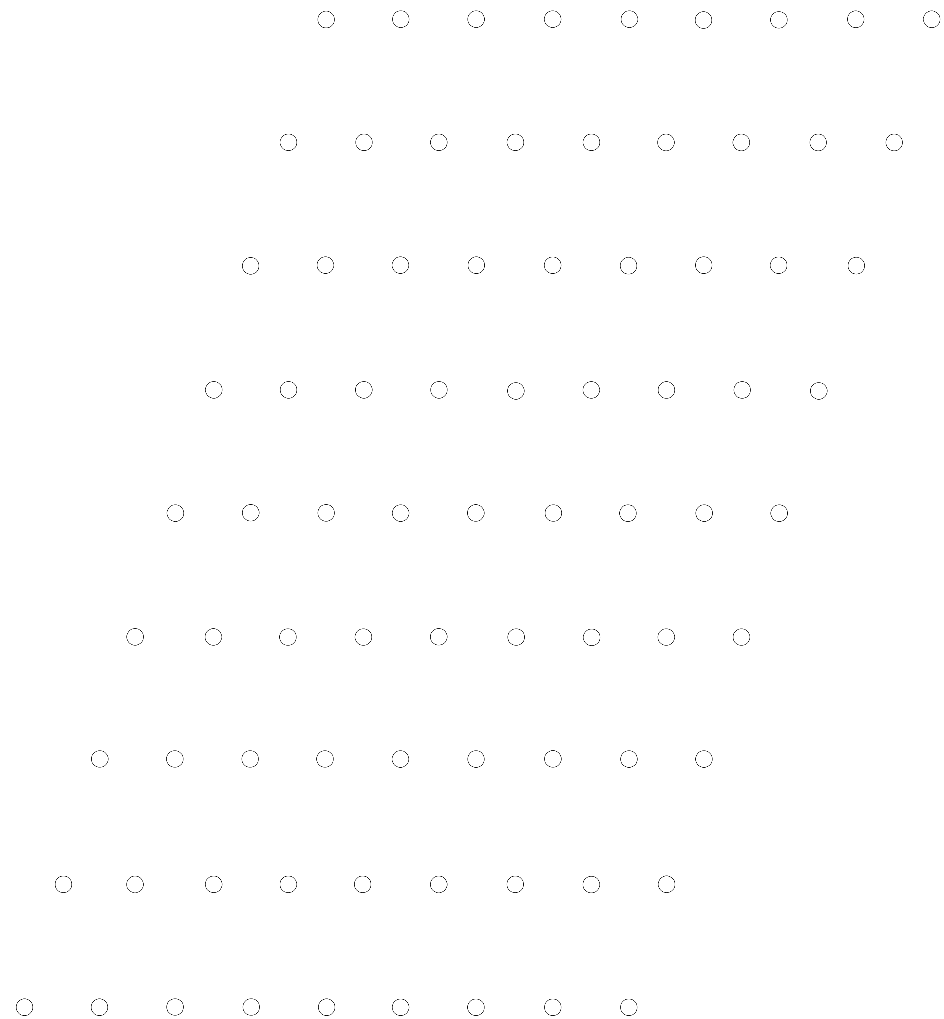


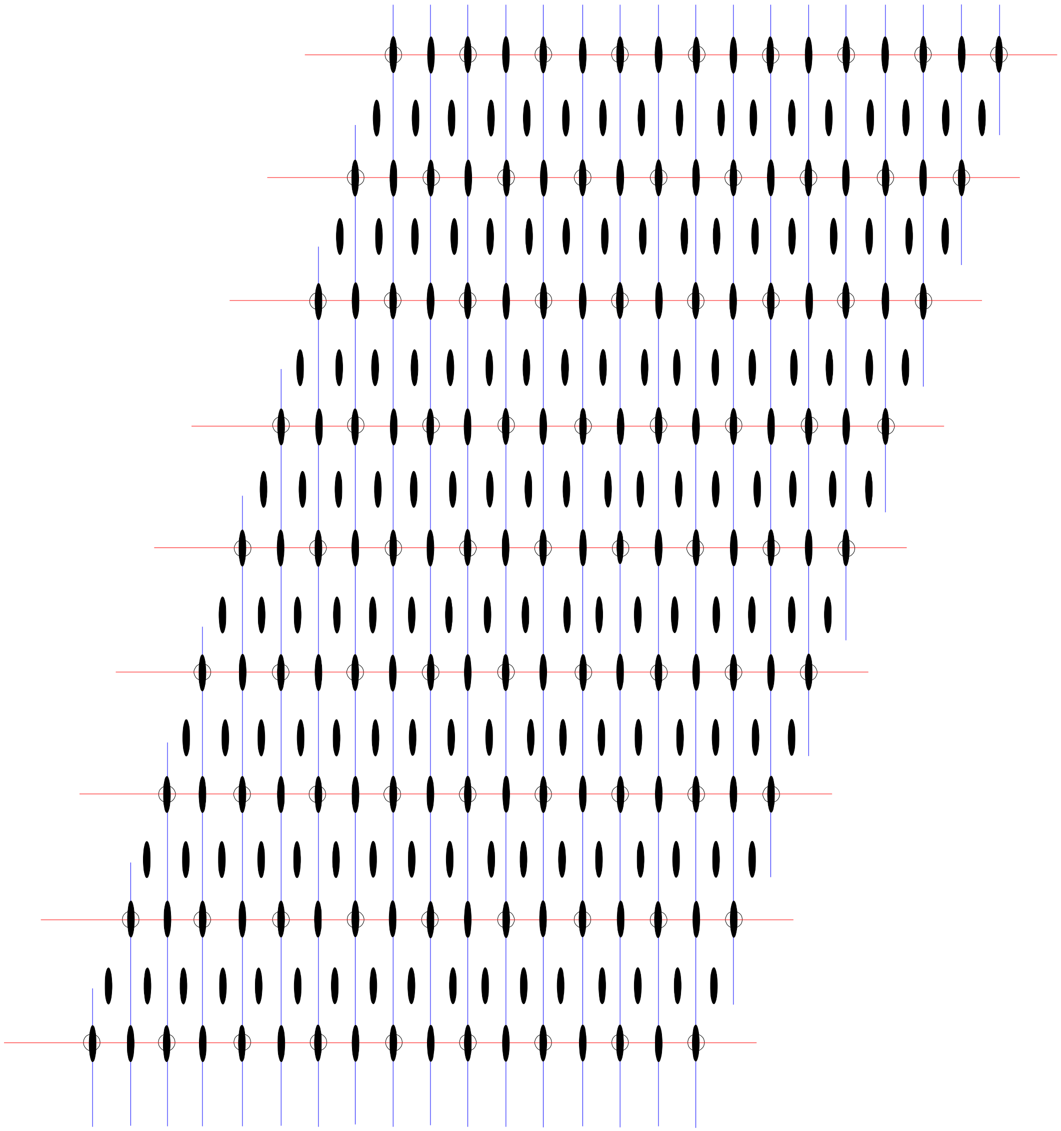


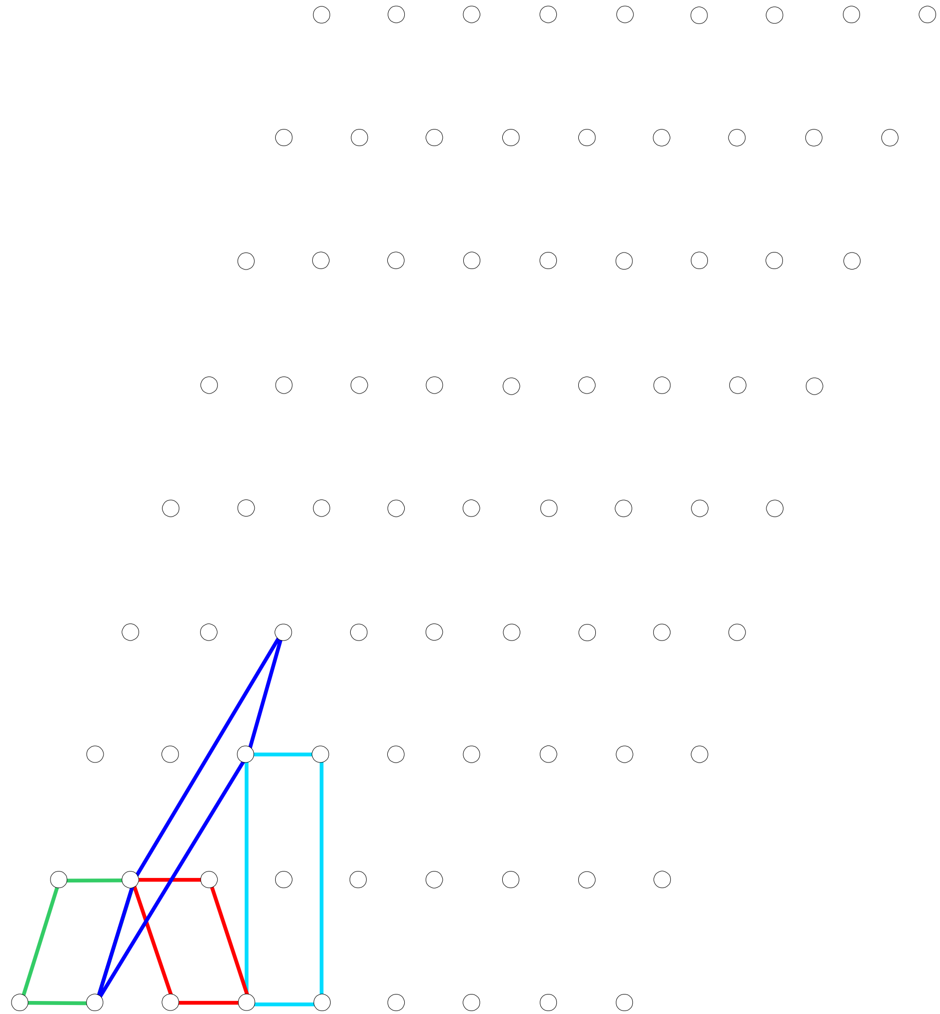


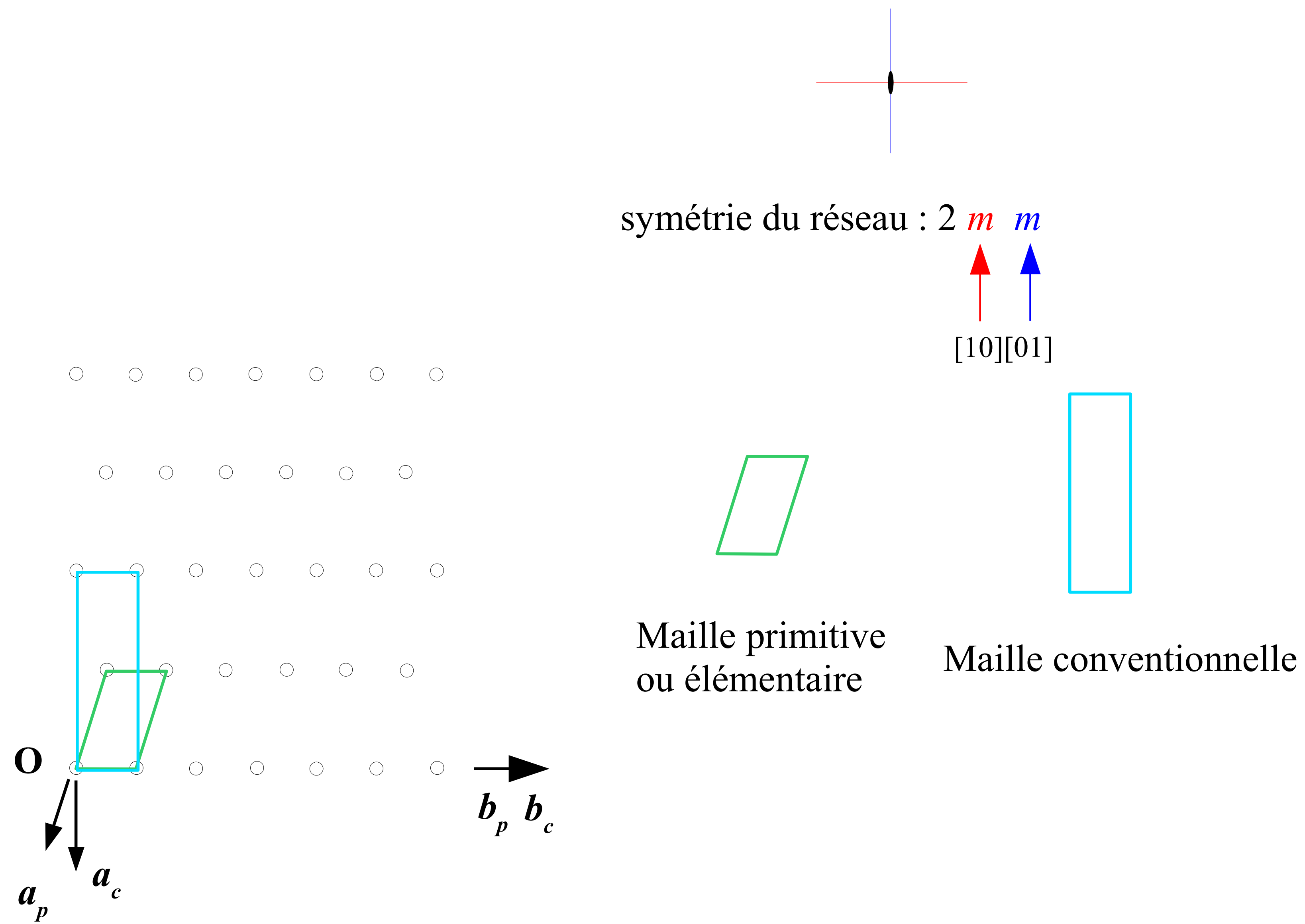


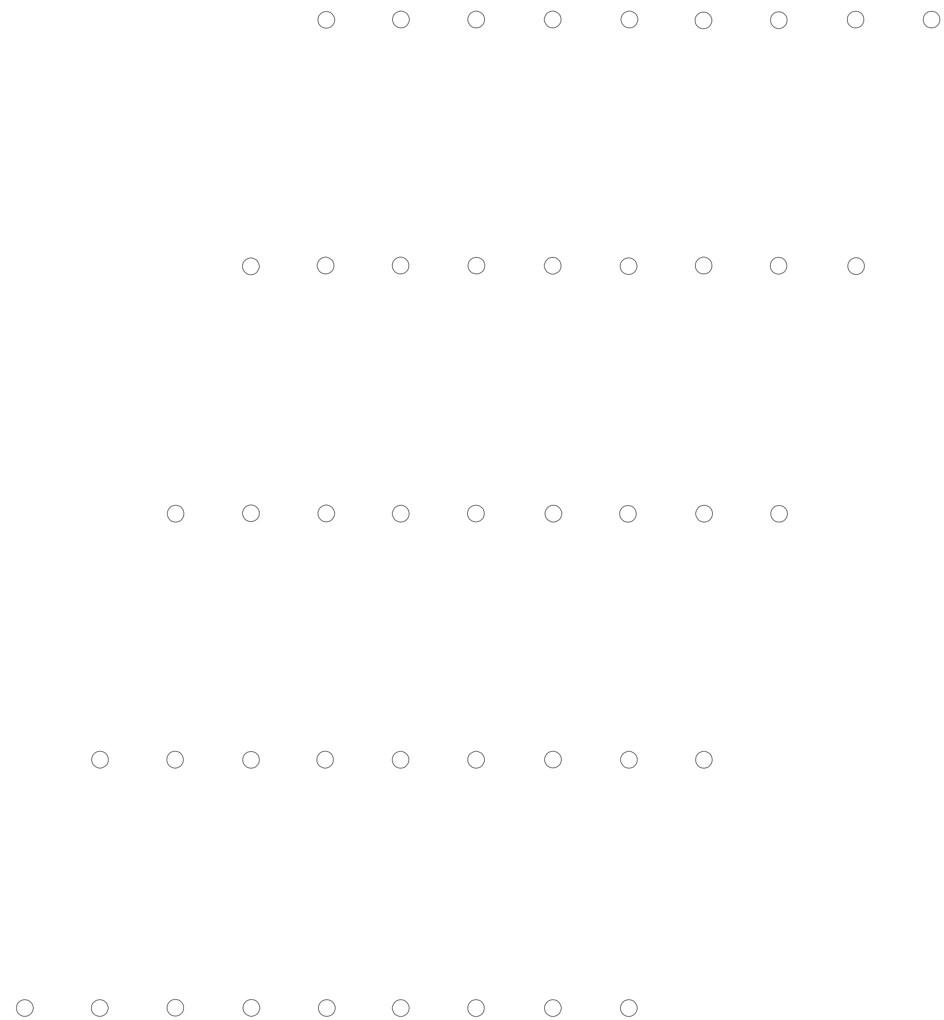
symétrie du réseau : 2

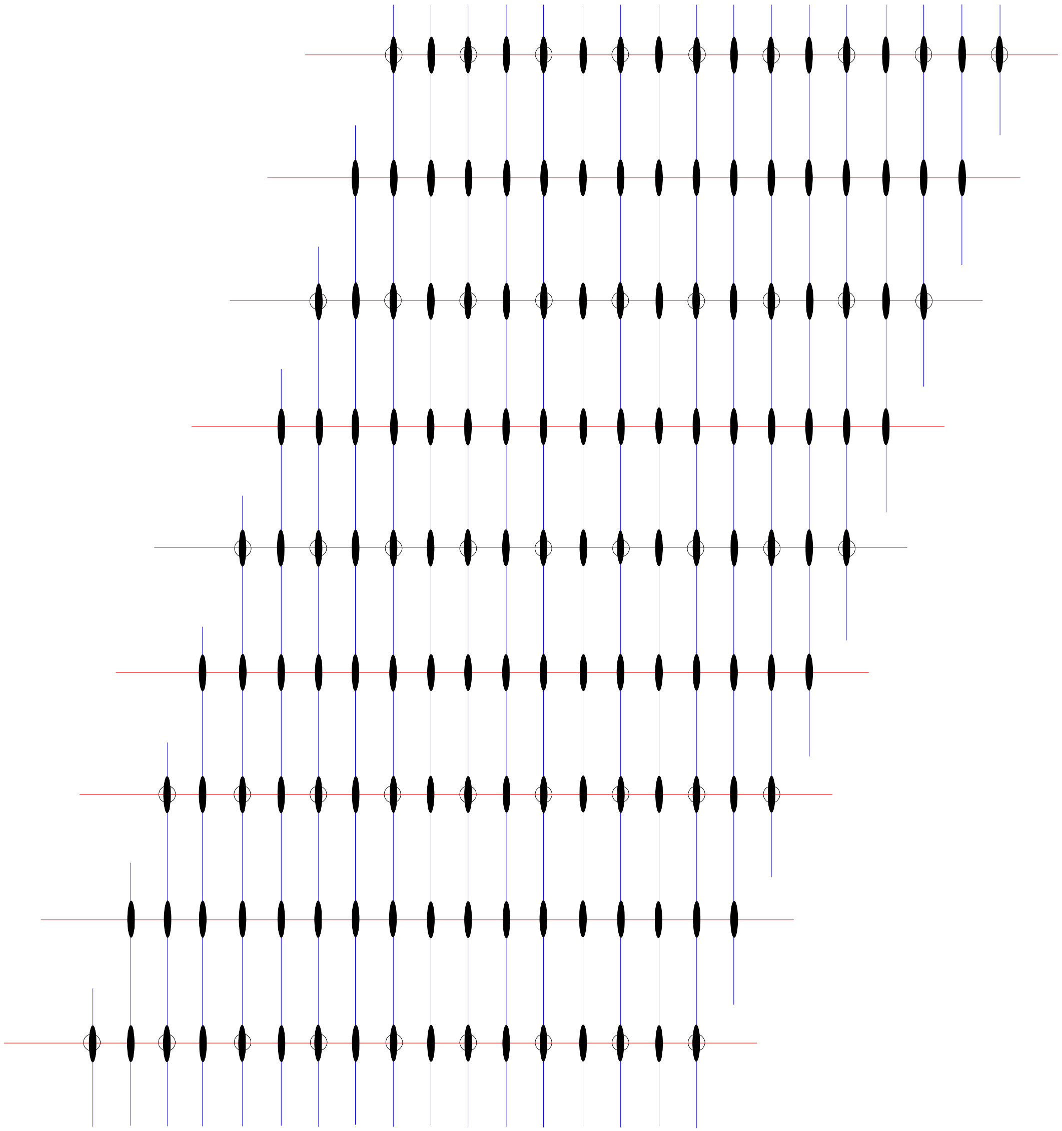


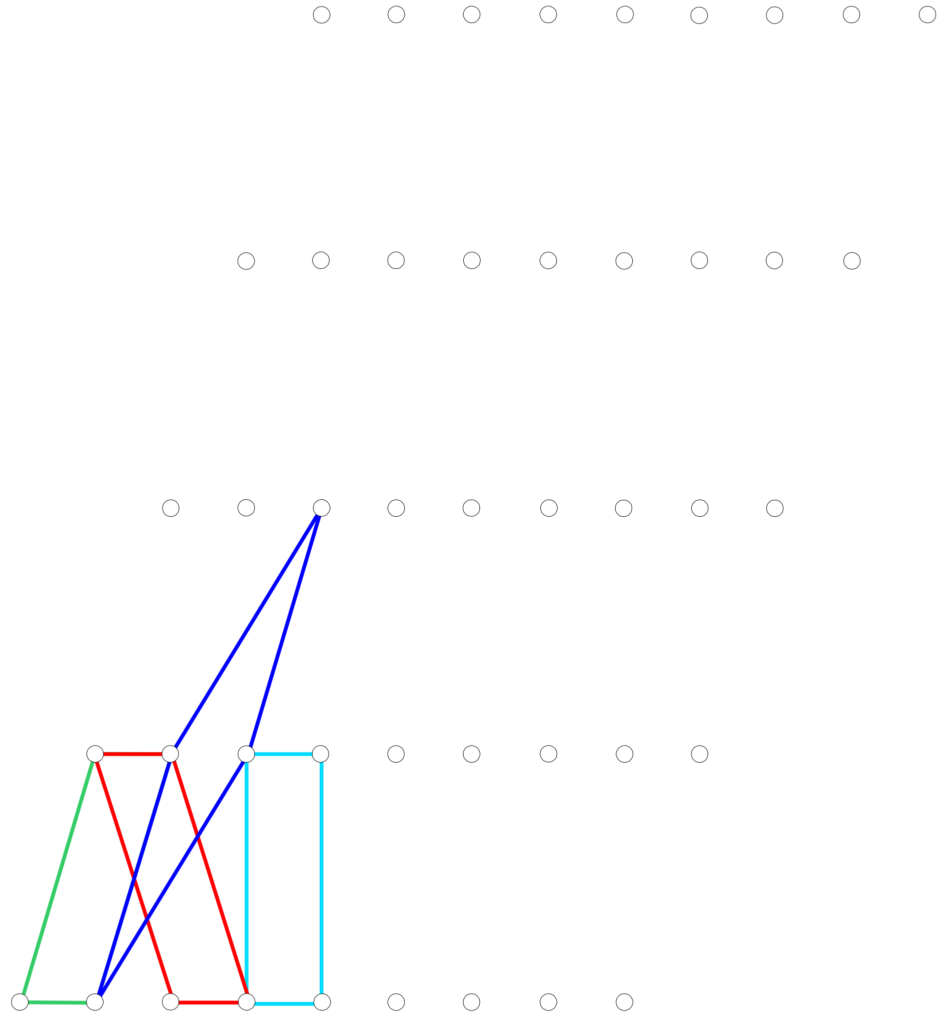


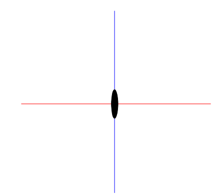



symétrie du réseau : 2 m m
[10][01]
Maille primitive
ou élémentaire
Maille conventionnelle
O
a p
a c
b p b c



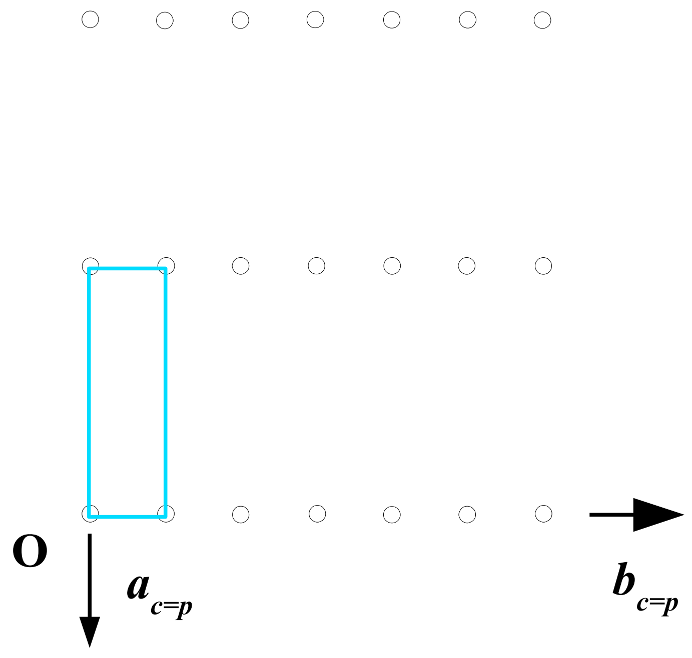


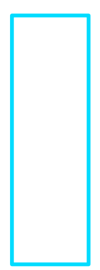




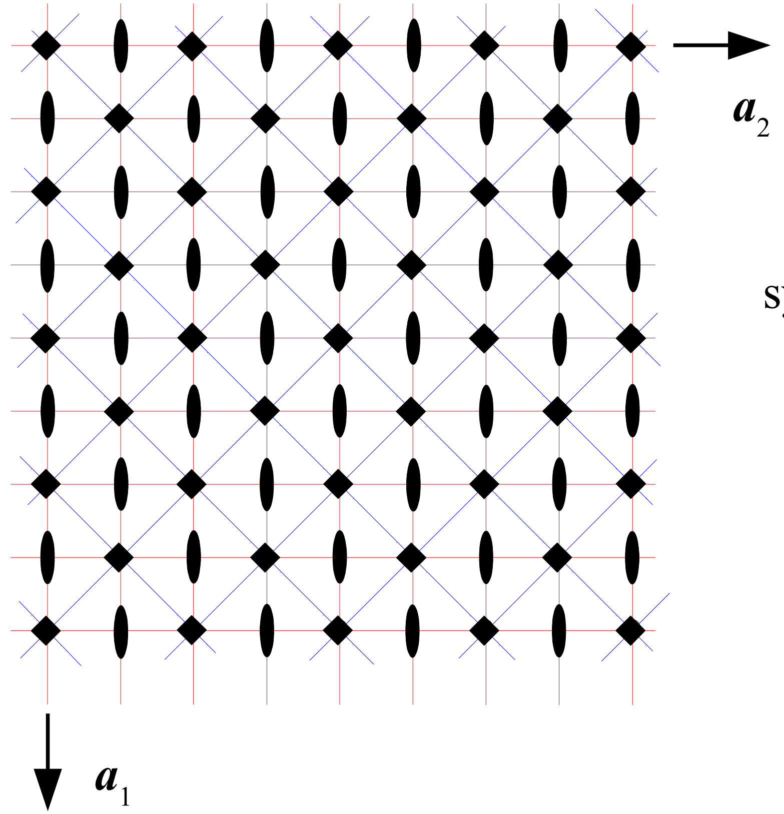
symétrie du réseau : 2 *m* *m*

[10][01]



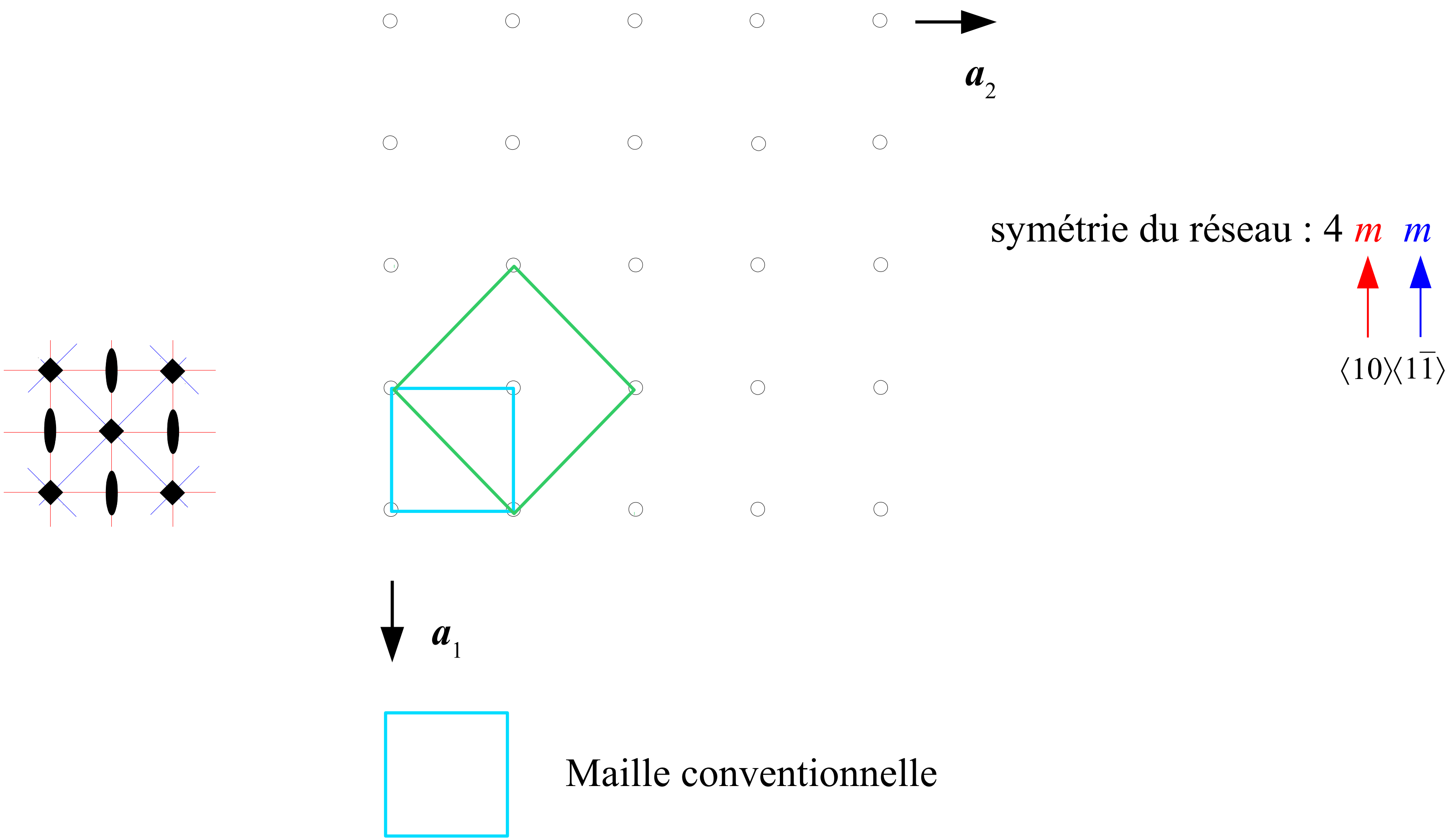


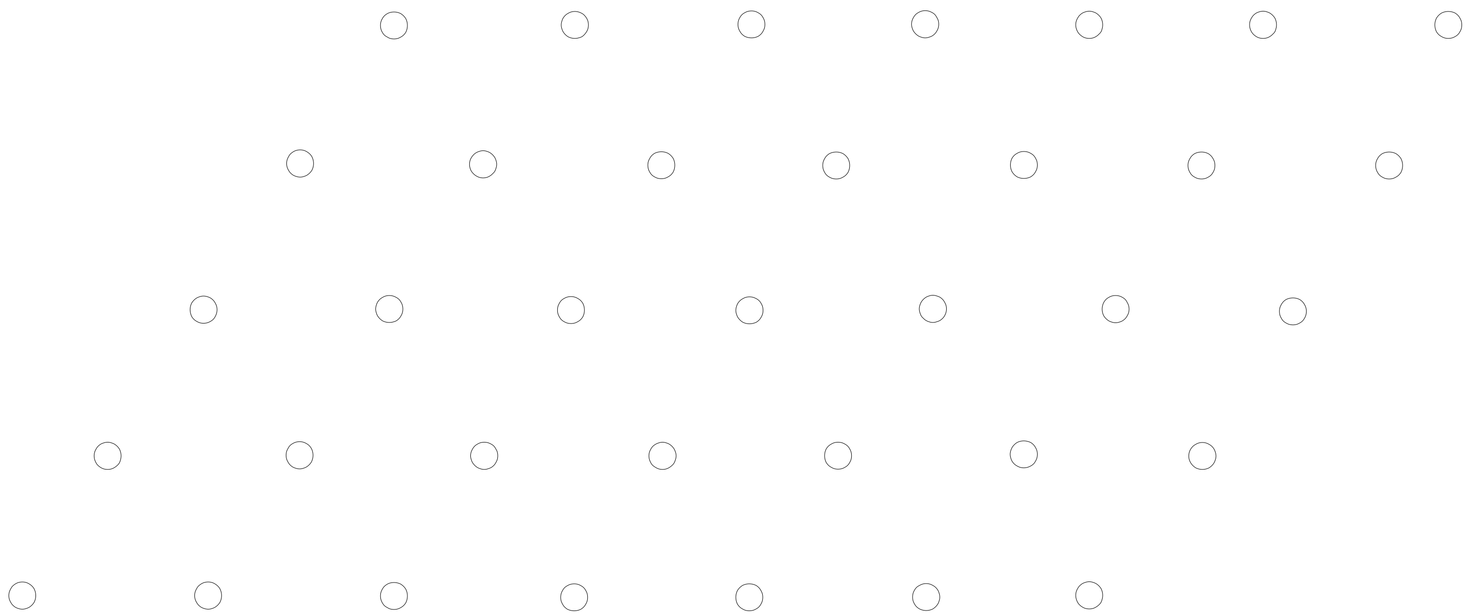
Maille conventionnelle (primitive)

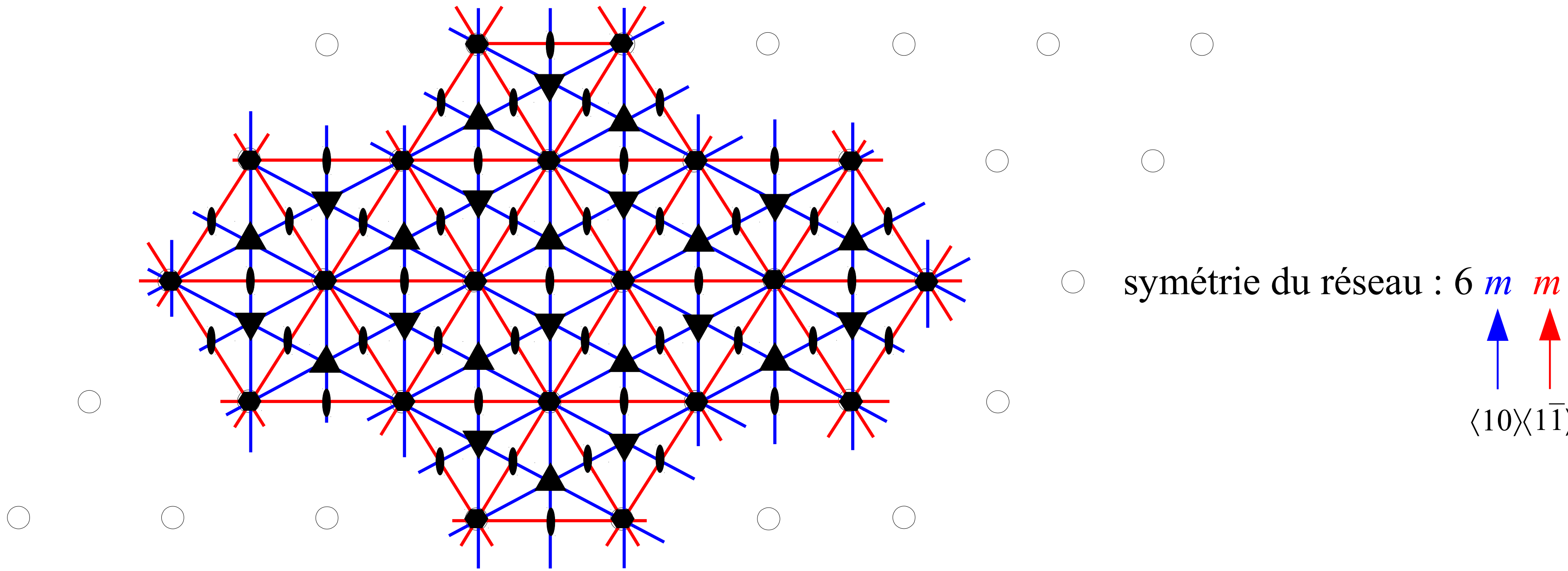


symétrie du réseau : 4 m m

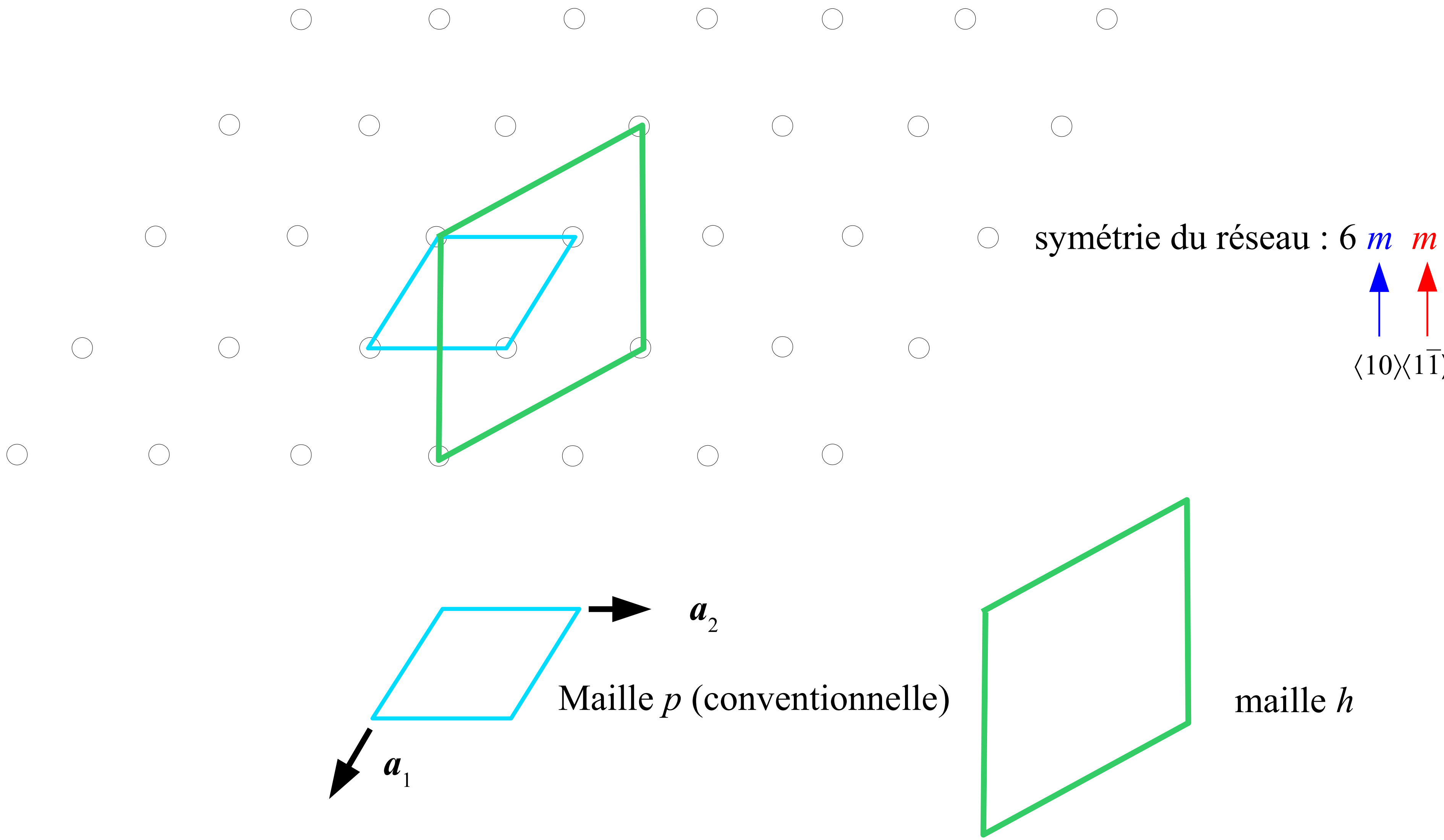
$\langle 10 \rangle \langle 1\bar{1} \rangle$


$\boldsymbol{a}_2$
symétrie du réseau : 4 m m
⟨10⟩⟨1$\bar{1}$⟩
$\boldsymbol{a}_1$
Maille conventionnelle

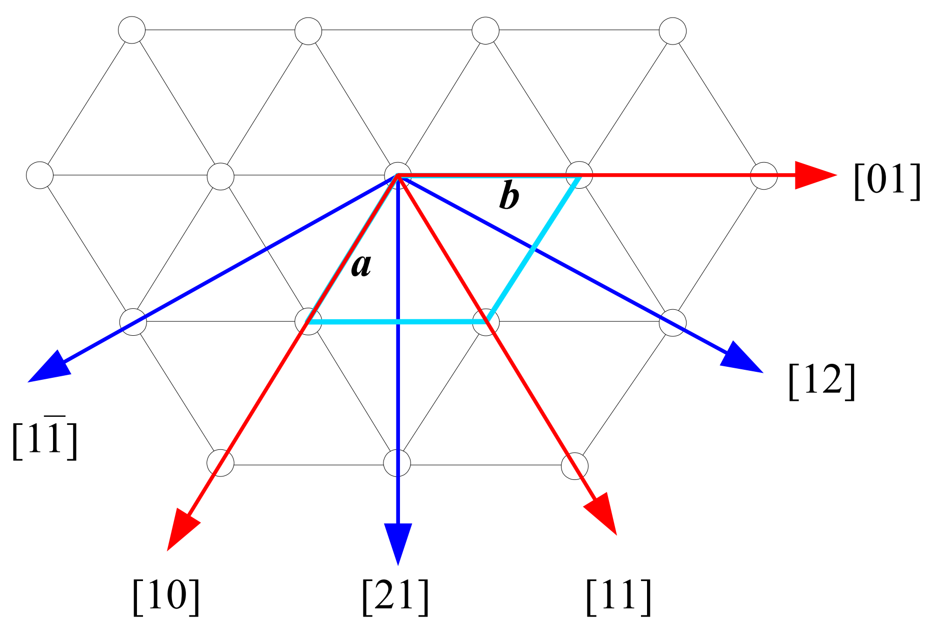




symétrie du réseau : 6 m m
⟨10⟩⟨1$\bar{1}$⟩


symétrie du réseau : 6 m m
⟨10⟩⟨1$\bar{1}$⟩
$\boldsymbol{a}_2$
$\boldsymbol{a}_1$
Maille p (conventionnelle)
maille h

Indices de direction [*uv*] dans le réseau hexagonal E²

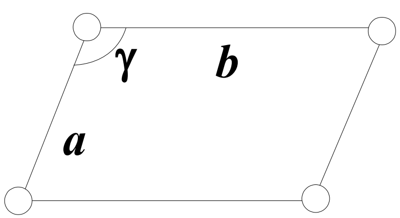


Paramètres de la maille conventionnelle et directions de symétrie dans les quatre familles cristallines en E^2

***m*onoclinique**

aucune restriction sur a, b, γ

aucune direction de symétrie

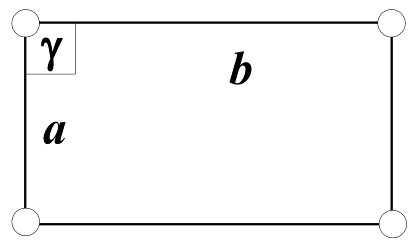


mp

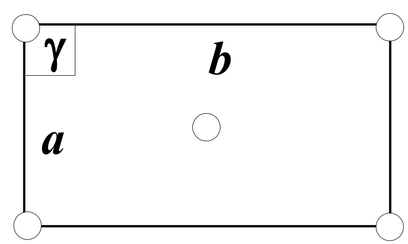
***o*rthorhombique**

aucune restriction sur a, b ; $\gamma = 90^\circ$

[10] et [01]



op



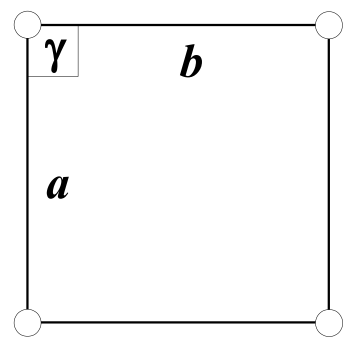
oc

***t*étragonale**

$a = b$; $\gamma = 90^\circ$

$\langle 10 \rangle$ ([10] et [01])

$\langle 1\bar{1} \rangle$ ([11] et [1$\bar{1}$])



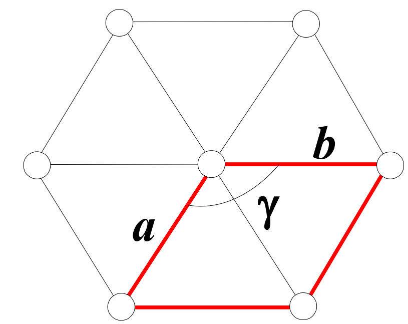
tp

***h*exagonale**

$a = b$; $\gamma = 120^\circ$

$\langle 10 \rangle$ ([10], [01] et [11])

$\langle 1\bar{1} \rangle$ ([21], [12] et [1$\bar{1}$])

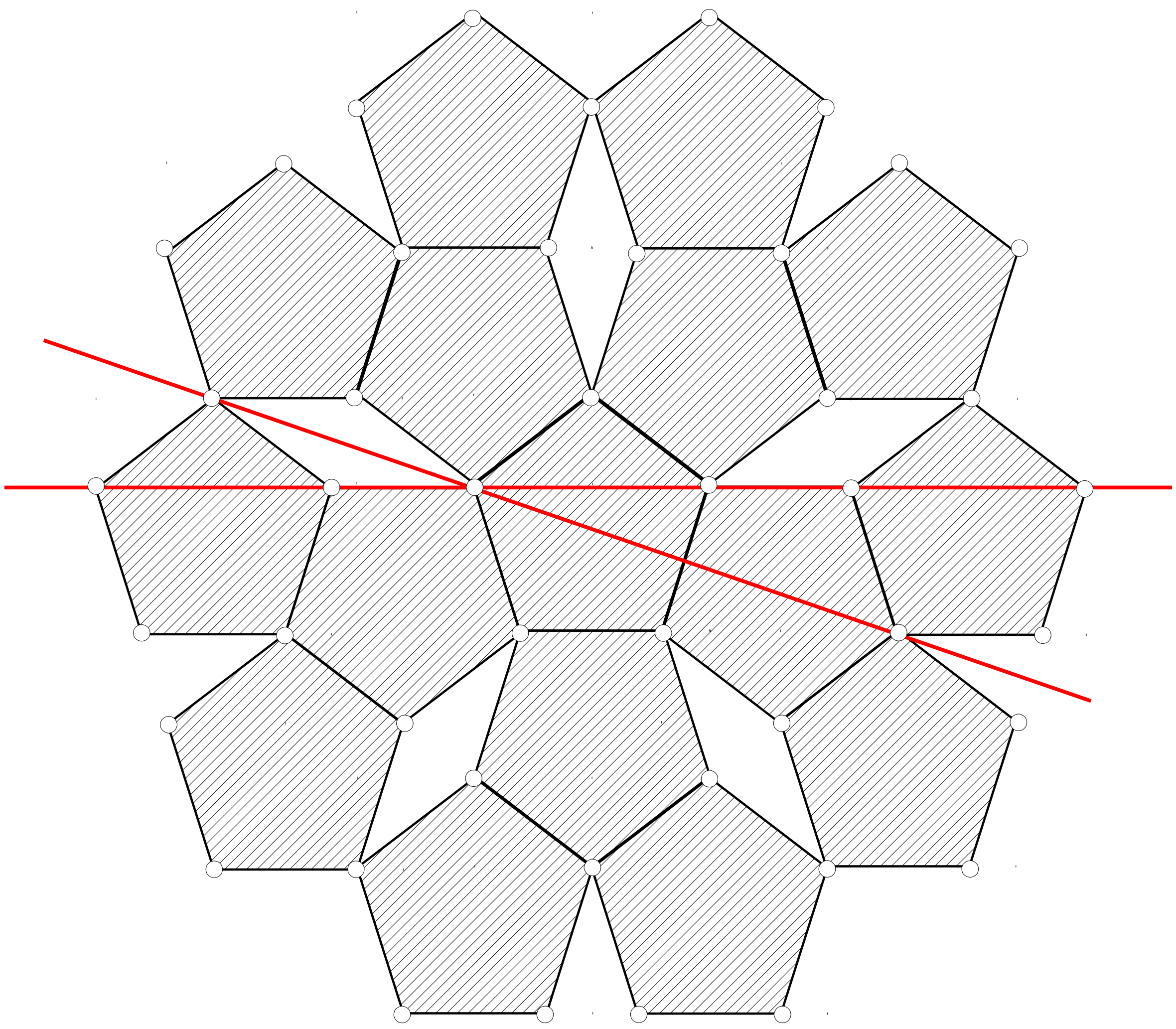


hp

Famille cristalline: ***m*onoclinique**, ***o*rthorhombique**, ***t*étragonale** (quadratique), ***h*exagonale**
Type (mode) de réseau*: ***p*rimitif**, ***c*entré**

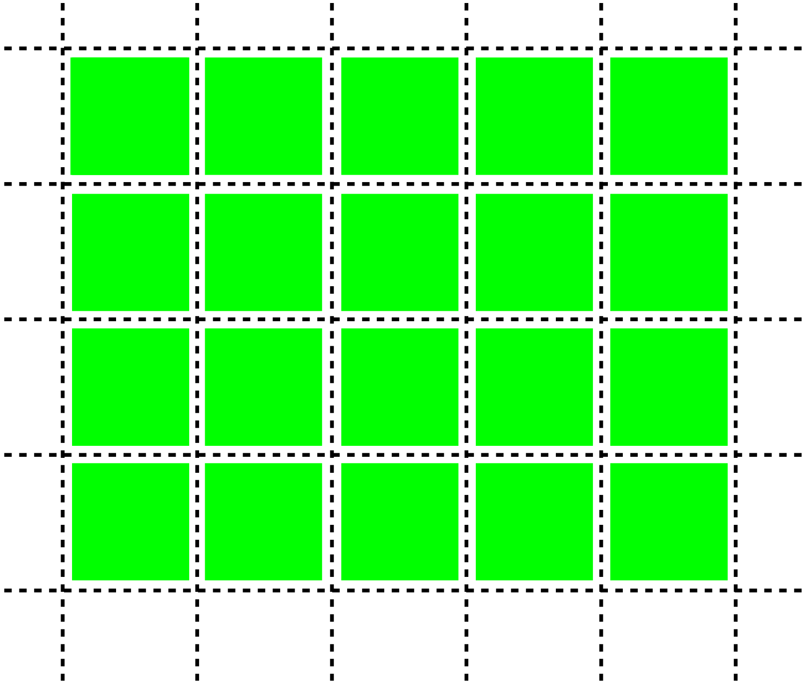
*Réseau dont la maille conventionnelle est primitive ou centrée

Pourquoi pas de symétrie 5 en E^2 (ni en E^3 d'ailleurs) ?



Réseau « Objet » (contenu de la maille)

Motif



Symétrie du réseau : $S_r = 4mm$

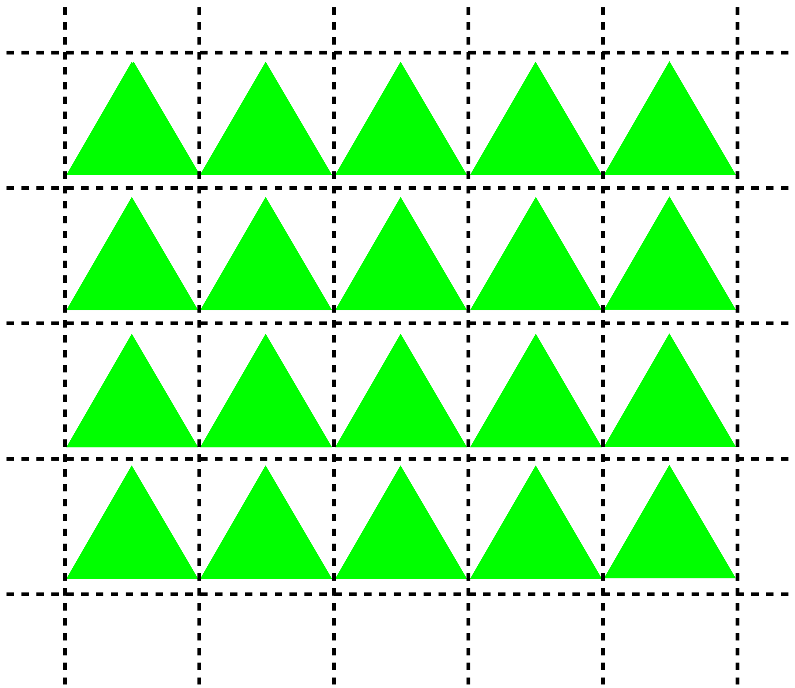
Symétrie de l'objet : $S_o = 4mm$

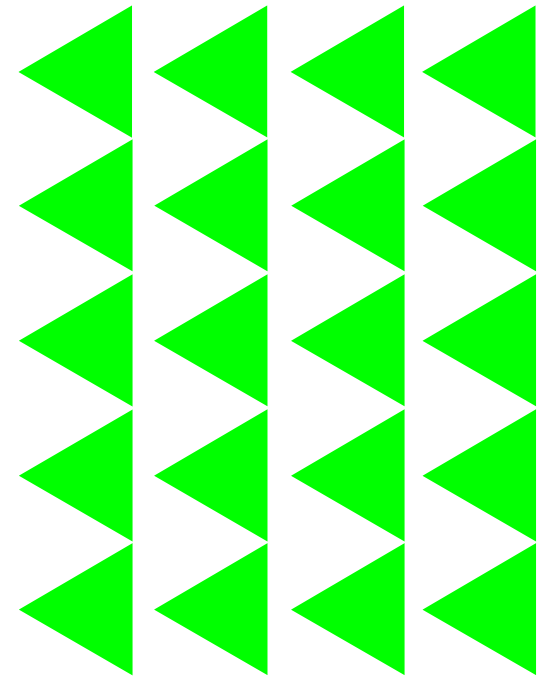
Symétrie du motif : $S_m = 4mm$

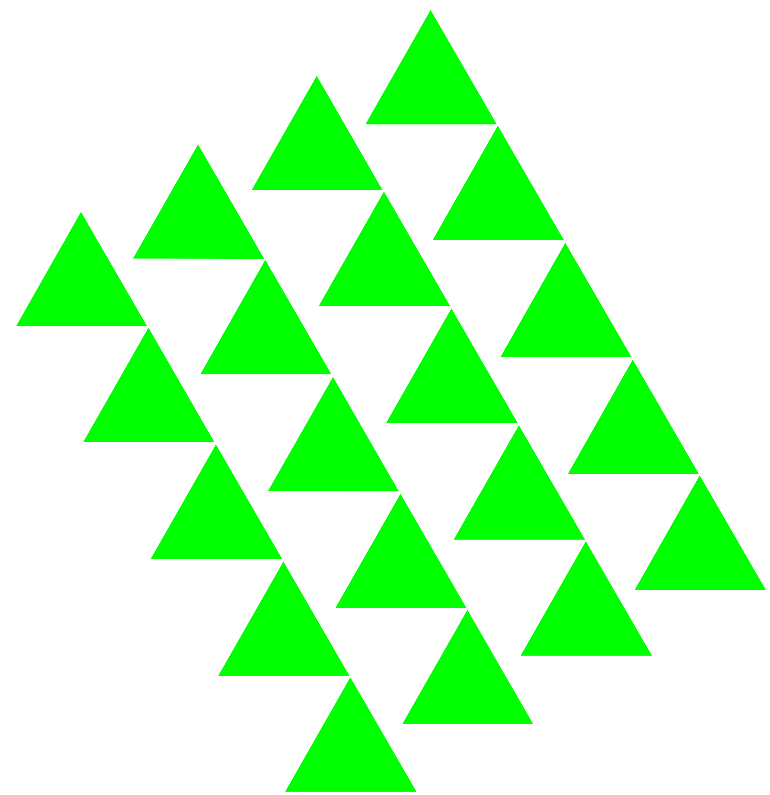
$\mathbf{S_m = S_r}$ **: holoédrie**

Réseau « Objet » (contenu de la maille)

Motif







Symétrie du réseau : $S_r = 4mm$

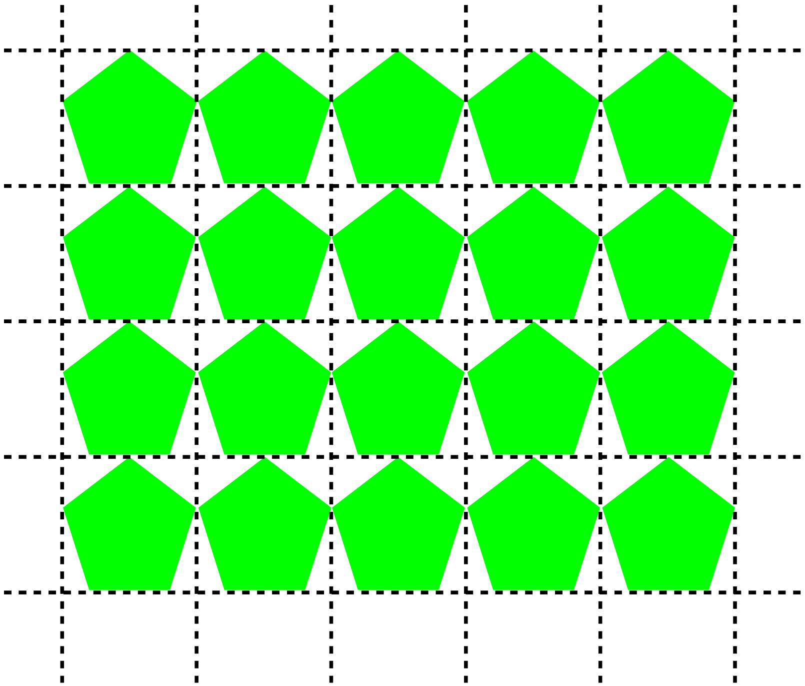
Symétrie de l'objet : $S_o = 3m$

Symétrie du motif : $S_m = m$

$\mathbf{S_m < S_r}$: **méridrie**

Réseau « Objet » (contenu de la maille)

Motif



La restriction cristallographique (n = 1, 2, 3, 4, 6) s'applique au réseau et au motif, pas au contenu de la maille!

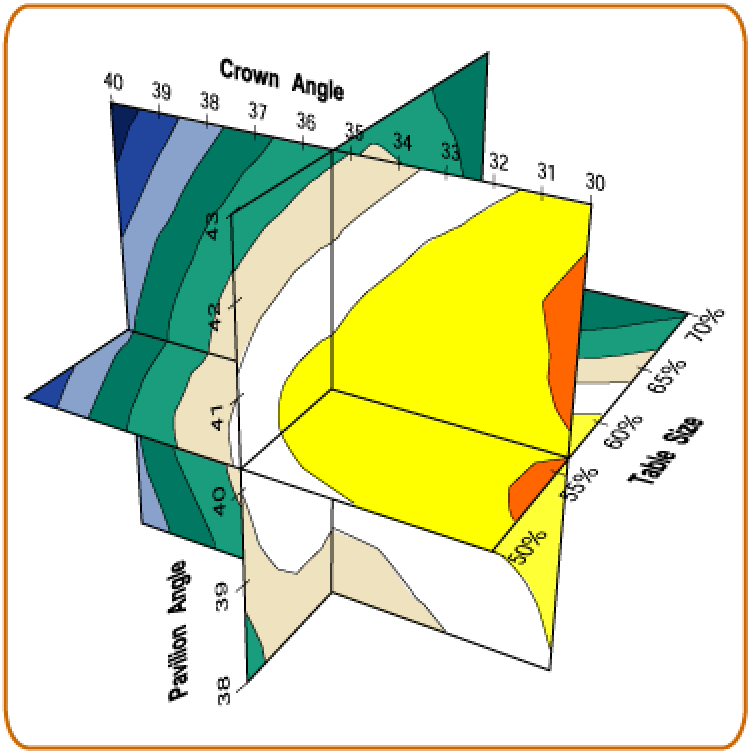
Symétrie du réseau : $S_r = 4mm$

Symétrie de l'objet : $S_o = 5m$

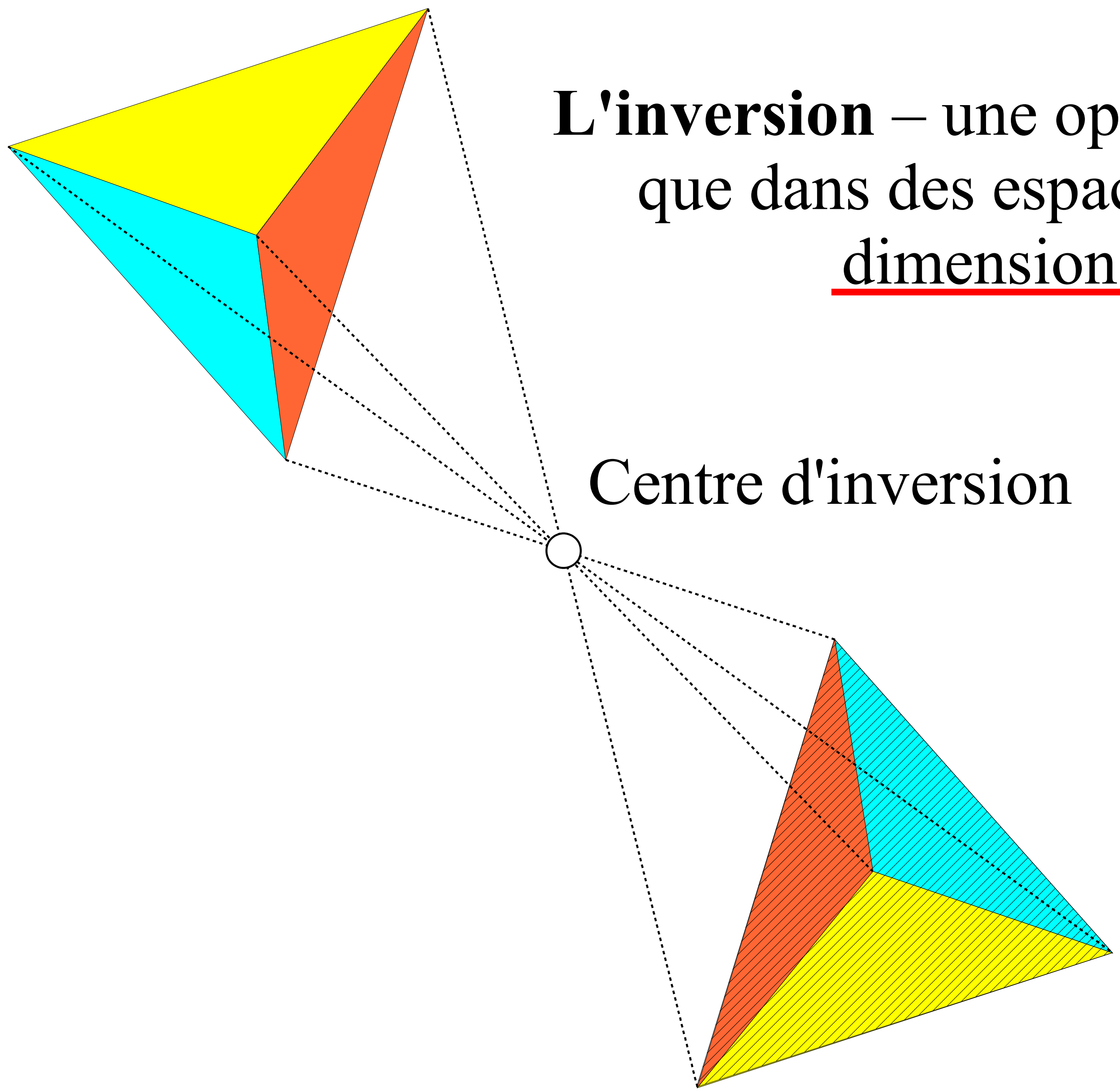
Symétrie du motif : $S_m = m$

$S_m < S_r$: méridrie

L'aventure continue en trois dimensions!



L'inversion – une opération qui n'existe que dans des espaces à nombre de dimensions impair



Pourquoi?

Représentation matricielle de l'opération inversion dans E^n

$$\begin{bmatrix} \bar{1} & & & & \\ & \bar{1} & & & \\ & & \bar{1} & & \\ & & & \cdots & \\ & & & & \bar{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{x} \\ \boldsymbol{y} \\ \boldsymbol{z} \\ \cdots \\ \boldsymbol{w} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} -\boldsymbol{x} \\ -\boldsymbol{y} \\ -\boldsymbol{z} \\ \cdots \\ -\boldsymbol{w} \end{bmatrix}$$

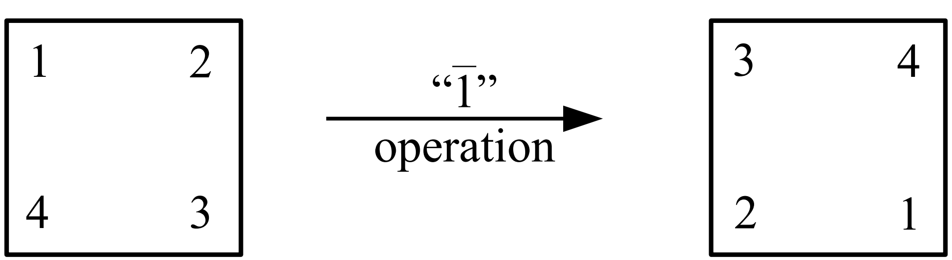
$$\bar{1} = -\mathbf{I}_n$$

$$\det(\bar{1}) = (-1)^n$$

espaces à nombre de dimensions impair : -1

espaces à nombre de dimensions pair : +1

Exemple dans E^2



Rotation binaire !

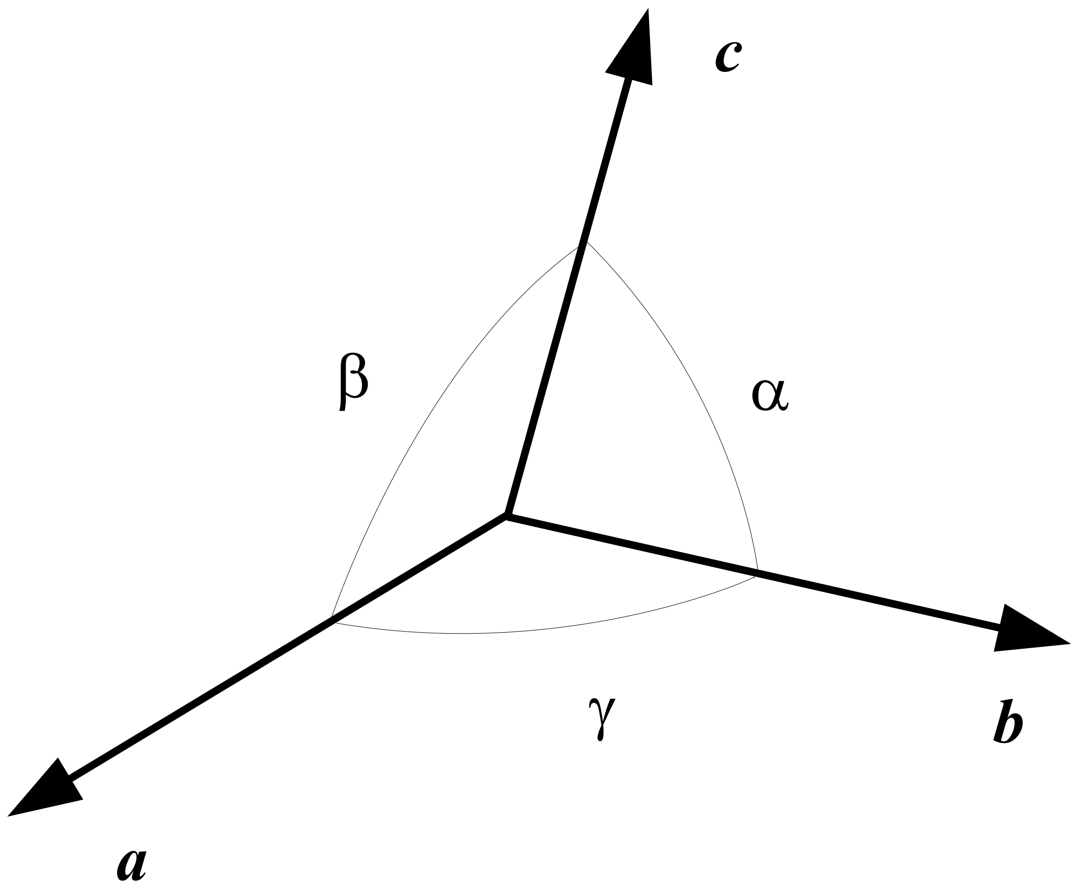
La symétrie en trois dimensions
(E^3 : l'espace Euclidien tridimensionnel)

Opérations qui laissent invariant tout l'espace : l'opération identité (3 dimensions)
Opérations qui laissent invariant un plan : les réflexions (2 dimensions)
Opérations qui laissent invariant une direction de l'espace : les rotations (1 dimension)
Opérations qui laissent invariant un seul point de l'espace : les roto-inversions (0 dimensions)
Opérations qui ne laissent invariant aucun point de l'espace : les translations

Le sous-espace laissé invariant par l'opération de symétrie est dit l'**élément géométrique** de cette opération. L'ensemble constitué par l'élément géométrique et toutes les opérations qui partagent cet élément géométrique constitue un **élément de symétrie**.

Trois directions indépendantes dans $E^3 \Rightarrow$ trois axes ($\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$) et trois angles inter-axiaux (α, β, γ)

Axes et angles en E^3



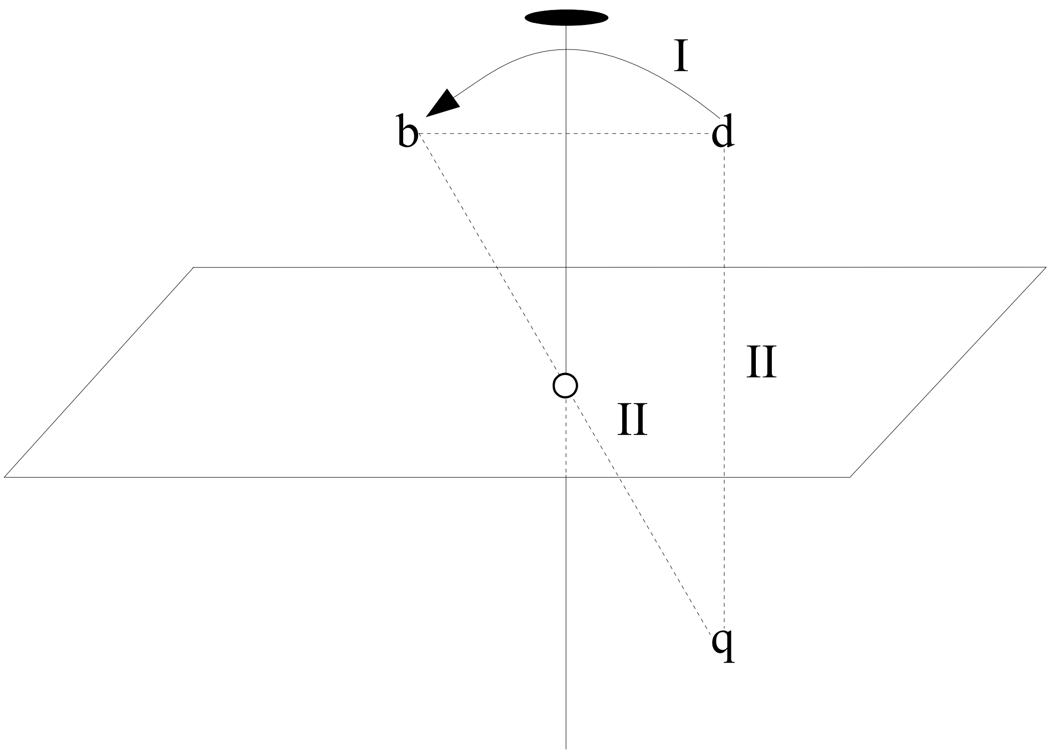
Types d'éléments et d'opérations de symétrie en E^3

Opérations de première espèce (pas de changement de chiralité)		Opérations de seconde espèce (qui changent la chiralité)	
Élément	**Opération**	**Élément**	**Opération**
Axe direct	*Rotation*	*Axe inverse*	*Rotoinversion*
1	$2\pi/1$	$\overline{1}$ (centre)	inversion
2	$2\pi/2$	$\overline{2}$ (*m*)	réflexion
3	$2\pi/3$	$\overline{3}$	$2\pi/3$ + inversion
4	$2\pi/4$	$\overline{4}$	$2\pi/4$ + inversion
6	$2\pi/6$	$\overline{6}$	$2\pi/6$ + inversion

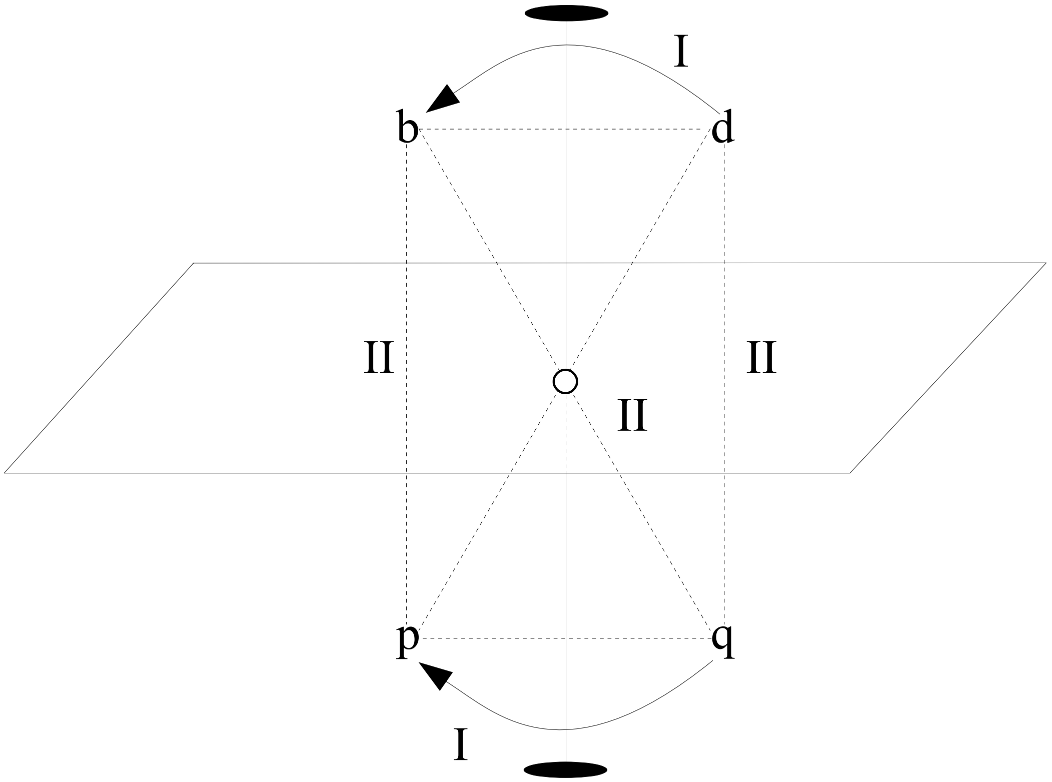
Les opérations qui résultent d'une combinaison avec une translation seront introduites plus tard

L'orientation d'un miroir est donnée par la direction perpendiculaire au miroir.

Équivalence entre $\bar{2}$ et *m*

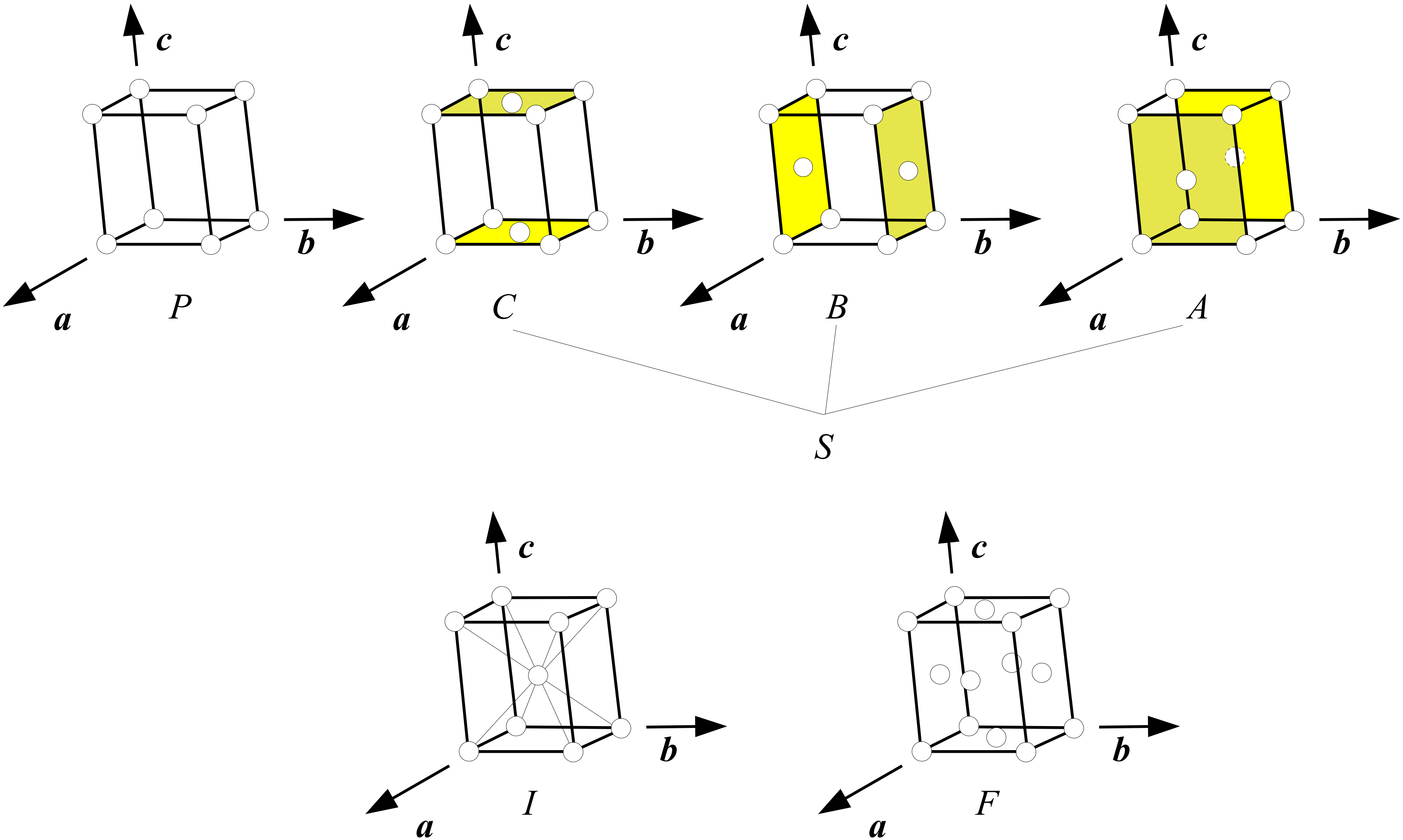


La combinaison de 2 et $\bar{1}$ produit *m*



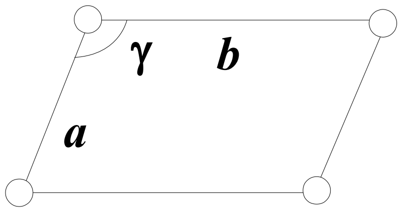
Le même critère s'applique aux rotations paires, car elles « contiennent » la rotation binaire.

Types de mailles en E^3



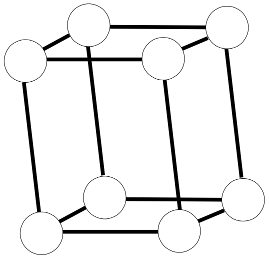
La maille *R* est définie après

Familles cristallines et types de réseau en E^3



mp

\+ troisième direction inclinée sur le plan

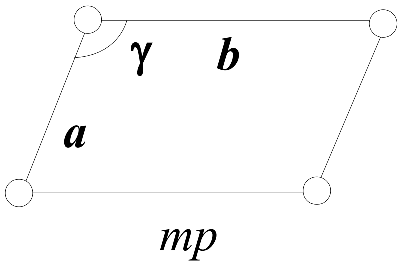


aP

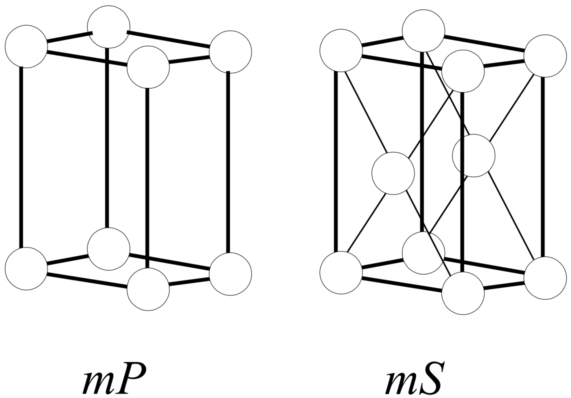
famille cristalline triclinique (***a***northique)

- Seul élément de symétrie : le centre d'inversion
- Aucune direction de symétrie
- La maille conventionnelle n'est pas définie –
  aucune raison *à priori* de choisir une maille centrée
- Aucune restriction sur a, b, c, α, β, γ

Familles cristallines et types de réseau en E^3



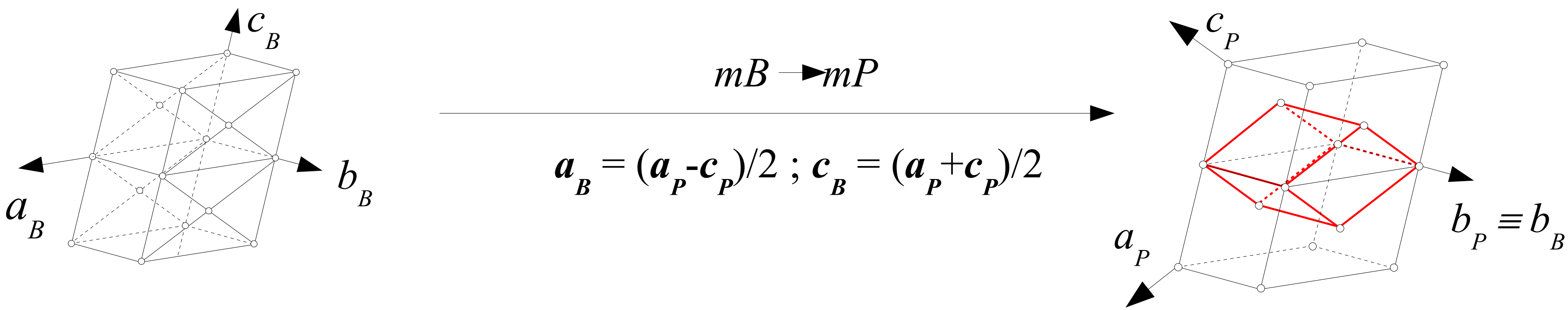
+ troisième direction perpendiculaire au plan



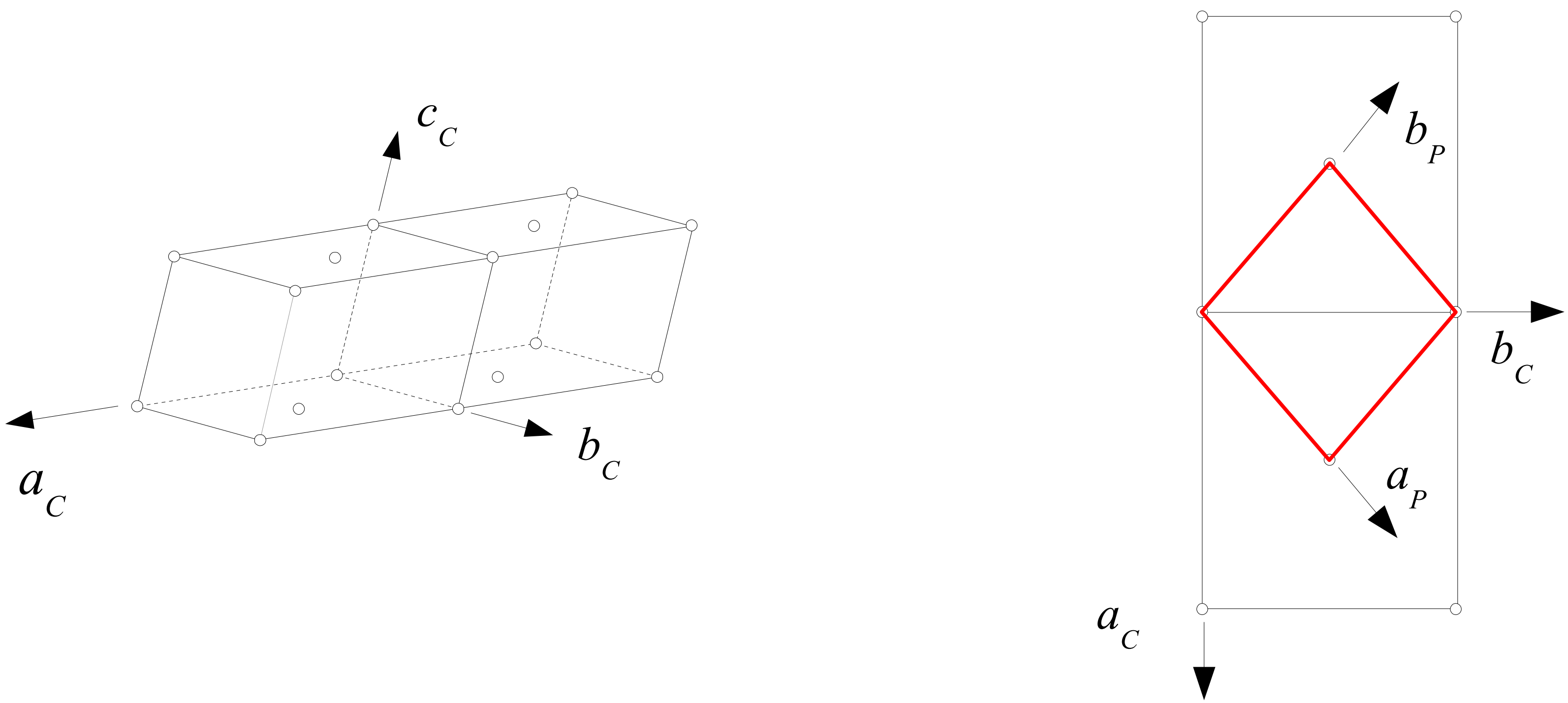
famille cristalline ***m***onoclinique

- Une direction de symétrie (normalement prise comme axe ***b***)
- La maille conventionnelle possède deux angles droits (α et γ)
- Deux types de maille obéissent ces conditions

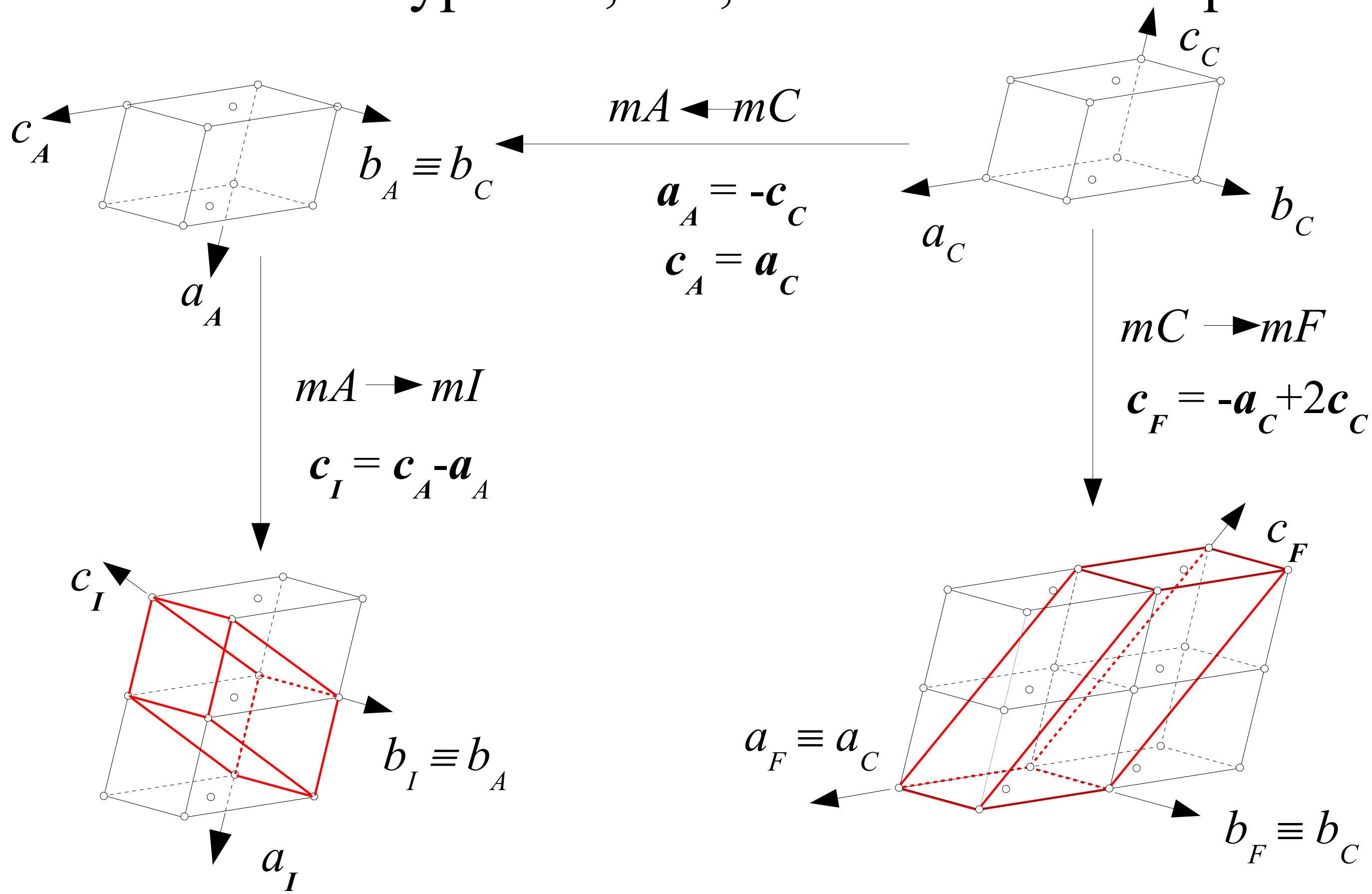
Les réseaux de type *mB* et *mP* sont équivalents



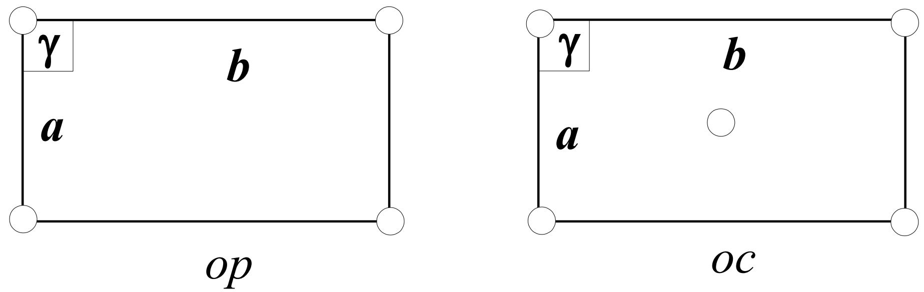
Les réseaux de type *mC* *mP* ne sont pas équivalents



Les réseaux de type *mC*, *mA*, *mI* and *mF* sont équivalent (*mS*)

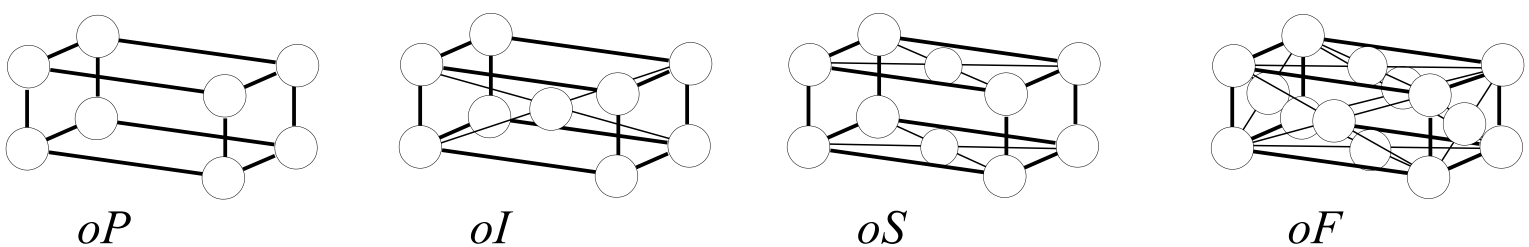


Familles cristallines et types de réseau en E^3



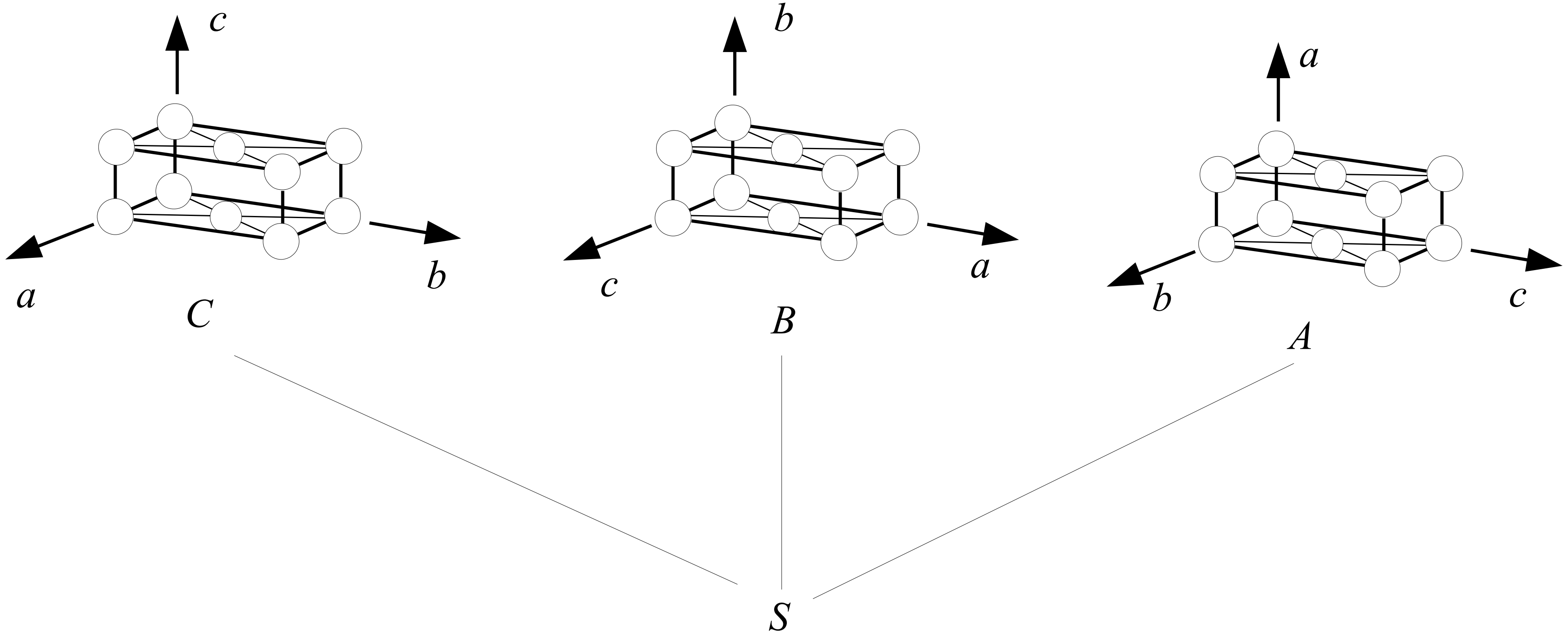
+ troisième direction perpendiculaire au plan

Famille cristalline ***o***rthorhombique

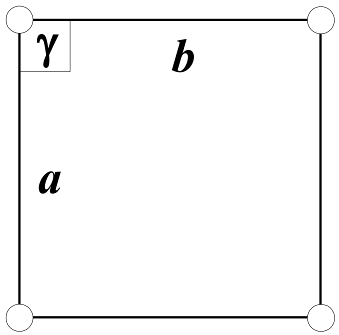


- Trois directions de symétrie (axes ***a***, ***b***, ***c***)
- La maille conventionnelle possède trois angles droits (α, β, γ)
- Quatre types de maille obéissent ces conditions
- La maille ayant un type de faces centrées peut être décrite comme *A*, *B* ou *C* en fonction du choix des axes du référentiel (symbole collectif : *S*)

Équivalence des mailles *A*, *B* et *C* dans la famille cristalline orthorhombique

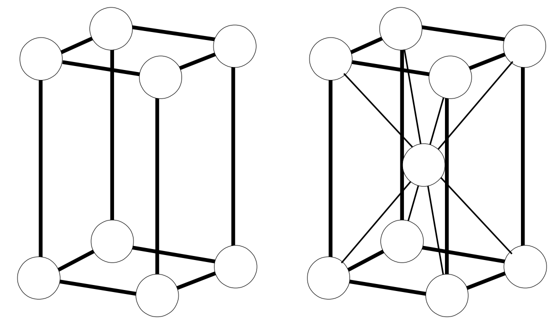


Familles cristallines et types de réseau en E^3



tp

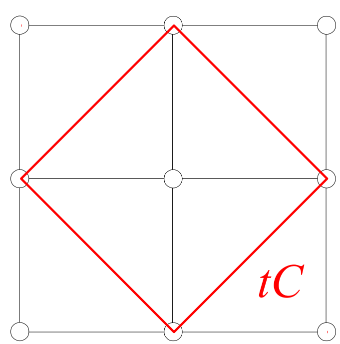
+ troisième direction perpendiculaire au plan



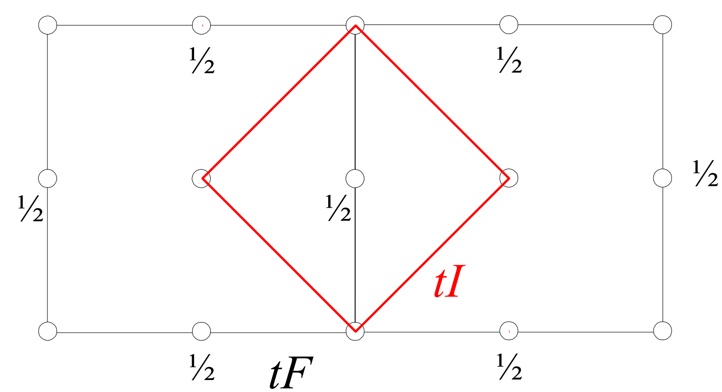
tP *tI*

Famille cristalline ***t***étragonale

- Cinq directions de symétrie (***c***, ***a***&***b***, les deux diagonales de la face définie par les axes ***a*** et ***b***)
- La maille conventionnelle possède trois angles droits et deux arêtes égales
- Deux types de maille obéissent ces conditions : *tP* (équivalente à *tC*) et *tI* (équivalente à *tF*)

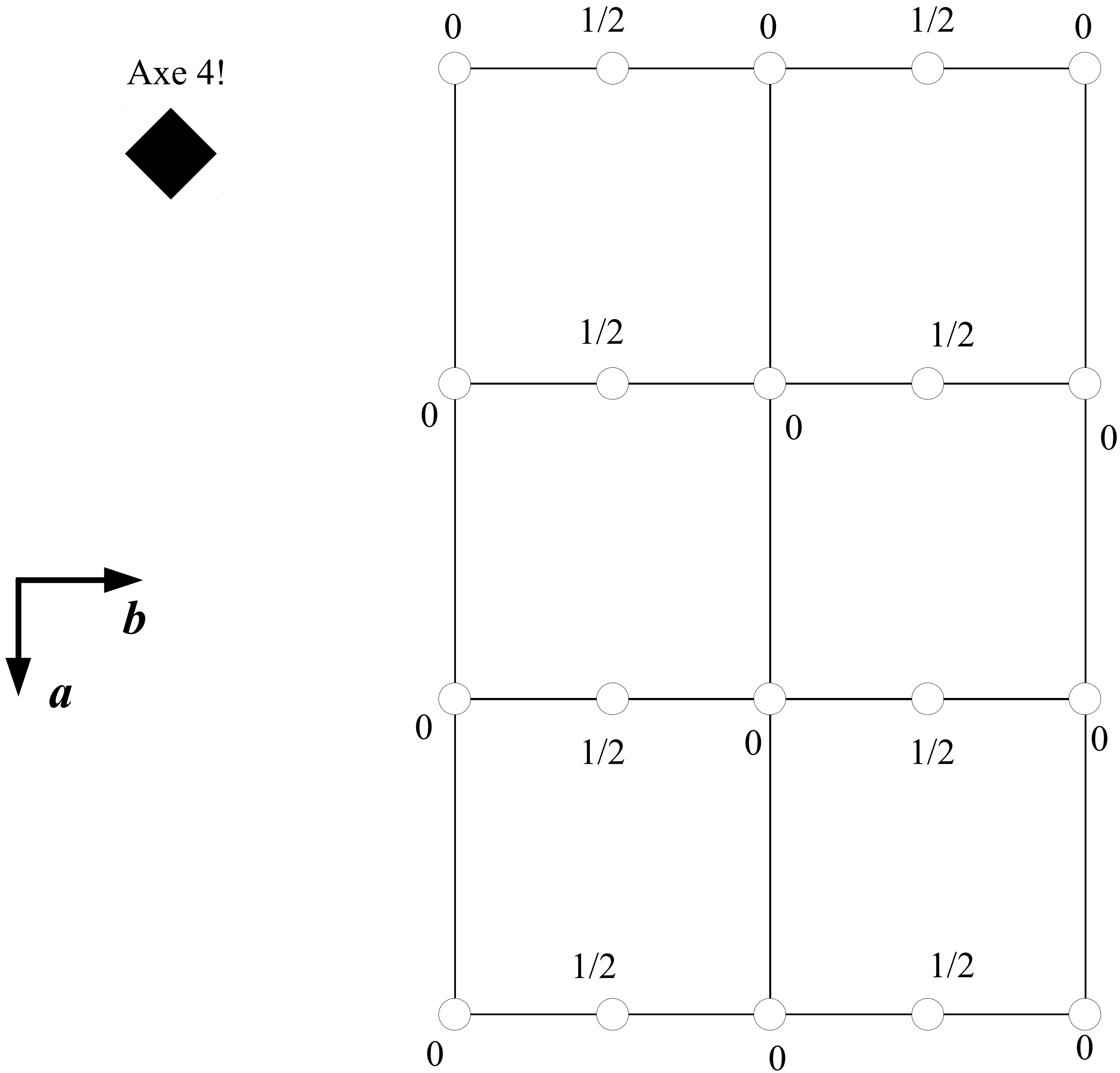


tP

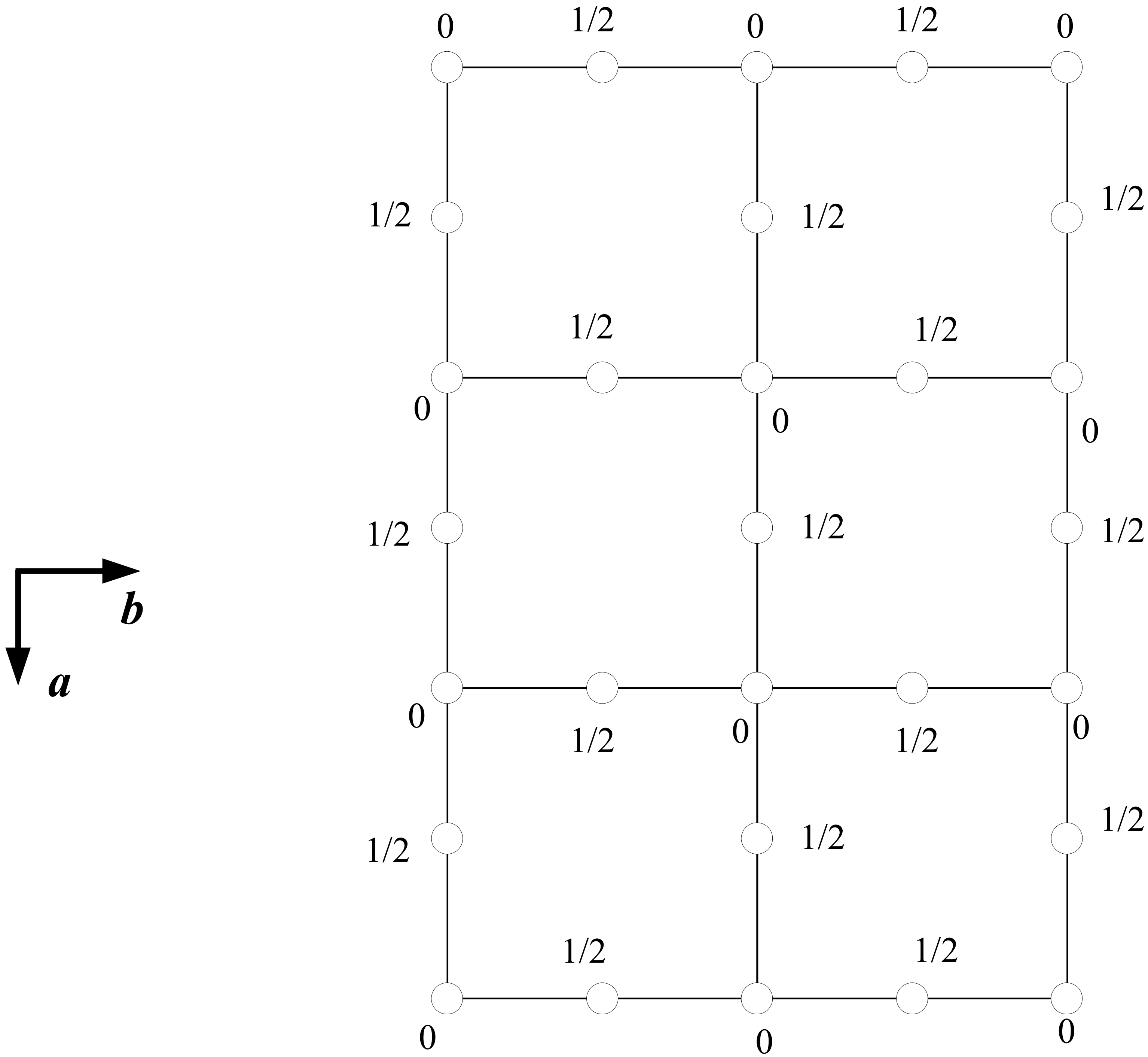


tF

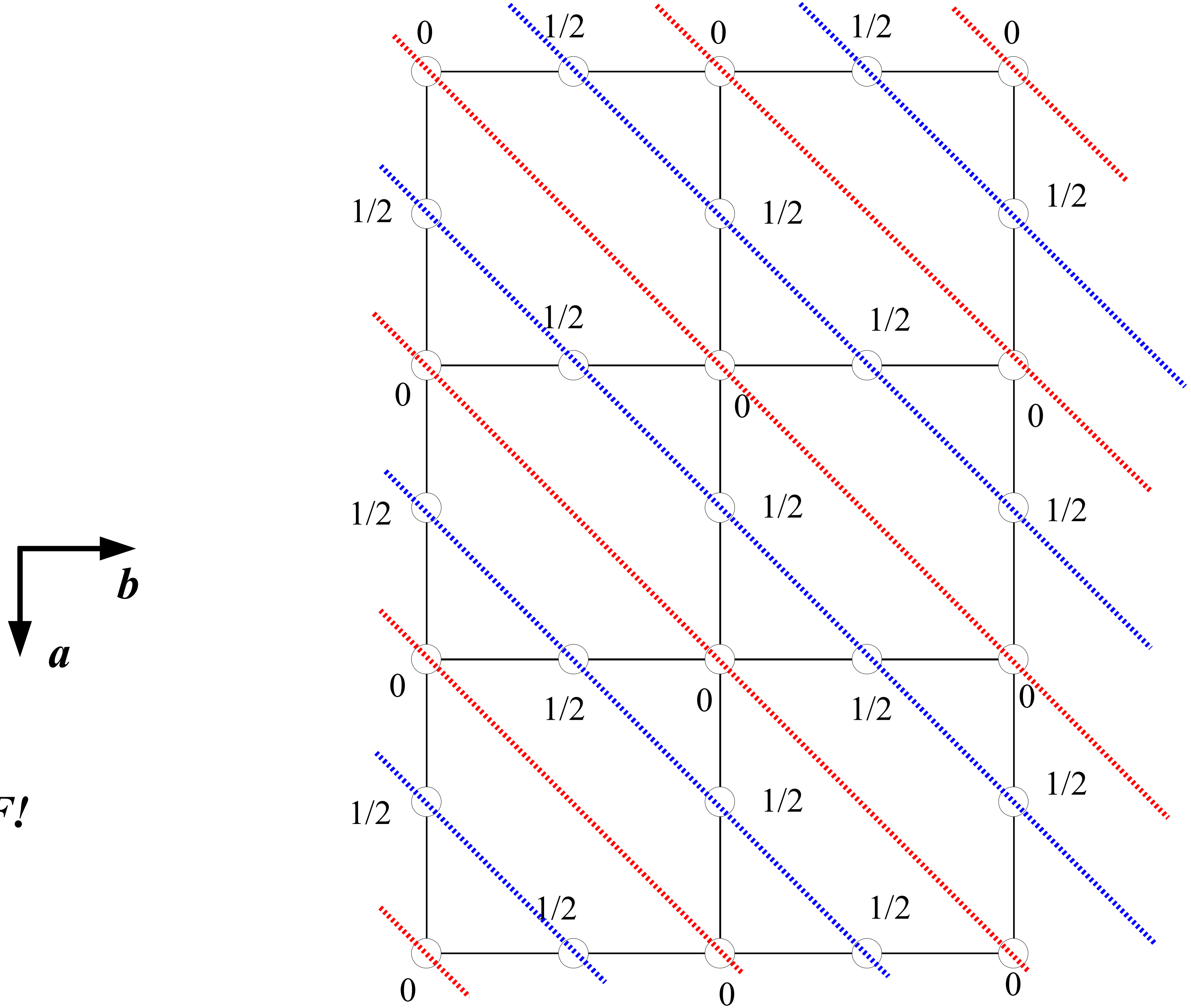
Exercice : pourquoi des mailles de type *tA* et *tB* ne peuvent pas exister?



Exercice : pourquoi des mailles de type *tA* et *tB* ne peuvent pas exister?

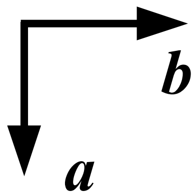


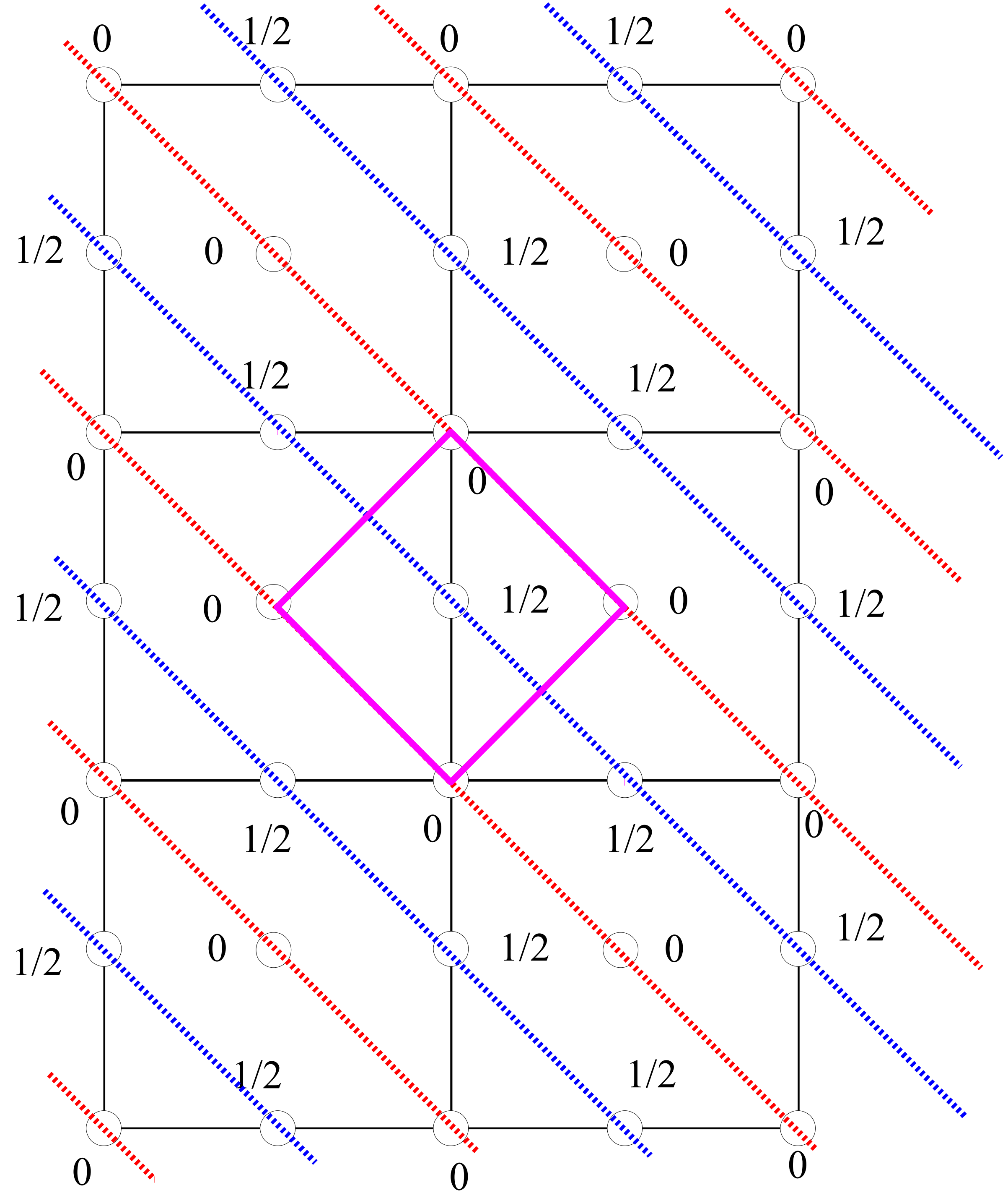
Exercice : pourquoi des mailles de type *tA* et *tB* ne peuvent pas exister?



tF!

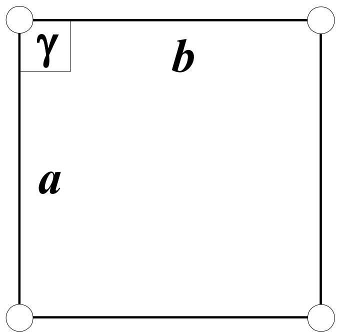
Exercice : pourquoi des mailles de type *tA* et *tB* ne peuvent pas exister?





tF! → *tI!*

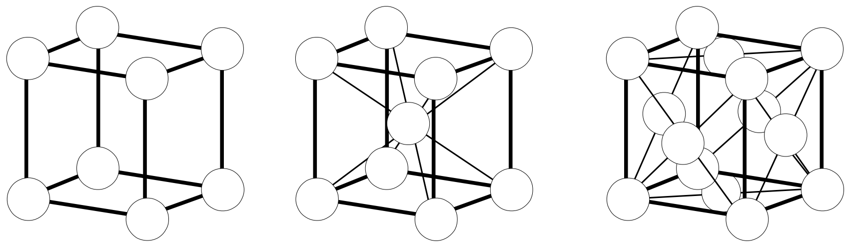
Familles cristallines et types de réseau en E^3



tp

+ troisième direction perpendiculaire au plan ET $c = a = b$

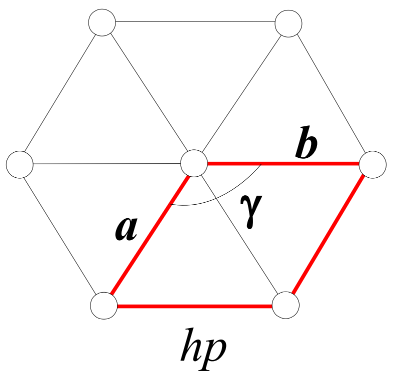
Famille cristalline ***c***ubique



cP *cI* *cF*

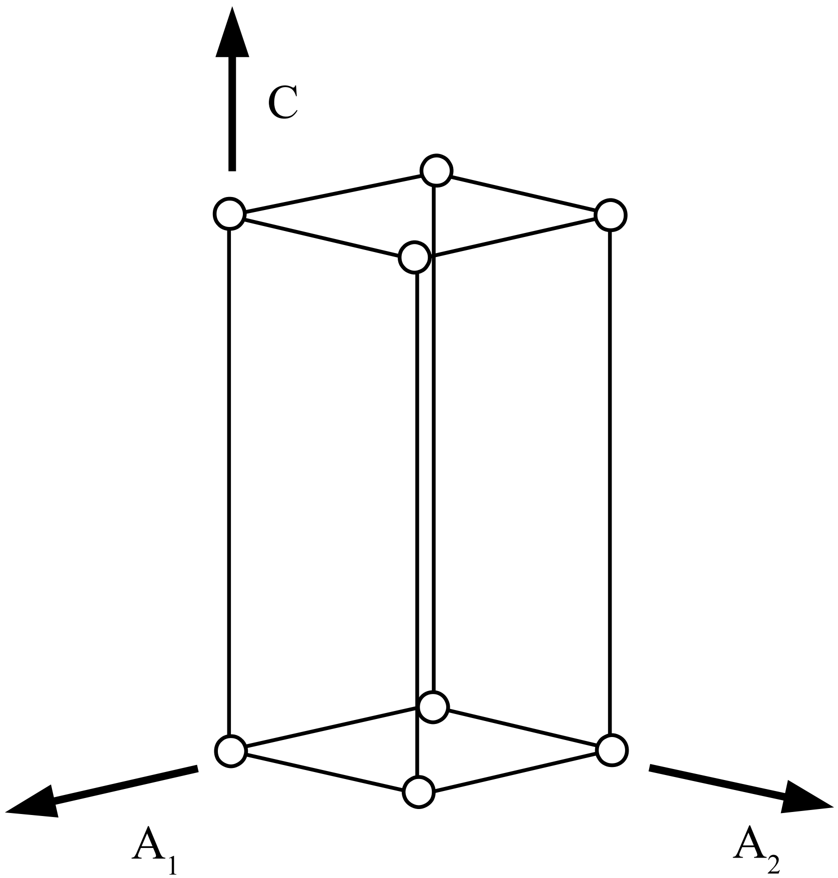
- Treize directions de symétrie (les 3 axes; les 4 diagonales du corps du cube ; les six diagonales des faces)
- La maille conventionnelle possède trois angles droits et trois arêtes égales
- Trois types de maille obéissent ces conditions : c*P*, *cI* et *cF*

Familles cristallines et types de réseau en E^3



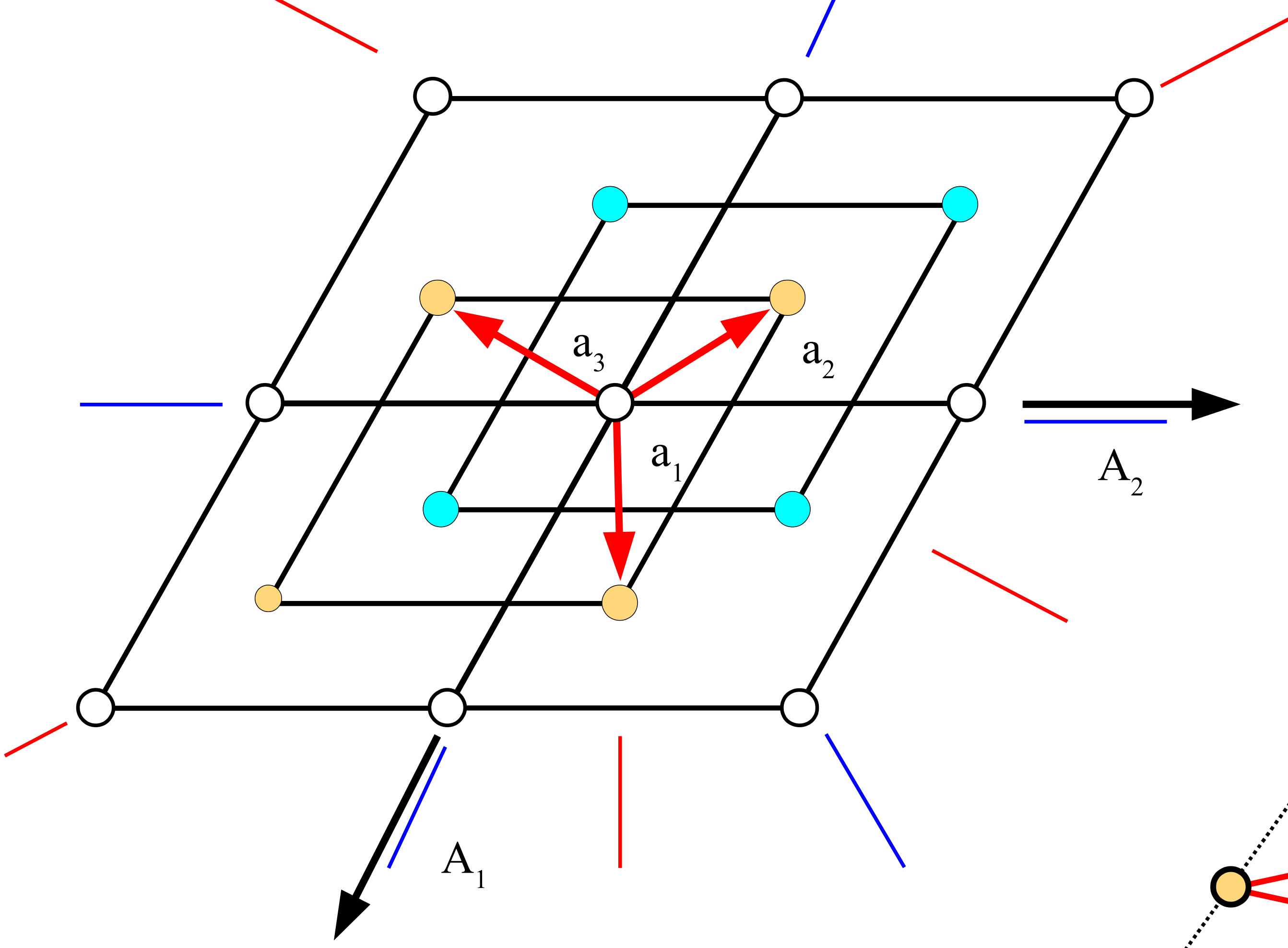
+ troisième direction perpendiculaire au plan

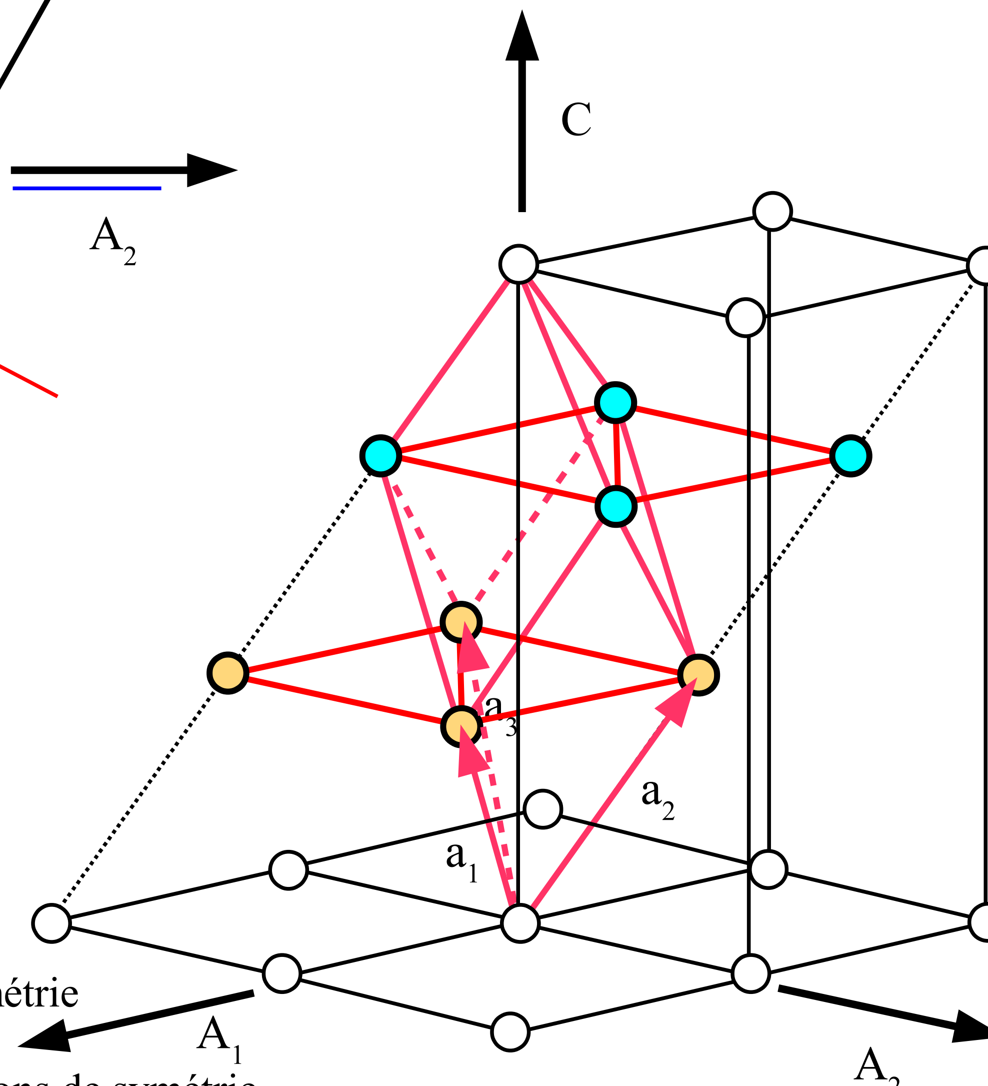
Famille cristalline ***h***exagonale



+ un nouveau type de maille!

Famille cristalline ***h***exagonale





Directions de symétrie

A_1, A_2, C axes hexagonaux parallèles aux directions de symétrie

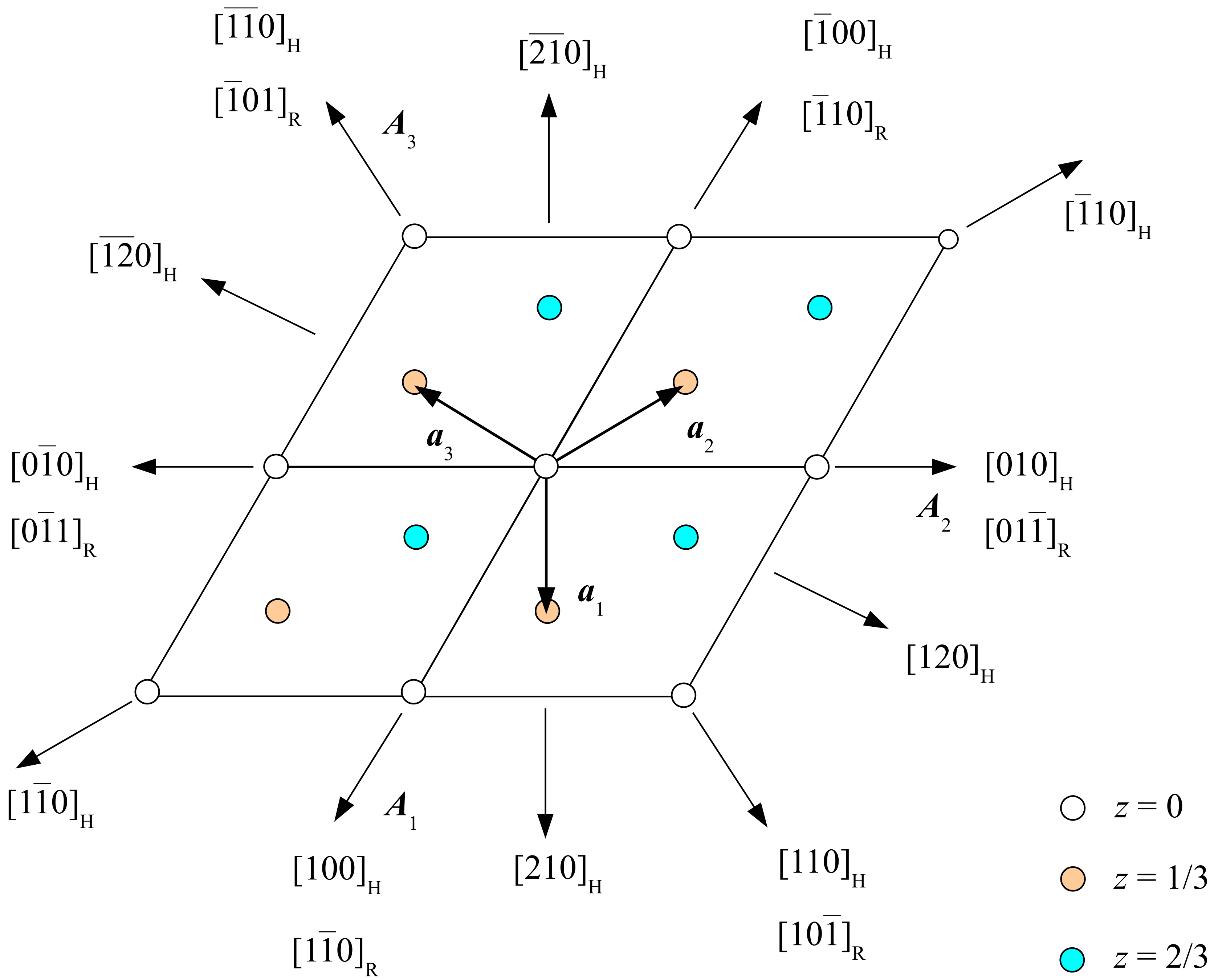
a_1, a_2, a_3 axes rhombohédriques **NON** parallèles aux directions de symétrie

Deux types de réseaux à symétrie différente dans la famille cristalline hexagonale : *hP* et *hR*

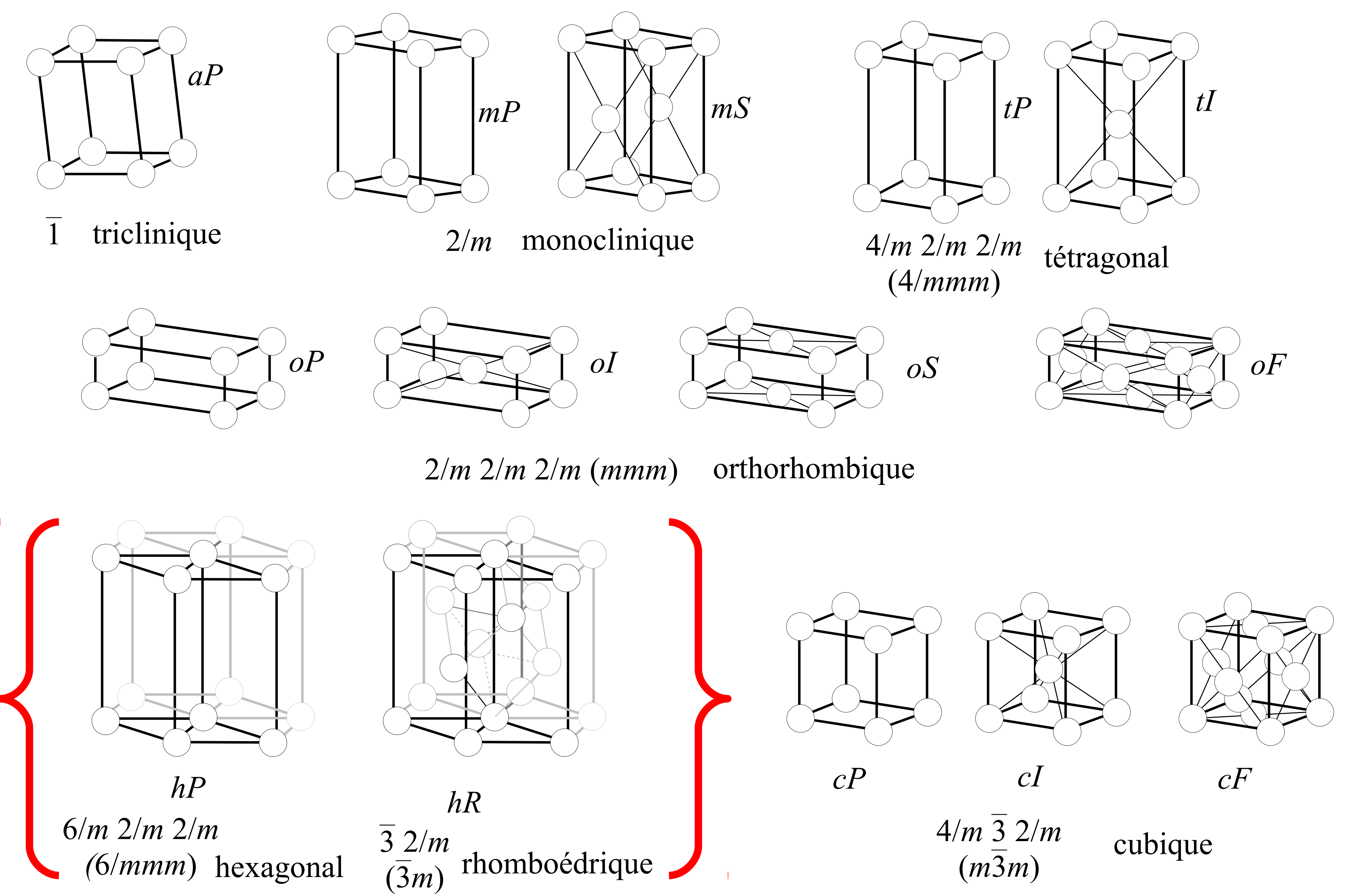
Différence de symétrie entre réseaux de type *hP* et *hR*

$6/m2/m2/m$

$\bar{3}2/m$

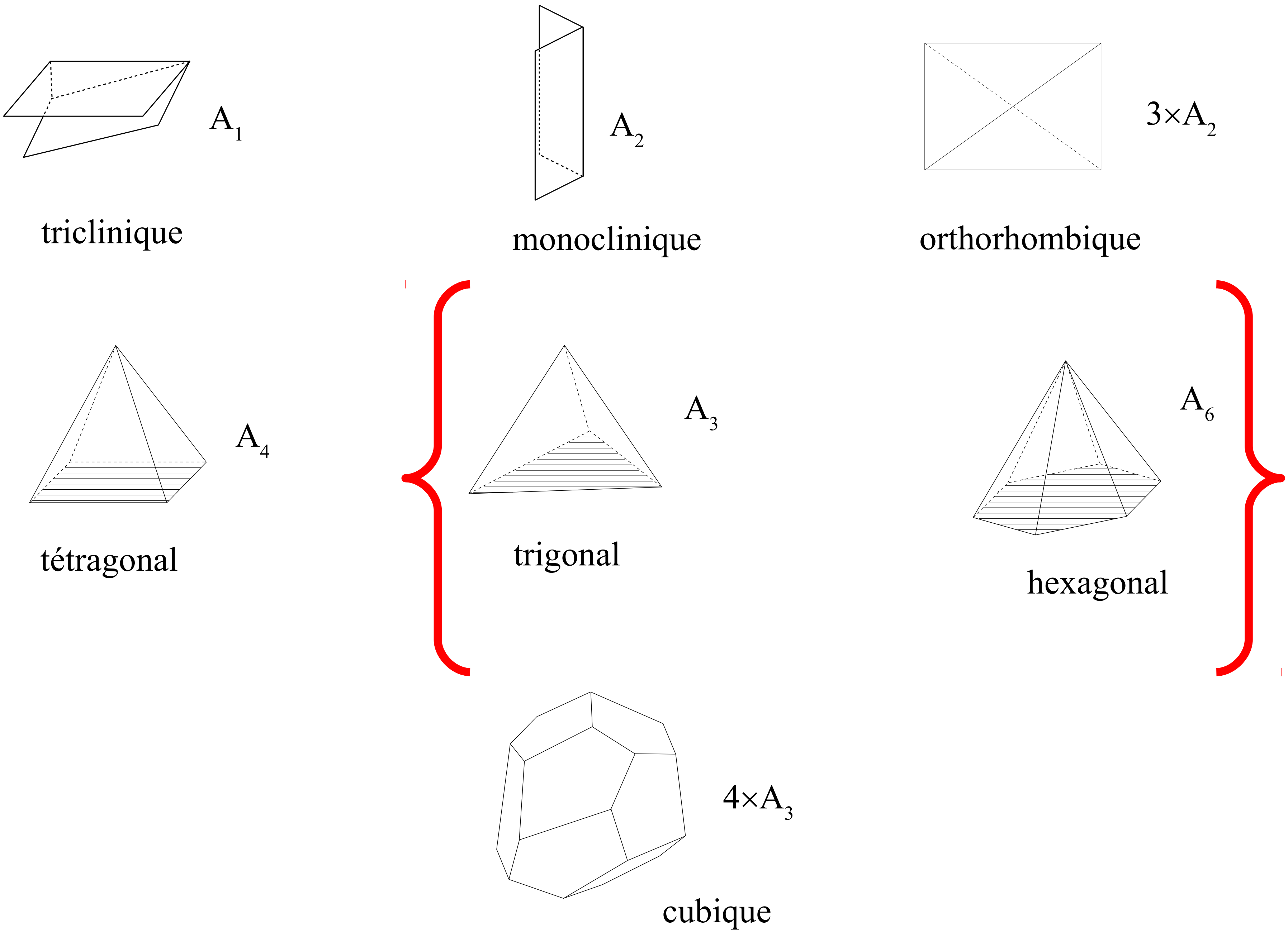


Systèmes réticulaires : classification sur la base de la symétrie des réseaux



Systèmes cristallin :

classification sur la base de la symétrie morphologique (macroscopique) et physique



Note historique et de nomenclature (importante!)

	France (réseaux)	Allemagne (morphologie)
XIX siècle	Système cristallin	Système cristallin
XX siècle	Système réticulaire	Système cristallin

En E^2, aucune différence

En E^3, différence fondamentale dans le cas d'un cristal à axe unique ternaire : *système cristallin trigonal*, mais *système réticulaire rhomboédrique ou hexagonal* en fonction de son réseau

Familles cristallines, systèmes cristallins, systèmes réticulaires et types de réseaux en E^3

6 familles cristallines	maille conventionnelle	7 systèmes cristallins (symétrie morphologique)	7 systèmes réticulaires (symétrie du réseau)	14 types de réseaux de Bravais (**)
a = *a*nortique* (triclinique, asymérique, tétartoprismatique...)	aucune restriction sur a ; b ; c, α , β , γ	triclinique	triclinique	*aP*
m = *m*onoclinique (clinorhombique, monosymétrique, binaire hémiprismatique, monoclinoédrique, ...)	aucune restriction sur a ; b ; c ; β. $\alpha = \gamma = 90°$	monoclinique	monoclinique	*mP* (*mB*)
				mS (*mC, mA, mI, mF*)
o = *o*rthorhombique (rhombique, trimétrique, terbinaire, prismatique, anisometrique,...)	aucune restriction sur a ; b ; c. $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	orthorhombique	orthorhombique	*oP*
				oS (*oC, oA, oB*)
				oI
				oF
t = *t*étragonale (quadratique, dimétrique, monodimétrique, quaternaire...)	$a = b$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ aucune restriction sur c	tétragonal ou quadratique	tétragonal ou quadratique	*tP* (*tC*)
				tI (*tF*)
h = *h*exagonale (sénaire, monotrimétrique...)	$a = b$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$ aucune restriction sur c	trigonal (ternaire...) (***)	rhomboédrique	*hR*
		trigonal (ternaire...) (***)	hexagonal	*hP*
		hexagonal	hexagonal	*hP*
c = *c*ubique (isométrique, monométrique, triquaternaire, régulier, tesseral, tessural...)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	cubique	cubique	*cP* *cI* *cF*

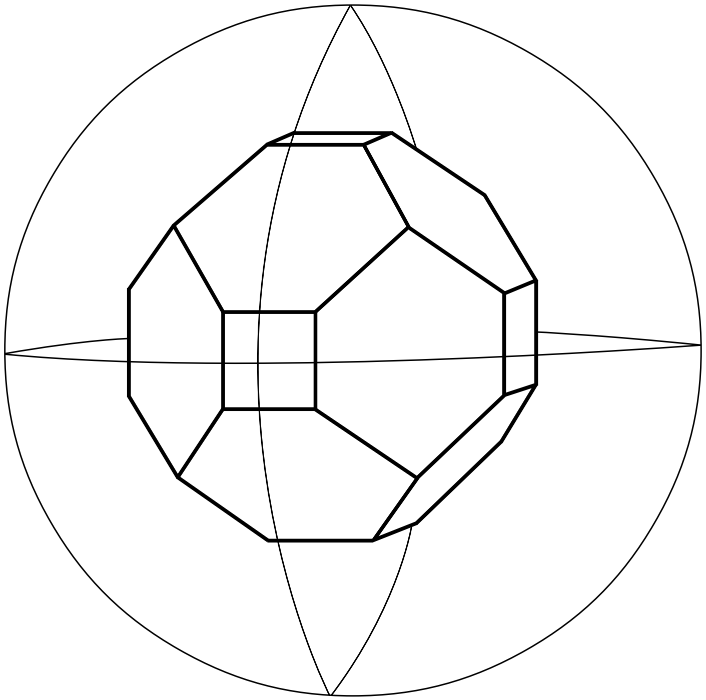
(*) Synonymes entre parenthèses.
(**) S = une paire de faces centrée. Entre parenthèses les modes de réseau équivalents (changement des axes du référentiel – voir l'exemple pour les réseaux monocliniques).
(***) Les cristaux du système cristallin trigonal peuvent avoir un réseau rhomboédrique ou hexagonal

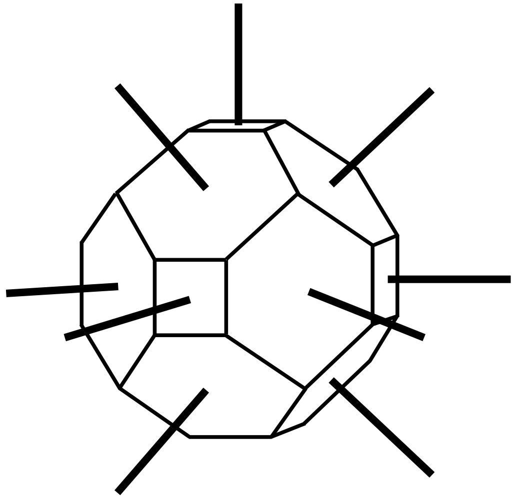
Directions de symétrie des réseaux dans l'espace tridimensionnel
(les directions qui apparaissent dans la même case sont équivalentes par symétrie)

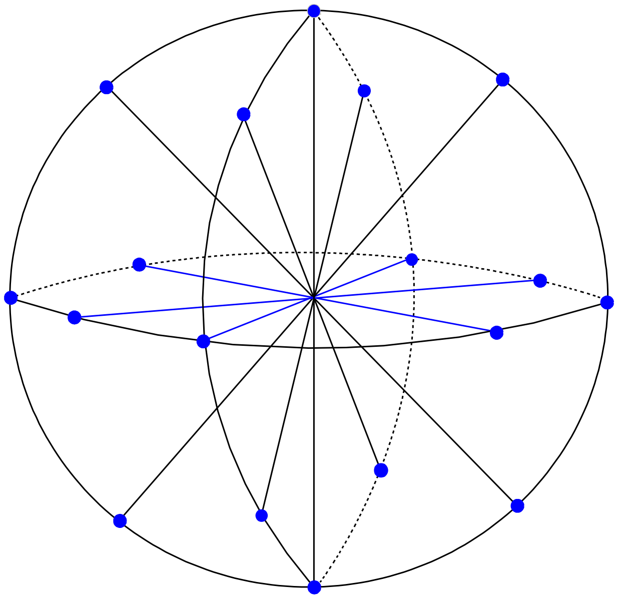
Système réticulaire	**Paramètres**	**Première direction de symétrie**	**Deuxième direction de symétrie**	**Troisième direction de symétrie**
triclinique	a ; b ; c α , β , γ quelconque	—	—	—
monoclinique	a ; b ; c $\alpha = \gamma = 90^o$, β quelconque	[010]	—	—
orthorhombique	a ; b ; c $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	[100]	[010]	[001]
tétragonal (quadratique)	$a = b$; c $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	[001]	[100] [010] $\equiv \langle 100 \rangle$	[110] $[1\bar{1}0] \equiv \langle 1\bar{1}0 \rangle$
rhomboédrique	axes rhomboédriques $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	[111]	$[1\bar{1}0]$ $[01\bar{1}]$ $[\bar{1}01]$ $\equiv \langle 1\bar{1}0 \rangle$	—
	axes hexagonaux $a = b$; c $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$	[001]	[100] [010] $[\bar{1}\bar{1}0]$ $\equiv \langle 100 \rangle$	—
hexagonal	$a = b$; c $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$	[001]	[100] [010] $[\bar{1}\bar{1}0]$ $\equiv \langle 100 \rangle$	$[1\bar{1}0]$ [120] $[\bar{2}\bar{1}0]$ $\equiv \langle 1\bar{1}0 \rangle$
cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	[001] [100] [010] $\equiv \langle 001 \rangle$	[111] $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[\bar{1}1\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $\equiv \langle 111 \rangle$	[110] $[1\bar{1}0]$ [011] $[01\bar{1}]$ [101] $[\bar{1}01]$ $\equiv \langle 1\bar{1}0 \rangle$

La projection stéréographique

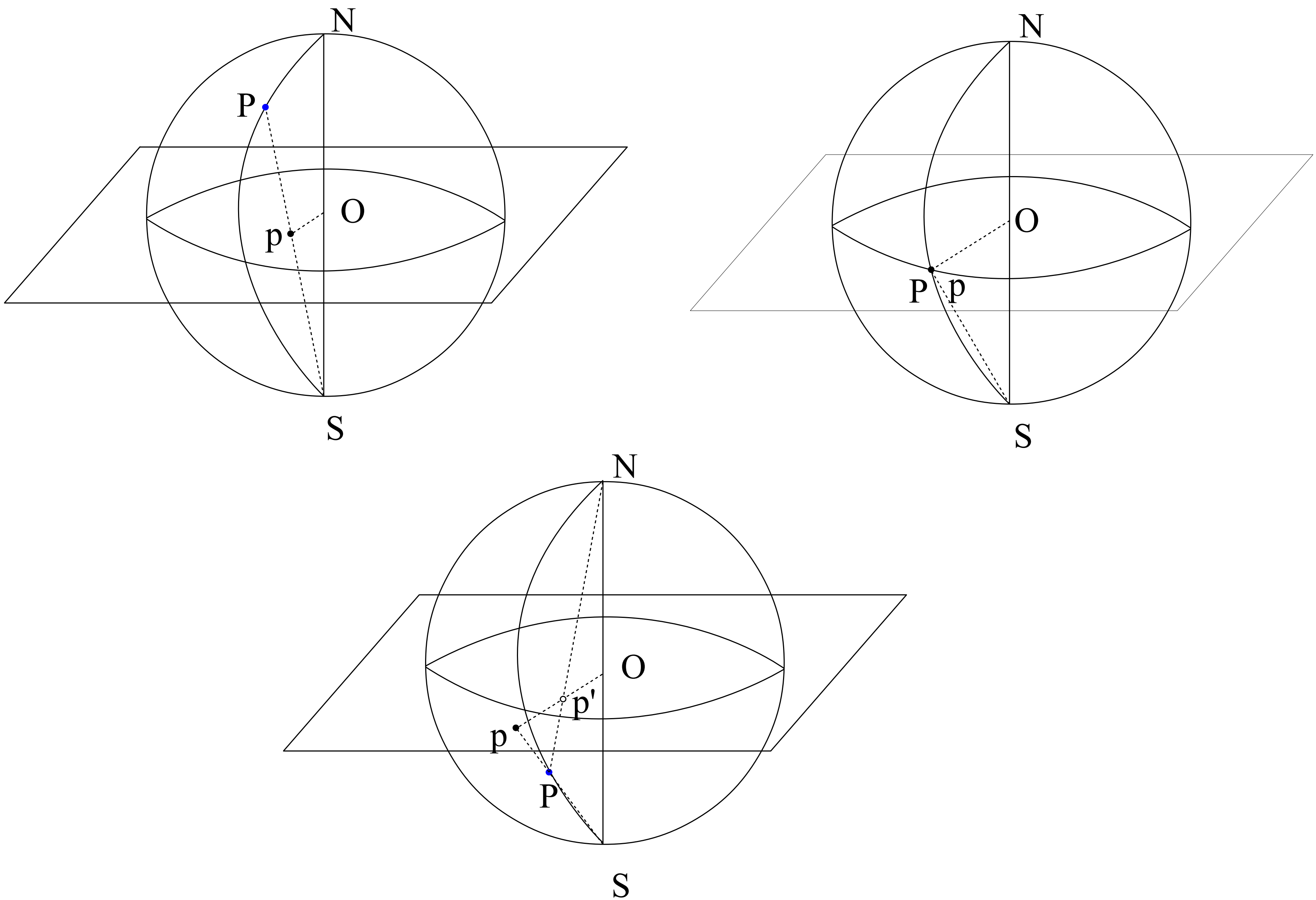
Projection sphérique et pôles sphériques

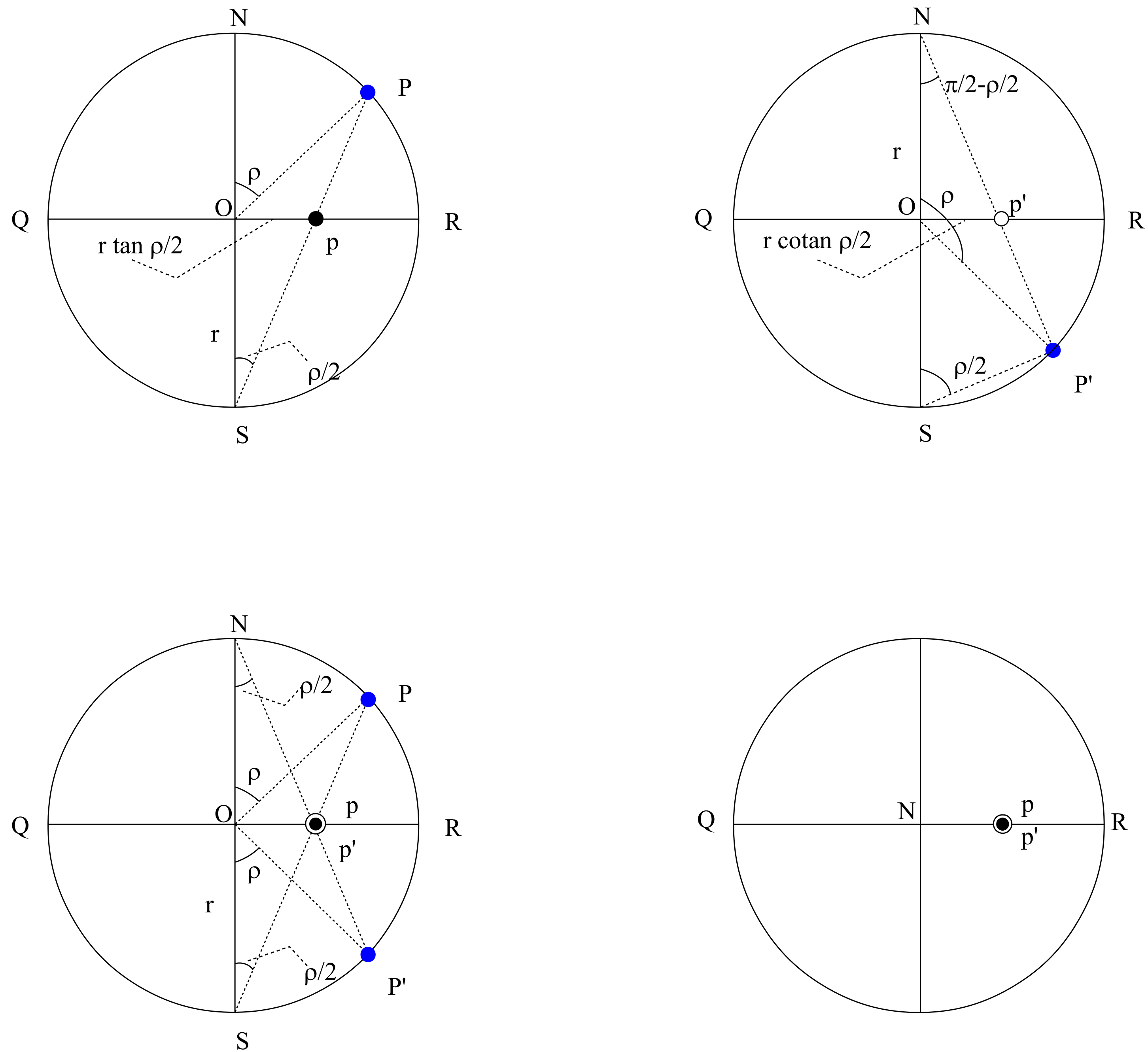


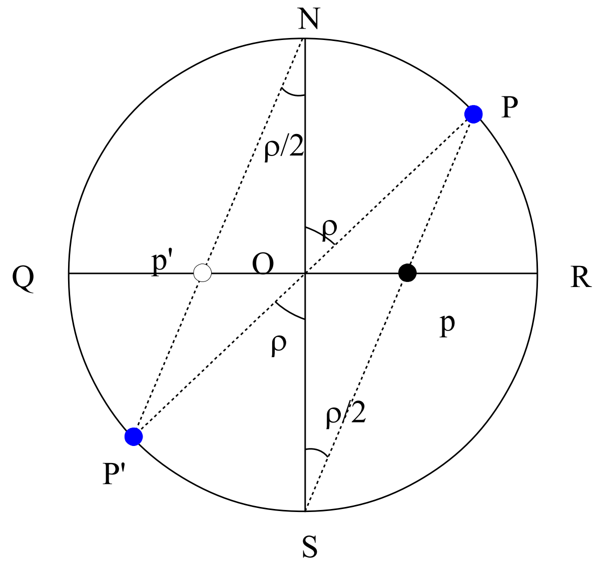


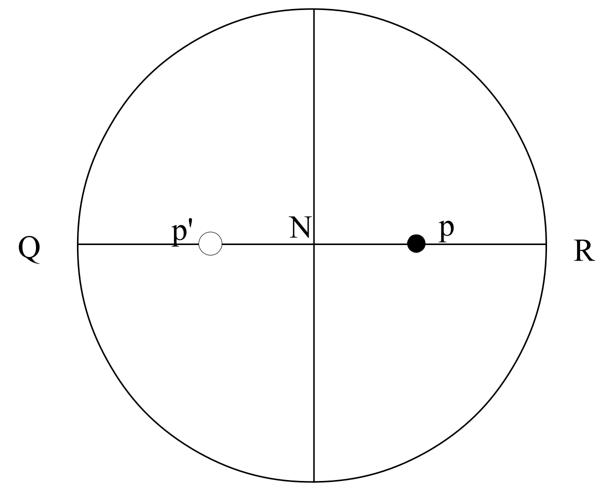


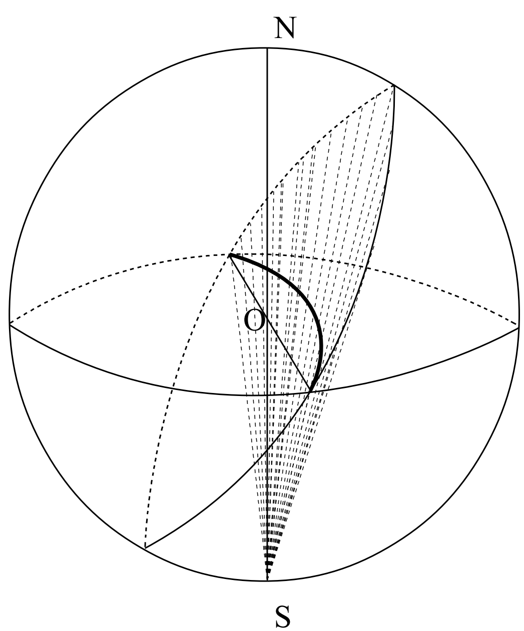
Construction de la projection stéréographique à partir des pôles sphériques (P) et obtention des pôles stéréographiques (p, p')

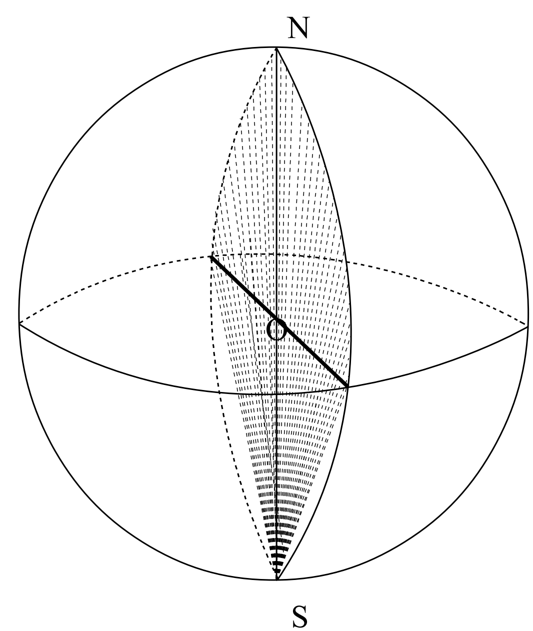


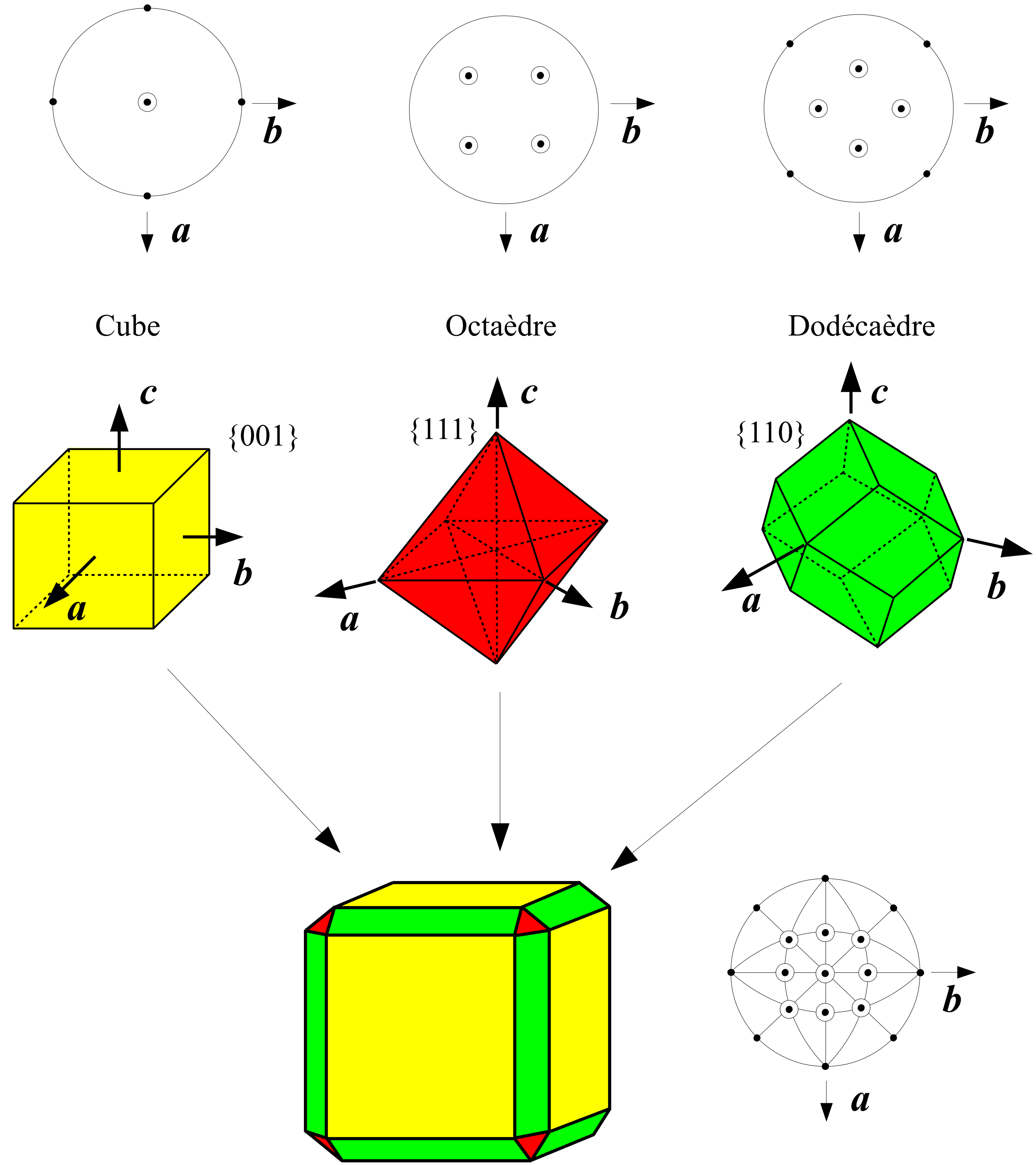

N
P
ρ
O
Q
R
p
r tan ρ/2
r
ρ/2
S
N
π/2-ρ/2
r
O
ρ
p'
Q
R
r cotan ρ/2
ρ/2
P'
S
N
ρ/2
P
ρ
O
p
Q
R
p'
ρ
r
ρ/2
P'
S
Q
N
p
R
p'


N
P
ρ/2
ρ
Q
p'
O
R
ρ
p
ρ/2
P'
S


Q
p'
N
p
R

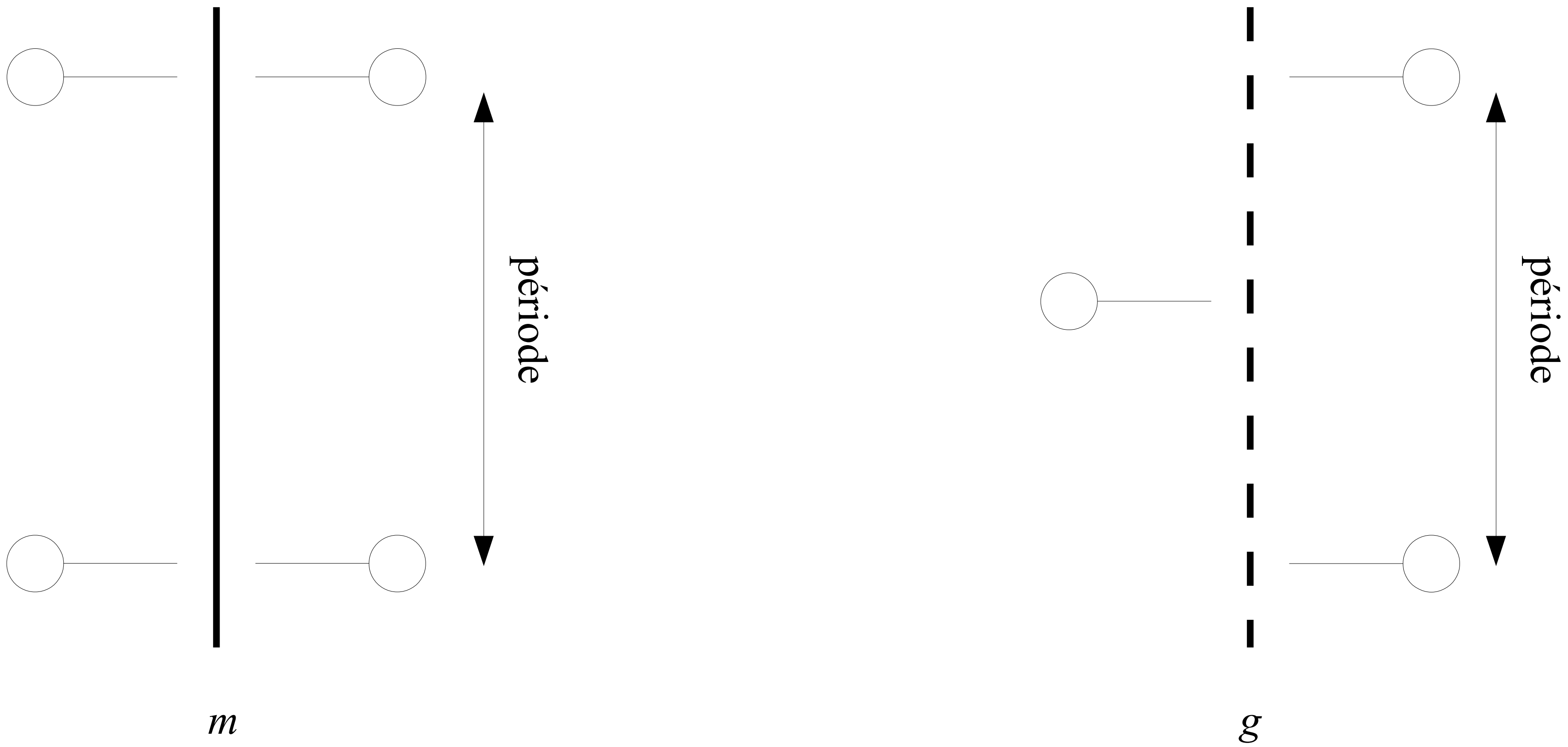

N
O
S


N
O
S

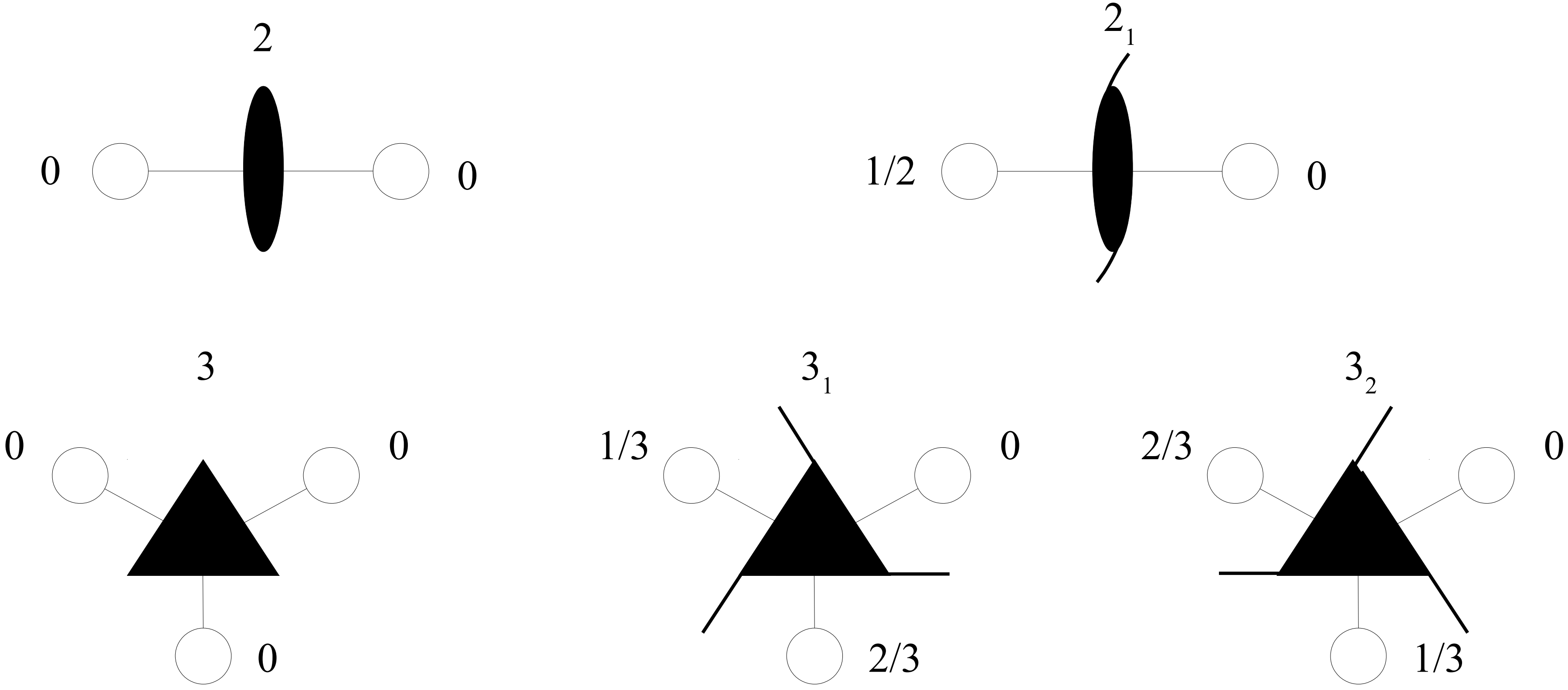


b
a
b
a
b
a
Cube
Octaèdre
Dodécaèdre
c
{001}
b
a
c
{111}
a
b
c
{110}
a
b
b
a

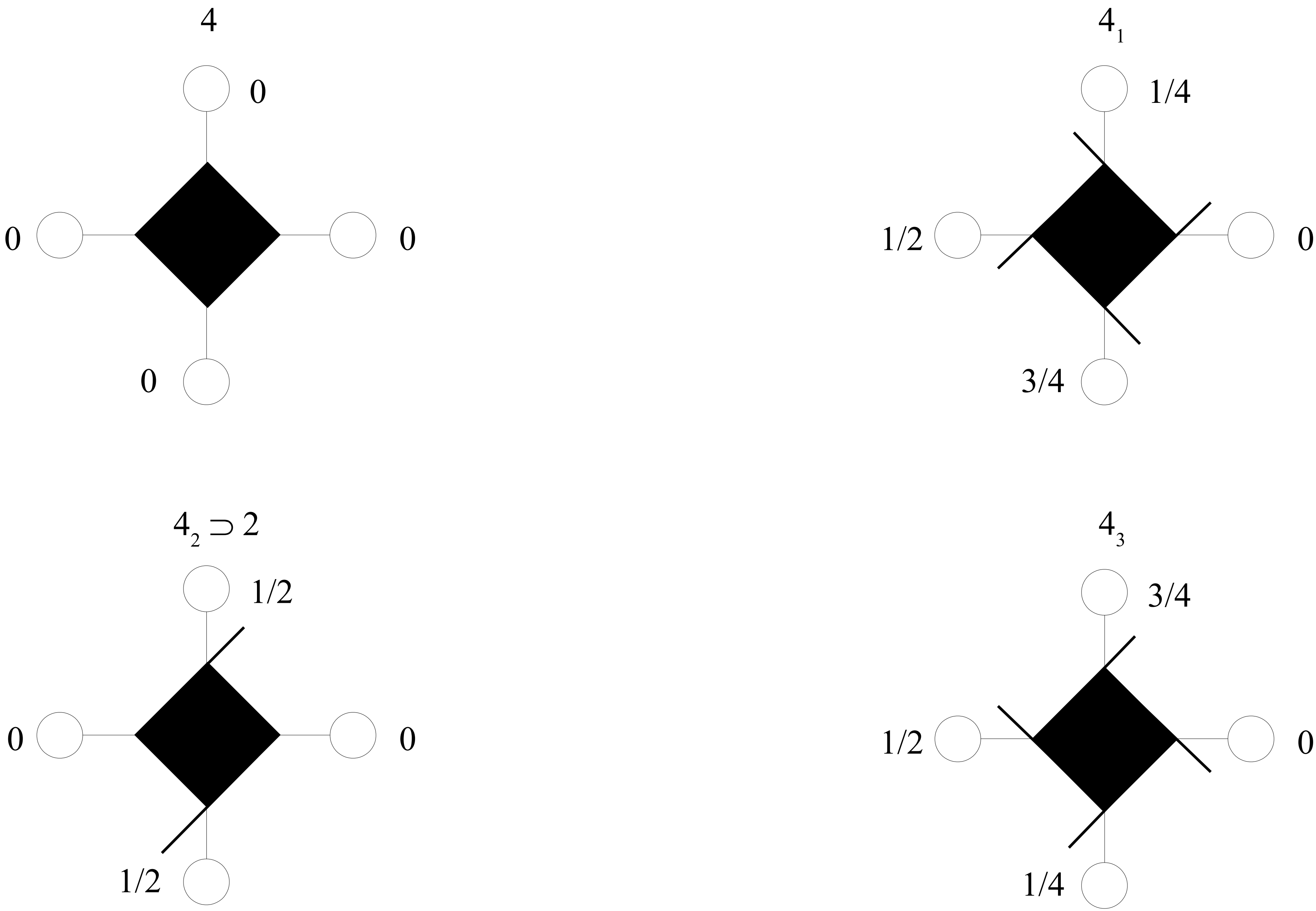
E^2 : lignes de réflexion *g*



Axes hélicoïdaux

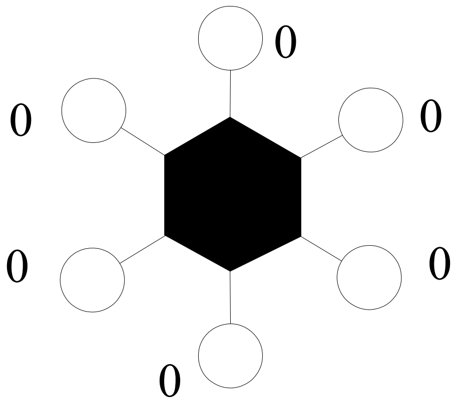


Axes hélicoïdaux

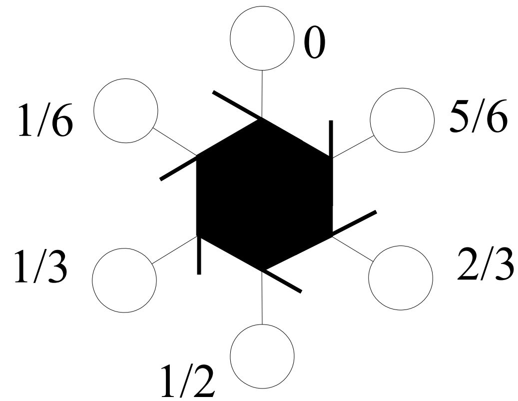


Axes hélicoïdaux

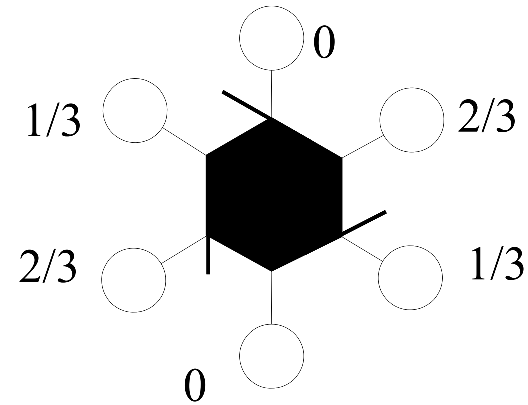
6



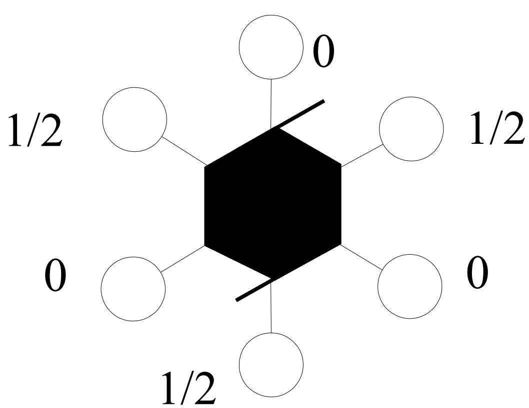
6_1



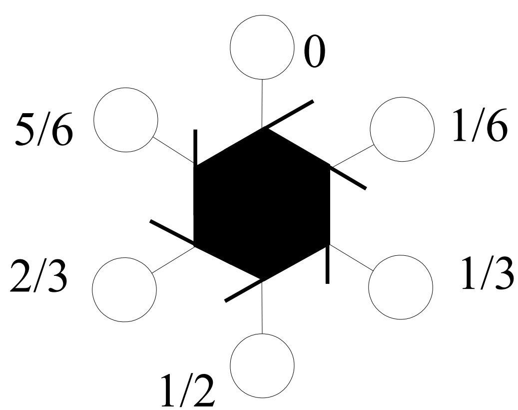
$6_2 \supset 2$



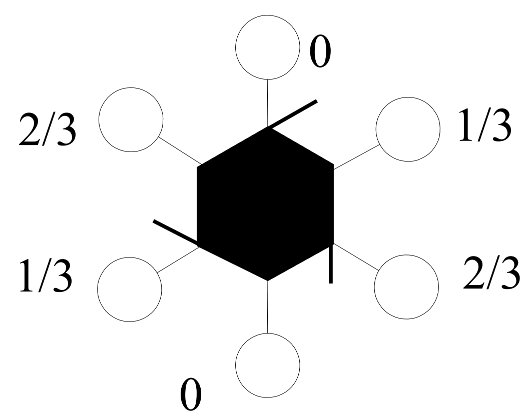
$6_3 \supset 3$



6_5

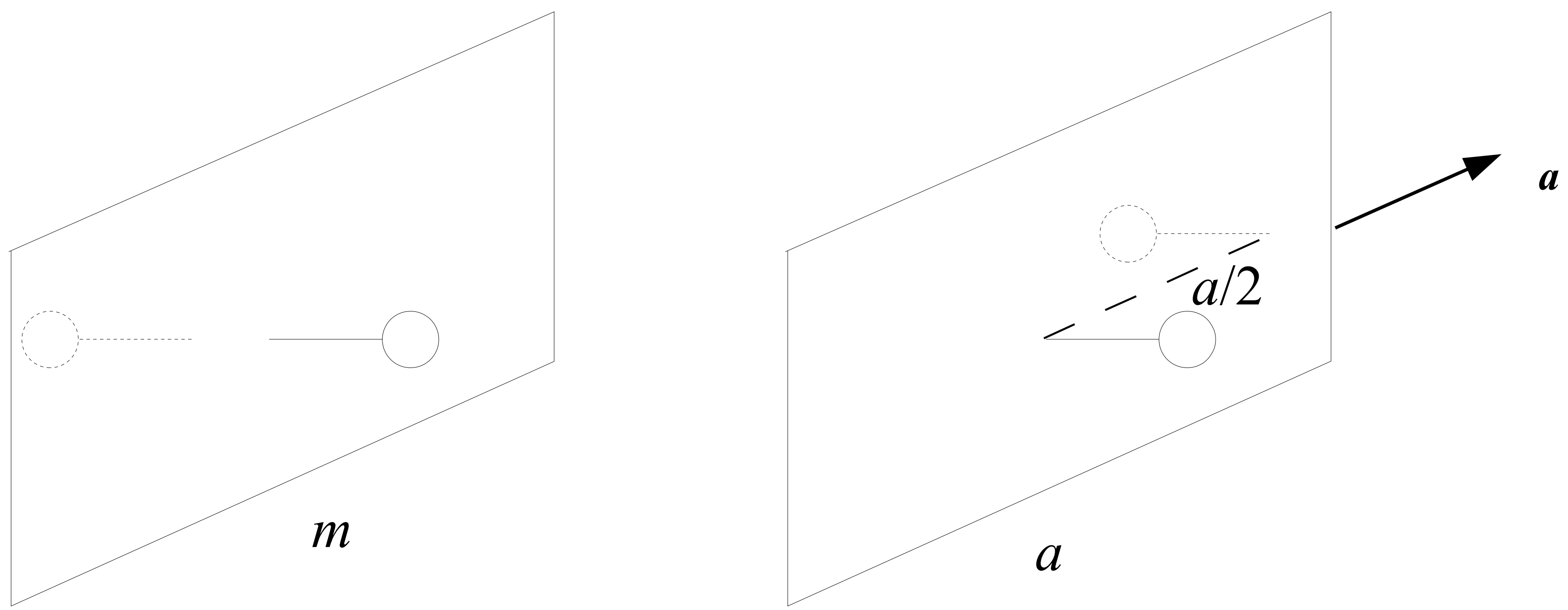


$6_4 \supset 2$

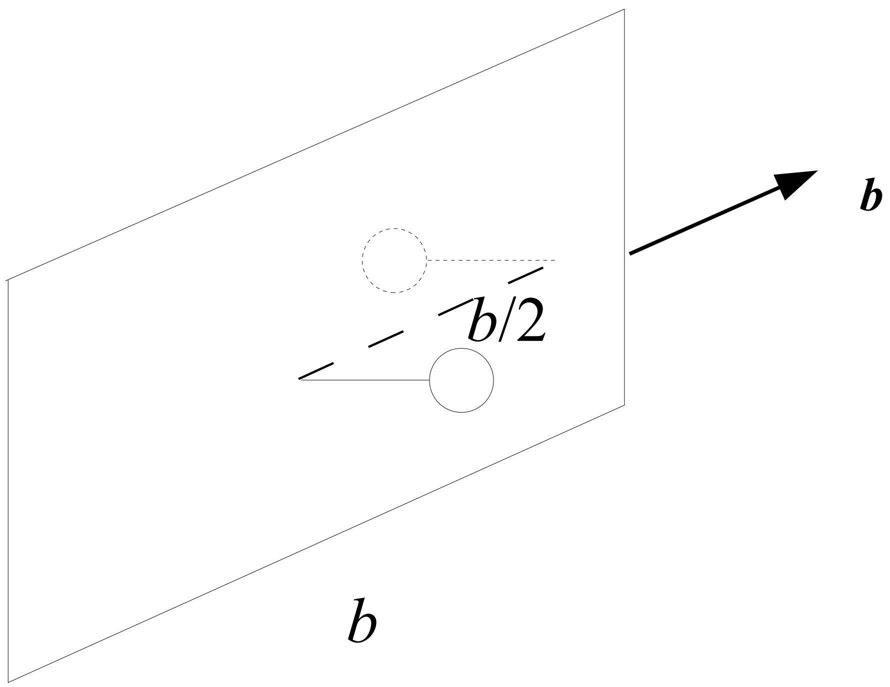


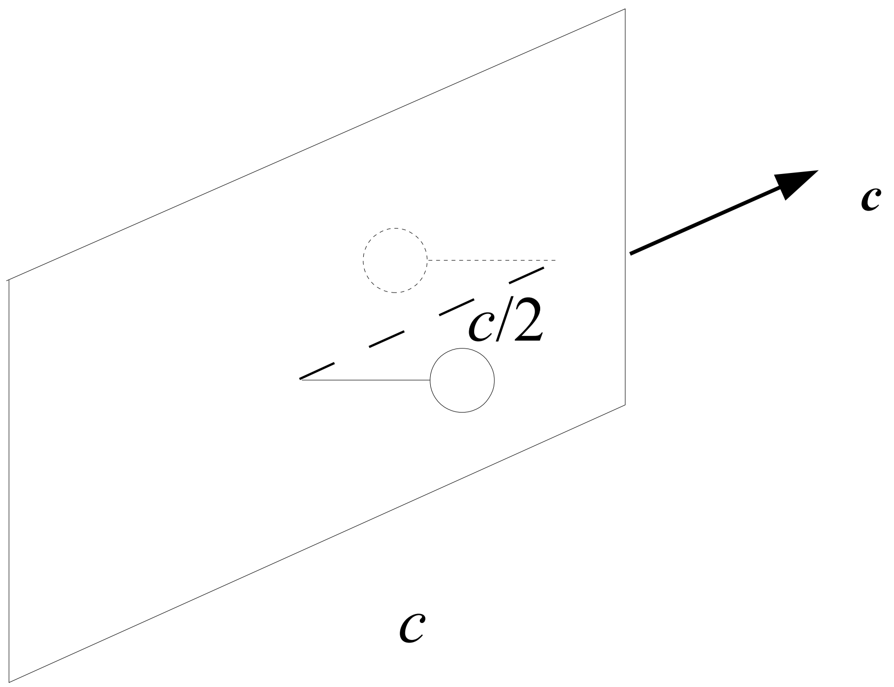
Axes hélicoïdaux

Miroirs translatoirs

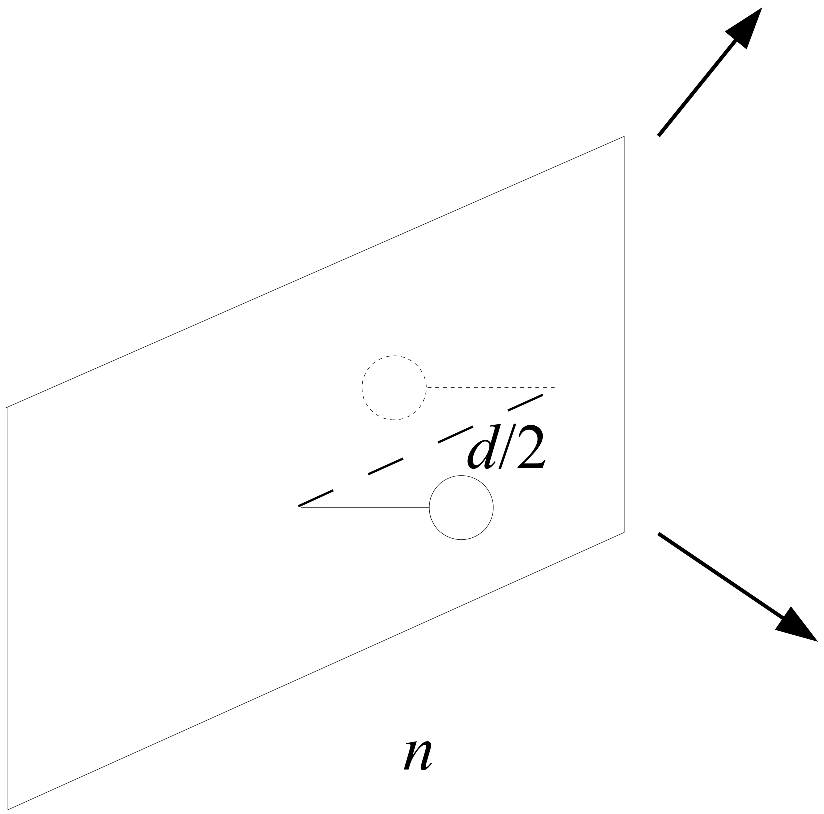


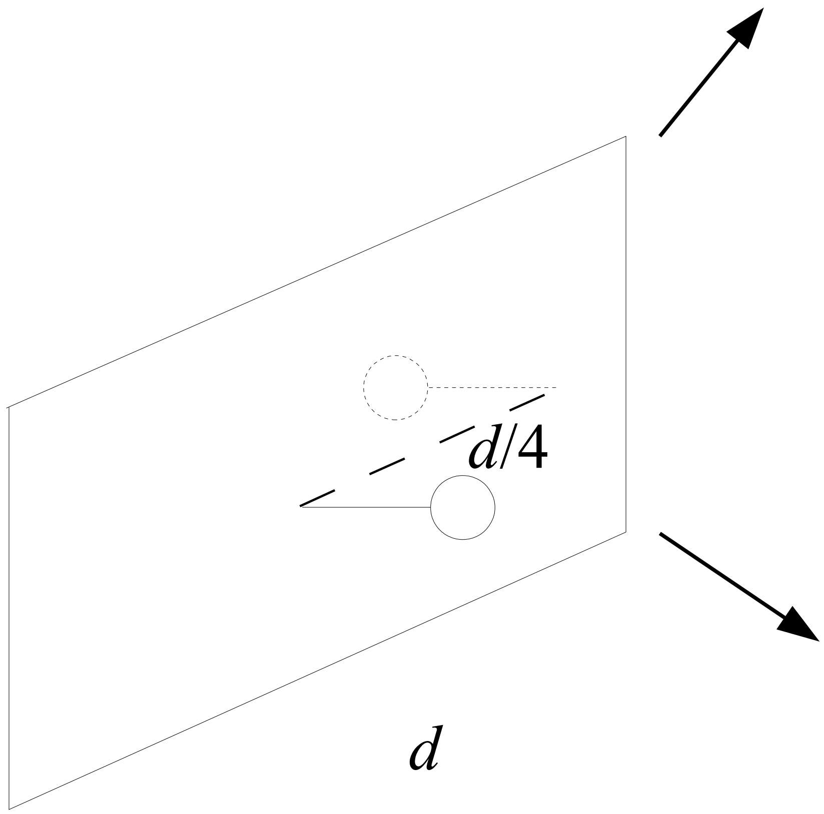
Miroirs translatoirs



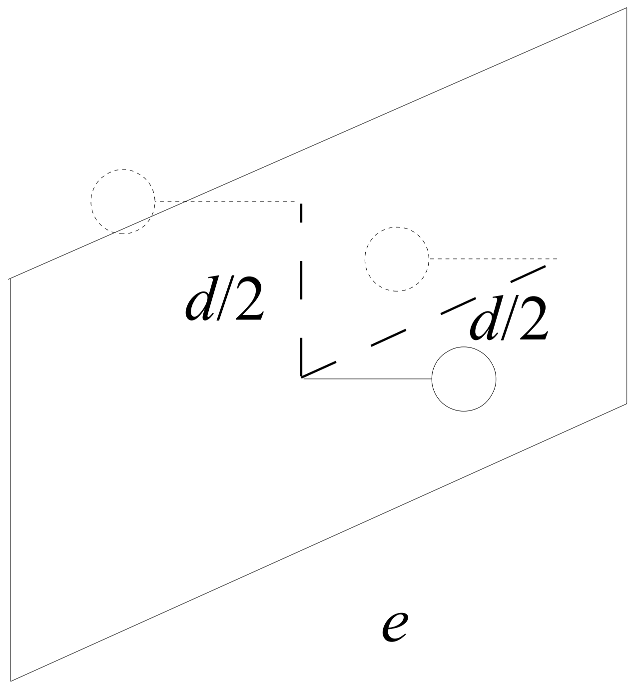


Miroirs translatoirs





Miroirs translatoirs



Comment peut-on avoir un glissement de 1/4 de la période si la refléxion est une opération d'ordre 2 ?

Dans une maille centrée !

Vecteur qui centre la maille et qui a norme *p*/2