

DES SYMÉTRIES AUX PROPRIÉTÉS :

1 - LE SYSTÈME CUBIQUE

Andrée Harari et Noël Baffier

Andrée Harari (directeur de recherches du CNRS) et Noël Baffier (professeur des universités) ont effectué leurs travaux de recherche au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Chimie ParisTech et à l'Université Paris 6. Noël Baffier a enseigné la cristallographie et la chimie des matériaux dans ces deux établissements.

C'est à la fois le plus simple par sa géométrie et le plus complexe par le nombre de ses symétries. Comme son nom l'indique, la maille a la forme d'un cube ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ = 2\pi/4$).

Le cube possède trois types d'axes de rotation passant par le centre de la maille (Fig. 1) :

- ▶ les axes quaternaires A_4 qui passent par les milieux de faces opposées ; 6 faces génèrent donc 3 axes A_4 ;
- ▶ les axes ternaires A_3 qui passent par des sommets opposés ; 8 sommets génèrent donc 4 axes A_3 ;
- ▶ les axes binaires A_2 qui passent par les milieux d'arêtes opposées ; 12 arêtes génèrent donc 6 axes A_2 .

Le cube possède en outre 2 « familles » de miroirs qui passent également par le centre de la maille (Fig. 1) :

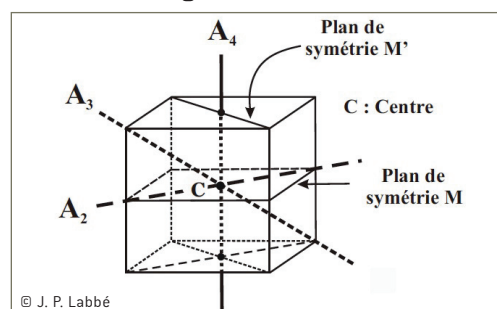


FIGURE 1
Éléments de symétrie d'un cube.

- ▶ 3 miroirs M sont parallèles aux faces et donc perpendiculaires aux axes A_4 ;
- ▶ 6 miroirs M' passent par des arêtes opposées et sont perpendiculaires aux axes A_2 .

S'y ajoute enfin la symétrie d'inversion autour du centre C de la maille.

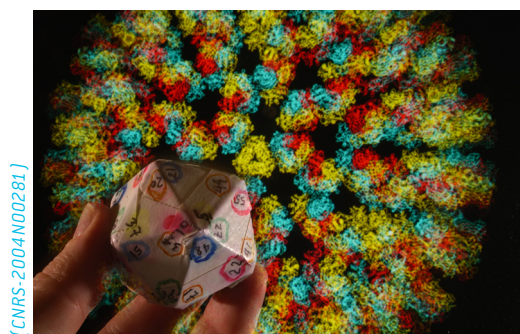
La symétrie maximum du système cubique est symbolisée de la manière suivante : $3A_4/3M\ 4A_3\ 6A_2/6M'\ C$.

Remarque pratique. Pour repérer un axe de rotation, prendre un cube, le tenir entre 2 doigts matérialisant ainsi l'axe de rotation, repérer l'image que l'on a devant soi, vérifier qu'on retrouve la même image lorsque l'on fait pivoter le cube autour de l'axe matérialisé par les 2 doigts, de 180° (cas d'un axe A_2), de 120° (cas d'un axe A_3), de 90° (cas d'un axe A_4).

Les cristaux cubiques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble des éléments de symétrie du cube. On peut montrer en effet que la seule présence des 4 axes de symétrie ternaire induit que le cristal appartient au système cubique.

Les cristaux qui adoptent le système cubique sont assez nombreux, environ 30 %

si l'on considère seulement les cristaux non organiques. Il s'agit de composés dont la formule chimique se limite souvent à un ou quelques atomes, ce qui donne des structures cristallines très simples. Cependant, quelques protéines de forme « sphérique » cristallisent dans ce système, notamment certains virus dont la « capsid », structure de type protéique entourant le génome viral, adopte une forme d'icosaèdre. Ces icosaèdres s'assemblent entre eux pour former des mailles géantes de symétrie cubique (paramètres de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de nanomètres !).



© CNRS Photothèque, H. Raguet

FIGURE 2
Capside de virus à symétrie cubique.

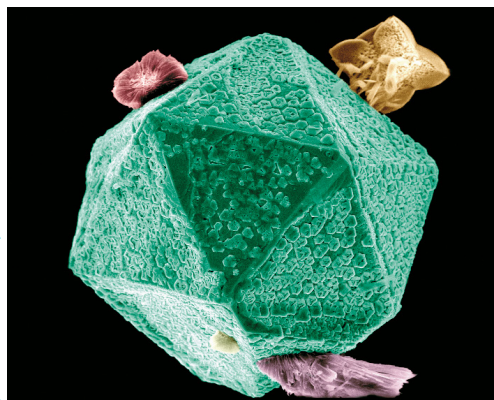
QUELQUES COMPOSÉS DE SYMÉTRIE CUBIQUE À MOTIFS SIMPLES

Les cristaux métalliques offrent de multiples exemples de symétrie cubique, comme le fer, dont la formule se limite à un atome (Fe). En assimilant ces atomes à des objets sphériques, imaginons les structures qu'ils adoptent. De tels objets forment un édifice compact ; il en va de même des atomes métalliques, dont la nature des liaisons tend à donner à chaque atome un nombre maximum de voisins.

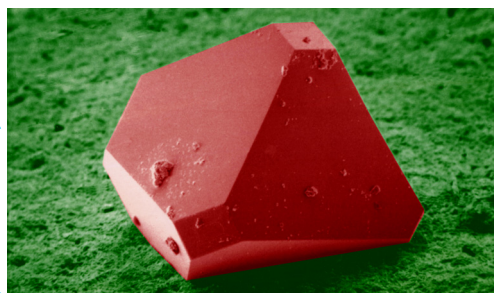
Partant de la maille cubique, le plus simple serait de placer un atome à chaque sommet. Cet édifice, dit *cubique simple* (Fig. 4a) n'existe cependant pas pour le fer, car il est peu compact (51 %), c'est-à-dire que presque la moitié du volume est inoccupé. Si un autre atome de fer est placé au centre de la maille, le nombre de plus proches voisins (coordination) est alors de huit et

la compacité atteint 0,68. C'est la forme *cubique centrée* adoptée par le fer à la température ambiante (connue des métallurgistes sous le nom de fer alpha ou ferrite, Fig. 4b). Il en est de même pour le nickel Ni, le cuivre Cu, l'argent Ag, l'or Au, le platine Pt, l'iridium Ir (Fig. 3).

C'est aussi la structure qui a inspiré l'architecture de l'Atomium de Bruxelles, réalisé à l'occasion de l'exposition universelle de 1958.



© CNRS Photothèque, S. Borensztajn



CNRS Photothèque, P. Grech

FIGURE 3
Cristal de cuivre et cristal de platine vus au microscope.

Mais les valeurs les plus élevées de la coordination (12) et de la compacité (74 %) sont atteintes en plaçant d'autres atomes de fer au centre des six faces du cube : c'est la forme *cubique à faces centrées* (Fig. 4c). Elle correspond au fer gamma ou austénite, forme cristalline adoptée par ce métal à haute température. C'est aussi le cas du chrome Cr, du vanadium V, du molybdène Mo, du tungstène W, du magnésium Mg, du lithium Li, du potassium K, etc.

Les composés ioniques cristallisent souvent dans le système cubique. Dans ces composés dont les éléments présentent

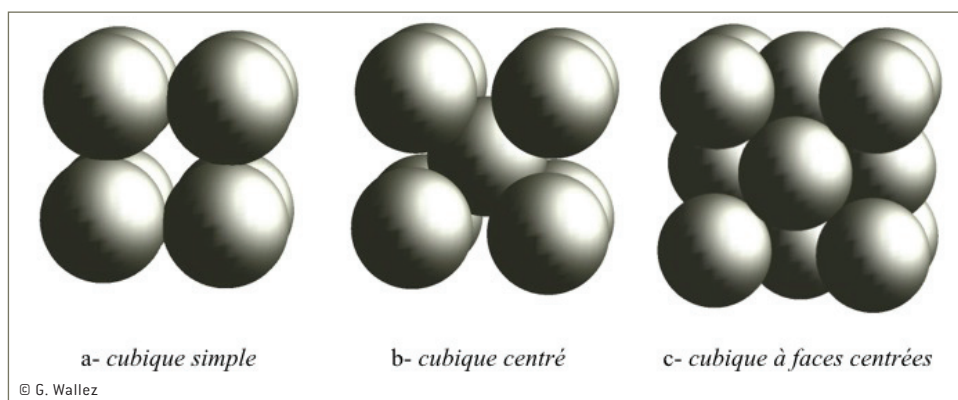


FIGURE 4
Les trois structures cubiques à base d'atomes métalliques.

une grande différence d'électronégativité, c'est l'attraction électrostatique cation-anion ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ par exemple) qui assure la cohésion du cristal. Le cation (ion positif), généralement plus petit, se place dans les interstices d'un édifice formé par les anions (ions négatifs), ces derniers adoptant certains des empilements précédemment évoqués pour les métaux.

Dans le chlorure de sodium NaCl (Fig. 5a et Fig. 6), les ions Cl^- forment une structure cubique à faces centrées. Les ions Na^+ , plus petits, se nichent dans des sites formés de six anions Cl^- , dits *octaédriques* en raison de leur géométrie. On peut décrire plus simplement cette structure comme une alternance d'ions Na^+ et Cl^- selon les directions des arêtes a , b et c .

Dans le chlorure de césium CsCl (Fig. 5b), l'ion Cs^+ , très volumineux, exige une coordination plus importante, que l'édifice cubique à faces centrées ne peut pas offrir. L'empilement des anions devient donc cubique

simple, permettant au césium d'occuper le site central à 8 voisins (coordination 8).

Dans la fluorine CaF_2 (Fig. 7), les ions calcium Ca^{2+} occupent les sommets et les milieux des faces d'un réseau cubique à faces centrées tandis que les ions fluorures F^- se logent dans les 8 sites de symétrie tétraédrique de ce réseau.

La fluorine ou fluorure de calcium CaF_2 est un des premiers lasers solides, mis en évidence au début des années 1960. Dopée par des ions divalents (Sm^{2+}) ou trivalents (Dy^{3+} ou Nd^{3+}), elle a été aussi l'une des premières matrices lasers céramiques (polycristaux pressés à chaud, milieu isotrope puisque cubique).

Longtemps laissée de côté au profit d'autres matériaux pour lasers, la fluorine est à nouveau largement étudiée car, dopée à l'ytterbium, elle peut servir de matrice à des lasers de haute énergie ou encore à impulsions ultra-courtes.

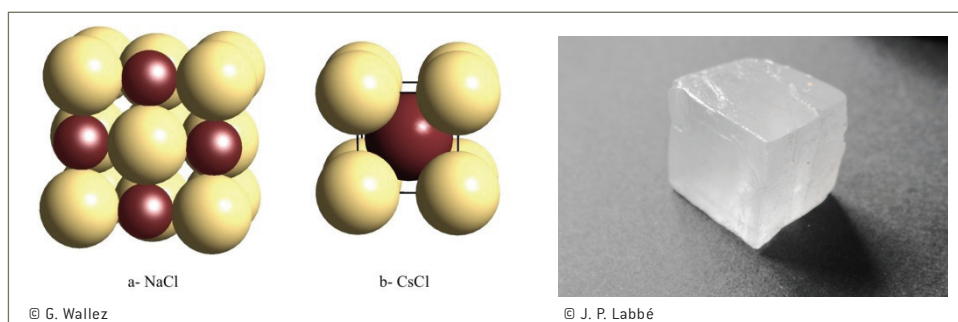


FIGURE 5
Structures ioniques
le chlore est représenté en jaune,
le métal en rouge.

FIGURE 6
Cristal de NaCl (Halite).

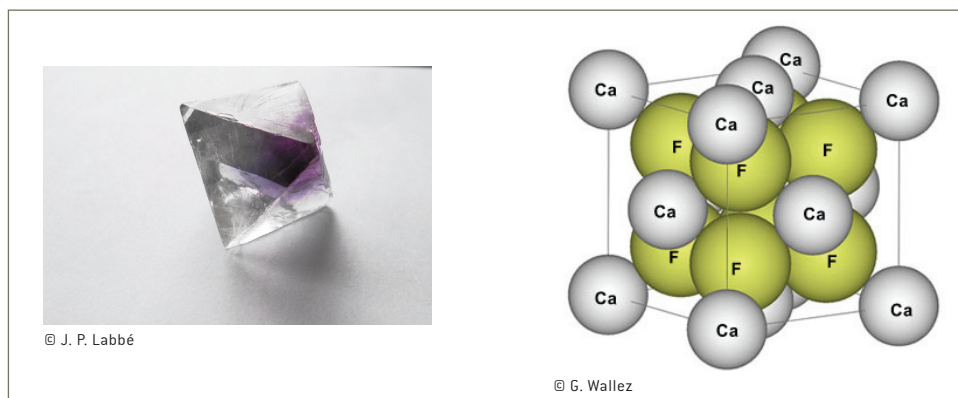


FIGURE 7
Cristal naturel de fluorine et structure de la fluorine.

La substitution d'un ion Ca^{2+} par un ion luminescent trivalent entraîne un mécanisme complexe de compensation de charge, qui dépend du substituant et de sa concentration. L'obtention de monocristaux de grande dimension [20 cm] ajoute encore à l'intérêt de ce composé $\text{CaF}_2:\text{Yb}$.

La structure du **carbone diamant** se décrit également dans le système cubique à faces centrées. Comme le montre la figure 8, cet édifice est entièrement constitué d'atomes de carbone en coordinence tétraédrique ; chaque atome est entouré par 4 plus proches voisins. La force des liaisons covalentes C-C dans cette structure et leur extension dans les trois dimensions valent au diamant d'être le plus dur minéral connu. Le silicium et la plupart des semi-conducteurs industriels

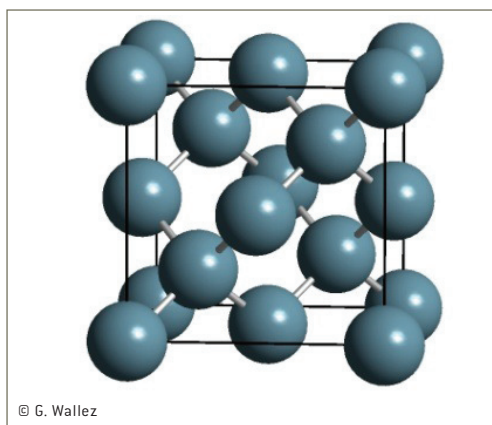


FIGURE 8
Structure du carbone diamant.

apparentés à cette structure sont les matériaux les plus utilisés dans l'industrie électronique.

QUELQUES COMPOSÉS CUBIQUES À MOTIFS PLUS COMPLEXES

De nombreuses propriétés physiques et applications résultent de l'aptitude des chimistes à imaginer des matériaux de symétrie cubique, contenant des motifs structuraux plus complexes conduisant à l'apparition de ces propriétés, qu'elles soient de nature optique, magnétique, électrique, ou échangeuse d'ions. Le plus souvent, ceci s'obtient en substituant quelques ions par des ions différents ou des « vides », ou bien en introduisant des ions supplémentaires dans une ou plusieurs des cavités générées par les assemblages de base.

Matériaux de structure spinelle à propriétés magnétiques

La structure spinelle a pour formulation chimique générale AB_2O_4 . Elle se décrit à partir d'un empilement cubique à faces centrées d'anions oxygène O^{2-} qui ménage des sites de symétrie octaédrique (6 voisins à même distance) et des sites de symétrie tétraédrique (4 voisins à même distance). Cette maille multiple dont le paramètre est de l'ordre de 0,8 nm, contient 32 atomes d'oxygène, soit 8 fois la formulation chimique AB_2O_4 . 16 sites octaédriques

sur 32 sont occupés par les atomes B et 8 sites tétraédriques sur 64 sont occupés par les atomes A.

L'intérêt de cette structure est lié à ses propriétés magnétiques lorsque les cations métalliques A^{2+} et B^{3+} portent un moment magnétique, ce qui fait apparaître le phénomène de ferrimagnétisme : les moments magnétiques portés par les ions sont parallèles et opposés, avec une résultante non nulle, selon que les ions se positionnent dans les sites octaédriques ou dans les sites tétraédriques. Il en est ainsi pour de nombreux composés spinelles contenant des atomes porteurs de moments magnétiques tels que Fe, Ni, Co, Cu, Mn, etc. La synthèse de matériaux, tels que $FeFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Co_3O_4 , $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, etc. a conduit à l'obtention de matériaux ferrimagnétiques dont les propriétés sont directement liées à la répartition des atomes métalliques dans les sites octaédriques et tétraédriques de la structure spinelle. Une partie des aimants permanents actuellement utilisés découlent directement de cette structure, même si leur puissance magnétique reste assez faible.



FIGURE 9
Aimant permanent.



FIGURE 10
Magnétite naturelle.

On trouve des composés de structure spinelle à l'état naturel. C'est le cas de l'oxyde de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$, une pierre fine, souvent utilisée en joaillerie (une des plus belles fait partie des bijoux de la Couronne de France). C'est le cas également de la magnétite Fe_3O_4 que l'on trouve dans de nombreux types de roches et qui est une des principales ressources de fer métallique.



© CNRS Photothèque, C. Fresillon

FIGURE 11
Cristal de spinelle.

Matériaux de structure grenat à propriétés laser

Les grenats $M_3M'_2(SiO_4)_3$ ou $M_3M'_2Si_3O_{12}$ sont une famille de minéraux silicatés, dont la structure cubique est bien définie, mais dont les composants chimiques peuvent largement varier.

M peut représenter Fe, Ca, Mg, Mn... ; M' peut représenter Al, Fe, Cr... Selon la nature des composants, la couleur est variable.

Nombre de voisins et géométrie des différents sites atomiques :

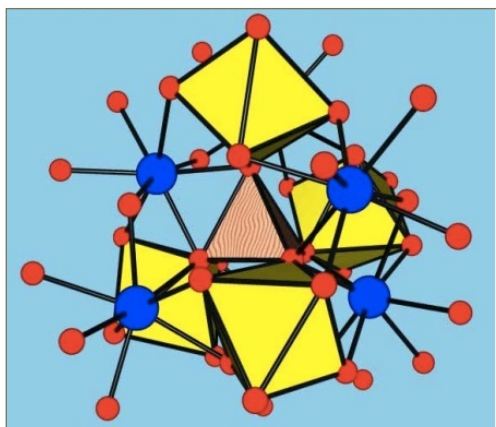
Exemples :

Ca	8 voisins	pseudo-cubique
Fe	6 voisins	octaédrique
Si	4 voisins	tétraédrique
O	4 voisins	tétraédrique

Dans cette structure complexe, les tétraèdres SiO_4 forment des groupes indépendants et chaque sommet de tétraèdre est relié à un octaèdre $M'O_6$. Les autres atomes sont dans les interstices de l'empilement. L'arête de la maille élémentaire mesure environ 1,2 nm

($a = 11,5 \sim 12,5$ angströms) et contient 96 atomes d'oxygène.

Le grenat connu sous le nom de YAG (Yttrium Aluminium Garnet, en anglais) a pour formule chimique $Y_3Al_5O_{12}$. Dans ce cas, les ions Al^{3+} prennent à la fois la place des ions Si^{4+} et celle des ions M^{3+} . La compensation de charge se fait par la présence d' Y^{3+} au lieu de M^{2+} . Le composé pur est incolore.



© M. Henry

FIGURE 12
*Structure du grenat,
par courtoisie du Prof. M. Henry –
université de Strasbourg.*

C'est la matrice cristalline la plus répandue comme hôte d'ions luminescents trivalents produisant un effet laser. Le plus connu est le laser YAG dopé au néodyme – YAG:Nd – où le dopant Nd (qq %), responsable de l'effet laser, remplace l'yttrium.

Ce matériau est stable, avec un bon comportement mécanique, il est dur, *optiquement isotrope* grâce à sa structure cubique. Il peut être obtenu sous forme de grands monocristaux, mais aussi sous forme de céramique transparente.

Les cristaux de YAG *non dopés* peuvent être polis parfaitement et sont utilisés dans des dispositifs optiques (lentilles etc.).

Céramiques transparentes à propriétés optiques

Les cristaux d'oxydes communs ont en général la propriété d'être transparents dans le domaine visible, qu'ils soient colorés ou non. Cette simple propriété leur ouvre de nombreuses applications dans le domaine

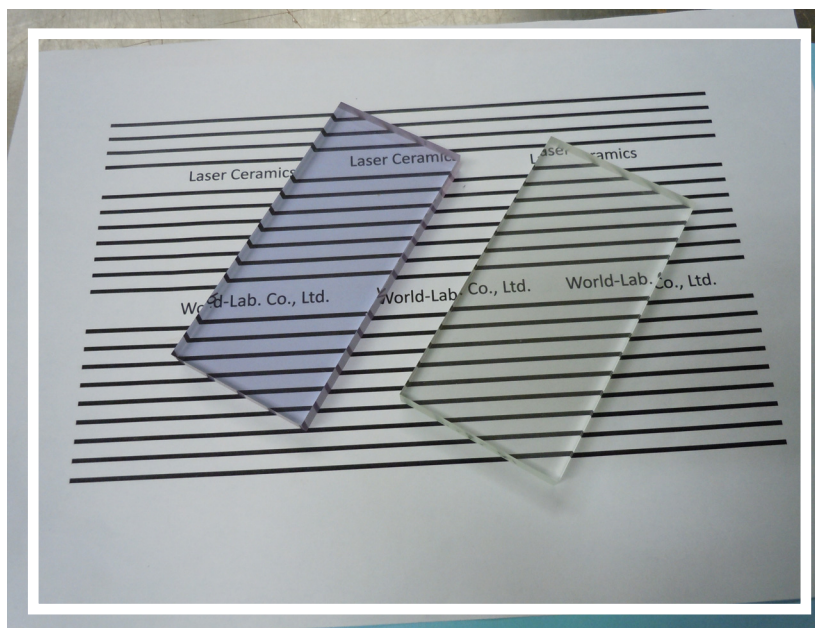
optique. Cependant, leur synthèse en grande dimension par l'homme (cristallogénèse) n'est pas toujours aisée ou maîtrisée, et les monocristaux obtenus, individus uniques, parfaitement ordonnés et orientés, sont souvent fragiles, donc fracturés.

Les polycristaux, ou céramiques, sont des agrégats de cristaux, de petite taille, aléatoirement orientés et collés entre eux. Leur synthèse est plus aisée, leurs possibilités de mise en forme bien supérieures et leurs propriétés mécaniques meilleures que celles des monocristaux.

Pour qu'un milieu soit transparent, il faut que le trajet de la lumière ne soit pas dévié en le traversant. Deux phénomènes peuvent nuire à la transparence d'un matériau : la diffusion de la lumière et la réfraction / réflexion. Ces phénomènes peuvent se produire dès que la lumière rencontre lors de son parcours un obstacle ou une *variation de l'indice de réfraction*. C'est le cas la plupart du temps car les cristaux présentent plusieurs indices de réfraction.

Seuls les cristaux de symétrie cubique, où les trois directions principales de la maille jouent des rôles équivalents, montrent les mêmes propriétés quelle que soit leur orientation : *ils possèdent donc le même indice de réfraction*, y compris dans le cas d'agrégats polycristallins et ceci, quelle que soit l'orientation des petits cristaux par rapport à la propagation de la lumière.

C'est pourquoi les céramiques transparentes sont constituées majoritairement de cristaux cubiques comme les grenats (YAG = $Y_3Al_5O_{12}$), les sesquioxydes de terre rare (Y_2O_3), les spinelles ($MgAl_2O_4$) ou même la fluorine (CaF_2). Les applications tirent avantage de leur transparence, leur facilité de mise en forme et leurs très bonnes propriétés mécaniques : c'est le cas pour les lentilles, lasers, scintillateurs, bijoux, blindages pare-balles transparents, visière de combattant, dôme de missile, hublots réfractaires résistant à haute température etc.



© M. Ikesue

FIGURE 13

Céramiques transparentes de Nd:YAG (50 x 110 x 10 mm) et YAG (55 x 110 x 10 mm), par courtoisie du Prof. M. Ikesue, World Lab Co. Nagoya, Japon.

Zéolites, matériaux à propriétés d'échange

Les zéolites, généralement cubiques mais bien plus complexes, sont des édifices constitués de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par les atomes d'oxygène de leurs sommets, qui constituent de gracieuses architectures dotées de vastes cavités où des ions ou des molécules, parfois volumineux, sont capables de s'insérer

(Fig. 14). Cette propriété est utilisée dans quantité d'applications industrielles comme les échangeurs d'ions des adoucisseurs d'eau, les engrais capables de diffuser du potassium, la séparation des hydrocarbures ramifiés et non ramifiés, la décontamination par piégeage des ions polluants (plomb, mercure, ...) ou la séparation N_2 / O_2 pour l'obtention du dioxygène médical.

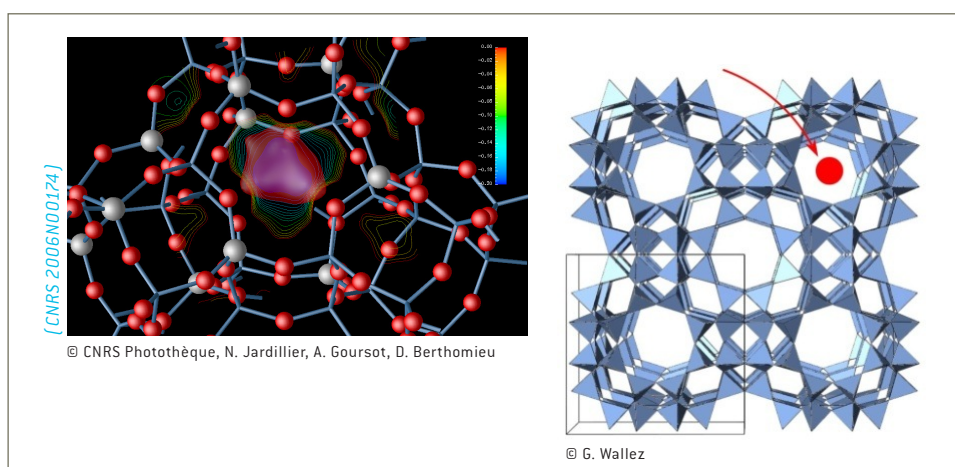


FIGURE 14

Structure d'une zéolite montrant l'insertion d'un cation dans une cavité.