

DES SYMÉTRIES AUX PROPRIÉTÉS :

3 - LES SYSTÈMES RHOMBOÉDRIQUE ET HEXAGONAL

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.

Les systèmes rhomboédrique et hexagonal sont les seuls systèmes cristallins à posséder un axe d'ordre 3 ou 6 comme axe principal. La maille rhomboédrique est un rhomboèdre (ou cube incliné), la maille hexagonale un prisme droit à base losange.

La maille du **système hexagonal** est un prisme droit à base losange, défini par deux paramètres égaux $a = b$, mais différents du troisième égal à c . Deux des angles sont égaux à $\pi/2$ (90°), tandis que le troisième prend la valeur particulière de $2\pi/3$ (120°). Il s'ensuit la présence d'un axe de symétrie d'ordre 6 (« sénaire » : rotation de $2\pi/6 = 60^\circ$) et d'un miroir M perpendiculaire à celui-ci. Cependant, la symétrie de ce système doit être étudiée en considérant le prisme hexagonal qui contient trois fois la maille ci-dessus (Fig. 1a). Ainsi apparaissent plus clairement les éléments de symétrie :

- ▶ un axe sénaire A_6 perpendiculaire aux deux faces (a, b) du prisme hexagonal,
- ▶ trois axes binaires A'_2 passant par les milieux des arêtes verticales,
- ▶ trois axes binaires A''_2 passant par les milieux des faces opposées,
- ▶ un miroir M perpendiculaire à l'axe principal A_6 ,

- ▶ trois miroirs M' perpendiculaires aux axes A'_2 ,
- ▶ trois miroirs M'' perpendiculaires aux axes A''_2 ,
- ▶ un centre de symétrie C .

La symétrie maximum du système hexagonal est symbolisée de la manière suivante :

$$A_6/M \quad 3A'_2/3M' \quad 3A''_2/3M'' \quad C.$$

Les cristaux appartenant à ce système ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble des éléments de symétrie du prisme droit à base losange. On peut montrer en effet que la seule présence d'un axe de symétrie d'ordre 6 induit que le cristal appartient à ce système.

La maille du **système rhomboédrique**, ou cube incliné, est caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α, β, γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°). Cette maille comporte (Fig. 1b) :

- ▶ un axe ternaire A_3 (rotation de $2\pi/3 = 120^\circ$) passant par la plus grande diagonale du rhomboèdre,
- ▶ trois axes binaires A'_2 (rotation de $2\pi/2 = 180^\circ$) passant par les milieux de 2 faces opposées,

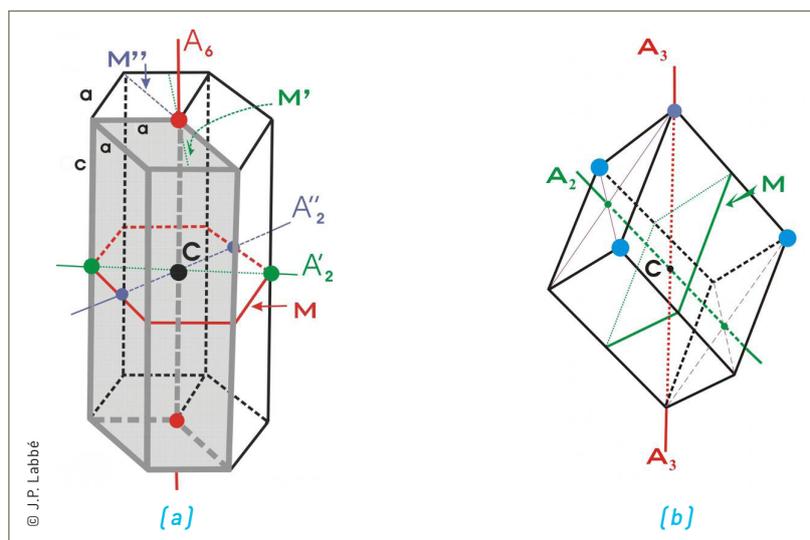


FIGURE 1
 (a) Maille à base losange du système hexagonal à l'intérieur du prisme hexagonal ; (b) maille rhomboédrique.

- ▶ trois miroirs M' perpendiculaires aux axes A'_2 ,
- ▶ un centre de symétrie C .

La symétrie maximum du système rhomboédrique est symbolisée de la manière suivante :

$$A_3 \quad 3A'_2/3M' \quad C.$$

Les cristaux appartenant à ce système ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble des éléments de symétrie du rhomboèdre. On peut montrer en effet que la seule présence d'un axe de symétrie d'ordre 3 induit que le cristal appartient à ce système.

Ces deux systèmes cristallins font partie des systèmes de haute symétrie (un ou plusieurs axes de symétrie d'ordre supérieur à 2), tout comme les systèmes cubique et quadratique. Les cristaux inorganiques se distribueront donc en assez grande proportion dans les systèmes hexagonal (environ 15 %) et rhomboédrique (environ 12 %), préférentiellement aux cristaux organiques ne représentant que 10 % dans ces deux systèmes.

QUELQUES COMPOSÉS SIMPLES DE SYMÉTRIE HEXAGONALE OU RHOMBOÉDRIQUE

Un grand nombre d'**éléments simples** cristallisent dans les systèmes à symétrie élevée.

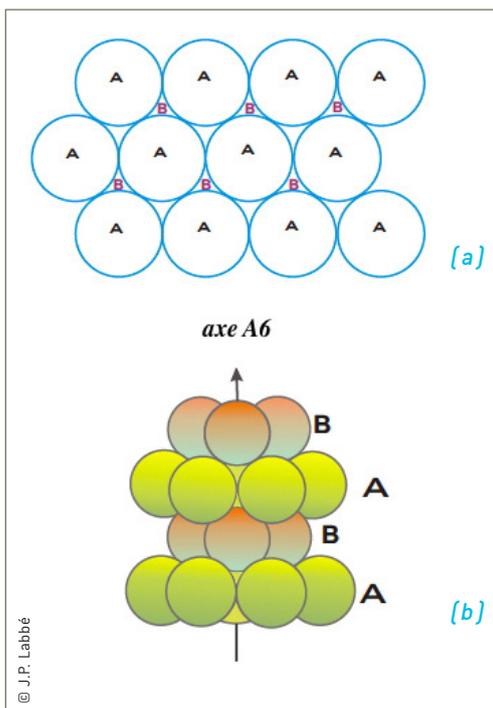
C'est pourquoi il y a pratiquement autant d'éléments simples adoptant la *symétrie hexagonale* (35 sur 96) que d'éléments simples adoptant la symétrie cubique (40 sur 96).

Parmi les plus connus, citons le magnésium (Mg), le titane (Ti), le zirconium (Zr), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le lanthane (La) (et une bonne partie des éléments dits « terres rares »), l'hélium (He), sans oublier le carbone (C) sous sa forme graphite.

Pour la plupart, à l'exception notable du graphite, ces éléments adoptent un type d'assemblage dit « compact », caractéristique de l'empilement d'atomes ou d'ions quasi-sphériques, c'est-à-dire celui de l'assemblage compact de sphères identiques : le plan initial est formé de sphères égales et adjacentes, chaque sphère étant adjacente dans le plan à 6 autres sphères (Fig. 2a).

Cet arrangement ménage des vides (notés B sur la Fig. 2a) qui sont occupés par les sphères de la couche suivante. Chaque atome possède ainsi 6 voisins dans la même couche, 3 au-dessus, et 3 au-dessous, soit 12 voisins au total (Fig. 2b).

Contrairement au système hexagonal, très peu d'éléments simples adoptent la *symétrie rhomboédrique* : le mercure Hg, l'arsenic As, l'antimoine Sb, le bismuth Bi et



© J.P. Labbé

FIGURE 2
Assemblage hexagonal compact.

quelques éléments de terres rares comme le samarium Sm.

Le carbone graphite et ses dérivés : des propriétés conductrices et mécaniques exceptionnelles

Dans la nature, le carbone à l'état pur, existe essentiellement sous deux formes : le graphite et le diamant. Le diamant est du carbone pur cristallisé (voir composés de structure cubique), stable sous très forte pression,

qui se forme dans la croûte terrestre à une profondeur supérieure à 120-150 km (origine volcanique). Aux profondeurs plus faibles, la forme stable du carbone est le graphite.

La nature de l'assemblage des atomes de carbone dans ces deux structures cristallines conduit à des variations étonnantes de propriétés.

Le *diamant*, de structure cubique (voir partie 1), est un assemblage compact tridimensionnel d'atomes de carbone (Fig. 3a), où chaque atome est fortement lié à 4 voisins (distants de 1,54 Å), ce qui conduit à un cristal blanc translucide, extrêmement dur et isolant.

Le *graphite* (Fig. 3b), de structure hexagonale, est formé de feuillets assez espacés (distants de 3,35 Å) d'atomes de carbone organisés en réseau « nid d'abeilles », où chaque atome est très fortement lié à 3 voisins (distants de 1,42 Å) dans le même plan. La relative faiblesse des liaisons entre les feuillets engendre sa « faible dureté » et des possibilités de clivage dans le plan des feuillets, d'où son utilisation comme lubrifiant. Le graphite est noir, mou, et très bon conducteur électrique dans les plans des feuillets grâce au déplacement facile de ses électrons de conduction dans ce plan.

Le *graphène*, découvert récemment (2004), peut être considéré comme un feuillet isolé

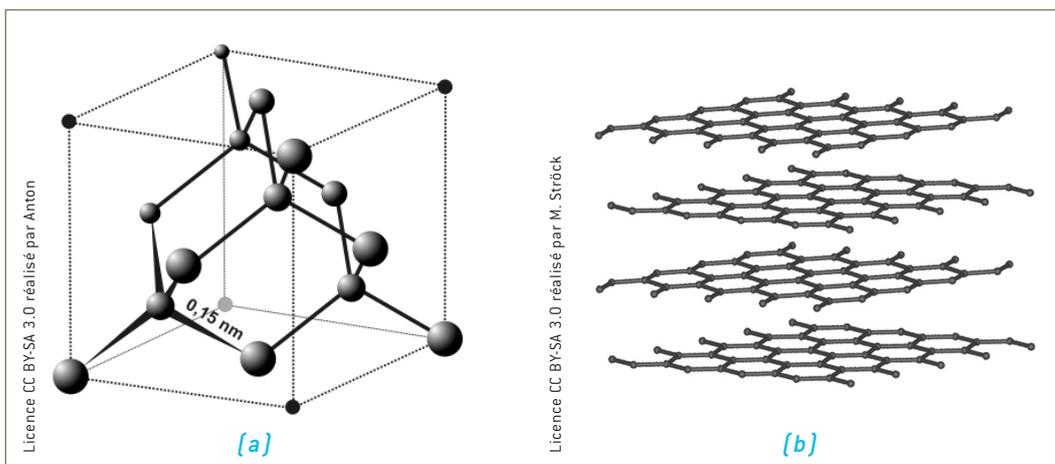


FIGURE 3
(a) Structure du diamant ; (b) structure du graphite.

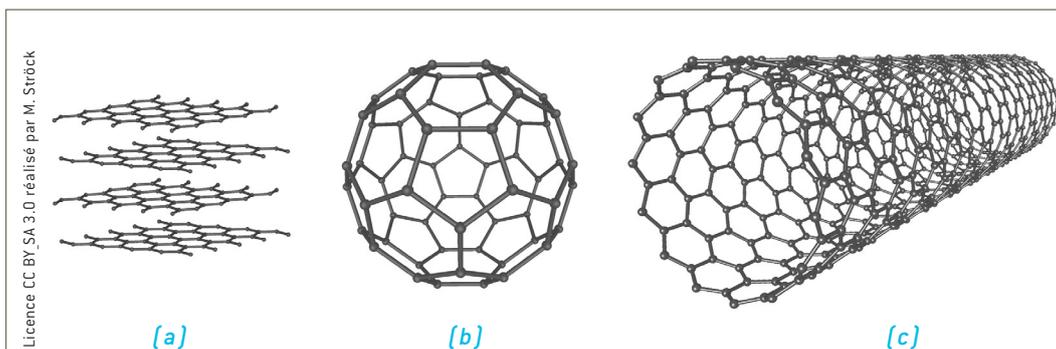


FIGURE 4
(a) Plans de graphène, (b) fullerène, (c) nanotube de carbone.

de graphite (Fig. 4a). C'est le premier cristal strictement bidimensionnel !

Avec un atome d'épaisseur, c'est le cristal le plus fin du monde (0,6 nanomètre !). Il existe sous forme de rubans dont le comportement électronique et la dureté sont remarquables : dans ce matériau, les électrons se déplacent comme s'ils allaient à la vitesse de la lumière et avaient une masse nulle : c'est donc un exceptionnel conducteur de l'électricité. C'est aussi le meilleur conducteur de chaleur identifié à ce jour.

De nouvelles formes allotropiques du carbone (Fig. 4) s'obtiennent par synthèse et dérivent en fait du graphite :

Le *fullerène*, dont le premier représentant a été identifié en 1985, est un édifice cristallin composé de 60 atomes de carbone formant des hexagones et des pentagones, structure analogue à celle du ballon de football (Fig. 4b) d'où son nom commun footballène, plus facile à retenir que buckminsterfullerène (prix Nobel de Chimie 1996).

Les *nanotubes de carbone* mono- et surtout multi-feuillets résultent de l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles de graphène sur elles-mêmes avec des diamètres d'environ 3 à 30 nm (Fig. 4c) ; ils possèdent une structure hélicoïdale régissant les propriétés physiques de ces nanomatériaux.

La force des liaisons entre atomes de carbone est telle que les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont supérieures à celles de l'acier, ce qui,

joint à leur légèreté, les rend prometteurs pour les possibilités d'applications dans l'industrie aérospatiale.

Par ailleurs, les nanotubes peuvent être conducteurs (meilleurs que le cuivre !) ou semi-conducteurs comme le silicium.

Toutefois, le développement de ces matériaux est ralenti par la difficulté et le coût d'obtention.

La glace H₂O sous sa forme stable hexagonale : des cristaux de forme caractéristique

L'eau cristallise sous une forme hexagonale dans sa phase stable à 0 °C. La molécule H₂O possède 4 liaisons disposées tétraédriquement, donc faisant entre elles un angle de 109°28' : deux liaisons covalentes O-H et deux liaisons hydrogène O...H formant des ponts avec les atomes d'hydrogène H voisins (Fig. 5a). Le cristal de glace est ainsi formé d'hexagones juxtaposés dans les trois directions de l'espace.

Cette forme géométrique particulière est facilement observable sur les cristaux de glace qui sont très caractéristiques (Fig. 5b).

Le quartz SiO₂ : des propriétés extraordinaires

Le quartz est une variété de la silice SiO₂, minéral le plus abondant dans la croûte terrestre. Sa *structure cristalline* est hexagonale à haute température [quartz β], rhomboédrique sans centre de symétrie à basse température [quartz α]. L'arrangement structural du quartz (Fig. 6a)

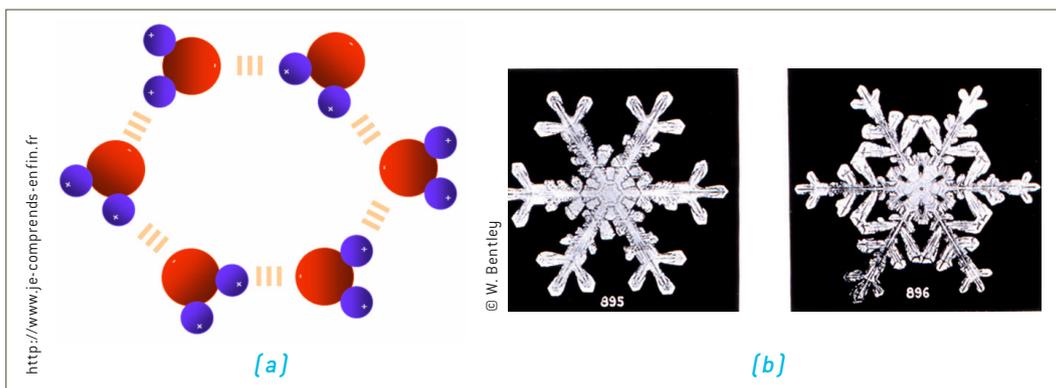


FIGURE 5
 (a) Structure de la glace, (b) cristaux de glace étoilés.

présente une architecture tridimensionnelle, où chaque tétraèdre SiO_4 est lié à quatre voisins par un seul et même type de liaison forte. L'ensemble forme des sortes de spires hélicoïdales parallèles à l'axe principal du cristal. Comme dans un escalier en colimaçon, ces spires hélicoïdales du quartz peuvent « tourner à droite » ou « tourner à gauche » ; c'est pourquoi on distingue le quartz droit et le quartz gauche.

Parmi les propriétés saillantes, on trouve :

- ▶ les formes cristallines caractéristiques (Fig. 6b) : les cristaux sont le plus souvent des prismes hexagonaux terminés par deux rhomboèdres à chaque extrémité,

traduisant la présence de deux cristaux (macles). L'obtention artificielle de monocristaux se révèle très utile pour avoir des cristaux uniques ;

- ▶ les propriétés optiques : l'absorption de la lumière est faible dans le domaine UV, permettant la fabrication de fenêtres, prismes, lentilles ;
- ▶ la dureté : le quartz sert à définir le septième échelon de dureté de l'échelle de Mohs qui en compte 10. On l'utilise dans la confection de sols anti-usure, pour le sablage industriel, ou encore dans l'industrie d'extraction des pétroles ;
- ▶ la dilatation : elle varie faiblement en fonction de la température. Tous les souffleurs de verre le savent : un verre de silice pure n'a pas besoin d'un recuit très long (comme le verre ordinaire) pour être utilisable. La joaillerie met à profit les diverses colorations introduites par des impuretés (améthyste, citrine, etc.) et la dureté pour élaborer divers bijoux ;
- ▶ la piézo-électricité : l'effet piézo-électrique (qui transforme une pression en énergie électrique) a été découvert par Pierre Curie et son frère Jacques en 1880. En l'absence de centre de symétrie, l'application d'une pression entraîne une séparation des charges électriques, donc l'apparition d'une tension, utilisable pour obtenir l'étincelle qui allume encore un certain nombre de briquets ;
- ▶ l'effet électrique inverse fut prédit par G.Lippmann un an plus tard sur la base

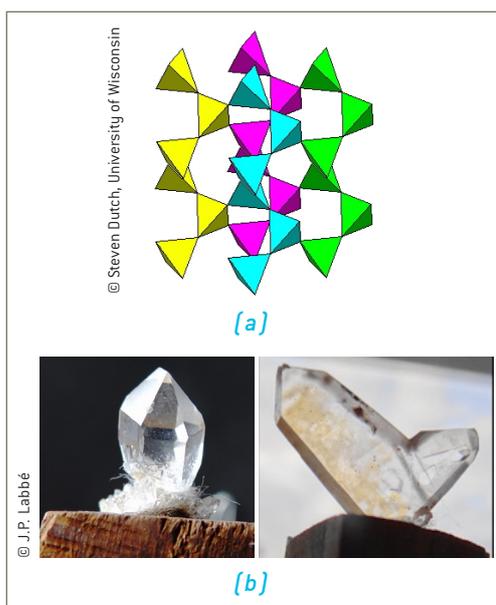


FIGURE 6a et b
 (a) Le quartz, (b) cristal de quartz et cristal de quartz maclé.

de calculs thermodynamiques : l'application d'une tension électrique sur le cristal entraîne une modification des dimensions de celui-ci. Le quartz va vibrer à sa fréquence caractéristique (environ 32 000 fois par seconde), d'où son utilisation pour mesurer des temps en horlogerie (Fig. 6c), mettre au point des capteurs de pression, des oscillateurs pilotés par quartz, etc.



FIGURE 6c
Montre à quartz.

QUELQUES COMPOSÉS PLUS COMPLEXES DE SYMÉTRIE HEXAGONALE OU RHOMBOÉDRIQUE

La calcite CaCO_3 de symétrie rhomboédrique : des propriétés optiques particulières

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un composé très répandu dans la nature, sous deux formes principalement : la calcite (rhomboédrique) qui est la plus stable thermodynamiquement, et l'aragonite (orthorhombique), dont la formation est favorisée, entre autres, par une élévation de température et la présence en quantités non négligeables d'ions magnésium dans l'eau.

La calcite bien cristallisée sous forme de rhomboèdres est également appelée « spath d'Islande » et présente de façon particulièrement spectaculaire le phénomène de biréfringence. Si l'on trace un trait sur un bristol et qu'on le regarde au travers du cristal, on voit deux traits (double réfraction) (Fig. 7). Ce phénomène, propre aux milieux cristallins anisotropes, donne naissance à deux rayons à partir du rayon incident, « baptisés rayon ordinaire et rayon extraordinaire » en optique cristalline.

Dans un matériau biréfringent, la lumière se propage de façon anisotrope, et l'indice de réfraction prend une valeur différente selon le trajet et la polarisation du rayon lumineux dans le cristal.

La différence de trajet permet de mesurer l'épaisseur d'une lame et sert pour séparer des rayons lumineux dans maints dispositifs optiques, tels que polariseurs, diviseurs de faisceaux, microscopes en lumière polarisée, etc.

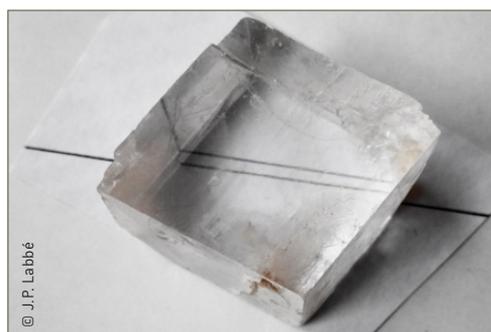


FIGURE 7
Biréfringence de la calcite.

Les oxydes mixtes de cobalt LiCoO_2 et de nickel LiNiO_2 : des matériaux cathodiques performants

Les oxydes mixtes de nickel LiNiO_2 et de cobalt LiCoO_2 possèdent une structure rhomboédrique (ou hexagonale). Ils peuvent être décrits comme une succession de couches d'octaèdres [NiO_6] (ou [CoO_6]) alternant avec des couches d'octaèdres [LiO_6]. La structure est donc de type « lamellaire » (Fig. 8), les couches d'octaèdres [CoO_6] ou [NiO_6] sont séparées par des atomes de lithium Li.

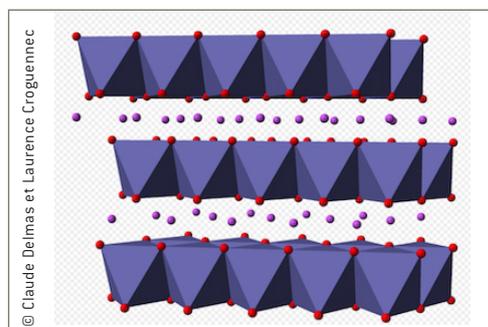


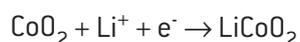
FIGURE 8
Structure de LiCoO_2 .

Sa structure de type lamellaire permet à ce matériau de jouer un rôle de cathode dans des accumulateurs au lithium de force électromotrice élevée (de l'ordre de 3,8 volts) :

- ▶ durant la charge, les ions lithium Li^+ , très mobiles, migrent vers une anode constituée de lithium métallique, ou mieux de lithium dispersé dans du carbone graphite de type graphène :



- ▶ durant la décharge, la cathode se reconstruit : les ions lithium Li^+ reviennent s'insérer entre les couches d'octaèdres $[\text{CoO}_6]$ ou $[\text{NiO}_6]$:



La réaction n'est pas complète, car le composé « CoO_2 » (ou « NiO_2 »), qui correspond à un degré d'oxydation +4 pour le cobalt (ou le nickel) est instable. C'est la raison pour laquelle le niveau de décharge de cette batterie est volontairement limité au cours de son utilisation.

Aujourd'hui, ces deux composés, LiNiO_2 et LiCoO_2 , font partie des matériaux les plus utilisés dans les batteries au lithium.

Les ferrites hexagonaux, famille d'aimants permanents.

Le ferrite de plomb (ou magnétoplombite), découvert en 1930, est un solide magné-

tique de formule $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, existant à l'état naturel, mais les principales céramiques magnétiques sont celles obtenues en remplaçant le plomb par du baryum ou du strontium. La formule de base est $\text{MO}, 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, d'où leur nom d'hexaferrites.

La structure (Fig. 9) consiste en une alternance de blocs de type spinelle $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, séparés par des couches moins denses où se situent les gros cations Pb, Sr ou Ba. De symétrie hexagonale, ils présentent une forte anisotropie magnétocristalline le long de l'axe A_6 , donc une aimantation facile le long de l'axe principal de la maille hexagonale.

Ces matériaux ont une bonne stabilité chimique et une bonne résistance à la désaimantation (coercitivité), en revanche la valeur de l'aimantation, et donc leur efficacité, sont relativement faibles.

La substitution partielle du strontium par une terre rare (La) et celle du fer par du cobalt $[(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Co})_{12}\text{O}_{19}]$, conduisent à des variantes dont les propriétés magnétiques sont supérieures à celles de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, sans atteindre toutefois celles de composés plus performants, mais à base de terres rares onéreuses (Nd, Sm, Dy), et difficiles à se procurer.

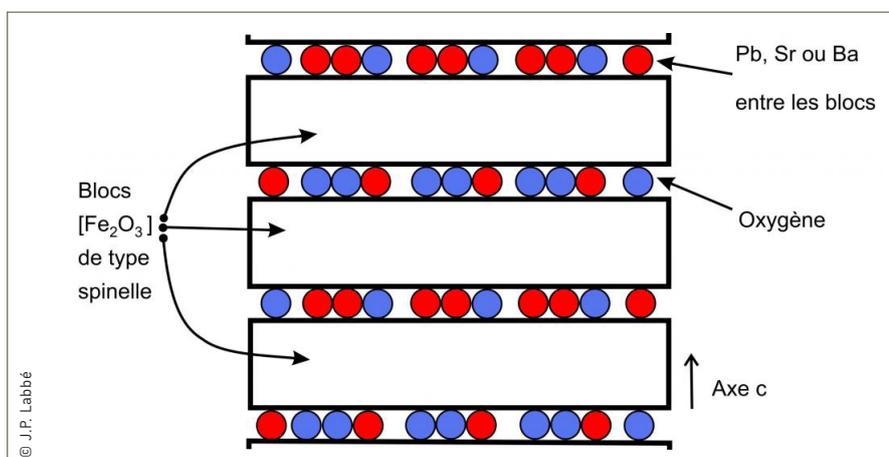


FIGURE 9
Schéma de la structure magnétoplombite.