

# CRISTAUX, CRISTALLOGRAPHIE ET CRISTALLOCHIMIE

Andrée Harari et Noël Baffier

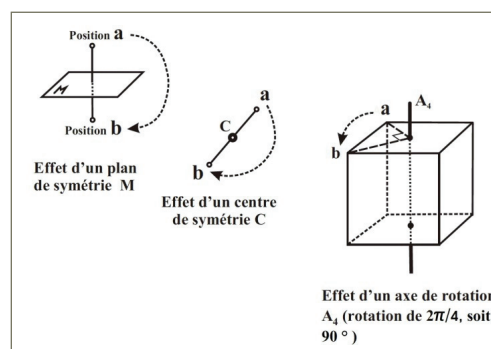
*Andrée Harari (directeur de recherches du CNRS) et Noël Baffier (professeur des universités) ont effectué leurs travaux de recherche au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Chimie ParisTech et à l'Université Paris 6. Noël Baffier a enseigné la cristallographie et la chimie des matériaux dans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

Les cristaux sont la forme ordonnée et solide des constituants de la matière, qu'elle soit minérale, organique ou biologique. Leurs propriétés sont liées non seulement à leur composition mais aussi à l'arrangement dans l'espace de leurs constituants, atomes ou molécules. Ils se forment naturellement par refroidissement lent à partir de l'état fondu ou par évaporation d'une solution saturée, c'est-à-dire très concentrée en ses constituants. Le chimiste les synthétise le plus souvent à partir de leurs constituants de base, en général sous forme de microcristaux (céramiques).

La cristallographie est la science qui étudie la forme, la croissance et l'organisation des cristaux à l'échelle atomique, pour comprendre leurs structures. La cristallographie consiste à déterminer les propriétés des matériaux à partir de leurs arrangements cristallins et à en concevoir de nouvelles applications.

Le cristal est un solide ordonné dans lequel des atomes ou des groupes d'atomes, appelés unités structurales ou motifs, se répètent à intervalles réguliers. La cellule élémentaire ou maille cristalline est la plus petite unité représentative de l'ensemble du cristal. Elle est reproduite de façon périodique dans les 3 directions de l'espace. Les

mailles ont la forme de parallélépipèdes tous identiques, contenant le même nombre d'atomes disposés de la même façon. Leurs dimensions sont en général très petites : quelques dizaines de nanomètres ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), donc de l'ordre des distances interatomiques. Dans certains cas, le motif qui se répète périodiquement peut contenir un grand nombre d'atomes ou de molécules, jusqu'à 100 dans les cristaux minéraux, et jusqu'à 10 000 dans les cristaux biologiques comme les protéines. Les dimensions des mailles sont alors bien supérieures.



**Effet des éléments de symétrie :**  
plan de symétrie, centre, axes de rotation.

Dans ces édifices, l'organisation des atomes ménage des sites vides (ou vacants). Ces derniers peuvent éventuellement accueillir des atomes étrangers, ce qui permet de

créer et de moduler les propriétés du composé.

Les structures atomiques présentent des éléments de symétrie qui engendrent le cristal à partir du contenu du motif de base. Ce sont des symétries par rapport à un point (centre d'inversion, noté C), par rapport à un plan (miroir, noté M) ou par rapport à un axe (rotation, noté A).

Cependant les symétries par rotation dans les cristaux ne peuvent être que de type binaire ( $A_2$ , rotation d'un angle de  $2\pi/2$  ou  $180^\circ$ ), ternaire ( $A_3$ , rotation d'un angle de  $2\pi/3$  ou  $120^\circ$ ), quaternaire ( $A_4$ , rotation d'un angle de  $2\pi/4$  ou  $90^\circ$ ) ou sénaire ( $A_6$ , rotation d'un angle de  $2\pi/6$  ou  $60^\circ$ ). Ces limitations correspondent à la nécessité de paver l'espace (3D) avec ces mailles, sans qu'elles laissent d'espaces ou se chevauchent. À l'aide d'un raisonnement équivalent pour une surface plane (2D), donc à 2 dimensions, on s'aperçoit que l'on peut couvrir entièrement celle-ci avec des triangles, des carrés ou des hexagones, mais pas avec des pentagones !

Toutefois, sous certaines conditions très particulières, on a pu obtenir récemment des cristaux ordonnés, non périodiques dans l'espace 3D, mais périodiques dans un espace de dimensions supérieures (quasi-cristaux).

*Remarque.* Ces éléments de symétrie (centre, miroirs et axes) apparaissent fréquemment dans les structures moléculaires, voire dans les architectures humaines. Par exemple, on pourrait faire tourner la tour Eiffel d'un quart de tour autour de son axe vertical sans en modifier l'aspect. La tour Eiffel possède donc un axe de rotation d'ordre 4 !

Sept systèmes cristallins ont été définis, qui possèdent chacun un jeu de symétries affectant à la fois la géométrie de la structure atomique, la forme de la maille et à plus grande échelle, celle du cristal. Les mailles des différents systèmes sont des parallélépipèdes à 6 faces. Les arêtes sont caractérisées par leur longueur ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ) et par les angles qu'elles forment entre elles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Les mailles des différents systèmes peuvent présenter d'éventuelles relations d'égalité entre les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et les valeurs particulières ( $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$ ,  $2\pi/6$ ) que peuvent prendre les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

*Remarque.* L'aspect extérieur (morphologie ou faciès) d'un cristal dépend essentiellement de ses conditions de croissance (nature du milieu, température, pression, etc.). Cependant, le nombre des faces du cristal et leur orientation sont directement liés aux éléments de symétrie du système cristallin auquel appartient le cristal.

Système	Longueur des arêtes	Angles	Maille la plus symétrique
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cube
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prisme droit à base carrée
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Parallélépipède trirectangle
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Rhomboèdre
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Prisme droit à base losange
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	Prisme droit à base parallélogramme
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Parallélépipède quelconque

### GÉOMÉTRIE DES 7 SYSTÈMES CRISTALLINS.

Notre objectif est de décrire progressivement les 7 systèmes cristallins, avec quelques composés adoptant la symétrie du ou des systèmes en question et donnant lieu à des matériaux à propriétés remarquables.