

## Sur la limite de validité de la théorie des groupes ponctuels

XAVIER OUDET

Fondation Louis de Broglie  
23, rue Marsoulan, F-75012 Paris, France.  
xavier-oudet@wanadoo.fr

En cristallographie les atomes d'un cristal sont supposés occuper un site possédant les propriétés de symétrie d'un groupe ponctuel, c'est-à-dire qu'en appliquant ces propriétés le site est reproduit un nombre fini de fois.

Vers 1970, grâce à une installation haute pression, haute température 2000 bars-1200° C, la synthèse des grenats  $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  a été réalisée dans de très bonnes conditions [1], (le symbole Ln tient pour les éléments allant de La à Yb auxquels s'ajoutent Sc, Y et Lu). Ces grenats posaient une question : quel site occupe la terre rare Ln ? Beaucoup de chercheurs supposaient que leur place était le site dodécaédrique, au moins en partie, comme dans  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . En effet les éléments des terres rares sont volumineux et c'était un argument défendable. Le calcium étant également un élément volumineux il y avait lieu de chercher à établir sur une autre propriété que le seul volume, la place de ces atomes. Les éléments des terres rares sont connus pour posséder des propriétés optiques caractéristiques. La fluorescence de l'euporium donne des résultats faciles à exploiter en substituant un peu de cet élément à l'yttrium. *Il existe toutefois un piège à éviter, les règles de sélection basées sur la théorie des groupes ponctuels qui ne sont pas toujours respectées.* Pour m'affranchir de cette approche théorique j'ai choisi de comparer le spectre de  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  à celui de  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .

Les résultats sont rapportés sur la *figure 1*. L'éclatement des niveaux est plus important pour le grenat à base de germanium dont le paramètre de maille est le plus grand ( $a = 12,810\text{Å}$  contre  $12,276\text{Å}$  pour le gallate). Si le site occupé par l'euporium était le même dans les deux grenats celui avec le germanium donnerait l'éclatement le plus faible [1]-[2].

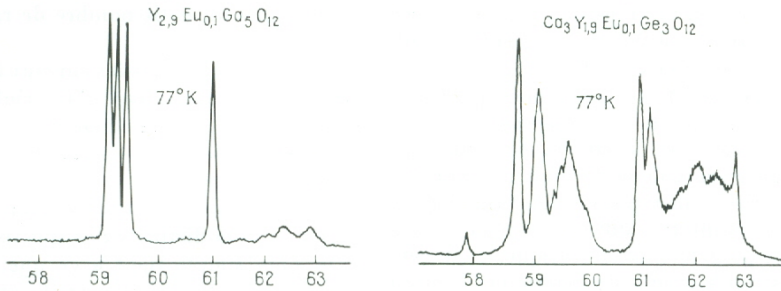


Figure 1. La fluorescence de l'euporium, unité 100Å, dans les grenats  $Y_3Ga_5O_{12}$  et  $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$

Ces résultats ne mettent pas en cause la théorie des groupes ponctuels qui fut et qui reste une aide précieuse pour déterminer les structures cristallines. Toutefois, avant d'utiliser les propriétés de symétrie d'un groupe ponctuel, il est important de se rappeler que les lois de la cristallographie, telle la loi de la constance des angles entre les faces d'un cristal ou celle de Haüy appelée aussi loi des troncatures rationnelles simples et qui a conduit aux indices de Miller, sont des lois limites [3]. Ces lois supposent des faces parfaites en d'autres termes un cristal parfait or il n'existe pas de cristaux parfaits. Par suite les diagrammes de rayon-X sont le résultat d'un grand nombre de diffractions de photons, ils ne donnent qu'un effet moyen sur l'ensemble du cristal. Sur le plan expérimental le désordre se manifeste dans la structure mosaïque des cristaux ; Guinier conclu ainsi une discussion sur la perfection cristalline : « Dans la grande majorité des cas, le cristal idéalement imparfait est une bien meilleure approximation que le cristal parfait » [4].

*Nous retrouvons ici le caractère limite de la théorie des groupes qui traduit le fait que le point n'a pas de réalité physique.*

Les transitions optiques, comparées à la diffraction, sont les reflets de ce qui se passe à l'intérieur de l'atome, il n'y a pas d'effet moyen. De plus le désordre cristallin peut donner l'apparence d'une symétrie plus élevée comme nous l'avons indiqué avec les structures cfc et  $La_2O_3$  [5]. Ces remarques permettent de comprendre que les règles de sélection ne soient pas toujours respectées et confirment l'occupation du site octaédrique de la terre rare dans les germanates grenats. En fait l'atome est un objet pour lequel, si

le considérer comme un point a permis de déduire les structures cristallines, cette approximation est en fait généralement trop grossière : l'atome le plus souvent n'a pas les propriétés de symétrie de son site.

## Références

- [1] Oudet X., Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés de type grenat et étude spectroscopique des sites de la terre rare ; Ann. Chim., 8, 271-7, 1973.
- [2] Oudet X., Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés de type grenat et étude des sites de la terre rare et de la nature des liaisons suivant le site; Thèse Orsay 1971.
- [3] G. Friedel, Leçons de Cristallographie, Librairie scientifique Albert Blanchard, 9 rue de Médicis, Paris, seconde édition, (1964)
- [4] Guinier A., « Théorie et technique de la radiocristallographie, page 141, Dunod (1956).
- [5] Oudet X., Ann. de Chimie, France, 33, 435-468, (2008).

*(Manuscrit reçu le 22 novembre 2012)*