

Communiqué aux médias

Dübendorf, St-Gall, Thoune, 11. Mai 2009

La cristallisation au niveau moléculaire

Le cristal impossible

Des molécules qui possèdent une symétrie pentagonale s'ordonnent sous forme de cristaux bidimensionnels – cela bien que cela soit théoriquement impossible. Les chercheurs de l'Empa et de l'Université de Zurich ont récemment découvert une approche d'explication en suivant à l'aide du microscope à effet tunnel les processus complexes de cette cristallisation

En cristallographie, la symétrie d'ordre cinq est considérée comme impossible – cela pour la même raison qu'il n'est pas possible de couvrir sans lacunes un sol avec des carreaux pentagonaux, cela à moins d'utiliser d'autres formes pour les combiner afin d'obtenir un plan sans discontinuité. C'est ce principe de combinaison qu'utilisaient déjà les constructeurs des mosquées au 15^e siècle. Ces structures ornementales complexes ont été redécouvertes par les mathématiciens du 20^e siècle. C'est à cette époque que Roger Penrose présenta le pavage dénommé «pavage Penrose» en son honneur – un motif périodique composé de deux formes géométriques seulement et suivant des règles simples.

C'est à un problème analogue que se trouvent confrontés les chimistes. Les molécules qui possèdent une symétrie pentagonale ne peuvent recouvrir totalement un plan sans laisser de vides. Malgré cela – comme d'autres molécules aussi – dans un cristal ou sur une surface elles s'efforcent d'atteindre un agencement aussi compact que possible. Mais comment y parviennent-elles?

Le corannulène – un fragment du fullerène

Les chercheurs de l'Empa et de l'Université de Zurich ont étudié cette question sur des molécules de corannulène. Ces molécules qui présentent une symétrie pentagonale possèdent une forme bombée – comme une coupe – et sont considérées comme étant des fragments du fullerène, aussi dénommé buckyball – du nom de l'architecte et chercheur américain Richard Buckminster Fuller. C'est aussi pourquoi ces molécules sont aussi dénommées «Buckybowls». Les atomes de carbone des molécules de corannulène sont ordonnées en cinq hexagones autour d'un anneau central pentagonal. Le corannulène et ses dérivés sont considérés comme fort prometteurs pour le développement de nouveaux matériaux, en particulier pour la photovoltaïque et l'électronique.

Pour observer comment des molécules présentant une symétrie pentagonale s'ordonnent pour former des cristaux bidimensionnels sur une surface, les chercheurs de l'Empa ont eu recours au microscope à effet tunnel. Ils s'attendaient à voir soit une structure irrégulière, soit à un agencement parfait des molécules mais alors avec une symétrie de la grille cristalline différant de l'ordre cinq. En réalité les molécules «trichaient»

pour atteindre un assemblage aussi compact que possible sur la surface et «basculaient» pour abandonner la symétrie d'ordre cinq.

Une grille cristalline presque régulière

Dans une autre expérience, les chercheurs ont alors utilisé des molécules possédant des groupes latéraux volumineux empêchant ce basculement et qui contraignaient les molécules à conserver une symétrie d'ordre cinq. Malgré cela, ces molécules formaient un assemblage compact. Dans leur cristaux bidimensionnels, les molécules s'agencent alors sur une grille hexagonale – et possèdent ainsi une symétrie d'ordre six – cependant au contraire des molécules ayant une symétrie hexagonale, les molécules de corannulène s'agencent différemment les unes par rapport aux autres. Ce résultat, que ces chercheurs ont publié récemment dans la revue scientifique «Journal of the American Chemical Society», avait été prédit aussi bien à l'aide de simulations mathématiques qu'à l'aide d'un modèle mécanique avec des pentagones de polystyrène expansé ou d'aluminium placés sur des coussins d'air ou sur une table vibrante.

Le processus conduisant à cette modification de la symétrie, autrement dit à ce que les molécules parviennent à former un agencement compact en s'écartant de la symétrie d'ordre cinq, permet d'accéder aux processus fondamentaux de la formation des cristaux. La microscopie à effet tunnel permet de suivre ces processus complexes au niveau moléculaire; elle fournit des indications précieuses sur les modalités de déposition des molécules sur des surfaces qui sont utilisables par exemple pour conférer de nouvelles propriétés à des matériaux.

Informations

Dr. Karl-Heinz Ernst, Empa, Nanoscale Materials Science, tél. +41 44 823 43 63, karl-heinz.ernst@empa.ch

Prof. Dr. Jay S. Siegel, Universität Zürich, Institut für organische Chemie, tél. +41 44 635 42 81, jss@oci.uzh.ch

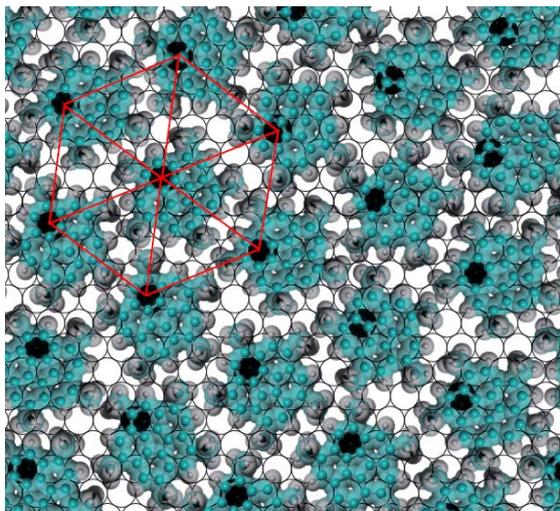
Rédaction / Contact médias

Martina Peter, Empa, Communication, tél. +41 44 823 49 87, redaktion@empa.ch

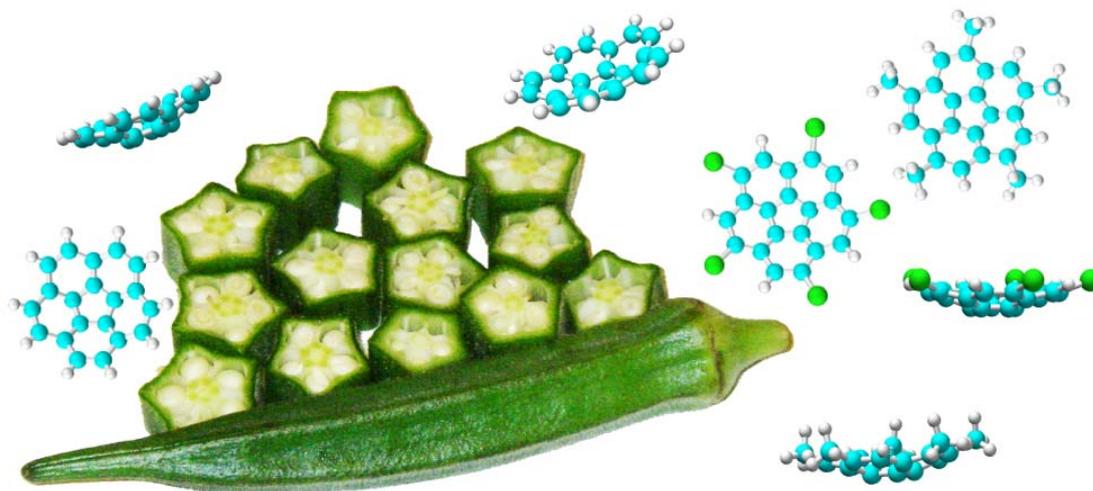
Bibliographie:

Bauert T., Merz L., Bandera D., Parschau M., Siegel J. S. Ernst K.-H., Building 2D Crystals from 5-Fold-Symmetric Molecules. Journal of the American Chemical Society, 131 (2009) 3460-3461

Ce travail a été sélectionné comme «Research Highlight» par la revue Nature Chemistry (aussi bien en ligne sur Internet le 6 mars 2009 que dans son édition papier de mai, page 107) que par la revue CHIMIA (numéro de mai).



Exemple d'un ordonnancement de dérivés du penthaméthyl-coronnulène: les atomes en noir montrent la grille de symétrie hexagonale régulière autour de laquelle les molécules de symétrie d'ordre cinq «s'agglutinent».



Des exemples tirés de la chimie et de la nature. Les molécules de «buckybowl» ne sont pas les seules à posséder une symétrie d'ordre cinq, en coupe, les capsules d'okra elles aussi présentent une telle symétrie..

Les illustrations en résolution appropriée à la publication et le texte en format digital peuvent être obtenus auprès de redaktion@empa.ch