



Voyage dans le Cristal

Cristal aux Multiples facettes,

- Objet d'émerveillement
- Objet de science et de connaissance de la Matière et de la Vie
- Objet contemporain aux multiples applications

Le Cristal et la Cristallographie sont des outils précieux pour la Science.

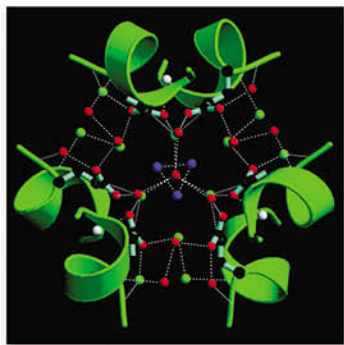


Cristaux de neige fraîchement tombés



Recristallisation d'acide citrique

Ce « Voyage dans le Cristal » vous fera découvrir les interrogations qu'il suscite, les démarches scientifiques qu'il provoqua et son importance dans notre vie quotidienne.



Les cristaux et la diffraction, des outils «clés» pour connaître les interactions entre les macromolécules du vivant



Cliché de diffraction d'un quasicristal



Calcite - Mine de Sarbaiski, Kazakhstan.



Pyrite ou «Or des fous», Logrono, Espagne.



Bijou «Jouvence»



Vers la connaissance du cristal: modèle en bois de Haiuy expliquant les faces des cristaux



Une présentation réalisée à l'occasion de 2014 - Année Internationale de la Cristallographie avec le soutien de tous les partenaires et des éléments de la première exposition «Voyage dans le Cristal» à Grenoble - France, et plus particulièrement avec le soutien de :

- International Union of Crystallography;
- Comité pour l'Année Internationale de la Cristallographie en France
- Association Française de Cristallographie
- Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble
- Comité Grenoblois «100 ans de Cristallographie»
- Ministère Français de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
- les Organismes de Recherches, CNRS - CEA - ILL - ESRF - SOLEIL - LLB, leurs laboratoires et la communauté internationale des cristallographes



L'héritage de l'Antiquité :

le rendez-vous manqué avec les cristaux.

Aux 4^e et 5^e siècles av. J-C, les philosophes grecs tentent de comprendre le monde et la matière : les formes angulaires géométriques des pierres ont-elles inspiré les géomètres antiques ?

Le monde par les nombres

Pythagore explique le monde par les nombres. Certains sont associés à une forme géométrique. Ainsi, en prenant des petits cailloux, des "calculs", il est possible de former un empilement en carré ou en cube.

Un monde géométrique

Platon étend cette vision. Pour lui le monde est géométrique, il est constitué de formes et d'idées. La légende veut que les minéraux des mines du Laurion aient permis de découvrir les cinq solides platoniciens.



Ces solides platoniciens sont cinq polyèdres convexes limités par des faces identiques aux polyèdres réguliers. Le feu est associé avec le tétraèdre, la terre avec le cube, l'air avec l'octaèdre, l'eau avec l'icosaèdre et l'éther avec le dodécaèdre.

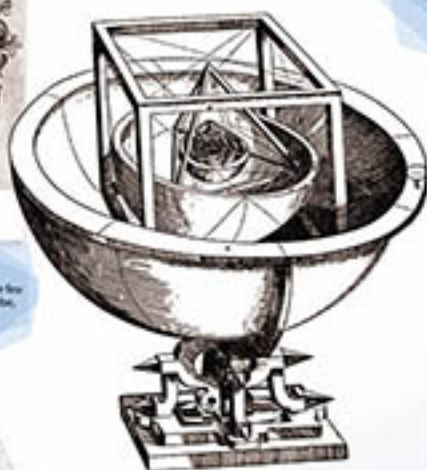
Une première approche des atomes

Démocrite suppose que toutes les formes observées dans la nature sont dues à l'agrégation de petites particules qu'il nomme « atomes ». Cette supposition est rejetée et presque oubliée jusqu'à la Renaissance.

Les quatre éléments

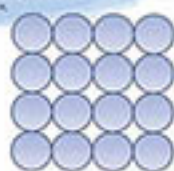
Aristote ne reprend pas la vision d'un monde géométrique, il s'appuie sur l'existence de « quatre éléments » primordiaux (eau, terre, air, feu). La matière inerte ne génère pas de formes, elle ne peut être que façonnée de l'extérieur.

Pendant presque 20 siècles, les savants restent fidèles à Aristote. Le rendez-vous avec la connaissance du cristal est retardé.

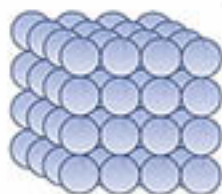


Il a expliqué que les nombres sont associés à une forme géométrique. Les empilements de cailloux en carré ou en cube sont à l'origine des formes de « nombres au carré » ou « au cube ».

Selon Pythagore certains nombres sont associés à une forme géométrique. Les empilements de cailloux en carré ou en cube sont à l'origine des formes de « nombres au carré » ou « au cube ».



4²



3³

Au 4^e siècle avant J.C., Démocrite suppose que les cristaux de sel gemme se cassent en cristaux plus petits de même forme. Est-ce cela ou la connaissance des petits cailloux de Pythagore qui lui a suggéré que les formes de la nature sont dues à l'agrégation de petites particules ? Ces particules sont plus ou moins lisses, rugueuses ou crochues, de formes variées, atomiques et indivisibles dans l'espace, d'où l'épigramme du mot grec « atome » que l'on ne peut diviser.



DEMOCRITUS

de nature simple quel qu'il soit.



Pour les quatre éléments primordiaux (eau, terre, air, feu) quatre formes (tétraèdre, hexaèdre, octaèdre, dodécaèdre) et quatre qualités (chaud, froid, humide, sec). Selon lui, la matière inerte, associée aux minéraux, ne pouvait pas avoir de formes propres, seules des formes extrinsèques pouvaient lui en donner.

Dans sa vision du monde -on dit alors sa « physique »- Aristote associe aux « quatre éléments » de base (eau, terre, air, feu) quatre formes (tétraèdre, hexaèdre, octaèdre, dodécaèdre) et quatre qualités (chaud, froid, humide, sec). Selon lui, la matière inerte, associée aux minéraux, ne pouvait pas avoir de formes propres, seules des formes extrinsèques pouvaient lui en donner.



Cristal : variation des formes

Une même espèce minérale peut présenter des formes cristallines différentes. La championne toute catégorie est la calcite (CaCO_3), composante majeure du calcaire.

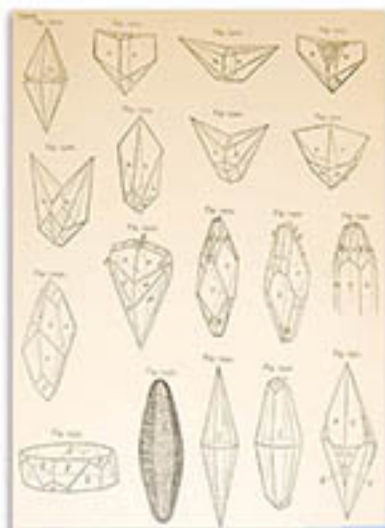
Les multiples formes de la calcite

La calcite est un des minéraux les plus communs. Pourtant elle fascine. Elle détient en effet le record du plus grand nombre de types distincts. Haüy en décrit près de 150, Palache en recense 630 et Goldschmidt en dessine 2544.

Ils sont parfois regroupés, comme des déclinaisons, sous quatre volumes principaux : le rhomboèdre, le prisme, le scalénoèdre et la bipyramide.

Faces, vitesse de croissance, assemblage...

Les différentes faces d'un cristal ont des vitesses de croissance différentes. Ces vitesses dépendent de la structure du cristal, mais aussi des conditions de croissance comme la température, la pression et les impuretés dans la composition du liquide nourricier. Les formes générées peuvent s'associer entre elles au hasard ou non. Toutes ces possibilités conduisent à une extraordinaire diversité.



Collection des Minéraux

Planches de l'Atlas des Cristallisations de Victor Goldschmidt à propos de 2544 formes différentes pour la calcite. Exemple des quatre volumes principaux : le rhomboèdre, le prisme, le scalénoèdre et la bipyramide.



Calcite sous forme de stalactite



Calcite obtenue en rognon
Saint-Marcelin, Isère, France



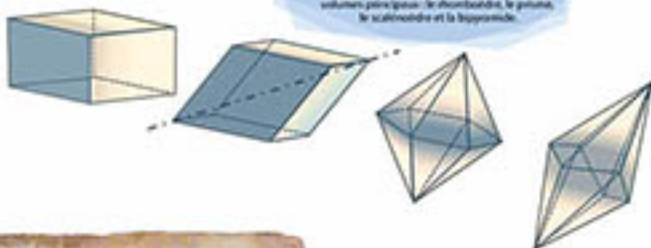
Calcite dite Spah d'Irlande



Collection de Calcite, Baso Mare, Roumanie



Calcite en forme de scalénoèdre



Calcite sublimée de Fontainebleau, Seine et Marne, France



Cristal : variation des couleurs

Un même cristal, comme l'amétrine (une variété d'améthyste) peut présenter plusieurs couleurs. Si la couleur et la transparence sont des éléments de reconnaissance des minéraux, elles ne permettent que rarement l'identification de l'espèce minérale.

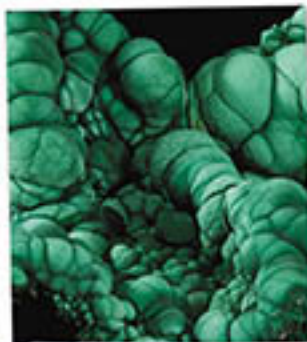
La couleur n'existe pas... et pourtant

Il serait tentant pour identifier les cristaux d'utiliser leur couleur, mais cette couleur est juste la perception par l'Homme d'un phénomène physique marginal : l'absorption de la lumière ayant une énergie particulière.

Les causes de ce phénomène sont multiples : elles concernent très souvent une partie infime du cristal et fréquemment ses défauts ou ses impuretés.

Admirez ces cristaux aux couleurs d'origines multiples qui s'expliquent par :

- un atome dit «chromatophore»
- une impureté chimique
- la taille des cristaux
- des inclusions
- des déformations
- la radioactivité



Azurite et Malachite.

Malachite, Mine de Kalambo, Rép. Dém. du Congo

Le minéral peut avoir dans sa composition un élément chimique dit «chromatophore» qui absorbe une lumière particulière donnant une couleur dominante. C'est le cas de vert-bleu pour les minéraux à base des ions cuivre comme les malachite/azurite.



Azurite et malachite, Champ-les-Moines, Rhône



Améthyste, Montana, USA

Le rayonnage pendant des millions d'années d'une roche contenant des éléments radioactifs (comme le granite) génère une coloration dans le quartz fumé qui contient des impuretés d'hydrogène, cette couleur disparaît au-dessus de 300-400°C. L'améthyste violacée est du quartz incolore contenant des impuretés d'oxyde de fer (Fe²⁺). Si on le chauffe, les impuretés de fer changent d'état d'oxydation (Fe²⁺ en Fe³⁺) en présence de la lumière jaune. L'améthyste est un mélange de citrine et d'améthyste.



Améthyste



Corindon (Termeville, Australie)

Un même atome,
- différentes couleurs

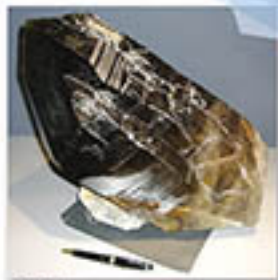
Pour ces différents cristaux contenant du plomb, la couleur change suivant l'état chimique (selon de la valence) des ions des atomes de plomb.



Pyromorphite (Cheneville, Rhône, France)



Cerussite (Dundas, Australie)



Quartz Fumé



Hématite, le d'Elbe

Oxyde de fer et tétravalent

La taille des cristaux peut également changer leur couleur. C'est le cas de l'hématite, un oxyde de fer (Fe₂O₃), les gros cristaux sont noir-brun métalliques, finisés en tout petits cristaux ils colorent l'eau en rouge sang. Leur nom dérive du grec haima-éros... sang puis du latin haemateritis (sangine). Cette grosse microcristalline à structure cubique est présente dans les gemmes nigelles, dans l'ambre, elle est associée à un oxyde hydroxyde de fer, la goethite qui est orange-brun.



Petroule superite (Cimet, Algérie)



La forme des cristaux : cause accidentelle ou propriété interne ?

Aristote a détourné pour longtemps les esprits curieux de l'étude des cristaux. La Renaissance redécouvre Platon et Démocrite. Une discussion s'engage :

Les cristaux sont-ils issus de la croissance de la matière inerte ou ont-ils été sculptés ?

La forme des cristaux ?

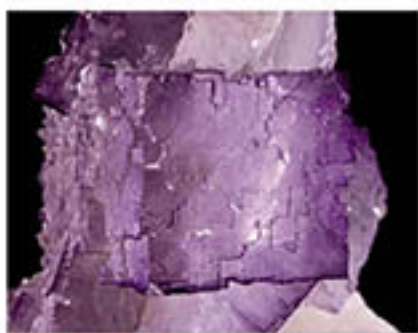
À partir de la fin du 16^e siècle, les découvertes des mines de Saxe, des Monts Métallifères et du Nouveau Monde – riches en cristaux – amènent de plus en plus de savants à s'intéresser aux produits du monde souterrain. Ils constatent que certains minéraux, comme le quartz, ont fréquemment des formes angulaires reconnaissables qui ne semblent rien devoir au hasard. Comment expliquer l'incroyable forme des cristaux ?

... une cause interne au cristal

DeBoodt, Képler, Hooke, Huygens, Stenon mais aussi les alchimistes sont partisans d'une cause interne au cristal: empilements de billes, empilements de plans ou « vertu cristalline ».

... une cause externe au cristal

D'autres savants, comme Cardan, Césalpin, Buffon, ne voient pas l'intérêt d'étudier les cristaux. Pour eux la cristallisation serait plutôt due à une cause extérieure au cristal, à l'intervention d'un « sculpteur ».



Détails des formes de croissance de cristaux de fluorite.



Cardan



Césalpin



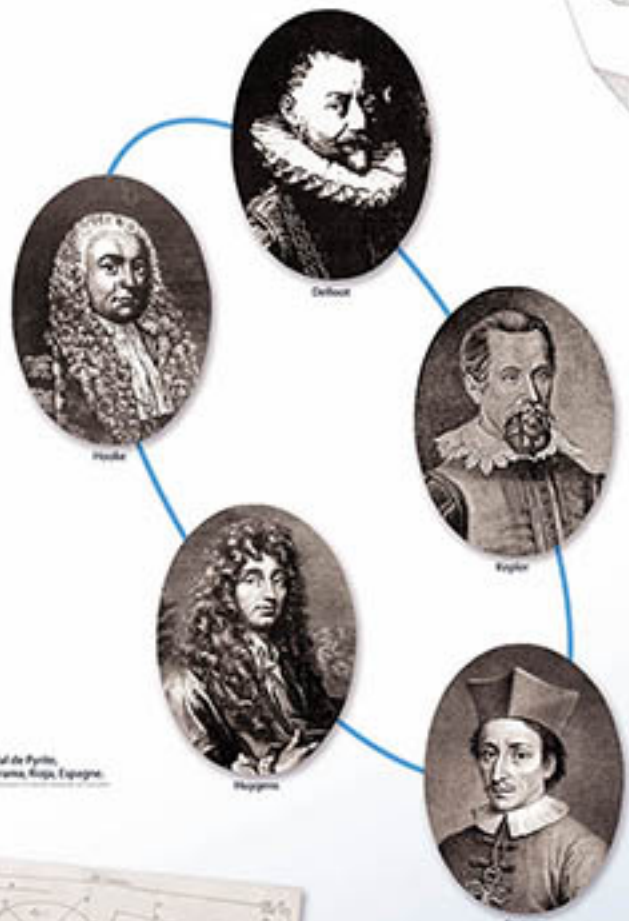
Buffon



Trois mains tenant des outils de sculpteur



Cristal de Pyrites, Alcanara, Rioja, Espagne.



Selon Aristote, la matière inerte, associée aux minéraux, est une cause matérielle qui ne pourrait pas avoir de formes propres. Seuls des causes extérieures pourraient lui en donner. De même que le marbre avait besoin d'un sculpteur pour devenir une sculpture et que la sculpture avait un but comme celui d'être un temple, le cristal devait avoir son sculpteur et son but. Longtemps, cette interprétation a influencé un nombre important de savants.

Stenon 1686
De solido intra solutione naturaliter contento alioquinque prismatico
Christian Huygens 1690
Optica Rayorum

En 1686 Stenon suggère que les roches contiennent des cristaux, appelés « fossiles » qui ne grandissent pas naturellement dans les roches, mais qui peuvent y être inclus pendant leur formation. Cela le conduisit à une théorie d'un processus de sédimentation, qu'il décrit en 1688, dans l'ouvrage De solido intra solutione naturaliter contento alioquinque prismatico. Dans ce même livre, Stenon mentionne que les angles des faces des cristaux de quartz restent constants, malgré leurs différentes formes. Pour expliquer les formes et les propriétés optiques de la calcite, Huygens dans Optica Rayorum reprend la même idée et propose que les cristaux soient des empilements de petites particules sphériques ou ellipsoïdales.



Illustration de Stenon 1686

De la mesure géométrique au modèle

A partir du 18e siècle, alors que rien ne permet de voir à l'intérieur des cristaux, les cristallographes imaginent leur structure interne à travers l'observation de leur géométrie externe.

Classer par la forme ?

En 1669, Stensen suggère que la forme hexagonale des cristaux de quartz est préservée au cours de la croissance par les apports successifs de couches parallèles, déposées par un liquide extérieur. Cette idée est reprise par Guglielmini qui propose quatre formes de base pour les cristaux (le prisme hexagonal, le cube, le rhomboèdre et l'octaèdre).

Une constance des angles

Romé de l'Isle reprend l'idée de Linné, connu pour sa classification du vivant, d'utiliser la forme des cristaux comme critère de classification. Afin de réaliser des reproductions de cristaux en terre cuite, il demande à Carangeot de mesurer les angles entre les faces : ils sont identiques pour un même type de cristal.



Romé de l'Isle

Modèle en bois de Haüy

Modèles en bois et reproductions des cristaux faits par Haüy pour illustrer l'empilement de « briques » identiques impliquant les formes des cristaux. La petite histoire dit que c'est en brisant accidentellement un cristal de calcite (le spath d'Islande) et en observant les éclats identiques, l'empilement des parallélépipèdes à l'inverse des briques formant d'un verre cassé, que Romé de l'Isle est l'inventeur d'un tel empilement.



Planche montrant des exemples d'empilements de briques élémentaires, tirée de cristallographie de Haüy (1822).

Un empilement de briques élémentaires

Les formes cristallines ne doivent donc rien au hasard, chacune est une caractéristique propre à chaque corps chimique solide. En observant des morceaux de calcite brisée, Haüy bâtit un modèle dans lequel les cristaux résultent de l'empilement de petites briques qu'il appelle des molécules intégrantes.

Pour expliquer les faces

Haüy remarque aussi que les faces observées résultent d'empilements simples, c'est la loi des décroissements simples. Il introduit une loi de symétrie qui postule que les décroissements sont les mêmes à partir des faces, arêtes et sommets équivalents d'un solide primitif. Les travaux de Romé de l'Isle et de Haüy donnent naissance à une nouvelle science : la « cristallographie ». Avec l'astronomie, la mécanique et l'optique, elle est l'une des sciences physiques les plus anciennes connues.

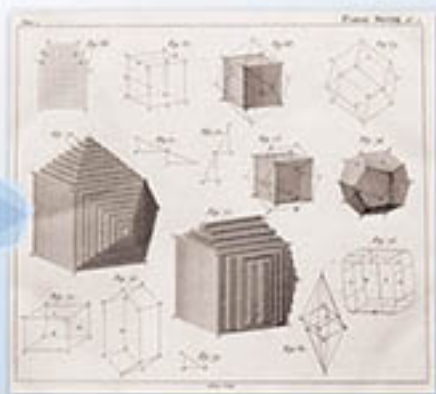


Romé de l'Isle



Galets utilisés par Carangeot pour faire les modèles « Terre cuite ».

Dès 1783, pour faciliter la compréhension et l'achat de son Essai de cristallographie, Romé de l'Isle offre en cadeau à chaque souscripteur des reproductions de cristaux en terre cuite. Distribués par dizaines ou par ensemble de 488 modèles, ces Terres Cuites devinrent très populaires. Mais mesurer les angles entre les faces d'un cristal n'est pas facile. Lorsque Romé de l'Isle demande à Carangeot ce travail, celui-ci réalise des galets faits d'abord en carton, puis en cuivre. Plus tard, Carangeot se fabrique d'utiliser un rapporteur avec une arête mobile (le « mesure angle »). C'est grâce à ces développements techniques qu'il découvre l'équivalence des angles pour chaque type de cristal, ce qui permettra à Romé de l'Isle de formuler la loi de constance des angles. En 1829, Bravais développe un goniomètre optique qui utilise la réflexion de la lumière pour déterminer avec précision les angles des faces des cristaux.





Les cristallographes

inventent la symétrie pour classer les cristaux

Au 19e siècle, les chercheurs allemands et français introduisent les concepts d'axe, centre et plan de symétrie et de réseau comme critères de classification et utilisent les mathématiques pour les formaliser.

Morphologie cristalline : plan, centre et axe de symétrie

Pour classer les minéraux, les cristallographes développent une nouvelle signification du mot symétrie réservé jusqu'alors à l'architecture (en grec : « juste mesure »). Ils parlent de centres et d'axes de symétrie d'ordres variés, et retrouvent les plans de symétrie introduits indépendamment en 1794 par le mathématicien Legendre. Weiss refuse le concept de molécules intégrantes de Haüy, et devient le maître d'une école allemande qui privilégie la symétrie. Hessel et Frankenheim montrent qu'il n'y a que 32 façons de combiner ces symétries.

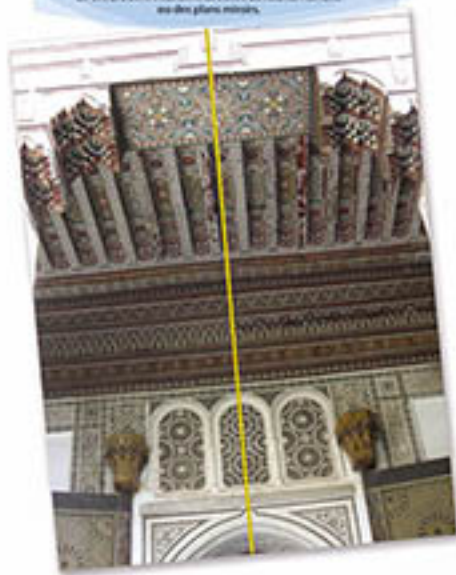
Une notion de réseau

En 1840, Delafosse remplace les briques de matière par des volumes formés de vide et de molécules jointives orientées semblablement. En 1848, Bravais décrit l'ensemble de ces volumes par un réseau avec une maille qui se répète et un motif identique à chaque sommet (appelé noeud de la maille par analogie avec un filet de pêche). Il montre qu'il n'existe que 14 types de réseaux.

Cette classification des cristaux par la symétrie et le réseau reste la nôtre. Elle est précieuse pour étudier les propriétés physiques des cristaux : propriétés optiques, mécaniques ou thermiques.



La symétrie dans l'architecture arabe et les broderies hongroises
« une symétrie » a juste rapport entre les mesures - dit-on les notions d'harmonie et de beauté. Selon la motif répétitif, la symétrie de ces broderies combine des axes de rotation formés ou des plans miroirs.



La Cristallographie devient une science à part entière, elle s'appuie sur l'algèbre et la géométrie des cristaux, de nombreux ouvrages paraissent comme celui de Frankenheim sur la symétrie. Celle-ci est enseignée à l'université à l'instigation de ce cours de Des Cloizeaux à l'École Normale.



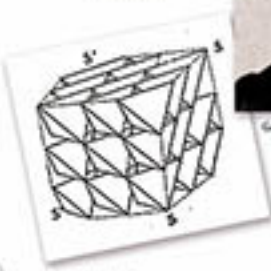
Christian Samuel Weiss



Johann Hessel



Gabriel Delafosse



Modèle proposé par Delafosse



Alfred Des Cloizeaux 1861 Leçons de Cristallographie



Moritz Frankenheim 1842 System der Krystalle





Comprendre les formes des cristaux : symétrie, périodicité et... macles

Durant le 19e siècle, la notion de périodicité (répétition régulière) et d'un ordre atomique s'impose pour comprendre la forme des cristaux et leur symétrie.

L'idée de Bravais est la suivante : une face cristalline se développe d'autant plus lorsque dans son plan les liens entre molécules sont plus forts. Ces plans qui apparaissent préférentiellement sont les plus denses en molécules.

Combiner symétrie et réseaux

À la fin du 19e siècle, les molécules hypothétiques sont remplacées par des motifs plus complexes contenant des atomes et de nouvelles symétries possibles.

Ces symétries de motif sont imaginées par Sohncke puis répertoriées par Schoenflies et Fedorov. Cette théorie, abstraite, ainsi que la périodicité des cristaux seront validées en 1912 par la diffraction des rayons X.

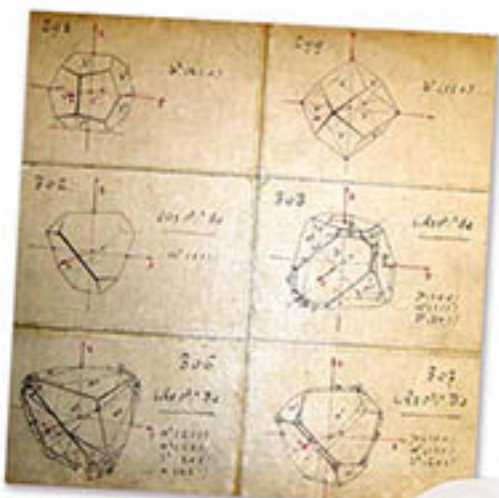
Relier la forme des cristaux avec leur structure atomique

Dans la lignée des travaux de Bravais, Georges Friedel observe un grand nombre de cristaux naturels et démontre que la fréquence d'apparition d'une face est liée à sa densité en noeuds du réseau et donc à la structure intime du cristal. C'est la loi de Bravais-Friedel.

Au début du 20e siècle, sans « voir » dans le cristal, les cristallographes ont donc déjà développé une connaissance expérimentale et théorique des cristaux.



Auguste Bravais



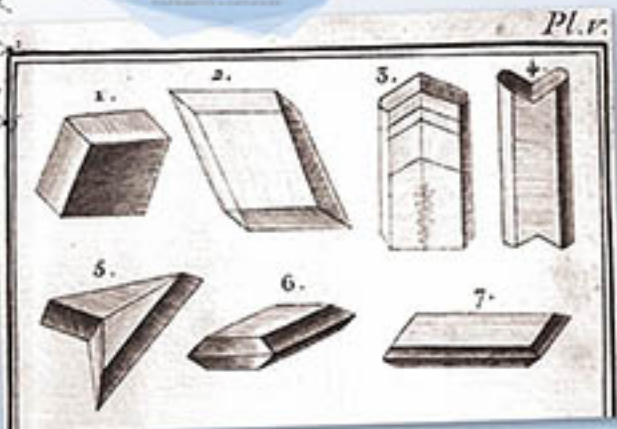
Planches décrivant les symétries utilisées par Auguste Bravais pour son enseignement à l'École des Mines de St Etienne.



Georges Friedel

Macles, Jumeaux, Twin...

Certains cristaux forment des groupes aux formes superposées, en croix, en filices, en étoile, en aile de papillon... L'association des cristaux forment des groupes très divers (rien au hasard). Une première description des macles est rapportée en 1751 par Lavoisier de Robion dans les Nouvelles idées sur la formation des fossiles. Il émet en outre de nombreuses observations et études morphologiques au 18e et 19e siècle. Les études théoriques de ces associations ont surtout lieu au début du 20e siècle sous notamment Georges Friedel qui établit une théorie des macles basée sur l'existence d'un réseau de macle qui se prolonge de façon exacte au sein de la structure du cristal.





La première expérience de diffraction des rayons X

En 1912, Laue irradie un cristal avec des rayons X. Cette expérience confirme que les rayons X ont de très petites longueurs d'onde et démontre la périodicité des cristaux.

Utiliser le cristal pour comprendre les rayons X

En discutant avec Ewald, alors étudiant, Laue a une intuition lumineuse. Il suppose que l'irradiation d'un cristal par des rayons X peut donner lieu à un phénomène optique de déviation et de séparation des faisceaux de lumière appelé interférence.

Diffraction des rayons X par les cristaux

Suivant l'idée de Laue, en avril 1912, Friedrich et Knipping irradient avec les rayons X un cristal et observent quelques taches sur la plaque photographique placée derrière celui-ci. Laue interprète ces taches comme étant dues à des interférences : c'est la diffraction des rayons X par le réseau régulier périodique des atomes présents au sein du cristal. Laue obtient en 1914 le prix Nobel de physique pour cette découverte qui démontre que les rayons X sont des ondes, comme la lumière, mais avec une longueur d'onde mille fois plus petite (de l'ordre des distances entre atomes).

Utiliser les rayons X pour comprendre le cristal

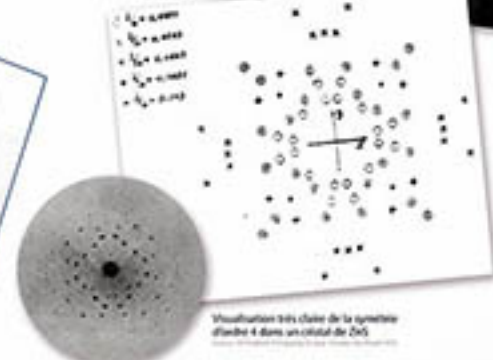
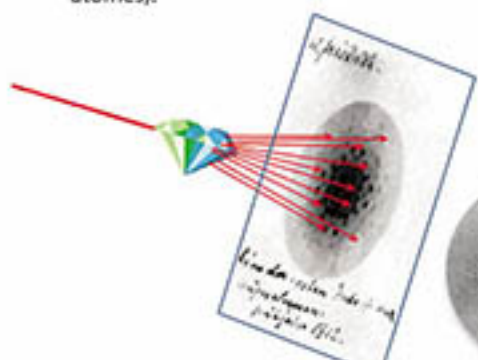
Cette expérience menée pour montrer la nature de la lumière X a aussi établi la régularité de l'ordre dans les cristaux (la périodicité) et ouvert la possibilité extraordinaire de déterminer leur organisation atomique.



Max von Laue



Cliché de diffraction des rayons X obtenu en avril 1912 par Friedrich & Knipping sur un appareil de leur construction, avec un cristal de sulfate de Zink. Ces taches sont dues à une déviation et une diffusion de faisceaux de rayons X par le cristal (c'est la diffraction des rayons X par le réseau régulier périodique des atomes présents au sein du cristal). Si le cristal a une symétrie donnée, le cliché de diffraction aura la même symétrie.



Visualisation très claire de la symétrie d'ordre 4 dans un cristal de ZnS.



Discussion scientifique au café autour de quelques boîtes, sur cette photo, M. Laue est le premier à gauche, W. Friedrich au bout de la table avec une veste blanche et P.F. Knipping le dernier à droite.

De l'importance des échanges...

Munich est une ville clé pour la physique au début du 20^e siècle avec trois laboratoires très proches les uns des autres...
- Institut de physique théorique, dirigé par A. Sommerfeld
- Institut de physique expérimentale, dirigé par H.C. Brongniart
- Institut de minéralogie et cristallographie, dirigé par F. Groth
... avec le Café Lutz Halgarten, lieu privilégié de discussions informelles.
Suite à une discussion avec un étudiant de Sommerfeld, Ewald, le théoricien Laue imagine une expérience d'arrêter des rayons X avec un cristal.
Malgré des réserves de Sommerfeld, Laue convainc les expérimentateurs Friedrich et Knipping de faire l'expérience.

Les rayons X explorent la structure des cristaux

Après l'expérience de Laue qui montre que les cristaux, périodiques, donnent des figures de diffraction des rayons X, les Bragg, William Lawrence et son père William Henry, développent la radiocristallographie. Celle-ci permet de déterminer la structure atomique des cristaux.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

En 1912, Les Bragg père et fils analysent de façon détaillée les résultats de Laue. Le fils, William Lawrence, âgé de 22 ans, formule une loi qui permet de calculer la position des atomes dans un cristal en utilisant la façon dont les plans réguliers de ce réseau cristallin diffractent les rayons X : la loi de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$.

La diffraction des rayons X passe alors du statut de phénomène physique à celui d'outil d'exploration de l'organisation des atomes au sein des cristaux.

Les rayons X pour voyager à l'intérieur du cristal

Dès 1912, les Bragg imaginent et construisent un nouvel appareil : un diffractomètre à rayons X. Ils réalisent de nombreuses mesures avec leur diffractomètre et déterminent la structure atomique de nombreux cristaux. Les Bragg obtiennent le prix Nobel de physique en 1915.

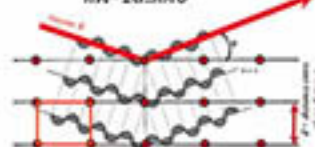


William Lawrence Bragg (1879-1962)

Loi de Bragg

William Henry Bragg, professeur de physique, est persuadé que les rayons X sont des particules identiques aux électrons, mais ne portant pas de charge électrique. Avec les résultats de Laue, il comprend que cette expérience confirme l'existence des rayons X comme étant une lumière (ou une onde). Son fils, alors âgé de 22 ans, est un spécialiste incallable de la conception d'instrument par son père et c'est en voulant le pousser qu'il formule la loi de Bragg elle-même qui relie la déviation des faisceaux à la distance entre les plans formés par les atomes.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



William Henry Bragg (1879-1962)

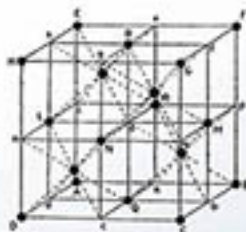
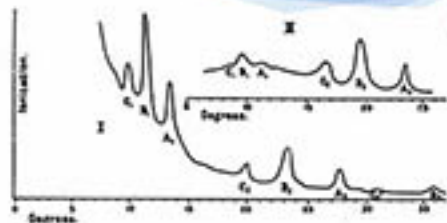
Le diffractomètre de Bragg

Ce diffractomètre comporte une source qui irradie selon un angle connu la surface d'un cristal et un détecteur orienté selon un angle égal à l'angle d'incidence qui enregistre l'intensité des faisceaux diffractés. Ce diffractomètre équipé d'un détecteur à gaz permet une mesure directe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction.

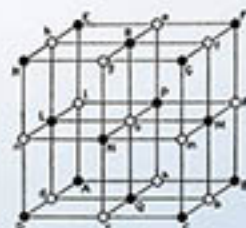


« Cristal » de sel...

Les expériences de diffraction des rayons X mettent en évidence la régularité de l'ordre des atomes dans un cristal, sa périodicité. C'est un ordre analogue à celui obtenu dans un tas de noix (voir la structure d'un tas de noix ci-dessous), à moins un empilement régulier périodique.



Diamant



Sel NaCl



Voilà l'architecture de sel et de diamant

William Henry et William Lawrence Bragg ont fait de nombreuses mesures avec leur diffractomètre et déterminent la structure atomique de nombreux cristaux comme celles de sel NaCl et du diamant faite des quatre seuls atomes de carbone.





Verre et Cristal

Cristal d'Arques, Cristal de Bohême, ... un cristal ?

Le mot « cristal » est souvent associé à la transparence et l'éclat. Il est synonyme de beauté et de richesse. Certains services royaux ou princiers sont en cristal de roche. Ils ont été imités par la bourgeoisie avec des objets d'art de la table et des verres de qualité appelés aussi « Cristal ». Toutefois, ces objets sont des verres, comme l'est l'obsidienne volcanique, et non des cristaux car refroidis trop rapidement.

Le verre est un matériau non cristallin

C'est un matériau amorphe formé d'atomes ayant un arrangement désordonné comme dans un liquide figé. Ces verres sont synthétisés depuis l'Antiquité, mais il a fallu des siècles pour réussir à les réaliser aussi transparents que le cristal de roche. A contrario, le cristal de roche très transparent est de la silice cristallisée, donc ordonnée.

Paire en verre (190 - 300 ans av JC)
Musée de Botteghe - Rome



Les premiers verres (Pline l'ancien) racontent que le verre a une origine géométriquement parfaite. Les marchands égyptiens, lors d'une nuit sur la côte phénicienne, avaient fait un feu sur la plage près de leurs sacs de natron. Soitement du carbonate de sodium et utilisé comme produit de conservation du corps dans les momies égyptiennes, le fondus dans le feu obtint de cet feu une forme liquide. La silice du sable et est mélangé au sodium du natron pour faire un verre. Ce verre, comme les verres romains et grecs d'alors, est opaque et peu transparente. Il a fallu des siècles pour savoir le faire transparent.



Styphes (1er siècle Pompéi)



« cristal » et « cristal »
Dans un cristal, les atomes sont ordonnés comme le sont les bûches de bois dans ce tas. A contrario, dans un verre les atomes sont désordonnés comme le sont ces mêmes bûches de bois dans ce tas. Il en va de même pour le verre et le cristal, qui diffèrent alors en simple tas de bois.

Vivre en « Cristal »

Habituellement, le mot cristal a souvent été associé aux matériaux transparents les plus parfaits, c'est le cas des verres cristallins. L'appellation « cristal » pour le verre a été utilisée à tort ou à raison à la fin du XIXe siècle par les vendeurs, républicains pour caractériser des objets en verre particulièrement fins et transparents. Au XIXe siècle, un autre verre de grande qualité, le verre de Bohême est fabriqué à partir de sable qui contient beaucoup de quartz, de potasse et de chaux très purs. Sa transparence et son éclat le font aussi appeler « Cristal de Bohême ». La coloration du verre est obtenue en ajoutant des métaux ou des oxydes métalliques lors de son processus de fabrication. Les verres sont appelés cristallins cristallins car il agit dans la composition du verre (silice SiO₂, chaux, ...) d'un minimum de 24% d'oxyde de plomb (de minium). Le plomb rend le verre plus flexible et plus malléable lors de son travail. Il est aussi plus transparent que le verre ordinaire. Il est moins dur, ce qui lui permet de se tailler plus facilement. Ces verres au plomb sont apparus en Angleterre au XVIIIe siècle.

Source: Musée d'Orsay de Paris



Souffleurs de verre des cristalliers du Val Saint-Lambert SA.



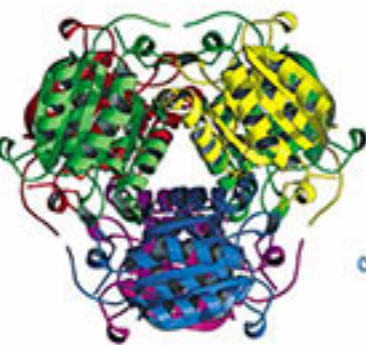
Jouez avec les symétries : construisez un cristal.

Nous pouvons paver une surface avec des motifs ou des pavés identiques (carrés, rectangles, hexagones), de même nous pouvons paver un volume avec de petits volumes (ou briques) identiques (cubes, parallélépipèdes, prismes,...). La forme des pavés impose un maillage symétrique.

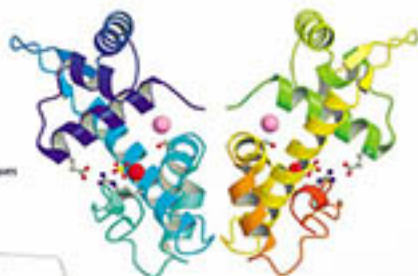
Essayez avec ces pavés ...

Tous ces volumes ou surfaces ont une symétrie axiale d'ordre 2, 4, 3 ou 6 (angles de 180°, 90°, 120° ou 60°).

Si nous utilisons des pavés pentagonaux (5 côtés, angles 72°) ou décagonaux (10 côtés, angles 36°) qui sont des surfaces ayant une symétrie d'ordre 5 et 10 respectivement, un tel pavage ne permet pas de couvrir complètement une surface, il reste toujours des trous. Il en est de même pour les volumes ayant une symétrie d'ordre 5 ou 10 comme l'icosaèdre, le pentagonododécaèdre, ... aussi, pour les chercheurs cristallographes, cette symétrie était interdite pour les cristaux.

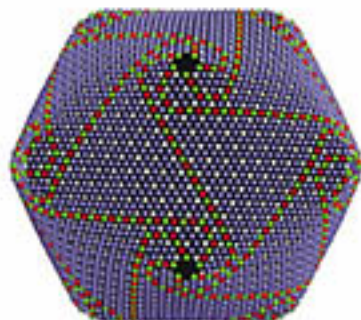


Différentes symétries de macromolécules biologiques



Les « quasi-cristaux » troublent les certitudes

La découverte en 1984 de « quasi-cristaux » dans des alliages d'aluminium et de manganèse a mis en cause les certitudes des cristallographes et des physiciens : un ordre quasi-périodique peut exister, il se décrit par un empilement régulier de deux briques différentes.

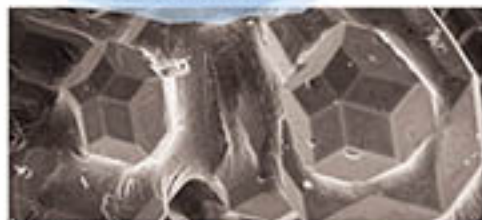


Symétrie icosaédrique existant dans un très gros virus (2,74 µm)



Symétrie des quasi-cristaux vue par diffraction électronique

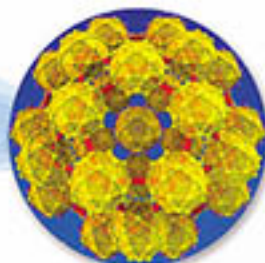
La découverte des quasi-cristaux par Shechtman, Blech, Cahn et Gratias, a été réalisée sur certains métaux refroidis rapidement. Au microscope ces matériaux peuvent présenter de belles faces pentagonales. Cette découverte signifiait l'existence d'un nouvel état ordonné de la matière : il ne s'agit pas d'une organisation aléatoire répétitive à longue distance mais qui ne contient pas de périodicité. Cet ordre régulier, quasi-cristallin, est obtenu par l'assemblage de deux types de diffusion comme dans les cristaux, mais elles ont une symétrie d'ordre 5 ou 10. Depuis 1992 l'Union Internationale de Cristallographie a défini un cristal comme un matériau qui a une organisation ordonnée de la matière, périodique ou aperiodique, qui se signale par le caractère discret de ses taches de diffraction.



Quasi-cristaux vus au microscope

Modèle de structure quasi-cristalline publié dans la revue Nature

Position des atomes dans un matériau présentant un ordre quasi-cristallin. Cette structure a été étudiée au synchrotron ESRF de Grenoble par une équipe franco-japonaise.



Parallèle-symétrie de mosaïques arabes

Mosaïque marocaine de la Casbah de Tlemcen dans le Haut Atlas.

Elle présente une symétrie proche d'un quasi-cristal. Le réseau quasi-cristallin a été dessiné en blanc noir par I. Matickovic à l'occasion du 24th European Crystallographic Meeting en 2007.



Arche d'une porte de Marrakech présentant des arabesques ayant chacune un motif de symétrie propre.



Touss, Basilique de Kairouan présentant des motifs périodiques ayant plusieurs symétries.



Le cristal, la chiralité et Pasteur

La chiralité est une notion fondamentale utilisée dans la chimie et la physique. Existant dans certains cristaux, elle est une réalité pour la chimie du vivant et une condition indispensable pour certaines propriétés physiques.

La chiralité des molécules

En 1848, Pasteur remarque que des cristaux peuvent avoir deux formes identiques et cependant opposées, images l'une de l'autre dans un miroir. Il l'interprète par l'existence de deux molécules chirales. La chiralité des cristaux est notamment due à la façon dont sont ordonnés les atomes ou les molécules qui les composent. Les molécules asymétriques ont deux formes chirales, dans la nature en général une de ces formes est dominante.

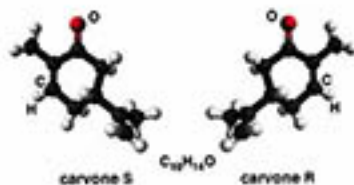
Notre corps est construit avec des briques...

... élémentaires chirales : acides aminés, sucres...

Une molécule chirale sous l'une ou l'autre forme n'aura pas le même effet sur notre corps. C'est le cas pour certains médicaments, et pour la perception de certains goûts et odeurs.



Chiralité des mains. Lorsque les mains sont tournées vers le sol, la main gauche n'est pas superposable à la main droite.



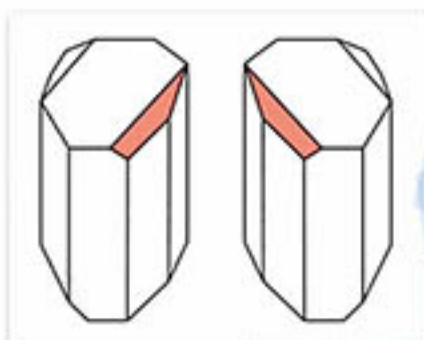
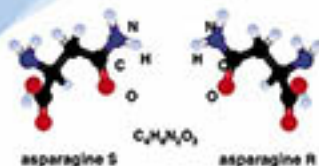
Des énantiomères aux propriétés différentes

Deux énantiomères possèdent des propriétés physico-chimiques identiques dans un environnement symétrique. En revanche, ils sont perçus différemment par les organismes vivants. Autrement dit, selon que la molécule se trouve sous l'une ou l'autre forme elle n'aura pas le même effet.

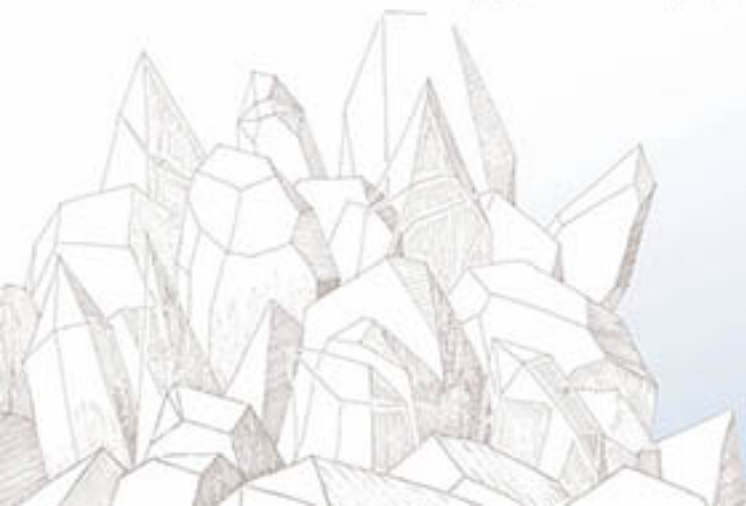
Cela explique pourquoi une molécule de carvone R peut avoir une odeur de menthe verte alors que celle de carvone S a une odeur de camomille, nos récepteurs olfactifs sont sensibles à la chiralité.

Il en est de même pour le goût : une molécule d'asparagine S a le goût amer des asperges alors que l'asparagine R a un goût sucré.

Ces différences de propriétés peuvent être dramatiques pour les médicaments : c'est le cas de la thalidomide dont une forme est analgésique et l'autre provoque des malformations fœtales.



En examinant les cristaux d'acide tartarique, Louis Pasteur remarque que deux formes de cristaux, image l'une de l'autre dans un miroir, coexistent dans le même échantillon. Il sépare ces cristaux manuellement et, en les dissolvant séparément dans l'eau, il constate que les deux formes ont des propriétés optiques différentes : l'une des formes fait tourner le plan de polarisation de la lumière dans le sens opposé à l'autre. Un mélange des deux solutions ne dévie pas cette lumière. Ces deux formes sont appelées énantiomères (le grec *enantios* = opposé).





Des cristaux pour comprendre le vivant

Afin de mieux comprendre le fonctionnement du vivant et le rôle des différentes protéines, les scientifiques cherchent à connaître leur structure. Pour cela, la diffraction des rayons X (ou radiocristallographie) est une technique extrêmement puissante. Elle présente une contrainte importante : il faut que les protéines soient sous forme de cristaux.

« Cultiver » des cristaux de protéines...

Les protéines sont de grosses molécules (macromolécules) biologiques essentielles à la vie, elles sont formées d'acides aminés. Chaque protéine a une fonction spécifique, directement liée à sa structure tridimensionnelle, c'est-à-dire à la manière dont les acides aminés sont agencés les uns par rapport aux autres dans l'espace. Les protéines ne forment pas naturellement des cristaux, il faut donc fabriquer ces cristaux artificiellement.

... pour les étudier

Il existe une relation très étroite entre l'arrangement atomique (la structure) d'une macromolécule biologique et sa fonction : la connaissance précise de sa forme permet de faire des hypothèses sur son rôle et la façon dont elle réalise sa fonction. Les études concernent la recherche fondamentale, pour une compréhension fine des processus biologiques, la recherche appliquée, ainsi que la synthèse de nouveaux médicaments.

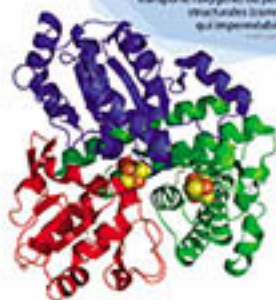


Les macromolécules

Les macromolécules biologiques sont d'énormes molécules composées de plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes et appartenant à l'une des 2 familles :

• les acides nucléiques qui sont les supports (ADN) ou les intermédiaires de traduction du message génétique de notre organisme (ARN),

• les protéines qui sont les produits de la traduction du message génétique, elles catalysent des réactions chimiques (des enzymes), transportent d'autres molécules (comme l'hémoglobine qui transporte l'oxygène) ou permettent d'être des protéines structurales (comme la kératine qui imperméabilise la peau).



Cristaux biologiques préparés pour une expérience de diffraction.

Comme un cristal de molécule inorganique, un cristal biologique est un empilement parfait tridimensionnel, ici de macromolécules. En revanche, ce dernier possède entre ses grosses molécules des « canaux » qui laissent passer les ions ou les petits des d'eau. Il ne peut donc pas être manipulé dans l'air sans risque de se dessécher et de perdre ses propriétés. Les cristaux biologiques sont congelés avant d'être étudiés à la lumière synchrotron des rayons X très intenses.



Expérience de biocristallographie

Une expérience de biocristallographie consiste à produire de grandes quantités de macromolécules sous forme ultra pure :

• à cultiver des cristaux (sans étape empirique et longue et en grande partie robotisée)

• à livrer ces cristaux avec une source synchrotron externe de rayons X (comme l'ESRF à Grenoble ou SOLEIL près de Paris) car les cristaux biologiques sont petits (1-10 nm) et donnent un signal faible.

• à analyser les clichés de diffraction en accès pour déterminer la structure de la molécule étudiée.



La malaria est transmise par des piqûres de moustiques. Elle cause près de trois millions de morts par an. Les traitements sont de moins en moins efficaces. Pour faciliter la recherche de nouveaux médicaments, il est nécessaire d'étudier la structure des protéines relais qui transmettent le parasite vers les globules rouges.





Les rayons X et l'ADN

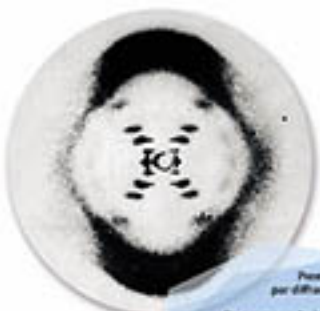
L'ADN est présent dans toutes les cellules vivantes. C'est le support de l'hérédité, qui recèle le « secret de la vie ».

Elle est constituée de deux brins complémentaires formés par deux séquences régulières de petites molécules, enroulées en double hélice. Ainsi, elle peut se dupliquer en molécules identiques entre elles, propriété à la base de la génétique. C'est ce cliché d'un pseudo-cristal fait de fibres d'ADN, de Rosalind Franklin, obtenu en 1951 par diffraction des rayons X, qui a permis de déterminer la forme de la molécule.



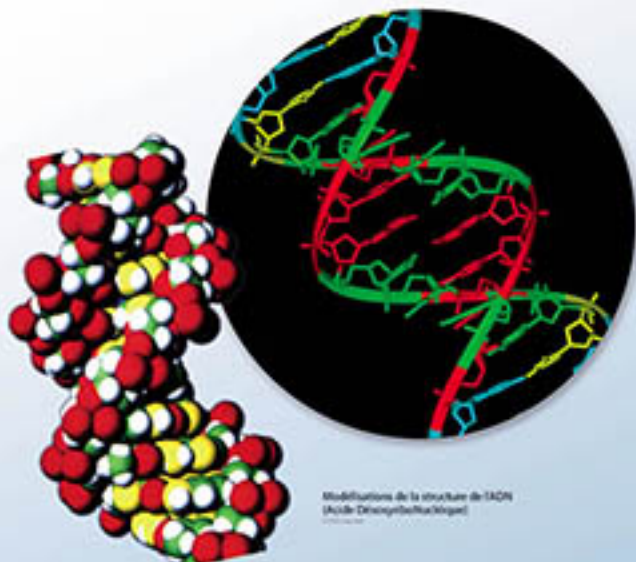
Rosalind Franklin, James Watson et Francis Crick devant une modélisation d'ADN et Maurice Wilkins

C'est un samedi qui commence en 1953 lorsque le futur Franklin-Mitcher s'assoit à la table dans le regard de la cellule. Après la seconde guerre mondiale, la compétition de la structure de la molécule fait l'objet d'une course acharnée entre scientifiques. Dans le laboratoire de W.L. Bragg à Cambridge en Angleterre, il y a Francis Crick, physicien théoricien qui travaille au Département de Biologie et James Watson, jeune biologiste récemment réintégré avec sa spécialité X, au King's College de Londres se trouvent les expérimentateurs. Rosalind Franklin et Maurice Wilkins, un peu en retard, tandis qu'un autre élève du grand chimiste Louis Pauling suggère une structure à trois hélices pour l'ADN, Pauling donne la bonne idée mais ne trouve dans son application. Il faut tout un travail...



Première image obtenue par diffraction sur des fibres d'ADN

Pour comprendre la structure de l'ADN Rosalind Franklin réalise une sorte de cristal artificiellement en alignant de longues fibres de molécules d'ADN. Avec ce cristal au feuil elle obtient des clichés de diffraction X de qualité exceptionnelle. Wilkins montre ces clichés à Crick et Watson, qui en interprétant des parties du puzzle moléculaire, trouvent, par essais et erreurs, la structure correcte de l'ADN en double hélice. Crick, Watson et Wilkins reçoivent le prix Nobel de médecine en 1962. Rosalind Franklin, décédée à 38 ans en 1958, ne pourra pas accéder à cet honneur, réservé à un scientifique vivant.



Modélisations de la structure de l'ADN (Acide Désoxyribonucléique)



Les cristaux jouent avec la lumière

Ils peuvent l'absorber, la produire, la dédoubler ou même changer sa couleur.

Un cristal absorbant

Il peut détruire de la lumière. Si cette destruction ne concerne pas la lumière visible, le cristal est transparent. Un cristal noir absorbe toute la lumière visible. S'il est coloré il absorbe une partie de la lumière. Absorption et couleur dépendent de l'arrangement des défauts et de la nature des atomes du cristal.

Un cristal fluorescent

Il contient dans sa structure des atomes particuliers qui émettent de la lumière lorsqu'ils reçoivent une autre lumière comme les UV. La couleur émise dépend des atomes contenus dans la matière, mais aussi de l'énergie - la longueur d'onde - de la lumière reçue.

Un cristal anisotrope

En le traversant, les propriétés de la lumière sont modifiées selon l'orientation du cristal. C'est le cas du quartz et surtout de la calcite.

Un cristal LASER

En plaçant un cristal fluorescent entre deux miroirs, la lumière émise par fluorescence peut devenir une Lumière Amplifiée par Stimulation d'Emission de Rayonnements : d'où son nom cristal LASER. La lumière émise par un LASER se propage seulement dans une direction de l'espace. Elle est beaucoup plus intense qu'une lumière émise par fluorescence.

Un cristal « non linéaire »

Certains cristaux peuvent « changer » la couleur d'un faisceau LASER, ce sont des cristaux non linéaires, ils sont également anisotropes. Cet effet est important pour les applications (diodes, écrans couleurs, stockage optique d'information, impression laser,...).



Une calcite, deux bouteilles...

La calcite dédouble la lumière de façon anisotrope, pour certains cristaux, elle sépare notamment dans l'espace les deux nouveaux faisceaux et donc crée deux images qui changent avec son orientation.

Certains cristaux contiennent des atomes qui émettent de la lumière (fluorescence) lorsqu'ils reçoivent de l'énergie. Cette fluorescence se fait dans toutes les directions de l'espace avec une couleur donnée qui peut varier suivant l'énergie reçue. Dans cette boîte noire, en variant la longueur d'onde des UV reçus, on change les couleurs émise par ces cristaux.

Le LASER...

Pour créer un LASER à l'aide d'un cristal, on place un cristal fluorescent (ou dit fluore) entre deux miroirs. On obtient un faisceau LASER fin et intense. Sa couleur est imposée par la nature des atomes du cristal, elle peut être visible ou invisible. Certains cristaux peuvent même « changer » la couleur d'un faisceau LASER.



Lumière naturelle

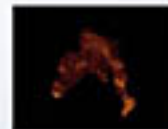
Ultra Violet court ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$)

Ultra Violet long ($\lambda \approx 366 \text{ nm}$)

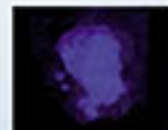
Calcite et Soufre



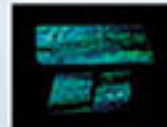
Calcite sur Zincite



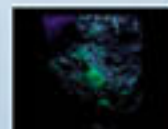
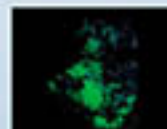
Fluorite



Lapis Lazuli et Pyrite



Fluorite variété d'Opale





Cristal, magnétisme et neutrons : de Néel à Fert

Néel a imaginé l'antiferromagnétisme. Les neutrons en ont prouvé l'existence. Fert et Grunberg ont découvert la « magnétorésistance géante » en réalisant des cristaux antiferromagnétiques artificiels. Il en a résulté des applications d'une grande importance dans la vie de tous les jours...

Dans un cristal magnétique l'ordre des moments magnétiques se superpose à l'ordre des atomes. Ces moments magnétiques des atomes peuvent s'illustrer par l'orientation des flèches de minuscules boussoles.

Comme les Rayons X permettent de voir l'ordre des atomes, les neutrons permettent de voir l'ordre magnétique, car les neutrons sont eux-mêmes des minuscules boussoles : ils possèdent un moment magnétique.

1970 : Le prix Nobel de Néel

En 1932, Néel imagine un ordre particulier, une alternance des moments magnétiques dans un sens et dans l'autre : l'antiferromagnétisme. Cela permet d'expliquer le comportement de certains matériaux magnétiques, mais cette idée va à l'encontre des théories de l'époque. Dix-sept ans plus tard, l'observation d'un cristal d'oxyde de manganèse, grâce aux neutrons, confirme l'existence d'un tel ordre.

2007 : Les prix Nobel de Fert et Grunberg

En réalisant un empilement de couches très fines (quelques nanomètres ou millièmes de mm), et en alternant des couches magnétiques et des couches non magnétiques, ils imaginent et fabriquent un cristal magnétique artificiel qui permet de contrôler à souhait le courant. Ils découvrent la propriété de MagnétoRésistance Géante, qui permet une plus grande miniaturisation des têtes de lecture et l'existence des disques durs de grande capacité.



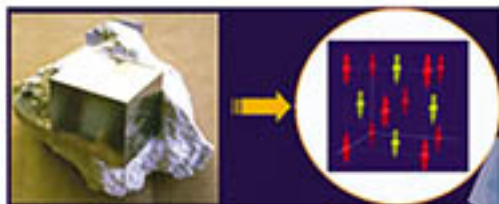
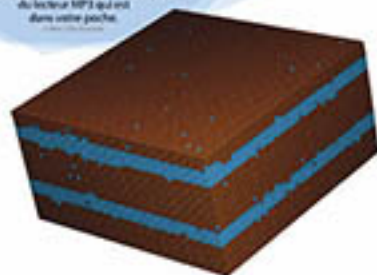
Cristal artificiel en multicouches

Comme dans des millefeuilles, tel qu'ils sont réalisés pour obtenir les propriétés de Magnéto-Résistance Géante (MRG), la MagnétoRésistance Géante est une propriété étonnante :

(1) si les couches d'atomes magnétiques sont alignées dans le même sens, le courant électrique passe : la résistance est faible.

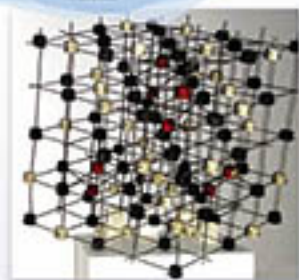
(2) si les couches sont alignées dans des sens opposés, le courant passe mal, la résistance est très élevée. Nous pouvons modifier les propriétés des transistors de ces cristaux artificiels en jouant sur leurs empilements successifs.

Plus de 500 millions de têtes de lecture MRG sont fabriquées par an dont peut être celle du lecteur MP3 qui est dans votre poche.



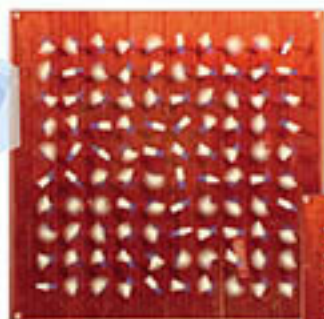
Exemple de structure antiferromagnétique dans un cristal de forme cubique, au ordre plus complexe comme dans le Magnétite.

Méthode de la Magnétite fut avec des fils de fer et des boussoles par le prix Nobel Louis Néel, pour visualiser et comprendre cette structure.

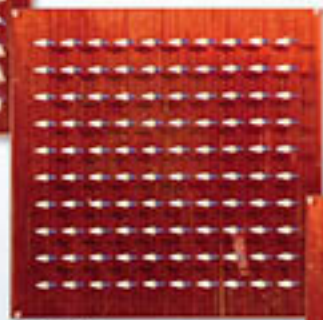


Réseau de boussoles
Les différents ordres des moments magnétiques d'un cristal peuvent se visualiser par les orientations rigides (des flèches de petites boussoles) qui regroupent les atomes magnétiques. Plusieurs arrangements sont possibles :

- alignés côte à côte horizontalement, c'est le ferromagnétisme
- tous parallèles, c'est le ferromagnétisme
- plus subtil, alternativement dans un sens et dans l'autre, c'est l'antiferromagnétisme et il en existe beaucoup d'autres...



Ferromagnétique



Ferromagnétique



Antiferromagnétique



Cultivez les cristaux

Les propriétés spécifiques des cristaux en font des matériaux clés dans de très nombreux domaines technologiques (électronique, communication, énergie, médical, défense, ...). Pour tous ces domaines, il est primordial de disposer de cristaux avec des propriétés, taille et qualité appropriées. La croissance cristalline est devenue un enjeu technologique majeur.

La cristallogenèse

Elle s'appuie sur un principe simple : former un objet solide organisé régulièrement à l'échelle atomique. Cette organisation est spontanée mais il faut lui laisser le temps de s'instaurer et ce temps est variable suivant les composés.

Prenez le temps pour faire de gros cristaux

Un composé fondu refroidi brutalement (trempé) voit ses atomes figés dans la situation de désordre (verre amorphe) qu'ils avaient dans le bain fondu. Si le refroidissement est suffisamment « lent » alors les atomes et molécules ont le temps de se déplacer et ainsi d'optimiser interactions et compacité. Ces deux facteurs conduisent à un ordre à l'échelle atomique qui va se répéter, se propager aux nouvelles molécules/atomes venant s'adjoindre à celles déjà solidifiées. Chaque « couche » d'atome reproduit l'ordre de la couche inférieure et sert de modèle ou de « patron » pour les suivantes.

Ce temps peut être très variable en fonction de chaque matériau. Si vous voulez choisir entre une gerbe de petits cristaux ou quelques gros cristaux, ajoutez du temps !



Différents cristaux biologiques cultivés pour la détermination de leur structure.



Saphirs, rubis, Corindon...

Les cristaux de corindon, saphir ou rubis sont cultivés par cristallisation à très haute température en faisant tomber de la poudre d'alumine dans une flammée, un procédé industriel découvert par Verneuil en 1867. Ces cristaux faits par l'homme sont assez parfaits que ceux faits dans la nature. Ce procédé industriel est utilisé pour faire des bijoux à moindre coût, mais actuellement en Europe, il est surtout utilisé pour réaliser les verres incassables des membres de fusée ou des supports de circuits de fusée.



Croissance de cristaux par l'homme

La croissance de cristaux commence généralement par porter le composé à cristalliser dans un état non solide (gaz ou liquide fluide ou dissout dans un solvant) puis de le soumettre vers l'état solide de manière contrôlée et lente afin de permettre à l'ordre de s'établir. Cela permet de produire des cristaux de quartz industriels mais aussi des cristaux aux couleurs multiples qui peuvent faire l'objet d'articles géologiques dans les écoles.



Reconstitution d'un cristal coloré.



Céramique à base de cristaux de fluorite.

