

## De l'étude des pierres à la radiocristallographie

**Résumé** Cet article présente l'évolution des idées sur la « science des cristaux ». Comment est-on passé de l'empilement de particules ultimes constituant les corps cristallisés, ayant la forme géométrique du cristal, à un arrangement des atomes ou des molécules obéissant à certains principes de symétrie ? Comment sont apparus les concepts de réseau cristallin, de mailles, d'axes et de plans de symétrie ? Comment est-on arrivé à pouvoir déterminer la structure d'un cristal ?

**Mots-clés** Cristaux, cristallographie, structure, réseaux cristallin, spectromètre à rayons X.

**Abstract** From the study of gems to radiocrystallography

This paper highlights the evolution of ideas on "crystals science". How did we go from the stacking of ultimate particles constituting the crystallized bodies, having the geometric shape of the crystal to an arrangement of atoms or molecules obeying certain principles of symmetry? How did the concepts of crystalline lattice, meshes, axes and planes of symmetry appear? How did we get to be able to determine the structure of a crystal?

**Keywords** Crystals, crystallography, structure, crystalline lattices, X-ray spectrometer.

### L'étude des pierres

Depuis les Grecs, le mot cristal (du latin *crystallis* ou du grec *krastallos*, glace) était utilisé pour désigner une « pierre », le cristal de roche (le quartz), qui faisait l'admiration des scientifiques pour sa transparence et sa remarquable et constante forme hexagonale. Ce n'est qu'au cours du temps qu'il fut utilisé pour représenter une classe de corps. Selon Hélène Metzger (1889-1944), en 1918, la science des cristaux prend naissance vers le milieu du XVII<sup>e</sup> siècle [1].

Si de tout temps les hommes ont remarqué dans la nature des minéraux particuliers présentant un développement régulier de faces bien planes, certains se sont contentés de les classer en fonction de leur apparence extérieure, tandis que d'autres se sont interrogés sur ces figures géométriques : sont-elles caractéristiques des minéraux ? Comment se sont-elles formées ? Quel est le « principe constituant » responsable de la forme des pierres ? À partir du XVII<sup>e</sup> siècle, l'usage du microscope, en mettant en évidence la discontinuité de la matière, contribua à faire adopter une philosophie corpusculaire des corps cristallisés : tous les corps que nous connaissons sont supposés être formés par d'innombrables particules s'éloignant ou se rapprochant selon certaines lois fixes ; la forme de ces particules est caractéristique de chaque substance.

Selon Domenico Guglielmini (1655-1710), en 1705, la figure des individus salins n'est rien d'autre que celle du cristal perceptible. Il paraît y avoir quatre figures principales pour les particules, à savoir celle du sel marin (le cube), celle du vitriol (le parallélépipède rhomboïde), celle de l'alun (l'octaèdre), et enfin celle du nitre (le prisme hexagonal). La cristallisation s'opérerait par l'empilement de ces particules ultimes dans des masses qui tendent à reproduire la figure caractéristique. Ce point de vue est partagé en 1746 par Pierre Barrère (1690-1755), pour qui il n'y a pas de théorie cinétique, pas de lois générales concernant les particules et leurs attractions mutuelles, et qui se contente d'interpréter l'expérience à partir de l'hypothèse corpusculaire en attribuant une figure aux corpuscules : rhomboïdes dans le vitriol et dans la soude ; carrés dans le sel gemme, dans le sel marin et dans le sucre ;

triangles équilatéraux dans l'alun ; filets triangulaires dans le nitre [1].

Les naturalistes se sont posé la question de savoir si les figures géométriques sont caractéristiques des minéraux. Carl von Linné (1707-1778) établit les grandes lignes du classement des minéraux en considérant leur forme cristalline. Johan Gottschalk Wallérius (1709-1785) s'interroge pour savoir si la forme permet de définir un cristal aussi rigoureusement que l'analyse chimique ; rien n'est moins sûr conclut-il à partir de l'analyse du quartz. Mais pour Jean-Baptiste Romé de l'Isle (1736-1790) et Georges-Louis Leclerc, comte de Buffon (1707-1788), la forme cristalline n'étant qu'une propriété secondaire ne permet pas un classement. En effet, la même forme peut appartenir à des substances très différentes entre elles. Il faut, dit Romé de l'Isle en 1772, que trois qualités soient simultanément réunies pour définir un minéral : la même forme cristalline, la même pesanteur et la même dureté spécifique. Ce refus de faire de la forme cristalline un caractère spécifique des minéraux est repris en 1792 par Torbern Olof Bergman (1735-1784) qui ne la considère que comme une résultante des conditions dans lesquelles les différentes pierres prennent naissance.

Pour les chimistes de la deuxième moitié du XVIII<sup>e</sup> siècle, seule l'expérience peut nous éclairer sur la formation des cristaux. Ils ne formulent aucune hypothèse sur la structure primitive de la matière. Dans son *Dictionnaire de chimie* (1766), Pierre-Joseph Macquer (1718-1784), après avoir observé les figurations cristallines qui caractérisent les cristaux métalliques ou salins qu'il a obtenus, considère pour préciser les phénomènes se produisant lors de la genèse de toutes les cristallisations que les molécules primitives intégrant des différents corps ont chacune leur figure constante, toujours la même, qui leur est propre. Pour Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), tout ce que nous avons besoin de savoir, c'est que les molécules spécifiques de chaque corps cristallisé, dernier terme de sa division mécanique, sont des « *particules similaires* » qui se superposent dans l'acte de cristallisation. Antoine Baumé (1728-1804) admet également en 1773 que les cristaux réguliers sont dus à l'agglomération symétrique de particules très petites et régulières.

Lavoisier portera une grande attention aux circonstances de la cristallisation en étant plus frappé de la dissemblance apparente des cristaux que de leur ressemblance : « [...] rien n'est plus constant au contraire que la figure des molécules primitives des corps surtout à l'égard des sels. Mais les cristaux qui se forment sont des agrégations de molécules, et les molécules, quoique toutes parfaitement égales en figure et en grosseur, peuvent prendre des arrangements différents qui donnent lieu à une grande quantité de figures toutes régulières et qui paraissent quelquefois n'avoir aucun rapport ni entre elles, ni avec la figure du cristal originaire » [2, tome 2, p. 422].

## La naissance de la cristallographie

Pour expliquer ces différentes figures régulières que peuvent prendre les cristaux ou leurs parties constituantes, Johannes Kepler (1571-1630), Robert Hooke (1635-1703) et Christiaan Huygens (1629-1695) introduisent la notion fondamentale de périodicité du cristal. Huygens utilisera en 1690 un modèle d'empilement compact de « sphéroïdes plats » pour interpréter le phénomène de diffraction du cristal d'Islande (figure 1).

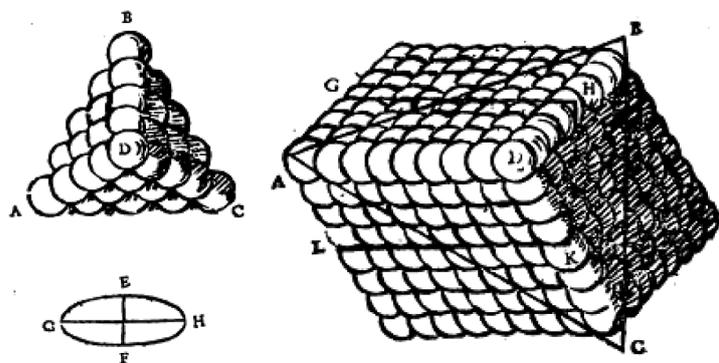


Figure 1 - Les représentations d'empilements de sphéroïdes par Huygens (*Traité de la lumière*, p. 93).

Ce phénomène de double diffraction du cristal d'Islande (ou spath d'Islande) avait été mis en évidence en 1669 par un physicien danois, Erasmus Bartholin (1625-1698). Si ce dernier n'a pu trouver la vraie cause de la biréfringence, ses observations ont permis à Huygens, qu'il avait rencontré à l'Université de Leyde, de la découvrir. Sur le plan de la cristallographie, il fut le premier à observer la conservation de la forme rhomboédrique du cristal par clivage : « Ainsi le corps tout entier représente un prisme rhombique ou rhomboïde. Et ce n'est pas seulement l'ensemble du corps qui montre un tel aspect, mais il le conserve en tous ses morceaux, si on le casse soigneusement » [3, p. 197].

La même année, en étudiant des cristaux de quartz d'origines et de formes différentes, un autre physicien danois, Niels Steensen (Nicolas Sténon en français, 1638-1686), remarque que leurs faces forment toujours les mêmes angles entre elles. Mais des irrégularités sont observées dans la forme des cristaux d'un même minéral. Les altérations apparentes sont dues aux circonstances accidentelles de la cristallisation. En 1706, Guglielmini affirme que les cristaux de chaque sel ont une forme propre avec les angles plans des faces toujours les mêmes.

Guillaume-François Rouelle (1703-1770) s'est intéressé aux cristaux de sels marins. Il en déduit en 1744 une conclusion intéressante, ébauche grossière des assemblages réticulaires et géométriques de la théorie de Haüy. Il indique en effet que le cube est le « noyau » de toutes les formes cristallines du sel

marin, c'est-à-dire que les cristaux d'aspects différents sont tous dus à des agglomérations de petits cubes dont les facettes se touchent. Par là s'explique que les angles des cristallisations les plus diverses sont constamment droits.

## La cristallographie géométrique

Avec Romé de L'Isle, l'étude de la science des cristaux va aborder un tournant pour devenir la cristallographie. Jusque-là, les scientifiques cherchaient à montrer que les cristaux les plus divers ne diffèrent les uns des autres que par les figures variées de leurs molécules constituantes. Lors de la genèse des cristaux, ces molécules, qui étaient précédemment disséminées dans un milieu fluide, se rapprochent peu à peu et s'assemblent suivant les lois de la nature. Mais une question restait sans réponse : comment se fait-il qu'un cristal donné, quoiqu'à peu près géométrique et à peu près semblable aux autres échantillons de la même espèce chimique, n'a pas une figuration absolument spécifique ? Après avoir observé un rapport constant entre la composition des cristaux et leur forme cristalline, Romé de L'Isle chercha à apporter une preuve expérimentale à ce qu'il avançait. C'est ce qui l'amena, après avoir mesuré les angles des cristaux avec un goniomètre, à formuler en 1783 le principe d'invariabilité des angles dièdres : « Les faces d'un cristal peuvent varier dans leur figure, et leurs dimensions relatives ; mais l'inclinaison respective de ces mêmes faces est constante et invariable dans chaque espèce » [4, p. 93]. Avec le même état d'esprit que les chimistes expérimentalistes de l'époque qui préféraient s'en tenir aux faits, négligeant les théories mécaniques sensées expliquer les phénomènes naturels, Romé de L'Isle donne une explication de la formation des cristaux reposant sur des principes géométriques en différenciant bien les molécules intégrantes, qui ont chacune une figure constante et déterminée et qui tentent à se rapprocher et à s'unir pour cristalliser, des parties constituantes des corps.

## L'apport fondamental de Haüy

Il reviendra à René-Just Haüy (1743-1822) de faire entrer la cristallographie dans une phase mathématique qui en fera une science essentiellement formelle. Pour Haüy, « Deux choses sont à considérer pour le naturaliste dans un cristal. 1° - La figure de ses molécules constituantes. 2° - L'arrangement qu'elles gardent entre elles. » La figure des molécules constituantes d'un même minéral est fixe et intangible ; elle nous est dévoilée par les sections de clivage, « divisions naturelles sans brisures auxquelles se prêtent la plupart des cristaux. » En s'inspirant de sa première découverte concernant un échantillon de calcite et en procédant à des divisions mécaniques, Haüy a cherché la forme primitive, ou noyau, d'une grande quantité d'espèces cristallines. Il convient de signaler que cette notion de « noyau », déjà introduite par Rouelle pour le cristal de sel marin, a été utilisée par Bergman qui considérait les formes diverses d'une même substance comme produites par la superposition de plans décroissants régulièrement autour d'un noyau cristallin de figure constante.

Le mérite de Haüy est de l'avoir utilisée pour la généraliser par un très grand nombre de recherches. Haüy suppose que la figure primitive de cette espèce de noyau (cubique pour le sel marin, octaédrique dans la fluorine, prismatique dans le topaze) se conserverait si on poursuivait le clivage jusqu'à des dimensions ayant encore les propriétés du cristal initial. Il la nomme molécule intégrante et la différencie de la molécule

constituante : « Ainsi nous admettons dans les minéraux deux sortes de molécules ; les unes que j'appelle molécules intégrantes et qui sont censées être les plus petits solides que l'on puisse extraire du minéral sans altérer sa nature ; et les autres que j'appelle molécules principes, molécules élémentaires et qui sont dans le cas présent, d'une part celles de la chaux, et de l'autre, celles de l'acide carbonique » [5, tome 1, p. 50]. Ces molécules intégrantes, comparables à l'élément chimique de Lavoisier, car correspondant au dernier terme de la division mécanique de la matière, seraient de six types fondamentaux : parallélépipède, tétraèdre, octaèdre, prisme hexagonal, dodécaèdre à plans rhombes et triangle. Elles conduisent à la formation de parallélépipèdes : « Je donne, dit Haüy, le nom de molécules soustractives à ces petits parallélépipèdes qui sont comme les éléments dont la considération suffit à la théorie, pour les distinguer des molécules intégrantes qui souvent les composent par leur réunion ; dans le cas où aucune observation n'indique la sous-division des parallélépipèdes, il est évident que la molécule soustractive est semblable à la molécule intégrante » [5, tome 1, p. 52]. Ces petits parallélépipèdes correspondent aux six systèmes cristallins actuels (à son époque, les systèmes monocliniques et tricliniques étaient confondus). Ils s'assemblent régulièrement par rangées dans les trois directions de l'espace et si leur nombre est constant dans toutes les directions autour du même noyau, le cristal formé est doué de la forme primitive. Il a par exemple imaginé que tous les cristaux de calcite, quelle que soit leur forme externe, pouvaient être réduits par clivage en rhomboèdre avec des angles interfaciaux de 75°. Et en empilant ensemble un certain nombre de petits rhomboèdres de taille uniforme, il a reconstitué les diverses formes de cristaux de calcite (figure 2).

Haüy poursuit la géométrisation de la cristallographie en proposant en 1815 une « loi de symétrie » systématisant ses conclusions sur l'inclinaison des couches de décroissement et permettant de déduire toutes les faces de toutes les formes de tous les cristaux ; loi qui souffre de nombreuses exceptions, ce que reconnaît Haüy.

La théorie de Haüy est immédiatement adoptée par les chimistes et exposée dans leurs ouvrages (Fourcroy, 1801 ; Berthollet, 1803). Mais une ambiguïté subsiste : il semble que Haüy considère qu'il est très probable que les molécules intégrantes sont les mêmes que celles qui étaient en suspension dans le fluide où s'est opérée la cristallisation [7, p. 212]. Cette idée est reprise en 1819 par Eilhard Mitscherlich (1794-1863), pour qui l'édifice que forment les atomes des divers corps simples, lorsqu'en s'unissant ils engendrent une molécule d'un corps composé, est identique à la molécule intégrante dont la répétition produit un cristal. Il crée la loi d'isomorphisme dont voici l'énoncé : « Le même nombre d'atomes, combinés de la même manière, produisent la même forme cristalline ; et cette même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes » [8, p. 419].

Cependant, suite à sa découverte du dimorphisme qui lui révéla le fait qu'une seule et même substance peut cristalliser sous deux formes différentes, Mitscherlich sera amené à apporter des restrictions à son idée première. C'est ainsi que dans un travail présenté en 1821 à l'Académie de Stockholm, il pose les questions suivantes : « Différents éléments combinés avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres éléments ont-ils la même forme cristalline ? L'identité de la forme cristalline n'est-elle déterminée que par le nombre des atomes ? Cette forme est-elle indépendante de la nature chimique des

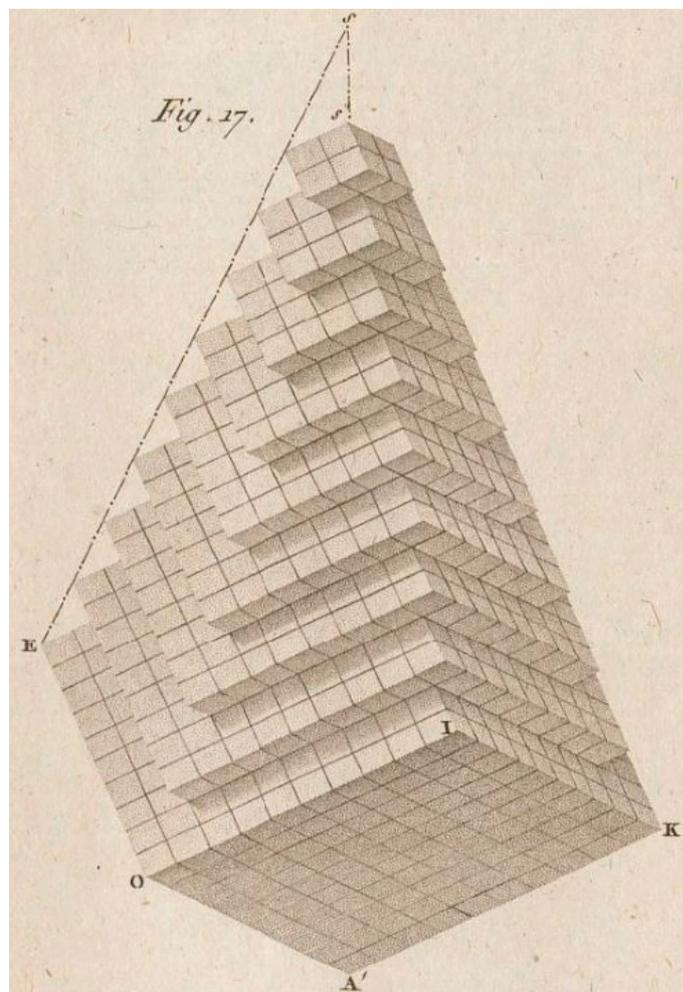


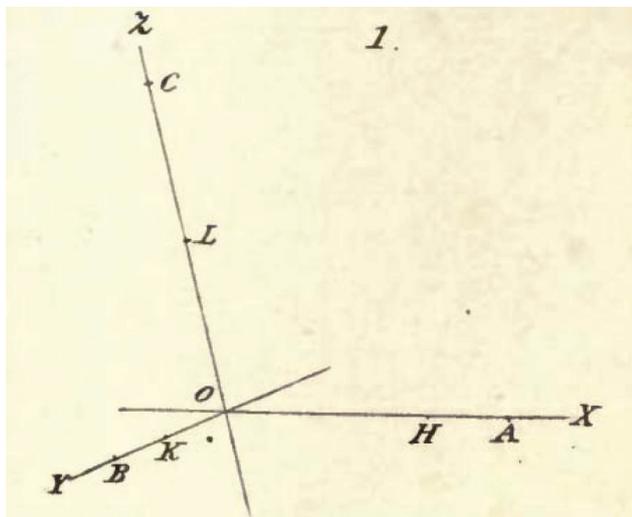
Figure 2 - Représentation d'un cristal de calcite par empilement de petits rhomboèdres (extrait de [6]).

éléments ? » [8, p. 350]. Les réponses à ces questions ne sont plus aussi absolues que dans le principe. Pour que la forme reste la même dans des composés analogues, il est nécessaire que les éléments qui se remplacent soient isomorphes entre eux comme le phosphore et l'arsenic, comme le baryum, le strontium et le plomb. Précision dont tiendra compte Dmitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) pour la construction de son tableau périodique.

## Le triomphe de l'esprit géométrique

### L'école allemande

Du strict point de vue de la symétrie centrale, les différents noyaux cristallins (ou formes primitives) de Haüy sont redondants. Par exemple, le cube, l'octaèdre et le dodécaèdre à base losange possèdent les mêmes symétries. Dans sa traduction en allemand du *Traité de Minéralogie* de Haüy, Christian Samuel Weiss (1780-1856), minéralogiste de l'Université de Leipzig, ajoute un appendice intitulé « Vue dynamique de la cristallisation » [9]. Weiss y accepte la théorie structurale de Haüy, mais seulement comme une étape provisoire de la cristallographie. Il aborde le problème d'un point de vue strictement géométrique sans aucune référence aux formes primitives ou à toute théorie de structure. Son objectif est de proposer une interprétation plus rigoureuse d'un point de vue géométrique de la symétrie. Dans la tentative de Weiss de fonder une théorie dynamique de la formation des cristaux, les idées suivantes sont essentielles : la matière cristalline est l'expression d'un système structuré de forces internes qui se



Through any point  $O$  (fig. 1) within the crystal, let planes be drawn parallel to each of its faces and cleavage planes. Let  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  be any three intersections of those planes, not all in one plane; and let any face or cleavage plane meet  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  in  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Then, if any other face or cleavage plane meet  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  in  $H$ ,  $K$ ,  $L$ , and if we consider  $HO$ ,  $KO$ ,  $LO$  to be positive or negative according as they are measured in the same directions as  $AO$ ,  $BO$ ,  $CO$ , or in different directions, it will be found that

$$\frac{1}{h} \frac{AO}{HO} = \frac{1}{k} \frac{BO}{KO} = \frac{1}{l} \frac{CO}{LO}$$

where  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , may be any positive or negative whole numbers, one or two of which may be zero.

Figure 3 - Présentation des indices  $h$ ,  $k$ ,  $l$  par Miller.

contrebalancent ; les régularités du système de force déterminent les régularités des formes cristallines ; géométriquement, les forces élémentaires peuvent être représentées par trois axes spatiaux qui peuvent être lus à partir de la forme externe du cristal. En 1809, Weiss publie une dissertation sur « *le mode d'investigation relatif au caractère géométrique principal des formes cristallines* », dans lequel il dit : « *Aucune partie, ligne, ou quantité, n'est aussi importante que l'axe ; aucune considération n'est plus essentielle ou d'un ordre supérieur que la relation d'un plan cristallin à l'axe* », et il précise : « *Un axe est une ligne qui gouverne la figure, à propos de laquelle toutes les parties sont disposées de façon similaire, et en référence à laquelle elles se correspondent mutuellement* » [10]. Pour Weiss, ce sont des directions qui sont caractéristiques d'un cristal ; ce sont les répétitions de directions concourantes et identiques qu'il faut étudier. Pour ce faire, il introduit le concept « d'axe de symétrie » [11]. Les faces d'un cristal sont caractérisées par leurs intersections avec des axes de coordonnées obtenus en joignant les sommets opposés de certaines formes. Un système de notation pour exprimer la relation de chaque face d'un cristal aux axes de coordonnées de référence a été proposé par Weiss. En 1815, il distingue sept systèmes différents, caractérisés par les systèmes d'axes que comportent les différents types de parallélépipèdes : le cube est le seul parallélépipède qui ait trois axes principaux, à angles droits ; trois autres systèmes ont un seul axe principal (nous dirions tétragonal, rhomboédrique, hexagonal) ; trois autres (appelés aujourd'hui orthorhombique, monoclinique, triclinique) ont trois axes non principaux perpendiculaires (Weiss se trompe en cela sur les deux derniers systèmes).

Dans la période des années 1815-1830, d'importantes contributions à la cristallographie vont venir d'un groupe de cristallographes qui adhère à la conception dynamique de la formation de la matière plutôt qu'à la conception atomistique de Haüy. Friedrich Mohs (1773-1839) corrigera en 1822 les erreurs de Weiss concernant les deux systèmes les moins symétriques. Il proposera un système de notation pour exprimer la relation de chaque face du cristal avec les axes de références différents de celui de Weiss. En 1825, le polymathe anglais William Whewell (1794-1866) part chez Mohs en Allemagne pour étudier la minéralogie et la cristallographie. À la suite de cette visite, il publiera en 1825 un mémoire ayant « pour objet de proposer un système adapté pour réduire la portion

mathématique de la cristallographie à un petit nombre de formules simples d'application universelle » [12]. Dans ce mémoire apparaît pour la première fois le système de notation ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ , sous la forme  $p = 1/h$ ,  $q = 1/k$ ,  $r = 1/l$ ), indices qui seront popularisés par William Hallowes Miller (1801-1880) en 1839 et qui seront adoptés pour leur simplicité et leur utilité dans les calculs (figure 3).

D'après Olivier Hardouin Duparc [13], la notion de réseau régulier est apparue pour la première fois dans le travail de Ludwig August Seeber (1793-1855). En 1824, ce dernier propose de modéliser les corps solides (principalement les cristaux) comme étant le fait de petits atomes sphériques non contigus dans le vide avec des forces d'équilibrage (attractives et répulsives) entre ces atomes. Moritz Ludwig Frankenheim (1801-1869), un étudiant de Weiss enseignant la physique à Breslau, publie en 1826 un *Essai sur la cristallographie* où il indique que les seules rotations compatibles avec le principe de rationalité sont celles d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6. En assignant les éléments de symétrie aux systèmes cristallins définis antérieurement par Weiss et Mohs, Frankenheim  $a$ , pour la première fois, définit trente-deux groupes de points (classes de cristal) et les classe en quatre systèmes cristallins. De ses observations, il dérive quinze types de réseaux pour décrire les cellules unitaires des structures cristallines. Il appartiendra à Johann Friedrich Christian Hessel (1796-1872), un obscur cristallographe de Leipzig resté inconnu pendant près de soixante-dix ans, de parfaire le travail. En 1830, Hessel combine tous les axes de symétrie concourants compatibles avec les polyèdres cristallins ; il distingue axes directs et axes inverses, plans de symétrie et plans de glissement, dénombre trente-deux classes de symétrie réparties en sept systèmes cristallins.

### L'école française

Ce qui différencie essentiellement l'école allemande de l'école française, c'est que la première adopte un point de vue dynamiste alors que celui de la seconde est atomiste. Pour Gabriel Delafosse (1796-1878), professeur de minéralogie à la Faculté des sciences de Paris, ancien élève et collaborateur de Haüy, « [Les cristaux] sont formés tout simplement par l'agglomération de particules de matières appelées molécules, qui échappent à l'œil par leur extrême petitesse, et ne deviennent sensibles que lorsqu'elles composent, par leur réunion en grand nombre, des masses d'un volume appréciable. Ces molécules,

éléments invisibles des masses, sont maintenues dans une dépendance mutuelle, à de très-petites distances les unes des autres, par les attractions et répulsions moléculaires » [14, p. 6]. Delafosse va amender la théorie de Haüy en établissant une distinction claire entre la molécule intégrante, qui « n'est rien d'autre que le plus petit des parallélépipèdes que forment entre elles les molécules voisines, et dont elles marquent les sommets ou si l'on veut, elle n'est que la représentation des petits espaces intermoléculaires, ou des mailles du réseau cristallin » [15, p. 397], et la molécule proprement dite de sa substance matérielle. Les centres de gravité de ces molécules se situent aux nœuds d'un réseau continu à mailles parallélépipédiques. À partir de considérations purement mathématiques basées sur des principes de symétrie, le polytechnicien Auguste Bravais (1811-1863) va s'intéresser en 1848 à ces réseaux de points : « Il a toujours été admis, depuis Haüy [...] que les centres des molécules des corps cristallisés sont distribués, à des intervalles égaux, suivant des séries rectilignes, parallèles aux intersections des plans de clivage. Le système géométrique formé par ces centres n'est donc rien autre chose que ce que nous avons nommé un « Assemblage de points » » [16, p. 195]. C'est ainsi que dans un autre mémoire, en 1849, il écrit : « Le cristal réduit par la pensée n'est plus qu'un système de points mathématiques distribués, suivant la loi de l'équidistance, sur des files rectilignes parallèles entre elles. Cette définition est précisément ce que nous avons donnée des [...] Systèmes réticulaire de points » [16, p. 202]. Pour le traitement mathématique de ces systèmes réticulaires, Bravais utilise les indices de Miller pour caractériser les plans réticulaires et considère, comme Frankenheim, que les seuls axes de rotation sont d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6. En considérant les axes et les plans de symétrie que les assemblages peuvent présenter, il établit que suivant le nombre et la disposition de ces axes et plans de symétrie, les assemblages qui en possèdent se divisent en six classes. En y joignant les assemblages asymétriques, où il n'existe ni axes ni plans de symétrie, « on a sept classes distinctes de substances cristallisées, c'est-à-dire sept systèmes cristallins » [16, p. 203]. On retrouve les sept systèmes cristallins proposés par Weiss en 1814 (voir plus haut), soit selon la dénomination actuelle : cubique, tétragonal, orthorhombique, monoclinique, triclinique, rhomboédrique et hexagonal. Il en arrive ensuite à montrer que les molécules peuvent, suivant la symétrie considérée, se placer à chacun des sommets des polyèdres, quelquefois au centre de la figure ou même sur chacun des centres de ses faces. Il identifie ainsi trente-deux classes de symétrie et quatorze modes de « classes de symétrie » (les modes de réseaux qui portent son nom), qui de son propre aveu, reproduisent les ordres de Frankenheim.

### La solution géométrique finale

Poursuivant les travaux antérieurs de Bravais et d'autres, le mathématicien allemand Leonhard Sohncke (1842-1897) définit en 1879 comme groupe de symétrie les opérations qui laissent un objet inchangé. Chaque groupe de Sohncke est caractérisé par certains mouvements simultanés : la rotation et la translation autour d'un axe de symétrie. Ces groupes, classés en fonction de la position et de la nature de leurs axes de symétrie (rotation ou rotation-translation) sont au nombre de 65. Le développement du travail de Sohncke nécessaire pour fournir une théorie géométrique complète de la structure cristalline a été entrepris indépendamment par le mathématicien cristallographe russe Evgraf Fedorov (1853-1919), le mathématicien allemand Arthur Moritz Schönflies (1853-1928)

et le minéralogiste anglais William Barlow (1845-1934) ; tous les trois ont résolu le problème, mais par des méthodes différentes. En tenant compte d'autres éléments de symétrie, les axes de rotation inversion et les plans de glissement, ils trouvent 230 arrangements possibles d'un même motif par application des différents éléments de symétrie, soit 230 groupes de symétrie selon l'expression du mathématicien français Camille Jordan (1838-1922). Il convient de signaler que Schönflies et Fedorov ont travaillé en étroite collaboration pour établir leur nombre à exactement 230.

Mais l'interrogation persiste sur le lien entre la forme des cristaux et la forme des molécules. Par exemple, en 1852, Delafosse publie un mémoire où il cherche à montrer « Que la symétrie du cristal devait dépendre de celle de sa molécule ; que c'est la symétrie propre de cette molécule qui se reproduit, d'abord dans la structure interne du cristal, et ensuite dans sa forme extérieure. » Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) s'interroge en 1868 sur le lien entre la « structure » des cristaux et la « forme » des molécules : « Il faut connaître autrement que par des suppositions le lien qui rattache la forme des cristaux d'une espèce chimique à l'arrangement des atomes dont le groupement constitue les molécules qui sont les matériaux de ces cristaux » [17, p. 613]. Mendeleïev, qui prend en considération la cristallographie pour construire son réseau des analogies, y trouve un moyen de mettre à jour les relations entre les divers niveaux de réalité : « La forme cristalline est certainement l'expression de la disposition relative des atomes dans les molécules et de ces dernières dans la masse même de la substance. [...] il doit exister une liaison intime entre la composition atomique et la distribution moléculaire d'une part, et les formes cristallines des substances d'autre part. On peut donc juger la composition d'après la forme » [18, p. 445].

### Des idées originales voient le jour

C'est à la recherche du lien entre la structure des cristaux et la forme des molécules que Marc Antoine Gaudin (1804-1880), élève de Dumas et Ampère, consacra ses travaux de cristallographe. Gaudin, qui est le premier à établir une distinction claire entre atomes et molécules, retient qu'à l'état solide tout édifice est gouverné par une disposition symétrique des atomes et/ou, le cas échéant, de groupes d'atomes. C'est ainsi qu'en représentant les atomes par des sphères, il décrit la structure de la pyrite cubique (figure 4) ou du chlorure de potassium.

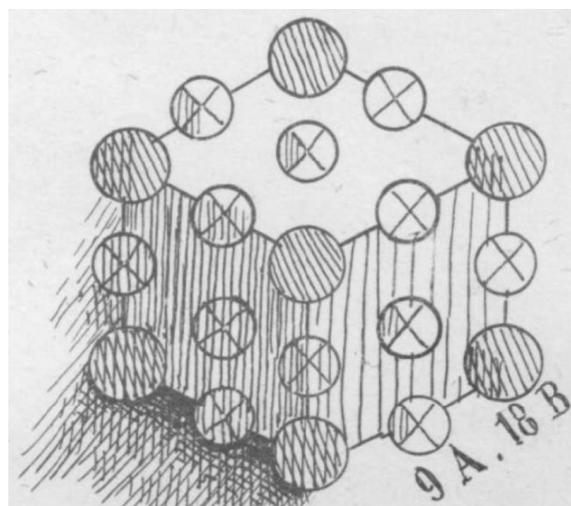


Figure 4 - La représentation de l'arrangement des atomes dans la pyrite par M.A. Gaudin (extraite de [19]).

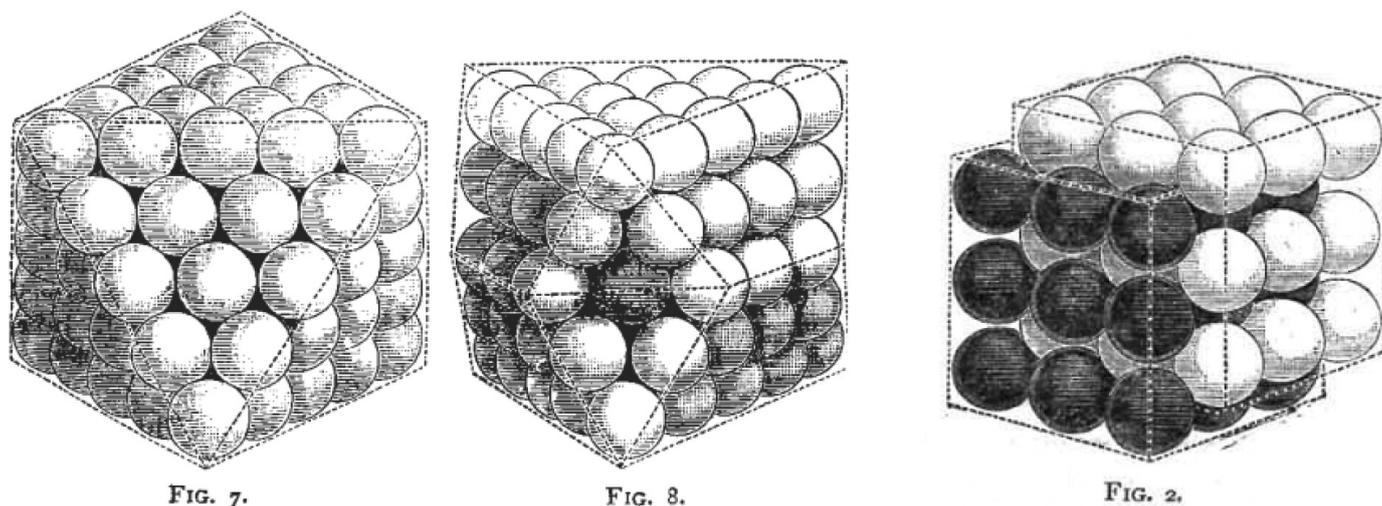


Figure 5 - Les différents assemblages de sphères de Barlow.

Un autre élément intéressant à signaler concerne Barlow. Dans un article de 1883 [20], il suppose que l'état d'équilibre demande que les atomes identiques supposés sphériques qui composent une structure cristalline doivent être disposés suivant un arrangement compact. Il rejoint en cela les idées émises par ses prédécesseurs du XVII<sup>e</sup> siècle Kepler (1609), Hooke (1669) et Huygens (1690). Il montre que pour représenter un octaèdre, deux assemblages compacts existent : l'un à une symétrie cubique (centré, figure 5 - fig. 8) et l'autre une symétrie hexagonale (figure 5 - fig. 7).

En outre, dans son article de 1883, Barlow examine la structure cristalline des composés biatomiques et suggère comme une possibilité pour le chlorure de sodium, le chlorure de césium, etc., un arrangement cubique centré dans lequel un seul type d'atome se trouve aux centres des cubes et l'autre aux sommets. S'il s'est trompé pour NaCl, l'étude des cristaux par rayons X montrera que c'est bien le cas pour CsCl.

On peut en conclure que si, comme l'écrit Mendeleïev, « *La forme cristalline est certainement l'expression de la disposition relative des atomes dans les molécules* », ce n'est pas pour cela qu'il existe un lien étroit entre la géométrie des molécules chimiques et la forme cristalline.

### La naissance de la radiocristallographie

C'est en novembre 1895, en manipulant un tube à décharge de William Crookes (1832-1919) – tube très utilisé à cette époque pour l'étude des rayons cathodiques – dans des conditions excluant toute lumière, que Wilhelm C. Röntgen (1845-1923) remarque qu'un écran recouvert de platinocyanure de baryum placé à proximité scintillait faiblement. De plus, ces rayons invisibles étaient capables de traverser des objets de différentes épaisseurs. Röntgen a montré que les nouveaux rayons sont produits par l'impact des rayons cathodiques sur un objet matériel. Parce que leur nature était alors inconnue, il leur donna le nom de rayons X. En décembre 1895, il informe la Société scientifique locale de Würzburg. En mars 1897, il précise : « *Depuis que j'ai commencé à travailler sur les rayons X, j'ai cherché à plusieurs reprises à obtenir la diffraction avec ces rayons ; plusieurs fois, en utilisant des fentes étroites, j'ai observé des phénomènes qui ressemblait beaucoup à la diffraction* » [21, p. 5-11]. Il obtient le prix Nobel de physique en 1901 pour la découverte des rayons X, qui suscita un enthousiasme universel pour ces rayons auprès d'un grand nombre de physiciens

et de médecins travaillant sur le terrain, mais seuls quelques faits fondamentaux seront découverts au cours des quinze prochaines années.

En 1902, Charles Glover Barkla (1877-1944), du Cavendish Laboratory de Cambridge, commence ses investigations sur le rayonnement de Röntgen qui devait occuper presque toute sa vie. En 1909, il découvre que les éléments émettent des rayonnements homogènes caractéristiques. Chaque raie du spectre obtenu se déplace vers l'extrémité la plus pénétrante en fonction de l'augmentation du poids atomique de l'élément. Il découvre également que des rayons X peuvent être polarisés : un résultat expérimental d'une importance considérable qui signifiait que le rayonnement X pouvait être considéré comme semblable à la lumière ordinaire. Pour ses découvertes, Barkla reçoit le prix Nobel de physique en 1917.

En janvier 1912, Paul Peter Ewald (1888-1985) vient de soutenir sa thèse de doctorat à l'Université de Munich, sous la direction d'Arnold Sommerfeld (1868-1951). Cette thèse traite du passage des ondes lumineuses à travers les réseaux cristallins et contient des idées très fertiles sur la dispersion et la diffraction (réseau réciproque et sphère de réflexion). Max von Laue (1879-1960), alors jeune enseignant de physique à l'Université de Munich, discute de ce sujet avec Ewald. Laue, pour qui les rayons X se comportent comme des ondes lumineuses, se dit que ces rayons pourraient être diffractés par un cristal. L'expérience est faite avec l'aide de deux jeunes chercheurs, Walter Friedrich (1883-1968), étudiant de Sommerfeld, et Paul Knipping (1883-1935), étudiant de Röntgen. En avril 1912, ils obtiennent les photographies de diffraction du sulfure de cuivre pentahydraté et de la blende ZnS (figure 6). Ces diagrammes seront ensuite présentés par Sommerfeld, pour prendre date, à la Société Physique de Göttingen en juin 1912 et republiés dans *Annalen der Physik* en 1913. Pour cette découverte, Max von Laue reçoit le prix Nobel de physique en 1914.

William Henry Bragg (1862-1942), alors professeur de physique à Leeds, prend connaissance du travail de Laue durant l'été 1912 et en discute avec son fils, William Lawrence Bragg (1890-1971). Celui-ci s'est immédiatement mis à réinterpréter les images radiographiques de la blende publiées par le groupe de Munich. En novembre 1912, lors d'une réunion de la Société philosophique de Cambridge, il explique que la structure cristalline de la blende est cubique face centrée, et non cubique simple comme l'avait écrit Laue. Il interprète

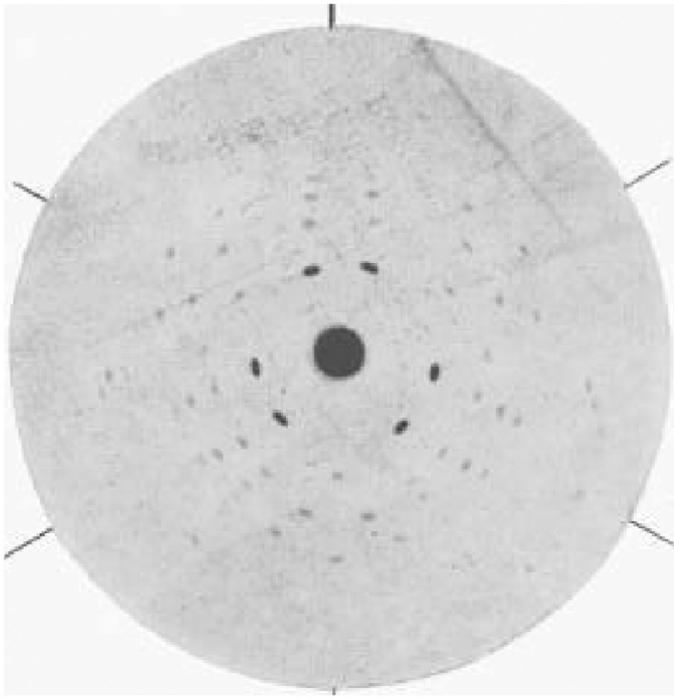


Figure 6 - Cliché de diffraction de la blende de Laue.

successifs et  $n$  un nombre entier. Il convient de noter que le spectromètre mis au point par W.H. Bragg émet un faisceau homogène de rayons X, contrairement à celui utilisé par Laue. L'année suivante, en utilisant leur formule ci-dessus, ils vont étudier les structures cristallines de NaCl (sel marin), KCl, KBr, ZnS (blende), CaF<sub>2</sub> (fluorite) et CaCO<sub>3</sub> (calcite). La première partie de l'article est entièrement basée sur les diagrammes de Laue obtenus par W.H. Bragg. Vient ensuite une discussion sur les types de réseau possibles pour ces différents cristaux, accompagnée d'une représentation du cristal de NaCl (figure 7). Suit un article consacré à la structure du diamant, puis en 1914 des structures cristallines de la blende, la pyrite et la calcite dont il donne les représentations de la figure 7. Les bases de la radiocristallographie sont alors posées. Il devenait possible de déterminer les dimensions de la maille ainsi que la position des atomes dans la maille. Certes, les calculs étaient longs et il fallait procéder par essais et erreurs, mais l'ingéniosité des physiciens a conduit à des progrès considérables. Les sources de rayons X dites classiques ont été améliorées, les détecteurs se sont approchés de leur sensibilité maximale, la qualité des données s'en est ainsi trouvée exaltée. Enfin, l'informatique a permis le traitement automatique des données.

Comme le souligne André Guinier (1911-2000): « En un demi-siècle, la nature des problèmes que travaille le cristallographe a complètement changé. Maintenant l'intérêt n'est plus la recherche d'une structure pour elle-même, puisque c'est aujourd'hui une opération de routine. Le diffractomètre est devenu l'un des instruments dont le chimiste se sert couramment. La motivation du chercheur est de comprendre – et d'utiliser – les propriétés du cristal, ce qui demande la connaissance de sa structure » [22, p. 299].

aussi la structure du chlorure de sodium et d'autres cristaux analogues à partir des photographies de Laue. C'est dans cet article que la formule  $n\lambda = 2d \sin \theta$  apparaît pour la première fois, bien que dans une forme moins familière  $n\lambda = 2d \cos \Theta$ , où  $\Theta = 90^\circ$  ( $\theta$  est l'angle d'incidence par rapport à la normale au plan). Dans la relation, qui sera dite de Bragg,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\theta$  l'angle d'incidence,  $d$  la distance entre deux plans réticulaires

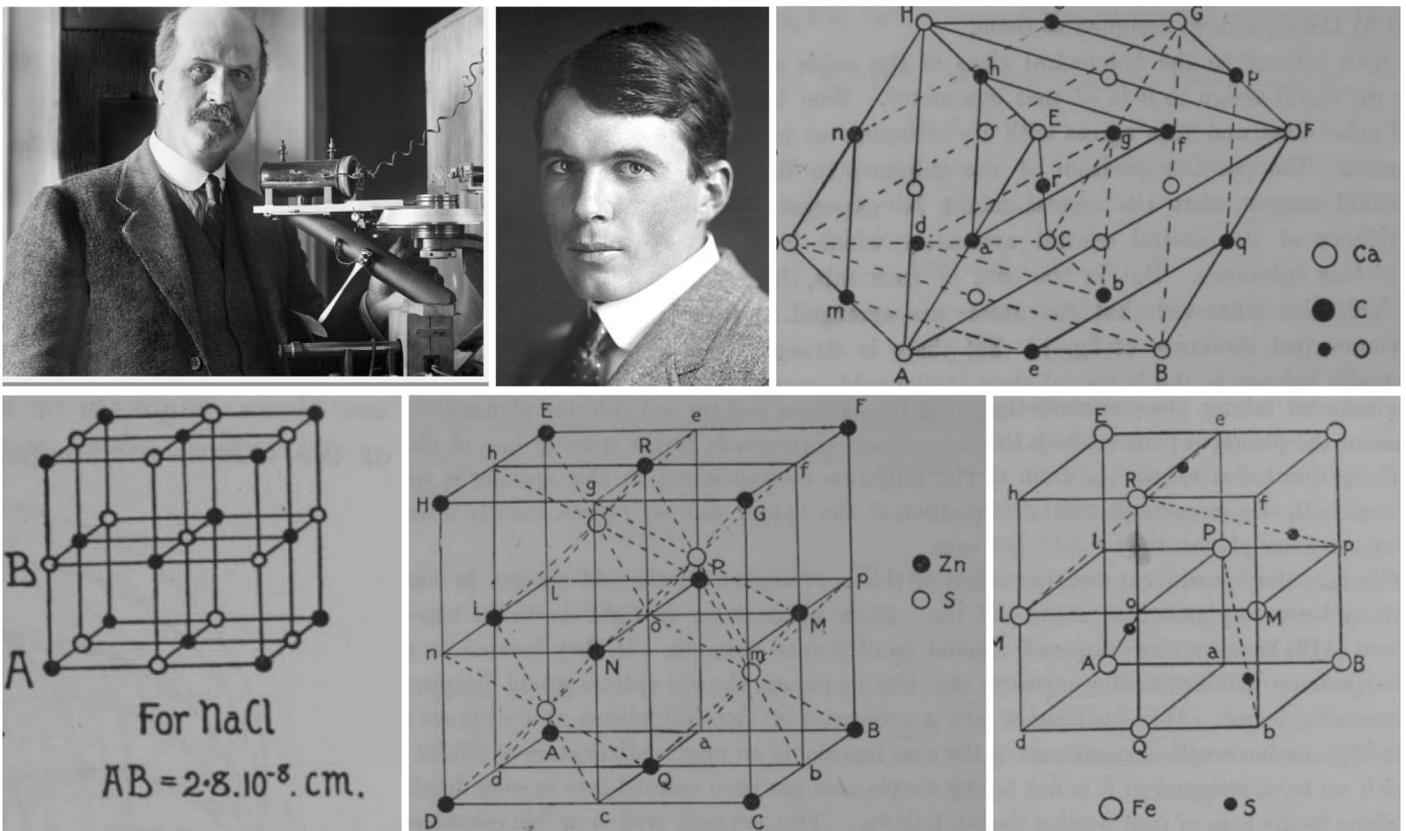


Figure 7 - Bragg père W.H. Bragg avec son spectromètre à rayons X, et son fils, W.L. Bragg et les représentations de structures cristallines de la calcite, NaCl, la blende et la pyrite proposées par W.L. Bragg.

## Références

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par exemple Gallica pour <http://gallica.bnf.fr>).

- [1] Metzger H., *La genèse de la science des cristaux*, nouveau tirage (1<sup>ère</sup> éd. en 1918), Blanchard, Paris, **1969** (Gallica).
- [2] Lavoisier A.L., *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet Libraire, Paris, **1789**, reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, **1965**, Librairie Blanchard, Paris (Gallica et œuvres complètes de Lavoisier sur [www.lavoisier.cnrs.fr](http://www.lavoisier.cnrs.fr)).
- [3] Cuvelier P., *Les Experimenta crystalli Islandici disdiacastici* d'Erasmus Bartholin, Traduction française commentée, *Revue d'histoire des sciences*, **1977**, 30(3), p. 193.
- [4] Romé de l'Isle J.-B., *Cristallographie ou description des formes propres à tous les corps du règne minéral*, tome 1, 2<sup>ème</sup> éd., Imprimerie de Monsieur, Paris, **1783** (Gallica).
- [5] Haiüy R.-J., *Traité de cristallographie*, Bachelier et Huzard, Paris, **1822** (Google Book).
- [6] Haiüy R.-J., *Traité de minéralogie*, tome 5, Louis, Paris, **1801** (Gallica).
- [7] Haiüy R.-J., *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées*, Gogué et Née de la Rochelle, Paris, **1784** (Gallica).
- [8] Mitscherlich E., Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques, *Annales de chimie et de physique*, **1821**, 19, p. 350 (IRIS, Université de Lille 1).
- [9] Scholz E., The rise of symmetry concepts in the atomistic and dynamistic schools of crystallography, 1815-1830, *Revue d'histoire des sciences*, **1989**, p. 109; Weiss C.S., Dynamische Ansicht der Krystallisation, in R.-J. Haiüy, *Traité de minéralogie*, 4 vol., Paris, **1801**, trad. allemande par D.L.G. Karsten et C.S. Weiss, *Lehrbuch der Mineralogie*, Leipzig, 1804-1810, vol. 1, p. 365-389.
- [10] Weiss C.S., *Dissertatio : De indagando formarum crystallinarum caractere geometrico principali* ou *Mémoire sur la Détermination du Caractère géométrique principal des formes cristallines*, Dissertation d'habilitation, Université de Leipzig, **1809**, p. 16, 42. Cité par Whewell W. (1837), *The history of the inductive sciences*, tome 3, J.W. Parker, Londres.

- [11] Maitte B., Des formes cristallines à la symétrie comme outil de raisonnement, **2001**, <https://culture.univ-lille1.fr/fileadmin/lna/lna75/lna75p04.pdf>
- [12] Whewell W., A general method of calculating the angles of crystals, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1825**, 115, p. 87.
- [13] Hardouin Duparc O.B.M., Crystallography, group theory, etymology, and pataphysics, *The Mathematical Intelligencer*, **2014**, 36(2).
- [14] Delafosse G., *Précis élémentaire d'histoire naturelle*, *Minéralogie*, **1836**, 3<sup>e</sup> éd., réédition de 1876, Librairie Hachette, Paris (Gallica).
- [15] Delafosse G., Recherches relatives à la cristallisation, considérée sous les rapports physiques et mathématiques, *C. R. Acad. Sciences*, **1840**, p. 394.
- [16] Bravais A., *Études cristallographiques*, Gauthier-Villars, Paris, **1866**; (1848), Mémoire sur les systèmes formés par des points; (1849), Du cristal considéré comme un assemblage de molécules polyatomiques.
- [17] Dumas J.-B., Remarques sur l'affinité, *C. R. hebd. séances Acad. Sci.*, **1868**, 67, p. 597.
- [18] Mendeleïev D.I., *Principes de chimie*, tome 2, Traduction de la 5<sup>e</sup> éd. russe, 1<sup>ère</sup> éd. française, Bernard Tignol, Paris, **1895**.
- [19] Gaudin M.A., *Recherches sur le groupement des atomes dans les molécules et sur les causes les plus intimes des formes cristallines*, Carilian-Goeury et Victor Dalmon, Paris, **1847** (Gallica).
- [20] Barlow W., Probable nature of the internal symmetry of crystals, *Nature*, **1883**, 29, p. 186-188 et p. 205-207.
- [21] Ewald P.P., *Fifty years of X-ray diffraction*, International Union of Crystallography, **1962**.
- [22] Guinier A., La cristallographie, de Haiüy jusqu'aux Bragg et à leurs successeurs, *Revue d'histoire des sciences*, **1997**, 50, p. 295-301 (Persée).

**Alain DUMON**,  
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*[alain.dumon@neuf.fr](mailto:alain.dumon@neuf.fr)



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne  
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée
Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)