

# La cristallographie d'hier est d'aujourd'hui

Bernard Capelle, *coordinateur du numéro*, et René Guinebretière, *président de l'Association Française de Cristallographie*

2014 ! L'ONU a décrété cette année, Année internationale de la cristallographie. C'est l'occasion de faire le point sur cette science très transversale que certains traitent de vieille science et dont l'enseignement dans les cursus classiques de physique, de chimie ou de biologie a fortement diminué ces dernières années. Il est cependant curieux que toutes les écoles d'été qui traitent des bases de la cristallographie fassent le plein ; aurait-on un manque dans nos cursus universitaires ? Cette science ne serait-elle pas si vieille que cela ? Il ne faut peut-être pas confondre vieille et ancienne !

La Société Chimique de France a pris l'initiative de faire de ce sujet, la cristallographie, l'objet d'un numéro spécial de sa revue *L'Actualité Chimique*. Il semble que finalement beaucoup de nos collègues chercheurs et enseignants-chercheurs s'intéressent encore à cette vieille science puisque ce numéro spécial, initialement prévu pour être un numéro double, est finalement triple. Nous tenons cependant à signaler que ces collègues ne sont pas tous des historiens, des spécialistes de l'histoire des sciences ou des paléontologues, il y a parmi eux des scientifiques de grande renommée. Physiciens, chimistes, biologistes ou spécialistes des sciences de la Terre, ils travaillent sur des sujets très actuels. Bien évidemment, il ne faut pas pour autant exclure toute considération historique, surtout que l'histoire de la cristallographie permet de voyager à travers le temps puisque ses racines plongent dans la Grèce antique comme il est montré dans les deux premiers articles. En effet, les cristaux fascinent les hommes depuis longtemps, par leurs formes,

leurs couleurs, et par certaines de leurs propriétés comme la dureté pour le diamant et la limpidité pour le cristal de roche.

Mais finalement, la cristallographie, cela correspond à quoi ? Il faut tout de même définir de façon un peu précise en quoi consiste cette science. De nombreux collègues découvriront alors que comme Monsieur Jourdain faisait de la prose, ils font de la cristallographie sans vraiment le savoir. N'oublions pas, par exemple, que la première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz. Or cette cellule est définie comme étant un volume élémentaire entourant un nœud d'un réseau et délimité par les plans médiateurs de tous les segments qui joignent ce nœud aux nœuds voisins. Son volume est égal à celui d'une maille simple et il est possible de paver tout l'espace à partir de la cellule de Wigner-Seitz en utilisant les translations du réseau dont elle est issue. Le physicien du solide s'avère donc être bien souvent un cristallographe... qui parfois s'ignore.

La cristallographie, c'est la science des cristaux, certes, mais c'est un peu court et cela n'explique pas grand-chose. En fait, la base de la cristallographie, ce sont les minéraux et la minéralogie. L'un des buts des minéralogistes était de classer les minéraux, mais selon quels critères ? La couleur, la dureté, la forme ? Sur ce dernier critère, la variété des faciès d'un même minéral ne facilitait pas son utilisation. Il a fallu attendre les travaux de Romé de L'Isle sur les troncatures (fin du XVIII<sup>e</sup> siècle), puis de René Just Haüy sur la notion de molécules intégrantes (fin du XVIII<sup>e</sup> siècle et début du XIX<sup>e</sup>) et d'Auguste Bravais sur les réseaux (milieu du XIX<sup>e</sup> siècle) pour arriver à définir des critères pertinents. Cela marque le début de la cristallographie en tant que science à part entière. Elle va se développer, et cette science, dont l'un des objectifs est d'expliquer l'origine des formes des « pierres angulaires » – nom donné aux cristaux pendant tout le Moyen Âge –, va aller beaucoup plus loin.

Au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux savants vont ouvrir de nouvelles portes sur ce milieu très ordonné. La synthèse de cristaux se développe de façon importante, c'est une des faces de la cristallographie qu'il ne faut pas oublier. Charles Friedel réalise les synthèses de divers composés naturels comme des feldspaths, en présence de l'eau, sous pression. Paul Hautefeuille jouera un rôle majeur en minéralogie expérimentale en synthétisant de très nombreux minéraux par des méthodes encore peu développées, synthèses hydrothermales et surtout méthode des flux. Il portera ses efforts sur la reproduction artificielle des minéraux comme les titanates, les polymorphes de la silice ou des oxydes de titane et de



Illustration de Nicolas Dupré, DR.

LA VRAIE MOTIVATION DERRIÈRE LA RECHERCHE...

nombreux silicates. À côté de ces recherches à caractère chimique, il en mène aussi d'autres plus cristallographiques sur la blende et sur les espèces synthétisées au laboratoire : glucine, émeraude. Hautefeuille jouera un rôle actif dans la participation du Laboratoire de Minéralogie à l'Exposition universelle de 1900, où ses cristaux synthétiques furent exposés.

Les études sur la synthèse cristalline permettent d'obtenir des cristaux connus, mais elles permettront aussi de fabriquer de nouveaux matériaux, comme le silicium, dont on voit mal encore aujourd'hui comment on pourrait s'en passer compte tenu de ses applications qui ont envahi notre quotidien. Plusieurs articles abordent ces aspects de la cristallographie (J. Zaccaro et A. Ibanez p. 70, J. Belloni *et coll.* p. 77, M. Velazquez p. 85) et présentent les savoir-faire d'aujourd'hui.

Toujours durant ce XIX<sup>e</sup> siècle, d'autres travaux s'intéressent aux propriétés et aux symétries des cristaux. Des relations seront mises en évidence entre certaines propriétés et les symétries présentes dans le cristal. C'est ainsi que Louis Pasteur introduit la notion de chiralité (le mot même ne sera introduit pour la première fois qu'au siècle suivant par Lord Kelvin), que Charles Friedel présente une thèse intitulée « La pyroélectricité dans les cristaux conducteurs de l'électricité », et que Jacques et Pierre Curie poursuivent des travaux qui les amèneront à découvrir la piézoélectricité. L'article de V. Simonet et S. Petit (p. 63) illustre bien ces notions.

La cristallographie conduit parfois à des surprises, comme la découverte de matériaux présentant des comportements particuliers. C'est ainsi que Friedrich Reinitzer, observant des phénomènes « *si beaux et si étranges* », écrit à Otto Lehmann « *qu'ils devraient, je l'espère, vous intéresser aussi au plus haut point.* » Otto Lehmann s'y intéresse tellement qu'il est considéré comme étant le premier physicien à avoir étudié les « *cristaux liquides* », nom qu'il donna à ces matériaux au comportement si curieux, après plusieurs appellations successives : « *cristaux coulants* » en 1889, « *liquides cristallins* » en 1890, enfin « *cristaux liquides* » en 1900. Georges Friedel refusait ce terme et préférait « *stases mésomorphes* », mais le nom donné par Lehmann restera. Cela n'a pas empêché Friedel de travailler sur ces matériaux et d'établir une classification basée sur des critères d'ordre et de symétrie dans les arrangements moléculaires. C'est, dit-on, lors d'un après-midi de jeux avec ses filles, bonnes hellénistes, qu'il baptisa les trois grandes classes de cristaux liquides des noms de nématique, cholestérique et smectique. Pendant de nombreuses années, les cristaux liquides sont restés des curiosités, n'étant que des sujets d'études théoriques, mais ils sont partout maintenant : dans les écrans plats bien sûr, mais ils sont également très utilisés dans la cosmétologie et la pharmacologie, ainsi que dans le domaine alimentaire, les arts décoratifs et même dans le bâtiment, principalement au niveau des vitrages. L'article de S. Norvez (p. 148) vous apprendra davantage.

Pour rester dans le « *si beaux et si étranges* », il nous faut évoquer aussi la découverte de nombreuses années plus tard des quasicristaux (1982) (voir l'article de D. Gratias p. 143). Leur découverte, qui a ébranlé le monde si parfait de l'état cristallin, a conduit à donner une nouvelle définition du cristal en 1992 : un cristal est un solide qui possède un spectre de diffraction essentiellement discret.

Georges Friedel, dont il ne faut pas oublier les importants travaux sur les macles dont il développera la théorie, nous a fait avancer un peu vite dans le XX<sup>e</sup> siècle. En effet, un peu plus tôt, à la charnière entre le XIX<sup>e</sup> et le XX<sup>e</sup> siècle, la découverte des rayons X puis de leur diffraction par les cristaux va permettre à la cristallographie de faire un bond en avant extrêmement important. En apportant la preuve de la périodicité de l'organisation interne des cristaux, ces découvertes vont ouvrir la porte de la description détaillée à l'échelle atomique de la structure interne des cristaux. À partir de là, les utilisations de la cristallographie s'élargissent : de science de la description des cristaux, elle devient une science transversale qui, par la description de l'organisation interatomique périodique, permet la compréhension à l'échelle microscopique des propriétés de la matière.

Depuis ces découvertes majeures, les méthodes et techniques expérimentales ne vont cesser de progresser, comme vous pourrez le constater en lisant des articles comme ceux de P. Fertey *et coll.* (p. 92), P. Roussel et O. Pérez (p. 104) ou C. Mayer (p. 121).

Toutes ces nouvelles techniques vont aussi permettre de comprendre que si l'état cristallin est un état parfaitement ordonné, ses défauts apportent beaucoup à sa beauté et à son intérêt. Sa beauté : certains échantillons de minéraux présentant des macles sont de véritables œuvres d'art et les couleurs de nombreux autres sont dues à des impuretés. Son intérêt : le durcissement de métaux ou d'alliages par la multiplication des dislocations ou le dopage de cristaux semi-conducteurs en sont des exemples. Vous trouverez l'apport de ces écarts à la perfection dans des articles comme celui de M. Hervieu *et coll.* (p. 131) ou G. Wallez (p. 138).

Il existe encore bien d'autres aspects de la cristallographie que l'on retrouve dans des domaines extrêmement variés comme les interactions entre les minéraux et les bactéries, les comportements de nanoparticules (voir l'article de B. Chaudret *et coll.* p. 153) ou l'étude de matériaux du patrimoine (P. Walter *et coll.* p. 170), sans oublier de rêver avec les pierres précieuses (J.-C. Boulliard p. 166).

Un grand merci aux auteurs des articles de ce numéro spécial qui montre que répondre à la question « qu'est ce que la cristallographie ? » n'est pas si simple.



**B. Capelle**

**Bernard Capelle**

est professeur de l'UPMC, Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPIC)\*.

**René Guinebretière**

est enseignant-chercheur au laboratoire Science des procédés céramiques et de traitements de surface à l'École nationale supérieure de céramique industrielle (ENSCI), Limoges\*\*.



**R. Guinebretière**

\* IMPIC, UMR 7590 CNRS/UPMC/IRD/MNHN, Case 115, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : bernard.capelle@upmc.fr

\*\* ENSCI, SPCTS UMR CNRS 7315, 12 rue Atlantis, F- 87068 Limoges. Courriel : rene.guinebretiere@unilim.fr