

L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Juillet-Août-Septembre-Octobre 2014 - N° 387-388-389

2014

Année internationale de la cristallographie



Société Chimique de France



Fondation de la Maison de la Chimie

Institut Européen des Membranes



Molécules, Matériaux, Interfaces, Procédés

Forces vives

- 46 chercheurs et enseignants-chercheurs,
- 26 ingénieurs, techniciens et administratifs,
- plus de 90 post-doctorants, doctorants, stagiaires et CDD.

Trois départements scientifiques

DESIGN DE MATÉRIAUX MEMBRANAIRES ET SYSTÈMES MULTIFONCTIONNELS (DM3)

Développer une recherche intégrée allant de la synthèse/association de molécules jusqu'à l'étude des propriétés d'usage des matériaux.

INTERFACES, PHYSICOCHIMIE, POLYMÈRES (IP2)

Analyser et modéliser les phénomènes de transport et la physico-chimie des membranes polymères et bio-inspirées à l'échelle micro et nanométrique.

Développer des interfaces biomimétiques et des systèmes membranaires intelligents.

GÉNIE DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES (GPM)

Elaborer et mettre en œuvre des matériaux membranaires au sein de procédés de séparation, par une approche couplant expérimentation et modélisation multi-échelle des propriétés de transfert (gaz, liquide) et de réaction.

Une politique d'excellence de la recherche

L'IEM est l'un des acteurs du Laboratoire d'Excellence CHEMISYST (LabEx CheMISyst) retenu par le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, pour faire émerger de nouveaux projets fédérateurs de très haut niveau et d'envergure internationale.

Quatre axes transverses

- EAU
- SANTÉ
- ENERGIE
- MEMBRANES DU FUTUR

Collaborations avec des partenaires industriels et académiques, nationaux et internationaux

- Projets ANR, FUI, européens – contrats industriels ou publics (90% du budget global de l'IEM)
- Nombreuses collaborations internationales (sur les 5 continents)
- Chaire UNESCO SIMEV (Science des Membranes appliquée à l'Environnement)
- Laboratoire International Associé Franco-Russe sur les membranes échangeuses d'ions (LIA MEIPA)
- European Membrane House (E.M.H.)
- Master et Doctorat Erasmus Mundus en ingénierie des membranes

Valorisation, transfert de technologie

PLUS DE 25 BREVETS DÉPOSÉS DEPUIS 2005

Domaines : membranes céramiques de nanofiltration, membranes composites pour la conservation des aliments, surfaces bio-inspirées pour applications biomédicales, extraction d'un intermédiaire de synthèse pour la production d'antibiotique, production de sérum physiologique à partir de l'eau de mer, ...

PARTENAIRE MAJEUR DE L'INSTITUT CARNOT CED2 (Chimie, Environnement, Développement Durable), passerelle entre le monde académique et industriel.



www.iemm.univ-montp2.fr



Institut Européen des Membranes

Directeur Prof. Philippe MIELE

Université Montpellier 2

CC 047 - place Eugène Bataillon

34095 Montpellier Cedex 5 - France

Tél : + 33 (0)4 67 14 91 00

Fax : + 33 (0)4 67 14 91 19

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy, Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et formation : Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, C. Cartier dit Moulin, C. de Novion, R.-E. Eastes, J. Fournier, R. Lescouezec, P. Massiani, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, J. Rangapanaiken, F. Rocquet, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

www.magdesign.info

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 3

© SCF 2014 - Tous droits réservés

Dépôt légal : septembre 2014

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2014 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 100 € - Étranger 105 €

Institutions : France 200 € - Étranger 210 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions :** 155 € - **Lycées :** 70 €

Membres de la SCF : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

abonnement@lactualitechimique.org

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)



Les mots de la chimie

Bien que galvaudée, la formule d'Esopé, « *la langue est la meilleure et la pire des choses* », est toujours d'actualité. La chimie et ses mots paieraient-ils un lourd tribut à l'expression d'inquiétudes latentes ? Pourquoi ? Comment ? Quelles conséquences ?

L'Union des Industries Chimiques (UIC) a commandé à un cabinet spécialisé une étude sur l'impact de ces mots, à l'origine d'une « carte mentale » construite à partir de la réaction d'un millier de Français « représentatifs » à 180 mots de la chimie.

Pour la majorité, la chimie est bien présente dans notre avenir et 60 % des personnes interrogées l'associent au mot confiance... sans méconnaître son caractère ambivalent : les chimistes créateurs de rêve, oui, mais les rêves peuvent être paradisiaques ou cauchemardesques.

En tant que science, la chimie jouit d'un crédit remarquable puisqu'elle est qualifiée de science noble. Lorsque l'on passe à ses applications, ce crédit reste élevé, mais tombe à 40 % quand il s'agit de l'industrie chimique. Contraires à la nature, les produits chimiques sont regardés avec suspicion et le slogan « *la chimie, c'est la vie* » remporte un succès limité. La recherche fondamentale en chimie atteint un score élevé, comme les chercheurs, les ingénieurs, et très généralement les chimistes, suivis de près par les découvertes et les innovations. Donc, chimie et chimistes n'effarouchent pas, contrairement à « chimique ».

Ce qui inquiète ? Les erreurs de manipulation, les catastrophes (Bhopal et Seveso, peu AZF qui serait peut-être associé aux engrais plus qu'à la chimie ?) et en tout dernier lieu les armes chimiques. Les risques supposés persistants pour la santé et l'environnement sont couplés systématiquement au qualificatif « chimique », décidément toujours connoté négativement, qu'il s'agisse d'usines, de produits créés par l'homme, et plus généralement de danger... Quant aux pouvoirs publics (Ministères, Parlement, Europe...), ils sont largement discrédités.

Ce qui convainc et rassure ? Un poids social non contesté – emploi, qualification, salaires – et ce qui en découle : l'importance pour la France de disposer d'une industrie chimique compétitive, jusqu'à envisager d'en faire une filière stratégique. On découvre une forte demande de formation aux risques, qui devrait être dispensée dans les écoles, les universités, le monde professionnel et celui de notre pratique quotidienne, avec une grande confiance dans les associations de défense des consommateurs et un espoir dans le développement durable (plus que dans la chimie durable, notion probablement hermétique). Ce lien entre chimie et développement durable s'applique, dans l'esprit de nos concitoyens, au domaine de l'énergie.

L'origine de la commande a très naturellement orienté les mots et les questions vers l'industrie chimique et ses préoccupations. En conséquence, pharmacie et cosmétique, matériaux, agroalimentaire, produits du quotidien... ont été ignorés. Ce panorama est cependant plein d'enseignements : c'est à la chimie et aux chimistes de convaincre du bien-fondé de nos travaux. La pyramide construite à partir des données recueillies a comme base la transparence, surmontée de la responsabilité, et enfin, comme pyramide, le progrès. Notre discours, donc celui de *L'Actualité Chimique*, doit s'en inspirer : le progrès ne suffit pas, la confiance doit être restaurée. Elle est nécessaire aussi bien pour l'industrie que pour la recherche et l'enseignement publics, la motivation des jeunes et le renouvellement des cadres.

La cristallographie, à l'honneur en cette année 2014 où l'UNESCO lui consacre son année internationale⁽¹⁾, fait partie de cette science noble. Elle allie la connaissance fondamentale à la beauté des formes, des applications originales à la conception d'instrumentation de haute technologie (LLB, ILL, synchrotrons) qui attire les meilleurs scientifiques français et étrangers. Ses applications sont multiples et ont généré de nombreuses innovations et découvertes dans les domaines les plus variés, des mathématiques à la physique, de la chimie à la biologie et aux matériaux.



Illustration de Nicolas Dupré, DR.

BEN, EN FAIT,
L'AUTRE MIROIR
EST CASSÉ...
MOI JE SUIS
UN MIROIR
TRANSLATOIRE
SUIVANT L'AXE C



C'est pourquoi *L'Actualité Chimique* lui a consacré un numéro exceptionnellement triple devant le nombre de sujets et d'auteurs⁽²⁾. Cette richesse, nous la devons d'une part à la fois au coordinateur Bernard Capelle et au comité de pilotage de l'AiCr (dont la Société Chimique de France et *L'Actualité Chimique* sont membres), et d'autre part à l'activité et au soutien de notre Comité de rédaction, en particulier Michel Quarton, ainsi qu'aux relectures attentives des articles, principalement par Jean-Pierre Foulon et Gérard Férey (également important contributeur à ce numéro).

Le panorama qui en résulte en fait un ouvrage de référence, qui sera complété en décembre par un numéro spécial de *Reflets de la Physique*⁽³⁾.

Que tous ceux qui ont contribué à cette réussite en soient sincèrement remerciés.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

- (1) www.aicr2014.fr
- (2) Nous y comptons pas moins de 24 contributions scientifiques dues à 52 auteurs, complétées notamment par les jeux soumis par Patrick Gredin, que vous découvrirez à la fin du numéro, et les dessins humoristiques de Nicolas Dupré, dont celui qui illustre cet éditorial.
- (3) *Reflets de la physique*, la revue de la Société Française de Physique, éditée avec le soutien du CNRS, va publier en décembre 2014 un « dossier cristallographie ». Après avoir abordé la question « Qu'est-ce qu'un cristal ? », ce numéro comportera sept autres articles portant sur les développements des méthodes et des techniques les plus récentes de la cristallographie. L'accent sera mis sur la complémentarité de ces méthodes et techniques : rayons X, neutrons, électrons, RMN, méthodes théoriques *ab initio*, simulations numériques... Les articles seront téléchargeables sur le site www.refletsdelaphysique.fr, certains d'entre eux gratuitement, d'autres au prix de 5 euros.

Notre chimie française (et notre SCF !) peut s'enorgueillir de quelques savants (n'ayant pas peur des mots) qui sont régulièrement honorés par leurs pairs, en Europe mais aussi à l'international.

Gérard Férey est l'un d'eux, qui n'a pas craint d'assurer les fonctions de rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique* par intérim (nov. 2012-fév. 2013). Le 16 juillet dernier, l'European Association for Chemical and Molecular Sciences lui a annoncé qu'il était lauréat du **EuChemS Lecture Award 2014** pour l'ensemble de sa carrière.

De son côté, Thomson Reuters publie la liste des 3 200 scientifiques les plus cités dans le monde*, dont 82 Français. Parmi eux, **Patrick Couvreur**, **Gérard Férey**, **Jean-Marie Tarascon** et **Clément Sanchez**, mais aussi deux quadragénaires, **David Grosso** et **Christian Serre**, que nous félicitons tout particulièrement et dont nous attendons beaucoup... N'oublions pas un autre quadragénaire, **Wolfgang Wernsdorfer**, mi-chimiste et mi-physicien (prix Axel Kahn 2006 et prix spécial de la SFP 2012) de l'Institut Néel dont plusieurs membres ont été très actifs dans ce numéro spécial « cristallographie ».

*<http://highlycited.com>

Éditorial	1
Les mots de la chimie, par R.A. Jacquesy	1
Clin d'œil étymologique	7
À propos du plexiglas	7
À propos de l'ozone, par P. Avenas	8
Chroniques	9
La 3D, troisième révolution industrielle ?, par J.-C. Bernier	9
À propos de	11
Pour en finir avec la désinformation dans le domaine du médicament, par C. Monneret	11
Le rôle stratégique de la chimie dans la transition énergétique, par P. Papon	13
Parcours de chimistes	16
Libre voyage d'un chimiste autour des formes, par G. Férey	16



Numéro spécial « Cristallographie »

27-181

Coordinateur : Bernard Capelle

Les illustrations qui égaient ce numéro nous ont été aimablement fournies par Nicolas Dupré. Nicolas Dupré est chargé de recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes, spécialiste de RMN (IMN Jean Rouxel, UMR 6502, 2 chemin de la Houssinière, F-44300 Nantes ; courriel : nicolas.dupre@cnsr-imn.fr

Couverture :
Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info

Livres et médias	182
Agenda	185
Actualités de la SCF	186
Un point sur	189
Les réactions solide/gaz. I. Réactions de décomposition thermique, solide A → gaz + solide B, par R. Poisson	189

Index des annonceurs

Alfa Aesar	p. 40	EDP Sciences	p. 84, 91, 183
BASF	4 ^e de couv.	ICMCB	p. 56
Bruker	p. 6	Institut Européen des Membranes	2 ^e de couv.
ChemistryViews	p. 176	Maison de la Chimie	p. 152
Cristal innov	p. 192, 3 ^e de couv.	Servier	p. 6
CultureSciences-Chimie	p. 181	UdPPC	p. 62
EDIF	p. 160		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau,
102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - http://www.edif.fr

Numéro spécial « Cristallographie »

27-181

Introduction

27

La cristallographie d'hier est d'aujourd'hui, par **B. Capelle** et **R. Guinebretière**

27

Genèse de la cristallographie

29

Une (brève) histoire de la cristallographie, par **G. Férey**

29

Les racines grecques des travaux de Bravais, par **A. Sevin** et **C. Dezarnaud Dandine**

41

Le cristal parfait

44

La cristallographie : une vieille science moderne, par **B. Capelle**

44

Cristal ? Oh, chimie !, par **M. Quarton**

50

L'enseignement de la cristallographie en sciences des matériaux, par **A. Barnabé** et **P. Rozier**

57

Des symétries aux propriétés physiques : aspects fondamentaux et ingénierie, par **V. Simonet** et **S. Petit**

63

Croissance en solution de cristaux massifs, par **J. Zaccaro** et **A. Ibanez**

70

Nucléation/croissance des cristaux déclenchée par impulsion laser, par **J. Belloni**, **A. Spasojević-de Biré**, **S. Sorgues**, **M. Mostafavi**, **P. Scoufflaire** et **N.-E. Ghermani**

77

Cristaux sur mesure, par **M. Velazquez** et **P. Veber**

85

Méthodes et techniques expérimentales

92

La cristallographie résolue en temps, par **P. Fertey**, **C. Lauthé**, **E. Elkaïm** et **S. Ravy**

92

Les neutrons : une vision « dynamique » des cristaux et un magnétisme certain !, par **H. Jobic**, **M. Josse**, **V. Klosek**, **D. Luneau** et **F. Porcher**

98

Nouveaux développements et méthodes émergentes en détermination structurale, par **P. Roussel** et **O. Pérez**

104

Affinements de structure par la méthode de Rietveld : neutrons et rayons X, par **G. Rousse** et **J. Rodríguez-Carvajal**

108

La diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins : quels instruments pour quelles mesures ?, par **R. Guinebretière**

114

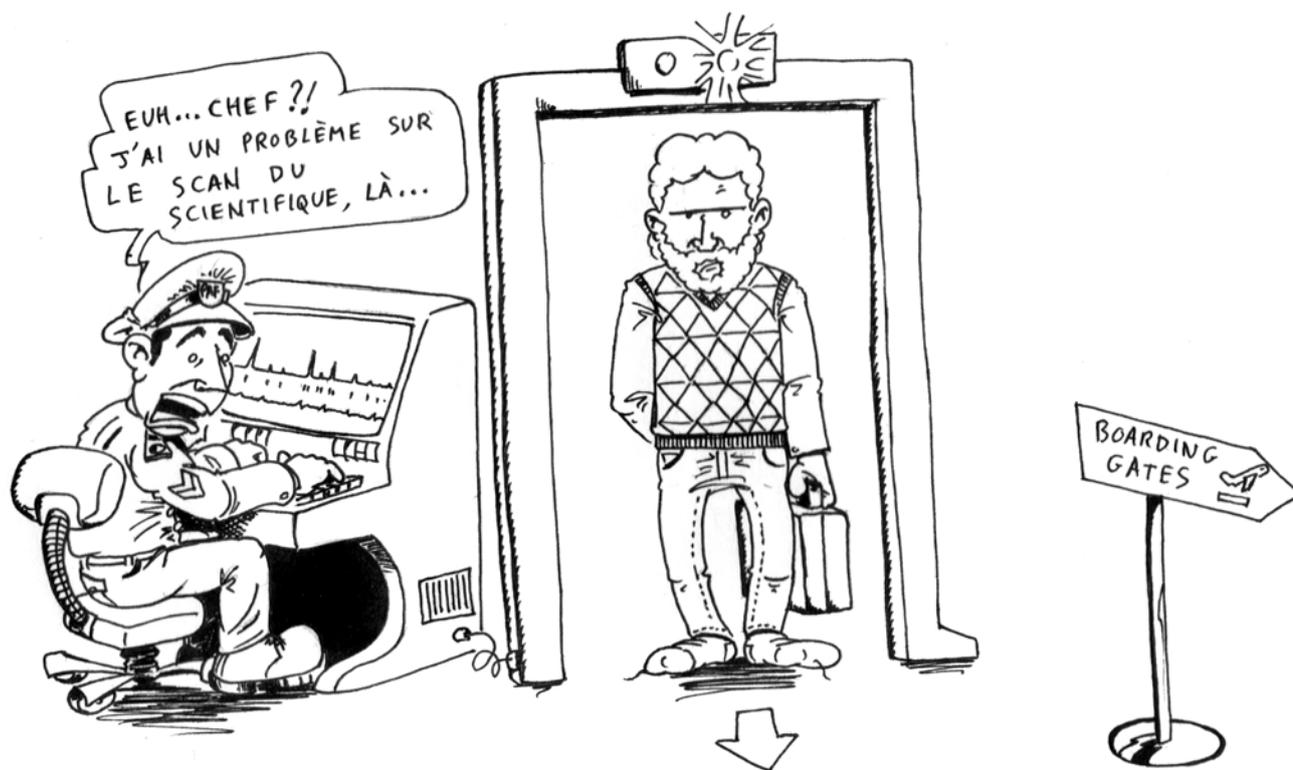
Comment voir les protéines et l'ADN en trois dimensions ? La cristallographie biologique, par **C. Mayer**

121

Cristallographie et hautes pressions, par **A. Polian**

126





Le cristal réel 131

- « Le pire des défauts... » ou « voir » la matière dans tous ses états, par **M. Hervieu, C. Martin et A. Maignan** 131
- Les défauts des matériaux cristallins : portrait d'une minorité influente, par **G. Wallez** 138
- Les quasicristaux, par **D. Gratias** 143
- Les cristaux liquides : d'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats, par **S. Norvez** 148
- La cristallographie à l'échelle nanométrique : études structurales de nanoparticules, de leur mode de croissance en relation avec leurs propriétés, par **B. Chaudret, P.-F. Fazzini, L.-M. Lacroix, P. Lecante, K. Soulantica et G. Viau** 153

Quelques apports de la cristallographie 161

- Quelques exemples des apports de la cristallographie dans l'industrie cimentière, par **X. Cieren** 161
- Les pierres précieuses... une nouvelle science ?, par **J.-C. Boulliard** 166
- Identifier les pigments et comprendre leurs propriétés à partir de la diffraction des rayons X, par **P. Martinetto, H. Rousselière et P. Walter** 170

Les cristaux s'exposent 175

- La collection des minéraux de l'IMPMC à l'UPMC-Sorbonne, par **J.-C. Boulliard** 175
- Le Musée de minéralogie des MINES ParisTech, par **D. Nectoux** 177

Récréation cristallographique 179

- Récréation cristallographique, par **P. Gredin** 179



Notre expertise au service de la cristallographie

- Technologie de pointe
- Performance analytique
- Faibles coûts de fonctionnement

Bruker est le premier fournisseur mondial de solutions d'analyse par diffraction des rayons X. Celles-ci sont utilisées dans la recherche académique, la chimie, les sciences de la vie, la pharmacie, la minéralogie et dans bien d'autres domaines. La grande variété de solutions proposées par Bruker permet de répondre aux besoins de tout utilisateur, qu'il travaille sur poudre ou sur monocristal, quel que soit le type de matériau.

www.bruker.com

Crystallography

Innovation with Integrity



1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

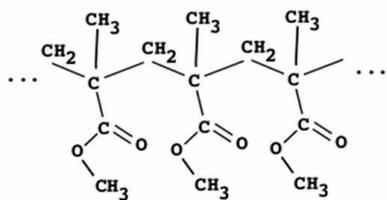
Plus de **21 000** salariés. Près de **3 000** chercheurs y préparent les médicaments du futur. **27 %** du chiffre d'affaires consacrés à la recherche et au développement en 2013. **17** nouvelles entités chimiques et biologiques actuellement en cours de recherche dans les domaines thérapeutiques suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie. Une présence sur les **5** continents, dans **140** pays. **91 %** des médicaments **SERVIER** sont prescrits en dehors de la France. Un chiffre d'affaires de **4,2** milliards d'euros pour **2013**. **SERVIER** a contribué à hauteur de **35 %** à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique en 2013.



Servier - 50 rue Carnot 92284 Suresnes Cedex - Téléphone : 01 55 72 60 00 - www.servier.fr

À propos du plexiglas

Il n'est pas rare qu'un nom commercial, lorsqu'il est très largement utilisé, finisse par entrer dans la langue commune. On connaît bien l'exemple de *frigorifère*, et en chimie, on peut citer celui de *fuchsine** ou de *nylon*. Le cas de *plexiglas* est analogue : c'est un nom commun présent dans les dictionnaires usuels, mais son origine est un nom de marque déposé en 1933 par une société chimique allemande (dont le nom a disparu à la suite des restructurations de la chimie allemande). *Plexiglas*[®] est composé de l'élément *plexi-*, du latin *plexus*, participe passé du verbe *plectere*, « courber, rouler, entrelacer », et de l'allemand *Glas*, « verre ». Ce nom signifie donc « verre (qui peut être) courbé », autrement dit « verre flexible », un nom logique pour ce polymère, le polyméthacrylate de méthyle, ou PMMA, qui a effectivement la transparence du verre minéral, mais pas sa rigidité ni sa fragilité. On le nomme aussi *verre acrylique*.



Structure moléculaire du polyméthacrylate de méthyle, ou PMMA (de l'anglais « Poly Methyl MethAcrylate »), dont les chaînes entrelacées forment un matériau plastique amorphe.

La saga du PMMA dans les dictionnaires français

Il existe trois « petits » dictionnaires usuels du français (Larousse, Robert et Hachette), qui sont réédités chaque année avec quelques mots en plus ou en moins, et millésimés à l'année qui suit. Le *petit Larousse* a été créé en 1905, et le nom *plexiglas* y apparaît dans le millésime 1950 (sous la forme <plexiglass>, puis <plexiglas> depuis le *petit Larousse* 1952). Quant aux *petit Robert* et *Hachette*, on y trouve *plexiglas* depuis leur création, respectivement en 1967 et en 1980.

Mais si l'on consulte le *petit Robert* à *plexiglas*, on constate qu'il mentionne « ► aussi *altuglas* », et réciproquement. En effet, le nom *altuglas* y est présent depuis le *petit Robert* 1977, et il est apparu également dans le *petit Larousse* 1989, puis dans le *Hachette* 1994.



Twizy, la voiture électrique de Renault, dont le toit transparent est en PMMA nanostructuré Altuglas[®]ShieldUp.

Photo : Altuglas[®] - groupe Arkema/Renault.

Ce nom *altuglas* est aussi à l'origine le nom d'une marque, *Altuglas*[®], qui est concurrente de *Plexiglas*[®] en Europe dans la production du PMMA. *Altuglas*[®] a été déposée en 1957 par la société *Altulor*, alors filiale de *Alsthom* et d'*Ugilor* (nom formé de *Ugine* – en Savoie – + *Lorraine*). À la suite des restructurations industrielles françaises, ces trois noms de sociétés ont disparu, mais l'étymologie de l'élément *ALTU-* en conserve une trace : ALTU = AL + T + U = AL de *Alsace* + T de *Thomson* + U de *Ugine*, car *Alsthom* provenait de l'*Alsacienne* de constructions mécaniques et de *Thomson-Houston*.

En définitive, le nom *Altuglas*[®] est constitué de l'élément *altu-* et de *-glas*, le nom du verre en allemand, comme en écho à *Plexiglas*[®]. On trouve parfois les orthographes fautives, *plexiglass* et *altuglass*, dues à une influence de l'anglais *glass*, « verre ».

Une synonymie particulière : plexiglas et altuglas

Ces deux noms proviennent donc de deux marques concurrentes d'un même produit, un cas de figure sans doute unique dans la langue française. Ce sont des synonymes, ce qui, dans l'acception moderne du terme, ne signifie pas « de sens identiques » (on considère que les « vrais » synonymes n'existent pas), mais seulement « de sens très voisins, presque identiques ». Or les mots ont une signification, mais aussi une connotation, et c'est ce qui distingue vraiment les noms communs *altuglas* et *plexiglas*.

Le mot *plexiglas* a une connotation plutôt technique. Ses définitions dans les dictionnaires mentionnent la transparence du produit et son usage comme verre de sécurité. Le mot *altuglas* a une connotation plutôt esthétique. Ses définitions dans les dictionnaires mentionnent une matière translucide ou teintée, et son usage dans le mobilier.



Cette table a un design original. Son plateau est en Altuglas[®], dont les amateurs de beaux matériaux dans le mobilier et la décoration apprécient particulièrement la diversité d'aspect et de coloration.
Photo : Altuglas[®] - groupe Arkema.

Épilogue

Les étymologies d'*altuglas* et *plexiglas* sont de natures bien différentes. L'élément *plexi(glas)* vient du latin : c'est un doublet de *plexus*, le nom de cette zone anatomique sensible car pleine de filets nerveux entrelacés (cf. le verbe latin *plectere* au sens « entrelacer »).

Dans un registre complètement différent, on retrouve les initiales d'anciennes sociétés industrielles dans *altu(glas)*, où le T honore en définitive Elihu Thomson (1853-1937), un remarquable ingénieur et industriel américain, président du MIT en 1920 et 1921, et à l'origine de plusieurs centaines de brevets. Une référence pour un matériau chargé d'innovation.

*Voir Avenas P., À propos de la fuchsine, *L'Act. Chim.*, 2013, 375-376, p. 7.



À propos de l'ozone

Le chimiste Christian Schönbein (1799-1868), né en Allemagne, a vécu longtemps à Bâle, où il a pris la nationalité suisse et où il publiait en français. Il a nommé *ozone* une substance qu'il a détectée à son odeur, mais dont la nature chimique n'a été comprise que bien plus tard, par d'autres chercheurs.

Une odeur caractéristique

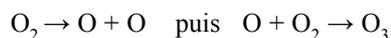
Au cours de ses travaux sur l'électrolyse de l'eau, Schönbein remarque l'apparition d'une odeur particulière, un peu piquante, du côté de l'électrode positive, là où se dégage l'oxygène. Cette odeur, qu'il qualifie de « *phosphoreuse* » ou d'« *électrique* », lui rappelle celle qui se dégage au voisinage d'un arc électrique, et plus fortement encore « *dans le voisinage d'un lieu que la foudre a frappé* ». Dans une publication de 1840, il se rappelle qu'à l'âge de douze ans, non loin de son village natal, il a senti cette même odeur à l'intérieur d'une église dont le clocher venait d'être foudroyé. Il n'est pas banal de trouver ainsi un souvenir d'enfance parmi les arguments avancés pour une démonstration scientifique. Schönbein pense alors être en présence d'une substance nouvelle. Il s'en explique dans une lettre à François Arago (publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1840) et il conclut ainsi : « *Étant à peu près sûr que le principe odorant doit être classé au genre de corps auquel appartient (sic) le chlore et le brome, c'est-à-dire les*

substances élémentaires et halogènes, je propose de lui donner le nom de ozone », du grec *ozon*, « odorant », participe présent du verbe *ozein*, « exhaler une odeur ».

Cette phrase est l'acte de naissance du nom *ozone* (*ozone* en anglais, *Ozon* en allemand, *ozono* en espagnol...). Pourtant, Schönbein était vraiment très loin d'avoir compris la nature de ce « *principe odorant* » : il pensait – sans certitude, il le pressentait seulement, si l'on ose dire – que c'était un nouvel élément halogène, classé avec d'autres gaz à l'odeur agressive, comme le brome, lui-même nommé en 1826 à partir justement du grec *brōmos*, « puanteur ».

L'ozone est du tri-oxygène

En 1845, deux autres chimistes suisses démontrent que l'ozone n'est constitué en fait que d'atomes d'oxygène, ce que Schönbein mettra plusieurs années à admettre. Vingt ans plus tard enfin, c'est encore un chimiste suisse qui établit la structure moléculaire à trois atomes d'oxygène de l'ozone.



Dissociation de l'oxygène, suivie d'une réaction catalytique qui aboutit à l'ozone.

La réaction ci-dessus se produit dans la stratosphère, où se situe la « couche d'ozone », dont on connaît le rôle protecteur pour la vie sur Terre vis-à-vis du rayonnement UV en provenance du Soleil. Évidemment, ce n'est pas par l'odeur, mais par des mesures spectroscopiques, que cet ozone naturel a été mis en évidence.

Une autre substance révélée par son odeur

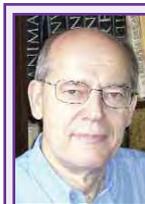
L'existence de l'ozone a donc été détectée par son odeur. C'est un cas plutôt original, mais il y avait tout de même un précédent : vers 1804, l'osmium (Os) a été découvert par l'odeur des eaux de lavage du minerai de platine. On a parlé d'une « *vapeur âcre semblable au raifort, et qui irritait les yeux et la gorge* », ou d'une « *odeur de légume pourri* ». Il s'agissait en fait du tétr oxyde d'osmium (OsO_4), hautement toxique et puissamment odorant, ce qui a conduit le chimiste anglais Tennant, découvreur de l'osmium, à écrire en 1804 : « *Comme cette odeur est l'un de ses caractères les plus distinctifs, j'aurais tendance, sur cette base, à nommer le métal Osmium* », du grec *osmê*, « odeur », dérivé du verbe *ozein*, « exhaler une odeur ».

Épilogue

Les noms *ozone* et *osmium* ont finalement une même origine grecque, que ne partage d'ailleurs pas le nom *osmose*, du grec *ôsmos*, de *ôsis*, « action de pousser », du verbe *ôthein*, « heurter, pénétrer, pousser en avant », ce que fait la pression osmotique, sans aucun rapport avec la notion d'odeur.



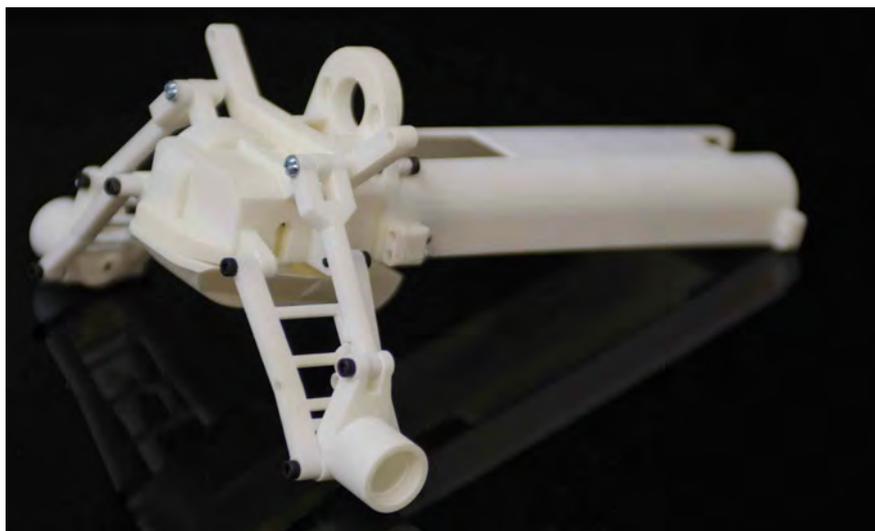
De la foudre s'abattant sur un clocher à une inspiration scientifique, d'un souvenir d'enfance à la découverte de l'ozone par Schönbein...
© Duncan Noakes. Fotolia.com



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

La 3D, troisième révolution industrielle ?



Pièce fonctionnelle en résine. © 3D Industries.

« Ah zut, j'ai cassé l'hélice du mixer ! »
« Ce n'est rien, passe-moi la bobine de PLA. Je file au Fab Lab et je t'en rapporte une neuve d'ici une heure. »

Non, ce dialogue n'est pas extrait d'un film de science-fiction ; on pourrait l'entendre dans nos cuisines dès cette année, car la 3D entre dans nos vies grâce à l'électronique, l'imprimante et... la chimie !

Au fait, c'est quoi la 3D ? C'est évidemment les trois dimensions que vous avez sûrement connues dans les salles obscures avec le cinéma en relief, et peut-être dans vos salons avec les téléviseurs HD compatibles 3D. Leur succès commercial n'est pas encore à la hauteur de la réussite technologique car il faut toujours porter des lunettes. C'est une belle prouesse de la chimie avec les écrans plats bourrés de LCD et de dérivés organométalliques de terres rares. Deux images stéréoscopiques arrivent alternativement sur l'écran à une fréquence de 50 ou 100 Hz ; elles sont captées par votre œil droit puis votre œil gauche à la même fréquence grâce à un petit bijou de chimie et d'électronique : les lunettes.

Chaque « verre » en polycarbonate est constitué de deux lames transparentes polarisées et conductrices du courant qui contiennent un cristal liquide nématique sur une épaisseur de 10 μm dont les molécules changent d'orientation sous l'influence d'une impulsion électrique. Les plans de polarisation peuvent donc se mettre alternativement en opposition avec ceux des polariseurs et rendre le verre de lunettes soit noir et opaque, soit transparent. L'alternance gauche/droite est synchronisée avec

les images reçues par le téléviseur grâce à un capteur infrarouge relié à un circuit électronique avec processeur, le tout alimenté par une microbatterie et disposé dans les branches de lunettes. Cristaux liquides, électrodes transparentes, polymère optiquement polarisé, capteur, microélectronique... toutes les innovations de la chimie sont là au service de la miniaturisation.

Tout ça est bien joli me direz-vous, mais reste de la « réalité virtuelle ». Oui, mais la réalité 3D est en train de débarquer chez vous après que des bricoleurs de génie aient dévoyé dans les labos de braves imprimantes à jet d'encre il y a plus de quinze ans. Les imprimantes 3D ont maintenant quitté les labos pour gagner les rayons des supermarchés.

Le principe le plus connu est le dépôt en couches de thermoplastiques projetés par des buses chauffantes commandées par un logiciel qui contient les données géométriques de l'objet à fabriquer. Celui-ci s'élabore alors en couches successives plus ou moins épaisses. C'est le principe FDM (« fused deposition modelling »), où l'imprimante est alimentée par un filament plastique d'environ 0,1 mm, la buse étant à environ 150-250 °C.

D'autres imprimantes sont basées sur des principes différents : FTI (« film transfer imaging »), qui utilise un photopolymère ; MJM (« modelage à jets multiples »), qui mélange par exemple des couches d'acrylate et de polypropylène ; SLA (« stereo lithography apparatus »), où un laser UV durcit les couches de résine ; et SLS (« selective laser sintering »), où des dépôts successifs

de poudres sont frittés par un laser IR. On voit que certains de ces principes sont dérivés du prototypage rapide.

Depuis 2010, les imprimantes 3D se démocratisent ; on peut maintenant en acheter à des prix compris entre 300 et 2 000 € et les scanners 3D débutent à 300 €. Internet peut vous fournir en téléchargement libre les bases de données de fichiers 3D numériques d'objets divers (jouets, figurines...). Pour alimenter l'imprimante, on trouve non pas de l'encre, mais des bobines de filaments en ABS (acrylonitrile butadiène styrène) – le même que les briques de LEGO –, coloré ou non, en PLA (acide polylactique) biodégradable. Théoriquement, tous les polymères thermoplastiques peuvent convenir : le polycarbonate, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le PEHD (polyéthylène basse et haute densité). On trouve aussi le nylon, qui peut être transparent, coloré ou luminescent, et le PLA chargé en paillettes d'aluminium, qui donne aux objets fabriqués l'apparence du métal. On peut même fabriquer des objets ayant l'apparence du bois grâce à un filament composite d'une résine chargée avec de la sciure de bois.

Même si les prix d'acquisition baissent et si les consommables sont à des prix relativement raisonnables – 30 € pour une bobine de filaments en ABS ou PLA –, les investissements de machines plus perfectionnées et de scanners 3D peuvent être mutualisés. C'est ce que font des associations, des municipalités, pour des maisons de jeunes ou de quartier, en ouvrant des « Fab Lab » avec quelques imprimantes, des ordinateurs et un scanner 3D. Ces ateliers de fabrication encouragent l'entraide et la transmission des compétences en mutualisant les instruments de cette nouvelle technologie.

Plus folklorique, un centre de recyclage de bouteilles de lait, en partie en PEHD, issu de l'Université du Michigan. Cette start-up commercialise l'unité « recycle boot » qui permet de fabriquer par extrusion 1 kg de filament pour votre imprimante à partir de vingt bouteilles recyclées.

Plus inquiétant, la base de données d'un fichier 3D d'un pistolet en plastique « liberator » mise sur le net par un étudiant, Cody Wilson. Il comporte seize pièces plastiques et un percuteur en métal (comme l'exige la loi américaine) et est capable de tirer de vraies balles.

Après une percée timide dans l'alimentation avec l'imprimante 3D « de cuisine » alimentée en chocolat, la 3D s'attaque à l'immobilier. Le programme américain « Urban Initiative Policy » s'intéresse à la maison du futur : la NASA, avec l'institut Cal Earth, finance une imprimante géante avec un robot qui projette du béton à partir de données numériques stockées sur ordinateur. Si la NASA l'a rêvé... les Chinois l'ont fait avec une imprimante géante de 32 m x 10 m x 8 m alimentée en béton liquide et qui prétend faire dix maisons en 24 heures, à des prix défiant toute concurrence.

Nous ne sommes plus très loin de la science-fiction lorsque la 3D s'immisce en biochimie et dans le domaine médical. Elle prend le relais du prototypage rapide pour les prothèses adaptées au patient après collecte des données numériques de l'IRM. Pour le vivant, après l'emballage médiatique provoqué par un chirurgien américain, Anthony Atala, qui présenta en 2011 lors d'une grande conférence internationale un « rein imprimé » qui n'avait rien de fonctionnel et n'était qu'une structure de rein en plastique sur lequel avaient été déposées des cellules rénales, la biologie et la biochimie se sont emparées du problème. L'enjeu est énorme : comment imprimer des cellules vivantes couche par couche ? Il s'agit donc de reconstituer par bioimpression un tissu humain qui fonctionnerait comme un tissu d'origine. L'imprimante est alimentée par une « bio-encre », un liquide ou un gel contenant des cellules à travers des buses qui produisent de fines gouttelettes se fixant sur un substrat. Pour piloter l'imprimante, il faut bien sûr des logiciels complexes qui exigent la collaboration entre le génie informatique et les spécialistes de l'ingénierie des tissus et des organes. Actuellement, on est capable d'imprimer un ensemble organisé de cellules sur un substrat de collagène sur lequel elles peuvent se développer, mais il reste encore à lui superposer un ensemble de réseaux vasculaires par lequel le sang va les alimenter et les faire vivre. Aux États-Unis, plusieurs équipes travaillent sur ce verrou « technico-biologique ». La société californienne Organovo, qui a fait un malheur à son introduction en bourse, a réalisé des avancées spectaculaires dans le domaine. Elle a présenté en janvier un tissu imprimé de foie qui produit la même albumine et le même cholestérol qu'un foie réel. Dès lors, on peut rêver d'une clinique spécialisée

dans l'impression où l'on viendrait se débarrasser d'un organe défectueux pour le remplacer par un autre qui aura été imprimé à partir de nos propres cellules.

Malgré les progrès réalisés au cours de ces dernières années, les experts pensent qu'il faudra encore attendre trente ou quarante ans avant d'imprimer des organes complexes. En France, plusieurs laboratoires travaillent dans ce domaine ; on peut citer une équipe Inserm de Bordeaux qui a mis au point une nouvelle bio-imprimante laser.

Alors, même si les « big pharma » ont les yeux de Chimène pour la bioimpression, est-on au seuil de la troisième révolution industrielle ? Une usine chez vous, où vous pourrez fabriquer tout objet utile ou futile avec votre

ordinateur ou votre tablette, en cliquant non sur « imprimer », mais sur « fabriquer » ? Ou des « Fablab cafés », offrant aux particuliers des machines plus grandes et plus puissantes ? Plus vraisemblables, des PME spécialisées qui fabriqueront des prototypes ou des petites séries pour les industries. On peut déjà citer dans cette optique Sculpteo, en banlieue parisienne, qui offre aux entreprises divers services et fabrications à partir de fiches 3D de CAO, et aussi Ceradrop à Limoges, issue du laboratoire des céramiques, qui exploite des brevets CNRS, notamment pour des circuits électroniques sur substrats. Comme toujours, ce sera les études de coûts qui trancheront.

Jean-Claude Bernier,
le 8 juin 2014



Wax-up pour fonte (application dentaire). © 3D Industries.



CeraPrinter X-Serie : machine de dépôt de matériaux par jet d'encre pour la R & D avancée en électronique imprimée et impression 3D intelligente.
© Ceradrop

Pour en finir avec la désinformation dans le domaine du médicament

Claude Monneret

Il ne se passe guère de mois sans que l'on entende parler de scandale sanitaire car le moindre accident thérapeutique est qualifié comme tel [1]. Ainsi, à propos des nouveaux anticoagulants, a-t-on pu lire sur un site web spécialisé [2] : « Nouveaux anticoagulants : un scandale sanitaire prévisible et annoncé... Ce qui vient d'arriver avec les nouveaux anticoagulants oraux (NACO) était-il prévisible ? À qui la faute ? Aux industriels du médicament, aux médecins insuffisamment formés ou informés, aux études de médecine, aux autorités de santé ? Ces dernières sont certainement en cause [...] »

Formation et information : deux mots clés ! Une meilleure prescription et une meilleure information des malades seraient à même d'éviter ces accidents, tout comme ceux produits par les antivitamines K qui entraînent chaque année 5 000 décès et 17 000 hospitalisations. Quoiqu'il en soit, répétons que tout « accident médical » n'est pas « une crise sanitaire » et que les accidents médicaux sériels ne sont pas comparables, ni dans leurs étiologies, ni dans l'ampleur de leurs conséquences, aux accidents individuels [3]. D'ailleurs, deux études de pharmaco-épidémiologie menées en conditions réelles d'utilisation ne montrent pas d'augmentation du risque hémorragique de ces nouveaux anticoagulants, désormais rebaptisés anticoagulants oraux directs (AOD), par rapport aux médicaments de référence, les antivitamines K (AVK). Ces données ont été présentées conjointement par l'Agence nationale de sécurité du médicament (ANSM) et l'Assurance maladie le 2 juillet dernier [4].

Au-delà de faits avérés, il y a maheureusement des procès d'intention comme dans le cas des neurotoxiques. Ainsi, dans un livre intitulé *Menace sur nos neurones* [5], sont désignées comme responsables aussi bien l'industrie chimique que l'industrie pharmaceutique au prétexte que si l'on prévenait l'apparition des maladies, on priverait de bénéfices futurs, et les vendeurs de produits (toxiques qui créent les problèmes), et les labos pharmaceutiques qui prétendent les soigner (*sic*).

Comme le soulignait voici peu de temps le professeur Guy Vallencier dans les colonnes du *Figaro Santé* [6] : « Face à la majorité silencieuse des millions de malades qui bénéficient chaque jour des bienfaits incontestables des médicaments, une poignée de marchands de peur joue sur la complexité effectivement croissante des moyens thérapeutiques mis à la disposition des médecins pour insuffler le doute et l'anxiété chez nos concitoyens. » Peur, c'est le terme qui

revient sous la plume de Jean de Kervasdoué dans son livre intitulé *Ils ont perdu la raison* [7]. Il y démontre l'exagération des dangers sanitaires et attribue au fait que, si certaines informations erronées reçoivent un large écho, la raison en est que le risque perçu, et organisé pour l'être, est très supérieur au réel, trop souvent occulté.

Et pourtant, qui peut nier aujourd'hui les bienfaits de la thérapeutique, même si les progrès sont lents dans certaines pathologies, au grand regret des patients ? Combien de nos concitoyens, dont bien sûr au premier rang les seniors, seraient encore, non seulement en vie, mais garderaient une activité sinon physique, du moins intellectuelle sans les hypotenseurs, les antidiabétiques, les médicaments destinés aux maladies cardiovasculaires pour n'en citer que quelques-uns ? Combien de malades guéris de leur cancer, même si des progrès restent à faire et en dépit des effets secondaires, pourraient témoigner aujourd'hui de leur joie de « survivre » ?

À l'heure où les pouvoirs publics souhaitent promouvoir une automédication contrôlée, il s'agit donc de plaider pour une information scientifique rigoureuse mais accessible au plus grand nombre afin d'éviter, dans toute la mesure du possible, tout accident, même si le risque zéro n'existe pas. Il est bon de rappeler, encore et encore, qu'un médicament n'est jamais anodin et ne doit être consommé qu'à bon escient et à la bonne dose. Prenons l'exemple du paracétamol, en vente libre en pharmacie sous les noms de

Doliprane[®], Dafalgan[®] et Efferalgan[®]. C'est sans conteste un bon, un très bon médicament, très efficace notamment pour soulager les maux de tête, certains symptômes du rhume, les douleurs corporelles et même les maux de dents modérés. Combien d'entre nous savent que, si le paracétamol est plutôt bien toléré aux doses recommandées, il peut conduire en cas de surdosage à une hépatite par transformation en N-acétyl p-benzoquinone imine (ou NAPQI), un métabolite toxique (figure 1) ?

Selon une étude publiée voici deux ans dans le *British Journal of Clinical Pharmacology*, dépasser les doses autorisées de façon régulière se révèle également particulièrement toxique pour le foie, et ces surdosages réguliers sont même plus dangereux pour les personnes que l'intoxication massive en seule prise [8]. Ils sont la première cause d'indication de greffe hépatique. La vente libre de paracétamol en pharmacie nécessite donc plus que jamais une bonne information des pharmaciens, mais combien d'entre eux la délivrent, et combien sont écoutés ?



Dessin de Deligne paru dans le *Journal de l'Ordre national des pharmaciens* (mai 2014, n° 36), reproduit avec leur aimable autorisation, DR.

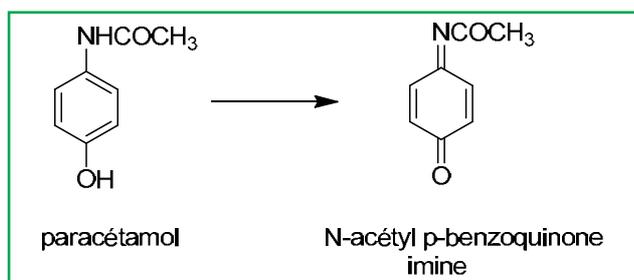


Figure 1 - Transformation du paracétamol en NAPQI, un métabolite toxique.

Autre exemple intéressant à propos du débat sur les pilules de troisième et quatrième générations dont Diane 35. Cette spécialité comportant une association d'un œstrogène, l'éthinylestradiol, et d'un anti-androgène, la cyprotérone, a reçu son AMM (autorisation de mise sur le marché) en 1987 pour le traitement de l'acné. Très vite et abusivement, beaucoup de médecins l'ont prescrit comme contraceptif. Bien que l'ANSM (Agence nationale de sécurité du médicament) n'ait répertorié au cours de ces 27 ans que 125 cas de thromboses veineuses et quatre décès – bien sûr c'est toujours trop – imputables à une thrombose veineuse liée à ce médicament, le Ministère de la Santé, sous la pression médiatique, s'est empressé d'en interdire la commercialisation au détriment des femmes souffrant d'acné sévère, voire défigurant.

Huit mois plus tard, la Commission européenne a imposé à la France la remise sur le marché de Diane 35. Tout cela fait désordre et conforte le doute dans l'opinion publique... Comme le souligne Jean de Kervasdoué [7] : « Avant d'interdire, était-il possible d'en débattre et d'étudier sereinement ces questions ? » Et puis, plutôt qu'une contraception basée sur la pilule, avec ses effets secondaires encore discutés dont cancérogènes (autre débat), ne faudrait-il pas inciter les jeunes femmes à se tourner sur les autres moyens disponibles (anneau vaginal, implant ou même dispositif intra-utérin), qui certes gagnent du terrain mais restent encore sous-utilisés [9] ? Et les hommes me direz-vous ! Toujours formation, information, désinformation !

On le voit, toutes ces questions méritent des réponses claires et objectives, mais comment y parvenir ? Les réponses existent la plupart du temps, mais disparates et difficiles à trouver dans la jungle d'informations sur le web. Ainsi, l'Institut de Recherche et de Documentation en Économie de la Santé (IRDES) a publié une mise à jour en mars 2014 de l'historique du médicament en France [10], martelant dès le début qu'il s'agit d'« un produit pas comme les autres ». Au-delà de notions générales, comme le fait que ce soit le directeur de l'AFSSAPS (Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé) ou son homologue européen, le directeur de l'European Medicines Agency (EMA), qui délivre les AMM, il est noté que la mission d'examen des médicaments revient à la Commission de la transparence intégrée à la HAS (Haute Autorité de Santé).

Deux types de jugement sont donnés : l'un sur le service médical rendu (SMR), l'autre sur l'amélioration du service rendu (ASMR). Le premier regarde l'efficacité et les effets indésirables du médicament, sa place dans la stratégie thérapeutique, notamment au regard des autres thérapies disponibles, la gravité de l'affection à laquelle il est destiné, le caractère préventif, curatif ou symptomatique du traitement médicamenteux, et enfin l'intérêt pour la santé publique du

médicament. Le SMR est qualifié de majeur ou important, modéré, faible, insuffisant pour justifier le remboursement du médicament.

Le second (ASMR) est un critère relatif qui mesure le progrès thérapeutique ou la valeur ajoutée du médicament par rapport à la thérapeutique déjà sur le marché. Les niveaux d'ASMR sont les suivants : I. progrès thérapeutique majeur ; II. amélioration importante en termes d'efficacité thérapeutique et/ou de réduction des effets indésirables ; III. amélioration modérée en termes d'efficacité thérapeutique et/ou de réduction des effets indésirables ; IV. amélioration mineure en termes d'efficacité thérapeutique et/ou de réduction des effets indésirables ; V. absence d'amélioration.

Par ailleurs, un premier site officiel d'information sur les médicaments a récemment été créé ; il se veut un outil exhaustif, facile d'accès et interactif selon Marysol Touraine, ministre de la Santé. Il est accessible en ligne depuis le 1^{er} octobre 2013 [11]. Pour chaque médicament, on y trouve sa composition, sa présentation, les SMR et ASMR (pas toujours disponible) avec, prenons le cas du paracétamol, un éventuel renvoi du type « comment prendre Dafalgan® 1 g comprimé pelliculé » – qui donne des instructions pour un bon usage et les descriptions des effets indésirables, entre autres. Néanmoins, et on le regrettera, ce site n'est qu'une compilation de monographies destinées à des professionnels de santé, et donc difficilement compréhensible pour le grand public.

De leur côté, considérant qu'il existe un foisonnement et une diffusion incontrôlables d'informations, souvent contradictoires, non seulement sur les médicaments mais aussi sur les vaccins, les Académies de médecine et de pharmacie se sont livrées à une réflexion pour que dans ces deux domaines, le public puisse bénéficier d'une information scientifiquement fondée, tout en étant facilement accessible et compréhensible [12]. Elles ont émis des recommandations auprès des pouvoirs publics, des autorités et agences de santé, à l'assurance maladie, aux professionnels de santé et aux associations de patients. Ce rapport, comme tant d'autres, sera-t-il un simple exercice de style ou fera-t-il bouger les choses ?

Notes et références

- [1] Monneret C., Les nouveaux anticoagulants et le Gardasil® sur le banc des accusés, *L'Act. Chim.*, **2014**, 384, p. 6.
- [2] <http://pharmanalyses.fr/nouveaux-anticoagulants-un-scandale-sanitaire-previsible-et-annonce>
- [3] Huriot C., *Quelles réponses aux accidents médicaux ?*, *Éloge de la mesure - Critique de la démesure*, Séance solennelle de l'Académie nationale de pharmacie, 8 janv. **2014** (www.acadpharm.org).
- [4] <http://ansm.sante.rubrique.s'informer>.
- [5] Grosman M., Lenglet R., *Menace sur nos neurones. Alzheimer, Parkinson... et ceux qui en profitent*, Actes Sud, **2011**.
- [6] Valencier G., Peut-on soigner sans risques ?, *Le Figaro Santé*, 17 mars **2014**.
- [7] de Kervasdoué J., *Ils ont perdu la raison*, Robert Laffont, **2014**.
- [8] Craig D.G. et al., Staggered overdose pattern and delay to hospital presentation are associated with adverse outcomes following paracetamol-induced hepatotoxicity, *Brit. J. Pharmacol.*, **2012**, 73, p. 285.
- [9] Bajos N., Moreau C. et coll., La contraception en France : nouveau contexte, nouvelles pratiques ?, *Population & Sociétés*, Ined, **2012**, 492.
- [10] www.irdes.fr/documentation/syntheses/historique-de-la-politique-du-medicament-en-france.pdf
- [11] www.medicaments.gouv.fr
- [12] Bouvenot G., *Pour une information du public scientifiquement fondée, impartiale, facilement accessible et compréhensible dans le domaine du médicament*, Rapport bi-académique de l'Académie nationale de médecine et de l'Académie nationale de pharmacie, consultable en ligne (www.academie-medicine.fr/wp-content/uploads/2014/03/Bouvenot-amend%C3%A9-ANMmars2014.pdf).



Claude Monneret

est directeur de recherche émérite au CNRS* et membre de l'Académie nationale de pharmacie.

* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05.
Courriel : claudio.monneret@curie.fr

Le rôle stratégique de la chimie dans la transition énergétique

Pierre Papon

Résumé	La transition énergétique est à l'ordre du jour depuis une bonne dizaine d'années déjà et ses principaux objectifs sont inscrits dans une loi qui sera votée par le Parlement en France. Les grandes thématiques de l'énergie (économies d'énergie, émergence des énergies renouvelables, avenir du nucléaire, etc.) appellent presque toutes des progrès scientifiques et techniques et la recherche va jouer un rôle clé pour faire sauter des verrous techniques. Après avoir rappelé les conclusions de scénarios pour la demande énergétique à l'horizon 2050 en France, cet article montre que la recherche en chimie a un rôle stratégique pour préparer l'avenir : mise au point de nouveaux matériaux pour l'énergie solaire, les batteries et les catalyseurs, procédés pour la production de biocarburants, combustibles nucléaires, recyclage de métaux. La chimie doit figurer en bonne place dans une stratégie énergétique à long terme.
Mots-clés	Transition énergétique, biocarburants, biologie synthétique, catalyseurs, gaz de schiste, matériaux, nucléaire, recyclage, solaire.
Abstract	The strategic role of chemistry in the energy transition The energy transition has been on the political agenda for a good ten years now and its main objectives will be embedded in a law which will be passed by Parliament in France. The main issues for energy (energy savings, emergence of renewable energy, future of nuclear power, etc.) call almost all scientific and technical developments and research will certainly play a key role to overcome major technical obstacles. After recalling the conclusions of scenarios for energy demand in 2050 in France, this article shows that chemical research should play a strategic role for the future: development of new materials for solar energy, batteries and catalysts, processes for biofuels production, nuclear fuels, metals recycling. Chemistry should be considered as a key player in a long-term energy strategy.
Keywords	Energy transition, biofuels, synthetic biology, catalysts, shale gas, materials, nuclear, recycling, solar.

Deux articles récents, parus dans le même numéro de *Nature*, mettent bien en évidence le rôle clé de la chimie dans des processus industriels ouvrant de nouvelles voies pour la production de carburants synthétiques. Le premier décrit une avancée dans la production d'éthanol par voie électrochimique à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau en utilisant un catalyseur constitué par des nanoparticules de cuivre [1]. Le second fait état d'un projet industriel au Royaume-Uni, baptisé GreenSky, qui a pour objectif de traiter chaque année 500 000 tonnes de déchets, dans une usine à Londres, pour produire d'ici deux ans 60 000 tonnes de kérosène et une quantité équivalente de gazole. GreenSky utilisera une voie thermo-chimique en procédant en deux temps. Les déchets sont tout d'abord volatilisés en les portant à une température de 3 500 °C avec une torche à plasma et sont immédiatement transformés en un gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Le gaz est alors introduit dans un réacteur où il subit une bonne vieille réaction de Fischer-Tropsch avec un catalyseur constitué par des nanoparticules de cobalt [2]. Un mélange d'hydrocarbures sort du réacteur et est ensuite raffiné pour produire des carburants, notamment du kérosène. L'efficacité énergétique d'un tel procédé reste pour l'heure problématique [3]. De nombreuses techniques dérivées de la chimie permettront certainement de produire à l'avenir des carburants à partir de matières premières renouvelables.

La transition énergétique est à l'ordre du jour depuis une bonne dizaine d'années déjà et elle a fait l'objet d'un débat en France en 2013, dont les principales conclusions sont inscrites dans une loi de programme votée qui sera par le Parlement en fin d'année. Observons que si la nécessité de diminuer fortement notre consommation

d'énergies fossiles, non renouvelables, n'est pas contestée (elles représentent environ les deux tiers de notre consommation d'énergie finale), un consensus ne s'est pas dégagé sur des objectifs clairs où le souhaitable et le possible iraient de pair. Remarquons aussi que si le rôle de la R & D est évoqué dans les conclusions de ce débat, il est loin d'être considéré comme central alors que les grandes thématiques de l'énergie (économies d'énergie, émergence des énergies renouvelables, avenir du nucléaire, etc.) appellent presque toutes des progrès scientifiques et techniques. Qui plus est, certaines filières d'avenir ne peuvent être développées qu'au prix de ruptures qui peuvent changer la donne énergétique à long terme comme ce fut le cas à plusieurs reprises au cours de l'histoire (avec l'avènement du pétrole ou du nucléaire par exemple). Comment peut-on stimuler et orienter la recherche pour faire sauter des verrous et prendre des paris pour l'avenir ? Il est important de tenter de répondre à cette question en mettant un coup de projecteur sur quelques grands chantiers et sur la contribution que peut apporter la chimie dans leur avancement.

Auparavant, il n'est pas inutile de tirer les enseignements des très nombreux scénarios énergétiques qui ont été envisagés pour la France à l'occasion du débat sur la transition énergétique. On se limitera à ceux qui ont été proposés par l'Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Énergie (ANCRE), qui coordonne la stratégie de R & D en matière d'énergie des principaux organismes de recherche publics et des universités [4].

L'ANCRE a proposé trois scénarios qui permettraient à la France de diviser par un facteur 4 ses émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050. Ils décrivent à la fois des évolutions contrastées de

la demande et du mix énergétique final. Le premier scénario, « Sobriété renforcée » (SOB), suppose que les comportements individuels et collectifs permettront de diminuer de façon drastique la demande primaire et finale (- 41 % de baisse pour celle-ci), au prix d'un programme très important de rénovation thermique des bâtiments et du développement des énergies renouvelables. Le scénario « Décarbonisation par l'électricité » (ELE) mise sur un effort d'efficacité énergétique couplé à un accroissement important des usages de l'électricité, notamment dans les transports (45 % de mobilité électrique en 2050). Enfin le troisième scénario, « Vecteurs diversifiés » (DIV), privilégie également l'efficacité énergétique avec une utilisation importante de la biomasse (notamment des biocarburants) et de la chaleur produite par cogénération. Dans les scénarios ELE et DIV, la demande finale d'énergie chute de 27 %, et dans les trois scénarios, la part de l'électricité produite par le nucléaire passe à 50 % en 2025 (75 % aujourd'hui).

L'ANCRE a également proposé une stratégie de recherche permettant de faire sauter les verrous scientifiques et techniques qui risquent de bloquer la transition énergétique (la mise au point de batteries performantes par exemple).

La plupart des scénarios, ceux de l'ANCRE comme ceux d'autres organismes nationaux et internationaux, permettent d'identifier les domaines où des avancées, voire des « ruptures », sont indispensables. Sans faire un inventaire à la Prévert de ces domaines, on constate ainsi que l'amélioration des rendements des moteurs thermiques et la production de carburants alternatifs aux produits pétroliers – les biocarburants et l'hydrogène principalement – se trouvent en bonne place. Quatre autres chantiers concernent l'électricité :

- son stockage par les batteries et au moyen des piles à combustible qui est un point clé pour le développement des énergies renouvelables (l'éolien et le solaire qui sont des énergies intermittentes) ;
- un « nouveau solaire » avec des matériaux nouveaux offrant un meilleur rendement que le silicium (d'autres semi-conducteurs, notamment des matériaux organiques), mais ouvrant aussi la voie à une chimie solaire ;
- le nucléaire dit de quatrième génération (mettant en œuvre des réacteurs surgénérateurs au plutonium ou au thorium et un fluide caloporteur tel que le sodium liquide, un alliage métallique liquide ou l'hélium) fonctionnant dans de bonnes conditions de sûreté ;
- les réseaux dits « intelligents » capables d'assurer le transport et la distribution d'électricité produite à la fois par des grandes centrales fonctionnant en quasi-permanence et des installations intermittentes comme des centrales solaires ou des fermes éoliennes [5].

Enfin, beaucoup de rapports de prospective soulignent la nécessité de faire sauter le verrou que constitue l'insuffisance actuelle des moyens physico-chimiques économiques pour assurer la séparation du CO₂ (et son stockage) émis par des centrales thermiques.

La chimie est appelée à jouer un rôle clé dans la plupart de ces chantiers de la transition énergétique. Elle travaille en quelque sorte sur cinq fronts :

- la relation entre les propriétés (par ex. la conductivité électrique) et les structures des matériaux (les électrodes de batteries notamment) ;
- la synthèse de matériaux permettant de trouver des propriétés nouvelles et l'amélioration des performances de certains d'entre eux (comme les cellules solaires) ;
- la cinétique de réactions *via* la catalyse (produire de l'hydrogène et des biocarburants par ex.) ;
- l'alliance avec la biologie pour réaliser des synthèses de génomes de cellules afin de produire directement des biocarburants ;
- de nouvelles réactions consommant moins d'énergie ou permettant le recyclage de matériaux (le recyclage de terres rares ou les cycles du plutonium et du thorium pour le nucléaire).

Les travaux publiés récemment dans la littérature scientifique illustrent bien les capacités de la chimie à faire sauter des verrous ; les deux articles que nous avons cités en introduction en sont d'ailleurs des exemples. Sans être exhaustifs, contentons-nous de donner quelques coups de projecteurs sur des avancées potentielles. S'agissant du solaire photovoltaïque, la préoccupation est d'abaisser le coût des cellules et de trouver de nouveaux matériaux

avec des rendements élevés (le rendement commercial des cellules au silicium plafonnant dans une fourchette de 20-25 %).

La chimie du solide a ainsi ouvert une nouvelle voie avec la synthèse d'un matériau semi-conducteur de la famille des pérovskites (en général ce sont des oxydes métalliques), un organométallique composé d'un halogène (chlore, iode ou brome) et d'un métal comme le plomb ou l'étain déposé en phase vapeur sur un support [6]. Le rendement de ces cellules est actuellement de 15 % avec un voltage supérieur à celui du silicium. Cette nouvelle filière qui est testée a l'avantage d'être facile à utiliser, éventuellement en tandem avec le silicium car les pérovskites n'absorbent pas les mêmes photons.

De même, les plastiques semi-conducteurs (comme le transpolyacétyle) sont une autre filière de cellules sur laquelle travaillent les chimistes. Leur rendement ne dépasse pas 10 % pour l'heure, mais leur coût de production est moins élevé que celui du silicium. L'objectif est d'augmenter la mobilité des électrons dans ces matériaux pour élever le rendement (il faut éviter la présence de microcristaux ou d'agrégats dans le matériau avec des polymères à longue chaîne). Des polythiophènes (contenant du soufre) à longue chaîne ouvrent aussi des perspectives intéressantes.

La structure des matériaux (électrodes et électrolytes) joue un rôle tout aussi essentiel dans les batteries et les piles à combustible destinées aux véhicules électriques, voire au stockage « en masse » de l'électricité dans des installations adaptées à des sources intermittentes. C'est le cas pour les batteries lithium-ion qui ont fait une percée, mais aussi de celles mettant en œuvre le sodium et le soufre [7]. La chimie des matériaux, couplée à l'électrochimie, doit permettre d'améliorer les performances des batteries électrochimiques et des supercondensateurs, en particulier leur densité énergétique et leur capacité à subir de très nombreux cycles de charge et de décharge.

La vitesse des réactions chimiques est souvent un point clé dans le fonctionnement de systèmes énergétiques. C'est le cas en particulier pour les piles à combustible à hydrogène des moteurs électriques qui fonctionnent à température ambiante et qui utilisent le platine comme catalyseur ; la chimie doit trouver une alternative aux métaux platinoides qui sont coûteux, des pistes organiques peuvent s'avérer intéressantes (par exemple des phthalocyanines de cobalt ou de fer). Il reste bien sûr à résoudre le problème de la production de l'hydrogène (soit par électrolyse de l'eau soit par voie thermo-chimique à partir du gaz naturel). La voie photochimique, utilisant l'électricité photovoltaïque pour décomposer la vapeur d'eau (ce que savent faire les plantes), est une possibilité ; là encore, il faut un bon catalyseur. Plusieurs pistes sont explorées, en particulier des catalyseurs à base de sulfure de molybdène. Une alternative consisterait à utiliser la chaleur solaire, dans un four par exemple ; un laboratoire américain a ainsi mis au point récemment un nouveau catalyseur pour décomposer la vapeur d'eau qui est un oxyde de manganèse fonctionnant dans un cycle à 1 000-1 400 °C [8].

La chimie intervient dans d'autres secteurs de l'énergie en coopération avec la biologie. Ainsi la percée des biocarburants de deuxième génération (utilisant la biomasse lignocellulosique) et de troisième génération (la matière première est fournie par les algues) dépend-elle notamment de la possibilité de trouver des enzymes performantes pour transformer avec un bon rendement la cellulose et l'hémicellulose, et des catalyseurs pour opérer par voie thermo-chimique comme dans le procédé GreenSky. À très long terme, la « biologie synthétique » avec une chimie de l'ADN ouvre des perspectives intéressantes pour la fabrication de biocarburants à partir de micro-organismes génétiquement modifiés (bactéries, levures ou algues) ou dont les génomes auront été complètement synthétisés, à partir de nucléotides, et reprogrammés. Deux laboratoires coréens ont ainsi modifié deux gènes de la bactérie *Escherichia coli* qui peut produire des alcanes à chaîne courte [9].

De même, à long terme, le recyclage incontournable de métaux comme le lithium (il est effectif pour le platine) et des terres rares (le dysprosium constituant les aimants de turbines d'éoliennes et de moteurs électriques de voitures hybrides) sera-t-il crucial et mobilisera une expertise chimique.

N'oublions pas non plus que la synthèse de nombreuses molécules qui jouent un rôle clé dans la société et l'économie mondiale

est très énergivore. Il en va ainsi de l'ammoniac qui est à la base de la production d'engrais azotés utilisés massivement dans l'agriculture mondiale. Sa synthèse est réalisée à partir de l'azote atmosphérique et de l'hydrogène (produit à partir du gaz naturel) avec le procédé Haber-Bosch mis en œuvre par la BASF en Allemagne dès 1913. Ce procédé, qui donna un avantage industriel important à l'Allemagne pendant la Première Guerre mondiale, est encore largement utilisé dans le monde puisqu'environ 140 millions de tonnes d'ammoniac sont produites annuellement et cette production consomme à elle seule entre 1 et 2 % de l'énergie mondiale, ce qui est considérable. Or, dans une publication récente, deux équipes japonaises et une équipe chinoise ont annoncé avoir réalisé une percée importante. Elles ont en effet montré que la réaction de synthèse de l'ammoniac serait peut-être possible à température ambiante et à pression ordinaire avec un catalyseur qui est un composé organique avec trois atomes de titane (un trihydrure) permettant de casser la triple liaison de l'azote [10].

Rappelons enfin que le gaz naturel est une matière première importante pour l'industrie chimique et que la chimie joue un rôle essentiel dans des procédés mis en œuvre pour l'exploitation de certains gisements de gaz, notamment le gaz de schiste. Ainsi par exemple, la fracturation hydraulique utilisée pour extraire le gaz de schiste met en œuvre un liquide sous pression (de l'eau en général) qui envoie un cocktail de produits chimiques (acides, gélifiants, etc.) dans la roche mère dont l'impact environnemental peut être important. La mise au point de nouveaux procédés passe sans doute par l'élaboration de composés chimiques moins agressifs [11].

La transition énergétique est une entreprise de longue haleine qui prendra très probablement au minimum trois à quatre décennies. Aussi est-il nécessaire de mener en permanence une réflexion prospective permettant d'identifier à la fois les verrous techniques qu'il faut faire sauter et les ruptures qui sont en cours et qui pourraient changer la donne. Si la plupart des rapports de prospective sur les techniques du futur considèrent que l'énergie est une priorité incontournable et identifient ces verrous, rares sont ceux qui considèrent que la chimie est une voie de passage souvent obligée pour les politiques énergétiques [12].

Qui plus est, la réflexion stratégique sur les objectifs et les priorités de la R & D sur l'énergie est souvent à court terme ; c'est en particulier le cas en France, car elle prend insuffisamment en compte la nécessité de faire des paris scientifiques pour préparer l'avenir. Cette réflexion doit aussi dépasser le cadre national pour tenir compte des expériences et des initiatives prises au-delà de nos frontières. La chimie doit être partie prenante des réflexions prospectives sur l'énergie dans les agences publiques chargées de la politique énergétique, les entreprises, et bien sûr les organismes de recherche et les universités. Cela est d'autant plus nécessaire que la chimie est une science qui a été délaissée en France, où l'industrie chimique n'a pas reçu toute l'attention des pouvoirs publics qu'elle méritait. La chimie a elle-même été insuffisamment valorisée dans l'enseignement secondaire ainsi que dans nombre d'écoles d'ingénieurs [13], ce qui n'a pas contribué à rehausser le statut d'une discipline dont on s'apercevra qu'elle joue un rôle essentiel dans les stratégies énergétiques.

NDLR : le compte rendu de la soirée de la division Chimie Industrielle de la SCF « Contribution de la chimie au développement des énergies renouvelables », co-organisée par Infchimie, qui s'est déroulée à l'IFPEN à Rueil le 5 mars dernier et à laquelle Pierre Papon a participé, est en ligne sur www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-industrielle.html.

Notes et références

- [1] Li C.W., Ciston J., Kanan M.W., Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper, *Nature*, **2014**, *508*, p. 504. L'électricité peut être produite par la voie photovoltaïque.
- [2] Krieger K., Biofuels heat up, *Nature*, **2014**, *508*, p. 448. Ce procédé a initialement été mis au point dans les années 1920 en Allemagne pour la gazéification et la liquéfaction du charbon, et utilisé pendant la guerre par les Allemands et les Japonais pour produire le kérosène pour leurs avions.
- [3] On peut aussi réaliser, plus simplement, soit une pyrolyse classique des déchets à température plus basse, qui a l'inconvénient de produire des goudrons dont il faut se débarrasser, soit une gazéification directe de la biomasse à 1 000 °C, et utiliser directement le gaz pour le chauffage ou



© vectormart - Fotolia.com

la production d'électricité. Le projet GreenSky est peut-être une application du principe « pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué ? »... mais il a le mérite de montrer que les déchets avec des traitements chimiques sont une ressource importante de matières premières pour produire des carburants synthétiques.

- [4] ANCRE, *Scénarios de l'Ancre pour la transition énergétique*, **2013**, www.allianceenergie.fr
- [5] La plupart des scénarios énergétiques font l'hypothèse d'une forte progression de la demande mondiale d'électricité à l'horizon 2050. Dans un rapport récent (*Energy Technology Perspectives 2014, Harnessing electricity potential*, IEA, Paris, mai 2014), l'Agence internationale de l'énergie (AIE) envisage trois scénarios où cette augmentation serait dans une fourchette de 80 à 130 %. L'augmentation de la mobilité électrique est un point critique de ces scénarios ; elle bute sur des verrous techniques comme les batteries et leur recharge rapide, les catalyseurs pour les piles à combustible, le recyclage des métaux (rarement évoqué...).
- [6] Liu M. *et al.*, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapor deposition, *Nature*, **2013**, *501*, p. 395. Des semi-conducteurs comme AsGa ou CdTe sont aussi une alternative au silicium : n'absorbant pas les mêmes photons, on peut les coupler au silicium dans des cellules dont les rendements peuvent atteindre 45 % mais dont le coût est plus élevé. Les physiciens savent jouer aussi sur les nanostructures des matériaux ou d'autres phénomènes comme l'effet thermo-ionique pour augmenter les rendements. L'utilisation du cadmium, toxique, est interdite.
- [7] Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M., Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nature Materials*, **2012**, *11*, p. 19.
- [8] Muhich C.L. *et al.*, Efficient generation of H₂ by splitting water with an isothermal cycle, *Science*, **2013**, *341*, p. 540.
- [9] Choi Y.J., Lee S.Y., Microbial production of short-chain alkanes, *Nature*, **2013**, *502*, p. 571.
- [10] Shima T. *et al.*, Dinitrogen cleavage and hydrogenation by a trinuclear titanium polyhydride complex, *Science*, **2013**, *340*, p. 1549.
- [11] L'exploitation massive du gaz de schiste aux États-Unis donne à leur industrie chimique un avantage indéniable (énergie et matière première bon marché). Les ressources potentielles en Europe sont très mal évaluées. Voir Papon P., Le gaz de schiste : mythes et réalité, *Futuribles*, **2014**, *399*, p. 81.
- [12] Voir notamment les rapports annuels du Forum économique mondial, *The top ten emerging technology 2014* (www3.weforum.org/docs/GAC/2014/WEF_GAC_EmergingTechnologies_TopTen_Brochure_2014.pdf), de McKinsey, *Disruptive technologies* (www.mckinsey.com/insights/business_technology/disruptive_technologies), et du MIT, *Ten breakthrough technologies* (www.technologyreview.com/lists/breakthrough-technologies/2013/), ainsi que les plans publiés en France pour promouvoir l'innovation, les 34 projets pour « La nouvelle France industrielle » du Ministère du Redressement productif, et enfin le rapport d'Anne Lauvergeon, *Un principe et sept ambitions pour la France*, publié en 2013 (www.viameca.fr/assets/files/2030_Rapport_oct2013.pdf).
- [13] Des manifestations comme les Olympiades nationale de la chimie contribuent certainement à attirer l'attention des jeunes sur les potentialités de la chimie et ses métiers. C'est un effort qui, en mobilisant les milieux académiques et l'industrie, va dans le bon sens et doit être amplifié.



© Bruno Klein

Ancien directeur général du CNRS, **Pierre Papon*** est professeur émérite de physique thermique à l'ESPCI de Paris.

* Courriel : pierre.papon@wanadoo.fr

Libre voyage d'un chimiste autour des formes

Gérard Férey

Résumé	La notion de formes est aussi vieille que l'humanité, avec ses incidences en sciences aussi bien que dans les arts depuis l'Antiquité. En particulier, la chimie, que ce soit dans ses aspects macroscopiques ou moléculaires, est assujettie à cette notion puisqu'elle représente une extraordinaire combinaison de formes, connectées et/ou imbriquées, qui détermine les arrangements. Au-delà de cet aspect descriptif, une réflexion sur les formes, illustrée ici par les concepts de réseaux augmentés et de chimie d'échelle, peut devenir un bel outil de création rationnelle de nouveaux édifices chimiques aux propriétés fascinantes.
Mots-clés	Chimie structurale, solides platoniciens, réseaux augmentés, chimie d'échelle, décoration.
Abstract	The free trip of a chemist around shapes The notion of shape is as old as humanity, with its incidences in sciences as well as in arts, since the Antiquity. In particular, chemistry, both in its macroscopic and molecular aspects, depends on this notion. It indeed represents an extraordinary combination of shapes, connected or interpenetrated, which determines the arrangements. Far beyond this descriptive aspect, thoughts around shapes, illustrated here through the concepts of augmented nets and scale chemistry, can give rise to new tools for the rational creation of new chemical architectures with fascinating properties.
Keywords	Structural chemistry, platonic solids, augmented nets, scale chemistry, decoration.

Formes... Que de sens à ce mot ! Vous êtes en bonne santé... Vous êtes en forme ! Vous avez un projet... Prend-il forme ? Vous êtes courtois... Vous mettez donc les formes.

Mais pour un scientifique, en même temps, quelle leçon d'histoire ! Dans leur sens géométrique – celui qui nous préoccupe aujourd'hui –, elles ont inspiré l'Homme, que ce soit dans l'écriture, l'architecture, et même dans la philosophie – « *La forme est le principe qui détermine la matière et lui apporte une essence déterminée* » disait Aristote – avant de devenir objet mathématique. Dans la suite de cet article, seront néanmoins exclues les formes rondes et aléatoires.

Je suis un chimiste, familier des structures cristallines, donc de l'organisation intime de la matière. J'ai été très vite frappé par l'analogie que je voyais entre les agencements moléculaires dans le solide, déduits de la cristallographie du XX^e siècle, et les formes macroscopiques que la géométrie m'avait enseignées. C'eût pu n'être qu'une remarque en passant, mais une conviction s'est vite fait jour dans mon esprit : cette analogie ne pouvait pas être le fruit du hasard. Cette résonance entre le macroscopique et le microscopique, qui m'interpellait, devait avoir une raison. Au fil du temps, j'ai tenté de l'analyser jusqu'à en être convaincu. Convaincu, et fasciné à un point tel que cette résonance est progressivement devenue un outil de création lors de la dernière partie de ma carrière, dédiée aux solides poreux. Cela mérite quelques explications.

Une courte histoire des formes

Une question n'a jamais été résolue : quand l'Homme a-t-il pris conscience des formes ? Toutes les hypothèses sont

autant possibles qu'improbables. J'en ai pour ma part une, qui n'engage bien sûr que moi. C'est le regard des premiers hommes sur ce qui les entourait, en particulier les cristaux, qui aurait été déterminant. Formes simples, régulières, surprenantes pour eux. Imaginez leur surprise en découvrant le cube d'un cristal de pyrite, l'octaèdre d'une magnétite, une tétraédrite... La forme qu'adopte la matière, pour rejoindre Aristote... Un miracle de régularité qu'il fallait utiliser... La première écriture n'est-elle pas l'écriture cunéiforme des Sumériens, dès le 3^e millénaire précédant notre ère, ces pointes de tétraèdre qui imprimaient leur empreinte dans l'argile et marquaient le début de la communication écrite (*figure 1*) ?

Un miracle de régularité, certes, mais quelque part, un miracle tout court, dont l'origine ne pouvait être, pour l'époque, que divine et, par là même, devait rejoindre le culte des morts vers leur au-delà. En Égypte, les mastabas des premières dynasties, la pyramide de Djézer, à Saqqarah (- 2778), et celles de Gizeh, environ deux cents ans plus tard, en témoignent, entre autres, avec une épuration croissante des lignes (*figure 2*).

Beaucoup plus tard, dans la Grèce antique, avec toujours cette référence implicite au divin, les philosophes, qui sont en même temps des mathématiciens, s'intéressent aux formes en tant qu'expression de l'harmonie universelle : « *Une harmonie cachée régit tout ce qui est* » disait Pythagore plus de cent ans avant Platon.

Dans son célèbre tableau *L'École d'Athènes*, Raphaël représente justement Platon (sous les traits de Léonard de Vinci) et Aristote en train de discourir, probablement sur l'harmonie (*figure 3*)... Cette harmonie mystérieuse, cette beauté que l'on trouve déjà dans les proportions des pyramides de Gizeh, régies par le célèbre nombre d'or Φ $((1 + \sqrt{5})/2)$

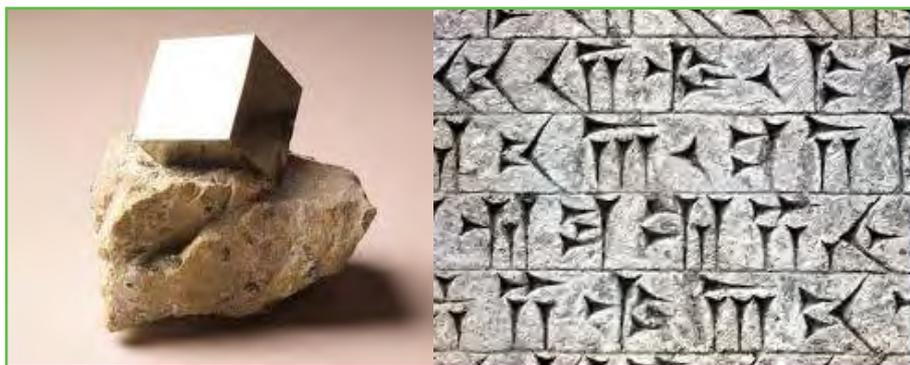


Figure 1 - Cristal de pyrite et tablette d'écriture cunéiforme.



Figure 2 - Évolution des monuments funéraires pyramidaux dans l'Égypte ancienne.

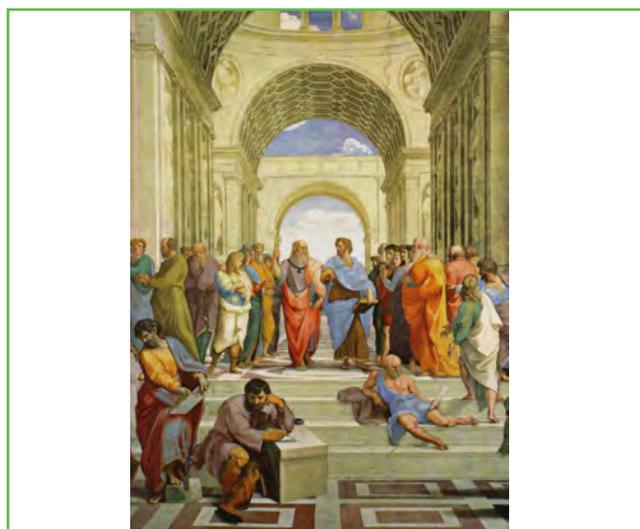


Figure 3 - L'École d'Athènes (fragment) de Raphaël (Musée du Vatican).

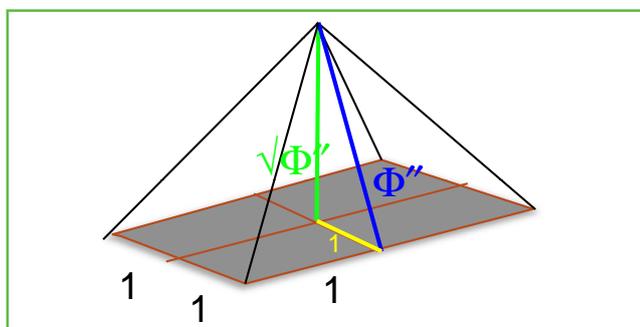


Figure 4 - Le nombre d'or et les proportions de la pyramide Khéops de Gizeh.

(figure 4). Cette expression même du « langage mathématique de la beauté », dont parle aujourd'hui Fernando Corbalán

[1], fascinait déjà Luca Pacioli, avec son livre *De divina proportione* (1509), illustré par Léonard de Vinci, avant que, au travers des siècles suivants, les savants les plus illustres (Galilée, Euler, Newton, Gauss, Poincaré...) s'y intéressent à leur tour... L'harmonie était devenue mathématique !

Mais auparavant, Platon avait laissé une trace indélébile dans l'histoire des formes avec ses cinq polyèdres, dits platoniciens, aux faces identiques, aux arêtes et aux angles égaux, summum de l'harmonie selon lui, à un point tel qu'il leur attribuait la représentation idéale de ce que l'on considérait à l'époque comme les quatre éléments : le tétraèdre et le feu, le cube et la terre, l'octaèdre et l'air, l'icosaèdre et l'eau, le dodécaèdre pentagonal figurant quant à lui l'univers, pas moins !... Mais, depuis longtemps, ces formes intellectuelles avaient probablement découlé de la forme de cristaux (figure 5)...

Ce principe philosophique étant acquis, et dans une quête constante de la vérité (une autre forme de l'harmonie), les mathématiques s'en sont mêlées. Ce furent les treize

polyèdres archimédiens (voir encadré 1), obtenus à partir des polyèdres platoniciens par la troncature progressive de leurs sommets (notons au passage qu'une succession infinie de troncatures des polyèdres aboutirait à la sphère). Cette science des formes culmina avec Euclide (- 325/- 265), contemporain d'Archimède. Auteur des *Éléments de mathématiques* et surtout des *Éléments*, ses 467 propositions marquent encore l'enseignement scientifique en Occident.

Notons incidemment que, outre le fait d'alimenter la science, ces formes, autant parfaites que mystérieuses, ont été parées très tôt – et même hélas encore de nos jours ! – de vertus ésotériques qui font la fortune des charlatans...

Mais l'intérêt pour les physiciens et les chimistes n'est apparu qu'au début du XX^e siècle lorsqu'après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 et de leur propriété (due à Max von Laue en 1912 et qui lui valut le prix Nobel de physique deux ans après) d'être diffractés par la matière organisée et périodique, cette percée majeure a permis d'accéder à l'organisation du solide à l'échelle atomique. Subodorée par René-Just Haüy dès le milieu du XVIII^e siècle avec sa fameuse expérience sur les cassures successives d'un cristal de calcite CaCO_3 , éclairée par les bases de stéréochimie de Le Bel et van't Hoff, elle ouvre la voie à une nouvelle science, la cristallographie, qui sera – et est toujours ! – déterminante pour la connaissance de la structure des solides. Rappelons que la détermination de la première structure intervient seulement trois ans après l'expérience de Laue : celle de NaCl par William et Lawrence Bragg, son fils. Elle leur vaut la même année le prix Nobel de physique.

C'est à ce moment qu'apparaît cette merveilleuse résonance entre l'organisation du solide à l'échelle macroscopique et l'agencement des atomes à l'échelle moléculaire. Si, dans une structure ionique, on assimile les atomes à leur centre, leur disposition dans l'espace semble souvent obéir aux mêmes topologies que celles des polyèdres platoniciens et archimédiens ! Alors que, depuis 1915, les représentations des structures se faisaient sous forme de cercles et de liaisons (ce que gardent toujours les chimistes organiciens), le mérite

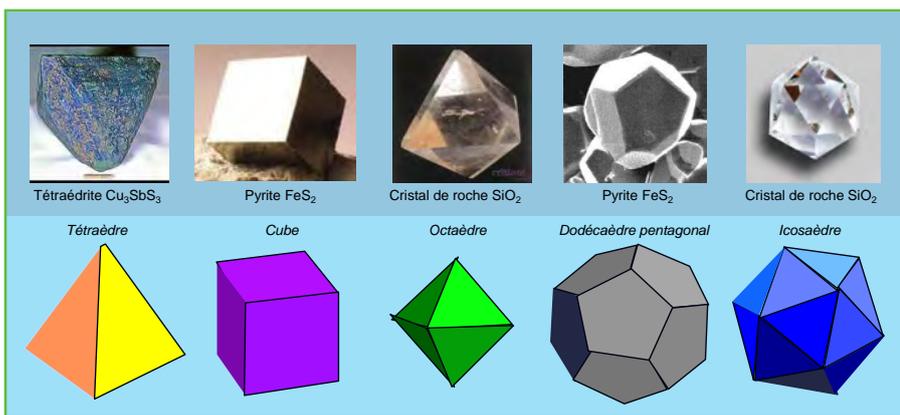


Figure 5 - Les cristaux naturels qui ont peut-être inspiré les cinq polyèdres platoniciens.

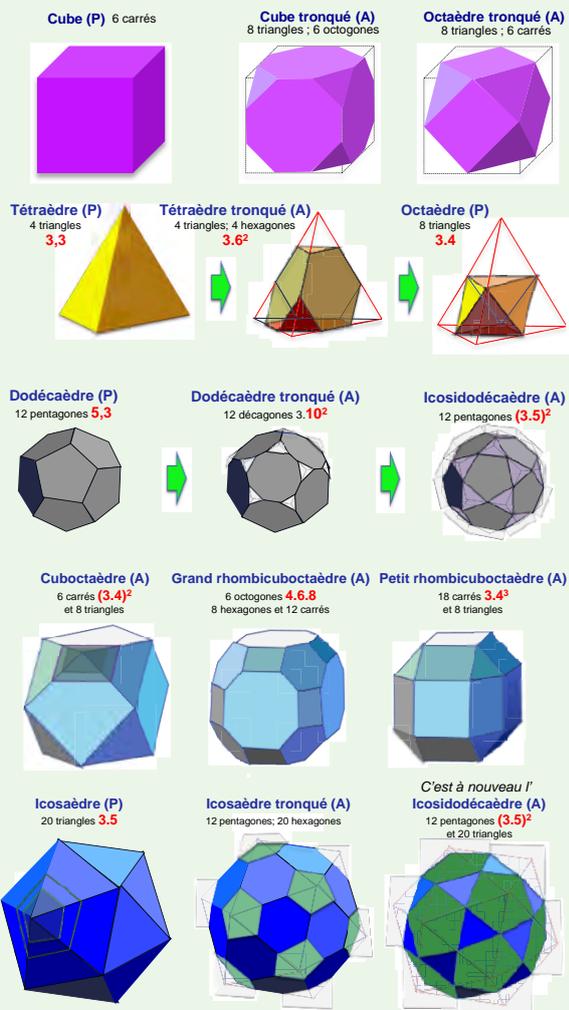
de cette vision du solide en revient à Pauling [2] qui, le premier, dès 1929, la suggéra en édictant ses fameuses cinq règles qui introduisaient la notion de nombre et de polyèdre de coordination (voir encadré 2). Outre ce que cette notion impliquait

du point de vue de la connaissance de la liaison chimique, cette représentation simplifiait la lecture des figures dans le cas de structures complexes, à un point tel que les chimistes du solide l'ont depuis longtemps adoptée dans leurs publications. Si l'on s'affranchit des légères variations de distances à l'intérieur d'un polyèdre de coordination, le solide devient considéré comme un assemblage régulier et périodique des polyèdres des philosophes de la Grèce antique...

Nous devons rappeler à ce stade la notion de topologie que nous utiliserons souvent dans la suite. Elle est définie comme l'étude des propriétés géométriques se conservant par déformation continue. Ainsi, partant d'un cube parfait, même si l'on déplace les sommets de façon quelconque de manière à ce que ni ses côtés, ni ses angles ne demeurent égaux, le volume obtenu aura une topologie cubique. Notons malgré tout que cette déformation peut ne pas être quelconque. On pourra considérer par exemple qu'un rhomboèdre, qui correspond à l'élongation (ou la contraction) d'un cube suivant une de ses diagonales, conserve la topologie cubique. Il en sera de même pour un parallélépipède rectangle.

Encadré 1

Les principaux polyèdres archimédiens (A)



Les notations chiffrées (en rouge) correspondent à la notation de Schläfli pour décrire les polyèdres (notés A pour archimédiens, la lettre P se réfère aux platoniciens). Elle exprime la nature et le nombre de faces qui se rejoignent à un sommet. Par exemple, pour l'icosaèdre 3.5, le premier chiffre (3) indique que les faces sont des triangles, le second (5) exprime le nombre de faces triangulaires convergeant au sommet.

Pourquoi ces formes cristallines en chimie ?

Avant de valider cette approche, on peut se demander quelle est la raison physique d'une telle résonance entre le moléculaire et le macroscopique. Prenons le cas le plus simple et, en même temps, le plus historique : NaCl. Pourquoi, dans la nature (mines de sel ou marais salants), les cristaux de NaCl se découvrent-ils sous forme de cubes ou d'octaèdres, en combinant parfois les deux comme le montrent les trémies de sel gemme, résultant de l'accolement de petits cubes par des faces, mais dont le développement du cristal se fait en forme d'octaèdre creux (figure 6) ?

Cela tient à deux raisons. La première est bien connue des physiciens de la croissance cristalline : lors de sa croissance, les atomes d'un cristal adoptent des dispositions, quelles qu'elles soient, qui correspondent toujours à un minimum de l'énergie de réseau, pour des conditions thermodynamiques déterminées. Ces dispositions peuvent être transitoires, surtout

Encadré 2

Les cinq règles de Pauling [2]

- Autour de chaque cation sont disposés des anions qui occupent les sommets d'un polyèdre. La distance cation-anion dépend de la somme des rayons ioniques et le nombre de coordination dépend de leur rapport.
- Dans un édifice ionique stable, la charge électrostatique $q[A(i)]$ de chaque anion $A(i)$ tend à compenser les forces des liaisons électrostatiques qui le joignent aux cations. $\sum_i s(i) = q[A(i)]$.
- Le partage d'arêtes, et encore plus de faces, réduit la stabilité de la structure. Cet effet est plus important pour les cations de valence élevée et de nombre de coordination bas, et il est spécialement critique lorsque le rapport des rayons ioniques est proche de la limite inférieure pour la stabilité du polyèdre.
- Dans un cristal qui contient des cations différents, ceux qui ont la valence la plus élevée et le nombre de coordination le plus bas tendent à ne pas partager de polyèdres de coordination en mettant un sommet, une arête ou une face en commun.
- Le nombre de composants différents d'un cristal tend à être minimum.

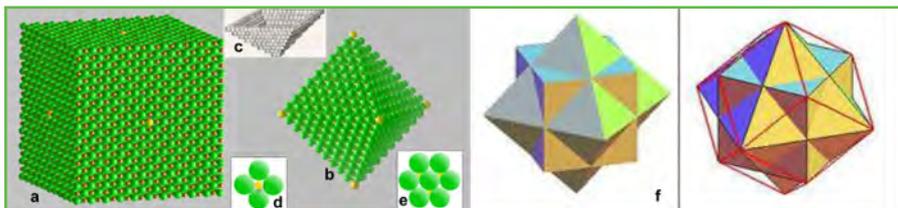


Figure 6 - Développement de la croissance de cristaux de NaCl sous forme de cubes (a), d'octaèdres (b) ou d'assemblage des deux, comme le montrent les trémies macroscopiques (c). Les figures (d) et (e) représentent les deux plans de croissance possibles. La figure (f) montre la dualité de forme entre le cube et l'octaèdre.

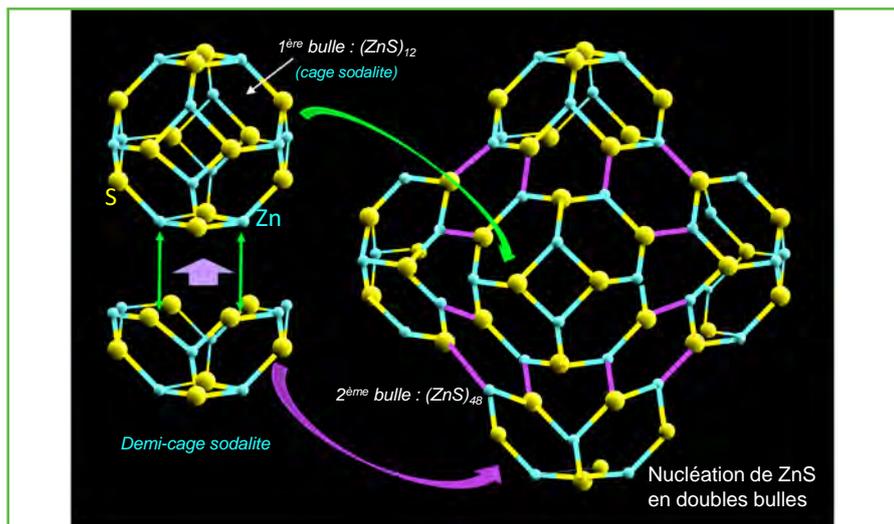


Figure 7 - Nucléation du sulfure de zinc sous forme de doubles bulles, la première à douze motifs ZnS formant une cage de type sodalite sur laquelle viennent se greffer ensuite six demi-cages du même type pour former un cluster à 48 motifs qui enserrera la bulle à douze ZnS. Les liaisons en violet figurent les connexions entre demi-cages. Notez que dans cette phase transitoire, zinc et soufre sont en coordinence 3, au lieu de leur coordinence tétraédrique dans le sulfure cristallisé.

en début de croissance, juste après la nucléation du solide et correspondent à des minima d'énergie locaux, mais supérieurs à celui qui correspondra au solide massif. Richard Catlow l'a très bien montré lors des premières étapes de la croissance du sulfure de zinc [3], dans lesquelles les entités ZnS s'arrangent pour former d'abord une cage de type sodalite avant d'adopter la structure blende cubique finale (figure 7).

La seconde raison tient à la formation de la morphologie du cristal. Ses faces de développement sont toujours celles qui correspondent aux plans atomiques les plus denses. Pour NaCl, ces plans sont de deux types : une disposition en carré (figure 6d) qui conduira aux faces du cube et un arrangement hexagonal (figure 6e) qui permettra la croissance des faces de l'octaèdre dans la direction des diagonales du cube précédent. Cette simultanéité tient à une propriété du cube et de l'octaèdre. Les deux formes sont duales l'une de l'autre, ce qui veut dire que la forme de l'un est obtenue en traçant les normales aux faces de l'autre (figure 6f). Ce mode de croissance suivant les plans denses explique par ailleurs la fréquente existence de macles dans les cristaux naturels (figure 8). Suivant l'orientation des premiers germes de solide, et avec le même principe, le cristal se développera simultanément dans plusieurs directions imbriquées.

Ce phénomène de nucléation-croissance concerne tous les domaines de la chimie et fait, depuis quelques

années, l'objet d'études approfondies grâce aux développements de la microscopie électronique appliquée au nanomonde, cet intermédiaire entre l'échelle macroscopique et l'échelle moléculaire. *L'Actualité Chimique* s'en était d'ailleurs fait l'écho au travers d'une remarquable trilogie d'articles [4]. En particulier, en termes de formes et d'énergie de cohésion, la figure 7 du dernier article, relative à l'élaboration de particules à patches par adsorption de particules de latex sur des gouttelettes d'huile, est fascinante (figure 9). Suivant le nombre de billes de latex mises en jeu, se forment successivement le triangle équilatéral, le tétraèdre, l'octaèdre et l'octaèdre capé d'un tétraèdre.... Si Platon avait pu voir cela... !

La chimie ? Une extraordinaire combinaison des formes...

Qu'elle soit organique, supramoléculaire, inorganique ou métallique, la chimie structurale se décrit en termes de polyèdres simples. Même si cette constatation a eu un effet limitant sur la créativité en chimie (nous y reviendrons dans le dernier paragraphe), elle a permis, si l'on regarde bien, de déterminer des filiations entre des arrangements atomiques ou moléculaires, des classifications qui n'étaient pas forcément évidentes *a priori*, et ce n'est pas le moindre de ses mérites.

Le plus souvent, ces arrangements se déclinent à partir des polyèdres platoniciens et archimédiens. Cela tient à un certain nombre de propriétés de ceux-ci, conséquences de la régularité de leurs géométries, en même temps qu'aux caractéristiques de la liaison chimique.

La première propriété de ces polyèdres concerne leur dualité, déjà évoquée entre octaèdre et cube. Elle est aussi valable entre icosaèdre et dodécaèdre pentagonal, le tétraèdre étant la forme duale de lui-même (figure 10). Cela implique qu'une de ces formes peut s'inscrire dans sa forme duale et a une conséquence en chimie. J'en donnerai deux



Figure 8 - Différents types simples de macle dans un cristal cubique : à gauche, dans la staurotide (un aluminosilicate de fer), les deux cubes sont maclés à 90° ; la figure de droite montre un maillage des deux cubes à 60°, rencontré fréquemment dans la pyrite FeS₂.

exemples. Le plus célèbre concerne la structure d'un solide intermétallique : $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$, décrite par Pauling [5] (figure 11). Elle résulte de la disposition cubique centrée des clusters correspondant à cette formulation. Dans chaque cluster, l'aluminium central est entouré d'un icosaèdre de douze aluminiums. Un dodécaèdre pentagonal

de magnésium, capé de zinc, inscrit ensuite l'icosaèdre. Il est lui-même inscrit dans l'archimédien petit rhombicuboctaèdre de zinc, capé à son tour par du magnésium. Contrairement à une idée reçue, les alliages intermétalliques ne sont pas les seuls à détenir cette caractéristique d'emboîtement. Plus récemment, Maryvonne Hervieu et son groupe ont décrit un aluminat de bismuth et de strontium

$Sr_{33}Bi_{24+\delta}Al_{48}O_{141+\delta/2}$, de caractéristiques voisines [6] (figure 12).

La seconde propriété est une conséquence de la première. Des polyèdres différents possèdent des types de faces identiques (triangulaires en particulier), leur donnant ainsi la possibilité de se connecter via leurs sommets, leurs arêtes ou encore leurs faces, et d'aboutir ainsi à des réseaux 1D, 2D et 3D (figure 13) que l'on retrouvera dans la chimie des solides, quels qu'ils soient.

La chimie décore (entre autres...) Platon et Archimède... !

En effet, au vu de ce que nous venons de dire, la structure de nombreux solides peut se décrire comme une « décoration » par des objets finis (les atomes ou des agrégats moléculaires) des objets mathématiques que sont les polyèdres platoniciens et archimédiens.

Dans son sens scientifique, décorer un polyèdre simple consiste de façon générale à orner soit ses sommets, soit ses faces, soit son volume intérieur par des motifs plus ou moins complexes (des ensembles d'atomes en chimie), liés entre eux ou non, tout en conservant pour la nouvelle organisation la topologie initiale.

Prenons par exemple le tétraèdre de Platon (figure 14). La décoration de ses sommets par des atomes d'hydrogène et de son centre par un atome de carbone conduit au méthane. Si ce sont des groupements méthyle qui remplacent les hydrogènes aux sommets, on obtient le méthane tétraméthyle. De la même manière, relier les atomes de carbone (décorés par un hydrogène) des arêtes par des groupements CH_2 procure l'adamantane $C_{10}H_{16}$ (ou $(CH)_4(CH_2)_6$). Ces décorations successives, empruntées au domaine de la chimie organique, trouvent leur équivalent en chimie inorganique avec les ions silicates, phosphates ou le tétraméthylsilane. On pourrait appliquer le même concept au cube, comme l'indique la partie droite de la figure 14. Il s'agit alors de décorations extérieures au tétraèdre.

La décoration peut également avoir lieu à l'intérieur du tétraèdre topologique. Celui-ci sert alors d'enveloppe à des assemblages tétraédriques complexes, de nucléarité variable, que l'on rencontre dans toute une famille de séléniures d'indium

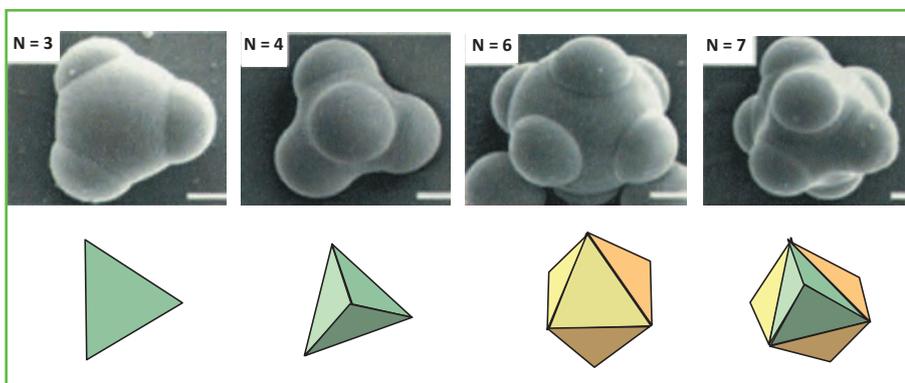


Figure 9 - Évolution de la disposition de nanoparticules de latex adsorbées sur une goutte d'huile en fonction de leur nombre (adaptée de [4]).

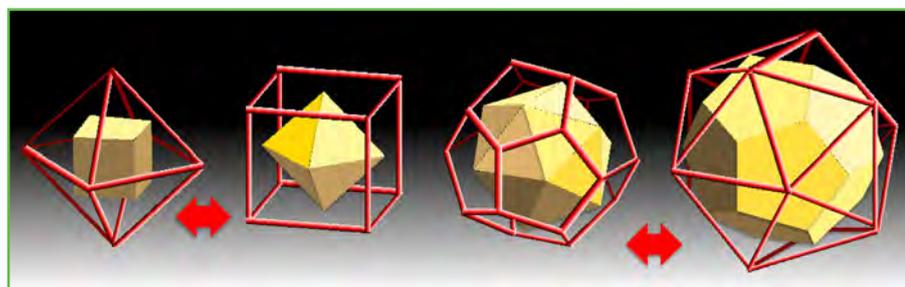


Figure 10 - Illustration de la dualité entre cube et octaèdre (à gauche) et entre icosaèdre et dodécaèdre pentagonal (à droite). L'une se déduit de l'autre en joignant entre eux les points d'intersection des normales aux faces de l'autre. Ainsi, dans cette figure, les sommets du polyèdre inscrit sont les centres des faces du polyèdre exinscrit.

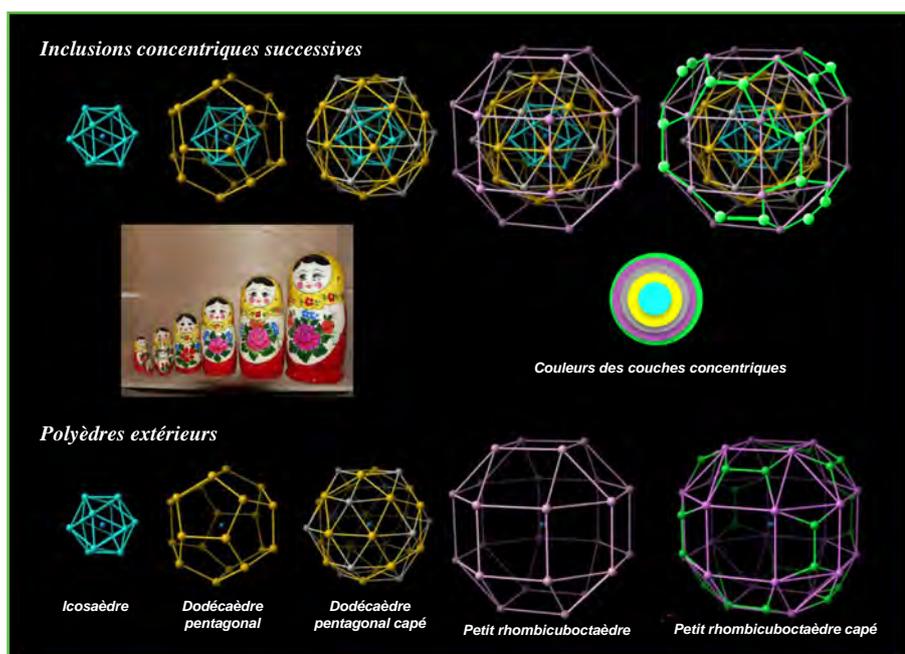


Figure 11 - Emboîtement de polyèdres platoniciens (icosaèdre et dodécaèdre pentagonal) et archimédiens (petit rhombicuboctaèdre) dans le solide intermétallique $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$. Al : bleu ; Mg : orange ; Zn : gris et violet en allant vers l'extérieur ; à cet endroit, les atomes en vert sont des Mg. Pour des raisons de clarté, les liaisons interatomiques entre les différentes couronnes n'ont pas été représentées.

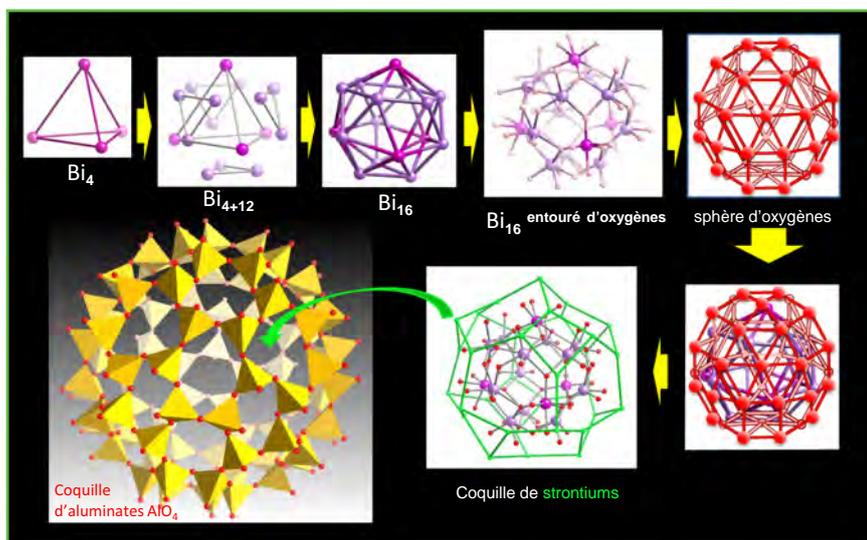


Figure 12 - Emboîtement de polyèdres formant des couches concentriques alternativement cationiques et anioniques dans la structure de l'aluminat de bismuth et de strontium.

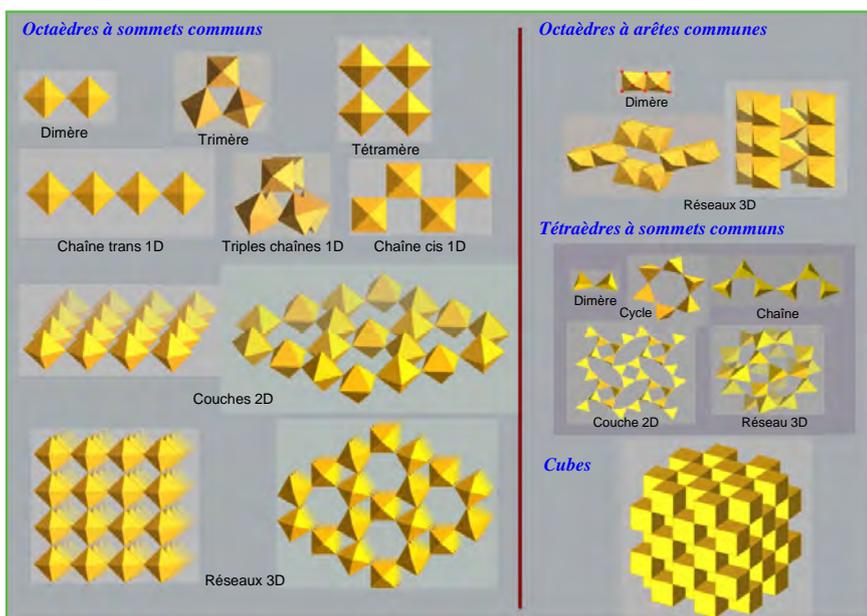


Figure 13 - Quelques exemples de connexions possibles entre polyèdres platoniciens de même nature pour donner des réseaux uni-, bi- ou tridimensionnels.

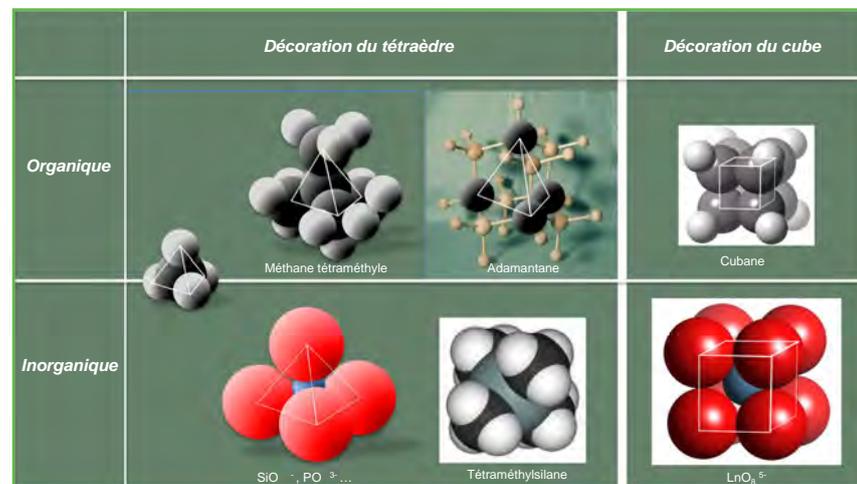


Figure 14 - Quelques exemples de composés chimiques pouvant être décrits comme la décoration du tétraèdre et du cube de Platon par des atomes ou des groupements d'atomes.

(figure 15). On atteint alors la notion de fractalité.

À côté de son aspect amusant, ce concept de décoration qui, général, ne se cantonne pas aux polyèdres réguliers, autorise fort utilement des classifications structurales dans tous les domaines de la chimie structurale, quelles que soient les sous-disciplines concernées. Ainsi, la couche externe de tétraèdres de l'aluminat de strontium et de bismuth que nous venons de voir n'est pas autre chose que la décoration du fullerène C₈₄ (figure 16). De la même manière, le bronze quadratique de tungstène K_xWO₃ représente la décoration du composé intermétallique Mn₂Hg₅ (figure 17).

Ce concept de décoration a un autre avantage : celui de s'affranchir de la nature de la liaison chimique pour trouver des relations topologiques entre des solides de formules absolument différentes, que l'on n'aurait pas l'idée de corrélérer *a priori*. Il illustre également le fait que ce n'est pas exclusivement la liaison chimique qui oriente la structure, mais surtout des dispositions d'atomes qui minimisent l'énergie libre du réseau. On oublie trop souvent cet aspect énergétique dans la description des structures.

Nous nous sommes limités ici à ces quelques exemples pour illustrer ce concept. Nous pourrions facilement en trouver des centaines d'autres, mais ce n'est pas notre propos. Par contre, en allant plus loin, la décoration amène à reconsidérer notre vision du solide et, dans certains cas, se transforme en un outil de création à la découverte de nouveaux solides.

Réseaux augmentés et chimie d'échelle

Ces deux concepts sont récents [7-8]. Alors que leurs auteurs résident des deux côtés de l'Atlantique nord (O'Keeffe aux États-Unis pour les réseaux augmentés et l'auteur du présent article en France pour la chimie d'échelle), ils sont curieusement apparus simultanément la même année, dans le même volume du même journal à quelques pages d'écart. Malgré quelques variations dans l'approche et des moyens différents de les exprimer, ils sont en définitive très proches dans leurs réalisations qui relèvent toutes deux d'une homothétie à topologie invariante.

Les réseaux augmentés de O'Keeffe

Le point de départ est toujours une structure simple et connue dont O'Keeffe examine la connectivité de chaque élément de la structure. Il remplace alors chaque atome par son polygone/polyèdre de connectivité et relie ensuite ces formes géométriques par

des traits. Ces traits théoriques symbolisent tout connecteur (en général organique) qui joindra les formes, quelle que soit sa longueur. Ce lien est majoritairement responsable de l'augmentation du réseau, mais en partie seulement. En effet, chaque forme géométrique – qui ne représente en définitive

que l'enveloppe de tout agrégat chimique satisfaisant la connectivité de l'atome de départ – intervient également dans l'augmentation globale du réseau initial. Pour peu que la thermodynamique et la chimie s'y prêtent, cette opération topologique peut conduire à un grand nombre de composés chimiques qui, malgré des formules fondamentalement différentes, auront en commun la même topologie que celle d'une structure simple.

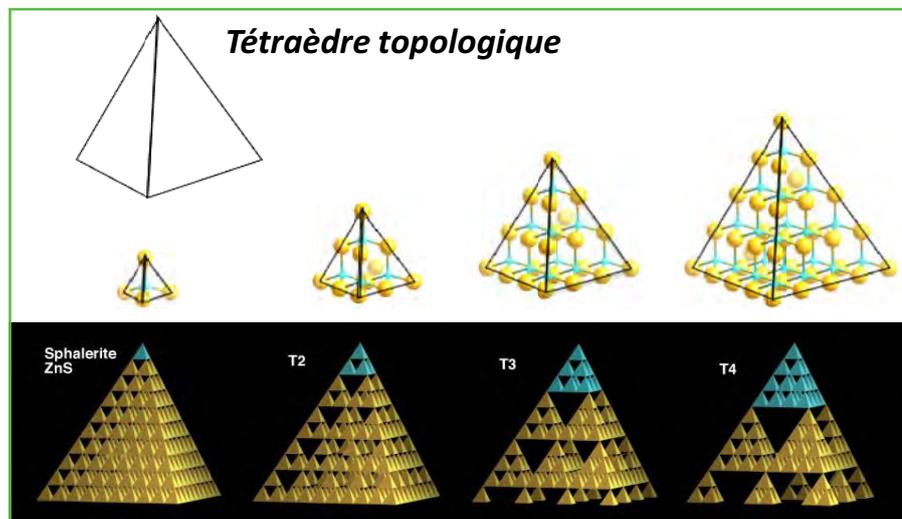


Figure 15 - Décoration intérieure d'un tétraèdre topologique par des clusters tétraédriques (ici en bleu) dont les arêtes comportent deux (T2), trois (T3) ou quatre (T4) tétraèdres élémentaires, comme dans la structure de ZnS type sphalérite. Les phases observées sont des séléniures d'indium.

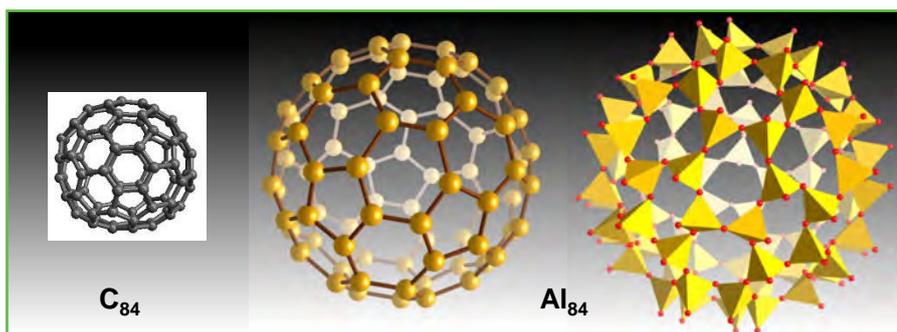


Figure 16 - La coquille externe de l'aluminate de strontium et de bismuth considérée comme la décoration d'une topologie type fullerène C_{84} . Les ions Al^{3+} sont à la place des atomes de carbone du fullerène et la décoration se fait par les ions oxydes (en rouge) autour des ions aluminium.

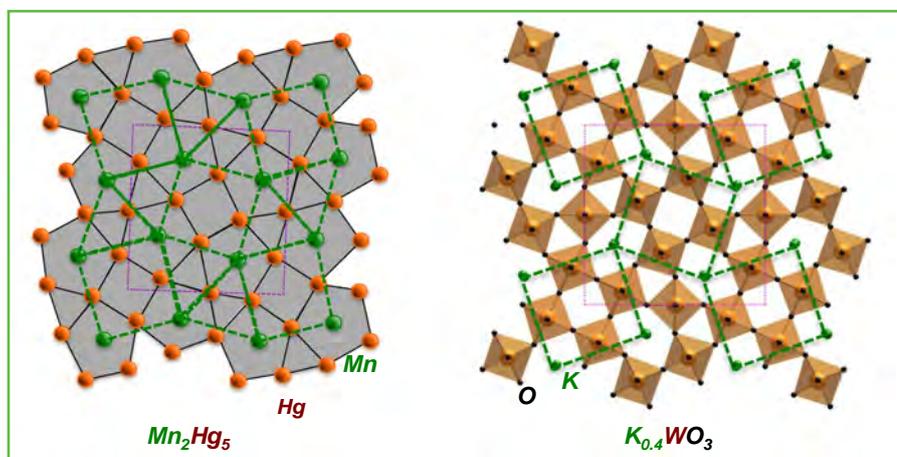


Figure 17 - Analogie topologique entre l'intermétallique Mn_2Hg_5 et $K_{0,4}WO_3$, le tungstate de potassium non stoechiométrique de Magnéli. Le potassium occupe la place du manganèse, et le tungstène (décoré cette fois par des ions oxydes) celle du mercure.

Illustrons cela par l'exemple de l'oxyde de platine Pt_3O_4 (figure 18). Dans celui-ci, le platine est en coordinence carrée plane et l'ion oxyde en coordinence triangulaire. Les briques de connectivité sont donc un carré et un triangle, respectivement en vert et en rouge dans la figure, reliés par des connecteurs. Le but du jeu est alors de trouver des espèces plus complexes qui satisfassent les mêmes connectivités que celles de Pt_3O_4 . Une connaissance relativement simple des complexes minéraux en solution et des acides carboxyliques, par exemple, permet de satisfaire la règle du jeu. Ainsi, le dimère oxygéné de cuivre(II) bien connu peut jouer le rôle de la brique de connectivité carrée, centrée sur le platine. Les deux pyramides CuO_5 qui se font face peuvent être reliées par quatre fonctions carboxylates, situées dans le même plan. Les carbones de cette fonction, en hybridation sp^2 , déterminent les quatre directions de connexion avec les autres briques inorganiques. De la même manière, la brique de connectivité 3, correspondant à l'oxygène, peut être illustrée par un noyau benzénique fonctionnalisé en 1, 3 et 5 comme l'ion trimésate. La nature des connecteurs qui relieront les deux types de briques pour continuer de créer un réseau tridimensionnel topologiquement identique à celui de Pt_3O_4 devient une variable d'ajustement dont la longueur et la forme seront laissées au libre choix de l'expérimentateur, en tenant compte des contraintes thermodynamiques. Le résultat de cette homothétie topologique est représenté figure 19.

Ce concept, applicable à tout type de structure de base, conduit à la formation éventuelle de très nombreuses nouvelles phases à topologie contrôlée et caractérisées par de grandes mailles dont on détaillera l'utilité un peu plus loin.

La chimie d'échelle [8]

J'ai dit au début de cet article que la description des structures en termes d'associations de polyèdres simples avait néanmoins, malgré sa richesse, un effet limitant sur la création en chimie. En effet, se focaliser sur les polyèdres et leurs connections revient à une vision minimaliste des architectures chimiques. Si l'on regarde celles-ci avec plus de recul, on s'aperçoit vite que ces structures et leur périodicité

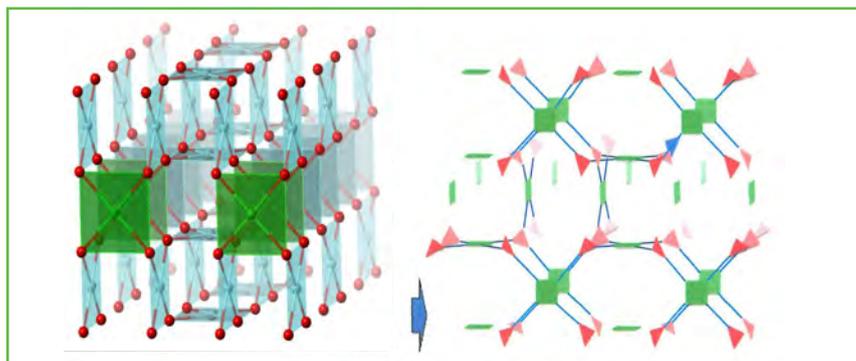


Figure 18 - Vision de la structure de Pt_3O_4 (à gauche) au sens de O'Keeffe (à droite) en termes de briques de connectivité.

Pt : vert en coordinaence plan carré ; O : rouge en coordinaence 3.

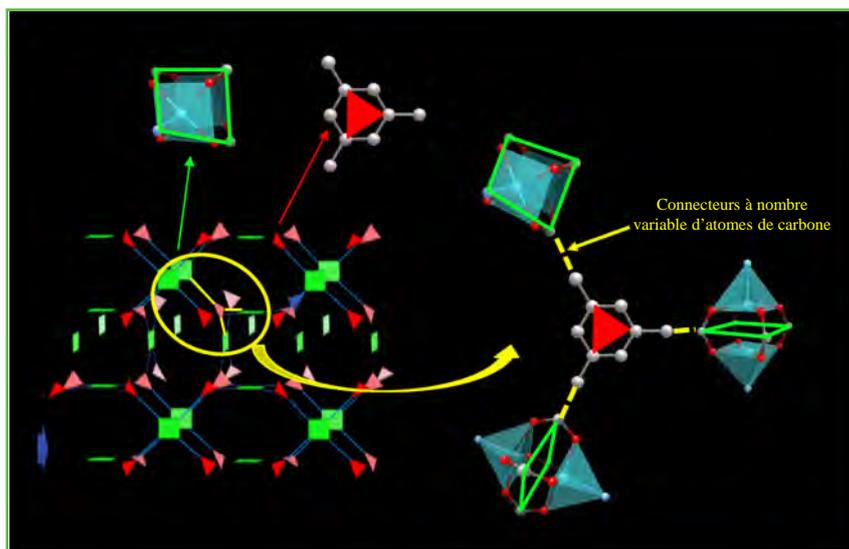


Figure 19 - De la topologie de la structure de Pt_3O_4 à un trimésate de cuivre bivalent.

Sur les espèces chimiques (en bleu et gris) figurent les formes des briques de connectivité initiales (en vert et rouge). Les connecteurs éventuels ne sont pas détaillés mais figurent sous la forme de pointillés jaunes entre les briques chimiques.

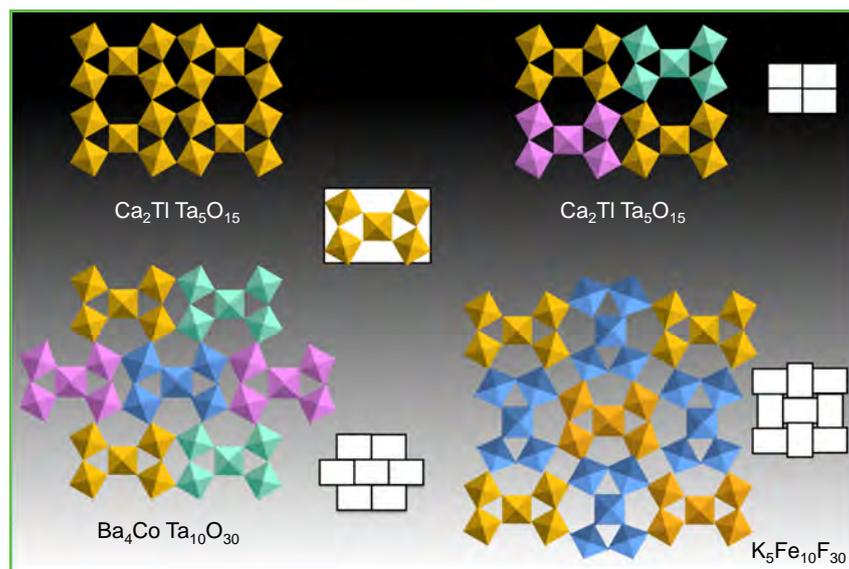


Figure 20 - De l'avantage de décrire les squelettes des structures ci-dessus, que l'on peut toutes représenter sous forme de pentamères d'octaèdres à sommets communs (rectangle blanc central), au lieu de se limiter à une description utilisant la simple connexion d'octaèdres. Même si les dispositions relatives des briques (rectangles blancs) diffèrent entre elles, des corrélations structurales inattendues sont mises en évidence.

peuvent également se décrire, non plus en termes de polyèdres, mais en termes d'agrégats résultant de l'association de plusieurs polyèdres, que nous désignerons dans ce qui suit sous le vocable de briques de construction secondaires et leur acronyme anglo-saxon SBU (pour « secondary building units »).

Prenons l'exemple du tantalate de calcium et de thallium, $\text{Ca}_2\text{TiTa}_5\text{O}_{15}$ (figure 20). La description habituelle consiste à dire que sa structure résulte de l'assemblage par sommets communs d'octaèdres, qui délimite des tunnels hexagonaux, losanges et triangulaires. Une alternative consiste à remarquer que cette même structure peut se décliner à partir de l'arrangement périodique de pentamères d'octaèdres à sommets communs, en forme de nœud papillon, qui vont constituer la SBU. Celle-ci présente l'avantage de relier entre elles des structures apparemment différentes, comme le montre la figure 20. Même si elles sont de symétries différentes et si leurs orientations respectives sont différentes, ces architectures sont construites à partir de la même brique, un point commun qu'une description en termes d'octaèdres simples ne découvre que difficilement. C'est le premier avantage du concept de chimie d'échelle.

Le second avantage relève de la taille des SBU. Une maison moderne traditionnelle et la pyramide de Khéops sont montées à l'aide de briques parallélépipédiques en quinconce. Même si les dimensions des briques vont de quelques décimètres à une dizaine de mètres, la technique de construction reste invariante. Il en ira de même pour les briques chimiques de construction des solides. Les exemples de ces topologies invariantes, quelles que soient les dimensions des briques, pullulent en chimie (figure 21). Partant de structures très simples dans lesquelles l'octaèdre est la brique primaire de construction, on remarque fréquemment que leur topologie est conservée quand on remplace l'octaèdre de départ par des briques de construction plus complexes, et ce, quel que soit le contenu de la brique de construction qui peut être un dimère, un tétramère, un hexamère, voire un décimère comme dans la figure 21.

Cette invariance de la topologie à briques variables conduit à décrire aisément des structures complexes. Ainsi, une topologie cubique à faces centrées (figure 22) décrit de la même manière la structure du fer γ dont la brique est l'atome de fer lui-même jusqu'à celle de toute une famille de séléniures d'indium – que nous avons déjà évoquée dans le paragraphe sur la décoration – et dont la brique de base, de type cage sodalite, consiste en un assemblage de tétraèdres en nombres variables. Et pourtant, la taille de la brique peut varier de un à plus de dix ångströms et aboutit, pour le volume des mailles cristallines correspondantes, à des variations de plus de trois ordres de grandeur sans que la stabilité thermique des édifices en soit considérablement affectée... Ceci amène probablement à se poser de nouvelles

questions à propos des idées reçues sur la notion même de stabilité...

Ce nouveau concept autorise donc une vision plus unitaire de l'architecture chimique qui s'affranchit de la nature de la

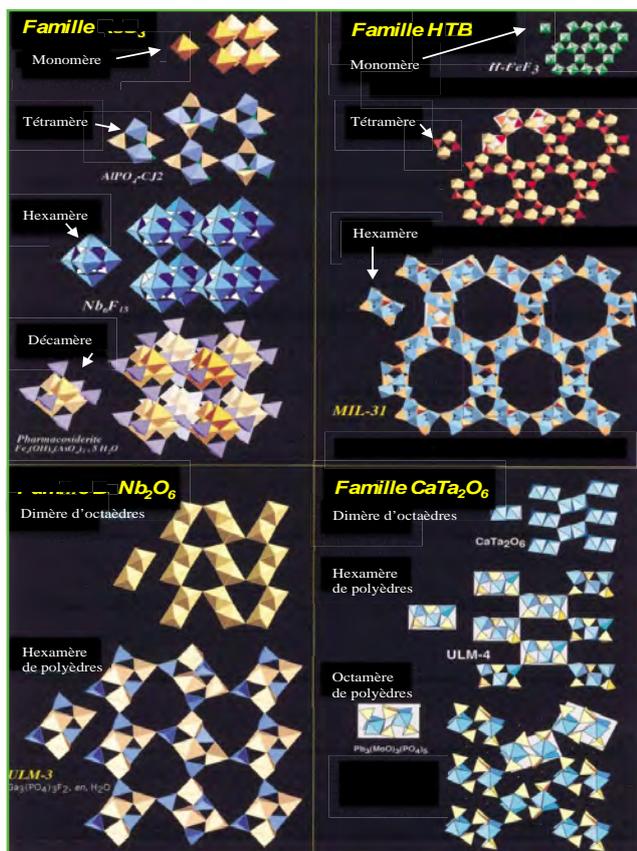


Figure 21 - Exemples de chimie d'échelle à partir de structures simples parmi les plus connues. Les structures purement inorganiques résultantes dérivent de ces dernières par accroissement de la nucléarité à l'intérieur de chaque SBU, en conservant l'invariance de la topologie de départ.

liaison chimique, avec un autre avantage que nous allons bientôt développer : celui de créer des interstices plus grands dans la matière, qui vont devenir les pores de la matière poreuse. Plus grosse est la brique, plus large est le pore... C'est la conclusion à laquelle arrivent les deux concepts précédents. Ils permettent de construire de manière plus rationnelle des édifices à des échelles variables. Primitivement nanoporeux ($\varnothing \leq 2$ nm) [9], ils deviennent mésoporeux ($2 \text{ nm} \leq \varnothing \leq 50$ nm), puis macroporeux ($\varnothing > 50$ nm).

Architectures augmentées et retour à une chimie créative

On pourrait arguer que, malgré son intérêt académique, ce concept reste un outil de description des architectures cristallines à partir de briques complexes. Il n'en est rien ; il peut en effet se transformer en un outil de création raisonnée si on le considère dans ses deux sens. Nous avons insisté au départ sur l'invariance de la topologie à configuration des briques variables. Il faut désormais éclaircir la question de savoir comment peut se modifier l'architecture topologique à partir d'une brique donnée. Ceci pose en amont la réalité chimique de cette brique. N'est-elle qu'un moyen de description commode, sans existence réelle ? Ou bien a-t-elle une réalité physique au cours de la réaction, à tout le moins lorsque le solide final est obtenu par précipitation à partir de mélanges en solution ? Il nous a fallu quelques années pour y répondre en développant des méthodes *in situ* complémentaires disséquant les diverses étapes des réactions en solution [10]. La réponse est claire : la brique existe réellement, dans la solution, avant la précipitation, que l'on aboutisse à un solide purement inorganique ou à un solide hybride. On peut donc jouer avec pour créer de façon rationnelle de nouveaux assemblages comme les enfants le font avec leur jeu de Lego®.

En effet, lors de l'étude des mécanismes de réaction, les méthodes *in situ* – elles-mêmes fixées par les conditions expérimentales initiales aboutissant à la création de la brique – nous ont permis de déterminer les conditions de synthèse associées à la création de la brique. Fixer celles-ci

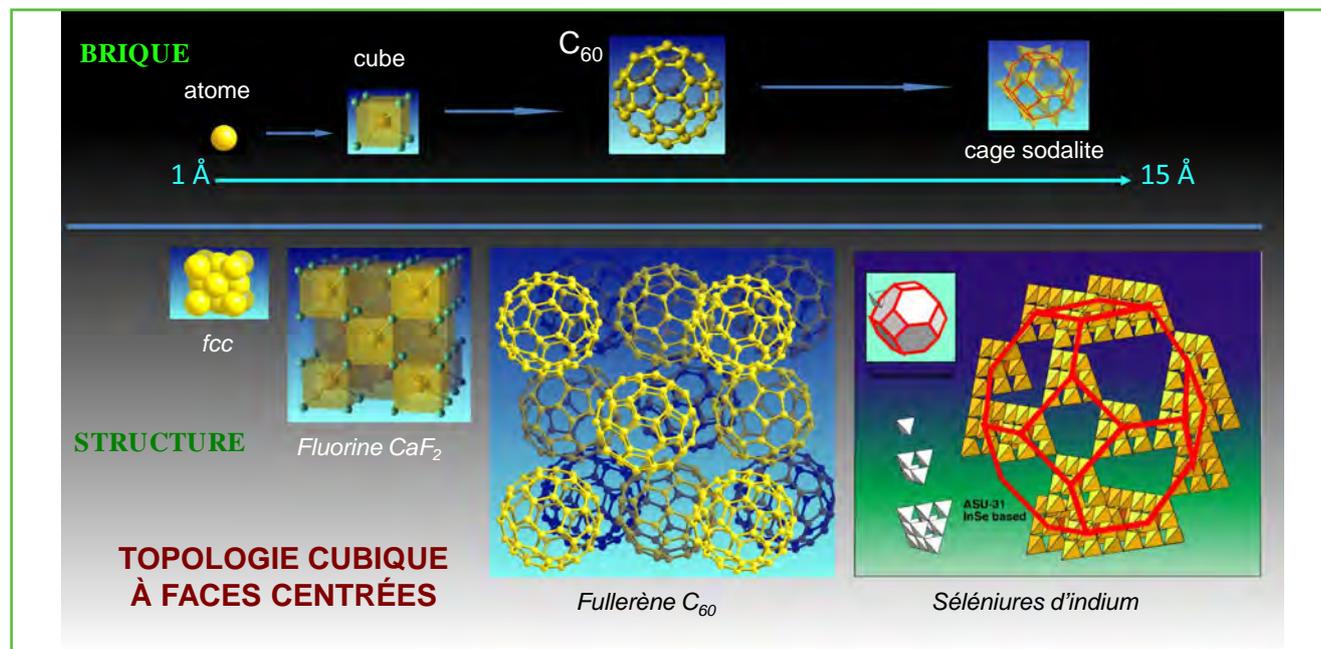


Figure 22 - Le concept de chimie d'échelle appliqué à une topologie cubique à faces centrées utilisant des briques de dimensions très variables.

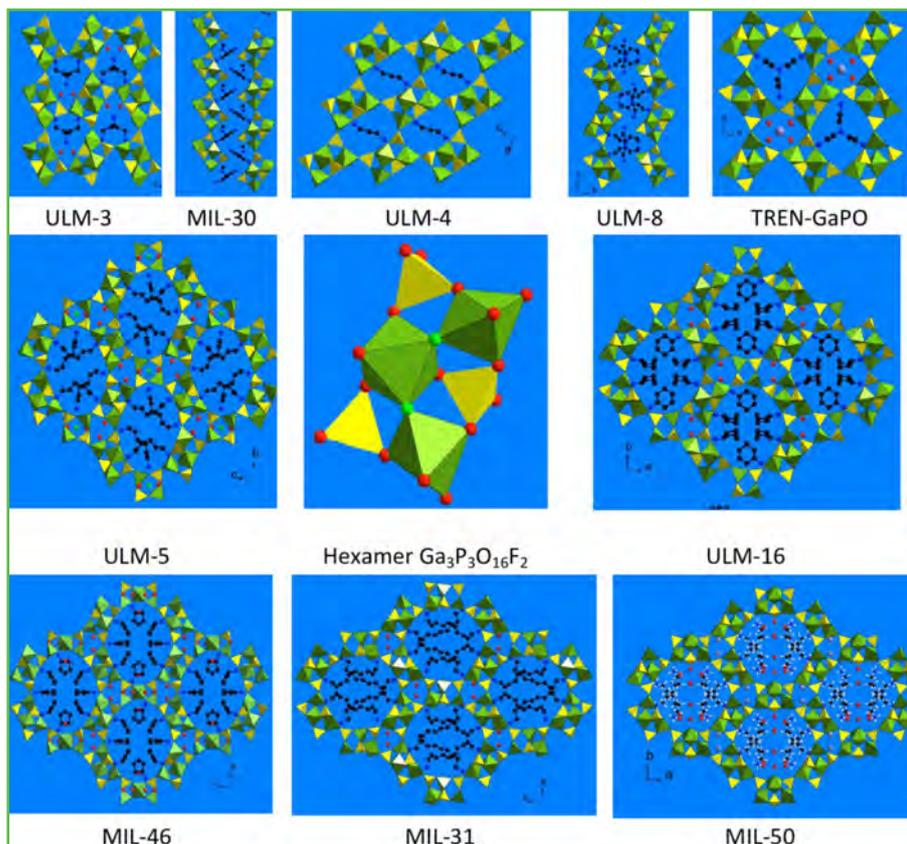


Figure 23 - Les dix nouvelles topologies obtenues à partir de l'hexamère $\text{Ga}_3\text{P}_3\text{O}_{18}\text{F}_2$ (au centre de la figure, Ga : vert ; P : jaune ; O : cercles rouges ; F : cercles verts). Certaines d'entre elles sont les représentations augmentées de structures d'oxydes simples (par référence aux habitudes de la communauté des solides poreux qui désigne par trois lettres l'origine géographique des phases découvertes, les acronymes correspondent pour ULM à Université Le Mans et pour MIL à Matériaux de l'Institut Lavoisier).

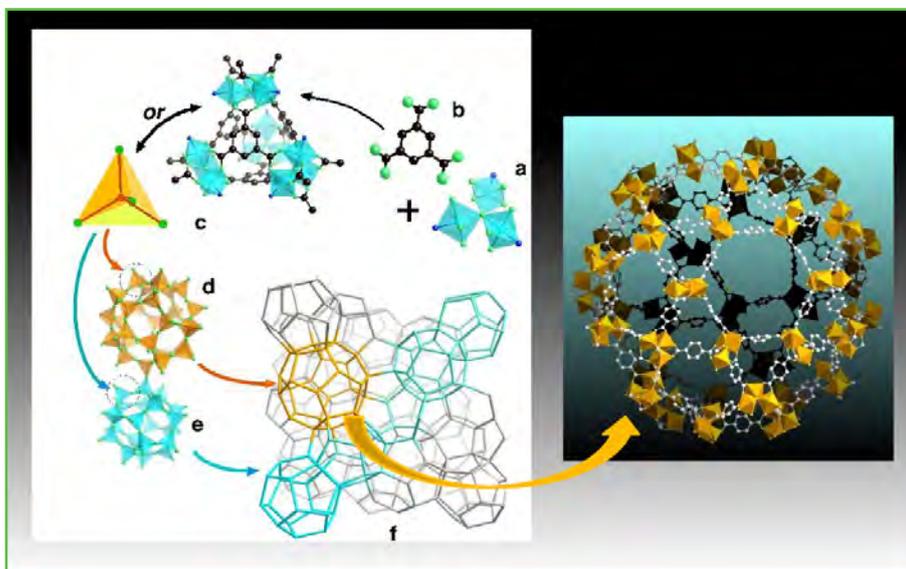


Figure 24 - Construction rationnelle de solides hybrides résultant de l'association entre une brique trimérique inorganique (a) et l'ion trimésate (b) qui donne d'abord des super-tétraèdres (c) plus gros qu'un fullerène dont la connexion assure une architecture très poreuse (d et f) (les MIL-100 et 101 (avec l'ion téréphtalate) suivant la nature du ligand).

assure de l'existence de la brique qui deviendra alors l'invariant du système. Le dernier point à régler sera celui de l'agent susceptible, à brique fixée, de modifier la topologie architecturale finale. Le fait que la chimie d'échelle autorise de grands

interstices dans les structures permet alors de remplir ces espaces vides avec différentes espèces, de formes différentes, pour induire les changements des orientations des briques. Dans le cas des solides inorganiques, ce seront des amines qui joueront le rôle de gabarit pour l'édification. Ainsi, en jouant sur la nature de l'amine, nous avons pu créer de manière rationnelle dix nouvelles topologies différentes, toutes construites à partir de la même brique : un hexamère d'ions phosphates et d'ions gallium (figure 23).

Pour les solides hybrides, ce sont à la fois les molécules de solvant et la directivité des liaisons covalentes des connecteurs organiques liant les parties inorganiques qui déterminent la topologie (figure 24).

En termes de synthèse raisonnée de nouveaux hybrides, on imagine facilement la richesse de ces deux approches conceptuelles voisines. En effet, la chimie de coordination fournit des centaines de briques de nucléarité variable, et dont les conditions d'obtention sont bien identifiées. Si l'on combine cela avec l'immense variété de ligands fonctionnalisés, le nombre des associations possibles est proche de l'infini, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle chimie dont les perspectives académiques comme applicatives sont considérables. Mais ceci ne constitue que le premier stade de l'application des précédents concepts à la créativité chimique...

En effet, c'est Aristote qui disait que « *La nature a horreur du vide* », ce que, des siècles plus tard, Richard Feynman (prix Nobel de physique 1965) a repris sous une autre forme : « *There is plenty of room in the bottom* ». Eh bien, remplissons-le ! Et seuls les chimistes peuvent le faire... C'est donc du second stade de créativité dont il s'agit maintenant : introduire à l'intérieur des cages géantes de nouvelles espèces dont les propriétés s'ajoutent à celles que le nouveau produit contenait intrinsèquement, ouvrant ainsi l'accès à des matériaux multifonctionnels dont l'existence, il y a de cela quelques années, n'était guère envisageable... C'est ainsi qu'avec mon groupe, nous avons pu introduire dans le MIL-100 et le MIL-101 des espèces aussi différentes que des ions de Keggin qui ajoutent des propriétés catalytiques à celles que ces solides possédaient déjà. Mais le plus spectaculaire – et probablement le plus prometteur à terme – aura été l'introduction dans leurs cages de médicaments aussi divers que le codovir (anti-cytomégalo virus), la doxorubicine contre le cancer du sein et du rein, le busulfan contre la leucémie des enfants, et l'AZT-TP contre le sida (figure 25).

Nos solides, actifs en imagerie médicale en utilisant les solides à base de fer, servent de nanovecteurs pour le transport quantitatif de médicaments jusqu'à l'organe malade, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle branche de la médecine

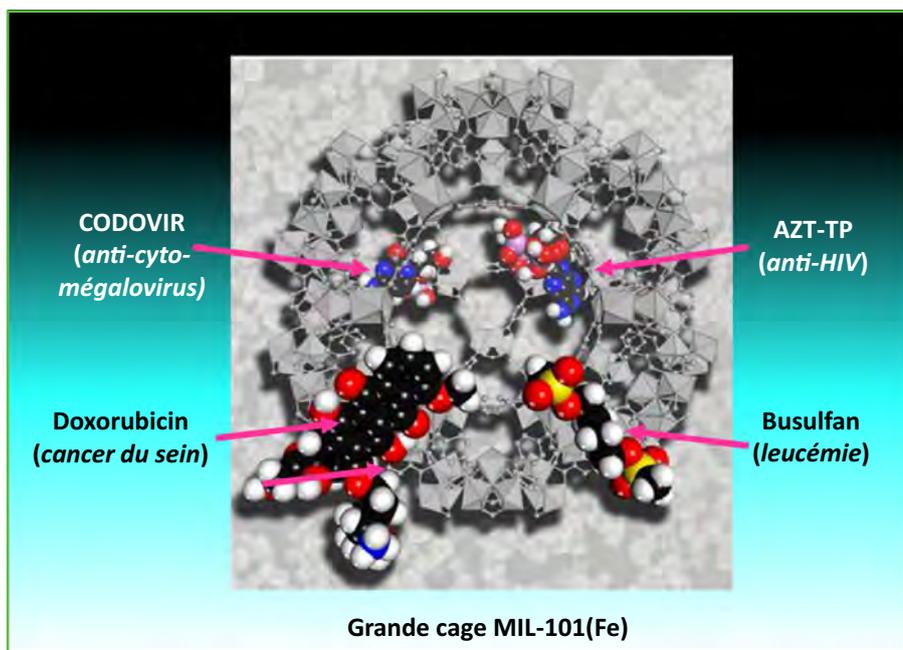


Figure 25 - Insertion de divers médicaments dans les grandes cages du solide MIL-101(Fe).

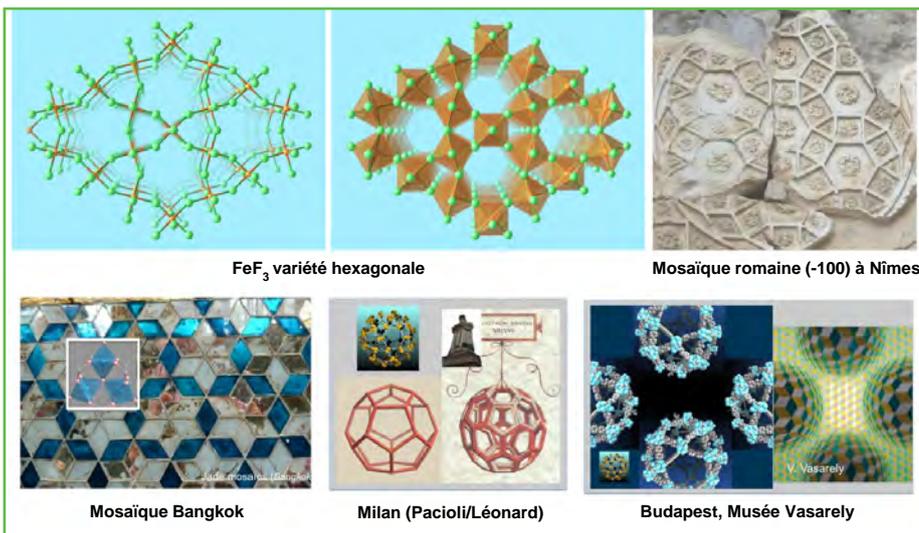


Figure 26 - Résonances entre art et science.

moléculaire : la théranostique, qui combine dans le même assemblage thérapie (avec le médicament) et diagnostic (par la visualisation IRM des trajets dans l'organisme des souris). Leurs performances sont supérieures d'un ordre de grandeur aux liposomes utilisés actuellement.

On peut également, à température ambiante, introduire des gaz dans les cages de nos solides pour les stocker : du CO_2 en grande quantité (400 volumes par volume), mais aussi les principaux gaz à effet de serre, en particulier le méthane dans nos solides à base d'aluminium. Ceci a trouvé en 2013 une application avec la mise au point, en collaboration avec BASF, de prototypes d'automobiles alimentées au gaz naturel, stocké dans nos MIL, et dont l'autonomie atteint 400 km...

Et tout ceci parce qu'au départ, les formes me fascinaient...

J'arrive maintenant à la fin de ce voyage et, avec le recul, je me pose encore une question à propos de ces formes, mais

que je ne résoudrai (hélas !) jamais. Avant d'avoir des résonances dans l'étude de la matière, les formes ont été d'abord une notion philosophique qui a très tôt inspiré les artistes, et c'est cela qui m'interpelle toujours. Pourquoi, une fois découverte cette nouvelle forme de FeF_3 , ai-je trouvé la même topologie sur une mosaïque romaine dans le jardin de Diane à Nîmes ? Pourquoi le trimère qui sert de base au MIL-101 figure-t-il sur une mosaïque de Bangkok ? Pourquoi la cage du MIL-101 avait-elle été dessinée par Léonard de Vinci lorsqu'il illustrait en 1509 le livre de Luca Pacioli *De divina proportione* ? Pourquoi la disposition des cages dans le MIL-101 rappelle-t-elle celle des sphères dans un tableau moderne de Vasarely (figure 26) ?... Pourquoi ? Pourquoi ? Les artistes auraient-ils donc tout compris avant nous ?...

Je remercie tout d'abord mon ami Jacques Livage, professeur au Collège de France, qui m'avait demandé en 2006, dans le cadre des conférences du Collège, de donner un séminaire sur les formes en chimie. Cela m'avait alors amené à formaliser quelques idées alors diffusées dans mon esprit. Merci également à Étienne Duguet et ses amis pour avoir réactivé cette réflexion à la lumière de leurs articles dans *L'Actualité Chimique*. Merci aussi à la Rédaction de *L'Actualité Chimique* pour sa demande d'article. Merci enfin aux deux ami(e)s dont l'œil laser a traqué sans concession les multiples coquilles et imprécisions dont le manuscrit initial était truffé.

Références

- [1] Corbalán F., *Le nombre d'or, le langage mathématique de la beauté*, Éditions de l'Institut Henri Poincaré, Paris, 2010.
- [2] Pauling L., The principles determining the structure of complex ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, p. 1010.
- [3] Spano E., Hamad S., Catlow C.R.A., ZnS bubble clusters with onion-like structures, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 864.
- [4] Duguet E. et al., Les particules mettent les formes, *L'Act. Chim.*, **2010** : I. La sphère parfaite ne fait plus recette, 337, p. 14 ; II. Quand le dieu romain Janus inspire les scientifiques, 340, p. 14 ; III. Des atomes aux molécules colloïdales, 340, p. 18.
- [5] Bergman G., Waugh J.L.T., Pauling L., The crystal structure of the metallic phase $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$, *Acta Crystallogr.*, **1957**, 10, p. 254.
- [6] Hervieu M., Mellène B., Retoux R., Boudin S., Raveau B., The route to fullerenoid oxides, *Nature Mater.*, **2004**, 3, p. 269.
- [7] O'Keeffe M. et al., Frameworks for extended solids: geometrical design principle, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, p. 3.
- [8] Férey G., Building units, design and scale chemistry, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, p. 37.
- [9] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.
- [10] Férey G. et al., Nanoporous solids: how do they form? An in situ approach, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 299.



Gérard Férey

est professeur émérite de l'Université de Versailles, créateur de l'Institut Lavoisier, membre de l'Institut et Médaille d'or 2010 du CNRS.

* Courriel : gferey@gmail.com
www.gerard-ferey.org

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^e siècle), puis de René Just Haüy sur la notion de molécules intégrantes (fin du XVIII^e siècle et début du XIX^e) et d'Auguste Bravais sur les réseaux (milieu du XIX^e 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^e 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



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^e 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^e siècle. En effet, un peu plus tôt, à la charnière entre le XIX^e et le XX^e 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.guinebreiere@unilim.fr

Une (brève) histoire de la cristallographie

Gérard Férey

Résumé	L'histoire de cette science transversale, issue des philosophes grecs, est toujours vivante. Elle recouvre, en fonction du temps, quatre périodes principales : l'ère qui va de l'Antiquité à la fin de la Renaissance, l'ère minéralogique entre 1750 et 1850, l'ère de la physique triomphante, qui a donné lieu depuis 1970 à l'âge œcuménique de cette discipline, dont les tendances actuelles sont décrites dans cet article.
Mots-clés	Cristallographie, histoire, tendances actuelles.
Abstract	A brief history of crystallography The history of this transversal science, born with the Greek philosophers, is always pertinent today. As a function of time, it covers four main periods: the protocristallographic era from the Antiquity to the end of the Renaissance, the mineralogical era (1750-1850) and later, the glorious age of physics which gave rise to the ecumenical period that we live today. The current evolutions of the discipline are also described in this article.
Keywords	Crystallography, history, current tendencies.

« **Cristallographie** : Étude scientifique des cristaux et des lois qui président à leur formation. » C'est un peu court, Monsieur Larousse ! Et – encore plus – réducteur pour cette science transversale, fille de la philosophie, des arts, de la géométrie et de la minéralogie, cousine de la mathématique et de la physique, mère depuis le début du siècle dernier de la connaissance intime de la matière, et dont les bienfaits concernent désormais, à des titres divers, autant la science que l'art.

D'abord à (très !) grands traits !

« Il est rare de voir en Science les étapes du progrès intellectuel être aussi clairement apparentes qu'en cristallographie », Hubert Curien (1924-2005) [1].

On peut en effet se poser la question de savoir comment, par quelles étapes et au fil du temps, l'Homme a pu passer de l'admiration qu'il avait pour un cristal parfait à la détermination de l'organisation atomique à l'échelle nanométrique, de l'observation macroscopique à l'assemblée de particules atomiques (figure 1). C'est une longue histoire...

Comme je tente de l'expliquer dans un autre article de ce numéro spécial en l'honneur de l'Année internationale de la cristallographie (voir p. 16), cette science trouve ses racines philosophiques dans l'Antiquité, principalement grecque, issues de l'admiration qu'avaient Platon, ses disciples et ses continuateurs pour la perfection des formes des cristaux. La beauté de ces formes inspire très vite mathématiciens, géomètres, architectes et artistes, même les plus célèbres, au fil du temps (Vinci, Dürer...). À côté de cette approche intellectuelle se fait progressivement jour, à partir de la Renaissance jusqu'au XVIII^e siècle, un goût de mécènes éclairés pour créer, avec la même fascination pour les formes, des collections de minéraux dans ce que l'on appelait à l'époque les

cabinets de curiosités. La minéralogie en découle en tant que science naturelle.

Ce sont précisément des minéralogistes, avec leur talent d'observation et les questions qui s'en suivent, qui vont jeter les bases de ce qui deviendra progressivement la cristallographie, telle qu'on l'entend aujourd'hui – on doit l'apparition du terme « cristallographie » dans le vocabulaire scientifique à Moritz Anton Capeller (1685-1765) dans son traité paru en 1723. Mais jusqu'à la fin du XIX^e siècle, il s'agira essentiellement de cristallographie macroscopique (d'aucuns parlent maintenant de cristallographie géométrique), malgré quelques intuitions géniales (les molécules intégrantes de Haüy) qui annoncent – sans la démontrer – la cristallographie à l'échelle atomique qui nous occupe aujourd'hui.

Cette dernière est d'abord le fruit de la physique et des mathématiques, avec la révolution qu'apporte d'abord la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 (premier prix Nobel de physique en 1901), suivie de celle de Max von Laue en 1912 (prix Nobel de physique en 1914) qui montre que les cristaux diffractent ce rayonnement, ce que les Bragg père et fils utilisent presque aussitôt pour déterminer en 1914 la première structure cristalline, celle de NaCl (prix Nobel de

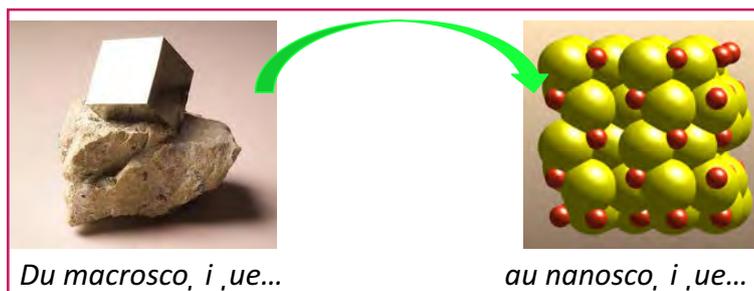


Figure 1 - Du cristal de pyrite FeS_2 à l'arrangement des atomes le constituant (S en jaune).

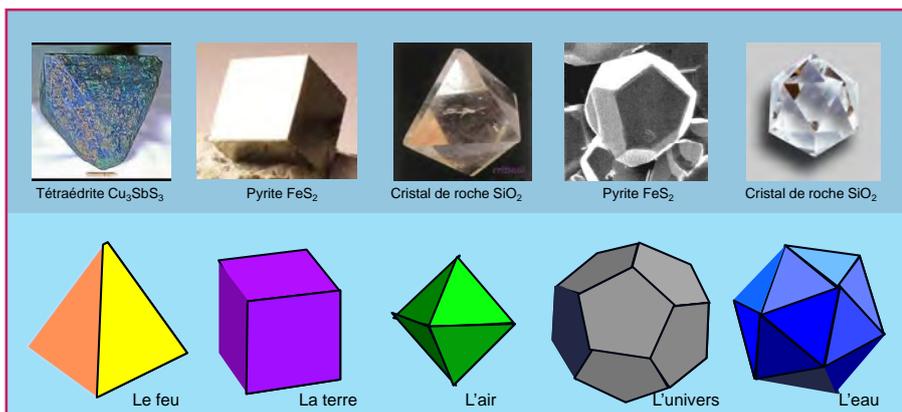


Figure 2 - Cristaux naturels et les cinq polyèdres platoniciens.



Figure 3 - La galerie de portraits des philosophes grecs fondateurs.

physique en 1915). Percées décisives qui ouvrent d'abord la voie aux études des lois régissant les interactions rayonnement-matière, la nature de ces rayonnements, puis, plus tard, la connaissance intime de la matière, qu'elle soit métallique, organique, inorganique ou biologique, pour les chimistes et les biologistes, créateurs de matière. Toute cette évolution dure depuis un siècle. Elle s'est faite non seulement au prix de nombreuses percées conceptuelles, mais aussi de multiples innovations technologiques, en particulier l'automatisation croissante des appareils de diffraction, et l'introduction dès les années 1970 d'une informatique de plus en plus sophistiquée et performante comme aide aux calculs. Ces deux facteurs ont permis aux chimistes, puis aux biologistes de s'initier à cette science et l'utiliser à leur tour, tellement que maintenant, des dizaines de milliers de structures ont été résolues et les données correspondantes, sous forme de banques de données, sont accessibles à tous. Mais pour en arriver là, que de chemin parcouru... Que de pionniers géniaux, à différentes époques, ont permis de franchir progressivement les divers obstacles s'opposant à cette connaissance intime ! Comme pour l'histoire des civilisations, il y a lieu de distinguer plusieurs périodes, quatre dans le cas présent.

de bon ton, dans les milieux éclairés, de se piquer de science ou, à tout le moins, d'objets qui correspondent à la science de l'époque. Ce qu'on appelle alors les cabinets de curiosités fleurissent, très souvent possédés par des mécènes dont la curiosité n'a d'égale que leur besoin de paraître dans une société qui évolue vers le savoir. Dans ces cabinets, les cristaux tiennent une large place, compte tenu de la fascination qui se perpétue vis-à-vis de leurs formes. La minéralogie qui se développe en découle. Ce sera la grande chance de la future cristallographie car, pour organiser, entretenir et amplifier ces collections, il y faut des passionnés, d'origine souvent modeste, que ces mécènes entretiennent pour ne pas passer trop de temps eux-mêmes à cette occupation. Ce sont ces passionnés qui donneront naissance à ce qu'il est convenu d'appeler maintenant la cristallographie géométrique.

L'âge minéralogique (environ 1750-1850)

Le plus bel exemple historique de ces passionnés autodidactes (figure 4) est celui de Jean-Baptiste Romé de l'Isle. Ancien officier de marine sans fortune, il est amené pour vivre à établir l'inventaire des collections de minéraux d'un mécène, P. Davila. Cela va décider de sa place dans l'histoire

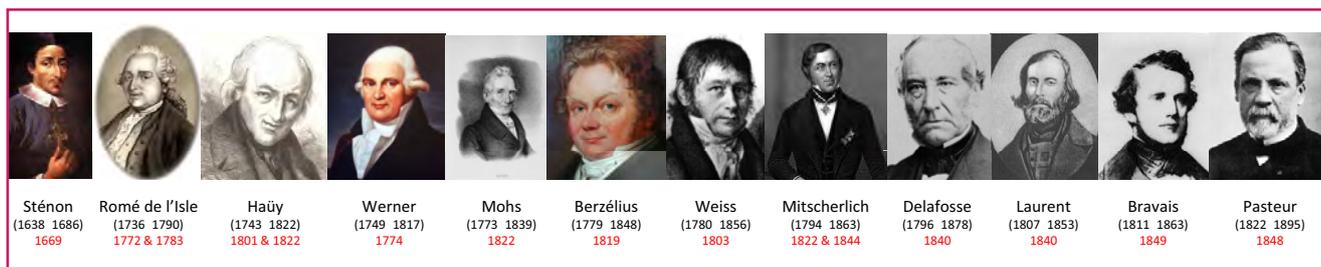


Figure 4 - Les minéralogistes à l'origine de la cristallographie géométrique, avec indiquée en rouge la date de leurs contributions décisives.

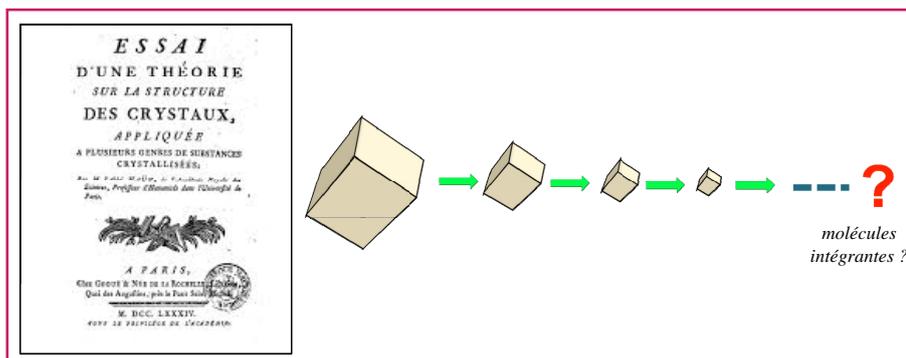


Figure 5 - L'expérience de l'abbé Haüy.

des sciences. On considère généralement que c'est lui qui introduisit l'usage systématique des données quantitatives sur les cristaux en mesurant sur de nombreux exemples (il possédait plus de 5 000 cristaux) les angles entre faces d'un cristal à l'aide du goniomètre de Carangeot – notons au passage que le Hollandais Nicolas Sténon était arrivé à la même conclusion dès 1669, mais (hélas !) sur un seul cristal : le quartz. Cette loi, dite de constance des angles et qui porte son nom, spécifie que quel que soit le développement relatif de ses faces, les angles entre faces d'un cristal restent constants. Avec lui, le classement des cristaux se fait suivant leur forme, donc sur leur caractère extérieur. Cela lui vaut temporairement une bonne réputation, mais la vindicte tenace de Buffon à son égard le fera mourir dans l'oubli.

Tel n'est pas le cas de son contemporain, l'abbé René Just Haüy. Ses contributions décisives lui vaudront jusqu'à sa mort le respect des acteurs majeurs de l'époque, comme en atteste son éloge funèbre par Cuvier.

Dans son livre *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux* (1784), conservé à la Bibliothèque nationale de France, Haüy relate une expérience qui fera date dans l'histoire de la cristallographie (figure 5).

Il a l'idée de briser un cristal de la variété calcite du carbonate de calcium. Telle n'est pas sa surprise de constater qu'après, chaque éclat conserve la même topologie que la calcite de départ. Répéter l'opération conduit aux mêmes conclusions, ce qui l'amène, en extrapolant ces dernières à l'infini, à énoncer le concept de « molécules intégrantes » qui seraient des cellules identiques dont l'empilement tridimensionnel régénère le faciès macroscopique du cristal. Cette percée porte en germe, même si elle ne surviendra que plus tard, la notion de maille cristalline et de son contenu. Une idée chimique se fait jour, idée qui avait été émise dix ans avant par une autre grande figure de l'époque, Abraham Gottlob Werner, en Allemagne : « *Mon opinion est que les minéraux doivent être classés, et les espèces séparées, sur la base de leur composition parce que c'est elle qui détermine l'ordre naturel* » [2]. Naît alors une respectueuse controverse (Werner visitera Haüy en 1802) entre les tenants du caractère extérieur (la forme) et les partisans (parfois à reculons ! dont Haüy) de l'ordre naturel (la chimie), que les premiers qualifiaient de *cristallogastes*. Ce fut en particulier le cas de Christian Weiss, adepte des thèses de Romé de l'Isle.

Dans cette controverse essentiellement franco-allemande, le Suédois Jakob Berzélius, minéralogiste d'origine devenu le « Newton de la chimie », jouera un rôle constructif pour lier les deux approches. Admirateur de Haüy, auquel il dédie son nouveau système de minéralogie (1819), il admet néanmoins qu'à cause des molécules intégrantes, « *plus elle emprunte à la chimie, plus une classification sera complète* »

[2]. Simultanément avec sa correspondance avec l'abbé Haüy, il accueille dans son laboratoire de jeunes chercheurs allemands, en particulier Wöhler, mais surtout le chimiste Eihard Mitscherlich qui s'initie à la minéralogie durant son séjour à Stockholm. L'étude comparée des phosphates et arséniate minéraux l'amène à étudier les relations entre forme et composition chimique et lui fait conclure à la loi d'isomorphie (1819) indiquant que le changement d'un élément dans la composition peut, dans certains cas, conduire à la même forme cristalline. La dualité forme/composition chimique commence

à prendre corps, même si chaque camp continue de défendre, mais en la nuancant, la prééminence de l'une sur l'autre.

Une approche singulière du problème viendra du chimiste Auguste Laurent et de son intérêt pour les phénomènes de cristallisation et les formes cristallines produites lors des réactions chimiques. La minutie de son observation, les comparaisons morphologiques qu'il en déduit lui permettent en particulier (1837) de distinguer les solides résultant d'une réaction d'addition de ceux provenant d'une réaction de substitution. Avec lui, la cristallographie devient un outil pour la réflexion du chimiste... Outre son mérite personnel, Laurent aura eu une autre qualité : celle de guider les premiers pas de Louis Pasteur, de lui inculquer un sens aigu de l'observation qui trouvera sa récompense en 1845 avec l'identification des formes droite et gauche de l'acide tartrique (figure 6), expliquant l'observation de Mitscherlich, en 1844, sur la dissymétrie.

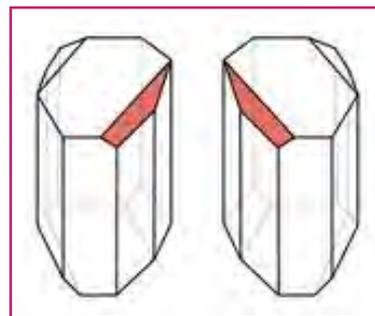


Figure 6 - Les formes droite et gauche de l'acide tartrique.

Les diverses contributions accumulées au fil du temps vont inciter Gabriel Delafosse, le dernier élève d'Haüy, et contemporain de Laurent, à adopter dès 1840 une vision beaucoup plus large, en considérant qu'il ne faut pas se limiter aux propriétés géométriques, mais aussi prendre en compte d'autres facteurs, en particulier les propriétés physiques de ces cristaux – défauts de symétrie, dilatabilité, dureté (introduite dès 1822 par Friedrich Mohs, élève et successeur de Werner) – pour mieux cerner la réalité. Delafosse affine la notion de molécules intégrantes de Haüy, dont les motifs correspondaient à un espace plein, en proposant que ces cellules soient plutôt un ensemble de points matériels (les molécules). Avec lui, la cellule devient un réseau cristallin. Cela lui permet d'expliquer le phénomène d'hémihédrie, conséquence de la disparition de centres de symétrie.

L'innovation ultérieure de Bravais (1848) s'inspirera de cette approche pour définir, sur des considérations de symétrie, les 32 classes de symétrie cristalline réparties en sept systèmes cristallins et les réseaux qui portent son nom. Elle sera décisive. Marin, puis professeur à l'École Polytechnique, Auguste Bravais était passionné par la géométrie et la symétrie des cristaux dans une vision de physique mathématique. Son hétérogénéité d'approche par rapport à la communauté des minéralogistes fera (hélas !) que le rapporteur de l'Académie des sciences éreintera son article fondateur, le qualifiant de pure spéculation géométrique, dans la lignée

d'Haüy. Malgré les précautions de style que Bravais adoptera ultérieurement dans ses articles, il faudra malheureusement attendre près de cinquante ans et la découverte des rayons X par Röntgen pour que justice soit enfin rendue à la fécondité de ses travaux pionniers...

L'âge de la physique cristalline triomphante (1850-...)

Il est souvent convenu d'associer sa naissance à la découverte des rayons X en 1895. Pour en apprécier l'importance, il faut, je crois, remonter un peu plus tôt dans l'histoire de la science, et d'abord aux travaux de l'ingénieur Augustin Fresnel et de son aîné, le médecin Thomas Young. Ils n'avaient rien à voir avec la minéralogie, mais découvrent (1801) et justifient (1819) les phénomènes d'interférences lumineuses. On leur doit d'avoir prouvé la nature ondulatoire de la lumière, alors même que l'opinion, pour suivre Newton, était en faveur d'une nature corpusculaire. Ceci amène le concept de diffraction et la définition de la notion de longueur d'onde associée au rayonnement.

Quelques années plus tard (1838), Michael Faraday met en évidence un autre rayonnement, émis par décharge électrique dans un tube sous vide. Il le nomme la « matière radiante » qui n'est pas autre chose que le rayonnement cathodique, étudié plus tard par Plücker et Hittorf (1869) qui prouvent que la propagation du rayonnement s'effectue en ligne droite. En 1876, Goldstein prouve qu'il s'agit d'une émission cathodique, en utilisant les tubes de Crookes que celui-ci avait développés dans l'intervalle et il met en évidence leur caractère ondulatoire.

Sans l'apport de ces percées antérieures, la découverte des rayons X eût probablement été plus tardive mais, quoi qu'il en soit, elle correspond à une révolution en deux étapes : la découverte elle-même (1895) et les propriétés associées (Röntgen a été le premier prix Nobel de physique en 1901), mais également l'utilisation qui en est faite par Max von Laue en 1912. Ce nouveau rayonnement, de nature électromagnétique, peut en effet donner naissance au phénomène de diffraction. Ce sera l'acte fondateur de ce que nous appelons maintenant la radiocristallographie. Ses résultats ont définitivement influencé non seulement notre manière de voir la matière et son organisation, mais aussi, grâce aux informations qu'elle procure, la manière de penser des chimistes et des biologistes qui sont devenus, avec le progrès technique, des utilisateurs résolus de cette branche fédératrice de la science. Grâce à elle, ils ont mieux pu exercer leur créativité, sur des bases beaucoup plus rationnelles, comme le prouve

l'extraordinaire floraison de nouveaux produits ou matériaux depuis une trentaine d'années, sans que cela exclue par moments de grandes surprises.

Ces rayons X sont produits, rappelons-le, à l'intérieur de tubes sous vide poussé, dans lesquels les deux électrodes sont soumises à une grande différence de potentiel (quelques dizaines de kV). Les électrons, arrachés au filament, sont fortement accélérés et viennent heurter avec une forte énergie le métal de l'anode, provoquant le passage à l'état excité des niveaux d'énergie des atomes la constituant. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de rayons X polychromatiques, dont les longueurs d'onde (dans la gamme 0,5-2,5 Å pour l'utilisation en cristallographie) dépendent de la nature du métal constituant l'anode. Pour la petite histoire, rappelons que Röntgen s'aperçut du pouvoir pénétrant des rayons X lorsqu'interposant la main de son épouse entre le faisceau et la plaque photographique, il eut la surprise d'observer le squelette de la main de cette dernière, ornée d'une bague, sur le film après développement.

Dix-sept ans plus tard, l'idée géniale de Laue (il fut le lauréat 1914 du prix Nobel de physique) a été de faire le parallèle entre la structure des atomes et les réseaux optiques que l'on connaissait à l'époque. Pour ces derniers, il y avait diffraction lorsque le pas du réseau optique était du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement incident et que les rayons diffractés étaient en phase. C'est en faisant l'hypothèse que les valeurs des distances entre atomes et de la longueur d'onde des rayons X étaient du même ordre que Laue réalisa sa célèbre expérience de diffraction sur un cristal de NaCl, en utilisant un rayonnement polychromatique. Dès lors, la voie était ouverte pour que, dépassant l'échelle macroscopique, l'information atteigne (en théorie du moins) le niveau nanométrique. Il fallait pour cela investir dans la physique des interactions rayonnement-matière et en découvrir les lois. Ce fut remarquablement rapide. Pour preuve, seulement trois ans plus tard, William Henry Bragg et son fils Lawrence décrivaient la première structure cristalline, celle de NaCl, en énonçant simultanément la loi qui porte leur nom : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, où d est la distance entre deux plans réticulaires voisins de la même famille (hkl), θ l'angle d'incidence des rayons X et λ leur longueur d'onde, et qui exprime les conditions expérimentales donnant lieu à diffraction. Cela leur valut conjointement le prix Nobel de physique en 1915.

Au-delà de ce premier succès, plusieurs questions émergeaient à divers stades de l'expérience pour que, par des améliorations techniques et scientifiques, la qualité des données – et donc celle des résultats – s'en trouve exaltée. Elles concernaient (figure 8) :

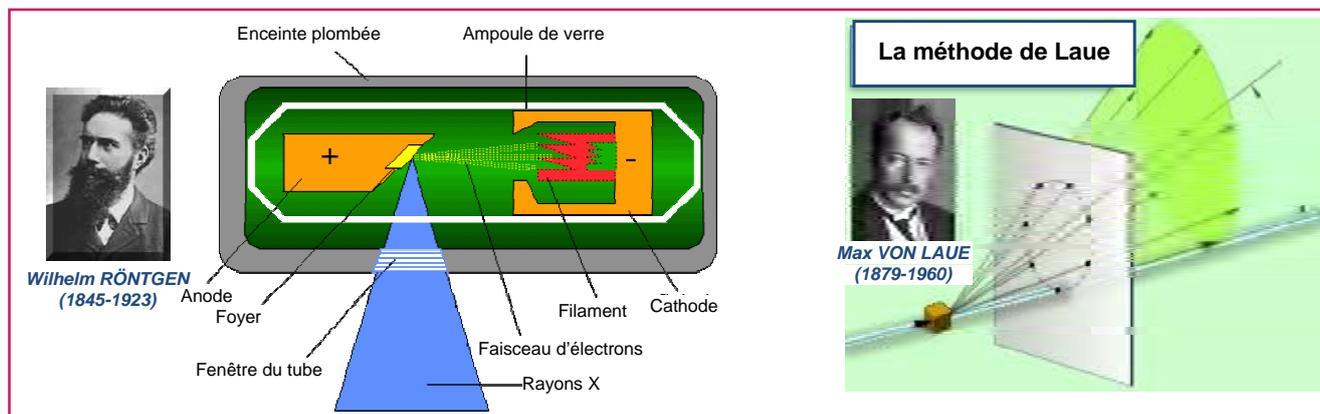


Figure 7 - Les principes de la production de rayons X et de la méthode de Laue.

- l'intensité du rayonnement incident ;
 - la nature et la valeur des longueurs d'onde utilisées (monochromatique ou polychromatique ?) ;
 - la morphologie de l'échantillon (mono- ou polycristallin ?) ;
 - l'intensité diffractée, sa direction et sa collecte ;
- afin que l'on ait le plus rapidement possible accès à la symétrie de la maille cristalline, à ses dimensions et, bien sûr,

à la position à l'intérieur de cette maille des différents atomes constituant le solide. L'ingéniosité des physiciens a le plus souvent rapidement répondu à ces interrogations.

L'amélioration de l'intensité du faisceau incident est un souci récurrent de la communauté des physiciens. Plus elle est grande, plus le signal recueilli est non seulement exploitable, mais également acquis sur une base de temps de plus en plus réduite. Cette course aux hauts flux et à la vitesse d'acquisition est toujours d'actualité, car elle accroît dans des temps plus courts le volume des connaissances sur l'organisation intime de la matière. À titre d'exemple, dans les années 1960, il fallait environ 8 heures à un instrument de laboratoire pour enregistrer les données d'un diagramme de poudres. On l'obtient maintenant en quelques dizaines de minutes, avec une meilleure qualité. Cette course a également justifié la création des grands instruments, en particulier le synchrotron (voir à ce propos l'article de P. Fertey *et coll.* p. 92 et le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* sur ce thème [3]).

S'agissant des méthodes pour atteindre les données métriques relatives à la maille de l'échantillon étudié, nombre d'entre elles (voir *tableau I*) n'ont maintenant plus qu'un intérêt historique. Grâce à l'automatisation de plus en plus poussée que l'informatique a générée, les cristallographes se sont progressivement affranchis des démarches manuelles qui avaient cours au début de l'aventure. Mais puisque cet article s'intéresse à l'histoire, c'est un hommage à l'ingéniosité des scientifiques que nous devons rendre. Citons-les donc (voir *figure 9*).

La méthode de Laue permettait d'accéder aux éléments de symétrie parallèles au faisceau X, celle du cristal tournant aux paramètres de maille sur un cristal orienté, et celle de Buerger au groupe d'espace de la maille à partir des extinctions systématiques dans la succession des intensités observées. La méthode Debye-Scherrer mérite un commentaire particulier. Elle a longtemps été considérée avec un certain dédain comme le « photomaton » du solide étudié car, si la succession des distances réticulaires caractérise un composé et un seul, donc son identification – et cela perdure –, il était largement admis dans la communauté qu'il n'était pas possible d'accéder à la structure d'un composé à partir de son seul diagramme Debye-Scherrer. L'obtention d'un cristal était l'étape incontournable pour accéder à la structure cristalline. C'était sans compter avec l'obstination de deux collègues : Per-Erik Werner et Daniel Louër, que l'histoire de la cristallographie ne doit pas oublier, pas plus que leur successeur, Armel Le Bail [4]. À la suite de nombreuses améliorations techniques sur la focalisation optimale des rayons X et de l'évaluation précise des intensités enregistrées sur des films, ils ont réussi le tour de force de déterminer la structure de solides complexes uniquement à partir

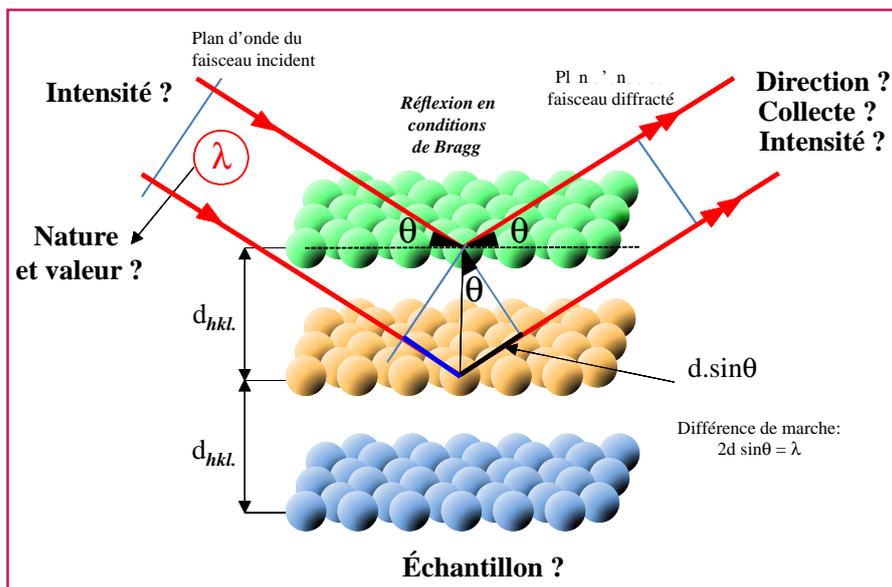


Figure 8 - La diffraction en conditions de Bragg par une famille de plans réticulaires et les problèmes qu'il a fallu résoudre.

Tableau I - Méthodes pour atteindre les données métriques relatives à la maille de l'échantillon étudié.

Méthode de	Échantillon	Rayonnement	Détecteur	Information
Laue	Monocristal	Polychromatique	Film	Symétries parallèles au faisceau
Debye-Scherrer	Polycristaux	Monochromatique	Film puis compteur	Succession de distances inter-réticulaires
Cristal tournant	Monocristal	Monochromatique	Film	Paramètres de maille
Weissenberg & Buerger	Monocristal	Monochromatique	Film	Groupes d'espace
Diffractomètre automatique	Monocristal	Monochromatique	Détecteur	Intensité diffractée par chaque plan

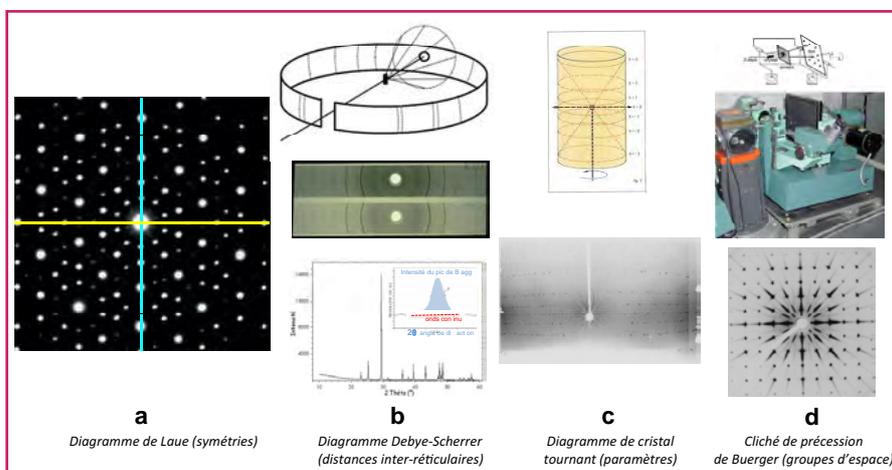


Figure 9 - Les différentes méthodes permettant l'accès à la symétrie et aux paramètres de maille des solides.

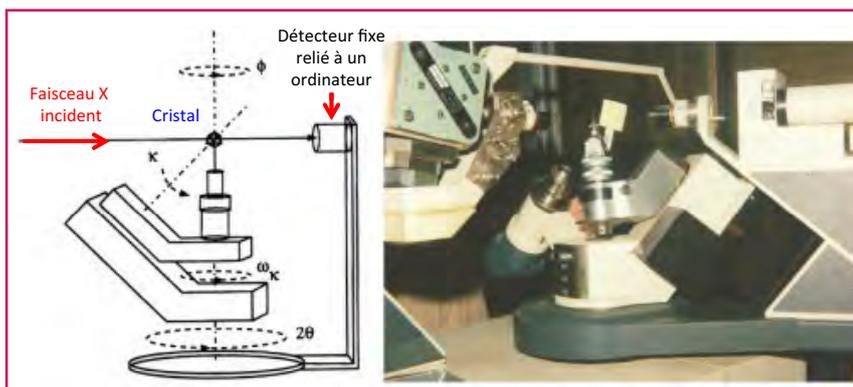


Figure 10 - Schéma de principe et image d'un diffractomètre automatique 4 cercles.

d'un diagramme Debye-Scherrer sur film [5-6]. Notons qu'une autre méthode d'évaluation des intensités, due à Rietveld [7], est également très utilisée (voir l'article de G. Rousse et J. Rodríguez-Carvajal p. 108). La méthode des poudres est née grâce à eux, se généralise de plus en plus, au fur et à mesure que la difficulté d'obtenir des monocristaux croît, mais sans que (hélas !) la majorité des utilisateurs se réfèrent à leur œuvre de pionnier. Ils ont pourtant leur place dans le panthéon des grands cristallographes...

Une avancée technique majeure a été faite pour les laboratoires dans les années 1970, avec l'apparition des diffractomètres automatiques à trois puis à quatre cercles, pilotés électroniquement. Dans le dispositif de la figure 10, le faisceau de rayons X et le détecteur qui collecte les intensités diffractées et les transmet à l'ordinateur sont fixes. Une mécanique de précision avec quatre possibilités de rotation autorise le positionnement du cristal de manière à ce que l'intensité diffractée par chaque plan (hkl) puisse être mesurée séparément. De plus, en début d'enregistrement, une procédure informatique permet d'accéder, à partir d'une trentaine de réflexions prises au hasard, aux paramètres de maille et au groupe d'espace probable du cristal choisi, sans recourir aux expériences précédentes.

La facilité d'utilisation de cet appareil et son automatisation poussée ont beaucoup fait pour que de plus en plus de scientifiques (en particulier chimistes et biologistes) s'intéressent à l'aspect structural des composés qu'ils étudiaient. C'est l'aspect positif de l'évolution des techniques : servir au plus grand nombre. Néanmoins, l'aspect « boîte noire » du diffractomètre a fait que nombre d'utilisateurs ont pu publier des résultats structuraux sans faire l'effort de se familiariser avec les fondamentaux de la cristallographie. Sans nostalgie, on peut le regretter...

À la fin de l'enregistrement, l'utilisateur possède donc une longue liste d'intensités, chacune d'entre elles affectée à un type de plan réticulaire et un seul. Déterminer une structure revient donc à résoudre un système surdimensionné dans lequel il y a plus d'équations (chaque intensité mesurée est une équation) que d'inconnues (les coordonnées des atomes dans une maille dont on connaît les caractéristiques). Le problème est d'abord de savoir quelle relation lie une intensité à un jeu de positions atomiques.

L'aspect théorique de la question a vite été résolu dans le cadre de l'étude des interactions rayonnement-matière. Sans rentrer dans le détail, il faut malgré tout savoir que l'intensité I_{hkl} mesurée est le carré d'une grandeur que l'on appelle le facteur de structure F_{hkl} . Celui-ci, le plus souvent imaginaire, dépendra de plusieurs facteurs :

- la nature chimique des atomes à l'intérieur de la maille,
- les caractéristiques du plan qui diffracte cette intensité,
- les positions de **tous** les atomes à l'intérieur de la maille.

Si l'on ne tient pas compte dans l'équation des conditions d'enregistrement (en particulier la température qui agite les atomes, ainsi que la diffusion anormale), l'expression analytique du facteur de structure est en première approximation :

$$\sqrt{I} = F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot \exp 2\pi j(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)$$

C'est une somme d'exponentielles imaginaires dans laquelle i désigne chacun des n atomes indépendants de la maille et j est tel que $j^2 = -1$.

- La nature chimique de chaque atome i intervient au travers de son facteur f_i , appelé facteur de diffusion atomique. Dans le cas de la diffraction X, ce facteur est lié au numéro atomique Z de chaque atome concerné. Pour un angle d'incidence $\theta = 0$, f est égal à Z . Il décroît ensuite continûment en fonction de $\sin\theta/\lambda$ (figure 11a). Chaque atome constituant la maille a donc un poids différent dans la valeur du facteur de structure global.
- Les caractéristiques de chaque plan qui diffracte s'expriment à l'aide de trois nombres hkl , appelés les indices de Miller, qui définissent ce plan par ses intersections avec le référentiel de la maille (figure 11b).
- À l'intérieur de celle-ci, chaque atome est repéré par ses coordonnées réduites (comprises entre -1 et +1), chacune étant une fraction du paramètre de maille correspondant, comme l'indique la figure 11b.

Le facteur de structure global associé à la réflexion d'un plan (hkl) déterminé est donc la somme des contributions de

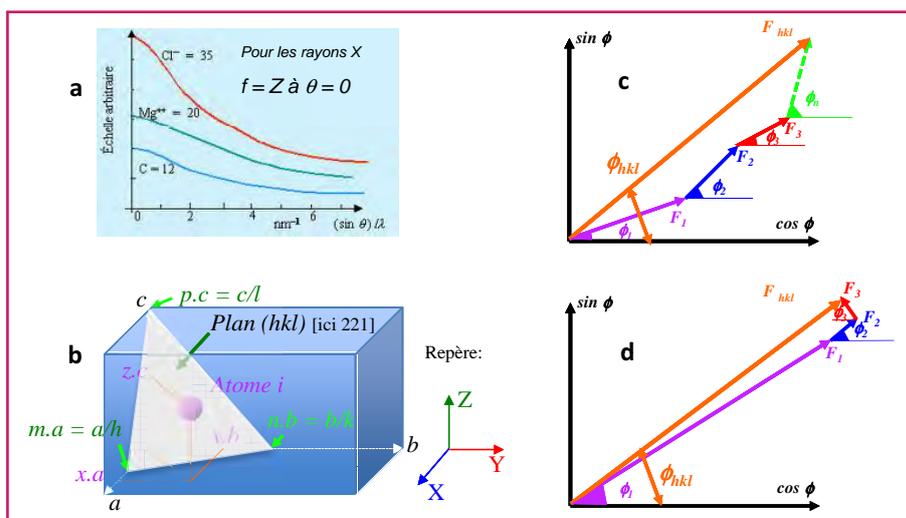


Figure 11 - a) Évolution avec $\sin\theta/\lambda$ de la valeur du facteur de diffusion atomique pour l'atome de carbone, le cation Mg^{2+} et l'anion Cl^- . b) Illustration de la définition des indices hkl d'un plan réticulaire intersectant les axes de la maille, ainsi que la définition des coordonnées réduites x , y et z d'un atome à l'intérieur de la maille. c-d) Représentation vectorielle du facteur de structure dans le cas général et dans celui de l'atome lourd.

chaque atome i de la maille. Compte tenu de son expression analytique, chaque contribution est donc une quantité imaginaire que l'on peut écrire de manière plus condensée $f_i \cdot \exp(j\Phi_i)$, où $\Phi = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$ est la phase de chaque contribution. Dans l'espace imaginaire, elle est représentée par un vecteur, et le facteur de structure sera la somme vectorielle de chacune de ces contributions puisque l'on sait que $\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j \cdot \sin\Phi$; il possédera alors une phase Φ_{hkl} (figure 11c) qu'il sera le plus souvent difficile de déterminer si le cristal n'est pas centrosymétrique (F a alors une valeur réelle). Il est néanmoins possible d'en avoir une valeur approchée en ayant recours à une astuce que les chimistes connaissent bien : substituer dans le composé, quand cela est possible, un atome léger de la structure (comme le fluor) par son homologue de fort numéro atomique (Br ou I). La contribution de ce dernier est beaucoup plus importante que celle des autres atomes, et la valeur du F_{hkl} final sera proche de celle de l'atome substitué. Ce procédé est connu sous le nom de méthode de l'atome lourd (figure 11d).

La méthode de Patterson a été la première utilisée pour arriver à une amorce de solution à partir des transformées de Fourier des intensités collectées. Elle fournissait une suite de points dont les distances à l'origine représentaient les vecteurs interatomiques, possédant tous la même origine. Son exploitation était difficile, et l'œuvre de spécialistes. Fort heureusement, une méthode statistique développée par Karle et Hauptmann (qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1985) permet de déterminer la phase de chaque réflexion et de proposer une solution approchée, qu'il faut ensuite affiner pour qu'intensités mesurées et calculées soient les plus proches possibles. Ceci est obtenu à l'aide de deux programmes informatiques performants (SHELX-76 et SHELX S-86) dus à G. Sheldrick et qui fournissent la solution. Le facteur de reliabilité R évalue la qualité de la détermination :

$$R_{\omega p} = \frac{\sqrt{\sum \omega_{\tau} \cdot (I_i^{\text{exp.}} - I_i^{\text{cal.}})^2}}{\sqrt{\sum \omega_{\tau} \cdot (I_i^{\text{exp.}})^2}}$$

Une valeur comprise entre 1 et 5 % correspond à une détermination de très bonne qualité. D'autres méthodes, basées sur des algorithmes génétiques, se font jour actuellement.

Nous avons jusqu'à présent réservé l'histoire aux rayons X. C'est le moment de préciser ici que, même si chacun reconnaît son rôle historique, le rayonnement X n'est pas le seul à donner lieu au phénomène de diffraction. Les faisceaux de neutrons [8] et d'électrons [9] sont également diffractés par la matière solide, comme nous le verrons plus loin. Leurs spécificités sont complémentaires de celles des rayons X et procurent souvent des informations plus locales, expliquées par d'autres dans ce volume. Il faut en effet être conscient que, compte tenu de leur précision, les rayons X ne fournissent qu'une structure moyenne. Ils sont par exemple incapables de cerner les spécificités du solide réel, en particulier ses défauts, ponctuels ou étendus. Seule la diffraction des électrons en est capable (voir les articles de M. Hervieu *et coll.* p. 131 et de G. Wallez p. 138). Le tableau II montre les différences qui existent entre les trois types de diffraction et que l'on peut exploiter.

La comparaison entre les diffractions X et neutronique fait apparaître l'intérêt de pratiquer les deux sur un même composé pour avoir une meilleure précision sur les positions des

Tableau II - Différences entre trois types de diffraction.

* Il ne sera question ici que de diffraction nucléaire, qui fait intervenir les interactions entre les neutrons et les noyaux atomiques. Pour les composés présentant du magnétisme, la diffraction neutronique présente un autre aspect lorsque les solides sont étudiés en dessous de leur température d'ordre magnétique. Il apparaît alors dans les diagrammes des pics de Bragg dont l'origine résulte cette fois de l'interaction entre le spin du neutron et les moments magnétiques des atomes porteurs de spins. Le facteur de diffusion magnétique dépend alors de $\sin\theta/\lambda$.

	Rayons X durs	Neutrons*	Électrons
Type d'interaction	RX - cortège électronique	N - noyaux atomiques	e ⁻ - cortège électronique
Équipements	Laboratoires et grands instruments	Grands instruments Réacteur nucléaire	Microscope de laboratoire
Longueur d'onde	0,7-2,5 Å	0,5-2,5 Å	0,03 Å
Facteur de diffusion	f(Z) ; décroît avec $\sin\theta/\lambda$	Constant par rapport à $\sin\theta/\lambda$ Variable pour les isotopes d'un même élément	Constant par rapport à $\sin\theta/\lambda$
Information aux grands angles θ	Faible	Inchangée	Inchangée

atomes. Si leurs gammes de longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur, il n'en est pas de même quand on regarde les caractères des deux facteurs de diffusion. Si aux rayons X, il dépendait du numéro atomique Z et décroissait quand $\sin\theta/\lambda$ augmentait, avec les neutrons, (on l'appelle alors facteur de forme et on le note b), non seulement il reste constant quelle que soit la valeur de $\sin\theta/\lambda$, mais il n'y a pas de relation entre sa valeur et Z. Ceci a une première conséquence sur la mesure des intensités aux grands angles de diffraction. Elles continuent d'être précises aux neutrons, alors qu'aux rayons X, à cause de l'atténuation, leur mesure est entachée d'une erreur relative assez grande. Le deuxième avantage de la diffraction neutronique tient d'abord à l'absence de relation entre b et Z : des atomes légers, qui contribuaient faiblement à l'intensité diffractée par les rayons X, ont désormais un poids équivalent à celui des éléments plus lourds, et leur localisation précise s'en trouvera facilitée. De plus, comme l'interaction intervient entre les neutrons et le noyau, le facteur de forme d'un atome sera sensible à la nature isotopique de son noyau, à un point tel que, pour des raisons qu'il serait trop long d'expliquer dans cet article mais qui tiennent à la diffusion incohérente, il peut même devenir négatif pour certains isotopes (¹H, ⁷Li, ⁴⁸Ti, ⁵⁵Mn, ⁶²Ni), alors que les autres isotopes de chacun de ces éléments ont une valeur positive (figure 12).

Compte tenu de cette caractéristique, on imagine aisément combien la substitution isotopique de ces éléments

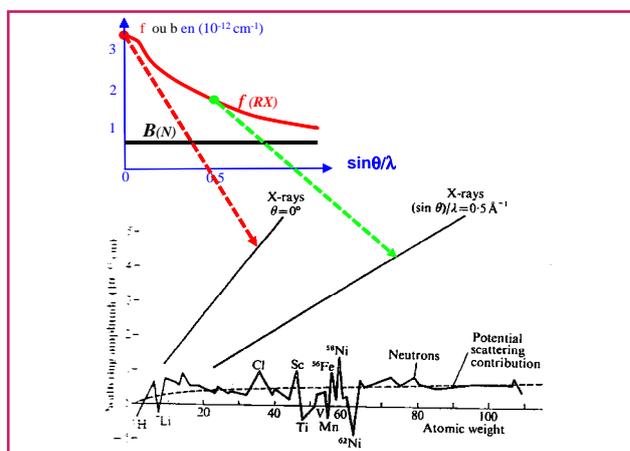


Figure 12 - Évolution avec $\sin\theta/\lambda$ et avec Z de la valeur du facteur de diffusion aux rayons X et aux neutrons.

peut être riche en enseignements pour une localisation de plus en plus précise des atomes correspondants. Un des exemples les plus utilisés concerne les produits hydrogénés. Dans ceux-ci, la localisation des hydrogènes est extrêmement imprécise aux rayons X car leur contribution est très faible. Par contre, aux neutrons, son isotope deutéré ^2H pèse deux fois plus lourd qu'un atome de soufre par exemple, malgré la différence de leurs valeurs de Z. On comprend ainsi mieux pourquoi les structures précises de solides organiques sont obtenues à partir de leur version deutérée.

Comparée aux deux autres, la particularité de la diffraction électronique tient à sa très courte longueur d'onde. Ceci présente à la fois un avantage et un inconvénient. L'avantage, c'est que toutes les taches de diffraction se situent pratiquement dans un même plan. L'inconvénient est la rançon de l'avantage : il sera très difficile d'accéder à une valeur correcte des mesures d'intensité diffractée (notons néanmoins qu'une technique très récente, la précession des électrons, permet de s'affranchir de ces inconvénients). Par contre, la microscopie électronique est la seule à être un outil multi-échelle. Elle permet à la fois d'observer les microcristaux que l'on étudie, d'obtenir leurs clichés de diffraction, mais ensuite et surtout, de « voir » par des calculs de transformées de Fourier les arrangements des atomes dans le solide. Ces possibilités multi-tâches font que cette technique connaît actuellement un développement technologique et scientifique considérable, même si elle reste réservée à des spécialistes chevronnés. C'est encore loin d'être une technique « presse-bouton », ce que tend à être maintenant la diffraction X sur cristal lorsque celui-ci est de bonne qualité. L'automatisation très poussée fait qu'actuellement, la détermination d'une structure, qui nécessitait quelques mois d'études il y a seulement trente ans, s'obtient généralement en un après-midi. Il est loin d'en être de même pour la détermination *ab initio* à partir d'un diagramme de poudre...

Quoi qu'il en soit, une structure est résolue lorsque le chercheur est capable de fournir une table avec les caractéristiques géométriques de la maille, la succession des positions atomiques à l'intérieur de celle-ci et les paramètres d'agitation thermique (isotrope ou anisotrope) de chaque atome indépendant (figure 13).

Ayant réussi cela, doit-on en déduire que la cristallographie a désormais livré tous ses secrets ? Il n'en est heureusement

rien. En fin de cet article, nous énumérerons quelques orientations qui se font jour actuellement et qui prouvent la vitalité de cette science transversale, et les problèmes qu'elle pose encore.

Le travail est-il pour autant terminé ? Pour le pur cristallographe, on pourrait penser que oui, mais s'il a effectué tous ces calculs et relevé le défi de passer du macroscopique à l'échelle nanométrique, c'est aussi pour voir ce que ces résultats expriment quant à l'organisation intime de la matière, et ce que l'on peut en déduire – voire en prédire – quant aux propriétés physiques du composé étudié et aux éventuels domaines d'application qu'on peut en attendre.

Le cristallographe se mue alors en cristallographe chimiste (voir l'article de J.-C. Boulliard p. 166), dont la tâche sera de *décrire* le plus simplement et le plus complètement possible l'organisation moléculaire des édifices caractérisés. Compte tenu de l'automatisation extrême qu'ont désormais atteinte les diffractomètres (à tout le moins sur cristal), l'accès aux données structurales n'est plus réservé aux cristallographes de métier. Beaucoup de chimistes et de biologistes ont pris la relève dans les cas classiques, et ce sont désormais eux qui décrivent les solides qu'ils ont créés. D'une discipline exclusivement physique, son accessibilité au plus grand nombre lui a fait perdre son image initiale.

C'est particulièrement vrai lorsqu'on regarde l'attribution du prix Nobel depuis son origine. La cristallographie a été honorée vingt fois depuis 1901 et 32 cristallographes en ont été les lauréats, mais le type de prix qu'ils ou elles ont reçu est particulièrement révélateur : sept nominations au prix Nobel de physique, les six premières ayant été décernées entre 1901 et 1937 ! Depuis, si l'on excepte le prix Nobel de médecine de 1962 récompensant la découverte de l'ADN, tous les autres cristallographes ont reçu un prix Nobel de chimie... La cristallographie touche donc désormais toutes les disciplines scientifiques.

L'âge cœcuménique de la cristallographie (1970-...)

Partant d'un tableau de valeurs, les chercheurs doivent arriver à illustrer ce à quoi il correspond en termes d'organisation nanométrique. Il y faut un souci de la simplification, une certaine pédagogie et une qualité de dessin que les nouveaux programmes de dessin de structures facilitent (voir l'article de

Table 1 Experimental and crystallographic data.		Table 2 Positional parameters ^{a)} and temperature factors ^{b)} of $\text{AlPO}_4\cdot\text{C}$ at 100°C.				
$\text{AlPO}_4\cdot\text{C}$		Atom	x	y	z	B(Å ²)
Temperature (°C)	100	P1	0.456(2)	0.424(5)	0.206(5)	2.7(12)
Profile 2θ range (° 2θ)	8.0–75.0	P2	0.293(2)	0.145(4)	0.346(4)	0.3(9)
Step scan increment (° 2θ)	0.02	Al1	0.455(2)	0.160(4)	0.360(4)	0.3(10)
Radiation	Cu Kα ₁	Al2	0.297(3)	0.423(5)	0.197(5)	1.5(12)
Standard peak	111 (13.99 ° 2θ)	O1	0.384(5)	0.465(6)	0.222(7)	9.0(28)
Peak range (# FWHM)	15	O2	0.465(3)	0.143(6)	0.546(7)	0.7(19)
Space group	Pbca	O3	0.500(4)	0.539(8)	0.238(5)	1.5(33)
a (Å) (σ=ca. 0.01 Å)	19.816	O4	0.476(4)	0.317(6)	0.323(7)	0.5(18)
b (Å) (σ=ca. 0.01 Å)	10.047	O5	0.280(3)	0.110(6)	0.506(8)	1.3(19)
c (Å) (σ=ca. 0.01 Å)	8.935	O6	0.370(4)	0.124(5)	0.313(6)	5.1(21)
No. steps	3253	O7	0.278(4)	0.284(9)	0.297(6)	0.1(21)
No. contributing reflections	405	O8	0.249(4)	0.560(9)	0.241(7)	3.3(35)
No. structural parameters	49	^{a)} Based on the space group Pbca.				
No. profile parameters	9	^{b)} Numbers in parenthesis are the e.s.d.'s in the units of the least significant digit given.				
R _{wp}	0.170					
R _F	0.051					
R _{statistically expected}	0.059					

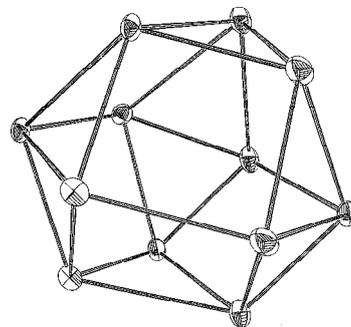


Figure 13 - Exemple de résultats publiés avec les conditions d'enregistrement et la liste des coordonnées atomiques de chaque site indépendant affecté de son facteur d'agitation thermique isotrope B (le cas ici). Le volume représentant cette agitation est une sphère autour de la position de l'atome lorsqu'il s'agit d'agitation isotrope. Il devient un ellipsoïde de révolution lorsque l'agitation est considérée comme anisotrope. Il faut alors six paramètres U_{ij} pour qualifier cette dernière (figure de droite).

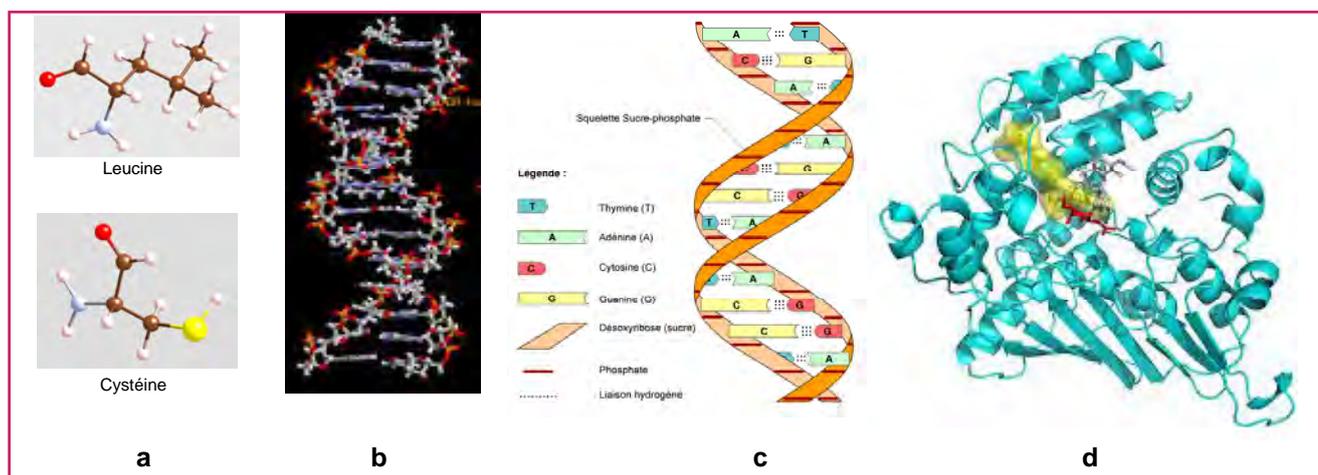


Figure 14 - Représentations diverses de la matière organique : a) molécules simples ; b-c) ADN ; d) molécules biologiques complexes.

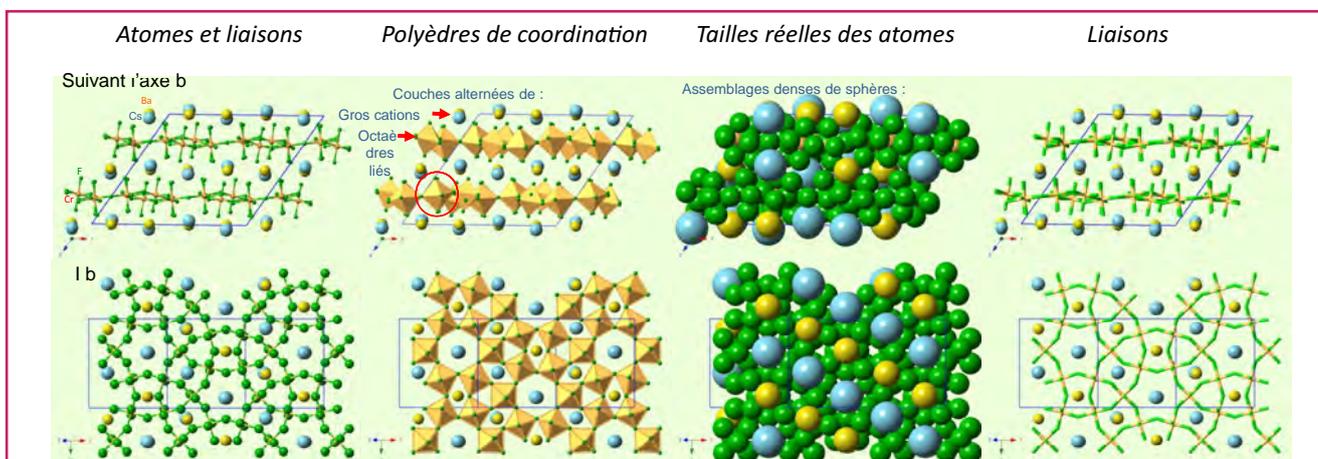


Figure 15 - Représentations diverses de la matière inorganique, soit sous forme d'atomes et de liaisons, soit sous l'aspect de connexions de polyèdres cationiques, soit celle qui respecte à l'échelle les dimensions relatives des atomes constituant, soit sous forme de liaisons.

A. Barnabé et P. Rozier p. 57). Des problèmes de représentation se posent. Malgré quelques points communs, ils dépendent des écoles, suivant qu'elles décrivent la matière inorganique ou organique.

Le premier point commun tient à l'illustration initiale : dessiner la maille, positionner par un cercle les différents atomes à l'intérieur de celle-ci. Cela devient très vite confus. Le second point concerne la prise en compte des liaisons entre atomes les plus proches pour déterminer leur environnement immédiat et amorcer ainsi une simplification de la vision. Au-delà, les représentations divergent. Si les organiciens (toujours) et les biologistes (moins maintenant) continuent de privilégier une représentation en atomes et liaisons en s'intéressant à la molécule isolée, les chimistes inorganiciens et les chimistes du solide ont adopté préférentiellement une représentation en termes de polyèdres de coordination pour mieux étudier leurs connexions, qui régénèrent l'espace tridimensionnel. Linus Pauling (prix Nobel de chimie 1954) en a été l'initiateur dès 1929 [10].

Pour la matière organique, partant d'un modèle en atomes et liaisons pour les molécules simples, la complexité croissante des édifices biologiques fait alors privilégier une représentation en rubans figurant, sans détails moléculaires, la forme spiralée des longues chaînes (figure 14).

Pour la matière inorganique, plusieurs représentations ont cours, suivant ce que l'auteur veut montrer (figure 15). Si la description en termes de polyèdres de coordination

cationique est alors privilégiée, cela tient au fait que la matière inorganique, à l'inverse de l'organique, n'est pas de nature moléculaire mais, à cause de la liaison ionique, représente un édifice infini dans lequel il n'est pas possible de repérer des molécules isolées. C'est donc plus une architecture qu'il s'agit de présenter, avec les angles de connexion entre cations *via* les anions. Cette information est capitale lorsque l'on veut prédire qualitativement le type et la force des interactions magnétiques à l'intérieur du solide considéré.

La nature ionique du solide inorganique implique également que l'empilement des particules laisse apparaître des interstices à l'intérieur du réseau, dont la taille pourra parfois, lorsqu'elle est suffisamment grande, laisser entrevoir les possibilités de la création d'une chimie d'insertion qui modifiera profondément les propriétés initiales de la structure considérée. C'est pourquoi une représentation (à l'échelle !) de la taille réelle des atomes constituant le solide s'avère souvent nécessaire pour compléter l'image en polyèdres précédente, qui peut se révéler trompeuse en termes de dimensions réellement utilisables de ces interstices par le chimiste.

Ensuite, la vision la plus simple possible consiste à ne faire apparaître que les liaisons pour pouvoir mieux comparer les réseaux de structures différentes et établir des corrélations structurales qui ne sont pas forcément évidentes *a priori*.

Enfin, la naissance récente de la matière hybride, qui combine dans le même solide parties organiques et inorganiques reliées exclusivement par des liaisons fortes, a fait les

chercheurs s'inspirer des deux types de représentations : atomes et liaisons pour les parties organiques et polyèdres pour leurs homologues inorganiques pour mieux les différencier à l'œil (*figure 16*).

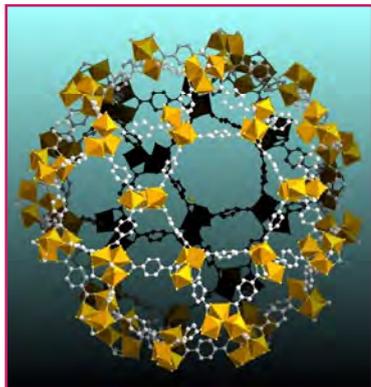


Figure 16 - Représentation habituelle de la matière hybride (ici le MIL-101).

Quelle que soit la représentation, il est important pour le cristallographe d'examiner la structure sous le plus d'angles de vue possible pour en extraire le maximum d'informations topologiques. Ainsi, dans la *figure 15*, l'examen du solide $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ suivant deux directions orthogonales permet d'un simple coup d'œil d'affirmer à la fois son caractère bidimensionnel dans lequel les gros cations Cs et Ba s'insèrent entre les couches, en se projetant sur les divers interstices hexago-

naux et losanges laissés à l'intérieur de celles-ci par la connexion particulière des octaèdres. En termes de propriétés magnétiques, si le métal 3d possède des électrons célibataires, on doit s'attendre à de l'antiferromagnétisme classique, mais pas optimum à cause des angles de la liaison métal-anion-métal inférieurs à 180° . Enfin, l'existence de tunnels hexagonaux et losanges dans les couches autorise à relier cette structure à celle des homologues bidimensionnels du bronze hexagonal de tungstène et de la pérovskite.

Satisfaits qu'ils sont d'avoir déterminé une structure et mené à bien une parfois longue étude, nombre de nos collègues oublient trop souvent ce dernier point : la comparaison entre les structures. Même si elles ont des caractéristiques différentes (symétrie, groupe spatial...), leurs topologies peuvent présenter, de manière formelle ou par anticipation, des relations. Celles-ci peuvent dans certains cas laisser espérer des transitions de phase qui permettent de passer de l'une à l'autre, en jouant en particulier sur le temps, la pression ou la température. Une structure n'est en effet stable que dans des conditions thermodynamiques déterminées, et rien n'empêche d'imaginer qu'en changeant ces dernières, des modifications structurales, légères ou profondes, interviennent. Les géologues l'ont compris depuis longtemps et, par leurs études structurales, ont permis d'expliquer les changements de structure des roches de la croûte terrestre en fonction de sa profondeur, sous l'effet conjoint de la température et de la pression. Dans d'autres secteurs, ces études sont toujours d'actualité.

Même au-delà de ces considérations scientifiques, la description cristallographique aura eu un autre mérite : relier en termes de formes, et par une homothétie troublante, le monde macroscopique de Platon et le nanomonde avec les mêmes polyèdres, avec les conséquences que cela implique pour le chimiste créatif (voir l'article sur les formes p. 16)...

Et maintenant ? Les tendances actuelles...

« Ce qu'il faut, si on veut que se développe une collaboration entre physiciens et chimistes, c'est que chacun déborde culturellement de sa discipline de base. Il faut lutter contre un certain esprit corporatiste, et il faut que la lutte soit bilatérale » (P.-G. de Gennes).

On peut difficilement imaginer ce que pourrait être aujourd'hui la réaction de René-Just Haüy en voyant les progrès réalisés depuis ses travaux pionniers. Serait-il capable de comprendre les préoccupations actuelles des chercheurs ? Elles dépassent probablement l'appréciation du temps et de l'espace qu'il pouvait avoir à son époque.

Dans le repère à trois dimensions qui était le sien, aurait-il pu imaginer que le solide qu'il considérait comme parfait en voyant ses formes harmonieuses, présentait des défauts à l'échelle du nanomètre ? Aurait-il pu imaginer qu'à cause des formidables progrès scientifiques et technologiques, ses conceptuelles « molécules intégrantes » étaient devenues une réalité presque visible, avec des caractéristiques géométriques de plus en plus précises, et des associations dans lesquelles l'ordre même n'est pas forcément parfait (voir les articles de M. Hervieu *et coll.* p. 131 et G. Wallez p. 138) ?

Il est vrai que le XX^e siècle et celui qui débute ont correspondu à une double exigence des scientifiques : celle d'une connaissance de plus en plus approfondie des arrangements intimes de la matière solide, leur degré de perfection (allant jusqu'au désordre, par exemple avec les verres) et la rapidité du temps pour les acquérir.

Cette soif de connaissance a impliqué, outre celui des concepts, un développement technologique extraordinaire, aidé par l'apport d'une informatique de plus en plus sophistiquée pour y parvenir. En plus de celui de la microscopie électronique, il trouve son expression la plus élaborée avec les grands instruments, que ce soit comme l'Institut Laue-Langevin (ILL) et l'ESRF à Grenoble, les réacteurs nucléaires pour la diffraction de neutrons, ou les sites de rayonnement synchrotron dont on découvre chaque jour l'immensité des possibilités. Les biologistes ne me contrediront pas !... Quel chemin parcouru depuis le goniomètre de Carangeot ! Et la connaissance sur les nanocristaux lui doit beaucoup... (voir l'article de B. Chaudret *et coll.* p. 153).

Ce développement a eu pour corollaire un raccourcissement des temps de mesure et d'acquisition, déjà évoqué. Il a suscité de nombreuses idées pour non seulement mieux connaître la matière, mais aussi pour procurer – et c'est récent – des informations sur la manière dont elle se forme. En effet, jusqu'à l'avènement de la radiocristallographie, la matière s'imposait d'elle-même. La nature l'avait formée, les chimistes tentaient de la produire, mais à l'aveugle, partant de réactifs et constatant les produits. Le déroulement des divers processus de la synthèse restaient néanmoins inconnus. La synthèse représentait une boîte noire. Désormais, la diffraction en temps réel (ou résolue dans le temps – article de P. Fertey *et coll.* p. 92) permet de plus en plus de l'ouvrir, que ce soit à température constante ou en conditions de synthèse à température et pression variables [11]. À ma connaissance, les expériences pionnières dans ce domaine, dues à J. Pannetier et A. Hewat, l'ont été il y a une vingtaine d'années, en utilisant la diffraction de neutrons sur poudres, à l'ILL. Elle porte en germe une vision plus thermodynamique du solide.

Ainsi, pour les réactions solide-solide (le « *shake-and-bake* » des chimistes du solide), l'obtention d'un nouveau solide ne se fait souvent pas en une seule étape. Elle passe par des intermédiaires métastables qui conduisent à l'équilibre thermodynamique et au solide final. Plutôt que d'observer l'état initial et l'état final comme cela a été longtemps le cas, la diffraction résolue dans le temps permet non seulement d'identifier par leur diffractogramme de poudres les différentes phases qui se forment intermédiairement, avec le temps correspondant, mais aussi d'accéder à la cinétique

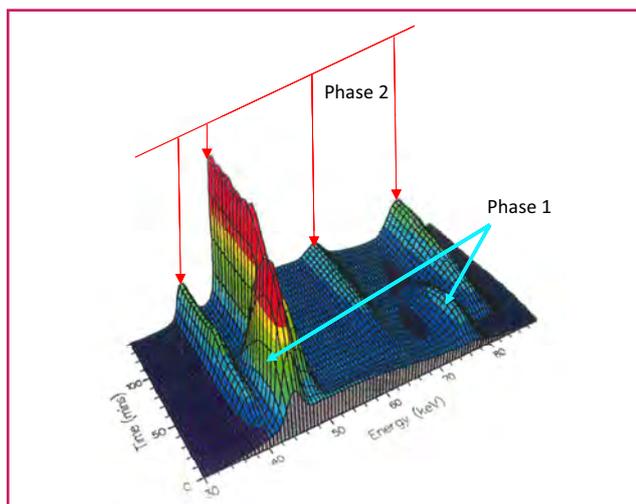


Figure 17 - Identification au début d'une réaction à température constante d'une espèce métastable (phase 1) avant l'apparition du solide final (phase 2) qui existe seul en fin de réaction. La technique utilisée ici est celle du temps de vol.

avec laquelle ils se forment. Il est alors possible, possédant ces informations, d'isoler ces phases métastables puis, éventuellement, d'en établir la structure cristalline et en déduire les relations structurales qui peuvent exister entre chaque espèce (figure 17).

La même procédure peut être appliquée lorsqu'on opère à température et/ou pression variable, permettant ainsi d'accéder aux transitions de phase que peut subir le solide synthétisé et aux diagrammes de phases correspondant. Les géologues du manteau ont été les premiers à en ressentir l'intérêt. De plus, à partir du moment où la position des pics de Bragg varie en fonction du paramètre thermodynamique impliqué, ces expériences permettent un accès aux coefficients de dilatation thermique et/ou de compressibilité, avec l'évolution des positions atomiques associées.

Mais que dire de l'espace à trois dimensions ? Malgré ses attraits persistants, il est devenu quelque peu banal au regard de ce que la découverte des quasicristaux [12] par D. Shechtman en 1982 (prix Nobel de chimie 2011) a pu apporter pour reconsidérer la notion d'espace (voir l'article de D. Gratias p. 143). Cette rupture fondamentale par rapport à ce qui était communément admis a montré que certains solides ne pouvaient être décrits dans un espace à trois dimensions, mais requéraient des espaces plus vastes, à quatre, cinq, voire six dimensions pour approcher leurs arrangements. La périodicité n'existe plus, même sans que le solide soit amorphe. La volonté d'appréhender ce problème a suscité l'attrait non

seulement des cristallographes, mais aussi des physiciens théoriciens et des mathématiciens, créant ainsi une communauté des super-espaces extrêmement active et interdisciplinaire.

Dans le cas des quasicristaux, la symétrie d'ordre cinq est en partie responsable de cet état de fait, mais ce n'est qu'un aspect d'un problème beaucoup plus vaste dont la microscopie électronique a révélé d'autres facettes : structures modulées, incommensurables, phasoides... L'article de P. Roussel et O. Pérez (p. 104) nous éclaire sur ce point.

Bref, le solide réserve toujours des surprises, et la cristallographie doit toujours faire face à de nouveaux défis à relever. Il faut d'ailleurs noter que les exigences de plus en plus grandes qu'ils impliquent requièrent le recours à d'autres techniques que la diffraction ou la diffusion (élastique comme inélastique), en particulier les spectrométries (RMN [11] ou Raman) étant donné la précision des informations locales qu'elles procurent. De plus, ces nouveaux domaines amènent à constater – comme cela a été de nombreuses fois le cas en histoire des sciences – que le même problème se pose à des moments divers, à des disciplines différentes, mais exprimé en des termes tellement divers qu'une relation est très difficile à établir rapidement. Il en est ainsi pour les quasicristaux. Ces assemblages aperiodiques observés expérimentalement en 1982 avaient fait l'objet d'études mathématiques poussées bien longtemps avant avec ce que l'on appelle les pavages de Penrose [13] (figure 18b).

Mieux encore, ces arrangements aperiodiques avaient été présentés par les artistes mosaïstes arabes bien avant le XX^e siècle (figure 18c)... La cristallographie se trouve désormais au confluent de la science et de l'art, et les exemples en sont nombreux. Les deux ont en commun le sens d'une certaine beauté, certes souvent subjective, mais parfois réelle avec une certaine connotation éthique.

Éthique ? C'est lorsque la cristallographie se met au service des œuvres artistiques. Deux exemples passionnants, qui sont liés, sont traités dans ce volume. Le premier, par P. Walter *et coll.* (p. 170), traite de l'expertise des œuvres d'art pour déterminer la paternité d'une œuvre [14]. Le second (J.-C. Boulliard, p. 166) montre comment la cristallographie permet de traquer les faussaires lorsqu'il s'agit de pierres précieuses. Röntgen aurait-il pu penser qu'il pourrait revêtir les habits de Sherlock Holmes pour débusquer la malhonnêteté ?

À propos de cette beauté, je finirai par une expérience personnelle troublante. J'ai dit à un endroit de cet article que déterminer une structure revenait à résoudre un système dans lequel il y avait plus d'équations que d'inconnues. Cela implique que, mathématiquement, plusieurs solutions soient possibles, alors que, physiquement, une seule l'est... Mais dans ce cas, laquelle ? Même si la probabilité d'une telle

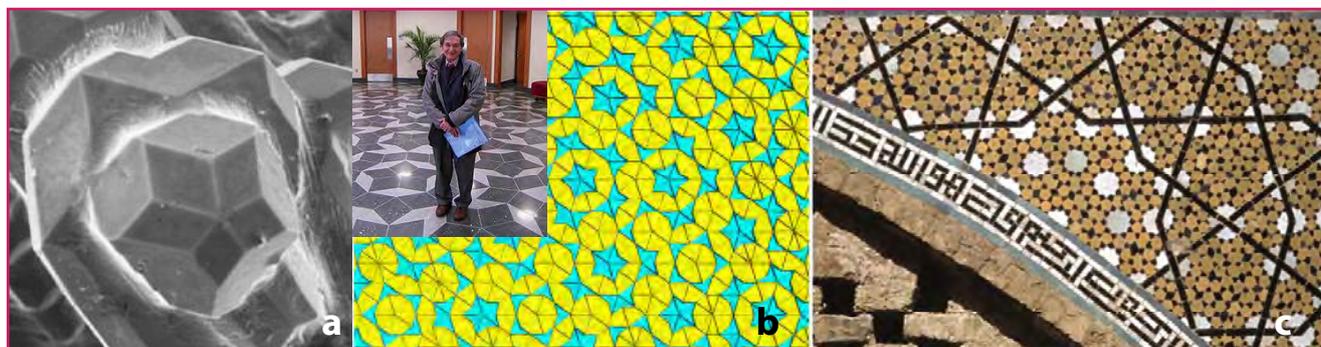


Figure 18 - a) Un quasicristal ; b) Roger Penrose au milieu de pavages auxquels il a donné son nom ; c) une mosaïque iranienne basée sur la symétrie d'ordre cinq (mosquée Darb-i Imam à Isfahan).

situation reste très faible, elle m'est arrivée... En face de ces deux solutions topologiquement différentes, mais de qualité d'affinement strictement identique, laquelle représentait la réalité physique ? La plus belle esthétiquement a eu ma préférence intuitive, jusqu'à ce que la mesure des propriétés physiques, différentes, me permettent de discriminer et confirmer cette intuition... Troublant, non ?

Pour conclure cette brève inclusion dans le temps de l'histoire, n'est-il pas le moment de dire, simplement, que, utile à toutes les disciplines, la cristallographie, ses possibilités grandissantes et les faces cachées que son information offre feront décidément encore longtemps rêver scientifiques et artistes. Ce n'est pas la moindre de ses qualités. Cette plus que centenaire se porte toujours bien et est toujours porteuse d'espoirs divers, jusque dans les astres... Cela valait bien qu'elle soit mise à l'honneur en cette année 2014 !

Références

- [1] http://cge2012.impmc.upmc.fr/ppt/Soleil_Xtallo2010%20Hodeau.pdf
- [2] Communication privée de Marika Blondel-Mégrelis.
- [3] N° spécial « Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie », *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357.
- [4] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.-L., Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.*, 1988, 23, p. 447.

- [5] Werner P.-E., On the use of Guinier-Hagg data for structural studies, *Chem. Scrip.*, **1986**, A26, p. 57.
- [6] Louër D., Louër M., Crystal-structure of $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ completely solved and refined from X-ray-powder diffraction, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 68, p. 292.
- [7] Rietveld H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, p. 65.
- [8] Bacon G.E., *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- [9] Williams D.B., Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum, **1996**.
- [10] Pauling L., The principles determining the structure of complex ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, p. 1010.
- [11] Férey G., Haouas M., Loiseau T., Taulelle F., Nanoporous solids: how do they form? An in situ approach, *Chem. Mater.*, 2014, 26, p. 299.
- [12] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, p. 1951.
- [13] Penrose R., The role of aesthetics in pure and applied mathematical research, *Bull. Inst. Maths Appl.*, **1974**, 10, p. 266.
- [14] Walter P., Cardinali F., *L'Art-Chimie. Enquête dans le laboratoire des artistes*, Éditions Michel de Maule, **2013**.



Gérard Férey

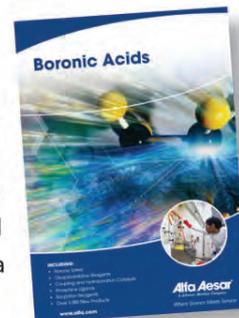
est professeur émérite de l'Université de Versailles, créateur de l'Institut Lavoisier, membre de l'Institut et Médaille d'or 2010 du CNRS.

* Courriel : gferey@gmail.com
www.gerard-ferey.org

Mise à jour du catalogue Acides boroniques

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, publie un nouveau catalogue et support technique de 188 pages qui expose les propriétés chimiques des acides boroniques et composés apparentés et met en évidence leurs principales utilisations en synthèse.

Les composés organo-borés jouent un rôle essentiel dans la chimie moderne. Les acides boroniques en ont émergé pour occuper une position de premier plan. Impliqués dans la découverte d'une profusion de nouvelles réactions chimiques, en particulier la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et forts de leur accessibilité et leur facilité de manipulation, les acides boroniques et les boronates sont aujourd'hui reconnus comme des intermédiaires d'une valeur et d'un potentiel d'utilisation considérables. Les applications abondent dans les domaines de la synthèse, de la catalyse, de la chimie analytique et des systèmes biologiques.



Demandez votre catalogue www.alfa.com

www.alfa.com

Alfa Aesar[®]
A Johnson Matthey Company

Les racines grecques des travaux de Bravais

Alain Sevin et Christine Dezarnaud Dandine [1]

« Dis-moi donc : est-ce qu'apprendre n'est pas devenir plus sage relativement à ce qu'on apprend ? », Platon [2].

C'est en 1849 qu'Auguste Bravais (1811-1863) publie les premiers travaux qui vont aboutir à la caractérisation des réseaux cristallins [3]. Jusqu'alors, il s'était plutôt livré à l'observation géologique et à l'analyse des phénomènes météorologiques. Le thème qu'il aborde peut alors apparaître comme un exercice formel, destiné à prouver à ses collègues de l'École polytechnique ses éminentes qualités de mathématicien. Le problème posé est le suivant : sous quelles conditions peut-on remplir l'espace à l'aide de solides identiques, assemblés par des translations, de manière à engendrer un espace compact ? Cet espace présente alors nécessairement des périodicités qui doivent être constantes dans toute direction donnée ; il suffit pour s'en convaincre d'examiner n'importe quel carrelage régulier. Une autre importante conséquence de la contrainte d'homogénéité est que le remplissage ne doit pas laisser de vide entre deux solides adjacents. Notons que, dès cette époque, les notions d'atome et de molécule sont couramment utilisées. En 1848, Pasteur a démontré l'existence de la chiralité de certains cristaux de tartrates à partir de la structure des molécules organiques qui les composent. La notion de maille cristallographique est évidemment sous-jacente ; toutefois, Bravais ne dispose pas d'éléments lui permettant d'établir une relation entre la structure locale des atomes ou molécules composant la cellule de base et sa forme spatiale. Cela ne sera effectué qu'un demi-siècle plus tard, avec les travaux de von Laue sur la diffraction des rayons X, en 1912.

C'est à partir d'hypothèses purement géométriques que Bravais établit dans un premier temps qu'il n'est possible de paver un plan à l'aide de motifs identiques, sans laisser de parties vides, qu'à l'aide de certains polygones réguliers. S'appuyant sur ces surfaces, il démontre alors que l'on peut

remplir l'espace de façon homogène à l'aide des quatorze types de réseaux qui depuis portent son nom. Il n'est pas dans notre perspective d'aborder en détail cette démonstration ; nous nous proposons toutefois de montrer que cette problématique possède des racines très anciennes et qu'elle fut abordée par les philosophes et mathématiciens grecs dès le V^e siècle avant notre ère. Au cours de cette brève incursion dans l'histoire de la physique naissante, nous verrons que les conditions de travail posées par Bravais faisaient déjà l'objet de controverses à une époque beaucoup plus ancienne. Notons également qu'au fil des siècles, le problème du remplissage du plan et de l'espace a été abordé et résolu de façon empirique par les architectes et les carreleurs sans que, pour autant, des données de nature théorique en émergent.

Le cadre présocratique

La naissance de l'étude et la description de la nature (*physis*) à l'aide de théories basées sur des arguments rationnels remontent aux philosophes présocratiques. Il est possible de distinguer trois grands courants qui vont irriguer toute l'histoire de la science :

- *Les pythagoriciens* : apparus entre 590 et 550 av. J.-C., ils professent que la connaissance de la nature s'appuie sur les harmonies déduites des propriétés de certains nombres entiers. Les disciples attribuent à Pythagore lui-même la découverte des cinq solides parfaits dont les faces sont constituées par des polygones réguliers identiques : le tétraèdre, le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre et l'icosaèdre.
- *Les élementalistes* : un apport décisif, qui va dominer l'histoire de la physique pendant des siècles, est attribué à Empédocle (voir *encadré 2*), qui énonce que tout ce qui apparaît dans le monde sublunaire que nous habitons, soumis

Encadré 1

Auguste Bravais : gentleman globe-trotter et mathématicien [9]

Sa carrière scientifique est placée sous l'égide de l'École polytechnique. Brillant élève, il y entre à 18 ans. À sa sortie, il choisit la marine et participe à des expéditions d'observations scientifiques. Ses sujets d'intérêt sont d'une surprenante variété, allant de la botanique à la géologie et à la météorologie. En parallèle à ces travaux appliqués, il publie régulièrement de courts essais de physique et de mathématiques appliquées. En 1845, il est nommé professeur de physique à l'École polytechnique. En 1849, il participe à la première expédition scientifique menée au sommet du mont Blanc. Inspiré par les travaux de Haüy sur la morphologie des cristaux, il aborde alors le problème fondamental des réseaux cristallins. Ses travaux sont reçus avec succès par ses collègues de l'Académie des sciences. Hélas, à partir de 1850, ses facultés déclinent rapidement et il abandonne de fait la vie scientifique. Il meurt en 1863, sans connaître l'immense postérité de ses travaux.



Buste d'Auguste Bravais (mairie d'Annonay, sa ville natale).

Encadré 2**Empédocle, l'homme aux semelles de bronze**

« [...] à la fin d'un banquet...] Hippobote raconte qu'Empédocle se leva de table et s'en alla dans la direction de l'Etna, semble-t-il, et qu'étant arrivé là, il se jeta au milieu du feu et disparut, voulant affirmer la réputation qu'il avait d'être un dieu. La chose fut connue par la suite, car une de ses sandales fut rejetée par le volcan, intacte ; il portait en effet par habitude des sandales de bronze. Pausanias a fortement protesté contre l'inexactitude de cette histoire » [10].

au devenir, résulte des combinaisons changeantes de quatre éléments : l'eau, l'air, le feu et la terre.

- **Les atomistes** : à côté des deux courants de pensées précédents, largement dominants, les atomistes, à la suite de Démocrite (vers 460-370 av. J.-C.) et Leucippe, professent que la matière est discontinue. Pour eux, elle est constituée par des atomes, particules infimes, insécables, en nombre infini, qui se composent ou se délitent au gré de chocs aléatoires dans le vide. Il est clair qu'une aporie en résulte : comment expliquer dans ces conditions l'existence de formes stables, reproductibles ? La réponse est que ces formes sont gérées par la nécessité, ce qui parut et paraît toujours un argument *ad hoc* qui sera toujours opposé à l'atomisme, en dépit des efforts futurs d'Épicure et Lucrèce.



Platon et Aristote, détail de *L'École d'Athènes* de Raphaël (1512, Palais du Vatican).

Les frères ennemis : Platon et Aristote**La synthèse platonicienne**

L'importance considérable de Platon (427-347 av. J.-C.) dans l'histoire des sciences tient au fait que, le premier, il propose une véritable géométrisation de la nature. Il convient de rappeler le célèbre adage qu'il aurait inscrit à l'entrée de son Académie : « *Que nul n'entre ici s'il n'est géomètre* ». Dans le cadre de sa théorie des idées, il reprend les thèses pythagoriciennes et effectue une véritable synthèse avec les théories d'Empédocle en attribuant aux

quatre éléments des polyèdres parfaits [4] selon la séquence : feu (tétraèdre), air (octaèdre), eau (icosaèdre), terre (cube) (figure 1). Le dodécaèdre, qui se trouve le plus proche de la perfection de la sphère, est attribué à la totalité de l'univers. On ne peut pas vraiment parler d'atomisme à son sujet bien que ses polyèdres-éléments incitent à le penser. Ce modèle est dynamique : l'eau, le feu et l'air dont les polyèdres possèdent des faces se composant à partir d'un demi-triangle équilatéral peuvent se combiner par échange de ces derniers. La terre-cube ne peut s'échanger avec les trois autres éléments car ses faces se ramènent à un demi-triangle rectangle isocèle différent des précédents.

La matière qui peuple notre monde sublunaire est régie par les propriétés et les échanges des éléments géométriques. À l'opposé, le monde « supralunaire », hors d'atteinte, parfait, sphérique, immuable, est le domaine des idées et il ne participe pas au devenir de notre monde.

Encadré 3**Aristote, métèque et dandy**

Aristote, né à Stagire, dans le royaume de Macédoine, n'était pas citoyen athénien. Il avait le statut de métèque, c'est-à-dire d'étranger jouissant de droits particuliers. Ce fut un dandy, comme de nombreux philosophes contemporains. Voici ce qu'en dit Claude Élie : « *On dit que le premier différend d'Aristote avec Platon fut motivé par les faits suivants. Platon n'aimait pas le mode de vie ni la mise d'Aristote. Celui-ci en effet s'habillait et se chaussait de manière raffinée, portait les cheveux courts, ce qui paraissait bizarre à Platon, et, de surcroît, il se pavanait, de nombreuses bagues aux doigts. Son visage avait une expression moqueuse, et son bavardage inopportun n'était pas à son avantage. Il va de soi que tous ces traits ne conviennent nullement à un philosophe* » [11].

La physique d'Aristote

Bien qu'ayant été pendant trente ans l'élève de Platon, Aristote (384-322 av. J.-C.) s'oppose à l'ensemble de ses thèses. Sa philosophie et ses théories relatives à la nature vont dominer l'histoire des sciences pendant près de vingt siècles. Il s'oppose radicalement à la théorie des idées, et en particulier aux éléments-polyèdres, en utilisant un argument qui lui semble de bon sens, lié à la masse des différentes sortes de matière : une figure idéale n'a pas de masse ; pour en avoir, il faut la remplir. Avec quoi ? D'autres polyèdres ? Il en donne une démonstration par l'absurde : « *Or, si le point ne possède aucun poids, il est clair que les lignes n'en auront pas non plus, et si ces dernières n'en ont pas, les surfaces n'en auront pas davantage. Par conséquent aucun corps n'a de poids* » [5].

Il reprend cependant à son compte la théorie des quatre éléments en lui ajoutant quatre qualités, opposées deux à deux : chaud/froid, sec/humide. Cette approche va dominer et en grande partie stériliser la physique pendant près de vingt siècles. La physique moderne s'édifiera en critiquant Aristote de manière radicale, et il faudra attendre Galilée et Descartes pour rejeter définitivement ses théories.

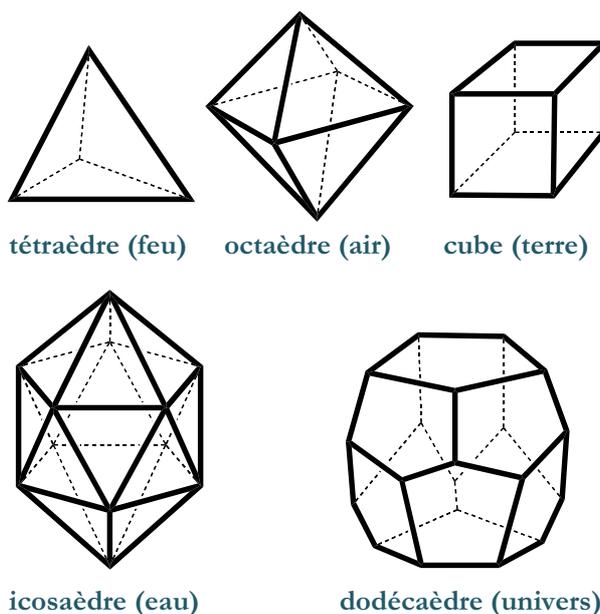


Figure 1 - Cinq solides parfaits liés à quatre éléments.

Et la cristallographie ? Nous y venons après avoir précisé le cadre général où s'exercent les arguments d'Aristote. Dans sa *Physique* et sa *Métaphysique*, il s'oppose aux atomistes à l'aide de deux arguments qui lui semblent réducteurs :

- Le vide, assimilé au non-être, n'est pas : « *De ce qui précède, on voit qu'il n'existe pas de vide ni séparé (soit absolument, soit dans le rare), ni en puissance, à moins que l'on ne veuille, à toute force, appeler vide la cause du transport* » [6].
- La matière est continue, divisible à l'infini : « *En outre, affirmer l'existence des atomes, c'est entrer nécessairement en conflit avec les sciences mathématiques* » [7].

En effet, une ligne est engendrée par des points sans surface et il est possible de la découper un nombre infini de fois. Mais, ce qui à ses yeux ruine la théorie de Platon est que, si la matière était constituée par des polyèdres réguliers, de quelque nature que ce soit, leurs assemblages laisseraient des vides entre eux : « *D'une manière générale, la tentative d'attribuer une figure à chacun des corps simples est irrationnelle, et d'abord, parce qu'on n'arrivera pas à combler la totalité du lieu. On admet généralement, en effet, que dans les surfaces, il n'y a que trois figures pour remplir un lieu, le triangle, le carré et l'hexagone, et, dans les solides, deux seulement, la pyramide et le cube. [...] Ainsi, la figure de l'élément ne peut pas persister, car, autrement, la masse totale ne serait pas en contact sur tous ses points avec le corps qui l'enveloppe* » [8].

Il est bien clair qu'Aristote aborde un problème très voisin de celui de Bravais, de manière certes incomplète, mais toutefois pertinente. Il part du pavage d'une surface pour, s'appuyant sur ses motifs, remplir tout l'espace. À l'exception du cube (la terre), les autres éléments-polyèdres de Platon ne peuvent combler l'espace de manière homogène, sans laisser de vides.

Conclusion

Notre très rapide survol des grandes philosophies grecques qui vont marquer l'histoire de la science nous montre que, dès les origines, le problème de la nature de la matière est clairement posé sur la base d'arguments rationnels. Nous voyons que les différents points de vue proposés, en

apparence irréductibles, contiennent des idées qui seront reprises pas la suite : géométrisation de la nature, théorie atomiste, remplissage de l'espace. Il faudra attendre le XIX^e siècle pour qu'une grande partie de ces interrogations trouvent une réponse. Il devient alors clair que Bravais, par ses travaux, vint résoudre un des dilemmes qu'Aristote avait clairement posés.

Notes et références

- [1] Cet article est inspiré de deux ouvrages des auteurs : *Symétrie m'était contée* (Ellipses, 2007) et *Histoire des polyèdres* (Vuibert, 2009), illustrés par PIEM.
- [2] Platon, *Théétète*, traduction et notes par E. Chambry, Garnier-Flammarion, 1993, 145b-145d, p. 62-63. Le mathématicien Théétète était contemporain de Platon.
- [3] Bravais A., Mémoire sur les polyèdres de forme symétrique, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, 1849, 14, p. 141.
- [4] Appelés depuis « polyèdres platoniciens ».
- [5] Aristote, *Traité du Ciel*, traduction et notes de J. Tricot, Vrin, 1998, III, 1(25), p. 123.
- [6] Aristote, *Physique Tome premier*, texte établi et traduit par H. Carteron, Les Belles Lettres, 1983, *Physique IV*, 217 b, p. 146.
- [7] *Ibid.* [5], III, 4(20), p. 137.
- [8] *Ibid.* [5], III, 8(5-10), p. 151.
- [9] Ces éléments biographiques s'inspirent d'une notice lue à l'Institut par H. Poincaré, et d'un article de M. Rouché, publié dans le *Livre du Centenaire de l'École polytechnique*, 1897. Voir le site de Sabix (Société des amis de la bibliothèque de l'École polytechnique) : www.sabix.org.
- [10] Laërce D., *Vie, doctrines et sentences des philosophes illustres*, traduction R. Genaille, Garnier-Flammarion, 1965, Tome II, p. 149.
- [11] Élien C. (vers 170-230), *Histoire variée*, Livre 3, La roue à livres, Les Belles Lettres, 2004, p. 42.



A. Sevin

Alain Sevin est directeur de recherche émérite au CNRS et Christine Dezarnaud Dandine, est enseignante-chercheur à l'UPMC, au Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC-Sorbonne Universités*.



C. Dezarnaud Dandine

* Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 CNRS/UPMC-Sorbonne Universités, Barre 12-13, 4^e étage, CC 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriels : sevin@lct.jussieu.fr ; cdd@lct.jussieu.fr



Les Fondamentales 2014 du CNRS

Deux jours pour répondre à la question : « Que reste-t-il à découvrir ? »

La seconde édition* du forum « Les Fondamentales », organisé par le CNRS dans le cadre de la Fête de la science, en collaboration avec l'Université de Grenoble et en association avec le journal *Le Monde*, se tiendra les 10 et 11 octobre prochain à Grenoble, sur le campus de Saint-Martin-d'Hères.

Au programme :

- Les 10'Chrono (une nouveauté cette année) : trois conférences de dix minutes chacune pour aborder un même thème sous différents angles (science et patrimoine, musique, valorisation des déchets, forêt amazonienne...).
- Les débats « En perspective » : deux points de vue complémentaires pour comprendre les défis scientifiques et technologiques de demain (l'épigénétique, le climat ou l'origine des comètes en lien avec la sonde Rosetta).
- Les forums « Que reste-t-il à découvrir ? » : lieux de rencontre des chercheurs de différentes disciplines, ces espaces de discussion libre alternent interviews, débats et questions du public aborderont des thèmes variés (la mémoire, les matériaux innovants, la biologie de synthèse).
- La Master Classe (10 oct.) : rencontre avec des personnalités du monde de la recherche et du monde économique et politique, orchestrée par Alain Fuchs, président du CNRS.

Les Fondamentales : un rendez-vous incontournable de culture scientifique.

• <http://lesfondamentales.cnrs.fr>

* Les Fondamentales en 2013 à Paris, c'était plus de 9 500 inscrits, 35 débats, 115 chercheurs intervenants.

La cristallographie : une vieille science moderne

Bernard Capelle

Résumé La cristallographie est une science qui cherche, en particulier, à comprendre la construction du milieu cristallin à l'échelle de l'atome. Il est nécessaire pour cela de définir tout un ensemble de notions dont les bases ont été posées en premier par René Just Haüy et Auguste Bravais. Cet article a pour but de définir ces notions à partir de considérations géométriques simples et de mettre en place une symbolique universelle pour la description des différentes symétries que présente le monde du cristal.

Mots-clés **Cristallographie, maille, réseau cristallin, plan réticulaire, symétries, groupes ponctuels.**

Abstract **Crystallography: a modern old science**

Crystallography is a science that seeks to understand (in particular) the structure of crystalline materials on an atomic scale. For this it is necessary to define a variety of concepts whose foundations were first laid by René Just Haüy and Auguste Bravais. This article aims to define these concepts on the basis of simple geometrical considerations and to establish a universal set of symbols to describe the different symmetries exhibited by the crystalline world.

Keywords **Crystallography, cell, crystal lattice, lattice plan, symmetries, point groups.**

La cristallographie est une science qui traite des cristaux, de leurs structures et de leurs propriétés. Le mot cristal, d'origine grecque (*krystallos*), signifie « solidifié par le froid ». Les Grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation de la glace par le froid. Le terme cristal ne s'étendra à tout l'état cristallin qu'au cours du XVIII^e siècle ; de même, le mot « cristallographie » (ou description des cristaux) est introduit pour la première fois en 1723 par Maurice-Antoine Cappeller (1685-1769).

À l'origine, la cristallographie était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Par la suite, on a constaté que l'état cristallin n'était pas réservé qu'aux minéraux et que c'était un état de la matière très répandu.

Depuis très longtemps, on pense que la forme extérieure des cristaux est liée à un ordonnancement interne régulier de la matière. La première loi quantitative de la cristallographie, la loi sur la constance des angles, a été pressentie par le Danois Nicolas Sténon en 1669 à partir de mesures des angles entre les faces de cristaux de quartz. Elle a été formalisée en 1772 par Jean-Baptiste Romé de l'Isle. La seconde loi, la loi des indices rationnels, a été énoncée en 1774 par René Just Haüy. Il avait remarqué que lorsqu'il clivait des cristaux de calcite, il obtenait des morceaux dont la forme était rigoureusement semblable à celle du cristal initial. Il a alors introduit la notion de « molécules intégrantes » en admettant que les cristaux étaient constitués d'assemblages de parallélépipèdes identiques. Il découle de cette notion que la position de chaque face d'un cristal peut être repérée dans l'espace par trois nombres entiers. C'est en 1849 qu'Auguste Bravais énonce le postulat qui constitue la base de la cristallographie : « *Étant donné un point P, quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace, de points autour desquels l'arrangement de la matière est la même qu'autour du point P.* »

La notion de réseau tridimensionnel cristallin et toutes les propriétés de symétrie qui en découlent résultent de ce

postulat. Il est plus simple de commencer par définir un réseau à deux dimensions, ce que nous ferons, qui permet de mettre facilement en place les bases de la cristallographie dite géométrique comme la maille et les rangées. Le passage aux trois dimensions amène en plus la notion de plans réticulaires.

Cet article présente de façon simple les sept systèmes cristallins, les quatorze réseaux de Bravais et les trente-deux groupes ponctuels qui seront représentés grâce à la projection stéréographique. Le monde du cristal est un monde dans lequel les symétries jouent un grand rôle ; elles seront décrites pour chacun des sept systèmes.

Les réseaux à deux dimensions (2D)

Les mailles

Pour définir un repère dans un espace 2D, nous prenons une origine et deux vecteurs non colinéaires, soient **a** et **b**. Ces deux vecteurs sont caractérisés en particulier par leurs longueurs *a* et *b* et par l'angle γ entre leurs directions. Les différentes possibilités de valeurs pour ces trois paramètres *a*, *b* et γ sont présentées dans le *tableau I*.

À partir de ces différents repères, on peut définir des ensembles de points qui sont les extrémités des vecteurs $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$, avec *u* et *v* des nombres entiers. Ces ensembles de points constituent des réseaux. Les points sont appelés nœuds du réseau. En prenant un de ces ensembles de points (*figure 1*), plusieurs constatations générales peuvent être faites.

À partir d'un ensemble de points, on peut trouver plusieurs repères comme (**a**,**b**) ou (**a**₁,**b**₁) qui ont pu le générer. La surface définie par (**a**,**b**), $S = |\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}| = |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}| \sin(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, constitue une maille élémentaire. Il lui correspond un seul nœud puisque chacun de ses quatre sommets est occupé par un nœud qui appartient à quatre mailles et donc qui ne compte que pour 1/4 pour chacune. Toutes les mailles élémentaires, quel que soit le repère utilisé, ont la même surface. Il est également

Tableau I - Les cinq modes de réseaux 2D.

Paramètres		Maille	Réseau
$a \neq b$	γ quelconque	parallélogramme	oblique
$a \neq b$	$\gamma = \pi/2$	rectangle	rectangulaire primitif
$a = b$	γ quelconque	losange	rectangulaire centré
$a = b$	$\gamma = 2\pi/3$	losange à $2\pi/3$	hexagonal
$a = b$	$\gamma = \pi/2$	carrée	carré

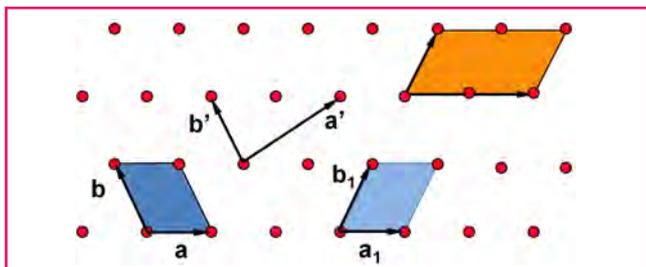


Figure 1 - Mailles d'un réseau 2D.

possible de définir des mailles multiples ; leur multiplicité est égale au nombre de nœuds qu'elles contiennent. Par exemple, la maille construite avec le repère $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$ est une maille double comme la maille qui apparaît en orange ; elles contiennent deux nœuds et leur surface est égale à $2S$.

Le choix de la maille obéit à trois critères : la forme la plus simple, la plus petite dimension et la plus grande symétrie possible. S'il y a conflit entre ces trois critères, le troisième l'emporte sur les deux premiers. C'est ainsi qu'on préfère la maille double rectangulaire centrée à la maille losange (figure 2) car les éléments de symétrie du réseau apparaissent de façon plus immédiate.

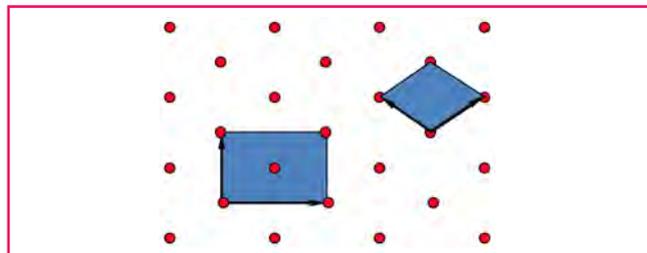


Figure 2 - Choix de maille.

Les rangées à deux dimensions

Toute droite passant par deux nœuds est une rangée ; elle contient une infinité de nœuds. Elle fait partie d'un ensemble de rangées parallèles, équidistantes, qui passent par tous les nœuds du réseau ; aucune rangée de cet ensemble n'est vide. Dans un ensemble de rangées, appelé famille de rangées, il y a une rangée particulière qui passe par l'origine et par un nœud extrémité du vecteur $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$, avec u et v premiers entre eux, qui est l'un des deux premiers nœuds de la rangée à partir de l'origine. On notera la famille de rangées correspondante $[u, v]$.

Les réseaux à trois dimensions (3D)

Les réseaux de Bravais

Dans un espace à trois dimensions, nous prenons une origine et trois vecteurs non colinéaires pour définir un repère.

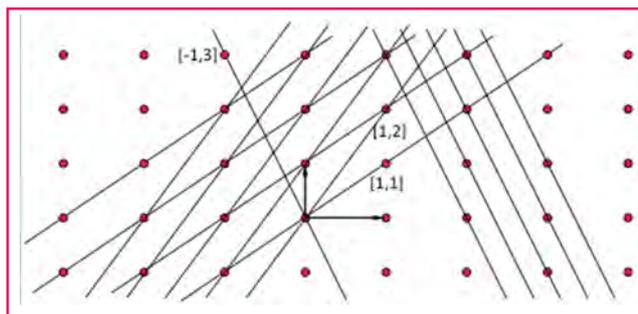


Figure 3 - Rangées à deux dimensions.

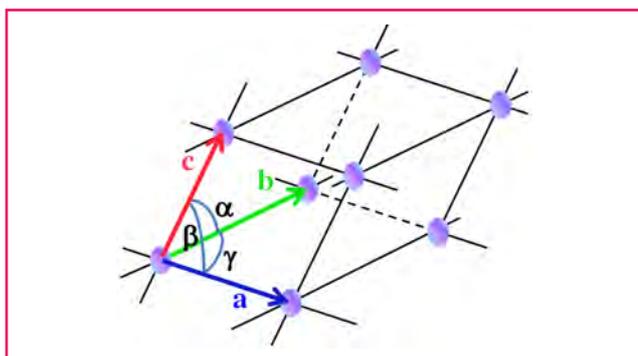


Figure 4 - Repère cristallin à trois dimensions.

Les trois vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} sont caractérisés en particulier par leurs longueurs a , b et c et par les angles α , β et γ entre leurs directions (figure 4).

Les différents jeux de valeurs pour ces six paramètres conduisent à sept possibilités qui donnent naissance aux sept systèmes cristallins (tableau II).

Le volume de la maille élémentaire est donné par le produit mixte des trois vecteurs de base à partir desquels elle est construite, $V = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})$. Comme pour les réseaux 2D, à une maille élémentaire il ne correspond qu'un seul nœud puisque chacun de ses huit sommets est occupé par un nœud qui appartient à huit mailles et qui ne compte que pour $1/8$ pour chacune. Toutes les mailles élémentaires, quel que soit le repère utilisé, ont le même volume. Il est également possible de définir des mailles multiples ; leur multiplicité est égale au nombre de nœuds qu'elles contiennent.

Les mailles multiples sont choisies quand elles ont la symétrie du réseau alors que la maille primitive ne l'a pas. Regardons par exemple le cas du système quadratique. À la maille quadratique avec un nœud supplémentaire au centre (figure 5a), il ne correspond pas de maille primitive présentant la symétrie du réseau ; nous devons donc garder cette maille double qui correspond à un réseau quadratique centré (noté I). Par contre, à la maille quadratique d'ordre deux avec des nœuds aux centres des faces supérieure et inférieure (figure 5b) peut correspondre une maille primitive tournée de 45° avec les mêmes symétries (figure 5c, en projection sur \mathbf{a} , \mathbf{b}). De même, à la maille quadratique d'ordre 4 avec un nœud au centre de chacune de ses faces (figure 5e) correspond la maille quadratique centrée de la figure 5d ; les croix correspondent aux nœuds des faces latérales qui sont à une hauteur égale à $c/2$. Dans le système quadratique, il y a donc deux modes de réseaux : un mode primitif (mode P) et un mode centré (mode I).

Dans certains systèmes, il est possible de trouver des mailles avec des valeurs angulaires particulières qui conduisent à des mailles multiples plus symétriques. Par exemple,

Tableau II - Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais.

Paramètres		Polyèdre	Système cristallin	Mode de réseau
$a \neq b \neq c$	α, β et γ quelconques	parallélépipède quelconque	triclinique	P
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$ γ quelconque	prisme droit à base parallélogramme	monoclinique	P, A (ou B)
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	parallélépipède rectangle	orthorhombique	P, A (B ou C), I, F
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ quelconques	rhomboèdre	trigonal	P (ou R)
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	prisme droit à base carrée	quadratique	P, I
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	prisme droit à base losange à $2\pi/3$	hexagonal	P
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	cube	cubique	P, I, F

Les rangées à trois dimensions

Dans l'espace 3D, les définitions d'une rangée et d'une famille de rangées sont les mêmes que dans un espace à deux dimensions. Dans chaque famille, il y a également une rangée particulière qui passe par l'origine et par un nœud extrémité du vecteur $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, avec u, v et w premiers entre eux, qui est l'un des deux premiers nœuds de la rangée à partir de l'origine. On notera la famille de rangée correspondante $[u,v,w]$.

Les plans réticulaires

Tout plan passant par trois nœuds non colinéaires est un plan réticulaire. Il contient une infinité de nœuds qui forment un réseau 2D. Il fait partie d'un ensemble de plans parallèles, équidistants, qui passent par tous les nœuds du réseau, aucun plan n'étant vide.

Les plans successifs coupent chacun des axes en des points équidistants. Un de ces plans passe par l'origine (figure 7), un autre par l'extrémité de \mathbf{a} ; entre ces deux plans s'intercalent un certain nombre de plans (ici un seul) équidistants qui découpent \mathbf{a} en un nombre entier de segments égaux à a/h (h entier). Choisissons parmi ces plans le plan le plus proche de l'origine (plan rose sur la figure 7) et qui coupe donc \mathbf{a} à une distance a/h de l'origine (ici $h = 2$). Ce plan coupe \mathbf{b} en un point situé à la distance b/k de l'origine (ici $k = 1$) et \mathbf{c} en un point situé à la distance c/l (ici $l = -1$). L'équation du plan est de la forme $\alpha x + \beta y + \gamma z = \delta$ et comme il passe par les points $a/h, 0, 0$, $0, b/k, 0$ et $0, 0, c/l$, on obtient les relations $\alpha a/h = \delta$, $\beta b/k = \delta$, $\gamma c/l = \delta$, qui donnent en choisissant a, b et c comme unités : $hx + ky + lz = 1$, avec h, k et l premiers entre eux. Ces trois nombres sont appelés indices de Miller. La famille de plans réticulaires correspondante est notée (h,k,l) . La notation pour une famille de plans parallèles à \mathbf{a} [resp. \mathbf{b} ou \mathbf{c}] est de la forme $(0,k,l)$ [$(h,0,l)$ ou $(h,k,0)$].

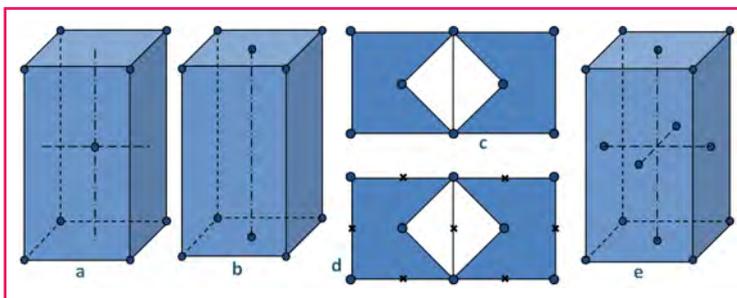


Figure 5 - Exemples de mailles quadratiques.

un rhomboèdre avec des angles α, β et γ égaux à 60° s'inscrit dans un cube (figure 6a). Dans ce cas, il est possible de définir une maille cubique d'ordre 4 avec des nœuds au centre de chacune des faces pour obtenir le mode cubique faces centrées (mode F). À un rhomboèdre avec des angles α, β et γ égaux à $109,47^\circ$ (tels que $\cos^2(\alpha/2) = 1/3$) correspond une maille cubique centrée (figure 6b).

En analysant dans les différents systèmes les possibilités de mailles multiples, il apparaît quatorze modes de réseaux [1-2] qui sont les quatorze réseaux de Bravais. En plus des modes primitif (P), centré (I) et faces centrées (F), il existe aussi les modes A, B et C qui correspondent à deux faces opposées centrées, par exemple le mode C a les faces parallèles au plan (a,b) centrées. Ces quatorze réseaux sont indiqués pour chaque système dans le tableau II.

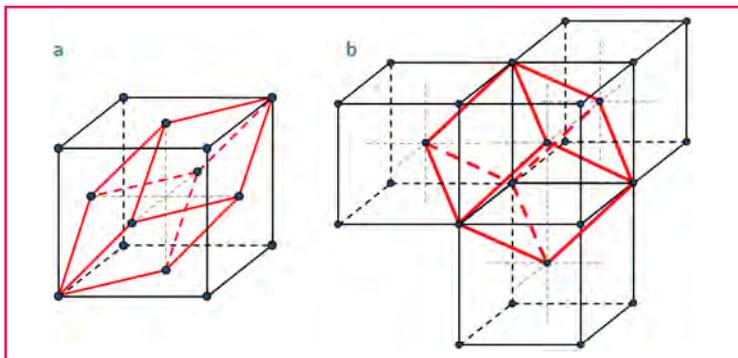


Figure 6 - Maille primitive rhomboédrique d'un réseau cubique a) à faces centrées ; b) centré.

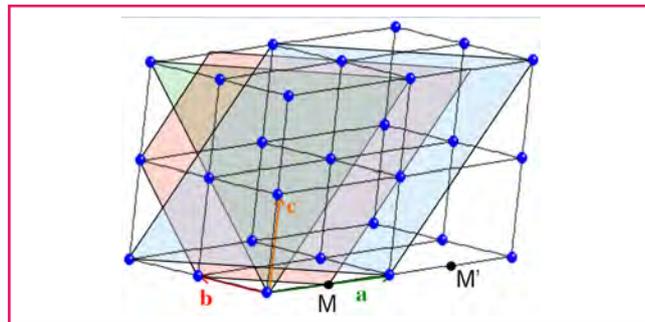


Figure 7 - Visualisation de plans réticulaires.

Pour trouver rapidement les indices d'une famille de plans réticulaires à partir d'un plan, il faut considérer qu'une famille de plans est définie par trois nombres entiers (h, k et l) qui sont proportionnels aux inverses des longueurs interceptées sur chaque axe par ce plan. Par exemple, sur la figure 8 :

$$OA = 1/2a \quad OB = 1b \quad OC = 3/4 c$$

$$\Rightarrow h \propto 2 \quad k \propto 1 \quad l \propto 4/3$$

Il faut que h, k et l soient des nombres entiers et premiers entre eux $\Rightarrow (hkl) = (634)$.

Le réseau réciproque

Le réseau réciproque, dont la notion n'est pas indispensable en cristallographie géométrique, permet cependant

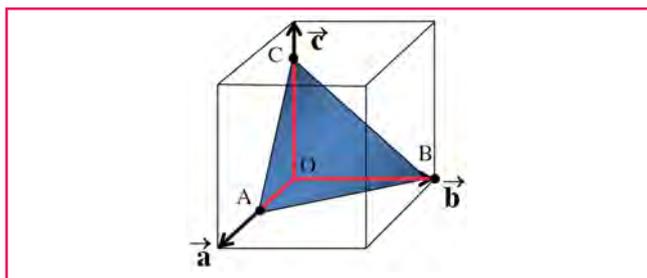


Figure 8 - Recherche des indices de Miller d'un plan réticulaire.

d'en simplifier certains calculs et surtout, il est très important pour la théorie de la diffraction des rayonnements par les structures périodiques. Ce réseau est situé dans un espace 3D dont les vecteurs de base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* sont définis par rapport aux vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} avec lesquels nous avons choisi de construire un réseau dans un espace que nous appellerons direct. Les relations de définitions, basées sur des produits scalaires, sont les suivantes :

$$\begin{matrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \end{matrix}$$

Des deux relations $\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0$ et $\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0$, on en déduit que \mathbf{a}^* doit être perpendiculaire à \mathbf{b} et \mathbf{c} , ce qui implique que \mathbf{a}^* est proportionnel au produit vectoriel $(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})$:

$$\mathbf{a}^* = \alpha (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}), \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \alpha \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = \alpha V = 1, \\ \alpha = 1/V \text{ et donc } \mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})/V$$

V est le volume de la maille construite sur \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} ; il est égal au produit mixte $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$.

De la même façon, on obtient pour \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* :

$$\mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})/V \quad \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})/V$$

Compte tenu des définitions, le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct :

$$\mathbf{a} = (\mathbf{b}^* \wedge \mathbf{c}^*)/V^* \quad \mathbf{b} = (\mathbf{c}^* \wedge \mathbf{a}^*)/V^* \quad \mathbf{c} = (\mathbf{a}^* \wedge \mathbf{b}^*)/V^*$$

avec $V^* = (\mathbf{a}^* \wedge \mathbf{b}^*) \cdot \mathbf{c}^*$ le volume de la maille du réseau réciproque construite sur \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* . De ces relations, il découle que $VV^* = 1$.

Il faut « voir » les réseaux direct et réciproque comme liés l'un à l'autre. Lorsqu'un réseau tourne autour d'un axe par exemple, l'autre tourne également dans le même sens et du même angle. Les deux origines O et O^* de ces deux réseaux peuvent être confondues ou séparées ; par contre leurs orientations sont liées par les relations de définition (certaines propriétés importantes du réseau réciproque sont présentées en annexe I*).

Les éléments de symétrie des mailles des sept systèmes

Chaque maille spécifique d'un système cristallin présente des éléments de symétrie qui constituent un groupe correspondant à la symétrie maximum du système. Ce groupe est l'holoédrie du système cristallin. Il est possible de démontrer qu'il n'existe que des axes d'ordre 2, 3, 4 ou 6 (rotations de $2\pi/n$ avec $n = 2, 3, 4$ ou 6) [1-2] (nous ne traiterons pas ici le cas des quasicristaux). En plus de ces axes, il y a comme éléments de symétrie, des miroirs ou plans de symétrie, des centres de symétrie et des axes inverses notés 2, 3, 4 et 6. (les axes inverses correspondent à des opérations de symétrie qui sont des rotations suivies d'une inversion par rapport à un point situé sur l'axe). L'élément de symétrie $\bar{2}$ est

équivalent à un miroir et sera donc systématiquement traité comme tel.

Il faut noter que chacune de ces mailles possède un centre de symétrie. La maille du système triclinique, le système qui a le moins de symétrie, ne possède qu'un centre de symétrie. Dans le système monoclinique, en plus du centre, il y a un axe binaire et un plan de symétrie qui lui est perpendiculaire (figure 9). Traditionnellement, cet axe 2 était pris parallèlement à \mathbf{b} , mais dans la dernière édition des tables internationales 3, il est pris parallèle à \mathbf{b} ou à \mathbf{c} .

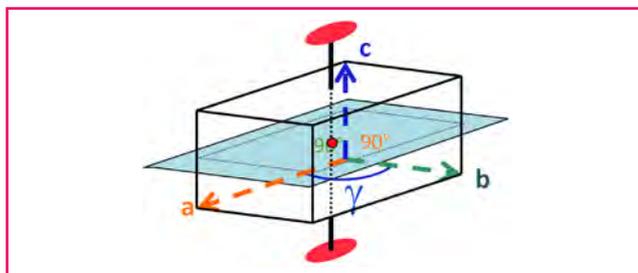


Figure 9 - Maille monoclinique et ses éléments de symétrie : axe binaire et miroir.

Si le choix est l'axe 2 parallèle à l'axe \mathbf{c} (resp. \mathbf{b}), quels sont les critères qui permettent de choisir \mathbf{a} et \mathbf{b} (resp. \mathbf{a} et \mathbf{c}) ? En fait, le seul critère applicable est le critère de la recherche de la maille de la forme la plus « simple ». Le résultat est qu'il y a trois solutions qui sont retenues et également traitées dans les tables internationales. La figure 10 représente une maille monoclinique avec l'axe 2 placé suivant \mathbf{c} . Les trois choix possibles pour les vecteurs de base dans le plan perpendiculaire à \mathbf{c} sont (\mathbf{a}, \mathbf{b}) , $(\mathbf{b}, -(\mathbf{a}+\mathbf{b}))$ et $(-(\mathbf{a}+\mathbf{b}), \mathbf{a})$.

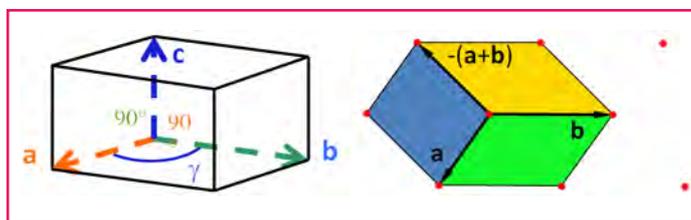


Figure 10 - Choix d'axes pour une maille monoclinique.

Dans le système orthorhombique, il y a un axe binaire parallèle à chacun des trois axes \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} et un plan de symétrie perpendiculaire à chacun des axes (figure 11A).

La maille du système quadratique possède un axe 4 parallèle à \mathbf{c} , deux axes 2 parallèles à \mathbf{a} et à \mathbf{b} (en fait compte tenu de l'axe 4, ces deux axes se déduisent l'un de l'autre), deux axes 2 parallèles à $\mathbf{a}+\mathbf{b}$ et à $\mathbf{a}-\mathbf{b}$ et quatre plans de symétrie (ou miroirs) perpendiculaires à chacun des axes 2 et un perpendiculaire à l'axe 4 (figure 11B).

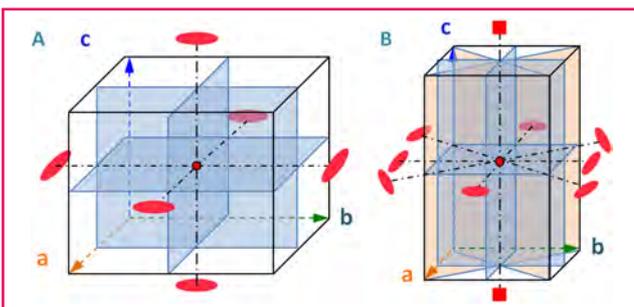


Figure 11 - Mailles orthorhombique (A) et quadratique (B) avec leurs éléments de symétrie.

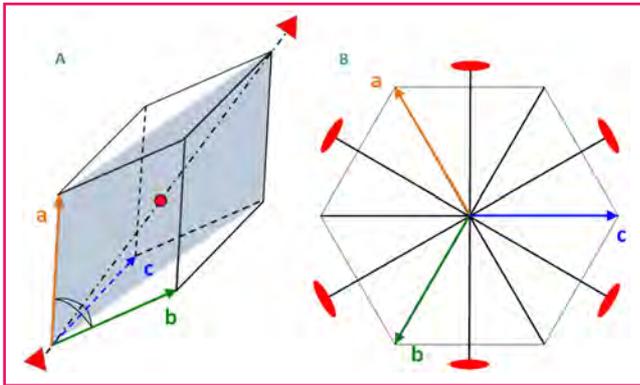


Figure 12 - Maille trigonale avec ses éléments de symétrie.

La maille du système trigonal est un rhomboèdre (figure 12A) qui possède un axe 3 suivant la direction [111], trois miroirs qui se déduisent les uns des autres par l'axe 3 (l'un de ces miroirs est représenté sur la figure 12A) et trois axes 2 perpendiculaires à l'axe 3, et chacun d'eux est perpendiculaire à l'un des miroirs (voir figure 12B qui est une projection sur un plan perpendiculaire à l'axe 3).

Pour faire apparaître l'axe 6 du système hexagonal, il est nécessaire de représenter trois mailles (figure 13). En plus de l'axe 6 et un miroir qui lui est perpendiculaire, il y a deux familles d'éléments de symétrie constituées de trois axes 2 perpendiculaires à l'axe 6 avec chacun un miroir perpendiculaire (l'une de ces familles est représentée sur la figure 13, l'autre se déduit de celle-ci par une rotation de 30° autour de l'axe c).

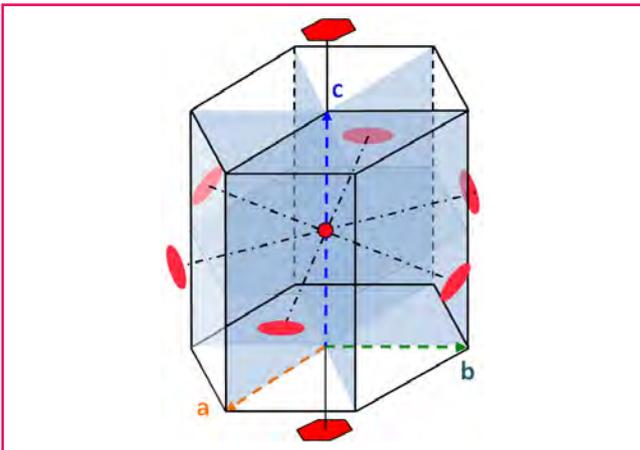


Figure 13 - Maille hexagonale avec ses éléments de symétrie.

Quant au système cubique, il possède un grand nombre d'éléments de symétrie qui apparaissent sur les figures 14A et 14B. Il y a trois axes 4, quatre axes 3, six axes 2, un miroir perpendiculaire à chacun des axes 4 et un miroir perpendiculaire à chacun des axes 2.

Nous disposons maintenant des mailles des sept systèmes cristallins avec leurs éléments de symétrie ; il est possible d'associer à chacun de ces ensembles un groupe appelé groupe ponctuel qui est l'holoédrie du système cristallin. Le nombre d'éléments d'un groupe est l'ordre du groupe ; pour les groupes ponctuels, il correspond au nombre d'opérations de symétrie sans oublier l'élément neutre ou identité. L'ordre du groupe ponctuel est également le nombre de positions équivalentes qui sont générées en appliquant toutes les opérations de symétrie à un point quelconque de la maille, encore une fois sans oublier l'identité. Le plus simple pour représenter

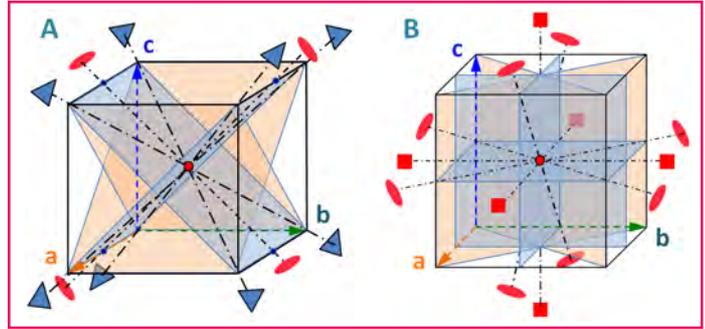


Figure 14 - Maille cubique avec ses éléments de symétrie.

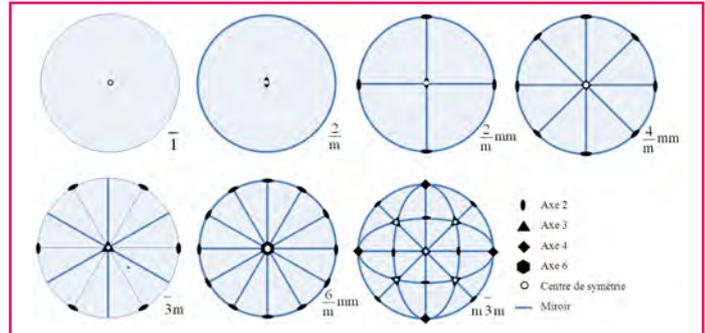


Figure 15 - Projections stéréographiques des éléments de symétrie des sept mailles correspondant aux sept systèmes cristallins. Les traits épais correspondent à des miroirs.

tous les éléments de symétrie des mailles des sept systèmes, et donc des sept groupes ponctuels correspondants, est d'utiliser la projection stéréographique (figure 15), dont le principe est présenté en annexe II*. Pour noter les groupes ponctuels, nous utilisons la notation d'Hermann-Mauguin.

Avec les sept systèmes cristallins, leurs sept mailles et les quatorze réseaux de Bravais, nous avons eu une approche plutôt mathématique de l'état cristallin, mais nous n'avons pas encore de cristaux. En effet, les mailles et les réseaux définis sont vides de matière. Pour avoir de la matière, il faut ajouter au réseau un motif constitué d'atomes (cela peut varier de un à plusieurs centaines, voire plusieurs milliers d'atomes dans les cristaux de protéines). Ce motif est attaché à chaque nœud du réseau, bien évidemment avec la même orientation, ce qui conduit à avoir un motif dans chaque maille élémentaire, deux dans une maille double, c'est-à-dire un nombre de motifs dans la maille égal à l'ordre de la maille. Attacher un motif à chaque nœud ne signifie pas qu'il y ait forcément un atome sur le nœud ; cependant en général, lorsque le motif n'est constitué que d'un atome, on le place sur un nœud. Lorsqu'un ou des motifs sont associés à une maille, ils peuvent modifier sa symétrie ou non. Dans ce dernier cas, la symétrie de la maille avec son ou ses motifs est celle de la maille vide et correspond à l'un des groupes ponctuels holoèdres déjà décrits. Lorsque la présence du ou des motifs modifie la symétrie de la maille, cela conduit à un nouveau groupe ponctuel qui est un sous-groupe de l'un des groupes ponctuels holoèdres. L'ordre de ce nouveau groupe est un sous-multiple de l'ordre du groupe holoèdre. Du fait de la présence d'un centre de symétrie dans tous les groupes ponctuels holoèdres, leur ordre est un nombre pair. Pour chacun de ces groupes, il existe donc des sous-groupes, dont l'ordre est égal à la moitié de leur ordre, qui correspondent à des hémiedries. Lorsque l'ordre du sous-groupe est égal au quart de l'ordre d'un groupe holoèdre, il correspond à une tétrartoédrie.

Tableau III - Les groupes ponctuels de la cristallographie.

Les colonnes en noir donnent le symbole des différents groupes ponctuels selon la nomenclature d'Hermann-Mauguin ; celles en bleu donnent l'ordre de chacun des groupes.

triclinique										$\bar{1}$	2	1	1
monoclinique								$\frac{2}{m}$	4	m	2	2	2
orthorhombique	mmm	8			mm2	4	222	4					
quadratique	$\frac{4}{m}$	16	$\bar{4}2m$	8	4mm	8	422	8	$\frac{4}{m}$	8	$\bar{4}2m$	4	4
trigonal	$\bar{3}m$	12			3m	6	32	6			$\bar{3}$	6	3
hexagonal	$\frac{6}{m}$	24	$\bar{6}2m$	12	6mm	12	622	12	$\frac{6}{m}$	12	$\bar{6}$	6	6
cube	$m\bar{3}m$	48	$\bar{4}3m$	24	$m\bar{3}$	24	432	24	23	12			

Le tableau III donne pour chaque système le symbole du groupe holoèdre et celui de tous leurs sous-groupes avec leur ordre. La figure 16 montre les projections stéréographiques des 32 groupes ponctuels.

Les groupes d'espace

Pour décrire la structure cristalline à l'échelle des atomes, il est nécessaire de définir les groupes d'espace qui sont obtenus par le produit d'un groupe ponctuel et d'un groupe de translations. Nous avons déjà vu les 32 groupes ponctuels ainsi que les 14 réseaux de Bravais. Chaque réseau de Bravais est défini par ses trois vecteurs de base **a**, **b**, **c** et par l'ensemble des translations qui le caractérise. Un réseau P (primitif, la maille est une maille d'ordre 1) est caractérisé par l'ensemble des translations $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, où *u*, *v* et *w* sont des nombres entiers. Un réseau I (réseau centré, la maille est d'ordre 2) est caractérisé par l'ensemble des translations $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ auquel on ajoute la translation $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$. Pour les réseaux A, B et C (réseau à bases centrées, la maille est d'ordre 2), il faut respectivement ajouter les translations $\frac{1}{2}(\mathbf{b}+\mathbf{c})$, $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$, $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$, et pour le réseau F (réseau à faces centrées, maille d'ordre 4), il faut ajouter les trois translations $\frac{1}{2}(\mathbf{b}+\mathbf{c})$, $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$ et $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$. Le fait de faire le produit d'un groupe ponctuel et d'un groupe de translations génère de nouveaux éléments de symétrie : les axes hélicoïdaux et les miroirs translatoires. Les axes hélicoïdaux se caractérisent par une rotation suivie d'une translation parallèle à l'axe. Les translations qu'il est possible d'associer à un axe de rotation d'ordre *n* (*n* = 2, 3, 4 ou 6) sont égales à $m \cdot \mathbf{c}/n$, **c** étant la plus petite translation de réseau parallèle à l'axe et *m* (*m* = 1, 2... *n* - 1) un nombre entier. C'est ainsi que pour un axe d'ordre 2, on définit un seul axe hélicoïdal noté 2_1 puisque pour *m* = 2 on aurait une translation associée égale à **c** qui est une translation de réseau. Pour un axe 4, on pourra définir un 4_1 , un 4_2 et un 4_3 . Pour les miroirs, il est possible d'associer des translations parallèles au miroir qui sont égales à la moitié des plus petites translations de réseau, par exemple dans le système orthorhombique à un miroir perpendiculaire à **c**, il est possible d'associer les translations $\frac{1}{2}\mathbf{a}$, $\frac{1}{2}\mathbf{b}$ ou $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$.

L'ensemble des produits des groupes ponctuels avec les groupes de translations génère 230 groupes d'espace que nous ne détaillerons pas ici [1-2].

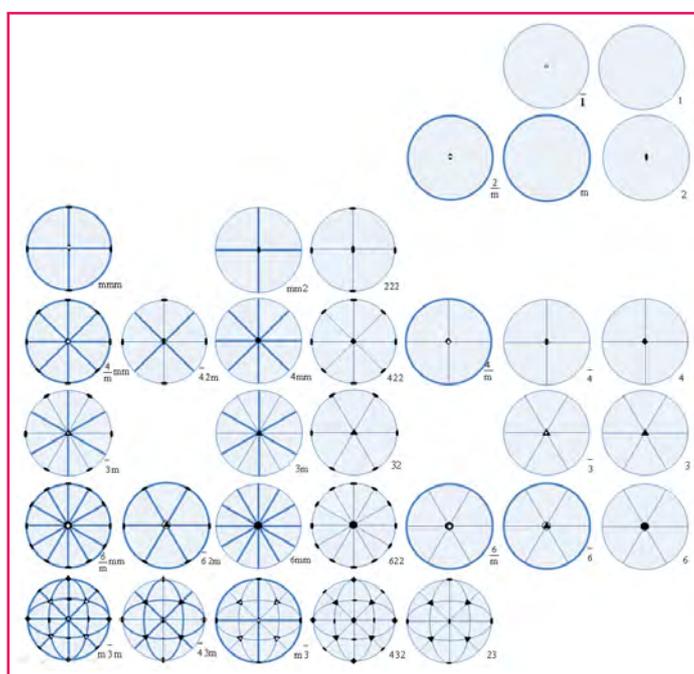


Figure 16 - Les projections stéréographiques des 32 groupes ponctuels de la cristallographie sont disposées comme dans le tableau III.

Cette approche rapide de la cristallographie géométrique a permis de pénétrer un monde très riche, mais il reste encore beaucoup à découvrir.

Note et références

- * Les annexes sont téléchargeables librement sur la page du site liée à cet article (www.lactualitechimique.org)
- [1] Malgrange C., Ricolleau C., Lefaucheur F., *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 2011.
 - [2] Mathieu F., *Cristallographie géométrique : de l'observation des cristaux aux lois des milieux cristallisés*, Éditions Cépaduès, 2004.
 - [3] *International Tables for Crystallography*, vol. A : *Space-group symmetry*, T. Hahn (ed), 2006.



Bernard Capelle

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

- * IMPMP, UMR 7590 CNRS/UPMC/IRD/MNHN, Case 115, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.
Courriel : bernard.capelle@upmc.fr

Cristal ? Oh, chimie !

Michel Quarton

Résumé Au-delà de la description et de la classification des types structuraux, la cristallographie analyse précisément les facteurs qui vont déterminer le type de structure cristalline d'un composé. La nature des liaisons chimiques est un facteur important, mais pas le seul car de nombreux autres paramètres interviennent. L'étude des relations structure-propriétés est essentielle afin de pouvoir créer puis optimiser de nouveaux matériaux ayant des propriétés spécifiques.

Mots-clés **Cristallographie, liaisons fortes, types structuraux, éléments de transition.**

Abstract **Crystal? Chemistry!**

The crystal chemistry includes not only the description and classification of crystal structures, but also a fine knowledge of the factors that influence and control crystal structures of solid compounds. The nature of the chemical bonds is the most important factor, but not the only one because numerous other parameters are decisive. Analysis of structure-property relations is fundamental in order to create then optimize new materials which have specific properties.

Keywords **Crystal chemistry, crystallography, strong bonds, crystal structure types, transition elements.**

Hé oui ! Quand j'entends le mot *cristal*, je pense aussitôt *chimie* ! C'est grâce à la chimie que, partant du microscopique (nature des atomes et des liaisons entre eux), on parvient à une compréhension raisonnée du monde macroscopique, comme celui par exemple des cristaux naturels qui sont toujours une source d'émerveillements. Derrière cette beauté, il y a donc des concepts chimiques qu'un esthète purement contemplatif peut ignorer, mais que tout individu curieux devrait connaître car ils permettent de façonner le macroscopique. Exposer ces concepts est le but de cet article.

Des trois états de la matière, c'est l'état solide qui présente les plus grands intérêts pratiques et économiques car il concerne la majorité des matériaux qui constituent autour de nous des objets à propriétés particulières. Thermodynamiquement, la structure la plus stable de cet état est celle d'un cristal, ensemble d'atomes régulièrement disposés dans l'espace. Dès lors, afin d'obtenir un matériau doté de propriétés spécifiques, il importe d'associer étroitement chimie et cristallographie : c'est le domaine de la cristallographie qui est apparue dans les années 1930 grâce aux travaux de Goldschmidt [1] puis de Pauling [2], mais qui ne s'est développée qu'à partir des années 1950. Il s'agit donc d'une discipline relativement récente et à finalité applicative.

La cristallographie étudie les relations entre la composition chimique des cristaux et leur structure afin de concevoir des matériaux ayant des propriétés parfaitement maîtrisées. Pour cela, il faut tout d'abord distinguer deux grandes familles de cristaux :

- les *cristaux moléculaires*, qui sont des empilements de molécules aisément identifiables et liées entre elles le plus souvent par des interactions faibles (liaison de van der Waals, liaison hydrogène) – la glace par exemple ;
- les *cristaux réticulaires*, dans lesquels il n'existe aucune molécule indépendante (le cristal tout entier est une macromolécule) ; on identifie seulement un motif qui se répète périodiquement dans les trois directions (NaCl par exemple). Ce sont les cristaux les plus stables, ils seront

donc privilégiés en science des matériaux. Dans ce cas, la cohésion cristalline ne peut être assurée que par des liaisons fortes (plusieurs centaines de kJ/mol) qui sont de trois types : métallique, covalente et ionique.

Les solides métalliques

Environ trois quarts des éléments de la classification périodique, les plus électropositifs, sont des métaux. Le modèle le plus simple établit que les électrons de valence se déplacent librement dans tout le volume, expliquant ainsi les conductivités électrique et thermique très élevées, l'opacité et le pouvoir réflecteur élevé des métaux (toute l'énergie lumineuse est absorbée puis réémise par désexcitation des électrons). En réalité, ces électrons de conduction sont soumis au potentiel périodique du réseau et il convient de les qualifier de quasi libres.

Assimilant chaque atome à une sphère dure, les structures cristallines des métaux se résument essentiellement à trois types (*figure 1*) : hexagonal compact (hc) et cubique compact à faces centrées (cfc), qui sont les plus compacts (taux de compacité = 74 %, coordinence 12), et cubique centré (cc) (taux de compacité = 68 %, coordinence 8). Les vides laissés entre les sphères des empilements les plus compacts (hc et cfc) sont des interstices de symétrie octaédrique pour les plus vastes ou tétraédrique pour les plus petits.

Au vu de cette réalité structurale, le chimiste envisage plusieurs possibilités :

- introduire dans le métal des atomes suffisamment petits pour qu'ils se logent dans les interstices tétraédriques qui sont les plus nombreux (deux fois plus nombreux que les atomes métalliques) : c'est le cas de l'hydrogène inséré dans le palladium qui donne naissance aux « éponges » à hydrogène PdH_x, pouvant constituer de véritables réservoirs d'énergie pour les piles à combustible ;
- introduire de petits atomes qui se localiseront dans les sites octaédriques (aussi nombreux que les atomes

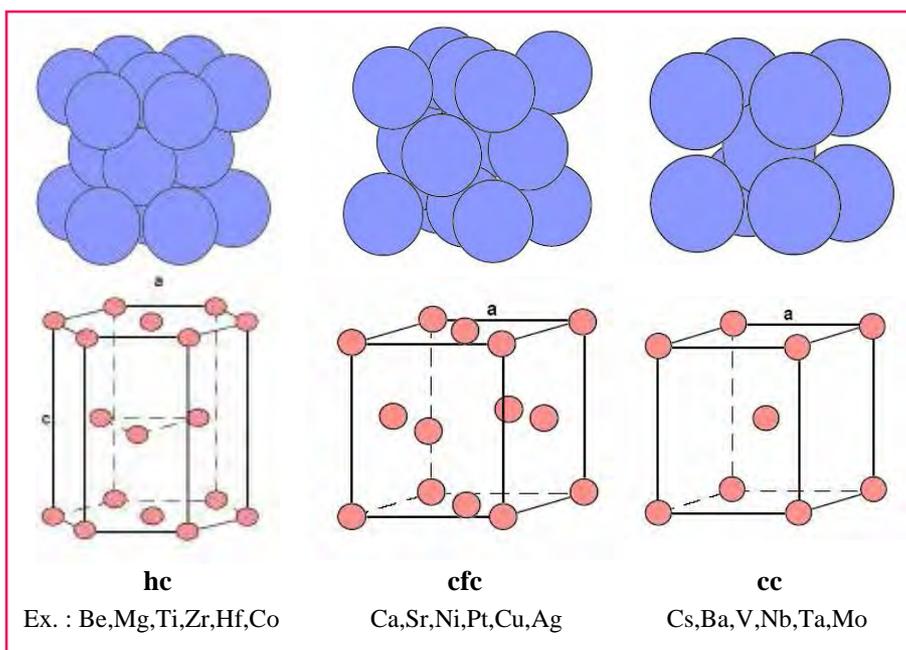


Figure 1 - Empilements d'atomes métalliques.

Tableau I - Compositions massiques de l'or 18 carats.

	Au	Ag	Cu	Ni
Or jaune	75 %	12,5 %	12,5 %	
Or blanc	75 %	10 %		15 %
Rayons métalliques (Å)	1,44	1,44	1,28	1,24

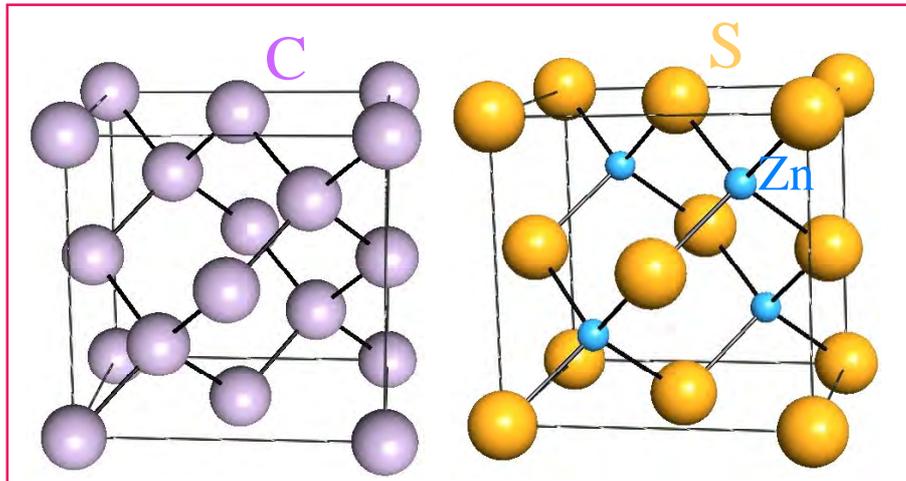


Figure 2 - Structures cristallines du diamant (à gauche) et de la blende ZnS (à droite).

métalliques M) : il s'agit de B, C et N qui conduiront à des composés définis, MC par exemple, dont les propriétés thermomécaniques sont largement supérieures à celles du métal pur car les liaisons M-C créées sont très fortes et dirigées (comme dans les aciers et les fontes qui sont des alliages fer-carbone). Les applications sont nombreuses : outils de coupe, meules, mortiers et pilons, clous de pneus verglas, têtes de missiles, chemisage de canons, etc. ;

- substituer des atomes du métal par des atomes ayant des caractéristiques voisines, notamment en taille, afin de réaliser un autre type de durcissement chimique ; on obtient ainsi des alliages au sein desquels les contraintes et déformations

locales s'opposent à la propagation des dislocations, diminuant ainsi la ductilité. C'est le cas pour les laitons (alliages Cu-Zn), les bronzes (alliages Cu-Sn) et l'or, jaune et blanc, 18 carats utilisé en joaillerie dont les compositions massiques sont présentées dans le *tableau I*.

Les solides covalents

L'archétype du solide covalent est le diamant où chaque atome de carbone, après hybridation sp^3 , partage un électron de valence avec chacun des quatre carbones voisins situés aux sommets d'un tétraèdre (*figure 2*). La nature de cette liaison très forte, localisée et dirigée, explique les propriétés du diamant : dureté, isolant électrique, excellent conducteur thermique car présence de phonons de haute énergie, insoluble dans les solvants polaires et incolore... à l'état pur ! Il est source de nombreux défis scientifiques, si bien qu'en 1908, le chimiste Le Châtelier pouvait écrire : « *La production du diamant est un problème pour le chimiste moderne, le pendant de la pierre philosophale pour les alchimistes* » – notons qu'actuellement, la production mondiale de diamants naturels est d'environ 40 t/an, contre 140 t/an pour les diamants synthétiques. Étant peu réactif, le diamant offre peu de possibilités au chimiste ; néanmoins, le cristalochimiste s'en est inspiré afin de concevoir des composés biatomiques isostructuraux, et cela à deux conditions :

- les deux éléments impliqués auront des électronégativités suffisamment élevées ($\chi > 1,6$) et voisins afin d'établir des liaisons covalentes entre eux : selon Pauling, une différence d'électronégativité $\Delta\chi < 1,7$ confère alors un caractère covalent à la liaison entre deux atomes ;
- la structure électronique des atomes permettra de respecter pour chacun la règle de l'octet : donc si l'un est trivalent, l'autre sera pentavalent ; autrement dit, on associe un élément de la colonne 13 (valence III) à un élément de la colonne 15 (valence V), un élément de la colonne 12 (valence II) à un élément de la colonne 16 (valence VI), etc. (mais attention, la différence d'électronégativité risque alors de beaucoup trop augmenter).

C'est comme cela qu'on obtient la structure blende ZnS qui est une alternance d'atomes de zinc et de soufre, chacun en coordinence tétraédrique (*figure 2*). En respectant les deux conditions précédentes, on peut ainsi obtenir, à partir d'éléments du *tableau II*, une multitude de composés et de solutions solides (souvent appelées alliages).

Existent, par exemple, dans la famille des III-V : des binaires (BP, GaAs, InSb) ; ternaires ((In,Ga)P, (Al,Ga)N, (In,Ga)Sb) ; quaternaires (Al,Ga,As,P), (Ga,As,Sb,N) ; quaternaires (Ga,In,N,As,Sb), et dans la famille des II-VI : des binaires (ZnO, CdSe, HgS) ; ternaires (Cd,Zn)Te, (Hg,Zn)Se,

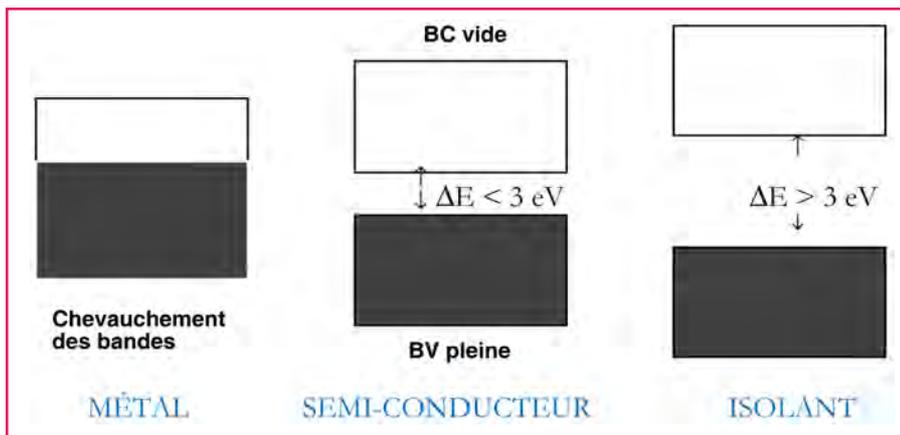


Figure 3 - Positions relatives des bandes d'énergie dans un cristal.

d'électronégativité $\Delta\chi$ entre deux atomes liés augmente, les électrons de valence sont de plus en plus captés par l'élément le plus électronégatif, donc ils deviennent moins mobile : ΔE augmente, on dit que l'ionicité augmente. En jouant sur ces deux paramètres – métallicité et ionicité –, on peut donc synthétiser un SC intrinsèque (composé défini ou alliage) dont la valeur du gap ΔE est parfaitement maîtrisée : elle diminue lorsque la taille des atomes croît (donc le paramètre de la maille a augmente) et augmente lorsque l'ionicité croît (II-VI > III-V > IV-IV) (figure 4).

Cette maîtrise chimique de la valeur de ΔE a été fondamentale pour le développement de l'électronique dès 1950, et aujourd'hui, elle l'est toujours autant pour l'optoélectronique qui devient omniprésente. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que la fourchette $0 < \Delta E < 3$ eV comprend celle du domaine visible $1,5 < E_{\text{visible}} < 3$ eV qui correspond aux longueurs d'onde $0,8 > \lambda > 0,4$ μm . Dès lors, un photon incident d'énergie $h\nu$ sera absorbé par un SC si $h\nu > \Delta E$, provoquant ainsi une promotion BV \rightarrow BC d'un électron, et réciproquement, la désexcitation BC \rightarrow BV entraînera l'émission d'un photon d'énergie $h\nu = \Delta E$. Ce processus sera d'autant plus efficace que le SC est à gap

Tableau II - Extrait de la classification périodique des éléments (les valeurs des électronégativités selon l'échelle de Pauling sont données entre parenthèses) et valeurs des gaps d'énergie ΔE des éléments de la colonne 14.

Colonne 12 (valence II)	Colonne 13 (valence III)	Colonne 14		Colonne 15 (valence V)	Colonne 16 (valence VI)
		(valence IV)	ΔE (eV)		
	B (2,04)	C (2,55)	5,5	N (3,04)	O (3,44)
Cu (1,9)	Al (1,61)	Si (1,9)	1,1	P (2,19)	S (2,58)
Zn (1,65)	Ga (1,81)	Ge (2,01)	0,7	As (2,18)	Se (2,55)
Cd (1,69)	In (1,78)	Sn (1,96)	0,0	Sb (2,05)	Te (2,1)

CuInS_2 , CuAlSe_2 ; quaternaires ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$), etc. Toutes ces compositions chimiques peuvent apparaître comme résultant d'une gymnastique intellectuelle amusante mais un peu stérile, sauf qu'elles sont à l'origine d'une des plus grandes révolutions scientifiques des dernières décennies : celle de l'électronique ! En effet, on passe ainsi d'un matériau isolant (le diamant où tous les électrons de valence sont localisés entre les noyaux des atomes) à des matériaux où ces mêmes électrons deviennent délocalisables, donc conducteurs de l'électricité, d'où l'appellation de semi-conducteurs (SC) car la conductivité y est moindre que dans les métaux. En l'occurrence, le critère absolu est celui de la valeur du gap énergétique ΔE entre le sommet de la bande de valence BV (regroupant, par énergies croissantes, les électrons liés à leurs atomes originels, donc non mobiles) et le bas de la bande de conduction BC (regroupant les niveaux énergétiques permis mais non occupés, où les électrons seront mobiles) ; il définit la largeur du domaine énergétique interdit aux électrons. La valeur de ΔE permet de définir trois familles de matériaux (figure 3).

Dans un semi-conducteur, sous l'effet d'une excitation d'énergie $E > \Delta E$, des électrons quittent la bande de valence BV pour atteindre la bande de conduction BC ; il y a donc formation de paires électron(e⁻)-trou(p⁺) qui sont des porteurs de charges au sein de leurs bandes respectives... tant qu'ils ne se recombinent pas par désexcitation !

Ce concept de bandes d'énergie est d'origine cristallographique puisqu'il résulte de la périodicité du réseau [3], et à nouveau la chimie vient en complément car c'est elle qui détermine la valeur ΔE du gap. Ainsi, en descendant une colonne de la classification périodique, les électrons de valence sont de plus en plus écartés de l'influence du noyau et sont donc peu liés, délocalisables : ΔE diminue, on dit que la métallicité augmente (tableau II). Par ailleurs, si la différence

direct, c'est-à-dire qu'il se produit sans changement du vecteur d'onde de l'électron, donc sans intervention de phonons [3], ce qui est le cas en particulier de GaAs (SC III-V, $\Delta E = 1,5$ eV) et de CdTe (SC II-VI, $\Delta E = 1,6$ eV), mais aussi pour la plupart des SC III-V. Les applications se multiplient et elles requièrent des compositions de plus en plus complexes liées à des valeurs de plus en plus précises de ΔE et du paramètre de maille a pour une épitaxie optimale en cas d'hétérojonction. Parmi ces applications, on peut citer :

- les détecteurs infrarouge ($\Delta E < 1,5$ eV) ou ultraviolet ($\Delta E > 3,0$ eV) ;
- les cellules photovoltaïques multicouches où chaque couche a un ΔE adapté à une partie du spectre solaire ;
- les lasers SC pour les télécommunications optiques à haut débit : ΔE doit correspondre au minimum d'absorption de la fibre en silice ($\lambda \approx 1,6$ μm) ;

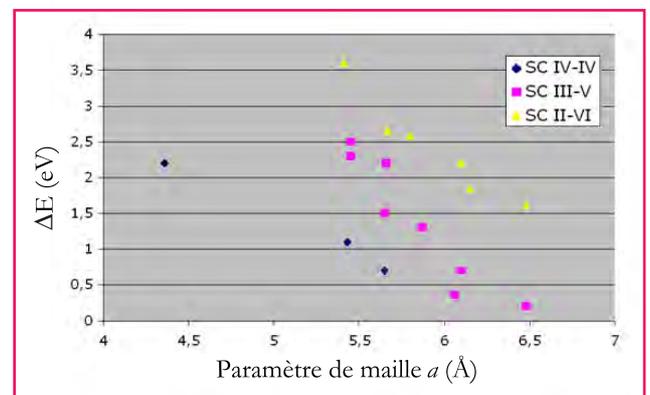


Figure 4 - Évolution du gap énergétique ΔE dans les semi-conducteurs de type IV-IV, III-V et II-VI.

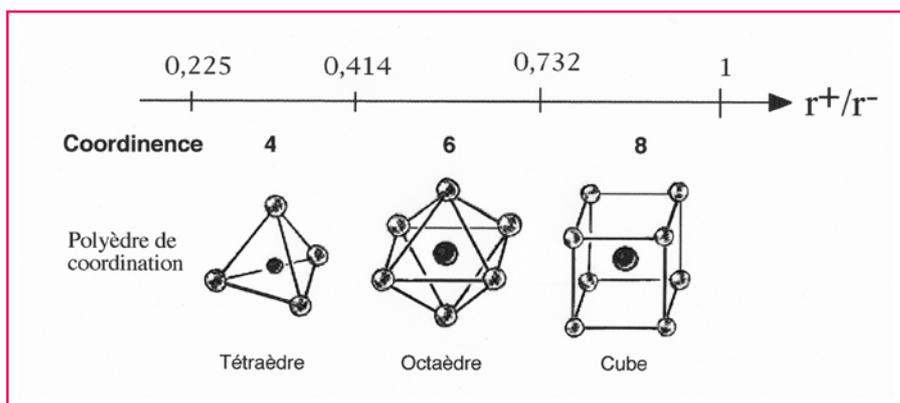


Figure 5.

- les diodes électroluminescentes dont les performances (rendement, robustesse, fiabilité, miniaturisation) leur ouvrent de multiples domaines (voyants, affichage, écrans, éclairage), la chimie contrôlant toujours la couleur d'émission : rouge, $1,6 < \Delta E < 2,0$ eV avec (Al,Ga)As ; vert, $2,2 < \Delta E < 2,5$ eV avec Ga(P,N) ; bleu, $2,5 < \Delta E < 2,8$ eV avec (In,Ga)N ; et le blanc, en associant les trois couleurs fondamentales... si l'équilibre est bien respecté !

Les solides ioniques

Ils associent nécessairement des éléments ayant des électronégativités très différentes afin qu'il y ait transfert d'électrons des uns vers les autres, d'où formation de cations et d'anions liés par attraction coulombienne. L'analyse de plusieurs milliers de structures cristallines a conduit à des valeurs précises des rayons ioniques effectifs de tous les éléments [4]. Il est donc possible, à partir de ces valeurs et de considérations géométriques, de prévoir l'arrangement local de ces ions ; c'est l'objet de la première règle de Pauling [2]. Selon elle, un cation de rayon r^+ s'entoure d'un maximum d'anions de rayon r^- à son contact, d'où les polyèdres de coordination montrés figure 5.

Dans les composés binaires, cette règle se révèle absolue pour la coordination 8, sinon elle n'est vérifiée qu'à 50 % (une chance sur deux !) [5]. On peut affiner ce modèle géométrique via des considérations énergétiques (énergie réticulaire, constante de Madelung) [6] et parvenir à 60 % de réussite,

mais il faut admettre que ces concepts, tout en demeurant essentiels, ne sont pas absolus car ils omettent de nombreux facteurs : nature mixte des liaisons, polarisabilité des ions, structure électronique, occupation partielle de sites, etc. Dès lors, la cristallographie des solides ioniques se révèle riche d'infinies possibilités qui sont sources d'autant de matériaux potentiels.

Prenons comme exemple la structure de type pérovskite ABO_3 (figure 6a) caractérisée par une maille cubique de paramètre a où le cation A^{2+} est en coordination 12 (cuboctaèdre) et le cation B^{4+} en coordination 6 (octaèdre). Le nécessaire contact cation-anion conduit aux deux égalités suivantes :

$$r(A^{2+}) + r(O^{2-}) = a\sqrt{2}/2 \text{ et } r(B^{4+}) + r(O^{2-}) = a/2$$

et donc au rapport idéal :

$$t = r(A^{2+}) + r(O^{2-}) / (r(B^{4+}) + r(O^{2-})) \sqrt{2} = 1$$

qui n'est pratiquement jamais respecté (car il est idéal !). Il s'agit du facteur de tolérance [7] qui établit la stabilité du type pérovskite si $0,85 < t < 1,10$ en vertu de la déformabilité des ions, ainsi $t = 0,97$ pour $CaTiO_3$ et $t = 1,06$ pour $BaTiO_3$. Pour ce dernier composé, cela signifie que le Ti^{4+} ne tangente pas ses six anions O^{2-} voisins, et donc qu'il peut quitter le centre de son octaèdre de coordination, lorsque l'agitation thermique devient trop faible ($T < 120$ °C), pour se mettre au contact de un, deux ou trois oxygènes (figure 6b) [8-9]. Simultanément, la symétrie cristalline diminue, et il apparaît surtout une polarisation permanente due à la non-coïncidence des barycentres des charges positives (Ti^{4+}) et négatives (O^{2-}) au sein des octaèdres TiO_6 . Sous l'action d'un champ électrique, cette polarisation est renversable (les Ti^{4+} vont tangenter d'autres oxygènes) ; c'est le phénomène de ferroélectricité à la base de mémoires permanentes, filtres hyperfréquences, condensateurs, relaxeurs, transducteurs, etc.

Des modèles à la réalité

Les trois liaisons fortes abordées précédemment sont des modèles qui correspondent donc, en toute rigueur, à bien peu de solides. Au sein d'un cristal, les liaisons peuvent être de

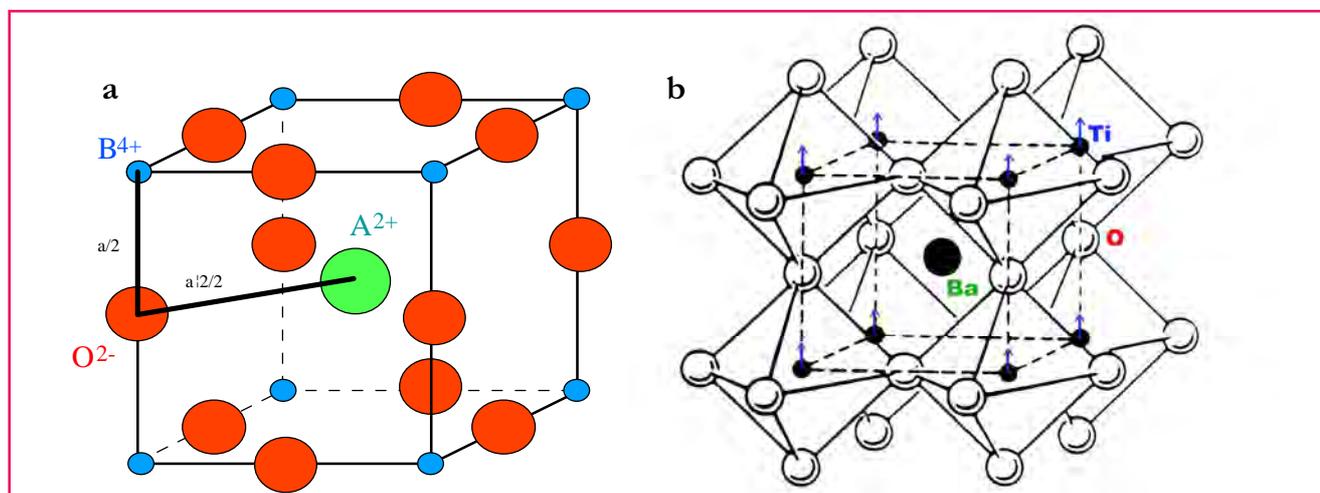


Figure 6 - Structure a) d'une pérovskite ABO_3 et b) de $BaTiO_3$; les flèches bleues indiquent les déplacements des Ti^{4+} (environ $0,13$ Å) au sein des octaèdres TiO_6 .

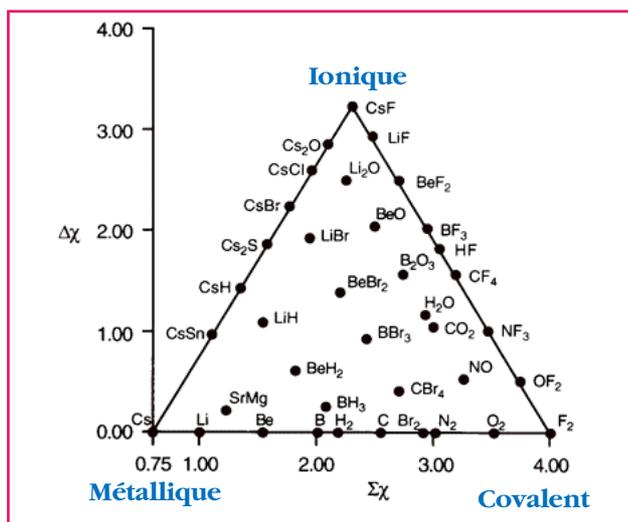


Figure 7 - Exemple de triangulation des liaisons basée uniquement sur la différence $\Delta\chi$ et l'électronégativité moyenne $\Sigma\chi$ des éléments dans les composés [14].

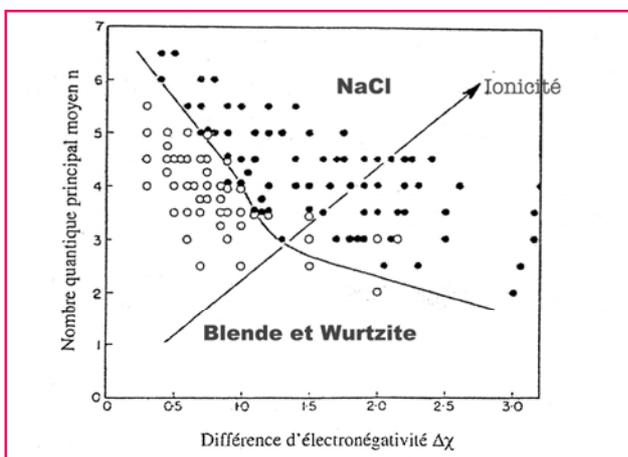


Figure 8 - Diagramme de Mooser-Pierson de composés binaires [16].

natures différentes et chacune d'elles présente, à des degrés divers, des caractéristiques propres aux trois modèles simultanément. Ainsi le point représentatif d'une liaison quelconque est situé au sein d'un triangle équilatéral dont les sommets figurent les trois modèles : métallique, covalent et ionique (figure 7).

Depuis son apparition dans les années 1930 [10], cette triangulation des liaisons dans les solides ne cesse d'être affinée et quantifiée [11-15], mais la tâche est difficile car de nombreux paramètres interviennent. L'approche la plus simple et structurellement la plus convaincante est celle de Mooser et Pearson, assez intuitive mais confirmée par les données expérimentales [16]. Ils construisent des diagrammes pour les composés binaires à partir de deux paramètres :

- la valeur du nombre quantique moyen \bar{n} des atomes constitutifs du solide (n est le numéro de la ligne de la classification périodique à laquelle appartient un atome), donc \bar{n} est une mesure de la métallicité des liaisons ;
- la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les deux atomes constitutifs du solide et établissant entre eux une liaison, donc la valeur de $\Delta\chi$ est liée à la covalence de la liaison.

Un de ces diagrammes est présenté figure 8 ; on y voit clairement une frontière entre les composés à coordinence tétraédrique (types blende et wurtzite) d'une part et octaédrique (type NaCl) d'autre part.

Puisque l'ionocité des liaisons croît selon la diagonale du diagramme, il existe donc une valeur critique du facteur d'ionocité qui détermine la structure cristalline du composé binaire, autrement dit chimie et cristallographie sont étroitement liées ! Ces résultats ont été ensuite remarquablement confirmés par une approche plus théorique (via les orbitales moléculaires) et l'analyse de données spectroscopiques [17] : une faible différence énergétique entre les orbitales de deux atomes entraîne une faible coordinence tant que la métallicité reste faible ; une grande différence énergétique favorise le transfert de charge et corrélativement une coordinence élevée.

La nature de la liaison chimique est donc primordiale dans la construction d'un édifice cristallin, mais d'autres facteurs interviennent qui peuvent modifier la symétrie cristalline et, au-delà, les propriétés du solide.

Les outils du chimiste

La configuration électronique d'un cation peut être déterminante s'il s'agit d'un élément de transition dont les orbitales d subissent le champ cristallin imposé par les anions voisins. Dans un environnement octaédrique, il y a levée de dégénérescence des cinq orbitales d (figure 9) : les trois orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) qui pointent entre les anions sont plus basses en énergie que les deux orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) qui pointent vers les anions [18].

Le remplissage progressif des orbitales s'accompagne d'une variation irrégulière du rayon du cation central en raison des répulsions électrostatiques t_{2g} -anion qui sont plus faibles que les e_g -anion (figure 10) et selon que le champ cristallin Δ_0 (figure 9) est faible (configuration haut spin HS) ou fort (configuration bas spin BS).

Plus importante encore est l'occupation dissymétrique des orbitales e_g car elle entraîne une distorsion de l'octaèdre (élongation ou contraction axiale) qui lève la dégénérescence des niveaux e_g (figure 11) et augmente ainsi l'énergie de stabilisation (ESSC) : c'est l'effet Jahn-Teller [19].

Si tous les sites équivalents se déforment dans la même direction, l'effet est coopératif et la symétrie cristalline est abaissée (de cubique à quadratique par exemple). Si la distorsion est importante, l'octaèdre de coordination peut se réduire, par élongation axiale, à une coordination plan-carrée ; c'est le cas avec Cu^{2+} ($3d^9$) dans CuO qui devrait être cubique de type NaCl ($r^+/r^- \approx 0,5$) : il est en réalité monoclinique avec quatre liaisons courtes $\text{Cu-O} = 1,95 \text{ \AA}$ et deux liaisons longues $\text{Cu-O} = 2,87 \text{ \AA}$.

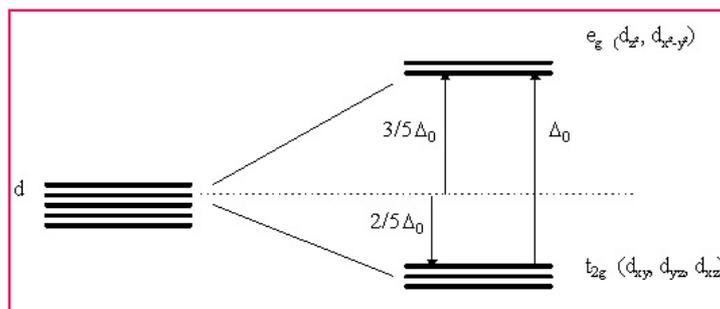


Figure 9 - Levée de dégénérescence des orbitales d sous l'action d'un champ cristallin octaédrique.

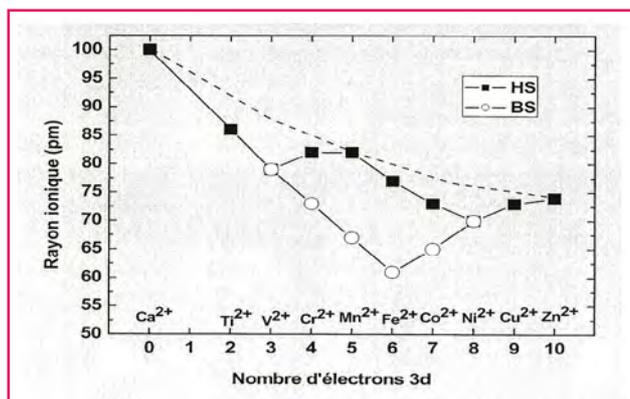


Figure 10 - Variation des rayons des ions bivalents M^{2+} de la première série de transition.

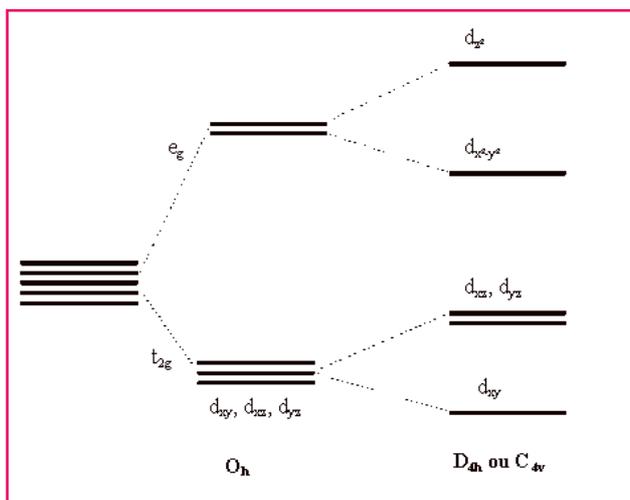


Figure 11 - Levée de dégénérescence des niveaux d par effet Jahn-Teller : cas d'un octaèdre comprimé selon z .

Une distorsion identique est observée avec les cations d^8 qui ne présentent pourtant pas une occupation dissymétrique des orbitales e_g puisque chacune d'elles est demi-pleine. L'élongation suivant z abaisse le niveau énergétique de l'orbitale d_{z^2} , qui peut alors accueillir les deux électrons e_g si le gain énergétique est supérieur à l'énergie d'appariement. Ceci est le cas quand les interactions orbitales d -anions sont très fortes, donc pour les orbitales $4d$ et $5d$ qui sont les plus diffuses : Ni^{2+} ($3d^8$) est en coordination octaédrique dans NiO qui est cubique de type NaCl, Pd^{2+} ($4d^8$) et Pt^{2+} ($5d^8$) sont en coordination plan-carrée dans leurs oxydes respectifs de symétrie quadratique.

Dans les oxydes de type spinelle $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$, les anions décrivent un réseau cfc et les trois cations peuvent se répartir dans deux types de sites interstitiels : un de symétrie tétraédrique T_d et deux de symétrie octaédrique O_h ; mais structuralement, il est utile de remarquer que parmi ces sites occupés, tétras et octas ne partagent que des sommets oxygénés tandis que les octas partagent des arêtes entre eux [20]. La répartition cationique dans ces sites va dépendre de la taille des cations (bien sûr !), mais aussi de leurs configurations électroniques, donc de l'ESCC (ce qui peut tout changer !). Ainsi parmi les ferrites $A^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$, nombreux sont ceux où le fer trivalent occupe à la fois les sites T_d et O_h (ce sont des spinelles inverses), ce qui leur confère, selon la

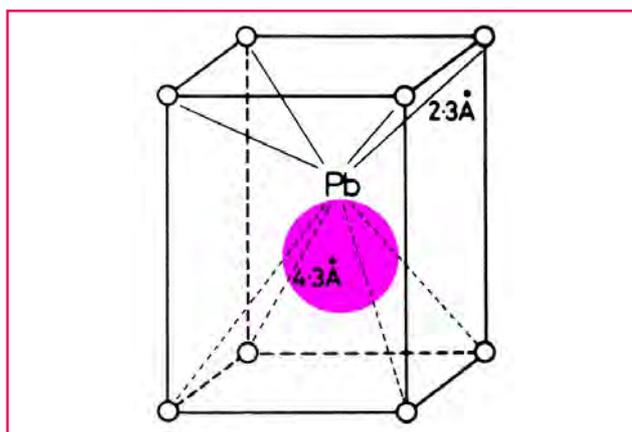


Figure 12 - Structure de l'oxyde PbO mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire libre $6s^2$ [22].

théorie de Néel [21], de remarquables propriétés magnétiques et donc de nombreuses applications. Comme précédemment, la magnétite $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$ est un spinelle inverse ; elle présente une conductivité électrique notable du fait d'une délocalisation électronique par « hopping » entre Fe^{2+} et Fe^{3+} , tous deux en sites O_h (donc proches), si bien qu'une seule raie Mössbauer est observée, correspondant à $Fe^{2.5+}$. À basse température ($T < 119$ K), l'échange électronique est « gelé », un ordre Fe^{2+}/Fe^{3+} apparaît et la structure est orthorhombique !

Même en l'absence d'élément de transition, une distorsion structurale peut être provoquée. C'est le cas avec les éléments lourds post-transition (In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) et l'effet « paire libre » ou « doublet non engagé » [22]. Leur valence réelle est alors inférieure de deux unités à leur valence théorique car ils conservent pleine la sous-couche ns^2 qui peut être stéréochimiquement active et dans ce cas occuper dans l'environnement du cation un volume comparable à celui d'un anion. Ainsi la litharge PbO devrait être cubique de type CsCl ($r^+/r^- = 0,92$) ; en réalité, sa maille est quadratique et le plomb y est fortement excentré (figure 12).

D'autres distorsions ont été identifiées (TlI, SnS, SbOF), toujours responsables d'une polarisabilité élevée et de propriétés liées à la non-centrosymétrie (piézoélectricité, ferroélectricité). L'activité stéréochimique d'une paire non engagée peut aisément être testée dans les oxydes et fluorures où le volume ramené à un anion est généralement compris entre 16 et 18 \AA^3 . Dans SbOF, on trouve 51/2 anions = $25,5 \text{ \AA}^3$, ce qui est hors de la fourchette, mais en considérant active la paire libre $5s^2$ de Sb^{3+} , on obtient 51/3 pseudo-anions = 17 \AA^3 !

Conclusion

Discipline d'interface par excellence, la cristallographie tire bénéfice de cette position car elle est irriguée simultanément par des concepts chimiques et physiques, ce qui engendre une richesse culturelle, une diversité des approches, des contacts et des collaborations que peu de chercheurs et ingénieurs connaissent. La cristallographie est une chimie raisonnée basée sur un large éventail de possibilités allant des insertions ou substitutions atomiques, qui sont conservatrices d'un réseau, jusqu'à l'élaboration de structures totalement nouvelles à la façon d'un architecte. Sa finalité est d'obtenir des matériaux dont les propriétés spécifiques peuvent être contrôlées grâce à une compréhension approfondie

des phénomènes sous-jacents. Cette ingénierie chimique, alliée à des procédés de synthèses de plus en plus variés, a conduit à de remarquables matériaux ayant des structures totalement originales (composés hybrides, fullerènes, graphène...) dont les potentialités sont actuellement exploitées... avant que n'arrivent les suivants !

Références

- [1] Goldschmidt V.M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Skrifter Norske Videnskaps, Akad. Oslo*, **1926**.
- [2] Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, **1929**.
- [3] Kittel C., *Physique de l'État solide*, Dunod, **1998**.
- [4] Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, p. 751.
- [5] Sharma B.D., A general approach to radius ratios of simple ionic crystals, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, p. 504.
- [6] Shriver D.F., Atkins P.W., *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, **2001**.
- [7] Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A., Tolerance factor for pyrochlores and related structures, *Acta Crystallogr. B*, **2013**, 69, p. 439.
- [8] Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K., Superstructures, ordered defects and nonstoichiometry in metal oxides of perovskite and related structures, *Indian J. Chem.*, **1984**, 23A, p. 365.
- [9] Johnsson M., Lemmens P., *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, Los Alamos National Laboratory Archive, **2005**.
- [10] Fermilius W.C., Robey R.F., The nature of the metallic state, *J. Chem. Educ.*, **1935**, 12, p. 53.
- [11] von Arkel A.E., *Molecules and Crystals*, Butterworths, Londres, **1949**.
- [12] Ketelaar J.A.A., *Chemical Constitution*, Elsevier, **1958**.
- [13] Allen L.C., Extension and completion of the periodic table, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 1510.
- [14] Jensen W.B., A quantitative van Arkel bond-type triangle, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, p. 3.
- [15] Meek T.L., Garner L.D., Electronegativity and the bond triangle, *J. Chem. Educ.*, **2005**, 82, p. 325.
- [16] Mooser E., Pearson W.B., On the crystal chemistry of normal valence compounds, *Acta Cryst.*, **1959**, 12, p. 1015.
- [17] Phillips J.C., van Vechten J.A., Dielectric classification of crystal structures, ionization potentials, and band structures, *Phys. Rev. Lett.*, **1969**, 22, p. 705.
- [18] Kettle S.F.A., *Physico-Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, **1999**.
- [19] Bersuker I., *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, **2006**.
- [20] Angenault J., *Symétrie et Structure : Cristallochimie du Solide*, Vuibert, **2001**.
- [21] Néel L., Propriétés magnétiques des ferrites. Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys.*, **1948**, 3, p. 137.
- [22] West A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, **1985**.



Michel Quarton

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Sorbonne Universités*.

* UPMC, Laboratoire de Cristallochimie du solide, UMR 7574 CNRS, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : michel.quarton@upmc.fr



INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE DE BORDEAUX

INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE DE BORDEAUX

Depuis une vingtaine d'année, l'Institut effectue ses recherches autour de la **chimie du solide, la science des matériaux et les sciences moléculaires**.

Le laboratoire se structure autour de 4 axes de recherche :

- **L'ÉNERGIE** (stockage et conversion de l'énergie, de l'hydrogène, matériaux thermoélectriques...)
- **LES MATÉRIAUX FONCTIONNELS** (optique, laser, électronique...)
- **LES NANOMATÉRIAUX** (optique, biologie, médecine...)
- **L'ENVIRONNEMENT ET LE DÉVELOPPEMENT DURABLE** (systèmes électrochromes, séquestration de CO₂, gestion des déchets...)

250 personnes, 7 équipes de recherche, 1 centre de ressources, 20 services collectifs et une plateforme d'équipements de pointe.



Le laboratoire ICMCB est très impliqué dans des **projets de recherche régionaux** (LabEx AMADéus, Cluster LAPHIA, pôle de compétitivité AESE, route des laser IRT Saint Exupéry), voire **nationaux** (ANR, projet investissement d'avenir) et **européens** (FP7, EMMI et IDS-FunMat).



université
de **BORDEAUX**



ZOOM sur ... la CRISTALLOGRAPHIE à l'ICMCB

La cristallographie est au cœur de toutes les thématiques abordées à l'ICMCB et s'appuie notamment sur un **parc instrumental composé de 12 diffractomètres de rayons X** qui permet d'accéder aux informations structurales multi-échelles dans une large gamme de température (de 6K à 1800K) et sur tout type d'échantillons - *poudres, monocristaux, capillaires, couches minces, microcristaux, massifs*.

L'instrumentation est développée pour répondre aux besoins spécifiques des chercheurs comme par exemple les études structurales *in situ* de cycles de batteries ou de matériaux sous haute pression.

Le potentiel de caractérisation par diffraction X de l'ICMCB est aussi ouvert à tout partenaire extérieur, académique ou non-académique, entreprises ou bureaux d'études.

CONTACT : PR. PHILIPPE GUIONNEAU

Directeur : **Mario Maglione**
ICMCB - CNRS
Université de Bordeaux
87, Avenue du Docteur Schweitzer
33608 PESSAC cedex
www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr

L'enseignement de la cristallographie en sciences des matériaux

Antoine Barnabé et Patrick Rozier

- Résumé** La cristallographie est une discipline scientifique clé à l'interface de nombreuses spécialités enseignées dans l'enseignement supérieur. Dans le cadre des formations « Matériaux » de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, l'enseignement de cette discipline vise principalement à donner aux étudiants les moyens d'appréhender les problèmes liés aux aspects structuraux et microstructuraux de la matière. Leur mise en pratique *via* des méthodes actuelles d'analyse est au centre de ces enseignements et fait l'objet de quelques illustrations de cet article.
- Mots-clés** **Cristallographie, sciences des matériaux, diffraction, rayons X, enseignement, travaux pratiques.**
- Abstract** **Crystallography teaching in material sciences**
Crystallography is a key scientific discipline at the interface of many specialties taught in higher education. In the frame of the training in material sciences at the University Paul Sabatier Toulouse III, the teaching of this discipline is primarily intended to provide students with the means to understand the problems related to structural and microstructural aspects of the material. Their implementation *via* current methods of analysis is at the heart of this teaching and is the subject of this article through few illustrations.
- Keywords** **Crystallography, material sciences, diffraction, X-ray, teaching, lab works.**

La connaissance de la structure atomique de tout composé possédant une quelconque organisation est essentielle à la compréhension des phénomènes physiques, chimiques et/ou biologiques qui s'y produisent, et par conséquent à l'optimisation des propriétés d'usages nécessaires aux diverses applications technologiques [1]. La cristallographie, la science qui s'intéresse aux cristaux, à leurs formations et à leurs propriétés, est donc une discipline clé pour toutes les spécialités telles que la physique, la chimie, la biologie, les géosciences ou les matériaux.

Pour les étudiants en sciences des matériaux dépendant du Département de chimie de l'Université Toulouse III Paul Sabatier (UPS), cet enseignement est essentiel et historique. Les différents aspects de la cristallographie tels que la cristallographie géométrique (réseau direct et symétries), la cristallographie chimie (descriptions structurales, relations synthèses/structure/microstructure/propriétés) ou la radiocristallographie (rayonnements, techniques fondamentales) y ont toujours été abordés dans les diverses formations [2]. Après une approche très géométrique tournée vers le monde minéral, ces enseignements ont évolué ces dernières années avec le développement et la généralisation de nouveaux moyens d'enregistrement et de traitement des données liés aux progrès de l'informatique et de l'automatique. Aujourd'hui, ils font l'objet de parties ou d'unités d'enseignements complètes dans des formations de fin de premier cycle (licence 3) ou de début de second cycle (master 1) scientifique du supérieur.

Cet article présente succinctement les grandes orientations de ces enseignements qui s'attachent à fournir des méthodes d'acquisition et de traitement des données

permettant de comprendre, et donc d'optimiser, les propriétés d'un matériau au travers de la caractérisation de l'organisation spatiale de ses éléments constitutifs.

Après un rappel des éléments de base nécessaires pour décrire la structure de la matière solide organisée, la connaissance des instruments d'études, les caractérisations structurales, microstructurales et leurs relations avec les propriétés physiques seront abordées au travers d'exemples spécifiques tels que la détermination des contributions expérimentales, la proportion de phases dans un mélange binaire, les tailles apparentes de cristallites et les propriétés diélectriques de matériaux polycristallins.

Ces illustrations feront largement appel aux enseignements pratiques mis en place au sein du groupement de travaux pratiques « Matériaux » du Département de chimie de l'UPS avec l'acquisition en 2008 d'un diffractomètre parafocalisant de type Bragg-Brentano en configuration θ -2 θ (figure 1). Ils concernent plus particulièrement les étudiants de licence 3 professionnelle « Traitement et contrôle des matériaux » [3] et master 1 « Sciences des matériaux » [4]. À ce titre, ces enseignements sont orientés vers différents domaines de compétences allant de l'utilisateur au cristallographe averti.

Le solide cristallin et l'interaction rayonnement/matière

L'enseignement de la cristallographie nécessite de définir le solide cristallin et d'établir les conventions concernant sa description. Généralement vues au cours des premières

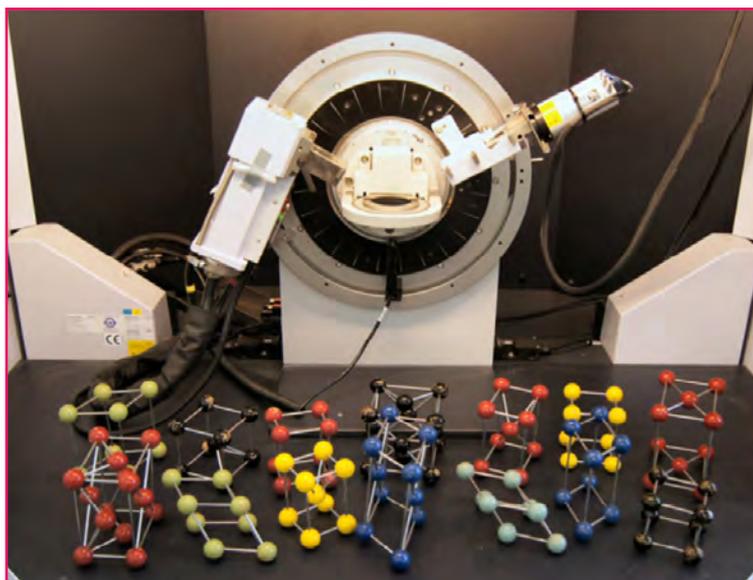


Figure 1 - Diffractomètre Bragg-Brentano θ - 2θ et modèles de Bravais. Service de TP « Matériaux », Département de chimie, Université Toulouse III Paul Sabatier.

années du premier cycle du supérieur, les notions de périodicité tridimensionnelle, la définition de la maille puis du motif sont succinctement reprises et complétées par un rappel sur la nomenclature des indices de Miller. Les différents réseaux de Bravais décrits, une attention particulière est portée sur la description des éléments de symétrie et leur combinaison. Volontairement, l'aspect mathématique (développement matriciel) est occulté pour se focaliser sur un aspect plus descriptif des différents éléments de symétries avec ou sans translation, pour aboutir à la définition de l'unité asymétrique du groupe ponctuel puis du groupe d'espace.

En parallèle de cet enseignement, les interactions entre les rayonnements (ionisants) et la matière sont abordées d'une manière générale, puis en distinguant la nature du centre diffuseur en fonction du rayonnement sélectionné (neutrons, rayons X, électrons) afin d'identifier les différents types d'informations accessibles. La combinaison des

interactions rayonnements/matière cristallisée permet d'introduire le phénomène de diffraction puis, par les équations de Laue, la définition du réseau réciproque dont les relations avec le réseau direct sont mises en évidence, notamment par la relation de Bragg. L'intensité de la diffraction est introduite à partir du calcul du facteur de structure corrigé de l'agitation thermique et pondéré par les corrections de Lorentz, polarisation et absorption (figure 2).

Étant la technique de cristallographie la plus utilisée, tant dans le monde académique qu'industriel, la diffraction des rayons X sur poudre sert d'illustration à toutes les parties de cet enseignement. Combinant cours magistraux (CM) visant à rappeler ou donner les fondements théoriques de la cristallographie et travaux dirigés (TD) illustrant les différentes notions abordées, une grande part est dédiée aux travaux pratiques (TP). Dans un souci d'appliquer la cristallographie à la science des matériaux, même si une approche concernant la détermination structurale sur monocristaux est abordée, l'essentiel de l'enseignement se focalise rapidement sur les techniques de diffraction sur poudre avec étude du diffractomètre et des paramètres instrumentaux, identification de phases et de leur proportion dans un échantillon inconnu, détermination des paramètres microstructuraux et affinement d'un modèle structural par la méthode de Rietveld.

Considérations instrumentales

La découverte par les étudiants des méthodes expérimentales se fait essentiellement en séance de TP sur le diffractomètre de type Bragg-Brentano (figure 1) à disposition.

Après une présentation du processus de production des rayons X qui résulte du bombardement par des électrons d'une cible métallique (radiation blanche et radiations caractéristiques), les différents éléments constituant l'appareil sont présentés : enceinte de protection, générateur haute tension, goniomètre, source (figure 3), éléments d'optique, détecteur et poste de contrôle... Une attention toute particulière est portée sur la nature des matériaux utilisés dans les différents

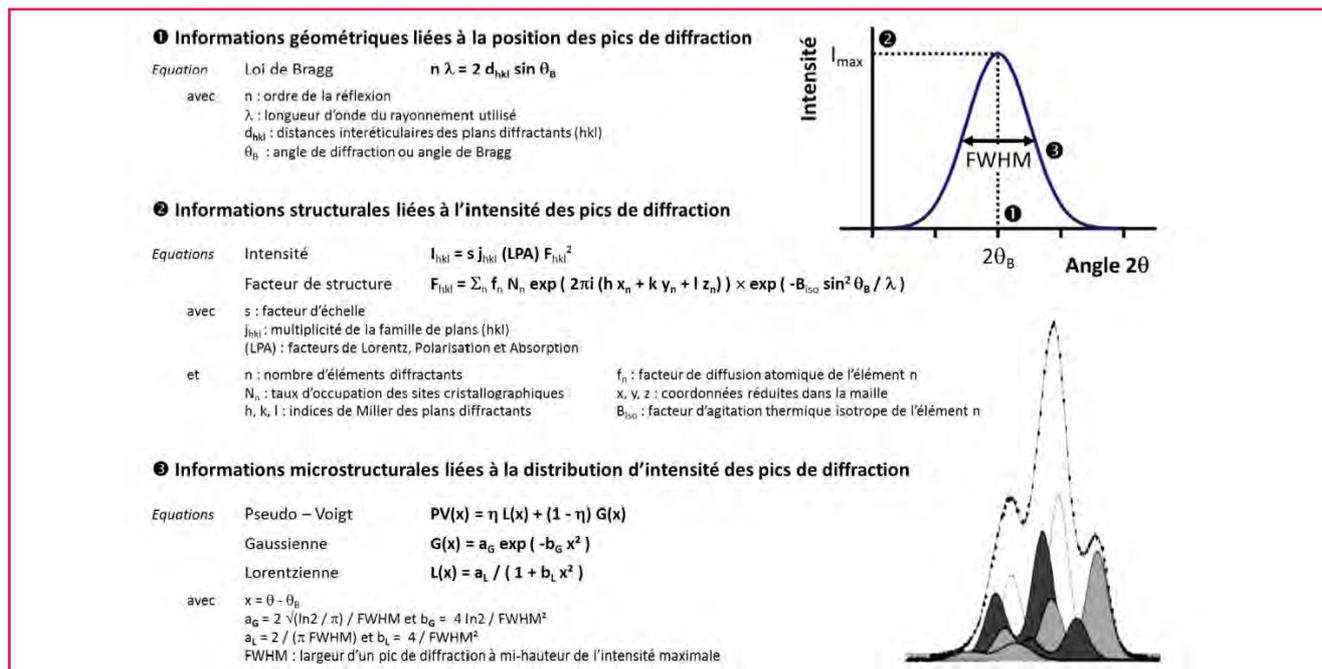


Figure 2 - Paramètres régissant la position, l'intensité et la distribution d'intensité des pics de diffraction.



Figure 3 - Tubes scellés utilisés pour la production de rayons X et pictogramme « danger radiation ionisante ».

parties du diffractomètre (tube, gaine, enceinte de protection...). Il est demandé ici aux étudiants de faire un lien entre les propriétés d'usage des matériaux et les interactions rayons X/matière préalablement vues en CM et TD. Par exemple, le faible travail d'extraction du tungstène ($\phi_W = 4,5 \text{ eV}$) ainsi que son caractère réfractaire ($T_W^{\text{fus}} = 3383 \text{ °C}$), les fortes conductivités thermique ($\lambda_{\text{Cu}} = 400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et électronique ($\sigma_{\text{Cu}} = 6 \times 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) du cuivre, ou l'augmentation moyenne du coefficient d'absorption massique en fonction du numéro atomique entre le béryllium et le plomb ($(\mu/\rho)_{\text{Be}(Z=4)} \approx 1 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ contre $(\mu/\rho)_{\text{Pb}(Z=82)} = 131 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ à $E = 10 \text{ keV}$) permettent respectivement d'expliquer l'utilisation du tungstène comme matériau de source thermoionique, du cuivre comme matériau d'anode, du béryllium comme matériau de fenêtre ou du plomb comme matériau de blindage (shutter, cage, fentes...). Un focus particulier est également fait lors de cette introduction sur les notions de sécurité, en particulier au niveau de la radioprotection.

Suite à cette présentation générale de l'appareil, quelques paramètres expérimentaux cruciaux sont explorés. Les étudiants effectuent plusieurs séries d'enregistrements, souvent limités à des domaines angulaires restreints, avec un échantillon standard de référence supposé parfait (poudre de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ commercialisée par le NIST (National Institute of Standard and Technology)). L'objectif est ici que les étudiants mesurent par eux-mêmes l'influence des conditions d'enregistrement sur les caractéristiques des diffractogrammes résultants et puissent ensuite utiliser correctement ce type d'appareil, en connaître et quantifier les aberrations.

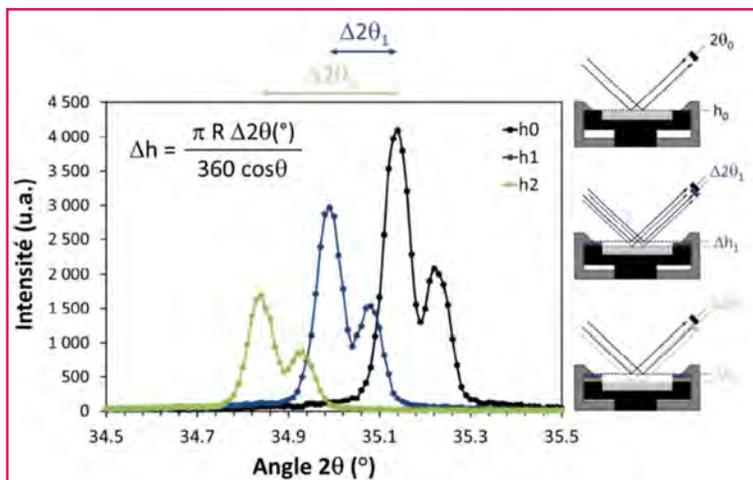


Figure 4 - Mise en évidence des effets de décalage angulaire et de perte d'intensité (diffractogrammes) dus aux décentrages de l'échantillon du centre du cercle goniométrique (schéma à droite).

À titre d'exemple, la monochromatisation du faisceau de rayons X issu du tube par insertion de filtres de différentes natures est étudiée en comparant des spectres enregistrés sans filtre avec ceux enregistrés avec filtres adaptés (Ni pour éliminer la $K\beta$ de Cu) et non adaptés (Al). À nouveau, les caractéristiques d'absorption des matériaux employés sont mesurées et discutées (cf. loi de Beer-Lambert).

La focalisation approchée, ou para-focalisation, est étudiée en variant les distances sources-échantillon-détecteur par décentrage volontaire de l'échantillon du centre du cercle goniométrique. Ce décentrage est réalisé par insertion d'une ou plusieurs feuilles de papier de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur entre la surface réelle de l'échantillon et le plan référence (figure 4).

La mesure du décalage angulaire ($\Delta 2\theta$) permet de calculer ce décalage en position de l'échantillon (Δh) (figure 4) qui est comparé aux épaisseurs des feuilles de papier utilisées mesurées par un micromètre digital. Les étudiants sont ainsi sensibilisés aux préparations des échantillons (hauteur et planéité) et aux ordres de grandeurs accessibles *via* les mesures angulaires du goniomètre.

L'influence des fentes de focalisation sur la dispersion spectrale est ensuite étudiée. Des séries d'enregistrements du pic (104) de l'alumine α avec des fentes allant de 0,05 à plus de 2 mm sont effectuées, et les intensités et largeurs de pics FWHM (« full width @ half maximum ») sont discutées.

Un enregistrement complet de 20 à 120° en 2θ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) est réalisé. La mesure des largeurs de pics FWHM sur l'ensemble du domaine par des méthodes pic par pic, puis le tracé $\text{FWHM} = f(2\theta)$ permettent de vérifier que les contributions instrumentales au profil de raie sont dépendantes de l'angle de diffraction. Un double changement de variable ($Y = \text{FWHM}^2$ et $X = \tan \theta$) permet ensuite aux étudiants de définir graphiquement (tracé de $Y = f(X)$ puis ajout d'une courbe de tendance polynomiale de degré 2) les grandeurs U, V, W intrinsèques au diffractomètre. Ces valeurs U, V, W sont les coefficients du polynôme de Caglioti [5] décrivant l'évolution de cette largeur en fonction de l'angle de Bragg selon :

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

D'autres paramètres, tels que la rotation de l'échantillon sur lui-même, l'influence des pas de mesure angulaire, du temps de comptage par pas ou de la puissance nominale du tube (I et U), sont également étudiés.

Afin de vérifier la bonne mise en pratique des conditions de mesures ainsi prédéfinies (type de fentes, filtres, hauteur, rotation, pas, temps de comptage...) et la préparation correcte de l'échantillon, il est demandé aux étudiants d'enregistrer le diffractogramme d'un échantillon inconnu. La qualité de cet enregistrement est validée par l'analyse comparative des couples (I, 2θ) avec un fichier référence ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction File). Il permet également aux enseignants d'introduire les effets dus aux imperfections des échantillons tels que les orientations préférentielles, les tailles de domaines diffractants et les microcontraintes, qui font l'objet d'autres TP.

Identification et détermination de la proportion des phases dans un mélange

L'une des utilisations les plus répandues de la diffraction des rayons X sur poudre consiste en l'identification de phase. Si elle peut être effectuée par utilisation de bases de données sans connaissances particulières, cette

Tableau I - Données structurales des phases identifiées dans le mélange α -Fe + ZnO. Les valeurs des cellules jaunes et vertes sont à compléter par les étudiants avec les données structurales et formules de calculs respectivement. Celles des cellules bleues sont données.

Fe (α)					ZnO (wurtzite)						
Groupe d'espace :		I m-3 m			Groupe d'espace :		P 6 ₃ m c				
a =		2,85 Å			a =		3,25 Å				
					a =		5,20 Å				
At.	Wyck.	x	y	z	Occ.	At.	Wyck.	x	y	z	Occ.
Fe	2a	0	0	0	2/96	Zn	2b	1/3	2/3	0	2/12
						O	2b	1/3	2/3	0,37	2/12

Tableau II - Facteur d'échelle et détermination de la proportion massique des phases.

Phase	ZnO			Phase	Fe		
Phase N° 1	Échelle =	4,16 x 10 ⁻²		Phase N° 2	Échelle =	1,11 x 10 ⁻²	
	Z =	2			Z =	2	
	M =	81,3794			M =	55,847	
	V =	47,6102			V =	23,5481	
	s ZMV =	3,22 x 10 ²			s ZMV =	2,92 x 10 ¹	
	Wt % =	91,7 %			Wt % =	8,3 %	
	Mol % =	88,3 %			Mol % =	11,7 %	

identification puis la quantification des phases identifiées sont l'occasion d'appliquer l'ensemble des notions de cristallographie fondamentale.

Si le diffractogramme expérimental d'un composé peut être considéré comme une signature quasi unique, les incertitudes expérimentales ou même l'absence de référence exacte du composé analysé compliquent parfois l'identification des phases. Afin d'acquérir d'autres données tout en montrant une autre utilisation du rayonnement X, les étudiants ont à leur disposition en TP un spectromètre de fluorescence X qui permet l'analyse élémentaire de leur échantillon et sert à affiner leurs critères de recherche dans les bases de données.

Avec l'analyse diffractométrique couplée à l'analyse élémentaire, il est assez aisé pour les étudiants d'identifier un mélange binaire simple. Il est par contre plus difficile de quantifier les phases avec exactitude en raison des possibles orientations en diffraction ou effet de matrice en fluorescence.

Cette étape d'identification se poursuit donc par un approfondissement des connaissances cette fois plus théoriques de la cristallographie par la détermination des proportions des phases en présence.

Le rappel de la formule générale de calcul de l'intensité d'un pic de diffraction met en évidence l'existence d'un lien entre intensité mesurée et quantité de matière par le facteur d'échelle *s* (figure 2). Il est alors proposé de déterminer ce facteur d'échelle par affinement global du diffractogramme expérimental par la méthode de Rietveld [6] basée sur la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de la quantité Δ définie par :

$$\Delta = \sum_i (I_i(\text{Obs}) - I_i(\text{Calc}))^2$$

où $I_i(\text{Obs})$ et $I_i(\text{Calc})$ sont les intensités observée et calculée à chaque point angulaire *i* de mesure.

Cette approche impose à l'étudiant de calculer un diffractogramme et par conséquent de déterminer les paramètres régissant successivement la position des pics de diffraction, leur intensité et la distribution de leur intensité (figure 2). La position des pics de diffraction est reliée à la métrique du réseau direct par la loi de Bragg et implique la connaissance des paramètres de maille des composés. L'intensité diffractée I_{hkl} nécessite le calcul du facteur de structure F_{hkl} , imposant

la connaissance d'un modèle structural complet incluant l'unité asymétrique. La distribution de l'intensité sera considérée comme suivant une fonction simple de type pseudo-Voigt.

Dans l'exemple proposé, le mélange est constitué de deux phases ZnO et Fe. Le modèle structural du fer est établi par l'étudiant à partir de sa description simple (cubique centré) en définissant le groupe d'espace I m-3 m et l'unité asymétrique associée. Les paramètres de maille sont évalués à partir des règles de tangence. Le modèle structural de ZnO plus compliqué est fourni à l'étudiant (tableau I). Seules les natures des sites et leurs occupations sont à trouver à l'aide des tables internationales de cristallographie [7].

À noter que la définition particulière des occupations dans le logiciel Fullprof [8] permet aussi de revenir sur les notions de multiplicité et de position particulière et générale. Ces rappels sont par ailleurs utilisés pour déterminer quelles coordonnées atomiques peuvent être affinées.

Le fichier de commande préconfiguré pour le type d'affinement souhaité est complété par l'étudiant (points expérimentaux définissant par interpolation linéaire le bruit de fond et modèles structuraux) à l'aide d'une annexe descriptive simplifiée. Un premier cycle sans affinement permet de valider visuellement les modèles choisis (figure 5). L'étudiant doit ensuite affiner successivement l'ensemble des paramètres pertinents en mettant en avant le rôle joué par chacun d'eux sur la position, l'intensité ou la distribution d'intensité des pics de diffraction.

Après affinement, le facteur d'échelle *s* de chacun des composés (Fe et ZnO) est utilisé pour déterminer les proportions massiques puis molaires des phases en présence (tableau II) selon :

$$C_k = (s \text{ ZMV})_k / \sum_n (s \text{ ZMV})_n$$

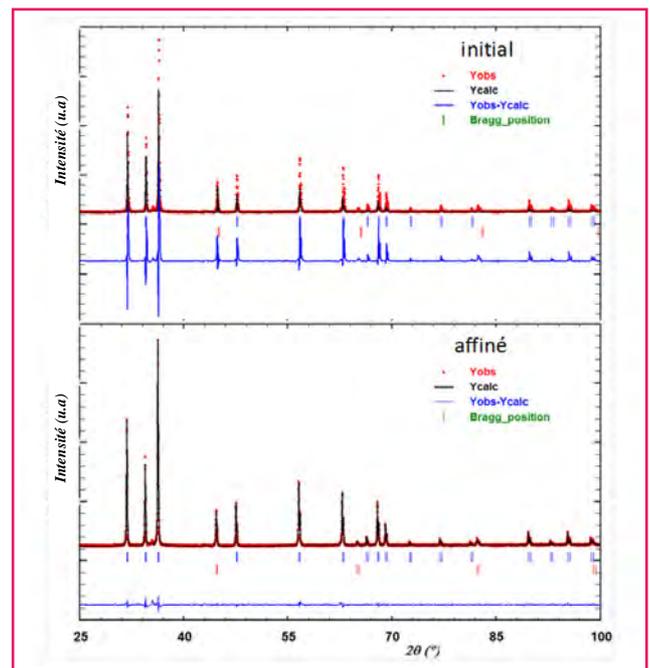


Figure 5 - Diffractogramme expérimental calculé et différence avant et après affinement global par la méthode de Rietveld.

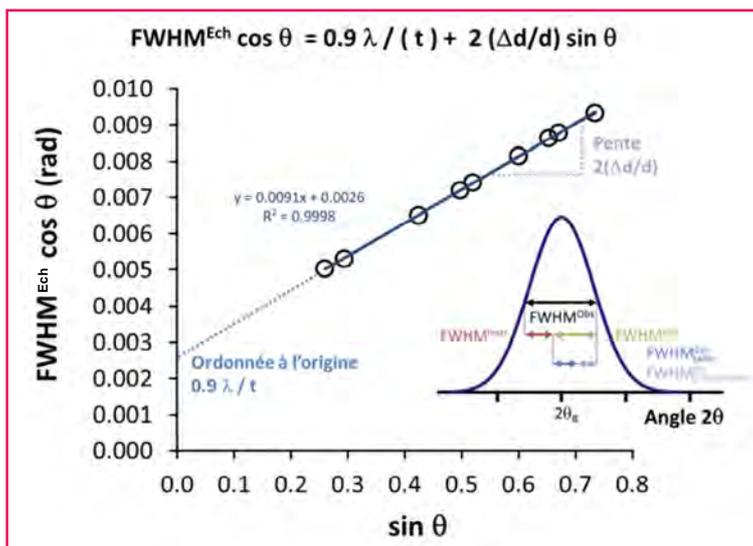


Figure 6 - Diagramme de Williamson et Hall et détermination de la taille apparente des cristallites et des microcontraintes (échantillon nanocristallin de ZrO_2).

où C_k est la teneur massique de la phase k dans le mélange à n phases, et s , Z , M , et V sont respectivement le facteur d'échelle, la multiplicité, la masse molaire du motif et le volume de la maille de chacune des phases [9].

Les étudiants peuvent ensuite faire une autoévaluation de ces résultats par comparaison avec la proportion de phases approximativement déduite des analyses élémentaires ou par ajustement manuel de l'intensité du pic principal des fiches rapportées dans les bases de données.

Analyse microstructurale

Après avoir identifié et quantifié la contribution instrumentale (coefficients U , V et W du polynôme de Caglioti permettant de calculer $FWHM^{Inst}$ à tout angle de diffraction 2θ) sur la distribution totale d'intensité diffractée ($FWHM^{Obs}$), les étudiants abordent dans cette partie l'étude de la contribution des échantillons ($FWHM^{Ech}$) à cette distribution.

Ils utilisent ici à la fois une méthode globale d'affinement structural simplifié (méthode de Le Bail [8]) et une méthode pic par pic, pour déterminer la distribution totale de largeurs à mi-hauteur $FWHM^{Obs}$ sur l'ensemble du domaine angulaire, puis la contribution propre à l'échantillon moyennant quelques hypothèses simplificatrices ($FWHM^{Obs} = FWHM^{Ech} + FWHM^{Inst}$ dans le cas de profils purement lorentziens). Ils sont amenés à s'interroger sur l'efficacité de la méthode pic par pic lorsqu'il y a recouvrement de pics sous la même enveloppe.

Pour des échantillons présentant des tailles de grains nanométriques et/ou des taux non négligeables de microdéformations, cette contribution $FWHM^{Ech}$ devient prépondérante et aisément mesurable dans les conditions des TP.

Par exemple, pour des particules de ZrO_2 de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et pour une largeur instrumentale d'environ $0,07^\circ$ à $2\theta = 50^\circ$, une $FWHM^{Ech}$ égale à $0,41^\circ$ est obtenue.

En utilisant la relation de Debye et Scherrer reliant l'élargissement des pics de diffraction $FWHM_{taille}^{Ech}$ aux tailles des domaines diffractants t selon :

$$FWHM_{taille}^{Ech} = 0,9\lambda / (t \cos\theta)$$

et la relation de Stokes et Willson reliant l'élargissement des pics de diffraction $FWHM_{\mu\text{-contrainte}}^{Ech}$ aux microdéformations $\Delta d/d$ selon :

$$FWHM_{\mu\text{-contrainte}}^{Ech} = 2(\Delta d/d) \tan\theta$$

il est possible de dissocier ces deux contributions en traçant le diagramme de Williamson et Hall qui élimine la dépendance angulaire de la contribution de l'effet de taille en multipliant $FWHM^{Ech}$ par $\cos\theta$ [5].

Appliqué à l'échantillon de ZrO_2 nanocristallin (figure 6), une ordonnée à l'origine de 0,0026 et une pente de 0,0091 sont trouvées, ce qui correspond à une taille apparente de cristallites t d'environ 50 nm et des microdéformations $\Delta d/d$ inférieures à 5 %.

Application de la diffraction des rayons X à la compréhension des propriétés physiques

L'un des objectifs des sciences des matériaux vise la compréhension des relations structure-propriétés, puis leur contrôle par adaptation de la composition des matériaux. Pour illustrer ce triptyque, l'influence de la composition sur la structure et les propriétés diélectriques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ sont étudiées. $BaTiO_3$ de type pérovskite présente à température ambiante une distorsion quadratique à l'origine de son comportement ferroélectrique et une transition vers une structure cubique de comportement paraélectrique à $120^\circ C$. La substitution du strontium par le baryum permet de diminuer la température de transition et pour les taux les plus élevés ($x = 0,4$), de stabiliser la variété cubique/paraélectrique à température ambiante.

Des échantillons ($x = 0, 0,2$ et $0,4$) sont préparés par voie céramique puis analysés par diffraction des rayons X sur poudre. La comparaison des diffractogrammes permet à l'étudiant de mettre en évidence la conséquence d'une distorsion structurale (par exemple, séparation des pics (100) de la variété cubique en doublet (100) et (001)). L'évolution, à température ambiante, des paramètres de maille avec la composition confirme l'influence sur la distorsion de la taille relative des deux cations. Après densification des échantillons, l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température permet de visualiser l'évolution de comportement électrique des composés (figure 7).

La diminution pour un taux croissant en strontium de la température de transition est liée à l'influence structurale du strontium telle qu'observée par diffraction des rayons X.

Conclusion

L'enseignement de la cristallographie proposé dans le cadre des formations « Matériaux » de l'Université Toulouse III Paul Sabatier, outre une nécessaire présentation des notions fondamentales, vise principalement à leur mise en pratique via des méthodes actuelles d'analyse. L'acquisition d'un diffractomètre a permis de mettre en place des séries de travaux pratiques apportant progressivement des illustrations aux différentes notions fondamentales gérant la diffraction, les techniques de mesures et les paramètres instrumentaux, jusqu'à la prise en compte des caractéristiques microstructurales des échantillons. Ces enseignements segmentés pour aborder toutes les notions indépendamment servent de base à la réalisation, par les étudiants, d'un projet dont l'objectif essentiel est la mise en place d'une démarche scientifique et

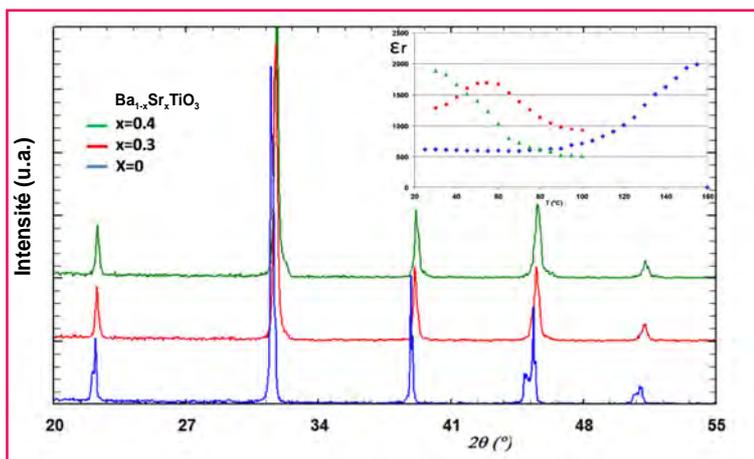


Figure 7 - Diffractogrammes et évolution de la permittivité relative pour des taux croissants x de solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

expérimentale permettant à partir d'échantillons inconnus d'identifier les phases en présence, de les quantifier et de définir leurs paramètres microstructuraux.

Les compétences à acquérir par l'étudiant sont adaptées au niveau visé, allant de l'utilisateur averti (licence professionnelle) à la formation de cristallographes (master 1) capables d'appréhender les relations structure/propriétés des matériaux. Elles servent de socle aussi bien à une application directe, par exemple lors de l'intégration du monde professionnel à un niveau assistant ingénieur, qu'à un approfondissement dans le cadre d'une formation doctorale. À noter que cette formation est aussi proposée dans le cadre de la formation continue où son contenu peut être aisément adapté en fonction du public visé.

Références

- [1] Chung F.H., Smith D.K., *Industrial Applications of X-ray Diffraction*, Marcel Dekker, 2000.

- [2] Mathieu F., *Exercices et Problèmes de Cristallographie*, Cépaduès Éditions, 2002 ; Mathieu F., *Cristallographie géométrique : de l'observation des cristaux aux lois des milieux cristallisés*, Cépaduès Éditions, 2004.
- [3] Licence professionnelle « Traitement et contrôle des matériaux », UE « Propriétés et méthodes d'analyse des matériaux » (6 ECTS – European Credits Transfer System –, 25 h CM, 15 h TD, 40 h TP), www.licencepromateriaux.univ-tlse3.fr.
- [4] Master 1 « Sciences des matériaux », UE « Organisation de la matière solide » (6 ECTS, 24 h CM, 24 h TD et 40 h TP), www.mastermateriaux.univ-tlse3.fr.
- [5] Snyder R.L., Fiala J., Bunge H.J., Defect and microstructure analysis by diffraction, *IUCr Monographs on Crystallography 10*, Oxford Science Publications, 1999.
- [6] Young R.A., The Rietveld Method, *IUCr Monographs on Crystallography 5*, Oxford Science Publications, 1993.
- [7] Symétrie de groupes d'espace, *IUCr Tables Internationales de Cristallographie, Vol. A*, T. Hahn (ed), 2006.
- [8] <https://www.ill.eu/sites/fullprof>
- [9] Madsen I., Scarlett N., Cranswick L., Lwin T., Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on powder diffraction. Round Robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h, *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, 34, p. 409.



A. Barnabé

Antoine Barnabé

est professeur à l'Université Toulouse III Paul Sabatier et responsable de la licence professionnelle « Traitement et contrôle des matériaux »*.

Patrick Rozier

est maître de conférences à l'Université Toulouse III



P. Rozier

Paul Sabatier et responsable de la première année du master « Sciences des matériaux ».*

* Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT), UMR 5085 CNRS/Institut Carnot, Université Toulouse III Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex. Courriels : barnabe@chimie.ups-tlse.fr ; rozier@chimie.ups-tlse.fr

L'Union des professeurs de physique et de chimie
Une association d'enseignants au service des enseignants
www.udppc.asso.fr

CONSULTEZ BupDoc
<http://www.udppc.asso.fr/bupdoc>

ENVOYEZ DES ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Le Bup
une revue scientifique
Tous les Bup de 1907 à ce jour en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement
abonnement@udppc.asso.fr

CONGRÈS
Lyon 26-29 oct. 2014

Rejoignez-nous !
UDPPC
facebook

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61
<http://www.udppc.asso.fr>

Des symétries aux propriétés physiques

Aspects fondamentaux et ingénierie

Virginie Simonet et Sylvain Petit

Résumé

La symétrie a toujours fasciné les hommes et symbolisé une certaine harmonie. Elle trouve un écho tout particulier dans les sciences, notamment en physique et en chimie. L'enjeu de cet article est de montrer le rôle prépondérant de cette notion familière et instinctive, pour prédire la pertinence ou l'occurrence de telle ou telle propriété physique des matériaux, sur la base d'arguments très généraux. Plus précisément, il décrit les symétries spatiales en cristallographie ainsi que les symétries liées au renversement du temps associées aux propriétés magnétiques, et énonce le principe de Curie et sa généralisation avec la notion de brisure de symétrie. Quelques exemples illustrant les notions de domaines, de chiralité, de couplage entre degrés de liberté sont détaillés avant de donner des perspectives de ce champ d'investigation toujours florissant en chimie et en physique.

Mots-clés

Cristallographie, structure cristalline, symétrie, propriétés physiques, brisure de symétries, chiralité.

Abstract

From symmetries to physical properties: fundamental aspects and process

Historically, the symmetry has fascinated the humankind and symbolized harmony. It is echoed especially in science, in physics and chemistry. The issue of this article is to show the important role of this concept, yet familiar and instinctive, to predict the relevance or the occurrence of any physical property of materials, on the basis of very general arguments. Specifically, it describes the spatial symmetries in crystallography and symmetries related to the time reversal, particularly relevant in magnetism, and states the Curie principle and its generalization to the concept of symmetry breaking. Some examples illustrate the concepts of domains, of chirality, of coupling between degrees of freedom, before giving prospective in this still flourishing field of research in chemistry and physics.

Keywords

Crystallography, crystal structure, symmetry, physical properties, broken symmetries, chirality.

La symétrie est un concept qui puise ses racines dans l'histoire de l'homme, de l'art à l'architecture, en passant par les mathématiques qui en ont fourni le formalisme. En sciences, les symétries sont un formidable outil de description de la matière et de caractérisation des systèmes physiques.

Historiquement, l'engouement pour les symétries a débuté d'une manière descriptive – par exemple les polyèdres réguliers de Platon (*figure 1*) –, puis en tant qu'outil de classification (des minéraux par exemple), enfin comme base de compréhension des phénomènes, assortie d'un cadre mathématique. En effet, la connaissance des symétries d'un système dans sa globalité permet de prédire ses propriétés physiques et, inversement, l'observation de certaines propriétés permet de remonter aux symétries du système. Cet outil est essentiellement qualitatif, offrant la possibilité de prévoir si une propriété est interdite ou peut être réalisée, les aspects quantitatifs étant associés aux détails microscopiques du système. L'utilisation des symétries peut enfin amener à une grande simplification et clarification des problèmes physiques ; elle permet de mettre en évidence l'universalité de certains comportements, et enfin de dégager des analogies entre des systèmes physiques en apparence très différents [1-7].

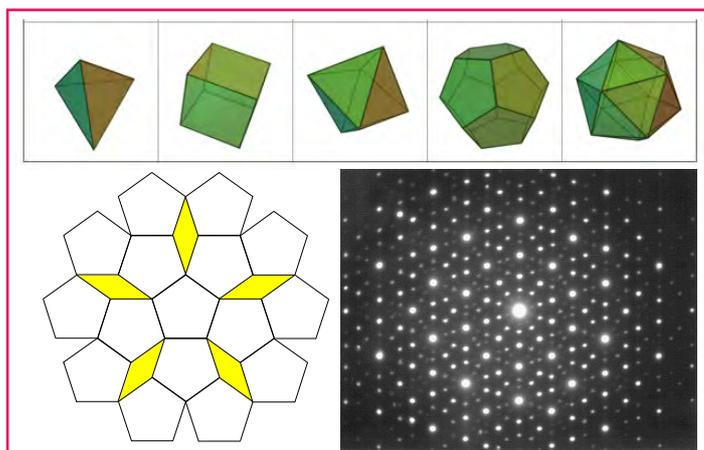


Figure 1 - En haut : polyèdres réguliers de Platon, avec de gauche à droite, le tétraèdre, le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre et l'icosaèdre ; en bas à gauche : impossibilité de paver l'espace avec des pentagones réguliers sans chevauchement ou espaces non couverts [1] ; en bas à droite : figure de diffraction d'un quasicristal [5].

La symétrie intervient dans des domaines très divers de la physique classique et quantique. On peut citer quelques

exemples très généraux :

- en **mécanique quantique** : factorisation des fonctions d'onde en une fonction déterminée par les symétries et une fonction d'onde dépendant explicitement du système considéré, prévision de la dégénérescence des niveaux d'énergie et des bons nombres quantiques, etc. ;
- dans l'étude des **molécules** : classification des niveaux électroniques et des modes de vibrations, prévision de leur activité en spectroscopie (Raman, Rayleigh, THz, neutron) ;
- en **matière condensée** :
 - dans la description des excitations collectives élémentaires (phonons, magnons, excitons etc.) ;
 - dans la forme des propriétés tensorielles (au sens général) des cristaux, qui traduisent la réponse de ces systèmes à une perturbation extérieure, telle qu'un champ électrique ou magnétique, une contrainte ou encore la température [3-4]. Ces relations s'expriment entre quantités de même nature mais peuvent aussi rendre compte d'effets croisés. Citons la pyroélectricité et l'effet électrocalorique (réponse électrique à une variation de température et inversement), la piézoélectricité et l'électrostriction (réponse électrique à une contrainte mécanique et inversement), la ferroélectricité (réponse électrique *via* l'apparition d'une polarisation électrique à un champ électrique), l'élasticité (réponse élastique à une contrainte mécanique et inversement), le ferromagnétisme (réponse magnétique *via* l'apparition d'une aimantation à un champ magnétique), l'expansion thermique et l'effet piézocalorique (réponse mécanique à une variation de température et inversement), la magnéto-électricité (réponse magnétique à un champ électrique et inversement), le piézomagnétisme et la magnétostriction (réponse magnétique à une contrainte mécanique), l'effet électro-optique et magnéto-optique (réponse optique sous la forme d'une polarisation rotatoire ou de biréfringence à un champ magnétique et électrique respectivement), etc.

Des cristaux aux symétries spatiotemporelles

Cristallographie

L'étude scientifique de la symétrie, c'est-à-dire la description concise des propriétés d'invariance des systèmes physiques et chimiques dans certaines transformations, d'abord de nature géométrique, puis temporelle ou autres, ne débuta réellement qu'à la fin du XVIII^e siècle avec les premières investigations des cristallographes (voir l'article de G. Férey p. 29). La description des symétries a pu se développer par la suite grâce au formalisme mathématique inventé à la même époque : la théorie des groupes, et la théorie des représentations, en particulier sous forme matricielle. Cette démarche déboucha sur l'énumération, en 1890, des 230 groupes d'espace possibles des cristaux à trois dimensions. Rappelons qu'une symétrie est une transformation qui laisse un objet invariant. Un cristal, forme thermodynamiquement stable à basse température de la plupart des matériaux, est l'association d'un motif (ou groupe d'atomes) et d'un réseau. L'ensemble des opérations de symétrie, combinant symétries d'orientation et de translation, et qui laissent invariant un cristal parfait infini, muni de la loi de composition des opérations de symétrie, forme un groupe au sens mathématique, que l'on appelle groupe d'espace [5].

La symétrie d'orientation comprend conventionnellement en cristallographie les rotations d'ordre n (d'un angle de $2\pi/n$ autour d'un axe), les réflexions (symétrie par rapport à un miroir), l'inversion spatiale (qui revient à transformer chaque point en un point de coordonnées opposées par rapport au centre d'inversion), et les inversions rotatoires. Les groupes ponctuels sont obtenus en combinant de toutes les manières possibles des rotations et des inversions rotatoires. La symétrie de translation rend compte, quant à elle, de la périodicité du cristal.

D'une manière générale, la diffraction des rayons X et des neutrons constitue la technique expérimentale de choix pour déterminer les symétries de la matière (voir les articles de F. Porcher *et coll.* p. 98, de P. Roussel et O. Pérez p. 104, de G. Rousse et J. Rodríguez-Carvajal p. 108 et de R. Guinebrière p. 114). Une expérience de diffraction (basée sur la loi de Bragg) donne le module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique, ou de la densité de noyaux, et permet de sonder le réseau réciproque, spectre de Fourier du réseau réel. L'espace réciproque hérite des symétries du cristal, générant une figure de diffraction périodique et invariante par les symétries du cristal. Notons que la diffraction ajoute un centre de symétrie à cette figure de diffraction et qu'il faut utiliser la diffusion anormale pour étudier les cristaux non centrosymétriques.

La symétrie de renversement du temps

Une autre opération de symétrie très importante dans toutes les études concernant le magnétisme est la symétrie par renversement du temps (renversement de la convention d'orientation du temps). En effet, l'aimantation globale d'un corps peut être comprise comme la somme des moments magnétiques individuels créés par des boucles de courant infinitésimales (*figure 2*). Changer le sens du temps revient à faire circuler ces charges en sens inverse, et donc à inverser le sens de l'aimantation.

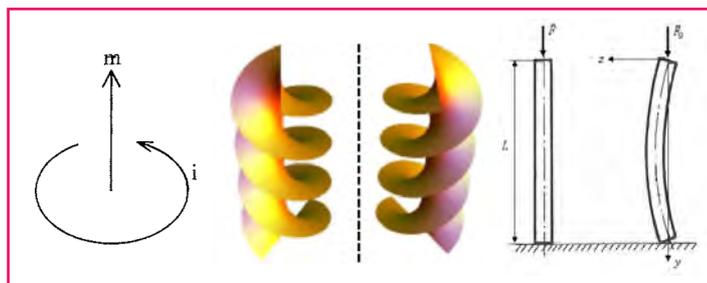


Figure 2 - De gauche à droite : boucle de courant matérialisant un moment magnétique ; les deux énantiomorphes d'une hélice [12] ; flambage d'une poutre.

Ces concepts de symétries spatiotemporelles sont abondamment utilisés dans la physique moderne. Par exemple, on conçoit qu'il est impossible de définir une origine absolue du temps, ou une origine absolue dans l'espace, ou encore une direction privilégiée dans l'espace. À chacun des cas correspond l'invariance des propriétés physiques par une certaine transformation, c'est-à-dire une propriété de *symétrie*. Ainsi, à l'absence d'origine absolue du temps correspond l'invariance par *translation dans le temps* ; à l'absence d'origine absolue dans l'espace correspond l'invariance par *translation dans l'espace* ; à l'absence d'une direction privilégiée correspond l'invariance par *rotation*

spatiale. Cette équivalence entre lois de conservation et invariance des lois physiques par certaines transformations de symétrie est appelée « théorème de Noether », établi en 1918, du nom de la mathématicienne Emmy Noether.

Des symétries aux propriétés physiques

La présence des symétries se reflète aussi dans l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux, souvent d'une manière très visuelle, dans la forme des cristaux qui peuvent présenter des faces naturelles, mais aussi dans leurs propriétés mécaniques, optiques, électriques, magnétiques...

En effet, les opérations de symétrie usuelles agissent sur les positions atomiques, mais aussi sur les grandeurs qui caractérisent les propriétés physiques et qui traduisent la réponse des matériaux à une perturbation extérieure (champ électrique ou magnétique, contrainte, température...). Ces réponses sont décrites en termes de tenseurs, de rang nul (scalaires), de rang 1 (vecteurs), de rang 2 ou plus. L'analyse des symétries permet de prédire la forme générale de ces tenseurs [4], les valeurs numériques étant liées aux détails microscopiques, propres à chaque cas particulier. Au cœur de cette analyse, on distingue les grandeurs polaires et axiales : les quantités dépendant des coordonnées de l'espace telles que le vecteur position ou la quantité de mouvement, et qui sont simplement renversées par la symétrie d'inversion spatiale sont appelées polaires. En revanche, les quantités telles que le moment angulaire ou le moment magnétique, qui sont invariantes par la symétrie d'inversion spatiale, sont appelées axiales. Pour bien comprendre cette distinction, on peut considérer l'action des symétries d'orientation sur une boucle de courant, circuit qui permet de définir un moment magnétique, vecteur axial, perpendiculaire à ce circuit (voir *figure 2*). Une rotation fait tourner la boucle de courant, et donc le vecteur axial. En revanche, l'inversion spatiale n'a aucune action et laisse invariant le vecteur axial. Enfin, un miroir (équivalent à une rotation d'ordre 2 suivie d'une inversion) inverse la composante du vecteur axial parallèle au miroir et laisse invariante sa composante perpendiculaire. Il est à noter qu'une loi physique ne peut relier entre elles que des grandeurs ayant le même caractère polaire ou axial, la même « dimension », et le même caractère d'invariance ou non vis-à-vis du renversement du temps. Ces considérations d'homogénéité des formules, basées sur les symétries, permettent de prévoir la forme de la réponse à une perturbation extérieure, comme nous l'avons mentionné plus haut.

La chiralité

La symétrie d'inversion spatiale est à la base de la notion de chiralité. Ce terme, qui vient du mot grec signifiant « main », a été introduit par Lord Kelvin en 1904 pour décrire un objet qui ne coïncide pas avec son image dans un miroir (symétrie de réflexion). L'objet et son image sont appelés énantiomorphes. Pasteur avait déjà identifié ce phénomène en 1848 à partir de l'observation de la morphologie des cristaux et de leur activité optique. La chiralité est une propriété très importante en chimie et en biologie, ne serait-ce que parce que les molécules du vivant sont fondamentalement homochirales, mais également en matière condensée (cristaux liquides, graphène, magnétisme). En cristallographie, on définira un objet chiral s'il n'est pas

superposable, à une rotation et/ou translation près, à son image obtenue par la symétrie d'inversion spatiale. Un archétype d'objet chiral est l'hélice (*figure 2*). La chiralité devient une notion encore plus subtile quand les aspects dynamiques sont pris en compte *via* la symétrie de renversement du temps. L.D. Barron a distingué les notions de vraie et fausse chiralités, qui correspondent à une chiralité spatiale invariante ou non par le renversement du temps respectivement [8]. Cette distinction a une signification physique puisque seul un processus caractérisé par une vraie chiralité peut en réalité initier un processus énantiosélectif, par exemple biaiser une réaction chimique de sorte qu'elle produise en excès un énantiomère donné.

Au-delà des cristaux

Notons que la combinaison des deux types de symétries, orientation et translation, est toutefois restrictive. Ainsi, les seules rotations compatibles avec la périodicité de translation sont les rotations d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6. La symétrie de rotation d'ordre 5 a néanmoins été observée dans les diagrammes de diffraction de phases ordonnées à longue distance appelées quasicristaux [9] (*figure 1*) (voir l'article de D. Gratias p. 143). Cette découverte a fait l'effet d'une véritable révolution car elle semblait contredire les résultats de la cristallographie conventionnelle basée sur les symétries. Ces phases sont en réalité dites quasipériodiques, dans le sens où leur périodicité de translation est effective dans un espace de dimension supérieure (dimension 6 pour un quasicristal à trois dimensions) et dont on fait une coupe pour retrouver l'espace ordinaire.

Notons que, au-delà des cristaux, on peut également caractériser les symétries d'autres systèmes moins ordonnés (mais plus symétriques), tels que les cristaux liquides, ou encore les verres, les amorphes ou les liquides qui par exemple ont une symétrie sphérique ($\frac{\infty}{mm}$) dans la représentation des groupes de Curie. Ces groupes font intervenir l'opérateur de rotation ∞ , limite des rotations d'ordre n lorsque n tend vers l'infini.

Principe de Curie et notion de symétrie Brisée

Ces réflexions menées au XIX^e siècle par les chimistes, physiciens et cristallographes ont abouti au principe, énoncé en 1894 par les frères Curie, stipulant que « *Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. La réciproque n'est pas vraie, c'est-à-dire que les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes* » [10]. Dans cette définition, la cause est un système physique dans son environnement et l'effet est une propriété physique de ce système. Ce principe fixe la limite minimale de la symétrie d'un effet. Il fixe aussi la limite maximale de la symétrie de la cause. En général, plus la symétrie d'un système est élevée, plus les informations fournies par le principe sont précises.

Les frères Curie ont énoncé leur principe à la suite de leurs recherches sur la piézoélectricité. Cette propriété, qui décrit l'apparition d'une polarisation électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique, est réalisée dans certains cristaux comme le quartz, la tourmaline ou la pechblendé. Un cristal de tourmaline, par exemple, se polarise électriquement lorsqu'on le comprime dans la direction de l'axe ternaire de

la structure. Du point de vue de la symétrie, un cristal ne peut pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre d'inversion (structure dite *centrosymétrique*). Selon le principe de Curie, l'effet (apparition d'une polarisation électrique) n'ayant pas de centre d'inversion serait alors moins symétrique que la cause (l'ensemble centrosymétrique du cristal et de la force exercée). Macroscopiquement, la création d'un dipôle électrique lorsque la structure est déformée par une contrainte provient de la disposition asymétrique des ions positifs et négatifs dans le quartz non centrosymétrique par exemple.

Les scientifiques ont toutefois réalisé que le principe de Curie n'était pas assez général : la symétrie peut en effet être « brisée ». Prenons l'exemple d'une poutre cylindrique. La symétrie de révolution autour de son axe peut être brisée si l'on exerce une pression suffisante, perpendiculairement à sa section droite (Euler, 1744). La poutre s'incurve alors subitement, autrement dit, elle « flambe » (voir *figure 2*). La symétrie brisée étant continue, il existe une infinité de domaines, c'est-à-dire de directions possibles pour la courbure de la poutre. Chaque domaine a une symétrie $2mm$, et ce n'est que l'ensemble des domaines qui possède la symétrie de révolution initiale ∞/mm (voir *figure 1*). Le principe de Curie n'est alors plus valide strictement, et il faut comprendre par « effet », l'ensemble de toutes les solutions possibles. Ceci conduit à une généralisation du principe de Curie : « Si on a une cause de symétrie K , soit il n'y a qu'un effet et sa symétrie est au moins celle de K , soit il y a plus d'un effet : il y a brisure de symétrie. Tous les effets forment alors un ensemble de symétrie K . » Cette même idée explique que les domaines, magnétiques ou ferroélectriques par exemple, soient de symétries plus basses que celles de l'état désordonné, mais que pris dans leur ensemble, ils restaurent néanmoins les symétries de l'état paramagnétique ou paraélectrique. D'une manière très générale, les symétries sont ainsi codées dans les défauts intrinsèques du système (domaines, dislocation, lacunes, etc.).

Cette notion de symétrie brisée est fondamentale en physique de la matière condensée [6-7]. En effet, à basse température, la très grande majorité des systèmes physiques réels présente un état fondamental qui ne possède pas toute la symétrie de l'hamiltonien qui les décrit. L'exemple le plus simple de ce phénomène est l'existence des formes cristallines, qui brisent spontanément la symétrie de translation continue. D'autres symétries peuvent aussi être brisées, comme la symétrie d'inversion dans le cas de la ferroélectricité ou comme la symétrie par renversement du temps dans le cas du magnétisme. Sur ce même schéma, on peut prendre en considération d'autres symétries, plus abstraites. Par exemple, à chaque fois que l'hamiltonien est tel que le nombre total de particules est conservé, ou plus généralement qu'une « charge » est conservée, le système présente une symétrie que l'on appelle « invariance de jauge ». C'est par exemple cette symétrie qui est brisée dans le cas de l'état supraconducteur.

L'étude des transitions de phases, vues sous cet angle de la perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie, joue un rôle central en physique. Pour spécifier l'état microscopique du système, on introduit une variable supplémentaire, ou « paramètre d'ordre », nulle au-dessus de la température critique (dans la phase la plus symétrique) et non nulle dans la phase la moins symétrique. Le comportement de cette variable au voisinage de la température de transition est décrit par des fonctions qui varient en loi de puissance. Les exposants « critiques » de

ces lois font l'objet de la théorie de Landau des transitions de phase. Le concept de symétrie est donc intimement relié à celui d'ordre et donc à celui d'entropie. La perte d'éléments de symétrie correspond à une croissance de l'ordre. C'est un concept fondamental mais contre-intuitif (nous remarquons les symétries lorsqu'elles sont peu nombreuses). Ainsi, lorsqu'un corps s'ordonne en changeant de phase, il perd des symétries et son entropie diminue.

En parallèle de la notion de paramètre d'ordre, la théorie de Landau des transitions de phase met en jeu le concept de rigidité. Cette rigidité traduit physiquement le fait qu'il faut fournir une certaine énergie pour faire varier la valeur du paramètre d'ordre : par exemple dans la paroi qui sépare deux domaines magnétiques, dans une dislocation qui sépare deux domaines cristallographiques, etc. Un autre résultat général de la théorie des transitions de phase concerne la nature des états excités. L'invariance du système se traduit en effet par l'existence d'excitations dont l'énergie tend vers zéro dans la limite des longueurs d'ondes infinies. C'est ce qu'on appelle un boson de Goldstone. Dans le cas d'une symétrie continue, il existe une infinité de choix possibles pour briser la symétrie, autant de « choix » qui se déduisent les uns des autres en appliquant la symétrie perdue. Dans le cas où les interactions sont à courte portée, le mode de Goldstone fait passer d'un « choix » à l'autre sans que cela ne coûte d'énergie.

Exemple des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des états condensés intermédiaires entre solides et liquides, dits mésomorphes (voir l'article de S. Norvez p. 148). Leur caractéristique principale est de présenter une anisotropie de leur fonction de corrélations de paires, qui dépend alors de la direction du vecteur position \mathbf{r} et non pas seulement de son module comme dans les liquides isotropes. Ces phases présentent une grande richesse de structures, que l'on peut classer *via* les symétries (*figure 3*). Les phases nématiques présentent un ordre orientationnel à longue distance, les molécules (de forme allongée) s'alignant globalement le long d'une direction unique. Dans les phases smectiques, les molécules s'arrangent sous forme de couches et présentent un ordre de translation (à courte ou longue portée) perpendiculairement aux couches, et éventuellement un ordre orientationnel au

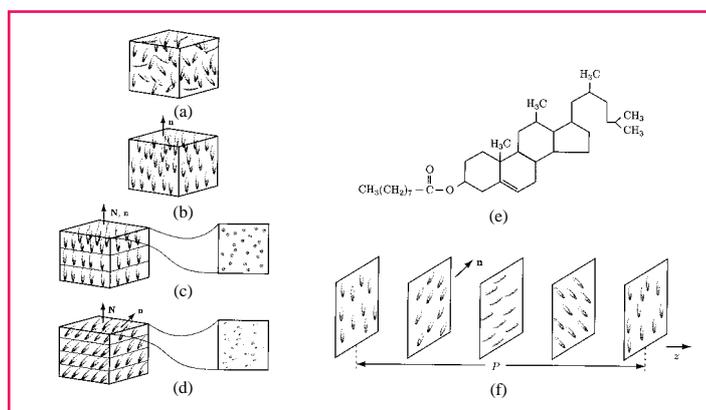


Figure 3 - Différents types de cristaux liquides : (a) liquide isotrope, (b) nématique, (c) smectique A, (d) smectique C, (f) cholestérique. Ce dernier est constitué de molécules chirales telles que représentées en (e). N est la normale aux couches smectiques, n le directeur des molécules, et P le pas de l'hélice qui se propage suivant z [11].

sein des couches. Les phases cholestériques sont quant à elles produites par des molécules chirales dont la direction tourne en formant une hélice de grande période. Considérons à présent l'exemple d'une transition de phase entre un liquide (symétrie de la sphère (∞/∞)) et un nématique qui a la symétrie du cylindre (∞/mm) , sous-groupe de la précédente. Le principe de Curie généralisé nous dit que sous la température de transition, on obtient un nématique formé de domaines ayant leurs directeurs (c'est-à-dire le grand axe des molécules) orientés dans toutes les directions. L'effet est donc l'ensemble des domaines nématiques qui restaurent la symétrie de la sphère. On peut orienter les domaines par l'action d'un champ magnétique. Ce champ a la symétrie d'un cylindre tournant ∞/m . La cause, c'est-à-dire l'ensemble phase liquide et champ magnétique, a alors la symétrie ∞/m et l'effet sera donc un domaine nématique orienté selon le champ magnétique. On vérifie bien le principe de Curie selon lequel la symétrie de l'effet est au moins celui de la cause : $\infty/m \subset \infty/mm$.

Les symétries des cristaux liquides permettent aussi de prédire leurs propriétés, par exemple leur activité optique (biréfringence) ou la pyroélectricité (changement de polarisation électrique induit par une variation de température). Considérons des molécules qui possèdent un moment électrique dipolaire. Pour cela, elles ne doivent pas avoir de centre d'inversion. Si elles possèdent un miroir ou un axe de rotation, le moment dipolaire est nécessairement parallèle à ce miroir ou à cet axe. Si la molécule possède plusieurs axes ou un axe et un miroir perpendiculaire à cet axe, il ne peut y avoir de moment dipolaire électrique. Il faut alors combiner les symétries des molécules avec celles des phases nématiques, smectiques et cholestériques pour déterminer lesquelles peuvent être ou non pyroélectriques. En définitive, seules les phases cholestériques, dont le seul élément de symétrie est un axe binaire contenu dans le plan des molécules et contenant des molécules chirales, peuvent avoir une polarisation électrique macroscopique.

Exemple de composé chiral multiferroïque

Dans cet exemple, nous allons nous intéresser à un oxyde de fer de la famille des langasites. Sa structure cristallographique est décrite par le groupe d'espace trigonal P321, qui est non centrosymétrique et contient un axe de rotation d'ordre 3 et trois axes de rotation d'ordre 2 qui lui sont perpendiculaires et à 120° les uns des autres. Ce groupe d'espace ne contient que des rotations propres et décrit donc une structure chirale avec ses deux formes cristallines énantiomorphes. Cette structure est présentée figure 4, où est souligné l'arrangement des atomes de fer dans les plans (a, b) sous forme de petits triangles sur un réseau triangulaire.

Grâce à la présence d'atomes de Fe^{3+} magnétiques, ce composé s'ordonne magnétiquement à $T_N = 27$ K avec un vecteur de propagation valant (0, 0, 1/7) qui signifie que la maille magnétique est sept fois plus grande suivant l'axe **c** que la maille atomique. Au-dessus de la température d'ordre, on peut identifier les fluctuations magnétiques du cristal d'après les symétries du groupe paramagnétique. Lors d'une transition du second ordre, un des modes de fluctuation se stabilise alors que les autres s'évanouissent. Chacun de ces modes correspond à une représentation irréductible du groupe de symétrie. Dans le cas du langasite de fer, l'ordre stabilisé correspond bien à l'un de ces modes

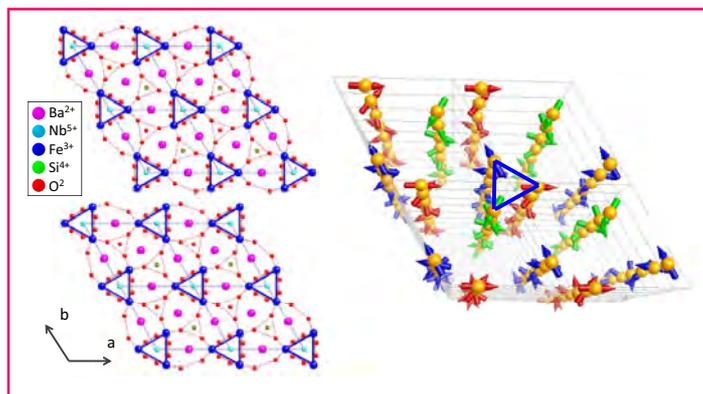


Figure 4 - À gauche : structure du langasite de fer sous ses deux formes énantiomorphes ; à droite : structure magnétique du langasite de fer avec les hélices se propageant le long de l'axe **c** et les moments à 120° au sein de triangles dans le plan (a, b). Les couleurs correspondent aux trois réseaux de Bravais [13].

et consiste en des hélices de moments magnétiques tournant autour de l'axe **c** avec une période de $2\pi/7$ et se propageant à partir de moments magnétiques orientés à 120° les uns des autres dans le plan (a, b) (figure 4) [12]. Cette structure magnétique est également chirale, ce qui signifie que les moments magnétiques tournent dans un sens unique au sein des hélices [13]. En outre, comme il n'y a pas de centre d'inversion, il n'y a pas de domaines de chiralités opposées.

Concernant les propriétés diélectriques de ce composé isolant, l'existence de deux types d'axes de rotation perpendiculaires exclut la ferroélectricité. Cependant, une faible polarisation électrique a été mesurée suivant l'un des axes de rotation d'ordre 2 sous T_N [14], avec trois domaines ferroélectriques à 120° . Ceci peut s'expliquer par l'abaissement de symétrie de la phase ordonnée magnétique par rapport à la phase paramagnétique et impliquerait que l'axe de rotation d'ordre 3 est perdu dans la phase paramagnétique.

Exemple de manipulation des domaines via le couplage magnétoélectrique

MnPS_3 est un composé lamellaire dont le sous-réseau des ions Mn^{2+} s'ordonne au-dessous de $T_N = 78$ K dans la structure antiferromagnétique colinéaire décrite figure 5. Son groupe d'espace monoclinique paramagnétique est $C2/m$, qui aboutit au groupe ponctuel $2'/m$ dans l'état magnétique en ajoutant l'effet du renversement du temps. Ce groupe ponctuel autorise un tenseur magnétoélectrique, couplant linéairement une composante magnétique et une composante électrique, de la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$$

On remarque que les éléments diagonaux sont nuls, ce qui implique une orthogonalité des composantes magnétiques et électriques couplées. Il existe deux domaines magnétiques dits à 180° (c'est-à-dire avec les moments inversés), images l'un de l'autre par le renversement du temps, symétrie qui est brisée dans la phase magnétique. Ces domaines magnétiques ont une énergie différente lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique et à un champ électrique choisis

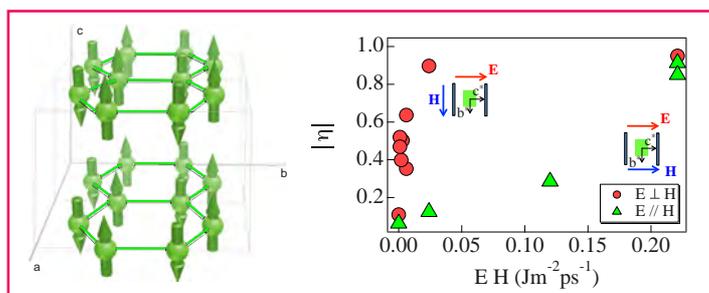


Figure 5 - À gauche : structure antiferromagnétique colinéaire de MnPS_3 ; à droite : population relative des domaines à 180° , $|\eta|$, en fonction du produit des modules des champs électrique et magnétique dans des configurations où ces champs sont parallèles ou orthogonaux [15].

conformément au tenseur magnétoélectrique, la différence étant proportionnelle à $2\alpha_{ij}E_iH_j$. En refroidissant MnPS_3 en dessous de T_N en champs nuls, les deux types de domaines apparaissent en proportions égales. En revanche, la même opération sous champs magnétique et électrique orthogonaux et non nuls permet de sélectionner un domaine plutôt que l'autre grâce à ce couplage magnétoélectrique [15].

Perspectives

Les symétries sont encore et toujours en première ligne dans l'exploration de la matière et dans les axes de recherche les plus modernes.

En matière condensée, les chercheurs s'intéressent en particulier à des matériaux qui présentent plusieurs degrés de liberté couplés. Cette recherche implique l'étude des symétries des différentes propriétés physiques et de leur couplage. Les degrés de liberté impliqués, de charge, de spin, de moment orbital, de réseau, qui coexistent ou qui sont en compétition, engendrent des comportements et des phases nouvelles. L'idée est de combiner différentes propriétés physiques au sein des mêmes matériaux en vue d'obtenir des réponses bien spécifiques, ou « fonctions », en réponse à une perturbation extérieure.

Par exemple, les matériaux appelés « multiferroïques », dont le langasite de fer précédemment décrit est un

exemple, combinent à la fois ferroélectricité et magnétisme (degrés de liberté de charge, de réseau et magnétiques). En termes de symétrie, la stabilité de ces phases requiert à la fois une brisure de la symétrie par renversement du temps et par inversion spatiale. Le point important, qui aiguise la curiosité de la communauté scientifique, est que les deux paramètres d'ordre sont intimement couplés par l'effet magnétoélectrique. Un champ électrique extérieur peut agir sur les moments magnétiques, et *vice versa*, un champ magnétique peut agir sur la polarisation électrique, ce qui ouvre toute une série d'applications possibles, notamment en électronique de spin. On s'accorde aujourd'hui à penser que c'est un couplage inhabituel entre les spins et le réseau atomique qui est à la base des propriétés de ces matériaux. Ce couplage se traduit encore par l'existence d'un mode de Goldstone particulier qui pourrait être un mode « mixte », résultat d'une hybridation des excitations élémentaires magnétiques (magnons) avec les excitations de réseau (phonons).

Du point de vue de la recherche de matériaux multifonctionnels, une voie simple est de tenter d'identifier, *via* les symétries de leur groupe d'espace, les composés existant susceptibles de présenter les propriétés désirées. Dans le cas des composés multiferroïques, les deux brisures de symétries requises limitent sensiblement les conditions d'existence de magnétisme et de ferroélectricité dans les matériaux massifs habituels tels que les oxydes. Une voie alternative, essentiellement issue de la chimie moléculaire, repose sur l'ingénierie cristalline. Elle consiste à créer des architectures inorganique-organique en agencant des briques élémentaires (ligands organiques polaires ou chiraux, ions ou agrégats magnétiques, etc.) générant des propriétés cumulées. Citons l'exemple d'architectures métallo-organiques constituées d'atomes métalliques, susceptibles de conférer des propriétés magnétiques au matériau, et de molécules organiques rigides favorisant un certain type d'interactions entre les sites magnétiques et permettant de créer une architecture poreuse. Les pores peuvent être remplis par des molécules polaires qui vont s'ordonner au cours de l'abaissement de la température, produisant des ordres (anti)ferroélectriques coexistant avec le magnétisme (figure 6) [16].

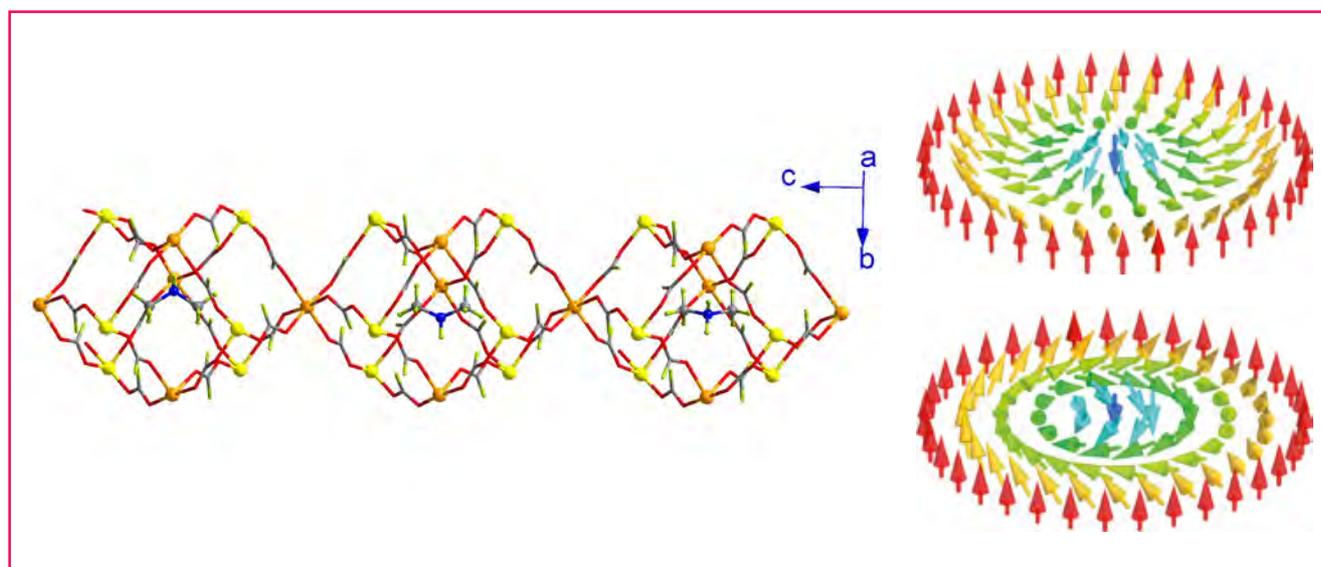


Figure 6 - Architecture organométallique avec des molécules polaires Me_2NH_2 au sein des cavités formées par des ligands HCOO^- et les ions Fe(II) et Fe(III) responsables du magnétisme en orange et jaune respectivement [16] et deux sortes de skyrmions [17].

Une troisième voie repose sur l'utilisation de techniques de nanofabrication afin de créer des hétérostructures présentant des propriétés couplées. Des matériaux multiferroïques sont ainsi obtenus en combinant des couches de matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques. On peut également utiliser le couplage magnétoélectrique au sein des couches ou à l'interface afin de manipuler le magnétisme ou la ferroélectricité *via* les champs électrique et magnétique respectivement. Enfin, les interfaces de ces systèmes peuvent présenter des symétries intéressantes et différentes de celles du volume, qui peuvent entrer en ligne de compte dans la fonctionnalisation de ces architectures.

Ces propriétés d'interface sont ainsi à la base d'une perspective très intéressante dans le domaine de la spintronique. L'idée proposée est d'utiliser une structure de spins de petite taille, constituée d'un « enroulement chiral de spins » appelé skyrmion (*figure 6*) pour le stockage d'information ou dans des dispositifs logiques [17]. Des textures de spins basées sur des skyrmions ont été mises en évidence dans des matériaux massifs tels que MnSi où elles sont stabilisées par une interaction magnétique anisotrope appelée interaction de Dzyaloshinskii-Moryia (DM). Cette interaction magnétique entre deux spins S_i et S_j , qui s'écrit $D_{ij}(S_i \times S_j)$, avec D_{ij} le vecteur de DM, résulte du couplage spin-orbite. L'existence et la direction du vecteur D_{ij} dépendent de la symétrie de la paire des deux spins considérés. En particulier, cette interaction nécessite l'absence de centre d'inversion au milieu du segment reliant les deux spins. Ceci est le cas dans le composé non centrosymétrique MnSi, mais aussi à l'interface de deux couches atomiques où l'inversion spatiale est brisée. Dès lors, en utilisant des ions d'une couche ferromagnétique (ex. fer) interagissant magnétiquement *via* un atome de l'autre couche avec un fort couplage spin-orbite (ex. iridium), des skyrmions pourraient être ainsi créés et manipulés, par exemple avec des champs électriques.

Conclusion

Les symétries sont fascinantes car elles procurent un outil de compréhension et d'investigation puissant du monde qui nous entoure, allié à un aspect universel et esthétique. Elles étaient d'ailleurs initialement synonymes d'harmonie. Elles ont intéressé les hommes de l'Antiquité à nos jours où elles continuent de jouer un rôle de tout premier ordre, à la pointe de la recherche, en particulier en matière condensée. Elles constituent un outil essentiel à connaître et à maîtriser, en particulier pour orienter la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés inédites, et ce de la manière la plus efficace.

Les auteurs remercient chaleureusement C.V. Colin pour les discussions enrichissantes qui ont encouragé et facilité la rédaction de cet article.

Références

- [1] Grenier B., Simonet V., Schober H., Contribution of symmetries in condensed matter, *The European Physical Journal*, **2012**, 22, p. XX.
- [2] Sivardière J., *Symétries et Propriétés Physiques*, EDP Sciences, **2004**.
- [3] Newnham R.E., *Properties of Materials*, Oxford University Press, **2005**.
- [4] *Tables internationales de cristallographie*, vol. A et C.
- [5] Physique de la Matière condensée, Cours de M2 de Sylvain Ravy, **2007** (<https://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article531>).
- [6] Cohen-Tannoudji G., Sacquin Y., *Symétrie et Brisure de symétrie*, EDP Sciences, 1999.
- [7] Symétries brisées en théorie statistique des champs, Cours de M2 de Michel Hériier, **1994** (<https://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article1356>).
- [8] Barron L.D., True and false chirality and absolute asymmetric synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, p. 5539.
- [9] Schechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, p. 1951.
- [10] Curie P., Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique, *Phys. Theor. Appl.*, **1894**, 3, p. 393.
- [11] Chaikin P.M., Lubenski T.C., *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, **1995**.
- [12] Marty K., Simonet V., Ressouche E., Ballou R., Bordet P., Lejay P., Single domain magnetic helicity and triangular chirality in structurally enantiopure $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 247201.
- [13] Simonet V., Loire M., Ballou R., Magnetic chirality as probed by neutron scattering, *European Physics Journal Special Topics*, **2012**, 213, p. 5.
- [14] Lee N., Choi Y.J., Cheong S.-W., Magnetic control of ferroelectric polarization in a self-formed single magnetolectric domain of multiferroic $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 104, p. 072904.
- [15] Ressouche É., Loire M., Simonet V., Ballou R., Stunault A., Wildes A., Magnetolectric MnPS_3 as a candidate for ferrotoroidicity, *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, p. 100408(R).
- [16] Cañadillas-Delgado L., Fabelo O., Rodríguez-Velamazán J.A., Lemée-Cailleau M.-H., Mason S.A., Pardo E., Lloret F., Zhao J.-P., Bu X.-H., Simonet V., Colin C.V., Rodríguez-Carvajal J., The role of order-disorder transitions in the quest for molecular multiferroics: structural and magnetic neutron studies of a mixed valence iron(II)-iron(III) formate framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 19772.
- [17] Fert A., Cros V., Sampaio J., Skyrmions on the track, *Nature Nanotechnology*, **2013**, 8, p. 152.



V. Simonet

Virginie Simonet

est chargée de recherche à l'Institut Néel, UPR 2940 du CNRS et Université Grenoble Alpes*.

Sylvain Petit

est chercheur au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), UMR 12 CEA/CNRS**.



S. Petit

* Institut Néel, CNRS/Université Grenoble Alpes, 25 rue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9.

Courriel : virginie.simonet@neel.cnrs.fr

** Laboratoire Léon Brillouin, Centre CEA de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : sylvain.petit@cea.fr

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

Croissance en solution de cristaux massifs

Julien Zaccaro et Alain Ibanez

Résumé	Cet article présente les fondamentaux de la croissance de cristaux en solution basse température, en illustre quelques aspects de nature et à des échelles différentes et en décrit succinctement quelques réalisations.
Mots-clés	Cristaux, cristallographie, cristallogenèse, solution, hydrothermale, solvant, sursaturation.
Abstract	Crystal growth in solution This article introduces the basic elements of crystal growth in solution, some of its aspects to give an idea of their diversity in size and nature and examples of implementation.
Keywords	Crystals, crystallography, crystal growth, solution, hydrothermal, solvent, supersaturation.

Parmi les différentes méthodes de croissance cristalline, l'utilisation de la phase fondue est la plus répandue car elle permet de faire croître directement des cristaux de grande taille, de haute qualité, avec des vitesses de croissance pouvant atteindre plusieurs mm/h. Néanmoins, ces techniques ne sont pas applicables aux composés qui présentent un point de fusion trop élevé, une forte pression de vapeur au-dessus du point de fusion, une fusion de type non congruente (variation de composition chimique entre phases solide et fondue) ou une transition structurale dans l'état solide entre températures de fusion et ambiante. Dans ces cas là, seule l'utilisation d'un solvant permet de faire croître des cristaux à plus basse température. On distinguera les solvants inorganiques utilisés à haute température (méthode des flux) des solvants aqueux ou organiques utilisés pour des températures proches de l'ambiante (croissance en solution basse température) ou sous pression, à des températures supérieures à l'ébullition du solvant (croissance hydrothermale).

Solvant, solubilité et sursaturation

Un « bon » solvant ne doit pas réagir avec le soluté (composé dissout) ou les éléments du réacteur. Il doit présenter une densité inférieure à celle du cristal à faire croître et une faible viscosité favorisant les phénomènes de transport. Sa pureté sera élevée pour un coût acceptable avec une toxicité réduite. Enfin, il devra favoriser des morphologies massives des cristaux produits. Outre ces critères, le paramètre clé pour le choix d'un solvant est la quantité maximale de composé qu'il peut dissoudre : la limite de solubilité, qui est généralement définie par le terme « solubilité ». Cette capacité de solvatation peut dépendre de plusieurs propriétés intrinsèques au solvant (comme sa polarité) ou, plus intéressant pour l'élaboration de cristaux, de paramètres extérieurs comme la température et la pression. Cette dépendance en température de la solubilité (figure 1) est la plus facile à mettre en œuvre selon des conditions expérimentales bien contrôlées. C'est pourquoi, avant toute cristallogenèse en solution, il est indispensable d'établir la courbe de solubilité du composé à faire croître dans le solvant choisi. Dans la grande majorité des cas, la solubilité augmente avec la température

(solubilité directe) ; cependant, quelques composés présentent des solubilités rétrogrades, qui diminuent quand la température augmente (CaCO_3 , Li_2CO_3 , AlPO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \dots$).

D'un point de vue thermodynamique, la limite de solubilité X_o (concentration en soluté exprimée en fraction molaire) suit une loi de van't Hoff faisant intervenir l'enthalpie de dissolution ΔH_{diss} :

$$X_o(T) = X_{\infty} e^{\frac{-\Delta H_{\text{diss}}}{RT}}$$

Lorsque l'on se trouve à cette **limite de solubilité**, le composé cristallisé dans la solution est à l'équilibre thermodynamique avec le composé dissout. Ainsi, à la limite de solubilité, le potentiel chimique μ_o du composé dissout est égal à celui du composé cristallisé et il n'y a pas de transfert net de soluté d'une phase vers l'autre. En dessous de cette limite de solubilité (zone sous-saturée), le potentiel chimique du soluté est plus faible dans la phase dissoute : la phase cristalline aura tendance à se dissoudre. Au-dessus de la limite de solubilité (zone sursaturée), le potentiel chimique est plus faible dans la phase cristallisée que dans la phase dissoute qui aura donc tendance à recristalliser. Le moteur du transfert d'une phase vers l'autre est donc la différence de potentiel chimique entre les deux phases. Cette différence constitue ainsi le paramètre majeur de la croissance en solution, qui correspond à la **sursaturation S** :

$$S \equiv \frac{\mu - \mu_o}{RT} \approx v \ln\left(\frac{X}{X_o}\right)$$

où v est le coefficient stœchiométrique des ions du soluté ($v = 1$ pour les solutés neutres), X représente la concentration de soluté effectivement dissout et X_o la limite de solubilité dans les mêmes conditions (P, T). Cette expression permet ainsi de quantifier l'écart à l'équilibre thermodynamique de la solution : à l'équilibre, $X = X_o$ et $S = 0$; en solution sous-saturée, $X < X_o$ et $S < 0$, tandis qu'en solution sursaturée, $X > X_o$ et $S > 0$.

La figure 1 montre que le domaine sursaturé présente une zone métastable pour les sursaturations modérées et une zone labile pour des sursaturations élevées. En solution

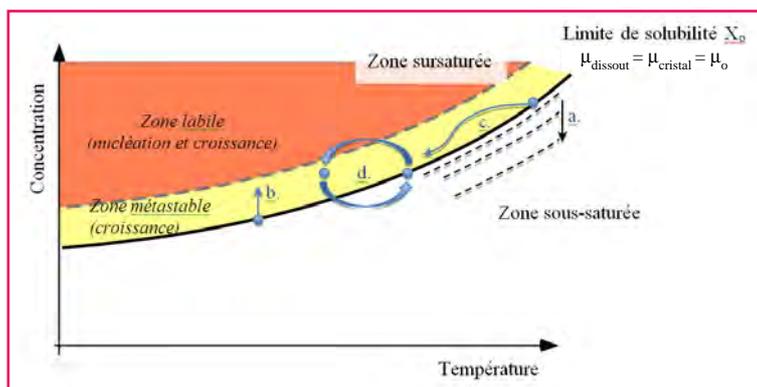


Figure 1 - Évolution de la limite de solubilité en fonction de la température (cas d'une solubilité directe) et différentes méthodes de création de la sursaturation : a) modification du solvant ; b) évaporation du solvant ; c) abaissement de température ; d) circulation de solution dans un gradient thermique.

sursaturée, le soluté tend à retourner vers la phase solide cristallisée. Or, la formation spontanée d'une phase solide (nucléation) s'accompagne de la création d'une interface qui représente un coût en énergie de surface. Si la sursaturation n'est pas suffisamment importante, ce coût énergétique d'interface demeure trop élevé pour un gain en potentiel chimique trop faible et il n'y aura pas apparition d'une nouvelle phase solide, et donc pas de nucléation de nouveaux cristaux. Toutefois, si une phase solide est déjà présente dans la solution, sous forme de germes cristallins, alors le transfert de soluté de la phase dissoute vers la phase solide pourra s'opérer (croissance). Si pour activer la croissance on augmente la sursaturation, en s'écartant davantage de la limite de solubilité, lorsque le gain en potentiel chimique devient suffisant, la nucléation spontanée de nouvelles cristallites devient énergétiquement possible : on sort de la zone métastable (croissance seule) pour aller vers la zone labile (croissance et nucléation) (figure 1).

Avec l'apparition de la nucléation, outre le risque de voir des cristaux parasites se fixer sur les monocristaux en cours de croissance, toutes les cristallites se développent très rapidement, au détriment des cristaux à faire croître, ce qui conduit généralement à l'arrêt de l'expérience. C'est donc uniquement dans l'étroit domaine de la zone métastable que peut être réalisée la croissance en solution de monocristaux. La cristallogenèse en solution de monocristaux revient donc à maîtriser des états de sursaturation faibles ($S < 0,05$), qui conduisent uniquement à la croissance des cristaux issus des germes cristallins initialement introduits dans la solution.

Parmi les différentes approches envisagées au cours du temps, certaines sont plus favorables que d'autres à l'obtention de monocristaux de bonne qualité et de grandes dimensions.

On peut créer une sursaturation dans une solution saturée par **modification graduelle du solvant**. Dans ce cas, la concentration X ne change pas, mais c'est la limite de solubilité X_0 qui est abaissée (figure 1, a) en changeant la nature ou le pH du solvant par ajout goutte à goutte de liquide ou par phase vapeur. Même si cette méthode est élégante, le contrôle de l'état de sursaturation de la solution est difficile. C'est pourquoi elle est limitée à l'élaboration de cristaux de taille réduite (cristaux de protéines pour des études cristallographiques par exemple) durant de courtes durées.

On peut également appliquer une sursaturation dans une solution par **évaporation du solvant**, ce qui augmente la concentration de soluté X dans le solvant restant (figure 1,

trajectoire b). Cette méthode est particulièrement efficace quand la solubilité évolue très peu avec la température, comme par exemple NaCl dans l'eau. Elle présente toutefois des limitations qui en font une méthode de croissance peu utilisée. En premier lieu, il est souvent délicat de contrôler le taux d'évaporation (solvant à pression de vapeur saturante élevée ou évoluant avec la concentration). De plus, l'évaporation de solvants composés de plusieurs constituants peut s'accompagner d'une variation de leur stœchiométrie (solutions aqueuses d'alcools ou d'acides par exemple), d'où une variation conjointe et opposée de X et X_0 . Enfin, l'évaporation du solvant concentre également les impuretés dont l'incorporation dans le cristal peut augmenter en cours de croissance.

C'est pourquoi, pour bien maîtriser la sursaturation sur de longues périodes, lors de la croissance de monocristaux de grandes dimensions (plusieurs cm^3 , voire dm^3), on utilise généralement la **température comme paramètre de contrôle et d'ajustement**. Dans le cas des croissances hydrothermales, la pression intervient également pour augmenter la solubilité du composé à faire croître, mais elle ne constitue pas un paramètre de contrôle et c'est bien la température qui permet de générer la sursaturation. Il existe principalement deux manières de créer la sursaturation au travers de la température. Dans le cas général des solubilités directes, l'abaissement de la température d'une solution saturée conduit à une diminution de la solubilité X_0 correspondante et la solution se trouve alors sursaturée (figure 1, trajet c). Le système tend à retourner vers l'équilibre par croissance de la phase solide (inflexion de la trajectoire vers le bas) ; ainsi l'abaissement graduel de la température (**méthode polythermale**) permet de maintenir le niveau de sursaturation et donc d'obtenir une croissance continue des germes cristallins.

Enfin, il est possible de créer la sursaturation par circulation de la solution entre deux zones de températures différentes (figure 1, d). Dans ce cas, une zone portée à température T_1 contient du composé à l'état solide en excès (corps nourricier), la concentration de la solution dans cette zone correspond donc à la solubilité à la température T_1 (zone de saturation). La solution est alors transportée (circulation par convection thermique, différence de densité, à l'aide de pompes...) vers la zone de croissance portée à une température T_2 pour laquelle la solubilité est plus basse. La solution arrivant dans la zone de croissance est alors sursaturée : $S \propto \ln(X_0(T_1)/X_0(T_2))$.

Ces **méthodes isothermales** sont plus complexes car elles obligent à contrôler le transport de solution en plus des aspects thermiques. Mais dans des cas particuliers comme les compositions intermédiaires de solutions solides, de cristaux dopés ou ceux présentant de très faibles variations de solubilité avec la température, la possibilité de travailler à des températures constantes tout au long de la croissance peut être un bénéfice (conditions stationnaires) qui compense largement le surcoût technologique.

Échelle macro-mésoscopique : transport, couche limite, hydrodynamique

Contrairement aux méthodes de croissance en phase fondue, l'utilisation d'un solvant requiert la diffusion du soluté vers la surface du cristal puis sa désolvation afin qu'il puisse être incorporé à la surface. De plus, l'incorporation de soluté

(entités cristallisantes) au cristal correspond à un changement de phase, la chaleur latente ainsi libérée à l'interface cristal/solution doit être extraite. La croissance cristalline en solution doit donc résoudre un double problème de transport : transport de masse du volume de la solution vers l'interface de croissance, et transport de chaleur depuis cette interface vers la solution. Le transport de masse du soluté vers l'interface de croissance est particulièrement problématique. En effet, sauf pour des vitesses d'échange de solution très importantes (plusieurs dizaines de cm/s [1]), le renouvellement de solution à l'interface de croissance ne compense pas la perte du soluté incorporé à la surface du cristal, d'où un appauvrissement local en soluté. Il se forme ainsi une « couche limite », appauvrie en soluté, qui réduit la sursaturation au niveau de la surface du cristal. La formation de cette couche limite est fonction de l'hydrodynamique à l'interface (convection, agitation), mais aussi du coefficient de diffusion du soluté dans le solvant. Ce dernier point a une importance particulière pour la croissance de cristaux de plusieurs cm^3 . En effet, l'appauvrissement en soluté est plus marqué au centre d'une face cristalline qu'à sa périphérie où il est partiellement compensé par la diffusion latérale de soluté. Si la face présente de grandes dimensions, le profil de sursaturation peut alors devenir fortement inhomogène au point de conduire à des croissances instables (inclusion de solvant, croissance creuses, etc.).

La réalisation de croissances stables de cristaux de dimensions centimétriques avec des vitesses de l'ordre de plusieurs mm/jour nécessite donc de travailler dans un régime de « convection forcée » où les cristaux sont mis en mouvement dans la solution de croissance (ou inversement) afin de réduire la couche limite. Il s'agit là de tout le champ de l'étude hydrodynamique de la croissance cristalline pour optimiser la géométrie des réacteurs de croissance, des supports des germes et systèmes d'agitation de solution, ainsi que les cycles de rotations alternées utilisés [2] afin de maximiser les phénomènes de transport.

Échelle micro-nanoscopique : entités cristallisantes, marches de croissance, morphologie, ségrégation

Sur la base des effets macro- et mésoscopiques que nous venons d'introduire, on peut comprendre et maîtriser le comportement global du système et mener à bien la croissance d'un cristal de relativement bonne qualité. Toutefois, si on s'attache à optimiser les vitesses de croissance (croissances rapides de plusieurs mm/j) ou la qualité des cristaux produits, il devient alors nécessaire de s'intéresser davantage aux mécanismes qui interviennent à l'échelle atomique. Pour les comprendre, la croissance en solution proche de la température ambiante constitue un champ d'étude privilégié. C'est en effet la seule méthode qui permet d'avoir un contrôle visuel aisé de la croissance et donc de mesurer précisément *in situ* les vitesses de croissance. C'est également la seule configuration transposable en cellules autorisant la mesure extrêmement précise (interférométrique) de la microtopographie des faces en cours de croissance [3], voire même de suivre la vitesse et la forme des marches atomiques (origine, hauteur, orientation, distribution) par microscopie à force atomique en solution [4].

Notre compréhension de tous les mécanismes à l'échelle atomique reste encore imparfaite. Néanmoins, on peut dire que la croissance en solution se fait sur des faces stables par

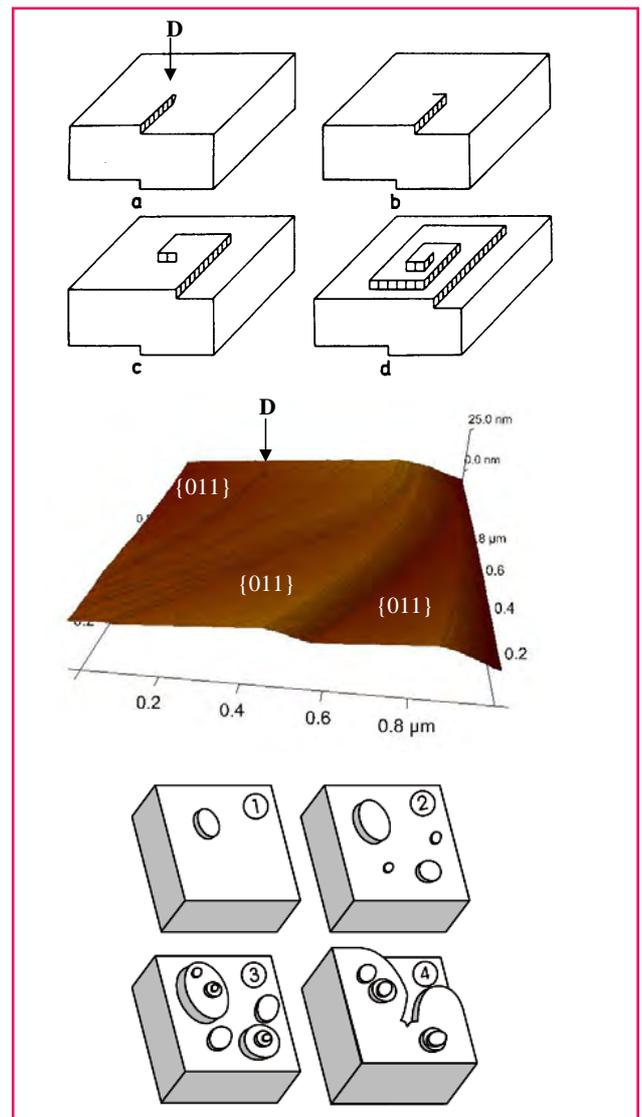


Figure 2 - De haut en bas. (a) Émergence d'une dislocation vis D formant une marche qui se propage (b) et s'enroule autour de la dislocation source (c) pour donner un îlot de croissance (d). Image en microscopie à force atomique d'une telle dislocation D ; on voit également les marches élémentaires de 0,5 nm qui se regroupent en paquets séparés par des terrasses de même orientation cristallographique {011}. (1) Nucléation d'un îlot bidimensionnel sur une face formant une marche à son pourtour ; (2) croissance de l'îlot par avancement de la marche ; (3)-(4) nucléations successives et coalescence des îlots.

avancement de marches. Les entités cristallisantes, après avoir été adsorbées à la surface, diffusent jusqu'au bord des marches de croissance où elles sont incorporées à la structure. Pour des sursaturations modérées ($S < 0,05$ à 25°C par exemple pour le KDP, KH_2PO_4), ces marches ont pour origine l'émergence de dislocations à la surface. Le décrochement de la structure cristalline qui correspond aux dislocations vis fait apparaître en surface ces marches qui vont progresser, s'enrouler autour de la dislocation source et s'étendre lors de la croissance pour donner des dômes symptomatiques (figure 2, a-d) conduisant à des vitesses de croissance lentes ($V \leq \text{mm/j}$).

Pour des sursaturations plus importantes ($S > 0,1$ à 25°C pour KDP), les marches de croissance sont majoritairement formées par nucléation d'îlots bidimensionnels sur la surface

(régime de nucléation bidimensionnelle, *figure 2*, 1-4), ce qui conduit à une augmentation significative de la vitesse de croissance (plusieurs mm/j).

D'autres phénomènes à l'échelle atomique ont été mis en évidence, comme des interactions entre marches de croissance qui, sous certaines conditions, se regroupent pour former des « trains de marches » séparées par des terrasses. Ces paquets de marches peuvent atteindre une hauteur cumulée de plusieurs micromètres et sont la cause principale d'inclusions de gouttelettes de solution dans les cristaux et de la formation au niveau macroscopique de faces vicinales. Des impuretés peuvent également s'adsorber à la surface du cristal et réduire ou même bloquer l'avancement des marches de croissance de certaines faces, et donc modifier radicalement la morphologie macroscopique du cristal. C'est également des différences de sites d'incorporation (anisotropie cristalline, dimension, charge) qui permettent d'expliquer l'incorporation sélective d'éléments dopants ou d'impuretés par différentes faces d'un cristal.

Exemples de réalisations pratiques

L'élaboration de monocristaux est donc un processus dont la réalisation expérimentale peut être techniquement ardue et dont l'optimisation nécessite de trouver le meilleur compromis entre un grand nombre de paramètres (chimiques, physiques, hydrodynamiques...). Certaines méthodes présentent ainsi le meilleur compromis pour des applications spécifiques, comme le montrent les quelques exemples ci-après.

Cristallogenèse par évaporation ou modification du solvant

Les croissances par évaporation ou modification du solvant ne sont pas utilisées pour l'élaboration de monocristaux de grande taille. Elles sont néanmoins largement utilisées pour la cristallisation de protéines. Dans ce cas, la quantité de matière première est souvent très limitée, ce qui rend inenvisageable toute recherche d'un « bon » solvant. Les techniques souvent employées sont celles de la goutte suspendue ou de la goutte assise (*figure 3*). Dans les deux cas, une goutte de solution contenant la protéine dissoute est maintenue dans un petit volume clos au-dessus d'un liquide. Il y a alors possibilité d'échange entre la solution et le liquide situé au bas du réservoir, par diffusion de leurs vapeurs. Selon la nature du liquide, on pourra avoir soit une évaporation du solvant, soit, dans le cas d'un non-solvant dans le bas du réservoir, une cristallisation par modification graduelle du solvant dans la goutte. Cet échange assure un transport

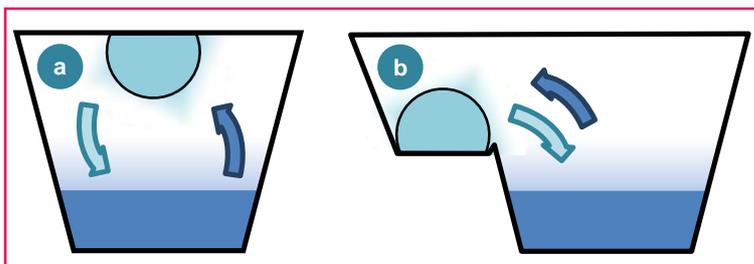


Figure 3 - Nucléation et croissance de cristaux par la méthode de la goutte suspendue (a) ou de la goutte assise (b). L'échange avec le liquide du réservoir (en bas) peut soit assécher la goutte (évaporation), soit y incorporer un non-solvant. L'échange par vapeur assure une augmentation très lente de la sursaturation, donc un faible nombre de cristaux qui croissent.

suffisamment lent pour que seul un petit nombre de cristaux se forment dans la goutte et qu'ils puissent ensuite croître.

Cristallogenèse par variation de température

Abaissement de température

La croissance par abaissement de température est dans la plupart des cas la méthode la plus simple pour élaborer en solution des cristaux de très bonne qualité, mais elle requiert une très bonne stabilité thermique. Pour éviter toute fluctuation rapide de température, le réacteur sera localisé dans une salle climatisée et peut être inclus dans un caisson isolant, voire dans une cuve d'eau fournissant une bonne inertie thermique. Ainsi, on peut réguler la température de la solution de croissance à $\pm 0,001$ °C et appliquer des abaissements de température parfaitement contrôlés de quelques dixièmes de degré par jour. La rotation alternée du support (plusieurs dizaines de tours par minute) sur lequel sont montés les germes dans la solution permet d'assurer un régime de convection forcée qui stabilise l'interface cristal/solution et évite les inclusions de solution dans le cristal. Ces conditions permettent d'obtenir des cristaux d'une haute qualité cristalline sous faibles sursaturations, ce qui conduit à des vitesses de croissance inférieures au mm/jour.

Pour l'élaboration de cristaux géants tels que celui de KDP présenté *figure 4*, on élève la sursaturation afin d'augmenter les vitesses de croissance à plusieurs mm/jour. Il faut donc élargir la zone métastable afin d'éviter la nucléation spontanée par circulation continue de la solution dans une zone du réacteur où l'on applique surchauffe et ultrafiltration afin d'éliminer les nuclei (agrégats atomiques) en cours de formation et d'éviter ainsi la nucléation parasite. Ceci a permis d'appliquer des sursaturations beaucoup plus élevées (jusqu'à $S = 0,4$) et d'atteindre des vitesses supérieures à 10 mm/jour [5] qui sont nécessaires à la synthèse de cristaux géants de KDP en quelques semaines au lieu de deux ans par la méthode d'abaissement lent classique.

Transport de solution

L'abaissement de température est relativement simple à mettre en œuvre et permet un contrôle visuel. De plus, on peut réaliser des croissances rapides selon des vitesses comparables à celles de méthodes en phase fondue. Cependant, lorsque la solubilité varie peu avec la température, ou s'il devient primordial d'élaborer les cristaux à température et sursaturations constantes (compositions intermédiaires de solution solide, cristaux dopés), l'abaissement de température n'est plus utilisable. La sursaturation est alors créée par circulation de la solution entre deux zones : zone de saturation dans laquelle la solution est enrichie en soluté par dissolution et zone de croissance. Afin de limiter au maximum le nombre de paramètres à ajuster, on utilise généralement la convection naturelle pour assurer la circulation de solution. Dans le réacteur présenté en *figure 5*, la zone chaude de saturation est située en haut. On y trouve le corps nourricier (cristaux submillimétriques contenus dans un récipient poreux). La solution plus concentrée, plus dense, tend à descendre vers la zone de croissance plus froide, créant ainsi la sursaturation. Il s'établit un mouvement de convection qui fait remonter une partie de la solution de la zone de croissance vers la zone de saturation. Des germes sont positionnés sur un support qui permet de les mettre en rotation dans la solution et d'assurer un régime hydrodynamique favorable à la croissance.

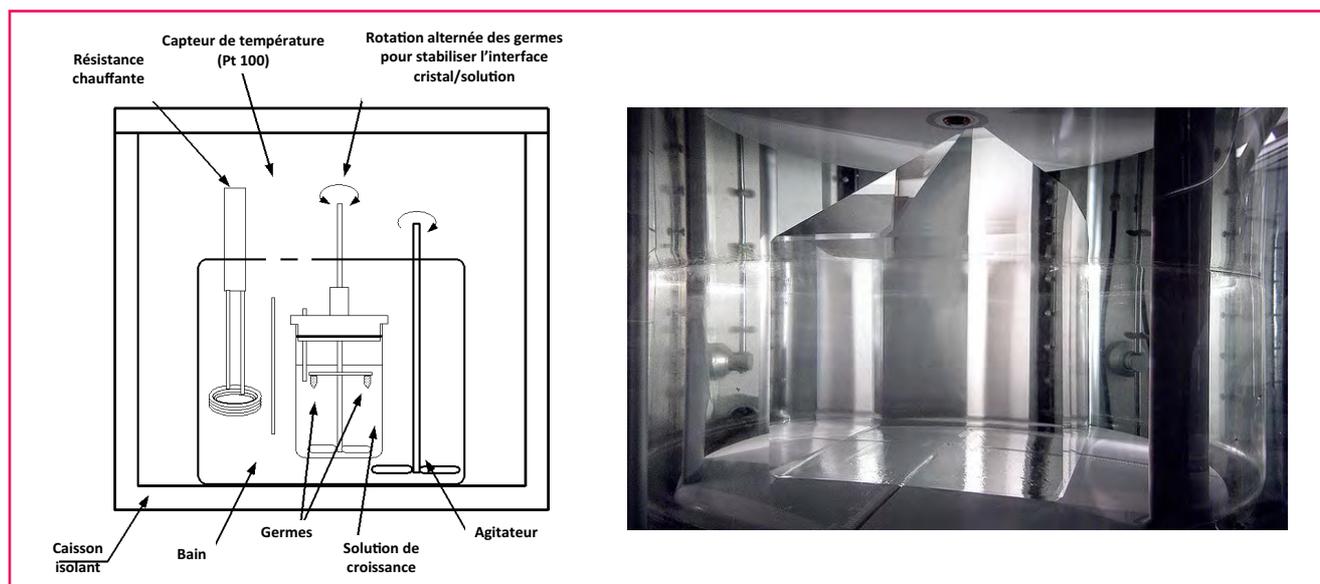


Figure 4 - À gauche, schéma représentant un système de croissance en solution par abaissement lent de température en laboratoire. À droite, système de mille litres pour la croissance de cristaux géants (50 cm de côté) de KH_2PO_4 (Lawrence Livermore National Laboratory, États-Unis).

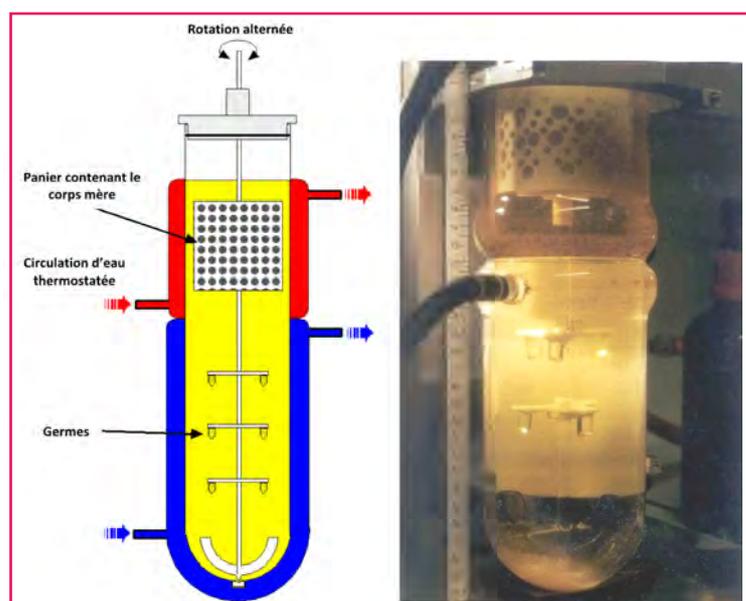


Figure 5 - Réacteur à gradient vertical de température utilisé pour faire croître simultanément six cristaux centimétriques parfaitement homogènes d'une composition intermédiaire d'une solution solide phospho-arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium (cristaux hybrides organominéraux) [6].

Comme pour l'abaissement de température, ces méthodes par transport de solution ont des vitesses de croissance limitées par la taille de la zone métastable. En élargissant celle-ci par élimination des nuclei en cours de formation (comme introduit plus haut), il est possible de faire croître des cristaux à température et sursaturation constantes selon des vitesses de croissance de plus de 10 mm/jour. Le conditionnement de la solution est alors plus complexe car il doit être réalisé rapidement, pendant le transport de solution entre zones de saturation et de croissance. De plus, la solution à traiter est plus propice à la nucléation car la dissolution du corps nourricier dans la zone de saturation l'enrichit en agrégats. Cette difficulté a été résolue en associant un traitement par ultrasons à la surchauffe de la solution qui permet de

dissocier efficacement les agrégats subcritiques (de taille inférieure au rayon critique au-delà duquel ils sont stables thermodynamiquement) et inhibe toute nucléation parasite [7]. On peut ainsi réaliser des croissances rapides en conditions stationnaires (température et sursaturation constantes) de monocristaux parfaitement homogènes de compositions intermédiaires de solution solides, par exemple du KDP partiellement deutéré dont la teneur en deutérium est parfaitement constante tout au long de la croissance (figure 6) [8].

Croissances hydrothermales

L'utilisation de fortes pressions et de températures plus élevées permet d'obtenir des solubilités adéquates pour certains composés pratiquement insolubles en conditions normales. La pression est généralement créée de manière autogène : la solution étant confinée dans l'autoclave, la pression augmente avec la température et l'on ne peut utiliser l'abaissement de température car il s'accompagnerait d'un abaissement de pression. Les méthodes hydrothermales utilisent le transport de la solution, et l'on retrouve donc des

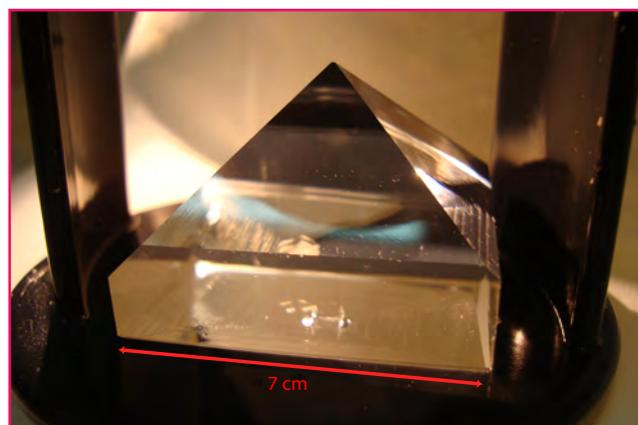


Figure 6 - Cristal de 7 cm de côté d'une composition intermédiaire de la solution solide $\text{K}(\text{D}_{1-x}\text{H}_x)_2\text{PO}_4$ parfaitement homogène obtenu à 20 °C avec une vitesse de croissance de 9,8 mm/jour.



Figure 7 - 1 400 cristaux (2 300 kg) de quartz α (α -SiO₂) obtenus en croissance hydrothermale dans un autoclave industriel (dimensions internes : 65 cm de diamètre pour 14 m de long). On devine le sommet de la tête de l'opérateur en bas de l'image.

configurations géométriques et thermiques comparables à celles de la figure 5.

Par exemple, pour la croissance d'orthophosphates (AlPO₄ et GaPO₄) en laboratoire [9], un gradient horizontal de température est établi entre la zone de saturation contenant le corps nourricier et la zone de croissance, le soluté dissout étant transporté par diffusion. La pression appliquée est contrôlée au travers du taux de remplissage du réacteur (environ 0,8) et des températures des deux zones (150-200 °C). La sursaturation est contrôlée par le gradient de température entre les deux zones. Les pressions restent modérées (quelques bars), ce qui permet d'utiliser sous certaines conditions des ampoules en verre épais et de conserver un contrôle visuel de la croissance en cours. Cependant, pour ajuster la solubilité sous plus hautes pressions, l'utilisation d'autoclave en acier chemisée devient obligatoire.

D'autre part, la croissance du quartz α à l'échelle industrielle se fait à des pressions et des températures élevées en autoclaves acier inox (figure 7). Comme précédemment, la pression est conditionnée par le taux de remplissage de l'autoclave et les températures des deux zones de saturation et de croissance. Afin de mieux contrôler le transport de solution dans l'autoclave en configuration verticale, la zone

chaude (zone de saturation contenant le corps nourricier) est située dans la partie basse afin de favoriser la convection. Un écran avec un taux de passage bien défini (quelques %) séparant les deux zones permet de réguler le transport de solution et de stabiliser le gradient thermique qui est directement relié à la sursaturation. Selon le solvant utilisé (NaOH 1 M ou Na₂CO₃ 0,6-0,8 M), la gamme de pression et de température est différente. Par exemple, pour le procédé haute pression utilisant NaOH, la température est d'environ 400 °C, le gradient thermique de 25 °C et la pression de l'ordre de 1 000-1 500 bars pour une vitesse de croissance de 1 mm/jour. Cette croissance hydrothermale de cristaux de quartz α , après beaucoup de recherche dans les années 1970 et 1980 (nombreux paramètres, réacteurs de grande taille, croissances lentes sans contrôle visuel), est actuellement pleinement mature sur le plan industriel : plus de 300 000 tonnes par an de cristaux de grande taille et de très haute qualité (figure 8), ce qui constitue le second plus fort tonnage parmi les cristaux synthétiques, derrière le silicium [10].

Conclusion

La croissance cristalline est une discipline éminemment transverse qui fait appel à la chimie, la science des matériaux, la cristallographie, la thermodynamique, la physique de l'état solide, l'hydrodynamique et au génie des procédés. À cela s'ajoute la complexité des phénomènes mis en jeu dans le passage de l'état désordonné en solution à l'état cristallin, au niveau de l'interface cristal/solution. Enfin, c'est un phénomène multi-échelle depuis le niveau atomique (incorporation des ions/molécules à la surface du cristal) jusqu'à l'échelle macroscopique (hydrodynamique des réacteurs de croissance, jusqu'à mille litres pour certains). La difficulté d'appréhender l'ensemble de ces différents domaines mis en jeu a ainsi longtemps fait voir la croissance cristalline plus comme un art que comme une science. Mais les progrès réalisés dans la compréhension fondamentale des différents mécanismes ont permis de mieux en contrôler les paramètres clés, lui conférant ainsi enfin le statut d'une science à part entière.

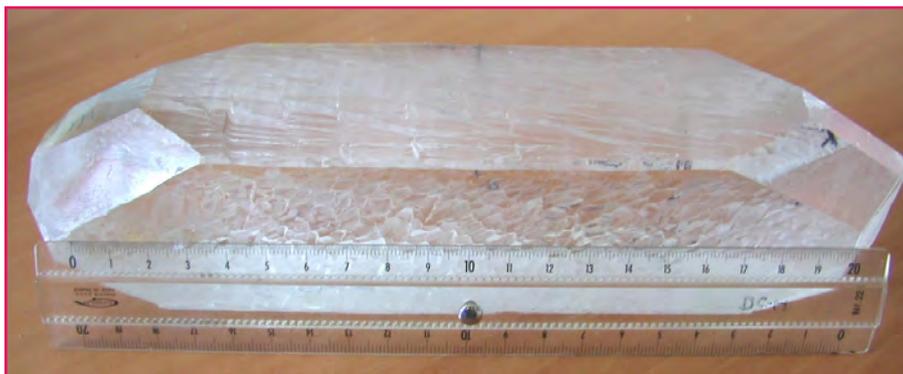


Figure 8 - Cristal de quartz de grande taille et de haute qualité élaboré par synthèse hydrothermale. On peut distinguer sur la face avant de nombreux dômes de croissance, chacun correspondant à l'émergence d'une dislocation vis, source de marches de croissance.

Références

- [1] Chernov A.A., Rashkovich L.N., Vekilov P.G., Step in solution growth: dynamics of kinks bunching and turbulence, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 275, p. 1.
- [2] Robey H.F., Potapenko S.Y., Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown KH₂PO₄ crystals, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 213, p. 355.

- [3] Chernov A.A., Step bunching and solution flow, *J. Optoelec. Adv. Mat.*, **2003**, 5, p. 575.
- [4] de Yoreo J.J., Land T.A., Dair B., Growth morphology of vicinal Hillocks on the {101} face of KH_2PO_4 : From step-flow to layer-by-layer growth, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 73, p. 838.
- [5] Zaitseva N.P., Carman L., Progress in crystal growth and characterization of materials, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2001**, 43, p. 1.
- [6] Zaccaro J., Bagieu-Beucher M., Espesso J., Ibanez A., Structural characterization and crystal growth of the 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenphosphate/arsenate hybrid solid solution, *J. Cryst. Growth*, **1998**, 186, p. 224.
- [7] Leroudier J., Zaccaro J., Ildefonso M., Veesler S., Baruchel J., Ibanez A., Nucleation control and rapid growth of KDP crystals in stationary conditions, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, p. 2592.
- [8] Leroudier J., Zaccaro J., Debray J., Segonds P., Ibanez A., Rapid growth in solution of a solid solution under stationary conditions, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, p. 3613.
- [9] Cambon O., Yot P., Balitsky D., Goiffon A., Philippot E., Capelle B., Detaint J., Crystal growth of GaPO_4 , a very promising material for manufacturing BAW devices, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2001**, 26, p. 79.
- [10] www.kgbconsultingltd.com/downloads/Manufacture_Of_Bulk_Crystals_In_Western_Europe.pdf (p. 14), consulté le 27/03/14.



J. Zaccaro

Julien Zaccaro est chargé de recherche et Alain Ibanez, directeur de recherche, à l'Institut Néel*.



A. Ibanez

* Institut Néel, CNRS et Université Grenoble Alpes, 25 rue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9.
Courriels : alain.ibanez@neel.cnrs.fr ; julien.zaccaro@grenoble.cnrs.fr

"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !

Analytical and Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

WILEY-VCH ChemPubSoc Europe
Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Chemistry, a European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

L'Actualité Chimique
SCF
Société Chimique de France

Pour montrer la vitalité de la chimie française, toutes ces revues attendent vos communications

© www.magdesign.info

Nucléation/croissance des cristaux déclenchée par impulsion laser

Jacqueline Belloni, Anne Spasojević-de Biré, Sébastien Sorgues, Mehran Mostafavi, Philippe Scoufflaire et Nour-Edine Ghermani

Résumé Le principe des études présentées dans cet article sur la nucléation et croissance des cristaux est de provoquer une onde de choc grâce à une impulsion laser sur une solution sursaturée métastable (« non photochemical laser-induced nucleation »). Des noyaux surcritiques sont ainsi générés et grossissent en cristaux par accretion des molécules environnantes. Des systèmes synchronisés avec l'impulsion permettent d'en étudier la structure selon la polarisation du faisceau laser ou de mesurer la constante de vitesse rapide de croissance.

Mots-clés Cristallographie, transition de phase, laser pulsé, croissance cristalline, nucléation, solution sursaturée, polymorphisme.

Abstract Nucleation and crystallization by laser pulse

The principle of the nucleation and crystallization studies presented in this article is to induce through a laser pulse a shockwave in a supersaturated metastable solution. Supercritical nuclei are generated and grow into crystals by accretion of surrounding molecules ("non photochemical laser-induced nucleation"). Pulse-synchronized set-ups are used to observe their structure depending on the light polarization or to measure the fast growth rate constant.

Keywords Crystallography, phase transition, pulsed laser, crystal growth, nucleation, supersaturated solution, polymorphism.

La cristallisation est le processus de la transition de phase de molécules isolées, à l'état liquide, dissous ou gazeux, vers l'état solide ordonné d'un cristal. C'est un phénomène très répandu, que ce soit dans la nature où elle est présente dans de nombreux domaines tels que le climat (formation de la neige, *figure 1* [1-2]), la géologie (formation des roches et des concrétions par dépôt, *figure 2*), la biominéralisation (formation des os ou des coquillages), ou qu'elle soit exploitée dans l'industrie (métallurgie, purification par cristallisation, formulation, pharmacocinétique, synthèse de grands cristaux purs, marais salants...).

Il est bien établi que la morphologie, la structure et la taille finale des cristaux dépendent essentiellement des conditions de sursaturation de leur naissance (*voir encadré 1*) et de l'anisotropie des vitesses de leur croissance dans les différents axes du cristal, comme le montre la *figure 1* pour les flocons de neige. Il est donc essentiel de comprendre ces mécanismes afin de pouvoir contrôler les spécificités du cristal final.

Cette dynamique de la transition vers le cristal est le plus souvent provoquée par le refroidissement d'un liquide, l'évaporation du solvant d'une solution, l'addition d'un autre liquide ou d'un sel. Elle peut également être consécutive à une réaction chimique dont le produit est insoluble dans le milieu réactionnel initial (ou précipitation). Cependant, le processus de la nucléation est lui-même beaucoup plus rapide que ces changements de température et ces durées d'évaporation ou de mélange,

si bien que sa vitesse et son mécanisme échappent à la mesure. C'est aussi le cas des observations de la croissance d'agrégats cristallins se formant à la suite d'une réaction chimique, même induite très rapidement par une impulsion

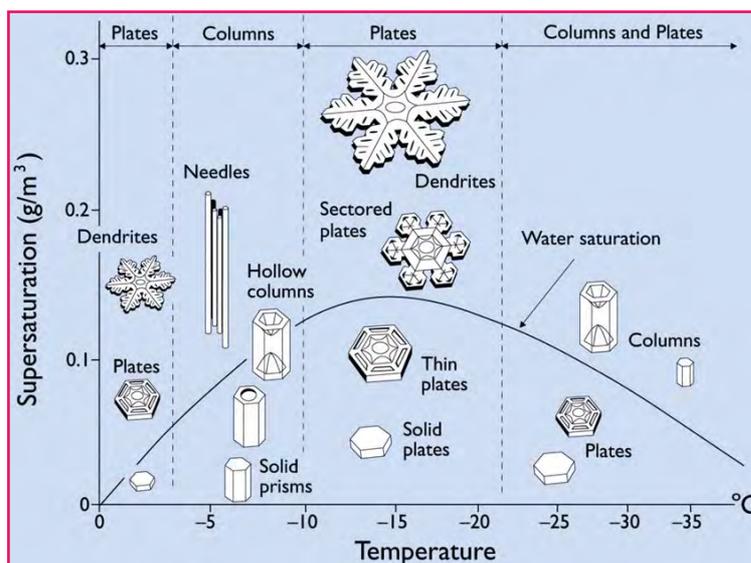


Figure 1 - Différents types de morphologie de flocons de neige formés dans l'air à pression atmosphérique en fonction de la température et de la sursaturation de l'eau, comparables aux conditions d'un nuage dense (d'après [2]).



Figure 2 - Vasques de Pamukalle (Turquie). Dépôts de carbonate de calcium provenant de sources thermales (photo J. Belloni, DR).

d'électrons [3] ou par microfluidique [4], car ces réactions sont moins rapides que la nucléation elle-même.

Une approche nouvelle pour étudier la dynamique de la cristallisation, en absence de toute réaction chimique et sans avoir recours à un refroidissement ou un mélange, consiste à préparer des solutions sursaturées, donc thermodynamiquement métastables à une température fixée (*encadré 1*), mais qu'un choc suffit à faire cristalliser. B.A. Garetz et son équipe ont montré qu'une onde de choc créée par des impulsions laser, sans aucune action photochimique, pouvait pourtant provoquer la cristallisation de solutions sursaturées d'urée [5-6]. Ils ont appelé cette méthode « non-photochimical laser induced nucleation » (NPLIN), depuis appliquée à d'autres molécules, notamment par les équipes de H. Masuhara [7-8] et de A.J. Alexander [9]. Nous décrivons ici comment l'onde de choc induite par une impulsion laser permet de provoquer à un moment défini la formation d'un grand nombre de noyaux surcritiques et d'étudier, en fonction des conditions de la transition, soit les différentes structures de cristaux caractérisées par microscopie optique, diffusion Raman et diffraction des rayons X, soit d'en étudier la dynamique de croissance en couplant l'impulsion laser unique avec une méthode de détection optique résolue en temps.

Principe des expériences

La première étape consiste à préparer une solution sursaturée métastable des molécules que l'on souhaite faire cristalliser, par dissolution par chauffage de la quantité adéquate de cristaux supérieure à la solubilité ((1) sur la *figure 3*), puis refroidissement sans vibration jusqu'à par exemple la température ambiante ((2) sur la *figure 3*). Le domaine de la métastabilité est limité supérieurement par la courbe correspondant à l'équilibre thermodynamique entre les molécules isolées et les dimères qui forment la première étape de la cristallisation [11-13]. Au-delà, la cristallisation est spontanée et immédiate. Cette courbe est représentée en tirets rouges mais seule une valeur par défaut peut être connue. En deçà, la limite de zone métastable $s(\tau)$ est définie comme le rapport maximum à la concentration saturée d'un soluté dans un solvant pour laquelle les cristaux ne se forment qu'au bout d'un temps τ .

La longueur d'onde de l'impulsion laser est choisie de telle sorte qu'elle n'est pas absorbée par l'état métastable qui est

Encadré 1

Métastabilité des systèmes sursaturés

Alors qu'un changement d'état à un autre correspond à une équivalence thermodynamique entre les deux, cinétiquement, le changement d'état n'est pas strictement réversible. En effet, avant de basculer d'un état de molécules isolées, sans interaction entre elles, vers un état condensé ordonné, le système passe souvent, particulièrement s'il est très pur, par un état métastable de durée plus ou moins longue, alors que la transition inverse est spontanée. On assiste ainsi par exemple à la surfusion de l'eau pure, restant liquide dans un état métastable bien au-dessous de 0 °C, alors que la glace fond toujours à 0 °C à la pression atmosphérique. C'est d'ailleurs pourquoi cette température de la glace fondante (et non du gel de l'eau !) a été définie comme référence de l'échelle des températures Celsius. De même, on peut préparer des solutions métastables sursaturées, caractérisées par un indice $s = c_{\text{sursat}}/c_{\text{sat}}$, en dissolvant à chaud une quantité très grande de soluté puis en refroidissant sans à-coups la solution jusqu'à la température ambiante sans qu'elle ne sédimente, alors que la limite de solubilité du composé à cette température est largement franchie. Lorsqu'un liquide est très chargé en gaz dissous grâce à une surpression du gaz, puis qu'il est brusquement ramené à la pression ambiante, il se trouve dans un état métastable de sursaturation, et l'excès de gaz s'échappe alors plus ou moins rapidement en bulles...

La théorie classique de la nucléation [10] nous apprend que, dans un système sursaturé, l'étape de croissance d'un cristal ne devient spontanée qu'au-delà d'une taille minimale critique d'un noyau. Elle est donc précédée par l'étape de nucléation, plus lente car la dissociation l'emporte sur la croissance, jusqu'à ce que des fluctuations dans les conditions du milieu permettent la formation de quelques noyaux surcritiques. La métastabilité dure d'autant plus que la probabilité de cette formation est faible. Nous avons montré, dans un modèle moléculaire de la nucléation [11-12], que la métastabilité à l'état de monomères et sa cinétique de cristallisation, très ralentie par rapport à la transition inverse de la dissociation de l'état condensé, résultaient à la fois : a) de l'augmentation de l'énergie moyenne de liaison entre les monomères en fonction de la nucléarité de l'agrégat en construction, qui ressort des calculs théoriques et des expériences sur les agrégats en phase gazeuse, et b) de la nécessité cinétique de construire l'agrégat d'abord par une dimérisation initiale de monomères. En effet, la probabilité cinétique de rencontre simultanée de plus de deux espèces est bien plus faible que pour deux. La construction du noyau surcritique commence donc par une dimérisation, suivie de l'addition successive de molécules jusqu'à la nucléarité critique. La durée de la métastabilité avant cristallisation spontanée dépend alors de la température et de la probabilité d'amorcer cette dimérisation, et de sa poursuite par addition de molécules sur le dimère jusqu'à la nucléarité critique requise par la théorie classique de la nucléation.

Lorsqu'un seul petit cristal est plongé dans la solution métastable, il sert de germe de croissance vers un grand monocristal qui concentre toutes les molécules sursaturées sans que d'autres cristaux ne soient formés. Il est bien connu que la métastabilité est extrêmement sensible même aux impuretés solides, parfois à certaines surfaces de récipients, qui servent de germes exogènes à la croissance des cristaux et aussi aux chocs qui favorisent les fluctuations locales de concentration.

transparent pour celle-ci. Aucune réaction photochimique n'est donc produite. En revanche, l'onde de choc provoquée par l'impulsion crée dans l'échantillon, à température constante, des fluctuations de concentration qui de ce fait peut localement excéder la concentration nécessaire à la formation de dimères et amorcer une croissance avec l'addition des molécules suivantes sur les dimères ((3) sur la *figure 3*) jusqu'à atteindre la nucléarité critique pour une croissance

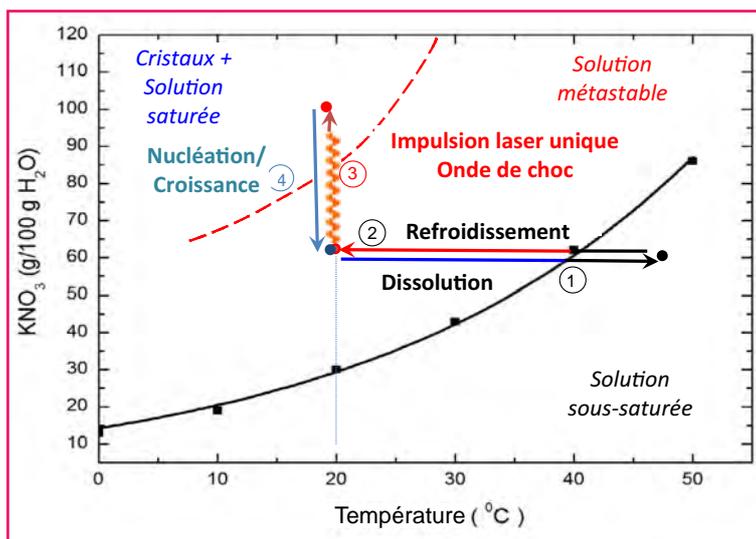


Figure 3 - Diagramme des phases stables et métastable de solutions d'un soluté dans l'eau (ici KNO_3) et principe de l'expérience [13].

1) Dissolution par chauffage au-delà de la courbe de solubilité des cristaux en excès par rapport à la saturation. 2) Refroidissement jusqu'à l'ambiante, sans vibration, de cette solution qui devient sursaturée et métastable. 3) Absorption d'une impulsion unique de laser dont l'onde de choc provoque localement une augmentation de concentration suffisante pour créer les noyaux surcritiques. 4) Très rapidement, ces noyaux grossissent et la concentration de la solution en excès revient à l'état stable de saturation en présence de cristaux en excès. La courbe en tirets symbolise la transition spontanée entre les molécules dissoutes et les dimères, qui constitue la limite de la métastabilité, mais les données ne sont pas connues. La limite de $s(\tau)$ pour une métastabilité pendant un temps τ est située à une concentration inférieure.

spontanée. Remarquons toutefois qu'à tout instant, cette addition coexiste avec des réactions de dissolution qui freinent partiellement la croissance. Après relaxation du choc et la fin de cette étape de nucléation, ces cascades de réactions ont abouti à la formation d'un certain nombre de noyaux critiques qui, à concentration de sursaturation et température constantes, peuvent, conformément à la théorie classique de la nucléation, croître spontanément ((4) sur la figure 3). Les impulsions laser ont donc le double rôle de créer des noyaux surcritiques en grand nombre par rapport aux noyaux formés aléatoirement avec le temps, et tous dans un même temps qui est négligeable par rapport à l'échelle des temps de leur croissance. Ainsi, on obtient un comportement homogène des noyaux en croissance. Par ailleurs, le train d'impulsions ou l'impulsion unique peuvent être synchronisés avec le départ d'une observation directe en fonction du temps des cristaux en croissance.

Nucléation/croissance et structure des cristaux

Montage expérimental

Le montage expérimental a été réalisé de façon à assurer un contrôle de la température, de la puissance du laser, ainsi qu'un grand nombre d'expériences dans les mêmes conditions (figure 4) [14]. La densité d'énergie du laser YAG-Nd (longueur d'onde de 532 nm, faisceau de 7 mm de diamètre, pulse de 7 ns, 300 mJ) est réduite d'un facteur 3 grâce à un condenseur. Quatre-vingt-dix tubes de chromatographie en verre pouvant être remplis, entre 0,2 et 2 mL sont disposés

dans le carrousel et sont tour à tour exposés au faisceau laser et observés optiquement à l'aide d'un microscope optique inverse. L'analyse des cristaux obtenus se fait *in situ* par la prise de photographies à travers le microscope et *ex situ* par différentes techniques : diffusion Raman, diffraction des rayons X sur poudre et diffraction des rayons X sur monocristal. Les paramètres analysés sont l'efficacité de la nucléation en fonction de la densité d'énergie du laser, de la sursaturation, de la durée d'exposition, le lieu de nucléation (ou plus exactement de la visualisation des cristaux dès qu'ils sont détectables au microscope), la morphologie et la nature du polymorphe obtenu (encadré 2).

Nucléation induite par laser de la carbamazépine et de la glycine

Pour démontrer l'impact du laser sur la nucléation [21], nous avons travaillé avec la carbamazépine [22] et la glycine [14]. L'anti-convulsant carbamazépine ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$) est considéré comme un composé modèle dans l'étude du polymorphisme car il présente quatre polymorphes (le polymorphe III est le plus stable) et une trentaine de pseudo-polymorphes. La glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) est un acide aminé pour lequel Zaccaro *et coll.* [6] ont obtenu une nucléation de la forme α ou de la forme γ en fonction de la polarisation. Il faut au préalable déterminer la limite de la zone métastable pour les solutions sursaturées des deux composés dans différents solvants. L'utilisation de solutions sursaturées dont la sursaturation est inférieure à $s(\tau)$ (où τ est une durée de métastabilité suffisante, choisie pour pouvoir installer les échantillons et les soumettre à l'impulsion laser avant une cristallisation spontanée) permet de s'assurer que la nucléation est bien induite par l'impulsion ou le train d'impulsions laser. Enfin, un soin tout particulier doit être apporté pour éviter tout choc ou toute impureté dans la préparation des solutions. Ensuite, les solutions métastables sont exposées au laser pendant une minute. L'efficacité de la nucléation en fonction de la densité d'énergie pour la polarisation circulaire est représentée sur la figure 5. Ainsi, pour des solutions dont la sursaturation est inférieure à la sursaturation $s_c(\tau)$, l'action du laser induit la nucléation puis la cristallisation des molécules. La caractérisation de la structure cristalline des composés obtenus a montré qu'il

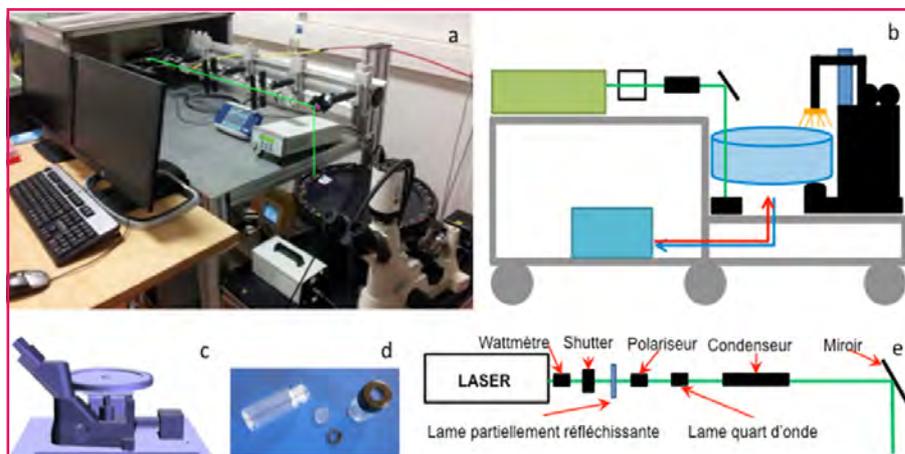


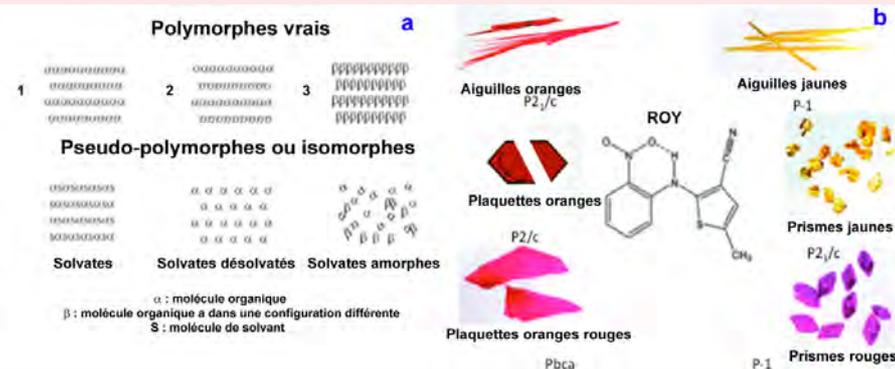
Figure 4 - Montage expérimental développé à l'École Centrale Paris.

a) Photographie de l'ensemble expérimental ; b) schéma de principe ; c) carrousel porte-échantillons et microscope inverse ; d) tubes HPLC ; e) ligne optique. L'ensemble des éléments est piloté par un logiciel développé sous LabView. Un polariseur et une lame quart d'onde sont interposés dans le faisceau pour permettre de transformer le faisceau laser linéaire en un faisceau circulaire.

Encadré 2

Polymorphisme et industrie pharmaceutique

Le polymorphisme est défini par l'aptitude d'une molécule donnée à exister à l'état solide sous différentes structures cristallines (figure a) qui ont des arrangements ou des conformations différents des molécules dans la maille cristalline [15]. Il signifie essentiellement que dans différents polymorphes, la même molécule existe dans différentes orientations. Si cette différence est liée à un type d'empilement cristallin, le polymorphisme est dit d'empilement ou de position, et si elle est due à la différence de conformation, il est appelé polymorphisme de conformation [16]. Par exemple, le 5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophénecarbonitrile, connu sous le nom de ROY (« red, orange and yellow »), peut cristalliser en neuf formes différentes [17], dont six sont représentées sur la figure b. Les différents polymorphes présentent non seulement des formes, mais aussi des couleurs différentes. Selon W.C. Mc Crone : « Chaque composé a différentes formes polymorphiques et, de manière générale, le nombre de formes connues d'un composé donné est proportionnel au temps et à l'énergie consacrés à la recherche sur ce composé » [18]...



a) Représentation schématique de l'empilement cristallin de polymorphes et de pseudo-polymorphes. b) Différentes formes polymorphiques de la molécule ROY [15].

Le pseudo-polymorphisme (ou isomorphisme) concerne l'inclusion dans la structure cristalline d'une quantité stœchiométrique au soluté de molécules de solvant, créant une entité différente de celle de départ : il ne s'agit plus alors de la même phase. Si le solvant est de l'eau, on parle d'hydrate, et s'il s'agit de solvant organique, de solvate. Les polymorphes ont des structures cristallines différentes et donc en général des énergies de réseau différentes impliquant des propriétés physico-chimiques également différentes : température de fusion, solubilité, vitesse de dissolution, propriétés optiques ou réactivité chimique. Pour ces raisons, ils jouent un rôle considérable dans l'utilisation finale du produit, et c'est pourquoi un intérêt grandissant leur est porté, aussi bien au niveau académique qu'industriel.

Dans le domaine pharmaceutique, le polymorphisme concerne plus de 80 % des molécules de principe actif. Les différences de propriétés physico-chimiques engendrées par les différences de structures peuvent avoir des conséquences dramatiques en termes de biodisponibilité, processabilité galénique, stabilité [19-20]. Ainsi, le polymorphisme peut affecter la qualité, la sécurité et l'efficacité du médicament. C'est pourquoi l'industrie pharmaceutique porte un intérêt croissant à la compréhension des relations entre les propriétés de l'état solide et les comportements des principes actifs.

qu'en utilisant un faisceau laser polarisé linéairement, il est possible d'obtenir dans une partie des tubes la nucléation du polymorphe I (figure 6d). Il s'agit de la première mise en évidence de l'effet de la polarisation sur un principe actif.

Contribution à la compréhension du mécanisme de nucléation en fonction de la polarisation

Selon la polarisation du laser (linéaire ou circulaire), des proportions différentes de carbamazépine I et III ou de glycine α et γ ont été obtenues. L'une des interprétations expliquant l'effet de la polarisation du laser lors d'une nucléation par NPLIN est basée sur la préexistence de clusters moléculaires dans la solution sursaturée. Les clusters de symétrie bâtonnet seront ceux qui conduiront à un cristal lorsque la polarisation du laser est linéaire et les clusters de symétrie disque seront le point de départ des cristaux se formant avec un faisceau laser circulaire [6]. Afin d'estimer la symétrie des clusters pré-existants, nous avons posé les hypothèses suivantes : i) la symétrie des pré-clusters peut être prédite à partir de la symétrie de l'empilement cristallin ; ii) la nucléation est régie par les liaisons non covalentes présentes dans le polymorphe final ; et iii) l'intensité relative de ces liaisons non covalentes dans les polymorphes cristallisés est considérée comme le critère majeur pour prédire la symétrie des pré-clusters.

Nous avons identifié pour les trois formes I, II et III, les différentes paires de molécules formées par une molécule de carbamazépine (CBZ) choisie comme étant une molécule centrale, et chaque molécule voisine est liée par une liaison non covalente à cette molécule centrale. Pour chaque paire, nous avons calculé l'énergie d'interaction *ab initio* en utilisant Gaussian [25] et la structure moléculaire des rayons X sur monocristal

s'agissait bien de la glycine ou de la carbamazépine et d'une nucléation non photochimique induite par laser.

Vers le contrôle du polymorphisme via la polarisation du laser

Le contrôle du polymorphisme via la polarisation du laser a été obtenu sur la glycine par Zaccaro *et coll.* [6], Sun *et coll.* [23] avec un laser pulsé à 1 064 et 532 nm, et par Yuyama *et coll.* [24] dans D₂O avec un laser continu à 1 064 nm. Les figures 6a et 6b montrent la proportion des polymorphes α et γ de la glycine dans H₂O en fonction de la sursaturation et de la polarisation. À haute sursaturation, la proportion de glycine γ est plus importante sous polarisation circulaire, en cohérence avec les travaux antérieurs. En exposant une solution de carbamazépine dans l'acétonitrile à différentes concentrations pendant une minute à un faisceau laser polarisé circulairement, on obtient une majorité de polymorphe III (figure 6c), alors

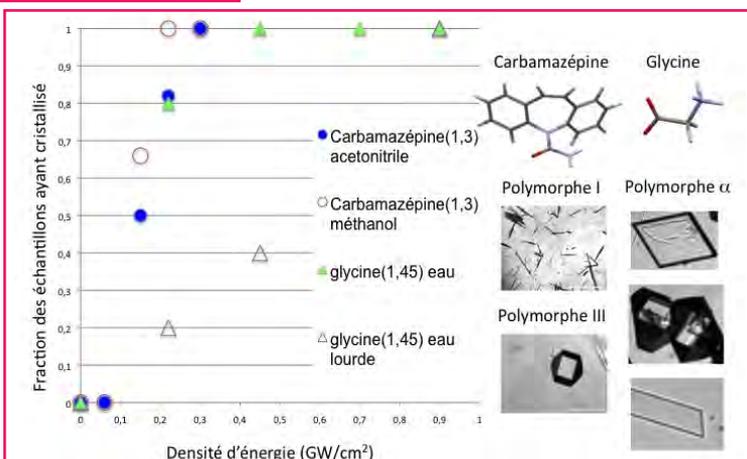


Figure 5 - Efficacité de la nucléation pour la carbamazépine (s = 1,30) dans l'acétonitrile et le méthanol et pour la glycine (s = 1,45) dans H₂O et D₂O en fonction de la densité d'énergie dans le cas d'une polarisation circulaire. Photos des cristaux générés par NPLIN.

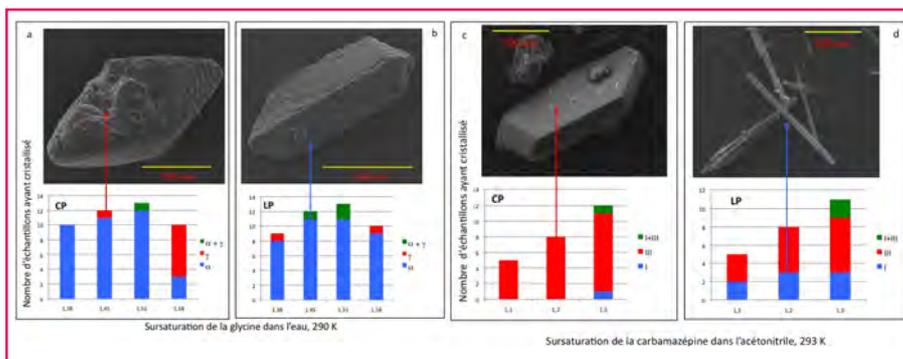


Figure 6 - Contrôle du polymorphisme *via* la polarisation du laser. a) et b) Glycine dans H₂O [19] ; densité d'énergie 0,9 GW cm⁻² ; c) et d) Carbamazépine dans l'acétonitrile [20] ; densité d'énergie 0,3 GW cm⁻². Images des cristaux polymorphes prises au microscope électronique.

[26]. Pour CBZ III, l'énergie d'interaction a également été déterminée précédemment par El Hassan *et coll.* à partir d'une étude expérimentale de la densité de charge [26]. Pour une énergie d'interaction $< -64 \text{ kJ mol}^{-1}$, les trois formes polymorphiques présentent des agrégats de type dimères. À ce niveau d'énergie, on peut considérer qu'il n'y a pas de différence entre les trois polymorphes. Pour une énergie d'interaction $< -39 \text{ kJ mol}^{-1}$, CBZ III présente une symétrie 1-D (bâtonnet), ce qui signifie qu'en utilisant les deux premières interactions fortes, les groupes formés dans la solution sursaturée ont un arrangement sous forme de chaîne. Lorsqu'on considère une énergie d'interaction $< -28 \text{ kJ mol}^{-1}$, CBZ I présente une symétrie 1-D en utilisant les deux interactions les plus fortes, tandis que CBZ II est de symétrie 1-D en utilisant les trois premières interactions les plus fortes. Pour une énergie d'interaction $< -23 \text{ kJ mol}^{-1}$, CBZ III est de symétrie 3-D en prenant en compte les quatre premières interactions. Il apparaît donc qu'à une énergie d'interaction $< -23 \text{ kJ mol}^{-1}$, les formes I et II présentent un comportement plus semblable à un bâtonnet que la forme III. Ces résultats sont en accord avec l'effet de la polarisation du laser sur les polymorphes de CBZ obtenus dans le solvant acétonitrile [22].

Dynamique, mécanisme et vitesse de nucléation/croissance

Une variante récente de la méthode NPLIN permet d'accéder à la dynamique elle-même de la création et de la croissance des cristaux, donc au mécanisme et à la vitesse, en couplant l'impulsion avec une détection optique rapide et en choisissant des conditions où les lois de la cinétique homogène sont applicables [13].

Montage expérimental

Afin de mesurer la vitesse de fixation des molécules sur un cristal en croissance, la spécificité de ce montage est basée, contrairement aux précédents qui privilégiaient l'observation morphologique ou structurale de cristaux isolés, sur l'observation par des mesures optiques rapides d'une nombreuse population de petits cristaux. Pour cela, le laser doit être capable de générer, en une impulsion unique, une onde de choc suffisamment énergétique pour produire une grande concentration de noyaux qui épuisent ensuite dans leur croissance l'excès de molécules sursaturées sans jamais devenir des cristaux de taille trop grande qui les ferait sédimenter. Ainsi, ils restent distribués d'une manière homogène dans tout le volume. Le laser Nd: YAG

émet après le doubleur des impulsions à 532 nm avec une durée de 7 ns à mi-hauteur et une énergie de 200 mJ et une densité de puissance de $5,7 \times 10^7 \text{ W cm}^{-2}$. De plus, le faisceau est focalisé par une lentille de focale 20 mm, portant cette densité à $1,5 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$. Pour maintenir sa stabilité, le laser fonctionne à la cadence de 10 Hz et est ramené à 0,5 Hz juste avant d'ouvrir l'obturateur pour laisser passer une seule impulsion (figure 7). Par ailleurs, l'impulsion unique du laser est synchronisée avec un montage spectrophotométrique résolu en temps qui permet de mesurer l'évolution temporelle de l'intensité de lumière transmise à travers les cristallites en croissance.

Afin de produire une concentration élevée de cristaux, la sursaturation des solutions, préparées suivant le schéma de la figure 3, doit être élevée. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur le sel très soluble de nitrate de potassium KNO₃, ou salpêtre, dont les molécules sont en outre incolores dans le visible et n'absorbent donc pas le faisceau laser. Sa courbe de solubilité est représentée sur la figure 3. La concentration à saturation est de $c_{\text{sat}} = 2,7 \text{ mol L}^{-1}$, et la sursaturation étudiée la plus élevée est de $c_{\text{sursat}} = 5,3 \text{ mol L}^{-1}$. Compte tenu des concentrations étudiées, les ions K⁺ et NO₃⁻ du sel sont apparés en molécules neutres KNO₃. Dans les conditions de sursaturation la plus élevée, la métastabilité ne dure que $\tau = 10 \text{ min}$. Chaque échantillon est donc préparé juste avant de le soumettre à l'impulsion. L'onde de choc produite par l'impulsion unique du laser provoque la formation d'un très grand nombre de noyaux qui croissent rapidement en cristaux. Le montage optique résolu en temps (figure 7) détecte cette croissance grâce à l'extinction de la lumière transmise, ou turbidité, due à la diffusion par les cristaux formés d'une manière homogène dans tout le volume de la solution. La turbidité est donnée par la relation $T_u = \ln(I_0/I_t)/l$, où I_0 et I_t sont

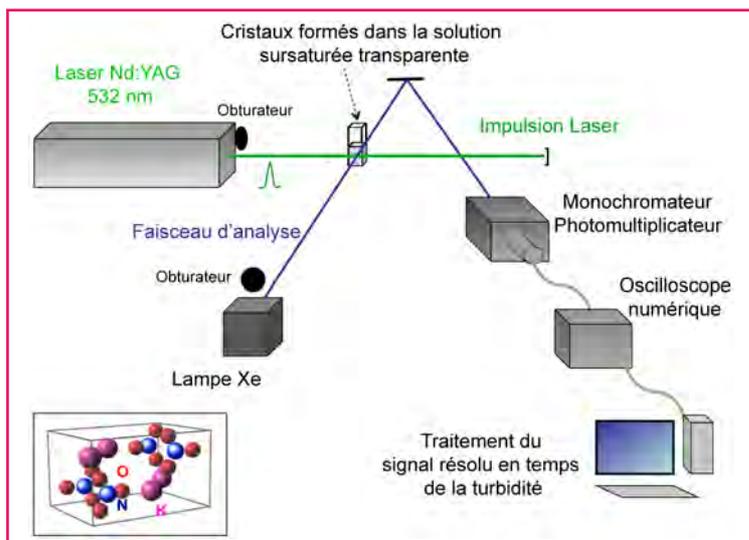


Figure 7 - Schéma du montage expérimental au Laboratoire de Chimie physique [13].

Un dispositif spectrophotométrique résolu en temps permet d'observer directement la croissance rapide dans la cellule de la turbidité provoquée par la formation de cristaux dans une solution sursaturée métastable soumise à l'onde de choc d'une impulsion laser intense. Les cellules optiques sont en polystyrène, à usage unique, et de section 0,5 cm pour le parcours du faisceau laser et 1 cm pour le faisceau d'analyse. Le volume de solution est de 0,5 cm³. Insert : maille orthorhombique de KNO₃ ($a = 5,4142 \text{ \AA}$; $b = 9,1659 \text{ \AA}$; $c = 6,4309 \text{ \AA}$) [27].

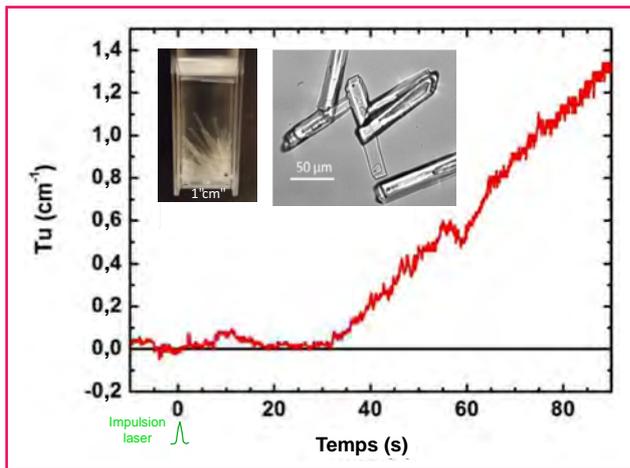


Figure 8 - Variation de la turbidité en fonction du temps dans une solution sursaturée de KNO_3 à $4,35 \text{ mol L}^{-1}$, après une impulsion laser avec une densité de puissance de $7 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$. Inserts : aiguilles de KNO_3 formées finalement et image en microscopie optique.

respectivement l'intensité de lumière transmise avant impulsion et au temps t , et l est le parcours optique. La turbidité est proportionnelle à la concentration des molécules incluses dans les cristaux avec un coefficient $\gamma = (30 \pm 4) \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Elle est mesurable dès que quelques millièmes de la concentration des molécules en sursaturation ont cristallisé. Dès la fin de l'expérience, des cristaux sont déposés sur une lame de verre, rincés et séchés, afin qu'ils soient stables, en vue des observations en microscopie optique ou par force atomique (AFM). Sinon, au contact de la solution saturée, une très lente « maturation d'Ostwald » tendrait à faire progresser la taille de quelques cristaux sous forme d'aiguilles à travers le gel aux dépens des cristallites.

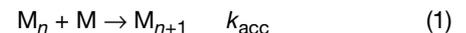
Cinétique de la cristallisation

La figure 8 présente un signal de turbidité en fonction du temps dans le cas où la densité de puissance du laser est deux fois plus faible que les spécifications ci-dessus. On constate alors que la cristallisation n'est pas instantanée mais s'étend sur des dizaines de secondes. Dans une première étape, quelques petits cristaux se forment mais ils grossissent au-delà de la taille de sédimentation, et après cette sédimentation, la solution redevient momentanément transparente. Ensuite, depuis le fond de la cellule, ils continuent à grossir pendant des minutes en longues aiguilles de plusieurs mm qui s'interposent dans le faisceau d'analyse et la turbidité croît à nouveau. L'épaisseur finale de ces cristaux est d'environ $30 \mu\text{m}$ (figure 8, inserts). Ces phénomènes de formation de cristaux visibles à l'œil ressemblent à ceux de la littérature, mais la croissance n'est pas homogène dans tout le volume de la solution (la forme des signaux cinétiques dépend de la position du faisceau d'analyse par rapport au fond de la cellule), et les lois de la cinétique homogène ne sont pas applicables.

En revanche, lorsque la densité de puissance du laser est de $1,5 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$, la cristallisation est instantanée (figure 9). Des noyaux de croissance sont formés en si grand nombre sous l'onde de choc de l'impulsion que les cristallites auxquels ils donnent naissance agrègent chacun une partie des molécules sursaturées mais ne deviennent jamais assez gros pour sédimenter. Finalement, ils restent en suspension

figée, séparés par un très mince film de solution saturée, comme dans une sorte de gel (figure 9, insert) [13].

L'analyse des cinétiques de croissance permet d'en déterminer le mécanisme. La caractéristique la plus remarquable de ces signaux est que la turbidité croît linéairement avec le temps, et ceci depuis l'origine. On voit que les pentes augmentent rapidement en fonction de l'indice initial de sursaturation. Les conditions homogènes de la croissance de la population des cristaux dans tout le volume nous autorisent à analyser quantitativement les signaux. Nous verrons que la concentration des noyaux surcritiques initiaux est très faible par rapport à celle des molécules et que la probabilité de coalescence entre deux noyaux doit être négligée. La croissance des cristaux se produit donc par accrétions successives de molécules sur les noyaux avec la vitesse k_{acc} , coexistant avec des pertes partielles par dissolution avec la vitesse k_{diss} jusqu'à l'équilibre $c_{\text{sat}} = k_{\text{diss}}/k_{\text{acc}}$:



La concentration totale $c_t = Tu/\gamma$ des molécules incluses dans les cristallites augmente linéairement avec le temps et est elle-même égale au produit de la concentration des cristaux $c_{n,t}$ par le nombre de molécules n_t par cristal en croissance $c_t = n_t \times c_{n,t}$. Une analyse détaillée [13] des cinétiques linéaires conduit à conclure qu'à une sursaturation donnée, la concentration $c_{n,t}$ des cristaux est en fait indépendante du temps et est égale à la concentration initiale des noyaux critiques formés en fin de l'impulsion laser mais aussi à la concentration finale des cristaux. Aucun nouveau noyau n'est formé par la suite et les cristaux ne fusionnent pas. La taille finale des cristallites, obtenue par AFM (figure 10), permet de connaître le nombre final n_f de molécules par cristal, et par conséquent la concentration des cristaux $c_n = (c_{\text{sursat}} - c_{\text{sat}})/n_f$ qui est constante tout au long de la croissance et égale à celle des noyaux. Par exemple, à $s = 1,95$, la taille finale des cristallites est de $(600 \pm 100) \text{ nm}$ en diamètre moyen, $n_f = (1,4 \pm 3) \times 10^9$ molécules par cristal et $c_n = (1,8 \pm 1) \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. En fin de croissance, l'épaisseur moyenne du film de solution saturée séparant les cristallites est estimée

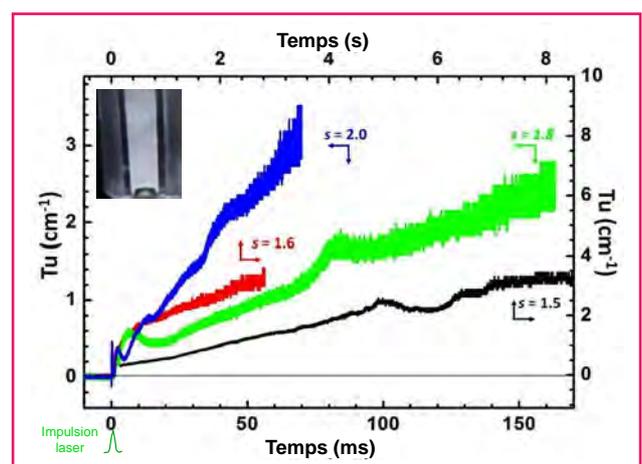


Figure 9 - Évolution en fonction du temps de la turbidité des cristaux de KNO_3 après l'onde de choc d'une impulsion laser de $1,5 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ dans des solutions sursaturées avec divers indices de sursaturation $s = c_{\text{sursat}}/c_{\text{sat}}$. Notez que l'échelle des temps est 50 fois plus longue pour $s = 1,5$ ou $1,6$ que pour $s = 1,8$ ou 2 . Insert : suspension figée des petits cristaux à $s = 2$ à l'état final.

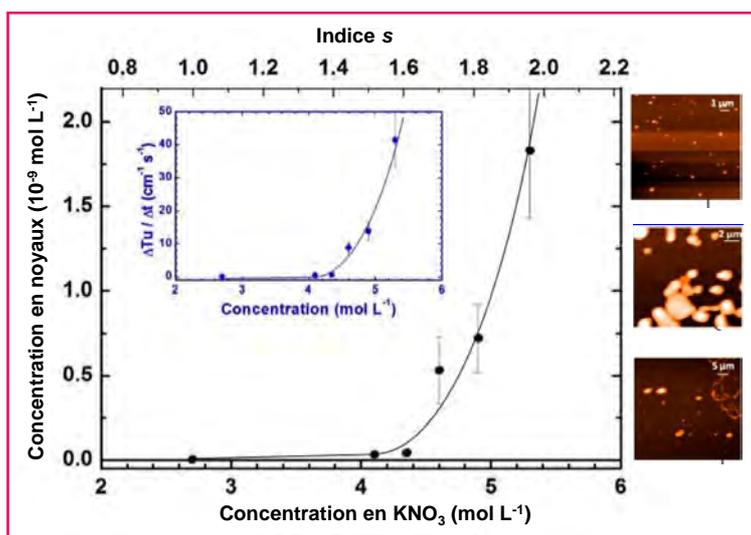


Figure 10 - Variation en fonction de l'indice de sursaturation $s = [\text{KNO}_3]_{\text{sursat}} / [\text{KNO}_3]_{\text{sat}}$ de la concentration en noyaux critiques. Inserts : images AFM des cristaux en fin de croissance pour $s = 1,6$ (1 800 nm), $s = 1,8$ (800 nm) et $s = 1,95$ (600 nm) [13].

à 700 nm seulement, ce qui explique que les mouvements des cristaux dans la suspension soient figés. Connaissant la vitesse de croissance mesurée de la turbidité $\Delta Tu / \Delta t$ (figure 10, insert), et les concentrations c_n de M_n et c_{sursat} de M dans les équations (1) et (2), on peut, pour la première fois, déterminer les constantes de vitesse bimoléculaire d'accrétion d'une molécule sur un cristal en croissance aussitôt après la nucléation : $k_{\text{acc}} = (3,0 \pm 0,6) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et de dissolution monomoléculaire $k_{\text{diss}} = (8 \pm 2) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont plus faibles que la limite de diffusion et suggèrent une énergie d'activation nécessaire pour la réorientation favorable et la désolvatation des molécules avant de s'intégrer au réseau cristallin. Mais elles sont encore très rapides puisqu'en bilan, elles correspondent à l'addition d'une molécule sur chaque cristal à chaque 1,3 nanoseconde. Remarquons aussi que la constante de vitesse est déterminée à partir de la concentration de M_n mais qu'elle est bien indépendante de n , alors que la taille des cristaux augmente beaucoup au cours de la cinétique observée, et que les sites possibles de fixation des nouvelles molécules se multiplient sur les facettes et les arêtes. Nous avons donc été amenés à conclure que le seul nombre invariant de sites de fixation sur le cristal était celui de ses sommets sur lesquels la constante de vitesse d'accrétion devait être bien plus grande que sur les autres sites, pourtant plus nombreux. Ceci peut jouer un rôle dans la structure en fines aiguilles des cristaux que l'on observe lorsque les conditions sont réunies justement pour qu'ils grandissent (figure 8). Remarquons que c'est sous cette forme d'aiguilles que le salpêtre se forme lentement par capillarité sur les murs humides des caves.

Pour toutes les autres conditions de sursaturation étudiées (figure 9), la connaissance des constantes k_{acc} et k_{diss} donne accès aux concentrations des cristaux, donc des noyaux critiques, ainsi qu'aux tailles finales qui sont en bon accord avec les observations par AFM, et qui augmentent quand la sursaturation est plus faible. On constate que la concentration des noyaux critiques est très faible mais qu'elle augmente très vite en fonction de la sursaturation (figure 10). Bien que la formation des noyaux se produise pendant l'impulsion et soit trop rapide pour être directement observée, la première étape en est la dimérisation de deux molécules

dont la vitesse dépend du carré de leur concentration instantanée. La croissance du dimère jusqu'à la nucléarité surcritique se produit ensuite pendant la relaxation par accretions de molécules successives qui sont des processus proportionnels à la concentration. Nous attribuons donc la variation très marquée de la concentration des noyaux à la première dimérisation.

Perspectives

La méthode NPLIN appliquée à des solutions sursaturées a montré toutes ses possibilités pour mieux comprendre la nucléation/croissance des cristaux, soit qu'on s'intéresse à leur structure sous diverses formes, éventuellement de grande taille, soit qu'on s'intéresse au mécanisme et à la cinétique de croissance après une impulsion unique d'une population de cristallites restant en suspension. De nombreux systèmes inorganiques ou organiques peuvent être ainsi examinés, à partir de solutions sursaturées mais aussi de liquides purs surfondus. De plus, la méthode NPLIN s'avère prometteuse dans le cadre de l'étude du polymorphisme de substances actives pharmaceutiques. Après une étude poussée des différents paramètres impliqués dans la nucléation (température, sursaturation, solvant, densité d'énergie...), il est possible d'envisager un contrôle du polymorphe à cristalliser en fonction de la polarisation du laser.

Références

- [1] Furukawa Y., Fascination of snow crystals: how are their beautiful patterns created? (www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/english/aletter.html).
- [2] Libbrecht K.G., The physics of snow crystals, *Rep. Prog. Phys.*, **2005**, *68*, p. 855.
- [3] Belloni J., Mostafavi M., In *Studies in Physical and Theoretical Chemistry 87. Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*, C.D. Jonah, B.S.M. Rao (eds), Elsevier, **2001**, p. 411-452.
- [4] Abécassis B., Testard F., Spalla O., Gold nanoparticle superlat ice crystallization probed *in situ*, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*, p. 115504.
- [5] Garetz B.A., Aber J.E., Goddard N.L., Young R.G., Myerson A.S., Non-photochemical, polarization-dependent, laser-induced nucleation in supersaturated aqueous urea solutions, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, p. 3475.
- [6] Zaccaro J., Matic J., Myerson A.S., Garetz B.A., Nonphotochemical, laser-induced nucleation of supersaturated aqueous glycine produces unexpected gamma-polymorph, *Crystal Growth & Design*, **2001**, *1*, p. 5.
- [7] Masuhara H., Sugiyama T., Rungsimanon T., Yuyama K., Miura A., Tu J.R., Laser-trapping assembling dynamics of molecules and proteins at surface and interface, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, p. 869.
- [8] Yoshikawa H.Y. *et al.*, Laser ablation for protein crystal nucleation and seeding, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 2147.
- [9] Alexander A.J., Camp P.J., Single pulse, single crystal laser-induced nucleation of potassium chloride, *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, p. 958.
- [10] Zeldovitch J.B., On the theory of new phase formation, cavitation, *Acta Physicochim. URSS*, **1943**, *18*, p. 1.
- [11] Belloni J., Pernot P., Role of nuclearity-dependent properties of small clusters in the nuclea ion process and thermal hysteresis at the phase transition, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 7299.
- [12] Belloni J., Mostafavi M., Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2011**, *348*, p. 13.
- [13] Jacob J.A., Sorgues S., Dazzi A., Mostafavi M., Belloni J., Homogeneous nucleation-growth dynamics induced by single laser pulse in supersaturated solutions, *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, p. 5980.
- [14] Clair B., Ikni A., Scouffaire P., Quemener V., Spasojević-de Biré A., A new experimental setup for a high throughput controlled Non-Photochemical LASER-Induced Nucleation (NPLIN). Application to glycine crystallization, *J. App. Cryst.*, **2014**, doi:10.1107/S160057671401098X, sous presse.
- [15] Bernstein J., *Polymorphism in Molecular Crystals*, Clarendon, **2002**.
- [16] Yu L., Reutzel-Edens S.M., Mitchell C.A., Crystallization and polymorphism of conformationally flexible molecules: problems, patterns, and strategies, *Org. Process Res. Dev.*, **2000**, *4*, p. 396.
- [17] Yu L., Color changes caused by conformational polymorphism: optical crystallography, single-crystal spectroscopy, and computational chemistry, *J. Phys. Chem.*, **2002**, *A106*, p. 544.
- [18] McCrone W.C., Polymorphism, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger (eds), Wiley Intersci., **1965**, *2*, p. 725.
- [19] Rodriguez-Spons B., Price C., Jayasankar A., Matzger A.J., Rodriguez-Hornedo N., General principles of pharmaceutical solid polymorphism, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2004**, *56*, p. 241.

- [20] Huang L.F., Tong W., Impact of solid state properties on developability assessment of drug candidates, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2004**, 56, p. 241.
- [21] Spasojević-de Biré, A., Learning about crystal formation, *International innovation*, sept. **2013**, p. 44.
- [22] Ikni A., Clair B., Scoufflaire P., Veesler S., Gillet J.-M., El Hassan N., Dumas F., Spasojević-de Biré A., Experimental demonstration of the carbamazepine crystallization from Non-Photochemical LASER-Induced Nucleation in acetonitrile and methanol, *Cryst. Growth & Design*, **2014**, sous presse, dx.doi.org/10.1021/cg500163c.
- [23] Sun X., Garetz B. A., Supersaturation and polarization dependence of polymorph control in the Non Photochemical Laser-Induced Nucleation (NPLIN) of aqueous glycine solutions, *Cryst. Growth & Design*, **2006**, 6, p. 684.
- [24] Yuyama K., Rungsimamon T., Sugiyama T., Masuhara H., Selective fabrication of α and γ polymorph of glycine by intense polarized continuous wave laser beams, *Cryst. Growth & Design*, **2012**, 12, p. 2427.
- [25] Frisch M.J. et al., Gaussian 09, revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [26] El Hassan N., Ikni A., Gillet J.-M., Spasojević-de Biré A., Ghermani N.E., Electron properties of carbamazepine drug in form III, *Cryst. Growth & Design*, **2013**, 13, p. 2887.
- [27] American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?mineral=Niter>).



J. Belloni



S. Sorgues



M. Mostafavi



A. Spasojević-de Biré



P. Scoufflaire



N.-E. Ghermani

Jacqueline Belloni (auteur correspondant) est directrice de recherche émérite, **Sébastien Sorgues**, maître de conférences, **Mehran Mostafavi**, professeur, au Laboratoire de Chimie Physique (UMR CNRS/UPS 8000) à l'Université Paris-Sud, Orsay⁽¹⁾.

Anne Spasojević-de Biré est professeur au Laboratoire Structures et Propriétés et Modélisation des Solides (UMR CNRS/ECP 8580) à l'École Centrale Paris et directrice des études de l'École Centrale Pékin⁽²⁾.

Philippe Scoufflaire est ingénieur de recherche au Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion (UPR CNRS 288) à l'École Centrale Paris⁽³⁾.

Nour-Edine Ghermani est professeur à l'Institut Gallien (UMR CNRS/UPS 8612) à l'Université Paris-Sud, Faculté de pharmacie⁽⁴⁾.

(1) Laboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS/UPS 8000, Bât. 349, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay.
Courriels : Jacqueline.Belloni@u-psud.fr, Sebasien.Sorgues@u-psud.fr, Mehran.Mostafavi@u-psud.fr

(2) Laboratoire Structures Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), UMR 8580 du CNRS, École Centrale de Paris, Grande Voie des Vignes, F-92295 Châtenay-Malabry Cedex.
Courriel : Anne.Spasojevic@ecp.fr

(3) Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion, EM2C (UPR CNRS 288), École Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, F-92295 Châtenay-Malabry Cedex.

Courriel : Philippe.Scoufflaire@ecp.fr

(4) Institut Gallien (UMR CNRS/UPS 8612), Université Paris-Sud, Faculté de pharmacie Paris-Sud, 5 rue J.-B. Clément, F-92290 Châtenay-Malabry.
Courriel : nouredine.ghermani@u-psud.fr

Les produits chimiques au quotidien

Une communication de l'Académie des technologies

Alors que les produits chimiques font l'objet de débats passionnés, l'ambition de cette communication de l'Académie des technologies est d'aider le lecteur à se forger une opinion raisonnée sur ce thème. Il décrit ce que nous devons aux produits chimiques, sans occulter les problèmes générés par certains d'entre eux en raison de leurs effets secondaires ou de leur persistance dans l'environnement.

Nous côtoyons et utilisons quotidiennement des dizaines de produits chimiques dans les lessives, shampoings, peintures, médicaments, mais aussi, de façon moins perceptible, dans les habitations,



les ordinateurs, les téléphones portables, les voitures et même les avions... Nous ne pourrions certainement pas vivre aujourd'hui, avec bientôt 9 milliards d'habitants sur notre planète, sans le recours à des produits chimiques, mais nous vivrions peut-être mieux en consommant moins et en les utilisant différemment.

Cette communication tente donc de répondre aux questions que chacun d'entre nous se pose. Que sont réellement ces produits ? Sont-ils indispensables ? Comment sont-ils évalués ? Existe-t-il des différences entre les produits dits naturels et les autres ?

Collection Académie des technologies
978-2-7598-1011-6 / 96 pages / 15 €
Éditeur EDP Sciences - www.edpsciences.org
Boutique en ligne : www.edition-sciences.com



BON DE COMMANDE

à renvoyer à :
EDP Sciences
17, avenue du Hoggar - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A
www.edition-sciences.com

Nom / Prénom :
Adresse :
.....
.....
Code Postal : Ville :
Pays :

Titre	Prix	Quantité	Total
Les produits chimiques au quotidien	15 €	x	= €
	Frais de port *		
	France	+ 4,5 €	
	Europe	+ 8,5 €	= €
	Reste du monde	+ 15 €	
AC-juin14		TOTAL GENERAL	= €

Paiement au choix : par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)
 par carte bancaire : Visa Eurocard American Express

N° de carte :
Date d'expiration : /
CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) :
Date : / /
Signature :

Cristaux sur mesure

Matias Velazquez et Philippe Veber

Résumé

Cet article présente les nombreuses motivations actuelles, illustrées par quelques exemples, de la recherche et développement de cristaux massifs, de compositions nouvelles ou bien à volume agrandi et de qualité améliorée, pour la photonique en général, l'optique et les lasers en particulier. Le principe fondamental de la croissance cristalline abordée ici se restreint aux méthodes de solidification, classées par caractère statique ou dirigé, par nature de l'état fondu initial pur ou dilué et par type, refroidissement normal ou à nivellement de zone. Quelques avantages et inconvénients méthodologiques des techniques les plus répandues (Bridgman, Czochralski) sont évoqués et la fusion de zone présentée comme un outil d'exploration intéressant en chimie du solide. Après un bref historique des évolutions techniques les plus marquantes tout au long du XX^e siècle, une discussion est menée sur le dopage des cristaux par partition liquide/solide et ses conséquences en termes de profils de concentration, de stabilité morphologique de l'interface de solidification et de choix des conditions de croissance qui en découle.

Mots-clés

Cristallographie, cristaux massifs, croissance cristalline, solidification, Czochralski, Bridgman, fusion de zone, ségrégation solutale, instabilité morphologique, optique, lasers, cristaux scintillants.

Abstract

Tailor-made crystals

This article introduces many current motivations, illustrated by selected examples, of the research and development of bulk crystals, of new compositions or with increased volume and quality, for photonics and more particularly optics and lasers. The basic principle of the crystal growth depicted here is limited to solidification methods, classified according to their static or directional character, to the nature of the liquid phase, pure or diluted, and to the normal freezing or zone leveling type. Some methodological advantages and drawbacks of the most commonly found techniques (Bridgman, Czochralski) are given and zone melting is presented as an exploratory tool interesting in solid state chemistry. After a short survey of the 20th century's most striking technical evolutions, a discussion about the crystal's doping by liquid/solid partition and its consequences in terms of concentration profiles, solidification interface morphological stability and resulting growth conditions is detailed.

Keywords

Crystallography, bulk crystals, crystal growth, solidification, Bridgman, Czochralski, zone melting, liquid/solid partition, morphological stability, optics and lasers, scintillating crystals.



À la mémoire d'Olivier Guillot-Noël (1972-2009), dont un des derniers rêves de chimiste était de pouvoir stopper un photon sans le détruire dans un cristal massif.

De l'Antiquité à nos jours, les cristaux et leurs processus de formation ont régulièrement stimulé l'imagination des hommes, les amenant aussi bien à concevoir des mythes et légendes farfelus qu'à élaborer des théories aux pouvoirs explicatif et prédictif exceptionnels. On connaît les rapprochements étranges entre la cristallisation et les sentiments amoureux que Stendhal coucha sur papier dans *De l'amour* en 1822. Si de puissants penseurs comme Henri Laborit ou Ilya Prigogine ne renaient d'une structure cristalline que l'idée de redondance, de simplicité, de stabilité temporelle, voire de monotonie, d'autres, comme Alexander Graham Cairns-Smith et son hypothèse – restée expérimentalement invalidée à ce jour – de l'origine minérale de la vie basée sur la cristallisation des phyllosilicates en solution [1], John Burdon Sanderson Haldane et son

analogie entre réplication des gènes et cristallisation [2], ou encore Erwin Schrödinger et sa métaphore du cristal aperiodique comme support de la mémoire héréditaire (gène, fibre chromosomique) [3], y puisèrent une inspiration plus profonde et originale. Reprenant à son compte cette dernière idée qui renouvelait – en lui donnant une valeur opératoire – une vieille analogie envisagée au XVIII^e siècle pour expliquer la forme, la croissance et la reproduction des êtres organisés, François Jacob, dans sa *Logique du vivant* [4], exprimait sans détour sa fascination : « *La diversité et la beauté des formes, toute cette géométrie qui nous émerveille chez les êtres vivants paraît bien reposer sur un phénomène connu depuis longtemps : la formation des cristaux.* » De son côté, l'inoubliable Jean Jacques évoquait dans un des recueils les plus chargés d'histoire de son laboratoire du

Collège de France [5], le « *goût du cristal* » et de « *la cristallisation bien faite* », « *l'émerveillement que l'on retrouve à voir brusquement quelque chose s'organiser dans une eau-mère* », qu'il identifiait à une « *espèce de sentiment esthétique qui doit correspondre à une tradition qui vient de très loin*. » Mais le philosophe du XX^e siècle dont l'intuition ontologique majeure a été la plus nourrie par la cristallogénèse reste certainement Gilbert Simondon [6], qui fit de celle-ci (sursaturation, germination et propagation) un schéma universel à partir duquel il thématiza les notions de transduction et d'individuation.

Pourquoi des monocristaux ?

D'une façon générale, le monocristal permet d'étudier les caractères intrinsèque et anisotrope des propriétés physiques. Il constitue, dans l'industrie, le maillon indispensable de la chaîne allant des matières premières aux systèmes. Sa perfection à l'échelle atomique et l'anisotropie de sa réponse à un paramètre de contrôle introduisent souvent des ruptures technologiques essentielles dans un large spectre d'applications et lui font occuper une position stratégique dans la valorisation des innovations. Ainsi, dans les cas particuliers des propriétés optiques laser et/ou non linéaires, ou des bolomètres cryogéniques à chaleur-scintillation, ou encore des propriétés des multiferroïques, le cristal offre un moyen :

- de s'affranchir de tout effet microstructural (diffusion aux joints de grains, pores, nuages de dislocations, ancrage de parois par des impuretés, etc.) néfaste à la propagation du rayonnement électromagnétique, de la chaleur et de parois de domaines ;
- d'établir les conditions d'accord de phase résultant de la biréfringence du milieu cristallin, ainsi que la dépendance en polarisation des sections efficaces d'absorption et d'émission des entités optiquement actives ;
- de concentrer ces dernières (jusqu'à 10^{22} espèces/cm³) en les privant de tout degré de liberté de translation, pour augmenter le gain laser ou les rendements de scintillation ;
- de concentrer les isotopes réactifs (jusqu'à $\sim 10^{22}$ espèces/cm³) en les distribuant uniformément dans une masse de cristal de plusieurs centaines de grammes ;
- de réduire les contributions configurationnelles à la chaleur spécifique, réduisant ainsi le temps de réponse et le bruit thermodynamique pour une meilleure résolution ;
- de déterminer l'anisotropie des propriétés magnétiques et diélectriques : par exemple, dans le cas d'un cristal ferromagnétique, la découpe et l'orientation rationnelles d'un monocristal permettent d'optimiser son facteur de forme pour atténuer les effets de champ démagnétisant dus aux interactions dipolaires, dans le but de caractériser leur comportement critique au voisinage d'une transition de phase ;
- de fournir des substrats bien orientés sur lesquels amorcer la croissance d'autres matériaux en couches épitaxiées.

Même dans un cristal cubique, dont les propriétés telles que les conductivités thermique ou électronique se réduisent à un scalaire, et dont les distances interréticulaires et les forces de liaison chimique ne sont pas isotropes, il est encore possible d'exploiter l'anisotropie de propriétés comme la vitesse de propagation des ondes acoustiques, ainsi que de déterminer les structures de niveaux d'énergie électronique et magnétique, la contribution anisotrope à l'énergie interne et à la chaleur spécifique d'une grande variété de défauts ponctuels soumis à des propriétés de

symétrie locale. De plus, dans un monocristal cubique, la formation de réseaux de dislocations avec des orientations cristallographiques bien définies peut conduire à une faible anisotropie de propriétés, comme la conductivité thermique, en principe isotrope. Enfin, la discrimination entre des modèles de structures magnétiques parfois très voisins et l'exploration dans le réseau réciproque du spectre des excitations magnétiques collectives, grâce à la diffusion neutronique, font appel à des monocristaux de plusieurs cm³ et de mosaïcité très faible, permettant d'inclure dans les procédures d'affinement les harmoniques de diffraction élevées et de mesurer avec la meilleure précision possible les vecteurs de propagation d'ondes de spin. Le calorimètre électromagnétique à cristaux (CMS-ECAL) du CERN en Suisse constitue sans nul doute une des réalisations expérimentales les plus complexes basée sur l'assemblage de 61 200 cristaux de PbWO₄ totalisant une masse de 90 tonnes. L'expérience CUORE du Laboratori Nazionali del Gran Sasso (LNGS) en Italie requiert 988 cristaux d'environ 1 kg de TeO₂, proches de ceux montrés en *figure 1*, pour tenter de détecter des déclins double bêta sans neutrino (0ν-DBD).



Figure 1 - Cristal de 1,7 kg de TeO₂ élaboré par la méthode de Czochralski.

Tentative de classification des méthodes de cristallogénèse par solidification

Dans la nature, dans l'industrie, comme dans les laboratoires de recherche, le développement spatial d'un grain unique de matière cristalline, le monocristal, s'opère toujours par un changement d'état du premier ordre, c'est-à-dire une transition de phase dont les mécanismes se déroulent en deux étapes : une étape de nucléation, qu'il convient de contrôler, voire de contourner, et une étape de croissance, mettant en œuvre le déplacement d'une interface, à savoir l'interface séparant les deux phases impliquées dans la transformation. Comme les différents états de la matière terrestre la plus répandue se comptent sur les doigts d'une main, l'inventaire des transformations possibles est rapide : solide → solide, liquide → solide et gaz → solide. Dans les deux derniers cas, nous pouvons distinguer les transformations intervenant à l'état chimique « pur » de celles s'effectuant dans des conditions de dilution, plus ou moins importantes, ou bien impliquant une réaction chimique avec un solvant ou un gaz porteur. Il faut ensuite distinguer, pour les méthodes de croissance en solution (*figure 2*), celles mettant en jeu un solvant inorganique à

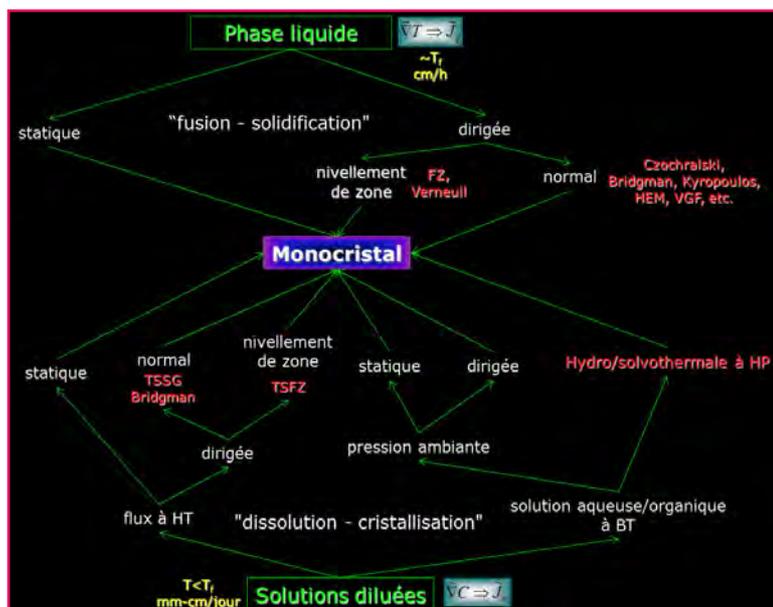


Figure 2 - Classification arbitraire des types de solidification mis en œuvre en cristallogénèse. En haut, une première distinction est faite entre méthodes statiques et méthodes dirigées. Pour ces dernières, une seconde distinction sépare les méthodes à refroidissement normal de celles à nivellement de zone. En bas, la distinction statique/dirigée est toujours significative, mais après avoir procédé à une distinction entre méthodes de croissance en solution à haute température et celles à basse température et, au sein de ces dernières, à une autre distinction entre méthodes à haute pression et celles à pression ambiante. FZ : « floating-zone » ; HEM : « heat-exchanger method » ; VGF : « vertical gradient freezing » ; TSSG : « top-seeded solution growth » ; TSFG : « travelling-solvent floating-zone ».

haute température ($\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), de celles s'effectuant en solution aqueuse, organique ou inorganique, à beaucoup plus basse température, la plupart du temps à température ambiante, et parmi ces dernières, les méthodes dites solvo- ou hydrothermales nécessitant des pressions supérieures à la pression atmosphérique (plusieurs milliers de bars). D'un point de vue technologique, nous classerons encore différemment les méthodes dont les conditions de solidification sont statiques, par refroidissement lent ou évaporation d'un bain fondu, peu utilisées en dehors de la recherche de cristaux micro- ou millimétriques de nouvelles phases pour élucider leur structure cristallographique,

et celles requérant un ou plusieurs éléments dynamiques (cristal, bain fondu, interface de solidification, barreau d'alimentation, etc.) dans un gradient thermique, ou plus généralement de potentiel chimique, dites méthodes de solidification « normales » ou à « nivellement de zone » dans les ouvrages anglo-saxons⁽¹⁾.

Un outil d'exploration

La cristallogénèse de composés à fusion congruente par les méthodes de Bridgman (et ses dérivées), de Czocharlski et de fusion de zone est exclusivement basée sur une solidification (le plus souvent verticale) à partir d'un liquide de composition moyenne identique à celle du cristal, ou légèrement différente lorsqu'elles seront combinées à la méthode de croissance en flux. Les processus de partition mis en œuvre dans ces techniques donnent la possibilité d'ajuster le profil de concentration longitudinal des cristaux pour l'optique de puissance de manière à répartir la charge thermique inhérente à leur fonctionnement. En outre, la cristallogénèse par fusion de zone verticale associée au four à image s'effectue sans creuset susceptible de contaminer les cristaux, optimise la surface d'échange entre phases liquide et gazeuse, et permet, grâce à son procédé unique de fusion-cristallisation simultanées (à deux interfaces liquide-solide⁽¹⁾) qui la distingue des techniques de solidification dirigée « normales » (Bridgman, Czocharlski, Kyropoulos, etc.), d'accéder à de nombreuses phases à fusion non congruente

lorsqu'un chemin température-composition approprié existe dans le diagramme de phases. Elle permet également d'obtenir des profils de concentration en dopant dans les monocristaux particulièrement homogènes et reproductibles sur de longues distances, propriété cruciale dans les études systématiques de propriétés physiques de solutions solides d'oxydes dont les caractéristiques résultent d'une nanostructuration intrinsèque du cristal. De toutes les techniques de solidification dirigée, elle reste celle qui s'est le plus prêtée à des expériences de cristallogénèse exploratoire (figure 3). En effet, grâce à elle, les chimistes du solide se font explorateurs de surfaces de cristallisation

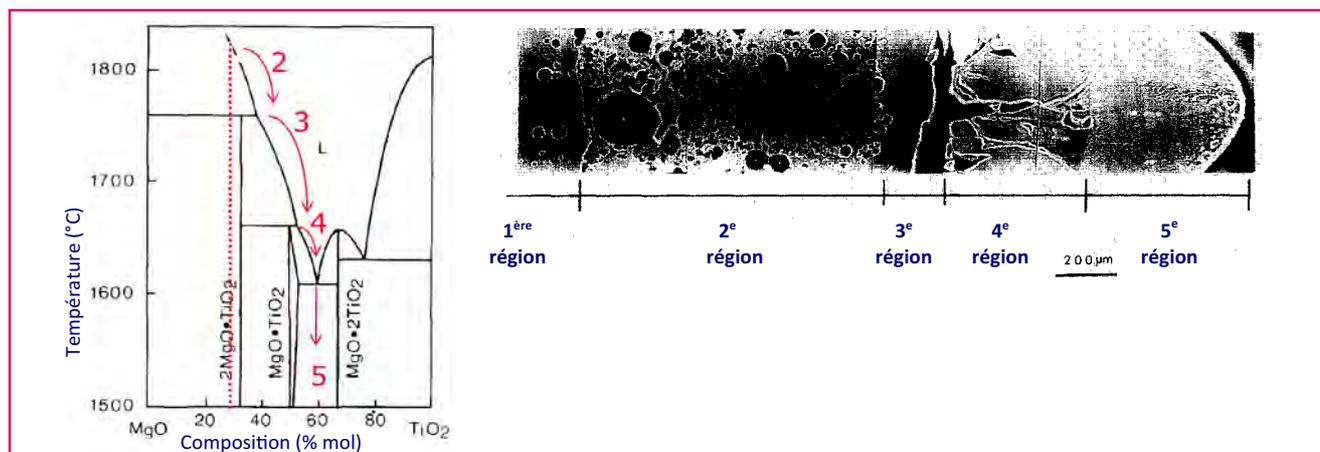


Figure 3 - Exploration du système pseudobinaire MgO-TiO_2 par fusion de zone verticale associée à un four à image [7]. À gauche, la figure montre le diagramme d'équilibre de phases et les portions de liquidus correspondant aux régions successives de solidification dont la coupe transverse préparée par polissage métallographique se trouve à droite : n° 1, barreau d'alimentation de composition initiale 3/1 (en pointillés sur le diagramme de phases) ; n° 2, précipités de MgO dans Mg_2TiO_4 ; n° 3, Mg_2TiO_4 ; n° 4, MgTiO_3 ; n° 5, eutectique lamellaire $\text{MgTiO}_3/\text{MgTi}_2\text{O}_5$.

primaire dans les diagrammes d'équilibre de phases encore vierges de toute conquête scientifique et, le cas échéant, découvreurs de nouvelles phases nichées au fond de certains puits de potentiel dans l'espace des phases qui les sous-tend. L'exemple du système pseudobinaire MgO-TiO_2 est reproduit sur la *figure 3*.

Ils rapportent ainsi à leur collectivité des nouveautés cristallographiques et physiques qui la font s'ouvrir, évoluer et « s'étendre indéfiniment dans le sens de l'universalité », pour reprendre les mots de Gilbert Hottois [8].

Éliminer les calories

Dans toutes les méthodes de solidification dirigée, le passage de l'état initial pulvérulent à l'état de cristallisation final, monocristallin, s'effectue par destruction de l'état initial au moyen de deux changements d'états successifs : fusion puis cristallisation (*figure 4*). Celle-ci nécessite la mise en œuvre d'un gradient de température nécessaire à l'extraction de la chaleur latente de solidification, et donc à la croissance spatiale du cristal par déplacement d'une interface de solidi-

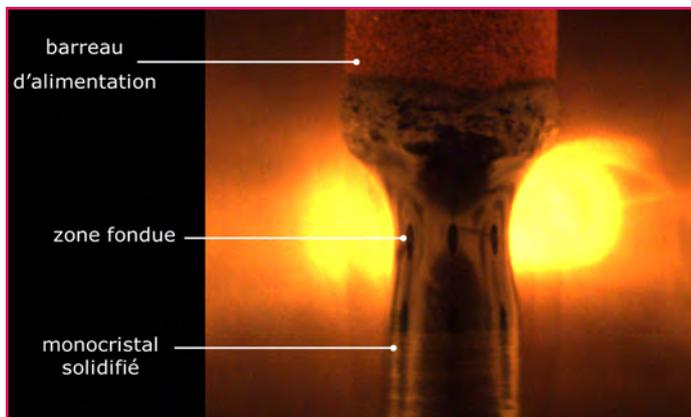


Figure 4 - Zone fondue à $\sim 1\,400\text{ °C}$ de $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ au foyer d'un four à image. Le diamètre du barreau d'alimentation mesure 6,5 mm. Cette méthode consiste à chauffer le matériau à fondre par concentration du rayonnement de corps noir émis par des lampes halogènes (dont on devine l'image du filament « derrière » la zone fondue sur la photo), au moyen d'un système optique constitué de miroirs ellipsoïdaux. Les forces de tension superficielle compensent le poids de la zone fondue. Le cristal, obtenu par translation vers le bas à quelques mm.h^{-1} , et le barreau d'alimentation de la zone fondue sont animés d'un mouvement de contre rotation (de 5 à 50 tours.mn^{-1} typiquement).

fication à vitesse contrôlée et dont la morphologie doit autant que possible rester stable. Lorsque cette croissance n'implique pas l'utilisation d'un germe, il faut concevoir un tube capillaire ou, à défaut, un volume froid extrêmement localisé, dans lequel la nucléation initie le début de la cristallisation, qui chemine dans ce mince capillaire pour favoriser l'élimination des dislocations et la sélection d'un germe unique. Avec des fours à visée au travers de creusets translucides, on peut contrôler le début de la croissance cristalline sur un germe bien orienté. L'extérieur du capillaire peut être doublé, comme le fit Bridgman, par un matériau à forte conductivité thermique (le cuivre par ex.), et à fort coefficient d'échange convectif avec le milieu environnant, favorisant la dissipation de chaleur latente. La vitesse de translation du cristal (Czochralski), ou du creuset contenant la phase fondue sur une distance correspondant au gradient thermique (Bridgman), ou de l'interface de solidification elle-même (de haut en bas : Kyropoulos ; de bas en haut : échangeur thermique « HEM »), est déterminée par la vitesse à laquelle la chaleur latente de solidification peut se propager dans le cristal d'une part, par la quantité de chaleur latente elle-même d'autre part. Si cette vitesse est trop élevée, alors l'interface ne reste pas stable et une partie de la chaleur latente de solidification demeure emmagasinée dans le massif solidifié sous forme de défauts de toutes sortes. L'interface subit une instabilité morphologique dont le résultat « optimise » sa surface d'échange, conduisant à une croissance granulaire, cellulaire ou dendritique. Les écarts à l'équilibre observés en solidification sont de l'ordre de quelques dixièmes de RT_f à $RT_f^{(2)}$, mais peuvent prendre une valeur plus élevée en début de croissance pour des cristaux à grande chaleur latente de solidification et surtout à grande surfusion (150 K et plus), donnant des tirages de cristaux difficiles à maîtriser, comme certains borates (*figure 5*). La dissipation de la chaleur latente s'effectue par le milieu le plus conducteur thermique, et le plus transparent à haute température, du creuset, du cristal en croissance ou de la phase liquide, ce qui se répercute sur la courbure de l'interface de solidification, laquelle induit à son tour une localisation différente (cœur ou périphérie du cristal) des défauts étendus tels que les dislocations. Pour mesurer l'importance de ce phénomène dans un cristal comme KPb_2Cl_5 , il suffit de calculer le rapport $\Delta H_f/C_{p,L}^{(3)}$ à la température de fusion, $\approx 115\text{ K}$! Il faut à cette température $\sim 0,5\text{ ms}$ pour refroidir une épaisseur de cristal de $10\ \mu\text{m}$, d'où l'impérieuse nécessité du gradient thermique en phases solide et liquide.



Figure 5 - Cristaux massifs, brut de croissance (à gauche) et mis en forme orientée (à droite), de $\text{Li}_6(\text{Eu,Gd})(\text{BO}_3)_3$, élaborés par une combinaison des méthodes Czochralski et Kyropoulos pour des applications en bolométrie à chaleur-scintillation ou pour la recherche de nouvelles sources lasers rouge/orange.

La technique dans ses grandes lignes

Au plan technique, les évolutions marquantes apportées par Bridgman (1923), Stockbarger (1936) et d'autres ont visé un meilleur contrôle du gradient thermique axial, de son amplitude et sa localisation, par la mise au point de zones adiabatiques au moyen d'isolants thermiques et de régulations thermiques indépendantes. Le contrôle du gradient thermique est indispensable pour éviter les effets néfastes de la surfusion de constitution. D'autres évolutions techniques ont porté sur le refroidissement, avec des stratégies de puits thermiques métalliques refroidis par eau (Stöber, 1925 ; Strong, 1930), sur l'atténuation des vibrations mécaniques basse fréquence inhérentes à la translation de la canne de tirage portant le creuset, par translation des éléments chauffants eux-mêmes et sur la diminution des contraintes thermomécaniques, par démoulage à chaud suivi d'une homogénéisation de température évitant les gradients thermiques et les contacts cristal/creuset au cours du refroidissement. Ces améliorations se sont montrées particulièrement efficaces lorsque le cristal à faire croître possède une anisotropie marquée de conduction thermique. Plus tard, le refroidissement par eau a été remplacé par un refroidissement à gaz hélium, meilleur conducteur thermique et à coefficient d'échange convectif très élevé, pour conduire à la « HEM » (Schmid-Viechnicki, 1970).



Figure 6 - Fours de tirage Czochralski (à gauche) et Bridgman-Stockbarger (à droite). Ces deux types d'appareils, les plus répandus dans l'industrie, permettent d'élaborer à quelques mm/h des cristaux de plusieurs centaines de grammes de très haute pureté. Le four Czochralski peut atteindre une température de 1 500 °C grâce à un chauffage inductif, tandis que le four Bridgman peut atteindre 1 300 °C grâce à un chauffage résistif.

À l'époque de Bridgman, d'autres méthodes étaient déjà connues, basées sur le même principe d'extraction thermique : Verneuil (1902), déplacement du matériau de départ ; Czochralski (1918), déplacement du cristal ; Kyropoulos (1926), déplacement vers le bas de l'interface de solidification. La méthode de fusion de zone peut combiner plusieurs éléments : déplacement du cristal et du barreau d'alimentation lorsque les cannes translatent, ou déplacement de la zone fondue et du barreau d'alimentation lorsque les miroirs focalisant le rayonnement chauffent translatent. Dans toutes ces expériences, les paramètres imposés par l'expérimentateur interviennent dans les

conditions aux limites du problème (profil thermique, longueur de zone adiabatique, vitesse de tirage, etc.), et les propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, masse volumique, expansions thermique et solutale, etc.) et cinétiques (viscosité cinématique, conductivité thermique, coefficients de diffusion chimique, etc.) du creuset, ainsi que des phases cristallines et fondues, déterminent leur état et leurs interfaces.

Dopage et partition

Toute expression de la réaction de dissolution du dopant relie les éléments de structure du cristal en équilibre entre eux en introduisant le nombre de *molécules de réseau* requises par la conservation du nombre de sites cristallographiques. En effet, cette règle de conservation, unique et spécifique à la chimie des cristaux, s'avère incontournable pour quiconque veut définir correctement le potentiel chimique des unités de construction dont il s'agit de déterminer la limite de solubilité [9]. Quand on sait l'importance des débats sur les grandeurs conservées et les symétries pertinentes en cosmologie et en astrophysique, cette « neutralité de site » – formellement établie en 1929 –, qui résulte directement des propriétés de symétrie de translation du réseau cristallin mérite d'être soulignée. La principale limite à la solubilité d'un dopant dans un cristal se trouve dans la stœchiométrie « parfaite » de ce dernier. Si le cristal pur présente des écarts importants à la stœchiométrie idéale, alors l'équilibre de dissolution est déplacé vers la droite par action de masse. La variation de potentiel chimique intervenant lors de la substitution d'atomes du cristal par ceux du dopant est dans une large mesure déterminée par la différence des potentiels chimiques standards des composés impliqués dans la réaction de dissolution, ce qui suggère la même tendance pour la limite de solubilité du dopant dans le cristal [10]. D'où l'idée de chercher les potentiels standards des réactifs de départ pour préparer le mélange initial le plus avantageux, de ce point de vue, pour la dissolution, ou bien de préparer directement un mélange initial non stœchiométrique.

L'expression donnant une limite de solubilité à l'état solide formalise l'idée selon laquelle une solution solide est d'autant plus propice à se former, sans apparition de composés définis, que les constituants du mélange sont semblables en masse, en taille, en « électronégativité » (potentiel chimique standard), etc., ce que l'on trouve en général dans tous les manuels de chimie ou de métallurgie, et que syncrétisait déjà la vieille devise des apothicaires : *similia similibus solvuntur*. On comprend alors qu'un problème de solubilité ne se réduit pas à une table de rayons ioniques, surtout dans les composés à faible module de cisaillement. L'équilibre de passage du dopant de la phase liquide à la phase solide permet d'introduire un coefficient de partage, k_0 , qui traduit la différence de forces motrices de dissolution du dopant entre les deux phases et généralise le concept de limite de solubilité. Lorsque $k_0 > 1$, il y a déplétion, tandis que lorsque $k_0 < 1$, il y a ségrégation dans la phase liquide. On définit plusieurs types de profils de concentration (figure 7) en dopant au sein de deux grandes classes de procédés : d'une part les procédés sans apport solutal et à phase liquide dite « semi-infinie », parmi lesquels on retrouve les méthodes Bridgman, Czochralski, Kyropoulos, etc., et d'autre part les procédés à apport solutal et à phase liquide dite « finie », parmi lesquels se rangent les méthodes de fusion de zone et la méthode de Verneuil.

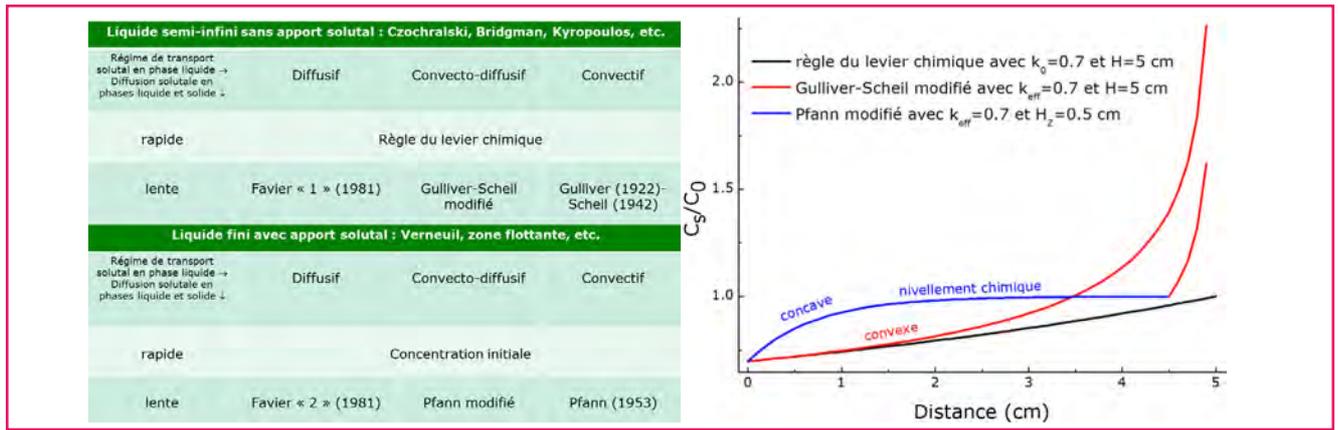


Figure 7 - Tableau et illustration très simplifiés des types de profil de concentration longitudinale en dopant obtenus par solidification normale ou à nivellement de zone.

C_s/C_0 désigne le rapport de la concentration en dopant (soluté) sur la concentration initiale ; H , k_{eff} et H_z indiquent la hauteur du cristal, le coefficient de partage effectif et la hauteur de la zone fondue (figure 4), respectivement.

Dans la première classe de procédés, si la diffusion solutale dans les deux phases est suffisamment rapide pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint à chaque stade de la solidification, alors le profil de concentration stationnaire est donné par la règle du levier chimique. Au contraire, si les profils sont contrôlés par la cinétique de diffusion, alors on observe plusieurs situations en fonction du régime de transport solutal. Dans la deuxième classe de procédés, si la diffusion solutale dans les deux phases est suffisamment rapide, alors le profil de concentration stationnaire est tout simplement constant et donné par la concentration initiale en dopant. Dans le cas contraire, on observe à nouveau plusieurs situations en fonction du régime de transport solutal. Tous ces profils postulent que la composition initiale en dopant est uniforme, mais Cohen-Adad *et coll.* [11] ont montré que l'on pouvait obtenir des gradients de composition contrôlés à partir d'une distribution en dopant augmentant linéairement avec la distance dans des monocristaux de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$. Obtenir de façon reproductible un profil sur mesure s'avère avantageux pour répartir continûment la charge thermique sur toute la longueur d'un barreau cristallin, donc uniformiser sa température en fonctionnement laser, mais aussi pour préparer en un seul tirage de cristal plusieurs échantillons de composition variable d'intérêt pour la photonique en général.

Ségrégation et instabilité morphologique

Dans le cas où $k_0 < 1$, l'abaissement de température de la phase liquide conduit à une instabilité morphologique de l'interface de solidification car le liquide ne peut rester indéfiniment liquide à une température à laquelle son minimum d'énergie libre est en principe supérieur à celui de la phase solide correspondante. La diffusion de matière étant plus lente que celle de chaleur, l'accumulation de dopant à l'interface abaisse le seuil de l'instabilité au cours de laquelle l'interface cherche à créer la plus grande surface possible pour, d'une part, redistribuer le soluté ségrégué et, d'autre part, dissiper au mieux la chaleur latente de solidification. Cette création de surface et d'intersections de surfaces aboutit à un régime de croissance granulaire, cellulaire ou dendritique, et donc à un massif polycristallin inexploitable pour les applications en optique (laser, optique non linéaire, etc.) et en bolométrie à chaleur-scintillation. Le régime

cellulaire donne une interface avec des méandres réguliers dont la profondeur est d'autant plus grande que le coefficient de diffusion solutale dans le solide est faible, ce qui conduit inéluctablement à un piégeage dans les « poches » de l'interface et donc à des inclusions de soluté dans le massif cristallisé final. Un critère de stabilité morphologique a été établi par Mullins et Sekerka [12], qui indique que le maintien de celle-ci requiert en toutes circonstances un rapport du gradient thermique à l'interface sur la vitesse de croissance supérieur à une valeur minimale. Lorsqu'une telle instabilité se produit, l'expérimentateur n'a pas le temps (~ 100 ms) de procéder à un ajustement du gradient thermique ni de la vitesse de croissance. Cette instabilité de l'interface de solidification reste limitée par l'effet de capillarité qui, pour des cristaux de KCl ou de KPb_2Cl_5 purs, ne peut donner des particules de taille inférieure au micron. La solution préconisée par Mullins et Sekerka [12] conduit à un dilemme cornélien pour l'expérimentateur : s'il faut en effet maintenir élevé le gradient thermique au voisinage de l'interface de solidification, comment éviter une forte non-linéarité de température dans le cristal en cours de croissance, responsable de contraintes thermiques potentiellement destructrices ?

Les microstructures et compositions chimiques successives dans les massifs solidifiés, tout comme les profils de concentration en dopant, ou encore la distribution des contraintes mécaniques dans les monocristaux, illustrent bien le « *matérialisme fort et subtil* » que Gilbert Hottois discerne dans la critique simondonienne de l'hylémorphisme [6] : le cristal, loin de se ranger parmi les objets de pensée purement aristotélicienne, recèle sa propre genèse, dont il trahit les étapes. Les caractérisations chimiques et structurales du cristal rendent en effet manifestes les stades successifs de sa production, d'où il vient et comment il a été réalisé. Outre la possibilité de produire à grande échelle et à coût réduit des monocristaux connus de longue date et de qualité sans cesse améliorée, et l'objectif de parvenir à élaborer des cristaux massifs aux conditions thermodynamiques de croissance extrêmes, un des enjeux actuels de la recherche et développement réside dans l'obtention de cristaux (molybdates, tungstates, borates, etc.) de radiopuretés sans précédent ([Th], [U], [K], [Ra] $\ll 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) pour la construction de bolomètres cryogéniques à chaleur-scintillation. En effet, plusieurs projets à travers le monde visent à détecter des événements

rares en physique des astroparticules, tels que les déclin 0v-DBD, les collisions neutralino-noyau, les déclin radioactifs extrêmement lents, les axions solaires, ou à effectuer la spectroscopie des neutrons (thermiques, rapides) constituant le bruit de fond ultime sur les sites souterrains de détection directe de la matière noire. La détection éventuelle des déclin 0v-DBD ou du neutralino par exemple permettrait d'établir l'existence de nouveaux types de matière composant notre univers, dont nous ne connaissons que 6 % du contenu en masse-énergie, et par conséquent de prédire son évolution future.

Notes et références

(1) « Normal freezing » ou « zone-leveling » : les méthodes de solidification dirigée, contrairement aux méthodes considérées comme statiques, mettent en œuvre un gradient thermique dans le four de croissance, à vide, d'au moins 10 °C/cm à l'endroit où l'interface de solidification doit se localiser pendant la croissance. Les méthodes permettant le nivellement chimique de la zone fondue nécessitent la manipulation de deux interfaces espacées d'une distance L se déplaçant à une vitesse *grosso modo* égale à 2D/L (avec D le coefficient de diffusion à la température de la phase liquide) (voir figure 4).
 (2) T_f désigne la température de fusion. Par exemple, $\approx 0,5 RT_f$ dans les croissances Bridgman de KPb_2Cl_5 et de Tl_3PbCl_5 .
 (3) ΔH_f et $C_{p,L}$ indiquent la variation d'enthalpie à la fusion et la chaleur spécifique de la phase liquide à la température de fusion, respectivement.
 [1] Cairns-Smith A.G., An approach to a blueprint for a primitive organism, in *The Origin of Life: Towards a Theoretical Biology*, Aldine Transaction, 2009, 1, p. 57.
 [2] Goussard S., Haldane J.B.S., *La science et le marxisme. La vision du monde d'un biologiste*, Éditions Matériologiques, 2012, p. 160 ; Haldane J.B.S., *Biologie, philosophie et marxisme., Textes choisis d'un biologiste atypique*, Éditions Matériologiques, 2012, p. 29 et 41.
 [3] Schrödinger E., *What is life?*, Cambridge University Press, 1944.
 [4] Jacob F., *La logique du vivant, une histoire de l'hérédité*, Gallimard, 1970.
 [5] Jacques J., *Portrait d'un chercheur*, CNRS Images, 1985 (documentaire de 55 min, <http://video.heqec.cnrs.fr/video.php?urlaction=visualisation&method=QT&action=visu&id=6&type=grandPublic>).
 [6] Pour une introduction à la vie et à l'œuvre philosophique de Gilbert Simondon : Lagarde F., Chabot P., *Simondon du désert*, Hors-œil éditions, 2013. Ajoutons que la forme macroscopique d'un cristal et sa cristallisation servent souvent

aux philosophes contemporains d'exemples illustrant respectivement les notions de propriété ontologiquement émergente dans la matière, et d'émergences dia- et synchroniques ; voir : Kistler M., La réduction, l'émergence, l'unité de la science et les niveaux de réalité, in *Matériaux philosophiques et scientifiques pour un matérialisme contemporain*, Chap. 6, Éditions Matériologiques, 2013, p. 179.
 [7] Shindo I., Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: The system MgO-TiO₂, *J. Cryst. Growth*, 1980, 50, p. 839. Un autre exemple est donné dans le binaire Al-Co [11].
 [8] Hottot G., *Philosophie des sciences et philosophie des techniques*, Éditions Odile Jacob, 2004.
 [9] Rickert H., *Electrochemistry of Solids, An Introduction*, Springer-Verlag, 1982, p. 11 ; Schmalzried H., *Chemical Kinetics of Solids*, Wiley-VCH, 1995, p. 21-27 ; Kröger F.A., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publ. Co., 1964, p. 207-210 ; Schottky W., Ulich H., Wagner C., *Thermodynamik*, J. Springer, 1929, où est introduite la notion de « molécule de réseau » (*Gittermolekül*) comme unité de construction de référence.
 [10] Pour en savoir plus, sur des exemples précis, consulter également le cours de l'école CIPRIS : Velazquez M., Limite de solubilité et ségrégation solutale en croissance de cristaux massifs dopés ions de terre rare pour l'optique, 2013 (<http://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00934568>).
 [11] Cohen-Adad M.T. et al., New combinatorial chemistry approach in material science, *J. Phase Eq.*, 2001, 22, p. 379.
 [12] Mullins W.W., Sekerka R.F., Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, p. 444.



M. Velazquez



P. Veber

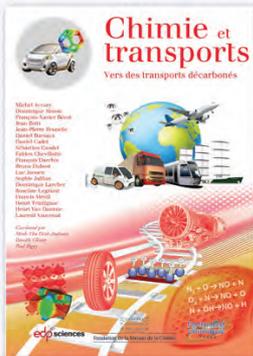
Matias Velazquez (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS et **Philippe Veber**, ingénieur de recherche CNRS, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR 9048)*. Matias Velazquez est *membre distingué junior de la Société Chimique de France*.

* ICMCB-CNRS, UPR 9048, 87 avenue du Dr Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex.
 Courriel : matias.velazquez@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

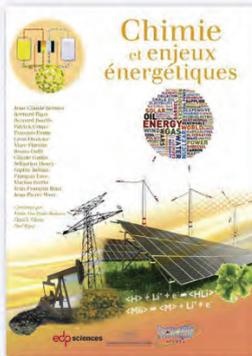
Collection L'Actualité Chimique-Livres



Sept. 2014 - 234 p. - 25 €



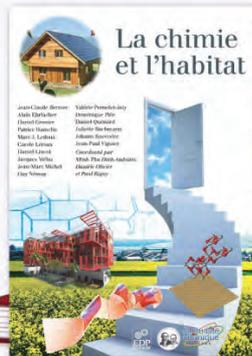
Janvier 2014 - 272 p. - 24 €



Sept. 2013 - 274 p. - 24 €



Octobre 2012 - 300 p. - 24 €



Octobre 2011 - 292 p. - 24 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Octobre 2010 - 292 p. - 24 €



Juin 2010 - 244 p. - 24 €



Janvier 2010 - 182 p. - 19 €



Août 2009 - 208 p. - 24 €

Commandez-les sur edition-sciences.com

La cristallographie résolue en temps

Pierre Fertey, Claire Laulhé, Erik Elkaim et Sylvain Ravy

Résumé

La détermination de l'évolution des propriétés structurales en fonction du temps et à l'échelle atomique (*i.e.* l'étude des dynamiques structurales) est un domaine de recherche en plein essor. Les avancées technologiques tant dans le domaine des sources de rayons X que de celui des détecteurs permettent aujourd'hui l'accès à des résolutions temporelles inférieures aux périodes des vibrations atomiques. La cristallographie et la diffraction des rayons X résolues en temps ouvrent ainsi la possibilité de suivre des variations structurales dites « ultrarapides » au cours d'une transformation de phase, d'une réaction chimique, d'une fonction biologique... ou plus généralement de caractériser les dynamiques structurales dans des matériaux hors équilibre. Les principales méthodes et techniques de la cristallographie résolue en temps sont présentées et illustrées à travers différents exemples. Un bref aperçu des atouts et des possibilités offertes par les sources de rayons X les plus brillantes est également décrit.

Mots-clés

Cristallographie, diffraction des rayons X, expériences résolues en temps, expériences pompe-sonde, photocristallographie, dynamique structurale.

Abstract

Time-resolved crystallography

Determining the evolution of the structural properties as a function of time and at the atomic scale (*i.e.* investigations on structural dynamics) is a continuously growing research area. Technological advances in the field of pulsed X-ray sources and detectors now allow achieving temporal resolutions smaller than typical periods of atomic vibrations. Time resolved crystallography and X-ray diffraction open the possibility to follow so-called "ultrafast" structural changes during a phase transformation, a chemical reaction, a biological function... or more generally to characterize structural dynamics in out-of-equilibrium materials. The main methods and techniques of time-resolved crystallography are presented and illustrated through various examples. A brief overview of the advantages and opportunities offered by the brightest X-ray sources is also described.

Keywords

Crystallography, X-ray diffraction, time-resolved experiments, pump-probe experiments, photocystallography, structural dynamics.

La diffraction des rayons X (des neutrons) est une technique puissante de détermination des structures atomiques de la matière. Elle permet de mettre en évidence leurs rôles et leurs corrélations avec les propriétés physiques, chimiques, biologiques... dans des systèmes de plus en plus complexes (par exemple des macromolécules). Si les processus de diffusion des rayons X sont très rapides (de l'ordre de l'attoseconde, soit 10^{-18} s), la mesure du signal de diffraction a lieu pendant un temps beaucoup plus grand : celle-ci reflète donc une moyenne temporelle de la structure de l'échantillon sondé. La mesure expérimentale de l'aspect dynamique des propriétés structurales repose ainsi sur la capacité des techniques mises en œuvre à réduire l'intervalle de temps durant lequel cette moyenne temporelle est réalisée. Dépendamment du phénomène dynamique étudié, l'échelle des temps mis en jeu peut être considérable. Pour illustrer cet aspect, la compréhension des réorganisations structurales le long d'un chemin réactionnel dans un cristal/ une solution moléculaire peut servir d'exemple : existe-t-il des états transitoires ? Quelle est leur durée de vie ? Y a-t-il des changements de conformation des molécules, des processus de diffusion... ? La *figure 1* donne quelques exemples de durées typiques pour certains d'entre eux.

Les progrès réalisés dans le domaine des sources de rayons X (brillance⁽¹⁾, possibilité de créer des flashes de très courte durée et très intenses), mais également dans le domaine de leur détection – avènement des détecteurs bidimensionnels (large surface de détection), temps de

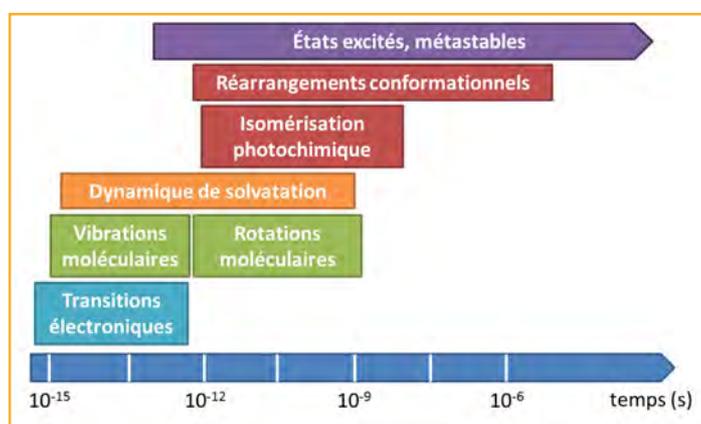


Figure 1 - Échelle des temps de quelques phénomènes structuraux dynamiques.

lecture toujours plus court, possibilité de synchronisations sophistiquées... – repoussent sans cesse les limites de la résolution temporelle ultime accessible. De telles avancées étendent le champ des applications de la diffraction des rayons X, déjà très vaste, à la cristallographie résolue en temps. Cette quatrième dimension s'avère particulièrement pertinente en chimie et en biologie, où le développement de sondes ultrarapides de rayons X permet l'accès à de nouveaux champs d'investigations [1]. Ainsi s'ouvre l'ère de la cristallographie à la picoseconde, voire à la femtoseconde, en particulier dans les solides cristallins (réactivité chimique à l'état solide, dynamique conformationnelle, par exemple), y compris dans les cristaux de macromolécules biologiques.

Cet article donne un rapide aperçu des principales techniques et méthodes actuelles et, à travers quelques exemples choisis, montre ce que la cristallographie résolue en temps a déjà permis de faire et ce qu'elle ouvre comme perspectives.

Principe d'une expérience de cristallographie résolue en temps

Les expériences dites de cristallographie résolue en temps se déclinent en deux approches distinctes, selon la nature réversible ou non du processus dynamique étudié, mais également selon le but recherché : suivi de l'évolution des propriétés structurales au cours du temps ou caractérisation structurale d'états transitoires...

Étude de processus dynamiques irréversibles

Lorsque le processus est irréversible, les mesures doivent être réalisées « à la volée », tandis que le système évolue en fonction du temps. La possibilité de mesurer un grand nombre d'informations dans un temps le plus court possible est donc fondamentale. La généralisation de l'utilisation des détecteurs bidimensionnels est un premier avantage permettant d'augmenter le nombre de mesures simultanées des intensités diffractées par l'échantillon. La diminution du temps nécessaire à la lecture d'une image en est un autre : des temps de l'ordre de la milliseconde sont aujourd'hui atteints par les dernières générations de détecteurs pixels hybrides à deux dimensions tels que XPAD [2], Pilatus [3] et Medipix [4], ou de détecteurs linéaires [5]. On peut ainsi considérer que dans cette première catégorie d'expériences, le temps de lecture d'une image du détecteur détermine la résolution temporelle accessible. Dans le cas d'une étude structurale à partir d'un monocristal, une seule image ne contient pas toute l'information nécessaire pour remonter, par exemple, à la structure cristalline complète. Une succession d'images doit donc être réalisée afin de compléter le jeu de données, diminuant d'autant la résolution temporelle de l'expérience. Une méthode efficace pour (partiellement) minimiser cet inconvénient consiste à utiliser un faisceau incident polychromatique. Dans le cadre de la méthode de Laue (historiquement la première méthode de diffraction des rayons X), chaque longueur d'onde donne en effet naissance à son propre diagramme de diffraction [6]. L'image résultante est donc considérablement enrichie par rapport à son analogue en faisceau monochromatique. La cristallographie résolue en temps a ainsi provoqué un réel regain d'intérêt pour la méthode de Laue, dont l'analyse des données a connu de nouvelles avancées permettant de l'affranchir d'un certain nombre de difficultés qui avaient contribué à sa tombée en désuétude [7].

Si le processus dynamique est trop rapide par rapport au temps nécessaire pour l'acquisition complète des données, l'expérience doit être répétée avec un nouvel échantillon. Cet inconvénient peut être levé dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre : si le détecteur utilisé permet de couvrir un domaine angulaire assez large (détecteur linéaire, détecteur bidimensionnel, pouvant offrir une couverture angulaire suffisante pour atteindre une résolution minimale de 0,8 Å environ, soit par exemple si la longueur d'onde du rayonnement incident vaut 0,71 Å (MoK α), une ouverture angulaire de 50°), l'ensemble du diagramme de diffraction est acquis simultanément. Des temps d'exposition de l'ordre de quelques millisecondes sont envisageables si la brillance de la source est suffisante pour assurer la mesure du signal diffracté avec une bonne précision statistique. Néanmoins, la résolution spatiale accessible (distance inter-réticulaire minimale), et donc la possibilité d'acquérir un jeu de données suffisant pour une résolution de la structure, restent conditionnées par un compromis entre la valeur de la longueur d'onde du faisceau incident (plus la longueur d'onde est courte, plus la résolution sera fine, mais plus le pouvoir diffractant de l'échantillon diminue) et la distance entre l'échantillon et le détecteur (pour une taille de pixel donnée, la capacité de séparer deux pics de diffraction très proches diminue avec la distance).

L'évolution de la structure cristalline d'un matériau de batterie en conditions de charge ou de décharge (*i.e. operando*), présentée sur la figure 2, est un exemple typique d'un processus dynamique lent (diffusion d'atomes) pouvant

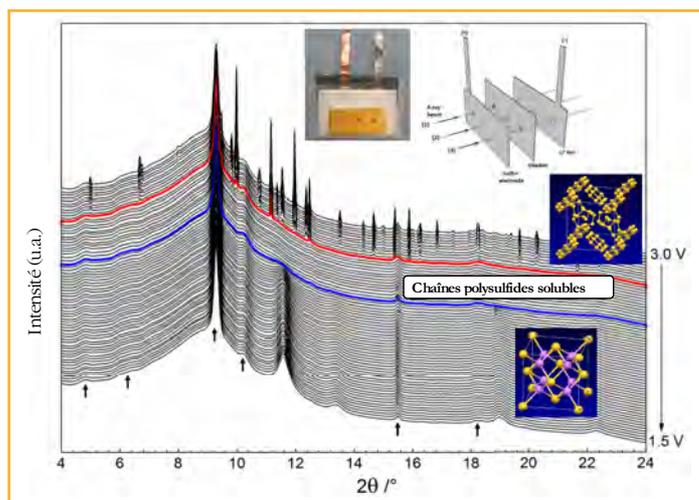


Figure 2 - Diagrammes de diffraction de poudre *operando* lors de la première décharge d'une batterie Li/S mesurés sur la ligne CRISTAL, lorsque le faisceau incident passe par la position 2.

Le système lithium-soufre permettant d'atteindre des densités d'énergie élevées, des batteries Li/S ont été étudiées par diffraction X pendant les deux premiers cycles de charge/décharge en utilisant une cellule spécialement conçue (encart) permettant de séparer les contributions des matériaux constituant des deux électrodes. Les diagrammes, enregistrés toutes les trois minutes par un détecteur à plaque image, permettent de corrélérer temporellement l'information structurale (observée par diffraction) avec le comportement électrochimique des batteries. L'expérience montre en particulier la disparition progressive du soufre solide, puis l'apparition graduelle de particules de Li₂S cristallin mal cristallisées et/ou de petites tailles (cf. largeur des pics de diffraction) selon la réaction $16 \text{Li} + \text{S}_8 \rightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$. Les spectres en rouge et bleu marquent respectivement la disparition totale du soufre solide et l'apparition de Li₂S. Dans la région limitée par ces deux spectres, le soufre forme des chaînes solubles de polysulfides. Les flèches indiquent la contribution des matériaux de la cellule électrochimique aux diffractogrammes [8].

être mesuré « à la volée ». Dans cette expérience réalisée sur la ligne CRISTAL à SOLEIL, une image (détecteur MAR à image plate) était acquise toutes les trois minutes (temps d'exposition de 10 s), durée pendant laquelle l'évolution du système est négligeable [8-9]. Des mesures similaires ont également été réalisées avec une source de laboratoire [10].

Un autre exemple concerne l'étude de la cinétique de croissance de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium par dépôt catalytique en phase vapeur, réalisée également sur la ligne CRISTAL à SOLEIL. Tirant profit du haut flux de photons disponibles (de l'ordre de 5×10^{13} ph/s à 8 keV, soit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), la cinétique de croissance d'un tapis de nanotubes de carbone a été déterminée *in situ* lors de sa synthèse. Des clichés de diffraction exposés 1 s ont été enregistrés toutes les 2 s par un détecteur bidimensionnel à pixels hybrides XPAD. La figure 3 présente trois clichés pris à trois instants différents. L'analyse des résultats a permis de comprendre le mécanisme de nucléation puis de la croissance de ces nanotubes de carbone alignés [11].

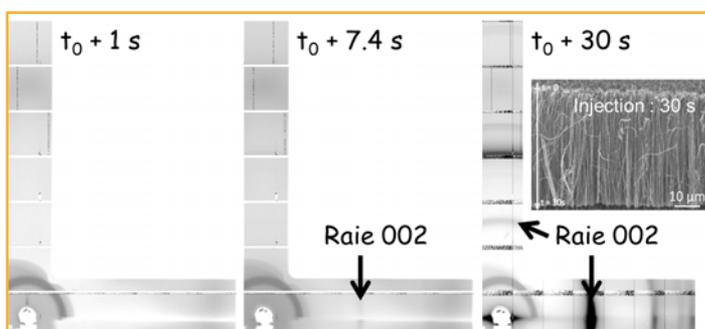


Figure 3 - Clichés de diffraction (temps d'exposition de 1 s) pris au cours de la synthèse d'un tapis de nanotubes de carbone orientés.

La forme en L des images est liée à la forme de la fenêtre du réacteur de synthèse transparente aux rayons X. Elle permet de visualiser l'anisotropie de la croissance des nanotubes. La portion d'anneau de diffraction pointée sur la figure est la signature de la raie 002 caractéristique de la structure des nanotubes de carbone. Les clichés montrent clairement la croissance anisotrope des nanotubes sur leur substrat de silicium (contraste d'intensité entre les portions d'anneaux pointées) confirmée par l'image de l'échantillon à l'issue de la synthèse, obtenue par microscopie électronique. t_0 correspond à l'instant de l'injection des réactifs de synthèse dans le réacteur porté à haute température [11].

Étude de processus dynamiques réversibles

Lorsque le processus dynamique est réversible, la répétition cyclique de la mesure devient possible et permet, en théorie, d'obtenir à la fois un jeu complet de données acquies avec la précision statistique nécessaire et une résolution temporelle minimale. Néanmoins, la durée maximale réelle de l'expérience reste fixée par la tenue de l'échantillon à un grand nombre de cycles. La méthode expérimentale de prédilection est la technique de mesure dite « pompe-sonde », illustrée sur la figure 4.

Le processus dynamique à étudier est amorcé à l'instant t_0 : un état excité est induit par exemple par une impulsion laser (pompe). Une impulsion de rayons X est ensuite envoyée sur l'échantillon avec un retard ajustable $\Delta t = t - t_0$ par rapport à l'instant de l'excitation t_0 et génère un signal de diffraction que l'on mesure. Ce cycle dit « pompe-sonde » est répété un grand nombre de fois pour améliorer la

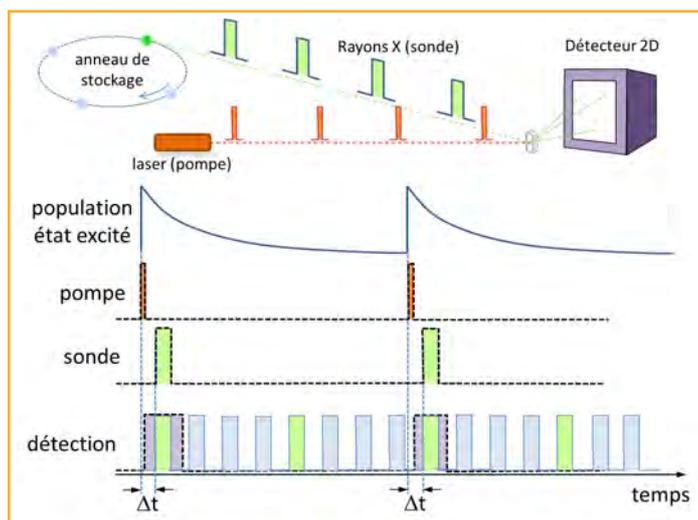


Figure 4 - Principe du dispositif expérimental pompe-sonde avec détection par fenêtrage électronique : un flash laser déclenche le phénomène dynamique à étudier (dans l'exemple, une transition vers un état excité).

Une impulsion de rayons X vient sonder les propriétés structurales un instant Δt plus tard. Les impulsions de rayons X sonde proviennent toujours du même paquet d'électrons (en vert) tournant dans l'anneau de stockage du synchrotron à une fréquence typique de l'ordre de 1 MHz. La mesure des photons diffractés par le détecteur est synchronisée sur le paquet d'électrons pertinent (fenêtrage temporel) afin que les impulsions X issues des autres paquets d'électrons (en bleu) ne soient pas détectées. À noter cependant que la fréquence du laser pompe (quelques kHz) reste bien inférieure à la fréquence d'arrivée des impulsions X sonde sur l'échantillon, certaines sont donc également rejetées par le fenêtrage électronique (dans l'exemple, une impulsion sur deux est utilisée pour la mesure). D'autres montages expérimentaux assurent l'élimination des impulsions X non pertinentes au moyen d'un dispositif mécanique (chopper) tournant à grande vitesse ($> 30\,000$ tours/minute).

statistique de comptage et donc la précision de la mesure. L'étude de la relaxation complète du système vers son état d'équilibre est obtenue en répétant l'expérience pour différentes valeurs du retard Δt . Dans cet exemple relevant du domaine de la photocristallographie, selon la complexité de l'effet photo-induit, des états intermédiaires à courte durée de vie peuvent être mis en évidence et leur structure cristalline déterminée (photocristallographie [12]).

La résolution temporelle des expériences pompe-sonde est imposée par la valeur maximale de l'un des trois temps caractéristiques du dispositif expérimental : durée des impulsions de la pompe et de la sonde, précision avec laquelle la valeur du retard Δt est maintenue au cours des cycles successifs (gigue de phase, ou « jitter » en anglais).

- Les expériences de photocristallographie mettent en œuvre des sources laser délivrant des impulsions d'une durée typique de quelques dizaines de femtosecondes. La pompe n'est donc en général pas à l'origine de la limitation de la résolution temporelle de l'expérience.

- Les sources synchrotron, par nature pulsées, restent les sources de choix pour ce genre d'étude. Elles délivrent des flashes de rayons X de durées typiques de quelques dizaines de picosecondes, avec une brillance suffisante pour envisager la mesure de jeux de données complets. Les impulsions les plus courtes (subpicoseconde) sont produites par certaines sources synchrotron de 3^e génération (Swiss Light Source, Advanced Light Source à Berkeley BESSY à Berlin et bientôt SOLEIL...), ainsi que par les lasers à électrons

libres dans le domaine des rayons X (XFEL) (Linac Coherent Light Source à Stanford aux États-Unis, SACLA à Hyogo au Japon, et bientôt European XFEL à Hambourg en Allemagne, par exemple). Pour ces dernières, des flashes très intenses de rayons X ($> 10^{12}$ photons/impulsion⁽²⁾) d'une durée de l'ordre de 30-100 femtosecondes peuvent être émis [13]. Notons également l'existence de sources d'impulsions de rayons X ultracourtes de laboratoire, basées sur un déclenchement par laser (sources dites « plasma » [14]).

• Enfin, la stabilité de la valeur d'un retard Δt donné, entre la pompe et la sonde au cours des nombreux cycles successifs, est liée à l'ensemble de la chaîne de synchronisation utilisée (de l'ordre de 50-100 fs) et ne constitue généralement pas le facteur limitant la résolution temporelle de l'ensemble du dispositif.

Ainsi, la durée du flash de rayons X reste le facteur limitant la résolution temporelle d'une expérience de diffraction pompe-sonde.

Pour les dispositifs expérimentaux installés dans les centres synchrotron, la fréquence maximale de répétition du cycle de mesure est limitée par la fréquence d'excitation de l'échantillon. La fréquence de la pompe n'excède pas en effet quelques kHz (pour une excitation volumique de l'échantillon), à comparer avec la fréquence des impulsions de rayons X (de l'ordre de 1 kHz). Cette limitation implique une sélection très précise des flashes de rayons X qui viennent sonder l'échantillon, afin de ne pas détériorer la résolution temporelle. Le rejet des impulsions de rayons X non pertinentes est réalisé de manière mécanique (chopper [15]) ou électronique (fenêtrage [16-17]). Dans les centres XFEL actuellement opérationnels, la fréquence des flashes de rayons X impose la cadence maximale de la mesure (ex. 120 Hz pour LCLS). Gageons que lors de l'entrée en fonctionnement de l'XFEL européen prévue en 2017 (avec une fréquence des impulsions X de 27 kHz), les progrès réalisés dans la technologie des pompes permettront de suivre ce taux de répétition.

Quelques exemples d'applications

Citons pour commencer les expériences pionnières réalisées avec une résolution temporelle d'environ 100 ps qui ont toutes été conduites à l'ESRF par des techniques pompe-sonde de diffraction des rayons X en faisceau mono- ou polychromatique (méthode de Laue).

La toute première expérience fait référence à une caractérisation expérimentale par diffraction sur poudres de la géométrie d'états excités photo-induits par une impulsion laser UV ultracourte (~ 150 fs) dans un composé organique moléculaire à transfert de charges (DMABN : N,N-diméthylaminobenzonitrile, $C_9H_{10}N_2$), dont le mécanisme de relaxation était particulièrement discuté à l'époque [18]. Une analyse de Rietveld a permis de caractériser les changements structuraux transitoires liés à l'excitation lumineuse conduisant à un basculement et une torsion du groupement $N(CH_3)_2$ par rapport au cycle benzénique, comparé à la géométrie de l'état fondamental, ainsi qu'un temps de relaxation caractéristique de 520 ps.

Les premiers articles présentant des résultats obtenus à partir de monocristaux sont publiés deux ans plus tard. La première étude a permis de mettre en évidence le réarrangement structural lors de la transition réversible neutre/ionique photo-induite (en ~ 500 ps) dans le composé TTF-CA (tétrathiafulvalène-p-chloranil, $C_6H_4S_4-C_6Cl_4O_2$) par un flash laser infrarouge. La transition de phase photo-induite

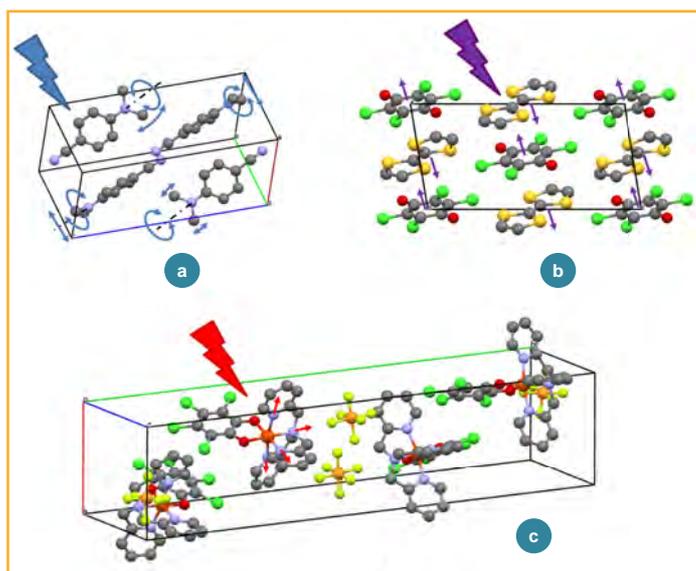


Figure 5 - Représentations schématiques des déplacements atomiques induits par photo-excitation de a) DMABN (N,N-diméthylaminobenzonitrile, $C_9H_{10}N_2$) [18] ; b) TTF-CA (tétrathiafulvalène-p-chloranil $C_6H_4S_4-C_6Cl_4O_2$) [19] ; c) [TPA Fe(III) TCC] PF6 (TPA : tris(2-pyridyl-méthyl) amine, TCC : 3,4,5,6-tétra-chloro-catécholate dianion) [27].

se caractérise principalement par la dimérisation des chaînes organiques formées par l'empilement alterné des molécules de TTF et CA le long de l'axe *a* dans le cristal [19]. La seconde étude a précisé la structure d'un état métastable (durée de vie de 140 ps) d'une forme mutante de la myoglobine, produit par un flash laser orange [20].

De nombreuses autres études ont été réalisées depuis, principalement avec des sources de rayons X mais également de neutrons [17], sur des échantillons sous forme de poudre ou sur des monocristaux, mais aussi sur des liquides [21]. Si certains centres synchrotron de 3^e génération proposent des lignes de lumière dédiées (par exemple ID09@ESRF [22], Femto@SLS [23], BioCARS@APS [24], NW14A@KEK [25]), d'autres, tel le synchrotron SOLEIL, ont des lignes plus versatiles comme la ligne CRISTAL qui propose une configuration permettant des expériences pompe-sonde [26]. La première expérience de diffraction pompe-sonde résolue en temps réalisée sur CRISTAL ouvrirait à une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde (durée d'impulsion du laser de pompe utilisé alors). Le dispositif a été appliqué à l'étude de la relaxation du composé moléculaire [TPA Fe(III) TCC] PF6 (TPA : tris(2-pyridyl-méthyl)amine, TCC : 3,4,5,6-tétra-chloro-catécholate), présentant un état de spin photocommutable. Cette expérience a mis en évidence deux temps caractéristiques distincts auxquels de fortes déformations des plans cristallins induites par l'excitation laser sont observées [27]. L'expérience a permis de valider la méthodologie ainsi que l'ensemble du dispositif expérimental. Depuis, un laser de pompe délivrant des impulsions de 50 fs a été installé, tandis qu'un mode de fonctionnement particulier du synchrotron est en cours d'optimisation, qui produira des impulsions de rayons X plus courtes, d'une durée de 130 fs [28].

L'intérêt actuel se portant vers l'analyse de la dynamique structurale aux échelles de temps les plus petites, la photo-cristallographie est en plein essor et concerne un vaste champ d'investigations : de la photo-biocristallographie (étude des changements conformationnels de protéines en

fonctionnement) à la photochimie (dynamique de composés photomagnétiques, photoluminescents...). Ce type d'expérience présentant des défis techniques importants, un certain nombre de prérequis conditionnent le succès d'une telle entreprise. J.M. Cole *et coll.* ont ainsi proposé un processus de prise de décisions aidant au choix des matériaux pouvant se prêter à ce genre d'étude, par exemple présentant des caractéristiques structurales telles qu'un désordre moléculaire, des phénomènes de libration⁽³⁾... mais également physiques (présence d'une transition électronique à basse température afin de minimiser l'effet de l'agitation thermique) [29]. Appliquée à des complexes moléculaires photo-actifs à base d'iridium, dont les applications dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques sont très prometteuses, cette démarche leur a ainsi permis de sélectionner deux composés pertinents parmi les sept étudiés, dont la détermination de structure de l'état excité peut être envisagée par une technique « pompe-sonde ».

Si la cristallographie résolue en temps aux échelles de temps les plus courtes nécessite l'emploi de sources synchrotron, voire de laser à électrons libres (XFEL), certaines expériences peuvent néanmoins être envisagées avec un équipement de laboratoire. Par exemple, la dynamique structurale de la transition de phase photo-induite d'un état bas spin (BS) vers un état haut spin (HS) métastable à longue durée de vie dans un complexe de Fe-Zn [$\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(1,10\text{-phénanthroline})_2(\text{NCS})_2$] a pu être réalisée. Une expérience de photocristallographie d'une résolution temporelle de l'ordre de deux minutes a été conduite sur un échantillon sous forme de poudre placé dans un cryostat, monté sur un diffractomètre de laboratoire équipé d'un tube de rayons X à anticathode de cuivre. Les caractéristiques essentielles de cette transition de spin dépendent fortement de la coopérativité dans le solide. Celle-ci résulte de la forte variation du volume moléculaire HS-BS couplée à des interactions à longue portée d'origine élastique, pouvant conduire à des comportements dynamiques non linéaires et à de possibles séparations de phases. Les auteurs ont ainsi pu montrer que la transformation de phase induite par la lumière dans ce système, et la relaxation thermique ultérieure, sont gouvernées par un mécanisme de nucléation et de croissance hétérogène avec une séparation de phase [30].

Perspectives

Notons aussi que de nouvelles techniques de mesures associées à l'emploi des sources les plus brillantes (XFEL) font leur apparition, fortement poussées par la cristallographie des macromolécules du vivant [31]. Les études structurales sur ce genre de matériaux exacerbent deux des principales difficultés liées à une problématique de détermination structurale et concernent également, d'une manière plus générale, un large éventail de composés à base de molécules organiques. Les macromolécules d'intérêt biologique sont en effet bien connues non seulement pour leur difficulté à former des monocristaux, mais également parce qu'elles se dégradent rapidement en fonction de leur temps d'exposition aux faisceaux de rayons X. Cet aspect est d'autant plus important que le nombre de photons disponibles dans une seule impulsion de rayons X de ces nouvelles sources est considérable, conduisant généralement à la destruction de l'échantillon. Il a néanmoins été démontré que cette sensibilité au dommage causé par l'irradiation n'apparaît qu'après un temps plus long que l'impulsion de rayons X la provoquant [32].

Ainsi, la brillance de ces sources pulsées réduit non seulement les contraintes sur la taille minimale de l'échantillon nécessaire à l'obtention d'un signal de diffraction exploitable, mais permet également de s'affranchir des conséquences des dommages d'irradiation, puisqu'une seule impulsion très brève permet une mesure du signal de diffraction avant que l'échantillon ne soit détruit.

Les contraintes de taille d'échantillon et de dommages d'irradiation étant levées, une autre apparaît : disposer d'un grand nombre d'échantillons pour qu'un jeu complet de données permettant une détermination de la structure cristalline soit possible... Là encore des solutions apparaissent : les échantillons sont véhiculés au moyen d'un jet liquide contenant les échantillons monocristallins et circulant devant le faisceau de rayons X pulsés (évacuation de l'échantillon détruit et remplacement par un nouveau cristal) [33]. Les difficultés liées à la synchronisation de l'ensemble de la chaîne de mesure, la quantité de matière « première » nécessaire et le nombre considérable d'images à analyser pour reconstruire le jeu de données sont peu à peu surmontées.

Les premiers résultats spectaculaires apparaissent, illustrés par exemple par la récente publication de la résolution de la structure d'un composé modèle, une protéine de lysozyme, obtenue par cette technique de jet liquide contenant des microcristaux de lysozyme dont le volume de chacun d'eux n'excédait pas $3 \mu\text{m}^3$ [34]. Ces nouvelles techniques de mesure sont pour l'instant principalement mises en œuvre en biocristallographie. Elles ne concernent pas (encore) des analyses résolues en temps mais, combinées à une mesure de type pompe sonde, ces méthodes offrent également de belles perspectives dans l'analyse des dynamiques structurales dans bien d'autres domaines. Ainsi s'entrouvre la possibilité d'étudier une molécule unique et les interactions moléculaires mises en jeu lors d'une réaction chimique en solution...

Conclusion

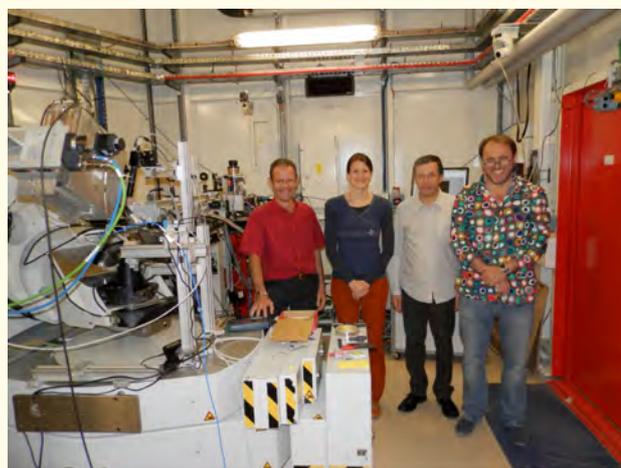
Si le besoin de visualiser la structure moléculaire au cours d'une réaction chimique, d'une transformation de phase ou d'une fonction biologique est une perspective déjà ancienne, les techniques actuelles permettent de repousser les limites de l'observation jusqu'à des résolutions temporelles de l'ordre des périodes de vibration atomique. Cet article a montré les possibilités et les perspectives de la cristallographie résolue en temps qui connaît actuellement un développement spectaculaire, en particulier dans les centres de rayonnement synchrotron où des lignes de lumières (plus ou moins) dédiées à ce type d'étude sont opérationnelles ou en voie de l'être, sans oublier le potentiel des centres XFEL en service (XPP@LCLS [35] par ex.) ou à venir (European XFEL [36]).

Dans ce rapide tour non exhaustif des études de dynamique structurale, on ne saurait toutefois terminer sans mentionner l'apport de méthodes complémentaires, telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet notamment la sélectivité chimique [37] (XANES donnant accès aux changements de structure électronique qui animent la dynamique structurale, et EXAFS pour une approche locale des propriétés géométriques dynamiques). Enfin, une mention spéciale pour les techniques de microscopie et de diffraction à base d'électrons [38], qui ont largement démontré leur efficacité pour sonder la dynamique ultrarapide des propriétés structurales de molécules isolées

(phase gazeuse), de surfaces, interfaces, films minces, protéines, nanomatériaux...

Notes et références

- [1] La *brillance* est le nombre de photons émis par une source, par seconde, rapporté à la taille de la source ainsi qu'à l'angle solide de sa divergence, dans une bande spectrale de 0,1 % (unité : $\text{ph/s/mm}^2/\text{mrad}^2/0,1\% \Delta\lambda/\lambda$).
- [2] À titre de comparaison, une source de rayons X de laboratoire à anode tournante délivre un flux de l'ordre de 10^9 photons/s.
- [3] La *libration* est un mouvement oscillatoire de rotation de faible amplitude d'une molécule, d'un fragment de molécule, autour d'une position moyenne.
- [1] Coppens P., Molecular excited state structure by time-resolved pump-probe X-ray diffraction: what is new and what are the prospects for further progress?, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, p. 616.
- [2] Delpierre P., XPAD: a photons counting pixel detector for material sciences and small-animal imaging, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **2007**, A572, p. 250.
- [3] Broennimann C., The PILATUS 1M detector, *J. Synchrotron Rad.*, **2006**, 13, p. 120.
- [4] Ponchut C. *et al.*, Photon-counting X-ray imaging at kilohertz frame rates, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2007**, 576, p. 109.
- [5] Bergamaschi A., The MYTHEN detector for X-ray powder diffraction experiments at the Swiss light source, *J. Synchrotron Rad.*, **2011**, 18, p. 923.
- [6] Ren Z. *et al.*, Laue crystallography: coming of age, *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, p. 891.
- [7] Makal A. *et al.*, The development of Laue techniques for single-pulse diffraction of chemical complexes: time-resolved Laue diffraction on a binuclear rhodium metal-organic complex, *Acta Cryst.*, **2011**, A67, p. 319.
- [8] Walus S. *et al.*, New insight into working mechanism of lithium/sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization, *Chem. Comm.*, **2013**, 49, p. 7899.
- [9] Ouvrard G., Étude operando de batteries au lithium, *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 52.
- [10] Ateba Mba J.M., Lithium insertion or extraction from/into tavorite-type LiVPO_4F : an in situ X-ray diffraction study, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159, p. A1171.
- [11] Landois P. *et al.*, Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes: first in situ and time-resolved X-ray diffraction analysis, *Phys. Status Solidi*, **2011**, B248, p. 2449.
- [12] Cole J.M., Photocrystallography, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, p. 259.
- [13] Emma P. *et al.*, First lasing and operation of an angstrom-wavelength free-electron laser, *Nat. Photon*, **2010**, 4, p. 641.
- [14] Zamponi F. *et al.*, Femtosecond hard X-ray plasma sources with a kilohertz repetition rate, *Appl. Phys.*, **2009**, A96, p. 51.
- [15] Husheer S.L.G. *et al.*, A prototype chopper for synchrotron time-resolved crystallographic measurements, *Rev. Scient. Instrum.*, **2010**, 81, p. 043905.
- [16] Ejdrup T. *et al.*, Picosecond time-resolved laser pump/X-ray probe experiments using a gated single-photon-counting area detector, *J. Synchrotron Rad.*, **2009**, 16, p. 387.
- [17] Schefer J. *et al.*, Neutron photocrystallography: simulation and experiment, *Z. Krist.*, **2008**, 223, p. 259.
- [18] Techert S., Picosecond X-ray diffraction probed transient structural changes in organic solids, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, p. 2030.
- [19] Collet E. *et al.*, Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge transfer crystal, *Science*, **2003**, 300, p. 612.
- [20] Schotte F. *et al.*, Watching a protein as it functions with 150 ps time-resolved X-ray crystallography, *Science*, **2003**, 300, p. 1944.
- [21] Kim K.H. *et al.*, Topical Review: Molecular reaction and solvation visualized by time-resolved X-ray solution scattering: structure, dynamics, and their solvent dependence, *Struct. Dyn.*, **2014**, 1, p. 011301.
- [22] www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID09B
- [23] www.psi.ch/sls
- [24] <https://biocars.uchicago.edu/page/biology-time-resolved-crystallography>
- [25] <http://pfwww.kek.jp/adachis/NW14/NW14.htm>
- [26] www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/CRISTAL
- [27] Lauhé C. *et al.*, Time-resolved pump-probe diffraction experiment at SOLEIL synchrotron: photoinduced spin transition in the molecular crystal [TPA Fe(III) TCC] PF6, *Acta Phys. Polonica*, **2012**, A121, p. 332.
- [28] Prigent P. *et al.*, Progress on the femto-slicing project at the synchrotron SOLEIL, *J. Phys.: Conf. Series*, **2013**, 425, p. 072022.
- [29] Cole E. *et al.*, Material profiling for photocrystallography: relating single-crystal photophysical and structural properties of luminescent bis-cyclometalated Iridium-based complexes, *Crystal Growth Des.*, **2013**, 13, p. 1826.
- [30] Pillet S., Lebedev G., Nicolazzi W., *Dynamics of photo-induced phase separation in spin crossover solids from time dependent photocrystallography*, Transactions of the American Crystallographic Association, **2012**.
- [31] Spence J.C.H. *et al.*, X-ray lasers for structural and dynamic biology, *Rep. Prog. Phys.*, **2012**, 75, p. 102601.
- [32] Chapman H.N. *et al.*, Femtosecond X-ray protein nanocrystallography, *Nature*, **2011**, 4, p. 73.
- [33] DePonte D.P. *et al.*, Gas dynamic virtual nozzle for generation of microscopic droplet streams, *J. Phys.*, **2008**, D41, p. 195505.
- [34] Boutet S. *et al.*, High-resolution protein structure determination by serial femtosecond crystallography, *Science*, **2012**, 337, p. 362.
- [35] https://portal.slac.stanford.edu/sites/lcls_public/instruments/xpp/Pages/default.aspx
- [36] www.xfel.eu
- [37] Chergui M., Picosecond and femtosecond X-ray absorption spectroscopy of molecular systems, *Acta Cryst.*, **2010**, A66, p. 229.
- [38] Jean-Ruel H. *et al.*, Femtosecond molecular photocrystallography, Int. Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest (CD), Optical Society of America, **2010**, MA1.



L'équipe scientifique de la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL. De gauche à droite : P. Fertey, C. Lauhé, E. Elkaïm et S. Ravy.

Pierre Fertey (auteur correspondant) et **Erik Elkaïm** sont scientifiques de ligne, **Claire Lauhé**, maître de conférences, et **Sylvain Ravy**, responsable de cette ligne de lumière*.

* Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : pierre.fertey@synchrotron-soleil.fr



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiqueDeFrance>

Les neutrons : une vision « dynamique » des cristaux et un magnétisme certain !

Hervé Jobic, Michaël Josse, Vincent Klosek, Dominique Luneau et Florence Porcher

Résumé Tout comme les électrons, et surtout les rayons X, les neutrons apportent leur pierre à la modélisation à l'échelle atomique des cristaux. Les très grandes infrastructures de recherche (TGIR) dédiées (réacteurs ou sources de spallation) offrent à la communauté des chimistes un outil unique pour sonder à la fois la structure, le magnétisme et la dynamique des matériaux, par diffraction ou diffusion inélastique des neutrons. Dans cet article, quelques exemples typiques d'analyses intéressantes la chimie et les sciences des matériaux sont présentés.

Mots-clés Cristallographie, diffusion neutronique, structure cristalline, magnétisme, dynamique, métallurgie.

Abstract **Neutrons: a “dynamic” sight of crystals and a real magnetism!**
Like electrons or especially X-rays, neutrons contribute to the modeling of crystals at the atomic scale. The very large research infrastructures involved (reactors or spallation sources) offer to the community of chemists a unique tool to probe the structure, the magnetism or the dynamics of materials by diffraction or inelastic neutron scattering. In this paper, some typical examples of analyses interesting chemistry and materials science are presented.

Keywords Crystallography, neutron scattering, crystal structure, magnetism, dynamics, metallurgy.

Le phénomène de diffraction joue un rôle crucial dans l'étude de la matière cristallisée, en particulier en donnant accès à l'arrangement des entités formant le cristal, qu'il s'agisse d'atomes, d'ions, voire de molécules, de protéines ou de virus. Les rayons X, dont on a récemment célébré le centenaire de l'usage en cristallographie [1], sont ainsi couramment employés pour la détermination des structures cristallines dans les laboratoires. En complément, la diffraction neutronique (DN), accessible seulement grâce à de très grandes infrastructures de recherche (TGIR, réacteurs ou sources à spallation) nationales ou internationales, offre d'importants avantages pour l'étude des propriétés chimiques, structurales et physiques des solides cristallins :

- L'amplitude de l'interaction neutron-matière (interaction nucléaire) est du même ordre de grandeur quelle que soit la nature de l'élément chimique impliqué, contrairement au cas des rayons X où cette dernière croît rapidement avec le numéro atomique (figure 1). Ainsi, pour les neutrons, le contraste de diffusion est favorable à l'étude de matériaux où l'on cherche à localiser des éléments légers (H, Li), ou à celle de matériaux où cohabitent éléments lourds et légers. Les éléments de transition (Fe, Co, Mn...), chimiquement proches et peu différenciables par diffraction de rayons X (DRX), sont aussi facilement identifiables par diffraction neutronique.
- Si la faiblesse de l'interaction neutron-matière est souvent vue comme un handicap car les expériences nécessitent des échantillons de taille millimétrique, elle peut aussi être considérée comme une force car elle permet

l'étude d'échantillons massifs et réduit l'importance de biais expérimentaux comme l'absorption ou l'extinction dans le traitement des données. Elle permet également une liberté presque totale sur les environnements de mesure : températures extrêmes, champ magnétique, cellules électrochimiques... (figure 2).

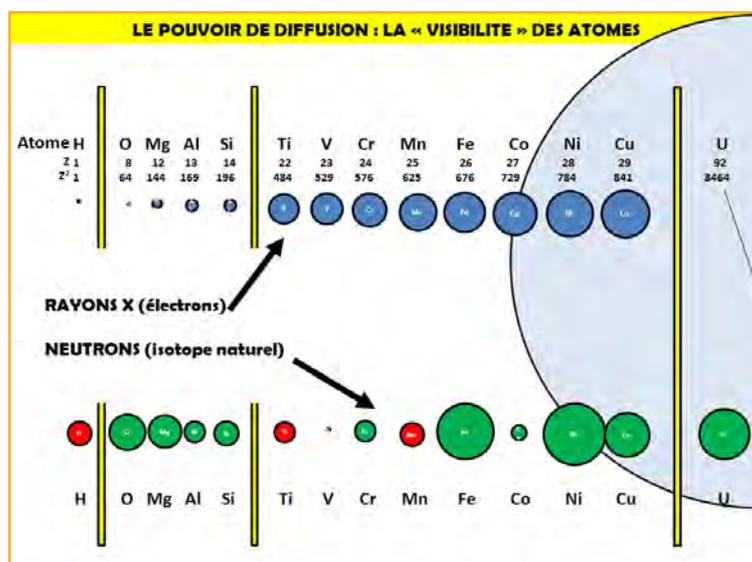


Figure 1 - Pouvoir de diffusion des atomes vus par diffraction des rayons X ou par diffraction neutronique.

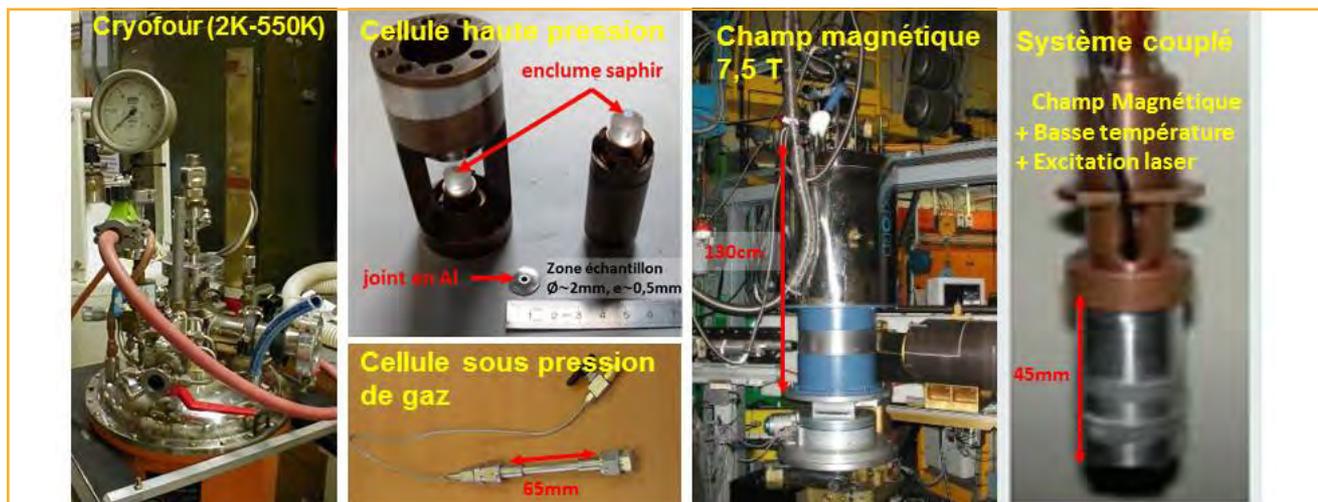


Figure 2 - Environnements d'échantillons en diffraction neutronique.
La photo de la cellule sous pression de gaz a aimablement été fournie par l'ICMPE/D2i/CMTR UMR 7182.

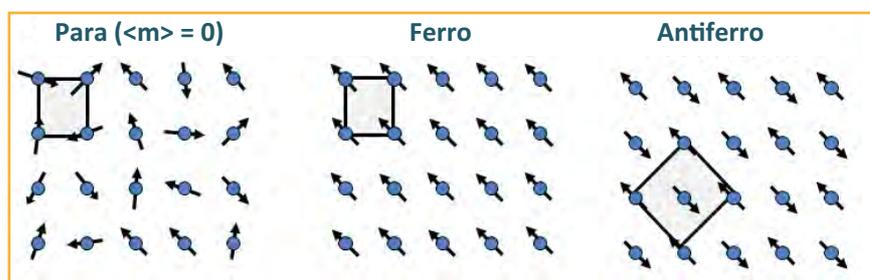


Figure 3 - Quelques archétypes de structures magnétiques.
Les flèches symbolisent les moments magnétiques portés par les atomes.

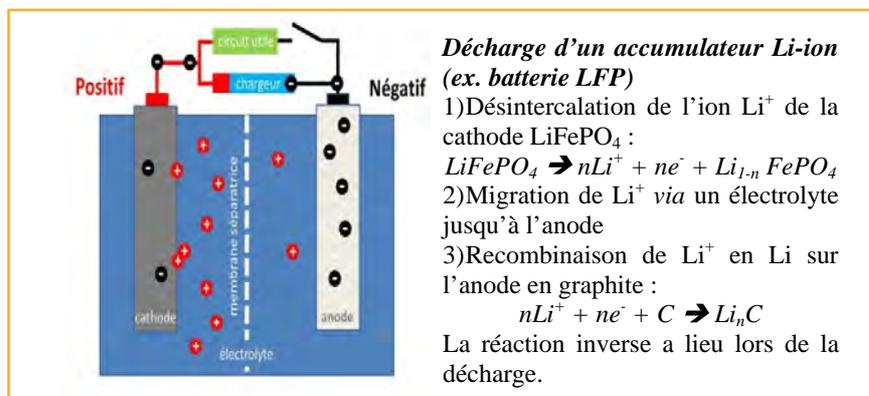


Figure 4 - Schéma de principe du fonctionnement d'une batterie. Les neutrons sont utilisés pour suivre la désintercalation des ions Li^+ ou la conduction ionique dans la membrane.

- Les neutrons portant un spin, ils « voient » naturellement le magnétisme de la matière. Grâce à la diffraction neutronique, on accède à la structure magnétique des cristaux qui explique, à l'échelle atomique, l'origine de leur magnétisme macroscopique (figure 3).
- Enfin, la diffusion neutronique permet de suivre facilement les mouvements atomiques ou moléculaires. Les positions et les déplacements atomiques moyens obtenus par diffraction neutronique sont plus précis que ceux obtenus avec les rayons X. En parallèle, les spectroscopies de diffusion inélastique, qui analysent le transfert d'énergie entre les neutrons incidents et diffusés par l'échantillon, permettent d'étudier les phonons dans les matériaux inorganiques ou les mouvements de molécules dans les systèmes (hôte-invité).

Ces caractéristiques uniques des neutrons en font une sonde privilégiée pour étudier des systèmes aussi variés que les matériaux énergétiques, multiferroïques ou supraconducteurs, les aimants moléculaires, les alliages métallurgiques ou les zéolithes.

Neutrons et matériaux pour l'énergie

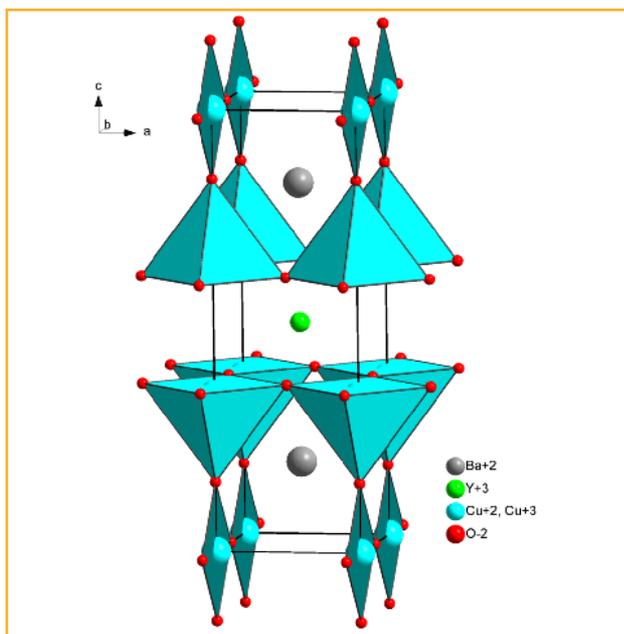
La diffraction est largement utilisée pour étudier les matériaux d'électrodes [2] ou ceux employés comme réservoir d'hydrogène pour les nouvelles générations de piles à combustible.

Dans le cas des batteries Li-ion par exemple, la stabilité thermique et chimique de la cathode vient de la force des liaisons Fe-O/P-O qui maintiennent l'intégrité de la structure lors de la désintercalation (figure 4). La diffraction neutronique intervient, par exemple, pour suivre *in situ* la migration des ions Li^+ , les changements des phases cristallographiques ou le vieillissement des batteries.

Dans le cas des piles à combustible à hydrogène à membrane solide (SOFC, pour « solid oxide fuel cell »), le mécanisme de fonctionnement implique la formation d'anions oxydes O^{2-} à la cathode et leur migration à travers la membrane avant leur recombinaison avec H^+ à l'anode. Une des problématiques importantes est la détermination des chemins de conduction des ions O^{2-} dans la membrane (oxyapatite, zircone yttrée...) afin d'améliorer la diffusion des ions O^{2-} et d'abaisser la température de fonctionnement. La recherche actuelle porte aussi sur le stockage sûr de H_2 dont la stabilisation sous forme d'hydrures intermétalliques est suivie par diffraction neutronique.

Structure et magnétisme des oxydes complexes

L'un des domaines privilégiés des études de diffraction neutronique est celui des oxydes complexes, en particulier des supraconducteurs. Dans $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, cette technique a permis de préciser la distribution des lacunes d'oxygène dans

Figure 5 - Structure cristalline de $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$.

l'oxyde comme conduisant à une description plus précise de la structure [3], en particulier l'orientation unique des polyèdres $[\text{CuO}_4]$ et la répartition quasi-statistique des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} dans les sites cristallographiques occupés par le cuivre (figure 5). Il s'agit d'informations critiques pour comprendre la supraconductivité à haute température dans ce matériau. Plus récemment, une démarche similaire dans les supraconducteurs de type LnFeAsO_{1-y} a permis de corrélérer la géométrie du polyèdre $[\text{FeAs}_4]$ à la température de transition dans ces matériaux [4]. L'étude des propriétés magnétiques, qui est centrale dans le domaine des supraconducteurs haute température, a également bénéficié de développement de techniques avancées de DN qui ont permis de mettre en évidence des ordres magnétiques inattendus [5], et de progresser dans la modélisation de ces matériaux.

Dans le cas des pérovskites ferroélectriques ou relaxeurs, la complémentarité entre diffraction X et neutronique a permis de montrer que les propriétés physiques dépendent de multiples paramètres structuraux, et pas uniquement de la distribution des cations au sein des sites octaédriques [6] comme cela est communément considéré. Au-delà de l'arrangement atomique, il a été également possible de détecter, par exemple, la mise en ordre de certaines orbitales atomiques dans la pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ en lien avec les propriétés de magnétorésistance géante dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [7]. Dans ce système, une succession de transitions de phase magnétiques trouvent leur origine dans des distorsions Jahn-Teller, affectant certains types d'ions (Mn^{3+}

ici). Ces distorsions engendrent un ordre orbital (*i.e.* les orbitales atomiques adoptent des orientations relatives spécifiques) qui modifie la géométrie des polyèdres de coordination. À leur tour, ces changements affectent l'ordre magnétique, très sensible aux distances et angles de liaisons, et qui est à l'origine de la magnétorésistance géante. Ainsi l'étude combinée de la structure cristalline et de la structure magnétique du matériau permet de progresser dans la compréhension des propriétés physiques de cette famille de composés.

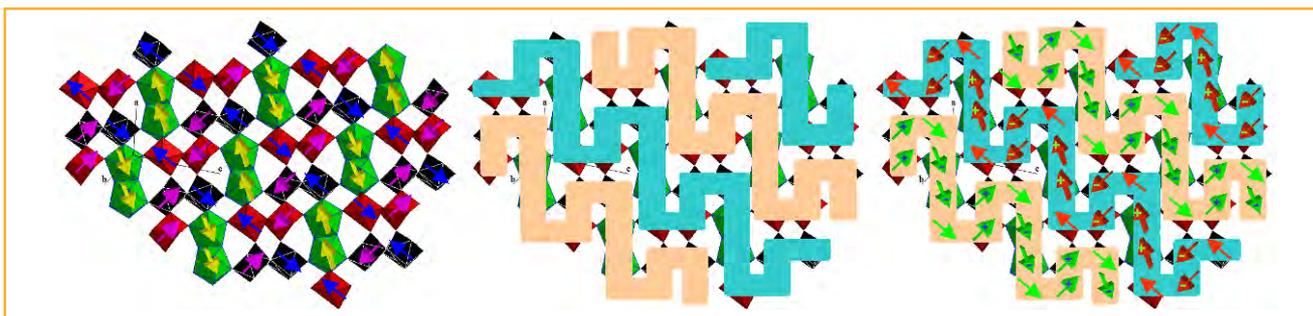
Des ordres magnétiques complexes sont également à l'origine d'une classe particulière de matériaux magnétoélectriques, en induisant l'apparition d'une phase ferroélectrique. C'est en associant DRX et DN que l'origine du couplage entre la phase magnétique et la phase ferroélectrique a ainsi pu être comprise dans le cas du composé HoMnO_3 [8]. Dans ce matériau, l'application d'un champ électrique provoque un déplacement des ions Mn^{3+} qui affecte les interactions magnétiques. La modification de la symétrie magnétique qui en résulte engendre l'émergence d'un couplage magnétoélectrique. Celui-ci permet d'induire et de contrôler un ordre ferromagnétique des ions Ho^{3+} par le champ électrique.

Plus généralement, l'examen des structures magnétiques par DN permet aussi de questionner la nature des interactions magnétiques [9], parfois à travers une corrélation directe entre structure nucléaire et magnétique. Ainsi la structure magnétique de KTbF_5 est une preuve de l'existence d'interactions d'échange dans ce fluoroterbate (figure 6), bien que l'on envisage usuellement la magnétochimie des fluorures de terres rares à l'aune des interactions dipolaires. En effet, les moments magnétiques s'orientent selon les chaînes crénelées de polyèdres connectés par des arêtes communes ; or un tel effet directionnel ne saurait être induit par des interactions dipolaires et ne devrait avoir, en tout état de cause, aucun lien avec le réseau anionique.

Matériaux moléculaires magnétiques

Les matériaux magnétiques classiques sont des métaux, des alliages ou des oxydes. À partir des années 1980, sous l'impulsion d'Olivier Kahn, s'est développée l'idée d'utiliser des molécules comme constituants des matériaux magnétiques.

Les recherches dans le domaine du magnétisme moléculaire ont d'abord été centrées sur l'assemblage à l'état solide de molécules organiques ou/et inorganiques à couches ouvertes, où les interactions magnétiques, étendues au solide tout entier, conduisent à un ordre magnétique tridimensionnel. Le magnétisme qui en résulte est alors une propriété de l'état solide et à ce titre peut être qualifié de conventionnel. La différence avec les matériaux classiques réside uniquement dans la nature des constituants : ce sont les aimants à base moléculaire.

Figure 6 - De gauche à droite : structure magnétique de KTbF_5 brute, chaînes de polyèdres connectés par des arêtes, corrélation entre les deux.

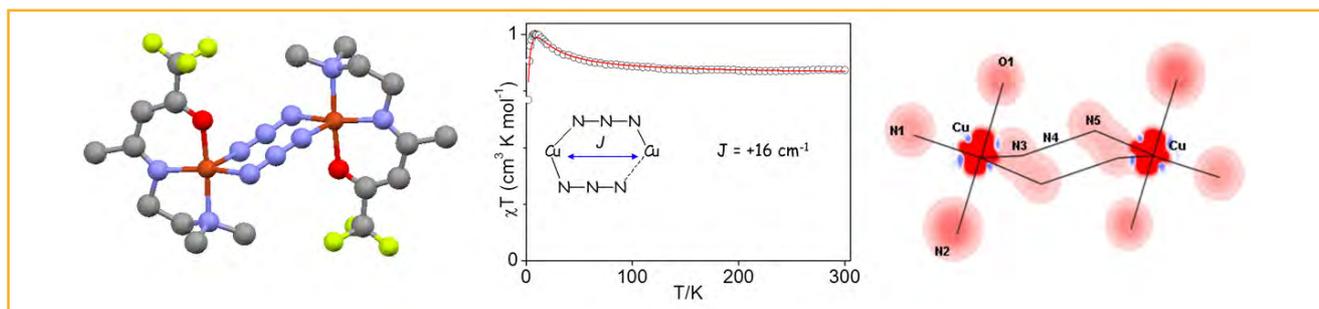


Figure 7 - Structure moléculaire par diffraction des rayons X, variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température et cartographie de la densité de spin sur les ions cuivre(II), les ligands (L) et les ponts azido (N_3), représentée en projection sur le plan équatorial (x,y) des Cu.

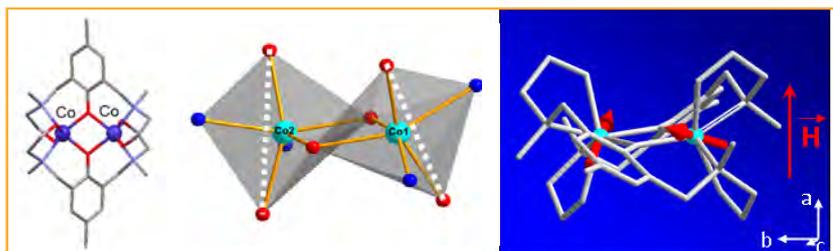


Figure 8 - Structure moléculaire par diffraction des rayons X ; environnement autour des ions cobalt(II) et directions des moments magnétiques locaux vues par DNP dans le complexe $[\text{Co}_2\text{L}_2](\text{BPh}_4)_2$.

Aujourd'hui, les recherches dans ce domaine portent principalement sur des molécules uniques, les molécules-aimants (« single-molecule magnets ») [10]. Ce sont des complexes métalliques pouvant contenir un ou quelques dizaines d'ions métalliques qui se comportent individuellement comme des aimants. Il ne s'agit pas d'une propriété de l'état solide, mais de celle d'une molécule unique qui doit posséder un moment magnétique élevé et une forte anisotropie magnétique. Ces molécules-aimants présentent des propriétés magnétiques de type quantique inconnues pour les aimants classiques, ce qui permet par exemple d'envisager leur utilisation dans l'ordinateur quantique [11].

La diffraction des neutrons polarisés (DNP) s'est avérée être particulièrement appropriée pour l'étude des composés moléculaires magnétiques. En donnant accès à la distribution spatiale de la densité de spin dans la maille, la DNP a permis d'obtenir des informations uniques sur les chemins d'interaction magnétique et la nature des couplages intra- ou intermoléculaires magnétiques [12].

À titre d'exemple, le complexe de cuivre(II) à double pont azido (N_3) présente une interaction ferromagnétique $J = 16 \text{ cm}^{-1}$ ($H = -J \cdot \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$) mise en évidence par l'étude du comportement magnétique et confirmée par DFT et calculs *ab initio*, malgré la longue distance $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ (5,105 Å) (figure 7). L'étude de la distribution de spin par DNP montre que la densité de spin est localisée principalement sur les ions cuivre(II) avec une faible délocalisation sur le ligand et les azotes terminaux des ponts azido et une densité de spin quasiment nulle sur l'azote central en accord avec les calculs. L'affinement des populations de spin des orbitales 3d de l'atome de cuivre sur la base des données expérimentales de DNP met en évidence une contribution prédominante de l'orbitale dx_2-y_2 et une faible population de l'orbitale dz_2 (l'axe z étant défini par la liaison axiale entre le cuivre et l'azote terminal N3 du pont azido), en accord avec les calculs [13].

La DNP permet également d'aller au-delà de la simple reconstruction de la densité de spin et de sonder l'anisotropie

magnétique locale dans des composés moléculaires, comme cela a été montré récemment pour un dimère de cobalt [14] (figure 8).

Cette approche dite du tenseur de susceptibilité locale [15] ouvre des perspectives pour la compréhension des relations entre l'anisotropie magnétique et les paramètres structuraux qui font actuellement défaut pour améliorer les performances des molécules-aimants.

Une sonde pour suivre les mouvements des molécules

Avant d'être synthétisées à partir des années 1950, les zéolithes étaient d'abord connues comme de beaux cristaux naturels, capables de perdre de l'eau par échauffement (le mot *zéolithe* vient du grec et signifie littéralement « pierre qui bout »). D'un point de vue structural, les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés ayant des tailles de pore et de cavité comparables aux dimensions moléculaires. Ces « éponges » cristallines ont de nombreuses applications dans la séparation des gaz ou des liquides, en catalyse, dans la récupération d'ions et donc en dépollution, mais aussi dans l'agriculture et en construction.

De nombreuses techniques sont utilisées pour comprendre les propriétés d'adsorption des zéolithes, qui dépendent de la structure, de l'interaction des molécules avec le réseau cristallin et du processus de diffusion (au sens de « transport ») moléculaire. Parmi ces dernières, la diffraction neutronique permet de déterminer les sites où vont se placer les molécules, avec une meilleure sensibilité que la diffraction X pour l'hydrogène (ou le deutérium) en particulier (figure 9).

En parallèle, les différents mouvements moléculaires de vibration, rotation et translation sont accessibles par diffusion

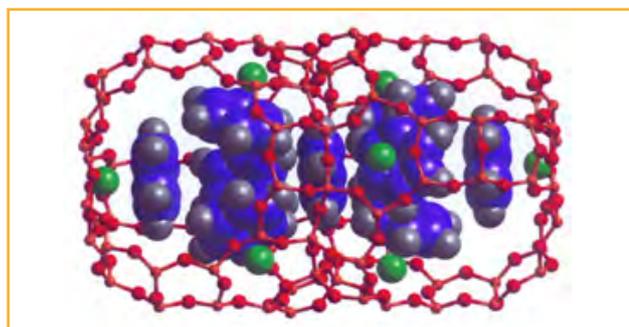


Figure 9 - Deux espèces de molécules de benzène localisées dans la zéolithe NaY par diffraction de neutrons sur poudre : l'une en interaction avec les ions sodium (sphères vertes), au maximum quatre par cage, et l'autre dans la fenêtre entre deux cages [16].

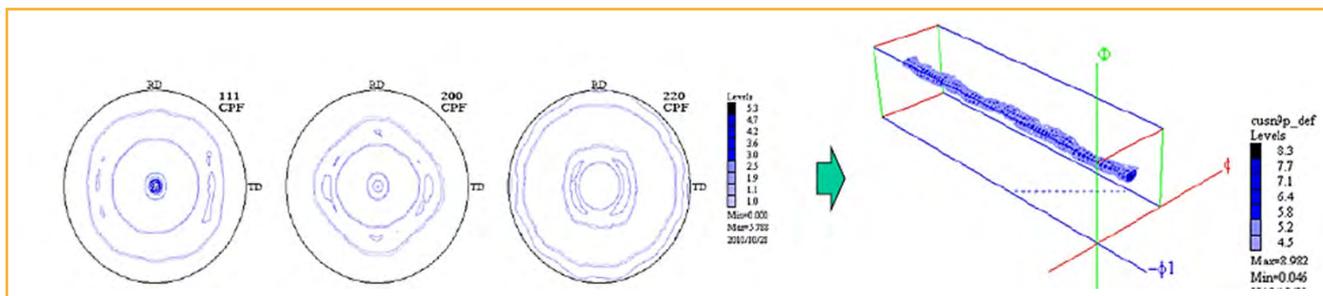


Figure 10 - Figures de pôle (FdP) mesurées sur un alliage de bronze CuSn_3P déformé en traction uniaxiale selon la direction normale, mettant notamment en évidence un grand nombre de grains ayant un plan $\{111\}$ perpendiculaire à la direction de traction, et représentation 3D dans l'espace des orientations de la fonction de distribution des orientations cristallographiques (FDOC) calculée à partir des FdP et fournissant une description quantitative de la texture.

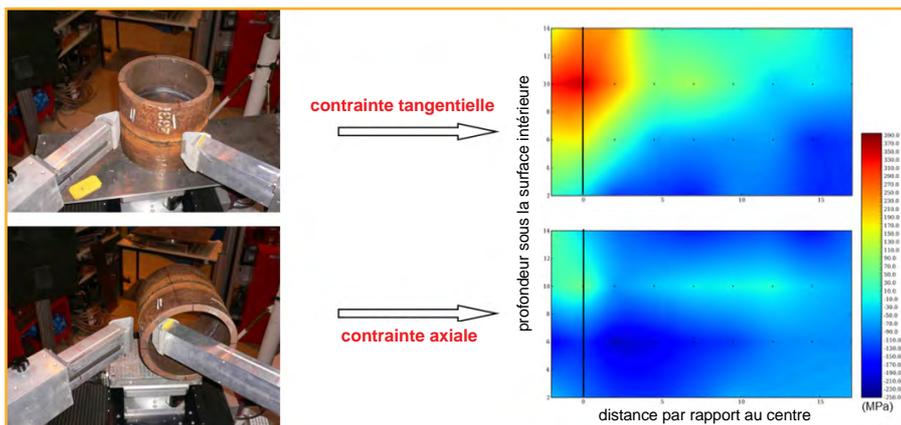


Figure 11 - Mesures de déformations résiduelles dans une soudure tubulaire et champs de contraintes résiduelles ainsi obtenus (coll. LLB & CEA/DEN).

incohérente inélastique, l'aspect « incohérent » traduisant le fait qu'on s'intéresse le plus souvent aux mouvements d'une seule molécule. Dans ce cas précis, le mouvement de translation à longue distance correspond à la diffusion, et le fait que la taille des molécules soit comparable à la taille des pores peut entraîner une variation du coefficient de diffusion de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la phase gazeuse, provoquant ainsi des effets spectaculaires comme l'effet de « lévitation » [17]. Les échelles de temps et de longueur aux neutrons étant comparables à celles couvertes par les méthodes de simulation moléculaire, les deux approches se complètent : les neutrons sont nécessaires pour valider les prédictions et améliorer, si besoin est, les modèles ; les calculs sont utiles pour interpréter les résultats neutrons et pour analyser les étapes élémentaires du déplacement des molécules à l'intérieur du réseau poreux.

Neutrons et métallurgie : structures, microstructures, contraintes

La métallurgie bénéficie non seulement du très bon contraste de diffusion neutronique entre éléments proches (tels que Fe, Co, Ni) et d'une bonne sensibilité aux éléments légers, mais aussi de l'absorption en général très faible, qui permet de sonder des matériaux massifs en profondeur. La profondeur de pénétration va ainsi jusqu'à plusieurs cm (~ 1,5 cm dans un acier, plus de 10 cm dans un alliage d'aluminium, etc.) pour les neutrons thermiques. Pour ces raisons, les neutrons sont une sonde unique pour la caractérisation, non seulement de la structure, mais aussi de la microstructure des alliages métalliques (texture, tailles de grains, dispersion de nanoprécipités...), en relation avec leurs propriétés mécaniques [18].

Ainsi, caractériser la texture consiste à décrire les orientations des cristallites formant l'échantillon massif et les fractions volumiques associées. Sa détermination expérimentale par diffraction repose sur le fait que l'intensité diffractée selon une direction donnée dépend directement de la fraction volumique de cristallites en condition de Bragg pour cette orientation : on mesure ainsi les variations d'intensité diffractée par une famille de plans $\{hkl\}$ en fonction de l'orientation, ce qui permet d'obtenir des figures de pôles (FdP, figure 10). L'atout de la diffraction neutronique est de fournir des FdP complètes grâce à des mesures « en transmission » en une seule expérience, sur un volume d'échantillon de l'ordre du cm^3 .

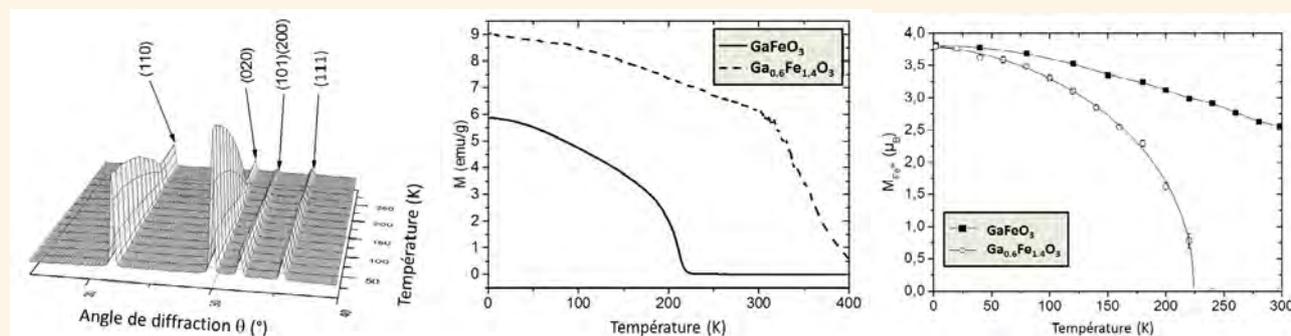
On peut aussi s'intéresser aux contraintes résiduelles résultant du traitement thermomécanique (laminage...) subi par un matériau lors de son élaboration et sa mise en forme. Comme ces dernières influencent les propriétés mécaniques, la fiabilité, la sûreté d'un composant ou d'une structure, leur évaluation est donc primordiale en ingénierie. La diffraction des neutrons permet de mesurer les déformations du réseau cristallin en profondeur dans une pièce relativement massive, voire d'envisager la réalisation de cartographies de déformations/contraintes résiduelles avec une information statistiquement représentative d'un grand nombre de grains, le volume sondé étant généralement de l'ordre du mm^3 (figure 11).

Quelques conclusions pour une technique pleine d'avenir...

La diffraction neutronique ouvre une fenêtre large et originale sur les solides cristallisés et permet de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques et les relations composition/structure/microstructure/propriétés qui les conditionnent. Les progrès techniques de la DN permettent même d'explorer les réactions chimiques, les transitions de phase (voir encadré), voire d'étudier des matériaux *in operando*, grâce à des études dynamiques, résolues en temps, en température... Cette technique est donc une ressource incontournable, et indispensable, dans l'étude des matériaux cristallins, qu'ils soient ioniques, métalliques, moléculaires ou encore hybrides, massifs ou bien nanostructurés, artificiels ou naturels... De l'échelle atomique aux dimensions macroscopiques, la DN fournit aux chimistes des informations cruciales pour comprendre la physique, la chimie, la cristallographie, l'influence des mises en forme des matériaux qu'ils étudient.

Suivre des transitions de phase par diffraction neutronique

Même si le flux neutronique ne permet pas des mesures aussi rapides que celles réalisées par diffraction X, il est possible de suivre des transformations de phases sur les diffractomètres de poudre « à haut flux » optimisés à cet effet. La mesure d'un diffractogramme, qui dure au minimum quelques minutes, limite les cinétiques accessibles. Les phénomènes les plus largement étudiés sont les transitions magnétiques, les transitions structurales liées à des désintercalations d'hydrogène ou le suivi de la conduction des ions oxygène dans les matériaux pour l'énergie, ou les études liées au vieillissement des matériaux en conditions extrêmes ou sous irradiation.



Dépendance en température du diffractogramme de GaFeO_3 , évolution de l'aimantation de GaFeO_3 et $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$ sous champ magnétique ($H = 1$ Oe) et évolution des moments magnétiques portés par l'ion Fe^{3+} . L'étude a été réalisée par Lefèvre *et coll.* [19]. La structure de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est ferrimagnétique colinéaire avec des moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} et alignés selon l'axe c. L'étude par diffusion neutronique a permis à la fois de quantifier les moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} et de préciser finement la géométrie des octaèdres FeO_6 . La distorsion des octaèdres FeO_6 suggère l'existence d'un couplage magnétoélectrique qui persiste pour des taux de substitution x atteignant 1,4 et des matériaux aux propriétés magnétiques accrues.

Les auteurs remercient B. Gillon (LLB) et T. Fernandez-Diaz (ILL, Grenoble) pour leur aide dans la préparation du manuscrit, et C. Lefèvre, F. Roulland, A. Thomasson, C. Meny et N. Viart (IPCMS, Strasbourg) pour l'exemple sur $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Références

- [1] Voir par exemple: <http://journals.iucr.org/a/issues/2013/01/00/issconts.html>
- [2] Sharma N., Peterson V.K., Elcombe M.M., Avdeev M., Studer A.J., Blagojevic N., Yusoff R., Kamarulzaman N., Structural changes in a commercial lithium-ion battery during electrochemical cycling: An in situ neutron diffraction study, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, p. 8258.
- [3] Capponi J.J., Chaillout C., Hewat A.W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Raveau B., Soubeyrou J.L., Tholence J.L., Tournier R., Structure of the 100 K superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ between (5 ÷ 300) K by neutron powder diffraction, *Europhys. Lett.*, **1987**, *3*, p. 1301.
- [4] Lee C.H., Iyo A., Eisaki H., Kito H., Fernandez-Diaz M.T., Ito T., Kihou K., Matsuhata H., Braden M., Yamada K., Effect of structural parameters on superconductivity in fluorine-free LnFeAsO_{1-y} (Ln=La, Nd), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2008**, *77*, p. 083704.
- [5] Fauqué B., Sidis Y., Hinkov V., Pailhès S., Lin C.T., Chaud X., Bourges P., Magnetic order in the pseudogap phase of high-TC superconductors, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, p. 197001.
- [6] Malibert C., Dkhil B., Kiat J.M., Durand D., Béar J.F., Spasojevic de Biré A., Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite (PSN): comparison with simple perovskites BaTiO_3 and PbTiO_3 , *J. Phys.: Condens. Matter*, **1997**, *9*, p. 7485.
- [7] Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W., Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, p. 3015.
- [8] Lottermoser T., Lonkai T., Amann U., Hohlwein D., Iringer J., Fiebig M., Magnetic phase control by an electric field, *Nature*, **2004**, *430*, p. 541.
- [9] Josse M., El-Ghozzi M., Avignant D., André G., Bourée F., Isnard O., Magnetic behaviour of the MTbF_6 fluorotribates (M=Cd, Ca, Sr, (α/β)-Ba), *J. Solid. State Chem.*, **2012**, *185*, p. 229.
- [10] Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunnelling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 268.
- [11] Leuenberger M., Loss N.D., Quantum computing in molecular magnets, *Nature*, **2001**, *410*, p. 789.
- [12] Gillon B., Mathonière C., Ruiz E., Alvarez S., Cousson A., Rajendiran T.M., Kahn O., Spin densities in a ferromagnetic bimetallic chain compound: polarized neutron diffraction and DFT calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 14433.
- [13] Aronica C., Jeanneau E., El Moll H., Luneau D., Gillon B., Carvajal M.-A., Robert V., Ferromagnetic interaction in a new end-to-end azido bridged copper(II) dinuclear complex: structure, magnetic study, EPR, polarized neutron diffraction study and theoretical study, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, p. 3666.
- [14] Borta A., Gillon B., Gukasov A., Cousson A., Luneau D., Jeanneau E., Ciunacov I., Sakiyama H., Tone K., Mikuriya M., Local magnetic moments in a dinuclear cobalt(II) complex by polarized neutron diffraction: beyond the effective spin (1/2) model, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, p. 184429.
- [15] Gukasov A., Brown P.J., Determination of atomic site susceptibility tensors from polarized neutron diffraction data, *J. Phys. Condens. Mat.*, **2002**, *14*, p. 8831.
- [16] Fitch A.N., Jobic H., Renouprez A., Localization of benzene in sodium-Y zeolite by powder neutron diffraction, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, p. 1311.
- [17] Jobic H., Borah B.J., Yashonath S., Neutron scattering and molecular dynamics evidence for levitation effect in nanopores, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, p. 12635.
- [18] *Rayonnement synchrotron, rayons X et neutrons au service des matériaux. Analyse des contraintes et des textures*, A. Lodini, T. Baudin (eds), EDP Sciences, **2012**.
- [19] Lefèvre C., Roulland F., Thomasson A., Meny C., Porcher F., André G., Viart N., Magnetic and polar properties optimization in the magnetoelectric $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, p. 14832.



H. Jobic



M. Josse



V. Klosek



F. Porcher



D. Luneau

Hervé Jobic est directeur de recherche à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)⁽¹⁾.

Michaël Josse est maître de conférences à l'Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)⁽²⁾.

Vincent Klosek et **Florence Porcher** (auteur correspondant) sont chercheurs au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), UMR 12 CEA-CNRS⁽³⁾.

Dominique Luneau est professeur à l'Université Claude Bernard-Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces⁽⁴⁾.

(1) IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne. Courriel : herve.jobic@ircelyon.univ-lyon1.fr

(2) ICMCB, UPR 9048 CNRS, 87 avenue du Dr Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex. Courriel : josse@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

(3) BAT 563, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Courriels : vincent.klosek@cea.fr ; florence.porcher@cea.fr

(4) LMI, UMR 5615 CNRS, UCBL, Domaine scientifique de la Doua, Université Claude Bernard-Lyon 1, Bât. Berhollet, 22 avenue Gaston Berger, F-69622 Villeurbanne Cedex. Courriel : dominique.luneau@univ-lyon1.fr

Nouveaux développements et méthodes émergentes en détermination structurale

Pascal Roussel et Olivier Pérez

Résumé Cet article traite des développements récents en cristallographie en se focalisant sur les problèmes des résolutions structurales de nouveaux matériaux, que ce soit sur monocristal ou sur poudre. Sans exhaustivité, l'intérêt est porté aux outils nouveaux que la cristallographie peut offrir aux chimistes du solide au sein d'un laboratoire de recherche pour mieux appréhender la structure de la matière cristallisée. Y sont abordés une nouvelle stratégie de mesure de données de diffraction sur un microscope électronique à transmission, la tomographie aux électrons, puis les développements récents de trois nouvelles approches des méthodes de traitement de données de diffraction. Si les méthodes de « charge flipping » et de maximum entropie peuvent être utilisées quelle que soit la nature du matériau à étudier, le formalisme des super-espaces est principalement dédié à l'étude des phases aperiodiques.

Mots-clés **Cristallographie, structure, aperiodicité, maximum entropie, renversement de charge, tomographie aux électrons.**

Abstract **Recent developments and emerging methods in structural determination**
This article is devoted to recent developments in crystallography focusing the attention on problems of structure solutions for new materials. Being not exhaustive, it presents some new tools, fully accessible within a research laboratory, available for solid state chemists for improving the description of crystallized materials. So three of the developments discussed in this article are new approaches for processing diffraction data. If the super space formalism is mainly dedicated to the study of the aperiodic phases, the maximum entropy and the "charge flipping" methods can be used whatever the nature of the studied material. The last point concerns the electron tomography which is a new strategy for measuring diffraction data using a transmission electron microscope.

Keywords **Crystallography, structure, aperiodicity, maximum entropy, charge flipping, electron tomography.**

La tomographie 3D dans l'espace réciproque : le diffractomètre à électrons

Un microscope électronique à transmission permet de travailler en mode image et en mode diffraction. Le mode imagerie, « plus facile à comprendre », est très souvent mis en avant avec par exemple des instruments présentant des résolutions subatomiques, grâce à l'apparition de correcteurs d'aberration sphérique. Toutefois, ce type d'équipement est particulièrement onéreux. Le mode diffraction, qui peut paraître un peu plus « désuet », a lui aussi bénéficié d'innovations tant dans la technique que dans sa stratégie d'utilisation, tout en restant accessible financièrement pour nombre de laboratoires. Un microscope « standard », un détecteur type CCD (« charge coupled device ») avec une grande dynamique de comptage et une suite de logiciels libres de droit suffisent pour transformer un microscope électronique d'« entrée de gamme » en un puissant instrument pour la caractérisation de nouveaux matériaux : un diffractomètre à électrons.

En réalité, l'innovation est ici plus liée à la façon d'utiliser le microscope qu'au matériel lui-même : on s'en sert à la manière d'un diffractomètre RX monocristal. Au lieu de chercher à orienter une cristallite pour obtenir un plan de diffraction bien particulier, le spécimen choisi (orienté

aléatoirement) sera tourné par pas de 1° autour de l'axe du porte-objet, dans le faisceau d'électrons. Pour chacun de ces pas, une image de diffraction est enregistrée et, après extraction des positions des pics de diffractions (information contenue en 2D dans les images, la troisième dimension étant apportée par la rotation de l'échantillon), une vision exhaustive du réseau réciproque est obtenue. De cette façon, tous les phénomènes de diffraction (réflexions de Bragg classiques, aperiodicités et même diffusion diffuse) auront été mesurés. Ce mode de mesure est maintenant communément appelé « tomographie aux électrons ». Cette approche bénéficie de développements récents, tant logiciels (la suite PETS [1], libre de droits, permet d'extraire les positions des réflexions et d'affiner les paramètres de maille déterminés) que matériels. En effet, un module permettant la précession du faisceau d'électrons peut aussi être utilisé. Ce module va dévier le faisceau d'électrons (avant l'interaction avec l'échantillon) et permettre ainsi d'obtenir une condition d'illumination inclinée de sorte que (après interaction avec l'échantillon), les faisceaux diffractés soient déviés de façon à compenser la déviation initiale.

L'intérêt de cette technique est double : d'une part en limitant le nombre de faisceaux diffractant au même moment, on se rapproche d'une approximation « diffraction cinématique », et d'autre part la portion observable du réseau réciproque est augmentée. Les données sont alors

exploitables pour réaliser une étude de la symétrie et peuvent même permettre, si ce n'est un affinement précis de la structure, tout du moins une détermination structurale tout à fait acceptable. L'intérêt principal de cette approche est de conduire à une vision globale du réseau réciproque et de fournir une métrique et un modèle structural. Cette technique palie aux difficultés rencontrées lors du traitement de données de diffraction sur échantillons polycristallins et est certainement l'un des outils les plus performants développés ces dernières années pour la recherche de nouveaux matériaux.

Une nouvelle méthode de résolution des structures : le « charge flipping »

Le processus de résolution d'une structure cristalline consiste en la détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace et des positions des atomes dans la maille élémentaire. La première étape, purement géométrique, consiste simplement à trouver trois vecteurs non coplanaires expliquant tous les nœuds du réseau réciproque. Après simplification (différentes mailles peuvent décrire l'arrangement périodique des réflexions ; la plus simple et la plus symétrique possible est généralement choisie), vient ensuite l'analyse des conditions systématiques d'existence de réflexions qui va conduire à un choix de groupes d'espace compatibles avec les observations. La dernière étape se subdivise en la détermination d'un premier modèle, généralement approximatif, qui sera complété, *via* une interprétation de cartes de densité électronique obtenues soit par inversion de Fourier, soit par méthode de maximum entropie, puis affiné par moindres carrés.

Dans ce processus, le problème central est la détermination du premier modèle qui est lié au « problème de la phase ». Il est facile de calculer la densité électronique quand on connaît les facteurs de structure. Malheureusement, le facteur de structure est une valeur complexe caractérisée par une amplitude et une phase, et lors d'une expérience de diffraction, nous recueillons seulement les intensités diffractées, *i.e.* le carré de l'amplitude du facteur de structure mais pas sa phase. Et c'est là tout le problème : les phases contiennent la majeure partie de l'information structurale ; la résolution est dès lors un vrai casse-tête ! Pour trouver le modèle atomique (donc la distribution de la densité électronique), il faut trouver une façon de « retrouver les phases perdues ». Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre ce problème des phases : les méthodes directes, la méthode de Patterson, le recuit simulé... et la méthode dite de « charge flipping », dont une traduction littérale pourrait être « par retournement de charge », découverte en 2004 [2].

Cette méthode de résolution entièrement *ab initio* (aucune connaissance de la composition chimique ou de la symétrie n'est requise) connaît actuellement un franc succès et de nombreux développements ; elle est implémentée notamment dans le programme libre de droit « superflip » [3]. Elle est tout simplement basée sur le fait que la maille élémentaire est principalement vide. En effet, la densité électronique d'un cristal est surtout constituée de vastes régions où la densité est nulle ; l'algorithme de « charge flipping » va se concentrer sur les régions, peu nombreuses, de haute densité électronique en négligeant les zones de faible densité. Cette approximation n'est pas trop contraignante car, une fois qu'un modèle structural de départ est disponible, les programmes d'affinement

standards peuvent en toute sécurité compléter la densité électronique manquante. L'algorithme de « charge flipping » fonctionne par allers-retours successifs entre les amplitudes des facteurs de structures (c'est-à-dire la mesure) et la fonction densité électronique reconstruite, c'est-à-dire le modèle recherché, en imposant une seule contrainte : la densité reconstruite doit être positive (soit une valeur physiquement acceptable puisqu'elle représente une densité électronique). L'algorithme utilisé peut se décrire de la façon itérative suivante :

0. L'étape d'initialisation consiste à affecter une phase aléatoire $\Phi_r(H)$ à chaque amplitude des facteurs de structure observés, $F_o(H)$. À partir de ces facteurs de structure, une densité électronique ρ_c compatible avec les amplitudes observées est calculée par transformée de Fourier.

1. La densité électronique ρ_c est ensuite séparée en deux groupes : toute la densité qui est positive d'un côté, les parties négatives (dénuées de signification physique) d'un autre côté. On retourne alors toutes les charges qui sont négatives en leurs opposées (c'est le « charge flipping ») et on obtient donc une nouvelle carte de densité électronique ρ_f qui ne contient que des valeurs positives.

2. Les phases et les amplitudes des facteurs de structure $\Phi_c(H)$ et $F_c(H)$ sont calculées par transformée de Fourier de la carte de densité ρ_f . L'accord R entre $|F_c(H)|$ et $|F_o(H)|$ est calculé.

3. Les amplitudes $|F_c(H)|$ sont remplacées par les amplitudes observées $|F_o(H)|$.

4. Par une nouvelle transformée de Fourier, basée sur $\Phi_c(H)$ et $|F_o(H)|$, une nouvelle carte de densité électronique ρ_c est obtenue. Le cycle d'itération suivante est démarré à partir de l'étape 1.

Le processus d'itération est inconditionnel et plusieurs quantités de base comme le facteur R , la charge totale et le changement de phase peuvent être utilisés pour repérer la convergence, qui se traduit par une chute brutale de chacun des critères calculés.

En conclusion, la méthode de « charge flipping » résout le problème des phases et conduit à des cartes de densités électroniques, calculées seulement à partir des amplitudes des facteurs de structure observés sans aucune considération de symétrie. L'interprétation de ces cartes permet d'obtenir un premier modèle structural. De surcroît, la méthode de « charge flipping », *via* l'analyse des densités électroniques, est un puissant outil de détermination ou, tout du moins, de vérification de la symétrie cristalline.

La méthode de l'entropie maximum (MEM)

Dans le cas qui nous intéresse, le but d'une expérience de diffraction est de fournir des informations sur la structure de systèmes physiques. Lorsque ces systèmes sont cristallisés, l'information concernant l'ordre moyen (à longue distance) se trouve contenue dans les pics de Bragg. L'information concernant l'ordre local (à courte distance) est contenue dans la diffusion diffuse située entre ces pics et permet de décrire le désordre affectant la périodicité cristalline. Classiquement, pour décrire ces désordres, des cartes de Fourier sont calculées à partir des amplitudes des facteurs de structure $|F(hkl)|$ mesurés par l'expérience et leurs phases déterminées, par exemple, par la méthode de « charge flipping ». La transformée de Fourier joue un rôle clé en cristallographie en permettant la visualisation de la densité électronique de systèmes physiques à partir de

données de diffraction (poudres ou monocristaux, RX, neutrons, électrons...).

Cependant, la représentation d'une carte de densité électronique par inversion de Fourier n'est ni la seule ni la meilleure façon de visualiser cette densité. C'est une carte particulière, parmi d'autres. En effet, l'inversion de Fourier souffre de plusieurs inconvénients : elle ne prend pas en compte les incertitudes expérimentales (des facteurs de structure mesurés avec des précisions inégales auront le même poids dans le traitement). Le caractère incomplet par nature du jeu de données entraîne des effets de troncature et la carte de densité électronique résultante n'est pas forcément la carte la plus probable... Son utilisation trouve ses limites pour l'observation de détails fins et donc difficiles à observer, rencontrés lors de l'étude de matériaux où l'ordre n'est que partiel ou lorsque la complétude des jeux de données est limitée. Afin d'aller plus loin dans la critique de l'inversion de Fourier, définissons le facteur χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{1}{\sigma^2} |F_{calc}(hkl) - F_{obs}(hkl)|^2$$

où n est le nombre de réflexions indépendantes et σ l'écart type sur la mesure ; c'est un des critères habituels pour évaluer la validité d'un affinement structural. Dans le cas de la série de Fourier, on utilise, quelle que soit l'erreur expérimentale, $F_{calc}(hkl) = F_{obs}(hkl)$. Cela signifie que parmi toutes les reconstructions possibles compatibles avec les données expérimentales (c'est-à-dire telles que $\chi^2 \leq 1$), on choisit celle qui donne exactement $\chi^2 = 0$ pour les réflexions qui ont été mesurées, et pose $F_{calc}(hkl) = 0$ pour celles qui n'ont pas été mesurées. C'est une carte bien particulière et pas forcément la plus probable...

La méthode de l'entropie maximum (MEM) est une procédure générale d'imagerie, idéalement adaptée à la résolution de systèmes d'équations linéaires pour lesquels le nombre d'inconnues est bien supérieur au nombre d'équations. Elle est appliquée avec succès en astronomie, radioastronomie et en imagerie médicale. Son apport par rapport aux transformées de Fourier conventionnelles vient du fait qu'elle i) prend en compte les barres d'erreurs expérimentales, ii) prend en compte l'information *a priori* (par exemple la positivité de la densité électronique), iii) permet de calculer des cartes de densité électronique à partir de jeux de données incomplètement phasés ou de pics de Bragg qui se recouvrent, iv) réduit considérablement les effets de troncature traditionnellement associés aux transformées de Fourier expérimentales.

La reconstruction d'une carte de densité électronique à partir de la connaissance d'un jeu de données de diffraction par MEM est basée sur l'analyse de probabilités et de probabilités conditionnelles qui permettent d'appréhender la notion d'incertitude. Considérant toutes les cartes possibles, on va tenter d'évaluer pour chacune d'entre elles leur probabilité d'exister, sachant que les facteurs de structure sont ceux qui ont été mesurés. Une telle probabilité conditionnelle $p(\text{carte}|\text{data})$ peut s'écrire $p(\text{carte}|\text{data}) = p(\text{data}|\text{carte})p(\text{carte})$. Dans cette relation, $p(\text{data}|\text{carte})$ représente la probabilité du jeu de données expérimentales, si on considère qu'une carte de densité donnée est correcte, et est donc relié à χ^2 ; $p(\text{carte})$, probabilité *a priori*, représente une probabilité intrinsèque de la carte, sans aucune référence aux données. Si l'inversion de Fourier néglige complètement ce dernier terme, il est le levier permettant à la MEM de choisir, parmi toutes les configurations possibles, compatibles avec les données, celle qui correspond à la plus

grande probabilité intrinsèque de la distribution. Cette probabilité intrinsèque d'une carte, $p(\text{carte})$, peut s'exprimer en termes d'entropie de la densité électronique.

En cristallographie, pour définir l'entropie de la densité électronique, on découpe la maille unité en sous-mailles i (appelées pixels) dans chacune desquelles la densité est supposée constante : $\rho_i = \rho(r_i)$. La densité électronique la plus probable est donc celle qui à la fois adapte au mieux les données et qui a le maximum d'entropie. Pour construire la carte de maximum entropie, on démarre avec une distribution plate de l'entropie, on calcule alors les facteurs de structure F_{calc} et on évalue l'accord avec les données observées en calculant le facteur χ^2 . La distribution est alors affinée afin de faire tendre χ^2 vers 1 et d'atteindre la valeur la plus élevée possible pour l'entropie. Le logiciel Baymem, développé par S. van Smaalen *et coll.* [4], libre de droit, permet des applications de MEM pour la cristallographie. L'apport des reconstructions d'images par MEM est illustré par quelques exemples sur la figure 1.



Figure 1 - Exemples d'images originales (en haut) et reconstruites par maximum entropie (en bas) : un espoir pour les mauvais photographes (à gauche), un cauchemar pour les mauvais conducteurs (au centre), un progrès pour les cristallographes (à droite).

Une question reste maintenant en suspens : quand et pour quelle finalité utiliser cette méthode plutôt que la classique transformée de Fourier ? La réponse est à chaque fois que l'on souhaite mettre en évidence des détails dans la densité électronique (visualisation précise de désordre, localisation d'atomes à faible pouvoir diffusant, détermination de chemins de conduction ioniques...) et/ou que notre jeu de données va induire des effets de troncature élevés ; en fait, toutes les caractéristiques de la densité, même insoupçonnées, apparaissent. Toutefois, ce traitement nécessite de ne pas sous-estimer les erreurs expérimentales !

Le formalisme des super-espaces (FSE)

Dans leur quête incessante de matériaux cristallins originaux à applications potentielles, les chimistes sont souvent confrontés à des états complexes entre l'ordre parfait et le désordre absolu. Nous focaliserons notre attention ici sur les structures aperiodiques ou à grande périodicité et/ou imparfaitement désordonnées. Longtemps, les aperiodicités furent considérées par les chimistes comme des épiphénomènes, des raretés tout à fait anecdotiques... Aujourd'hui, elles sont presque courantes, observées dans les composés organiques, inorganiques, intermétalliques et même les protéines ! Et que dire des nombreux matériaux considérés dans la littérature comme désordonnés mais qui appartiennent en réalité à cet « état frontière ».

Il serait déraisonnable d'attribuer la relative abondance d'observations de ces états complexes de la matière à l'exploration par les chimistes ou les physiciens du solide de nouveaux domaines. Les progrès considérables des instruments commerciaux de diffraction ont ouvert ces dernières années à tout laboratoire de recherche, pour un coût raisonnable, un monde nouveau à explorer. L'apparition de détecteurs 2D à grande dynamique, le développement des sources RX ou l'élaboration de nouvelles stratégies de mesure, notamment en diffraction électronique, permettent de mesurer, en un temps raisonnable, des données présentant à la fois une grande complétude et une redondance importante. Les phénomènes de diffraction ténus (réflexions satellites signes d'apériodicités ou diffusions diffuses), dont l'observation dépendait souvent de l'utilisation du rayonnement synchrotron, sont maintenant accessibles pour tout centre de recherche. Dès lors, que faire ? Se voiler la face et ne chercher qu'à obtenir une structure moyenne d'un matériau, ou bien s'adapter à ce nouveau défi ?

Le terme « apériodicité » est utilisé pour définir trois classes de composés cristallins caractérisés par la perte de périodicité 3D mais qui présentent un ordre à grande distance : les quasicristaux, les phases modulées incommensurables et les composites constituent cette famille. La découverte de ces cristaux apériodiques dans les années 1970 força les cristallographes à changer la définition du concept du cristal. Le cristal est maintenant défini comme « un solide ayant un diagramme de diffraction essentiellement discret ».

Les origines de ces ordres complexes sont très diverses, mais on peut isoler quelques paramètres gouvernant ces phénomènes et comprendre en quoi l'apériodicité peut jouer un rôle dans la stabilisation de ces phases. Ainsi l'existence de modulations incommensurables au sein d'un matériau peut permettre de relaxer des contraintes résultant de l'interaction entre différentes structures types ou molécules, de l'insertion au sein d'une charpente d'atomes ou de molécules ou d'accommoder des non-stœchiométries. L'apparition de ces apériodicités peut aussi être associée à l'apparition d'états électroniques complexes tels que les ondes de densité de charges ou de spins.

On peut se représenter une phase modulée à partir d'une structure cristalline classique, caractérisée par ses paramètres de maille (**a**, **b**, **c**) et d'une perturbation périodique affectant les positions atomiques ou l'occupation de certains sites de la structure. Dans le cas où le rapport entre la période de la perturbation et celle du cristal est irrationnel, la structure modulée est dite incommensurable. Son diagramme de diffraction présente alors des réflexions supplémentaires, dites satellites, traduisant l'existence de la perturbation. L'indexation de ces réflexions satellites nécessite l'introduction d'un vecteur additionnel noté **q** ; chaque pic de Bragg sera repéré à l'aide d'une combinaison linéaire des vecteurs **a***, **b***, **c*** et **q***. En raison de la perte de la périodicité 3D, l'étude d'une phase modulée ne peut pas être menée à bien de façon rigoureuse dans une approche classique. Le formalisme des super-espaces a été développé à cet effet par P.M. de Wolff *et coll.* [5]. Il repose sur le fait que ces phases paraissent apériodiques simplement par la superposition de différentes périodicités. Par l'introduction de dimensions supplémentaires, perpendiculaires à l'espace physique, il est possible de les séparer ; la structure redevient dès lors périodique, mais dans un super-espace de dimension supérieure à 3. L'ensemble des concepts de la cristallographie classique, tels que la symétrie, les groupes d'espaces, les facteurs de structure... peuvent être généralisés (notons qu'il

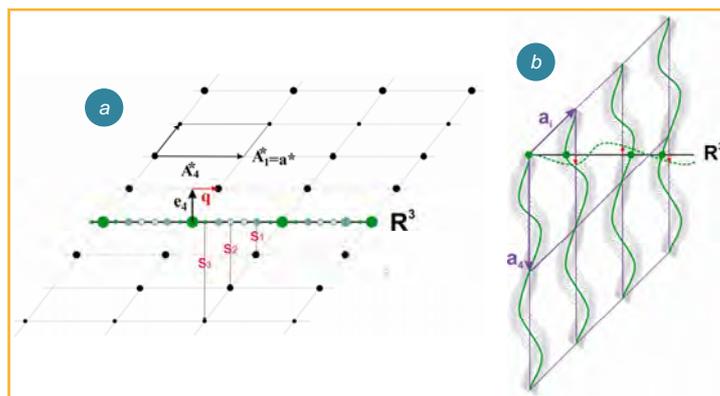


Figure 2 - Structure modulée : la ligne horizontale représente l'espace physique noté R^3 . a) Réseau réciproque : les réflexions satellites (s_1, s_2, s_3) sont projetées sur des droites ($e_4 \perp R^3$) et forment un réseau périodique ; c'est la construction du super-espace. b) Réseau direct : un atome (en vert), à l'origine de la maille, est modulé. Le réseau périodique (en violet) et la densité électronique représentant l'atome sont dessinés dans le super-espace.

existe 755 super groupes d'espaces à quatre dimensions, 3 338 à cinq et 12 584 à six dimensions). La structure d'une phase modulée peut alors être résolue et l'on obtient la structure d'un super-cristal à $(3 + n)$ dimensions dont il suffit de prendre une section pour avoir la structure réelle dans l'espace physique (figure 2). Ce formalisme est implémenté dans le logiciel libre Jana2006 [6].

Cette approche multidimensionnelle de la cristallographie, recommandée pour le traitement de ces ordres complexes, peut paraître un peu énigmatique et les résultats obtenus ne peuvent être que difficilement délivrés sans autres explications à nos collègues chimistes. Les progrès de l'informatique ont rendu possible des calculs de structures électroniques, permettant de modéliser ou de prédire les propriétés physiques, mais pour être satisfaisants, ces calculs doivent s'asseoir sur des déterminations structurales précises. Ceci constitue un argument supplémentaire pour aller au-delà des « structures moyennes désordonnées ». En outre, ce traitement est le seul à être rigoureux lorsqu'il est nécessaire de traiter une structure apériodique qui présente également une mise en ordre magnétique.

Références

- [1] Palatinus L., Program for analysis of electron diffraction data, PETS, Institute of Physics of the AS CR, Prague (Rép. Tchèque), 2011.
- [2] Oszlanyi G., Sütö A., *Ab initio* structure solution by charge flipping, *Acta Cryst.*, **2004**, A60, p. 134.
- [3] Palatinus L., Chapuis G., SUPERFL P – A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, p. 786.
- [4] van Smaalen S., Palatinus L., Schneider M., The maximum-entropy method in superspace, *Acta Cryst.*, **2003**, A59, p. 459.
- [5] De Wolff P.M., Janssen T., Janner, A., The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation, *Acta Cryst.*, **1981**, A37, p. 625.
- [6] Petricek V., Dusek M., Palatinus L., Program Jana2006, Institute of Physics, Prague (Rép. Tchèque), 2006.



P. Roussel

Pascal Roussel

est directeur de recherche CNRS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Villeneuve d'Ascq*.

Olivier Pérez

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire CRISMAT de Caen**.



O. Pérez

* Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Bât. C7, Université Lille 1, ENSCL, Avenue Mendeleiev, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : pascal.roussel@ensc-lille.fr

** Laboratoire CRISMAT, UMR 6508, 6 boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex 4.
Courriel : olivier.perez@ensicaen.fr

Affinements de structure par la méthode de Rietveld : neutrons et rayons X

Gwenaëlle Rouse et Juan Rodríguez-Carvajal

Résumé La méthode de Rietveld permet d'accéder à des informations structurales et microstructurales sur des composés cristallisés et, à partir de données neutrons, de déterminer des structures magnétiques. Elle se base sur un affinement des diffractogrammes rayons X et/ou neutrons sur poudre à partir d'un modèle de départ. Après un bref rappel du développement de la méthode, cet article illustre les possibilités de cette technique à travers des exemples choisis et en présente les avancées récentes.

Mots-clés Cristallographie, diffraction sur poudre, affinements de structure, neutrons, rayons X, Rietveld.

Abstract **Structure refinement by the Rietveld method: X-rays and neutrons**

The Rietveld method gives access to structural and microstructural information as well as to magnetic structures (*via* neutron diffraction) of crystallized compounds. The method is based on a refinement of an initial model against X-ray or neutron powder patterns. After a brief reminder on how the method was developed, this paper gives insights on its possibilities through several examples. Some recent developments are also presented.

Keywords Crystallography, powder diffraction, structure refinement, neutrons, X-ray, Rietveld.

Les propriétés des composés cristallisés dépendent de la façon dont sont organisés les atomes qui les composent. De toutes petites modifications – la présence de lacunes, de substitutions atomiques, ou simplement de faibles déplacements atomiques – peuvent engendrer des modifications radicales sur les propriétés macroscopiques. La diffraction de rayons X sur monocristal permet de déterminer la structure avec précision et de manière très efficace. Cependant, celle-ci n'est parfois pas adaptée ou tout simplement il n'existe pas de monocristaux de taille suffisante (quelques microns). Dans ce cas, la méthode de Rietveld appliquée à la diffraction sur poudre permet d'obtenir avec précision le modèle structural du composé étudié. Cet article va d'abord expliquer le principe de la méthode de Rietveld puis mettre en valeur, par quelques exemples récents, ses possibilités et ses limitations.

Principe et historique

La méthode de Rietveld (MR) a été proposée dans deux articles de 1967 et 1969 par Hugo Rietveld [1-2]. Auparavant, les données de diffraction sur poudre étaient traitées de la façon suivante : il fallait extraire les intensités intégrées des pics de Bragg (hkl) dans une première étape, et tenter ensuite l'affinement en utilisant des programmes similaires à ceux disponibles pour les monocristaux. Le problème de la superposition des pics de Bragg à grands angles était pratiquement insurmontable et il fallait utiliser des clusters de réflexions en perdant

une certaine quantité d'informations. L'idée de Rietveld était de remplacer l'affinement d'une structure cristalline utilisant les intensités intégrées par l'affinement du **profil** complet du diagramme de diffraction sur poudres.

Le principe de la MR se base sur la description du diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons sur poudre par la formule suivante (figure 1) :

$$y_{ci} = \sum_{\{h\}} I_h \Omega(T_i - T_h) + b_i \quad (1)$$

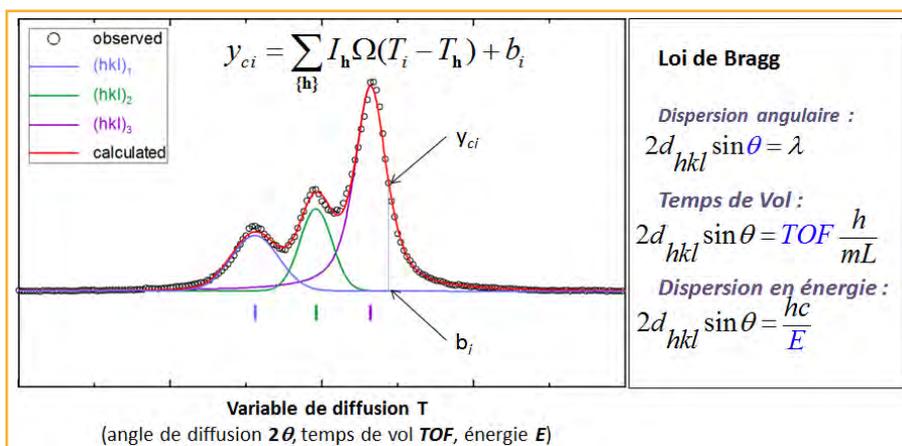


Figure 1 - Principe de la méthode de Rietveld.

Les cercles représentent l'intensité mesurée en fonction d'une variable de diffusion T qui peut être soit l'angle de diffraction 2θ , le temps de vol TOF ou bien l'énergie E (voir texte). Le profil de chacune des trois positions de Bragg T_h est indiqué, avec leur somme tracée en rouge. Le panneau de droite donne l'expression de la loi de Bragg selon les trois différentes variables de diffusion θ , TOF et E (λ est la longueur d'onde, h la constante de Planck, L la distance totale parcourue par les neutrons, m la masse du neutron, c la célérité de la lumière).

où y_{ci} est le nombre de coups (intensité) calculé au point « i » du diagramme. La somme porte sur toutes les réflexions de Bragg (indexées par le vecteur réciproque \mathbf{h}) susceptibles de contribuer au point « i », et caractérisées par l'intensité intégrée $I_{\mathbf{h}}$ et par la fonction de profil $\Omega(T_i - T_{\mathbf{h}})$, dont l'argument $x_{i\mathbf{h}} = T_i - T_{\mathbf{h}}$ représente la distance entre la variable de diffusion T_i (angle de diffusion $2\theta_i$, temps de vol TOF_i , ou énergie E_i) au point « i » du diagramme et la position $T_{\mathbf{h}}$ de la réflexion de Bragg. Le terme b_i représente le bruit de fond au point « i ».

Un point essentiel du succès de la méthode est la possibilité de représenter de façon réaliste le profil individuel d'un pic de Bragg ; c'est pour cette raison que la MR a été initialement appliquée aux diagrammes de neutrons, pour lesquels une fonction gaussienne donnait une bonne représentation du profil observé. Le travail de Caglioti *et coll.* [3] fournissait un modèle pour calculer la largeur à mi-hauteur des pics :

$$H_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (2)$$

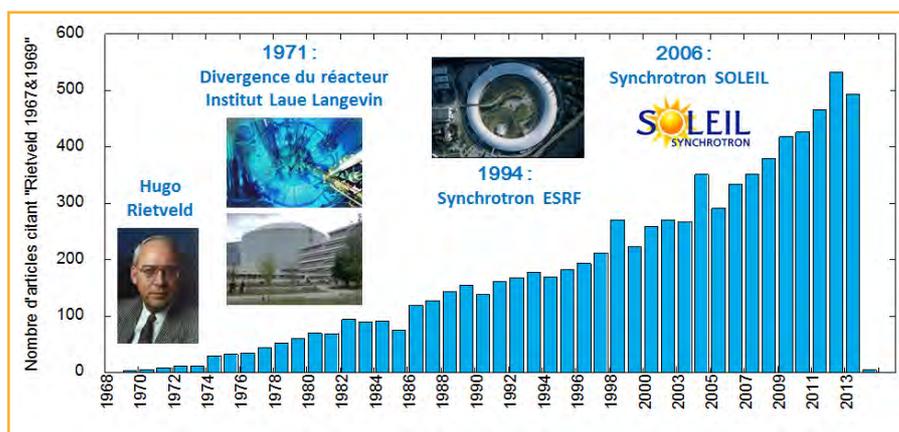
dans lequel les paramètres U , V et W peuvent se calculer en termes de paramètres optiques de l'instrument (divergences des collimateurs, mosaïcité du monochromateur, angle de « take-off » du faisceau diffracté par le monochromateur, etc.).

Les trois termes de l'équation (1) dépendent des paramètres du modèle structural et microstructural à affiner. L'intensité intégrée $I_{\mathbf{h}}(\beta_j)$ est proportionnelle au carré du facteur de structure qui contient les paramètres structuraux β_j : positions atomiques, facteurs d'occupation et de température, moments magnétiques (dans le cas des matériaux ordonnés étudiés aux neutrons), etc. La fonction de profil $\Omega(x_{i\mathbf{h}}, \beta_p)$, convolution du profil intrinsèque de l'échantillon et du profil caractéristique de l'instrument, contient les paramètres de profil : taille des cristallites (domaines de cohérence), microdéformations, paramètres instrumentaux, etc. Finalement, le bruit de fond $b_i(\beta_B)$ dépend d'une série de paramètres qui sont normalement sans intérêt dans les analyses ordinaires, mais qui peuvent contenir de l'information structurale locale. En somme, on peut considérer que le nombre de coups calculé est une fonction de tous les paramètres du modèle $y_{ci} = y_{ci}(\beta)$.

La mesure expérimentale du diagramme de poudres fournit un ensemble de données mathématiquement constituées par une liste de valeurs : $\{T_i, y_i, \sigma_i\}_{i=1..N}$ qu'il faut comparer avec les valeurs calculées par l'équation (1). La MR n'est pas une méthode de résolution de structure, il faut disposer d'un modèle initial (maille, groupe d'espace et positions atomiques de départ) qui ne soit pas trop éloigné des observations. Explicitement, la MR vise à minimiser la fonction :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \{y_i - y_{ci}(\beta)\}^2 \quad (3)$$

par rapport aux paramètres représentés par le vecteur β . La déviation standard σ_i des observations doit être fournie par le système de mesure, ou bien calculée en supposant une distribution de Poisson pour les comptages ($\sigma_i = y_i$). La MR est donc une méthode de moindres carrés non linéaire. On part d'un modèle initial, β_0 , et on obtient par inversion de la matrice



Quelques programmes Rietveld actuels

Pour faire un affinement Rietveld, il est nécessaire d'utiliser un programme dans lequel les formules de la méthode de Rietveld sont implémentées. Cinq programmes principaux, chacun présentant des spécificités propres, sont utilisés, parmi lesquels **FullProf** [20] et **GSAS** [21] sont les plus employés dans le monde. Le premier peut affiner des structures magnétiques incommensurables et est plutôt utilisé par les physiciens et la communauté qui étudie les structures magnétiques. Le deuxième est très populaire chez les chimistes dans le monde anglo-saxon. Tous les deux ont implémenté la possibilité de faire des affinements combinés et des modèles de groupes rigides et de contraintes souples. **JANA** [22] présente la possibilité d'affiner des structures cristallines incommensurables en utilisant le formalisme des groupes de super-espace. **RIETAN** [23] est un programme développé au Japon qui est utilisé quasi exclusivement par sa communauté. Un programme commercial, **TOPAS**, est aussi très utilisé : sa spécificité est la possibilité d'introduire soi-même des expressions pour décrire, par exemple, les largeurs des raies. La référence [24] donne les principales lignes directrices pour conduire un affinement Rietveld.

de moindres carrés (après linéarisation) les corrections de chaque paramètre, δ_β , qu'il faut rajouter au modèle initial pour obtenir une meilleure estimation $\beta = \beta_0 + \delta_\beta$ qui remplace le modèle initial. Ce cycle est répété jusqu'au moment où les variations δ_β deviennent négligeables et l'on considère que la procédure « a convergé ».

Ce ne sera que dix ans après la publication de Rietveld que la MR va être utilisée de façon moins confidentielle (figure 2). Cette méthode connaît un développement exponentiel à partir du début des années 1980 quand les données de rayons X peuvent enfin être affinées grâce à l'introduction des nouvelles fonctions de profil, en particulier la fonction de Voigt (ou pseudo-Voigt). D'autre part, la MR repose sur un affinement de moindres carrés demandant une puissance de calcul adéquate, et ceci n'a été possible qu'avec le développement en parallèle des ordinateurs (en particuliers les ordinateurs personnels) et des programmes performants dédiés à l'affinement de structures en implémentant la MR. Les programmes actuels d'affinement Rietveld (voir *encadré*) héritent des algorithmes développés dans les premiers codes.

Avec le développement des diffractomètres à rayons X de laboratoire, qui sont devenus des instruments de routine, tant dans les laboratoires de recherche que dans les laboratoires

industriels, cette méthode est devenue une méthode de référence. Les applications sont très diverses : dans l'industrie, elle est principalement utilisée comme méthode d'analyse quantitative lorsque plusieurs phases cristallisées sont présentes (industries cimentaire, pharmaceutique ou de vitrocéramiques). En recherche académique, les sciences de la Terre/minéralogie l'utilisent massivement comme outil d'identification et d'analyse quantitative, mais aussi pour l'analyse de la microstructure. Enfin, la MR est incontournable dans le domaine des sciences des matériaux (supraconducteurs, multiferroïques, MOF, matériaux pour le stockage de l'énergie...).

Principe de mesure

Un affinement Rietveld se fait sur des données de diffraction des rayons X (synchrotron ou laboratoire) ou de neutrons. Le principe de mesure et la géométrie diffèrent selon l'instrument utilisé et les caractéristiques de la poudre que l'on veut étudier. Nous nous contenterons ici de décrire les configurations les plus usuelles. Dans tous les cas, il s'agit de recueillir un maximum de réflexions de Bragg afin de récolter un maximum d'informations : il faut obtenir l'intensité des raies (hkl) en mesurant leur profil en fonction de l'angle de diffraction 2θ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; la position des raies (hkl) en 2θ dépend de la maille cristalline via les distances inter-réticulaires d_{hkl} qui interviennent dans la loi de Bragg (figure 1).

En diffraction des rayons X au laboratoire (figure 3a), l'échantillon est placé sur une plaque horizontale et deux bras (un portant le tube générateur de rayons X, l'autre le

détecteur) se déplacent symétriquement en formant un angle θ avec la surface de l'échantillon : c'est une mesure en réflexion en géométrie Bragg-Brentano. Au synchrotron, la longueur d'onde est souvent plus petite, les problèmes d'absorption sont limités et cela permet une mesure en transmission avec la poudre placée dans un capillaire fin (diamètre entre 0,3 et 1 mm). Le détecteur est soit un détecteur 2D (image plate ou CCD) qui va recueillir les cônes de Debye et le diffractogramme sera obtenu par intégration, soit il s'agira d'un détecteur haute résolution équipé d'analyseurs qui va scanner les faisceaux diffractés en 2θ .

Pour les neutrons, la géométrie est toujours en transmission car les neutrons pénètrent dans la matière sans effets d'absorption, sauf si la poudre contient des éléments comme le bore ou le cadmium, qui servent d'ailleurs comme absorbeurs pour arrêter les neutrons dans des dispositifs de protection biologique (« beam-stop »). Les deux sources de neutrons en France sont des réacteurs nucléaires : le réacteur Orphée au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) et le réacteur international de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble). Les brillances sont infiniment plus faibles que les sources X et, en conséquence, les instruments sont surdimensionnés (figure 3b, c et d). L'échantillon de poudre, de volume centimétrique, est placé dans un tube creux en vanadium (cet élément a un facteur de diffusion très faible pour les neutrons, c'est-à-dire que l'on peut considérer qu'il est transparent face aux neutrons), et le détecteur, souvent d'une taille de plusieurs mètres, est soit statique, soit il effectue un petit balayage. Les sources pulsées de neutrons à spallation (par exemple ISIS au Royaume-Uni) reposent sur un système de détection des neutrons en temps de vol qui fournit un diagramme avec une très bonne résolution.

Quelques exemples d'affinement Rietveld

La figure 4 présente les affinements Rietveld de données neutrons (D2B, ILL) et synchrotron (11BM, Argonne National Lab.) sur le même composé LiFeBO_3 [4], qui est étudié comme composé de cathode pour batteries Li-ion. Les données sont présentées en $\sin(\theta)/\lambda$ de façon à pouvoir comparer directement des diffractogrammes enregistrés à des longueurs d'onde différentes. Cet exemple va permettre de rappeler quelques points importants du Rietveld. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des éléments, donc les atomes lourds (grand nombre Z d'électrons) contribuent plus au facteur de structure (donc à l'intensité diffractée) que les atomes en haut du tableau périodique. Cela diffère totalement des neutrons qui interagissent avec le noyau des atomes. Il n'y a pas de règle simple concernant l'évolution du facteur de diffusion pour les neutrons avec le numéro atomique Z : les neutrons peuvent donc aider à différencier des éléments proches du tableau périodique (ce qui est difficile, voire impossible avec les rayons X). Ainsi, pour LiFeBO_3 , les affinements Rietveld sur les données synchrotron vont donner une information fiable sur la position des atomes de fer dans la maille, mais les neutrons sont nécessaires pour affiner les positions atomiques des atomes légers : Li, B et O. Or le bore (et à moindre mesure le lithium) est un des plus efficaces absorbeurs de neutrons, donc pour cette expérience de diffraction de neutrons, l'échantillon a été préparé avec des isotopes non absorbants du bore et du lithium : ^7Li et ^{11}B . En effet, les neutrons interagissent différemment selon les isotopes choisis. Ils permettent ainsi de localiser les

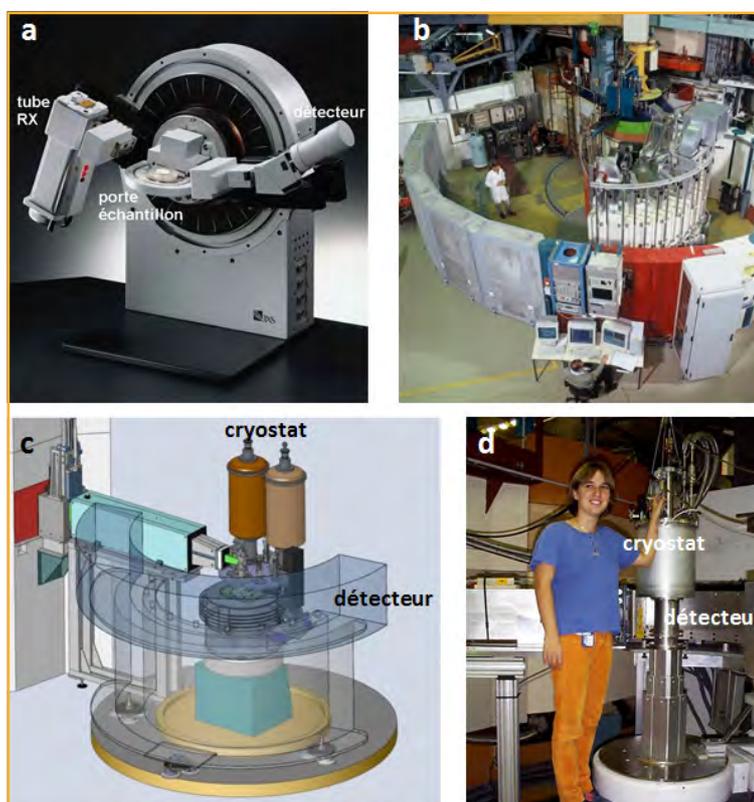


Figure 3 - a) Diffractomètre de rayons X de laboratoire en géométrie Bragg-Brentano ; b) vue générale d'un instrument de diffraction de neutrons (le détecteur est la partie blanche derrière le mur de radioprotection blanc et rouge) ; c) schéma d'un diffractomètre neutrons (les neutrons viennent du réacteur via la partie rouge et arrivent sur l'échantillon situé dans la partie basse du cryostat, devant la partie verte) ; d) une utilisatrice devant un diffractomètre neutrons.

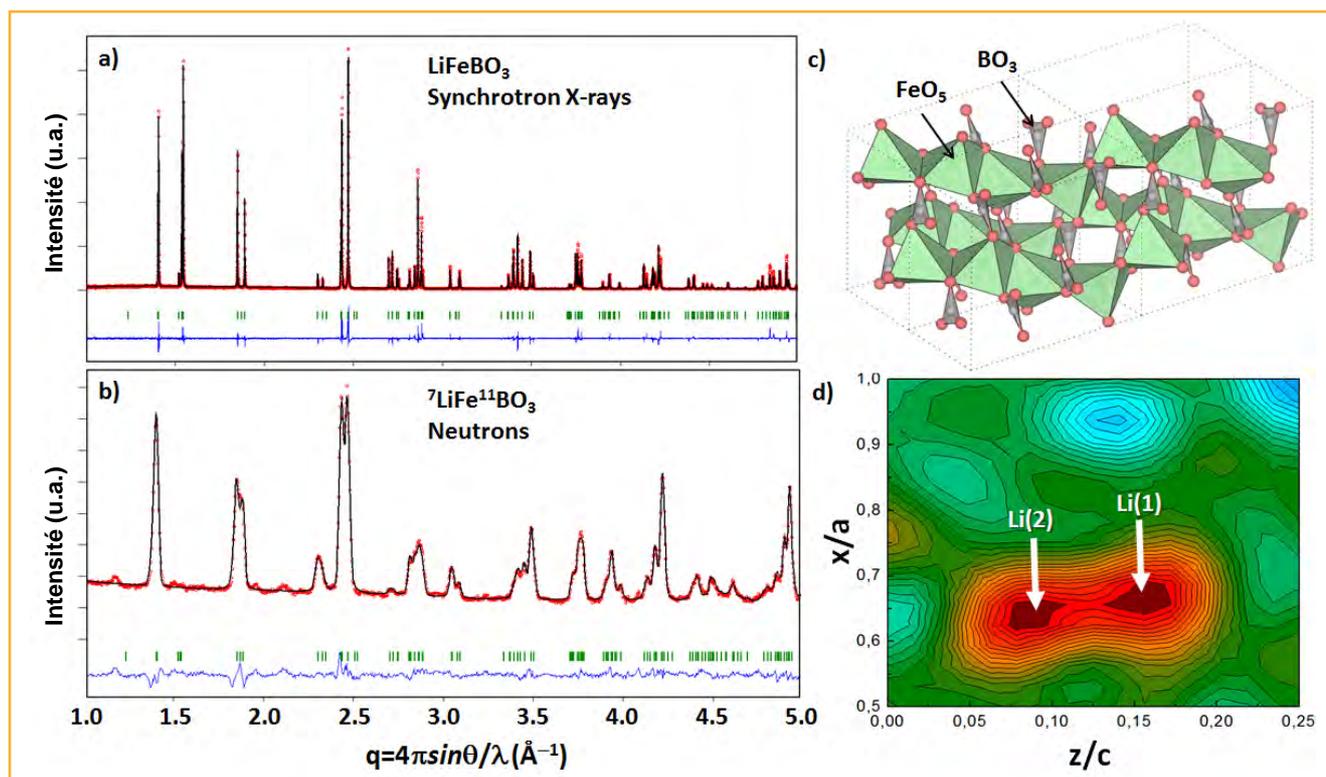


Figure 4 - Affinements Rietveld du composé LiFeBO_3 : a) données rayons X synchrotron et b) données neutrons sur le composé préparé à partir des isotopes ${}^7\text{Li}$ et ${}^{11}\text{B}$ pour limiter l'absorption ; c) vue du squelette « FeBO_3 » de la structure ; d) carte de Fourier-différence issue de l'affinement neutrons du squelette « FeBO_3 », qui révèle deux positions statistiquement occupées par le ${}^7\text{Li}$.

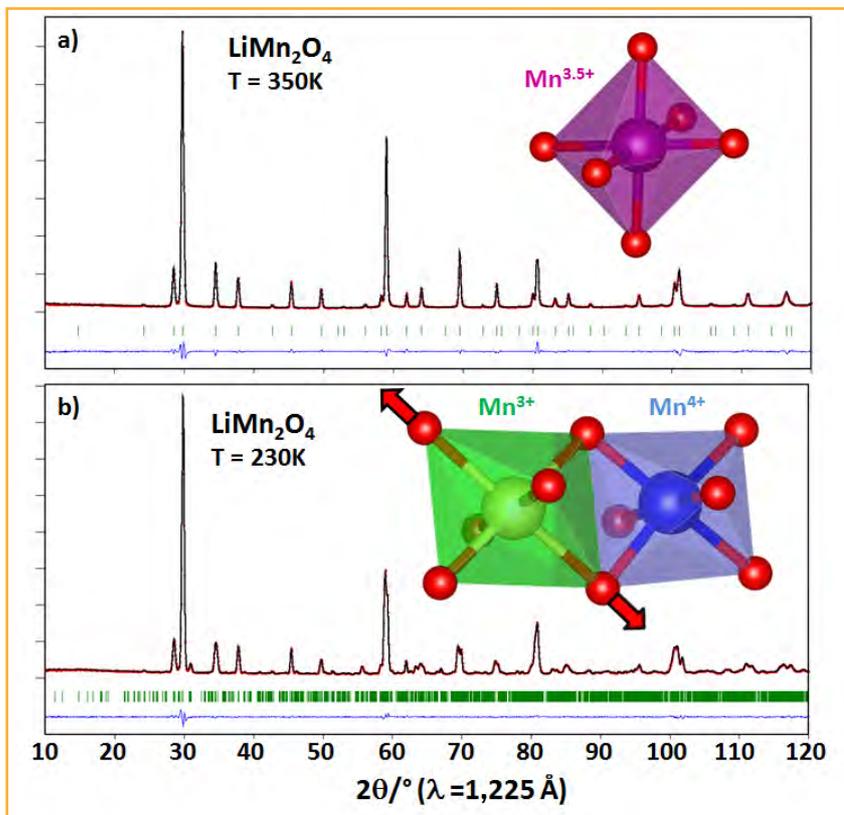


Figure 5 - Affinements Rietveld de données de diffraction de neutrons sur poudre de LiMn_2O_4 au-dessus (a) et en dessous (b) d'une transition structurale à température ambiante. Les affinements Rietveld ont démontré que la transition était une transition d'ordre de charge où le $\text{Mn}^{3,5+}$ (octaèdre MnO_6 coloré en violet) se transforme en Mn^{3+} (octaèdre allongé par l'effet Jahn-Teller, représenté en vert) et Mn^{4+} (octaèdre en bleu).

atomes d'hydrogène dans une structure, mais en pratique, on utilise plutôt des échantillons deutérés car l'hydrogène engendre une diffusion incohérente importante. Dans le cas de LiFeBO_3 , les positions du lithium dans la structure ont été localisées à l'aide de cartes de Fourier différentielles à partir de l'affinement neutrons du squelette « FeBO_3 » (figure 4d). Au final, l'affinement permet d'obtenir une vision précise de la structure des composés (figure 4c) et de la relier aux propriétés électrochimiques.

Pour LiMn_2O_4 , un composé de structure spinelle commercialisé comme matériau de cathode dans les batteries Li-ion pour l'électronique portable et les véhicules électriques, les affinements Rietveld de données de diffraction de neutrons [5] ont permis d'élucider la nature d'une transition que subit ce composé à température ambiante (figure 5). La diffraction de neutrons sur poudre, par sa grande sensibilité aux positions de l'oxygène, a montré qu'en dessous de la température ambiante, les distances Mn-O sont sensiblement différentes d'un manganèse à un autre, et que, dans le composé, se forme un ordre de charge $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, avec des octaèdres MnO_6 allongés selon l'effet Jahn-Teller.

Les affinements Rietveld ont été aussi la clé pour comprendre les supraconducteurs à haute T_c , car ils ont permis de mettre à jour et de quantifier la quantité de lacunes d'oxygène dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [6-7] et dans les manganites à magnétorésistance géante [8-9]. Dans la chimie, cette technique a accompagné la découverte des MOF (« metal-organic frameworks ») [10], ces

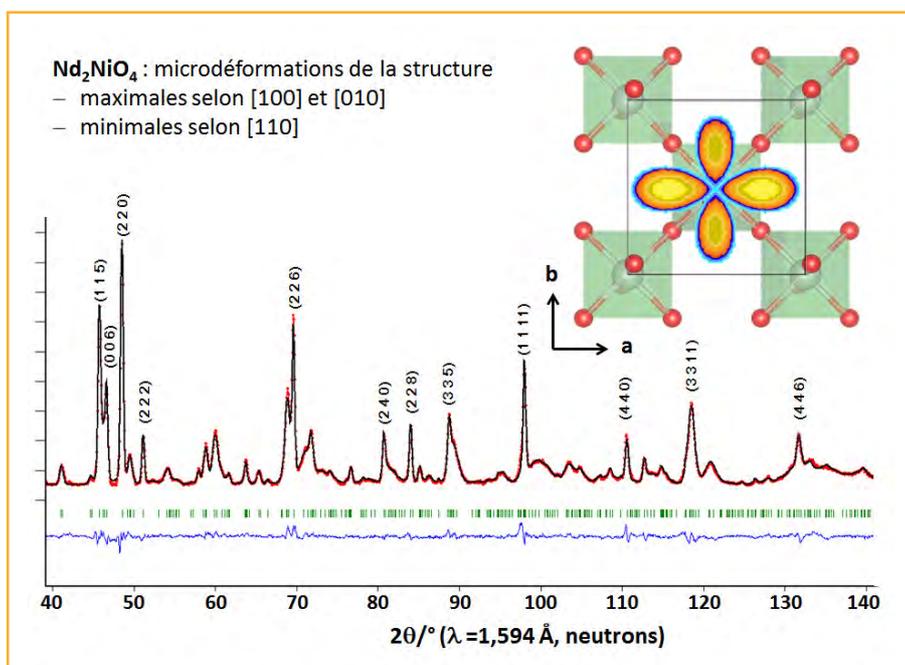


Figure 6 - Affinement Rietveld de Nd₂NiO₄ (données de diffraction de neutrons). Toutes les raies sont élargies, sauf les raies d'indice (hhl), en raison de la présence de microdéformations importantes selon [100] et [010] mais pas selon les diagonales [110] (insert).

composés présentant des mailles gigantesques de plusieurs milliers d'Å³, des fullerènes C₆₀ [11], des composés à expansion thermique nulle ou négative [12], des composés ferroélectriques [13], ou des récents multiferroïques [14]. Les affinements Rietveld de diffractogrammes à rayons X pris par la sonde Curiosity sur Mars ont démontré que la composition de la croûte sur Mars diffère peu de la composition de la croûte terrestre, ce qui a valu une publication dans la prestigieuse revue *Science* [15]. Faire une liste exhaustive n'est pas possible du fait de la diversité des domaines qui ont bénéficié de la technique de Rietveld.

La méthode de Rietveld ne se limite pas à l'affinement de structure. Elle est en plein développement pour aider à l'affinement de la microstructure des composés. Comme vu à l'équation (1), le profil est modélisé lors de l'affinement ; or il arrive fréquemment que le profil mesuré soit différent du profil instrumental (raies plus larges, formes différentes...). Ceci

peut venir typiquement de deux effets : (i) l'effet de taille, des cristallites submicroscopiques vont élargir les pics de diffraction (dépendance de la largeur à mi-hauteur en $1/\cos(\theta)$ selon la relation de Scherrer), et (ii) l'effet de microdéformations, qui prend en compte des fluctuations de paramètres de maille/contraintes dans le composé (dépendance en $\tan(\theta)$). Ainsi la microstructure des composés peut être étudiée et affinée [16], éventuellement en complément d'autres techniques (comme la microscopie électronique). Un exemple d'affinement Rietveld sur le composé Nd₂NiO₄ qui présente des raies toutes larges sauf les raies de type (hhl) est montré figure 6 ; l'analyse par la MR indique la présence de microdéformations anisotropes : maximales selon les directions [100] et [010] et très faibles selon les diagonales [110] (en insert) [17-18].

Enfin, les neutrons portent un moment magnétique qui peut interagir avec le moment magnétique des électrons non appariés. Si ceux-ci sont ordonnés de la même manière que les atomes dans un cristal, c'est-à-dire s'ils sont ordonnés à longue distance, ils donnent lieu, en diffraction de neutrons, à des pics de diffraction magnétique en diffraction de neutrons dont l'intensité s'ajoute aux pics de diffraction nucléaire. Pour un composé ferromagnétique, cela se traduit par une augmentation d'intensité de certaines raies de Bragg en dessous de la température de Curie. Pour un composé antiferromagnétique, l'effet est plus spectaculaire car des pics de diffraction d'origine purement magnétique apparaissent dans les diagrammes neutrons en dessous de la température de Néel (figure 7). Ceux-ci peuvent être affinés par la méthode de Rietveld, à partir d'un modèle initial de la structure magnétique.

Développements de la méthode de Rietveld

Grâce à la puissance des ordinateurs, cette méthode est en train d'être étendue à des problèmes de plus en plus

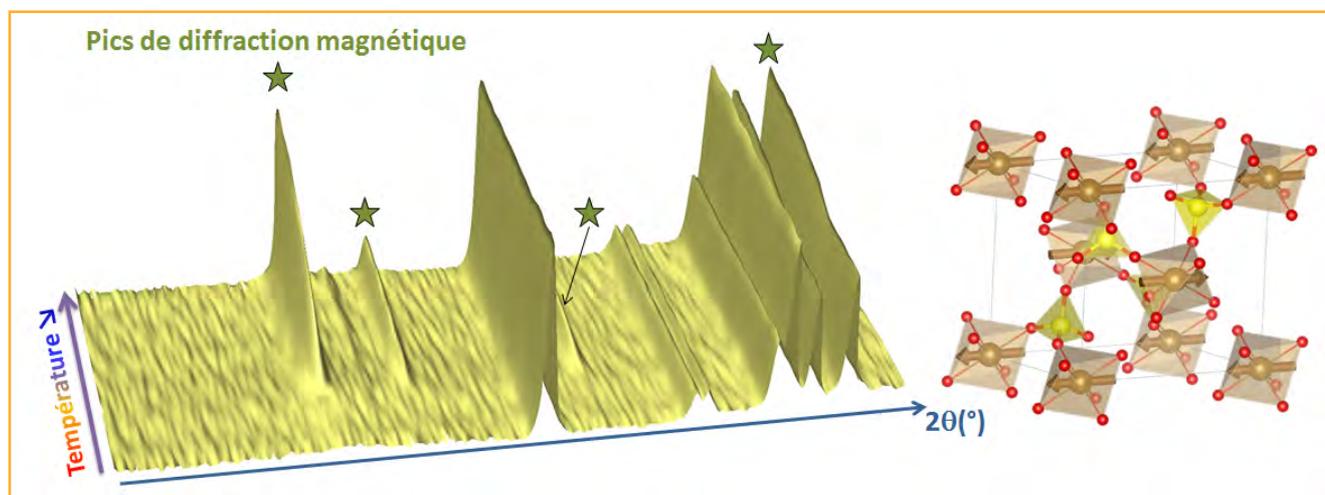


Figure 7 - Diffractogrammes neutrons d'un sulfate de fer présentant une transition antiferromagnétique à basse température, donnant lieu à des pics de diffraction magnétiques [25].

La valeur et l'orientation des moments magnétiques (à droite) sont déterminées par affinement Rietveld.

complexes dans lesquels on traite simultanément plusieurs diagrammes du même échantillon mesuré avec différentes techniques (rayons X et neutrons, poudres et monocristaux, etc.) ou différentes longueurs d'onde. Par ailleurs, il est maintenant possible de convertir la MR en méthode de résolution de structures, si au lieu d'utiliser les moindres carrés on utilise une méthode d'optimisation globale. Cela est partiellement implémenté dans les logiciels FullProf ou TOPAS en utilisant le recuit simulé [19] comme technique d'optimisation de la fonction. Des calculs sophistiqués en termes de groupes de super-espace (JANA) ou de modes de symétrie (FullProf, TOPAS) ont été récemment implémentés de façon à pouvoir traiter finement des problèmes de transitions de phases.

Conclusion

La méthode d'affinement Rietveld à partir de diffractogrammes neutrons et rayons X sur poudre donne accès à des informations structurales et microstructurales. Utilisée désormais en routine dans l'industrie, elle est en parallèle en constant développement avec de multiples réussites dans des domaines variés de la recherche. Elle s'avère indispensable lorsque des monocristaux de qualité ne sont pas disponibles ou pour des études *in situ* de transformations cristallographiques ou de réactions chimiques à l'état solide.

Références

- [1] Rietveld H.M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.*, **1967**, *22*, p. 151.
- [2] Rietveld H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, *2*, p. 65.
- [3] Caglioti G., Paoletti A., Ricci F.P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum.*, **1958**, *3*, p. 223.
- [4] Tao L., Neilson J.R., Melot B.C., McQueen T.M., Masquelier C., Rousse G., Magnetic structures of LiMBO_3 (M = Mn, Fe, Co) lithium transition metal borates, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, p. 11966.
- [5] Rodríguez-Carvajal J., Rouse G., Masquelier C., Hervieu M., Electronic crystallization in a lithium battery material: columnar ordering of electrons and holes in the spinel LiMn_2O_4 , *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *81*, p. 4660.
- [6] Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck Jr W.F., Rupp Jr L.W., Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$, *Phys. C Supercond.*, **1990**, *165*, p. 419.
- [7] Capponi J.J., Chaillout C., Hewat A.W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Raveau B., Soubeyrou J.L., Tholence J.L., Tourmier R., Structure of the 100 K superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ between 5 and 300 K by neutron powder diffraction, *EPL Europhys. Lett.*, **1987**, *3*, p. 1301.
- [8] Radaelli P.G., Iannone G., Marezio M., Hwang H.Y., Cheong S.W., Jorgensen J.D., Argyriou D.N., Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ (x = 0.25, 0.30), *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, p. 8265.
- [9] Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W., Schiffer P.E., Ramirez A.P., Simultaneous structural, magnetic, and electronic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with x = 0.25 and 0.50, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *75*, p. 4488.
- [10] Ferey G., A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, **2005**, *309*, p. 2040.
- [11] David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S., Hare J.P., Prassides K., Structural phase transitions in the fullerene C_{60} , *EPL Europhys. Lett.*, **1992**, *18*, p. 219.
- [12] Evans J.S.O., Mary T.A., Vogt T., Subramanian M.A., Sleight A.W., Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 , *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 2809.
- [13] Johnson R.D., Chapon L.C., Khalyavin D.D., Manuel P., Radaelli P.G., Martin C., Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *108*, p. 067201.
- [14] Blake G., Chapon L., Radaelli P., Park S., Hur N., Cheong S.-W., Rodríguez-Carvajal J., Spin structure and magnetic frustration in multiferroic RMn_2O_5 (R=Tb, Ho, Dy), *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, p. 214402.
- [15] Bish D.L., Blake D.F., Vaniman D.T., Chipera S.J., Morris R.V. et al., X-ray diffraction results from Mars science laboratory: mineralogy of rocknest at Gale crater, *Science*, **2013**, *341*, p. 1238932.
- [16] Leineweber A., Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement, *Z. Für Krist.*, **2011**, *226*, p. 905.
- [17] Rodríguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L., Fernández F., Saez-Puche R., Structural phase transitions and three-dimensional magnetic ordering in the Nd_2NiO_4 oxide, *EPL Europhys. Lett.*, **1990**, *11*, p. 261.
- [18] Rodríguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L., Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4 , *J. Phys. Condens. Matter.*, **1991**, *3*, p. 3215.
- [19] Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vecchi M.P., Optimization by simulated annealing, *Science*, **1983**, *220*, p. 671.
- [20] Rodríguez-Carvajal J., Recent advances in magnetic-structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, **1993**, *192*, p. 55.
- [21] Larson A.C., Von Dreele R.B., General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report, **2004**.
- [22] Petricek V., Dusek M., Palatinus L., Jana - Crystallographic Computing System, disponible sur <http://jana.fzu.cz>.
- [23] Izumi F., Momma K., Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.*, **2007**, *130*, p. 15.
- [24] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D., Scardi P., Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, p. 36.
- [25] Reynaud M., Rouse G., Chotard J.-N., Rodríguez-Carvajal J., Tarascon J.-M., Marinite $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ (M = Co, Fe, Mn) and $\text{Li}_1\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$: Model compounds for super-super-exchange magnetic interactions, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, p. 10456.



G. Rouse

Gwenaëlle Rouse

est enseignante-chercheur à l'UPMC⁽¹⁾. Elle fait sa recherche au laboratoire Chimie du Solide et de l'Énergie au Collège de France⁽²⁾

Juan Rodríguez-Carvajal

est chercheur à l'Institut Laue-Langevin, Grenoble⁽³⁾,



J. Rodríguez-Carvajal

et auteur du programme d'affinement Rietveld FullProf [20].

⁽¹⁾ Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : gwenaelle.rousse@upmc.fr

⁽²⁾ Chimie du Solide et de l'Énergie, FRE 3677, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05.

⁽³⁾ Institut Laue-Langevin (ILL), Diffraction Group, 71 avenue des Martyrs, CS 20156, F-38042 Grenoble Cedex 9.
Courriel : jrc@ill.eu



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>

La diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins

Quels instruments pour quelles mesures ?

René Guinebretière

- Résumé** La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène physique qui est depuis un siècle au centre des études de cristallographie. Lorsqu'il s'agit de la diffraction simultanée d'un grand nombre de cristaux, on parle de diffraction sur échantillons polycristallins. Cette méthode est l'une des plus utilisées, en particulier pour caractériser les matériaux. Ceux-ci sont toutefois très divers : pulvérulents ou compacts, en couches minces ou massifs. De plus, la nature des informations recherchées est très variable. La conception des diffractomètres résulte nécessairement de l'optimisation de certains compromis, et pour chaque type de mesure, il convient de choisir la configuration adaptée. Le propos de cet article est de donner les principaux éléments de ce choix.
- Mots-clés** **Cristallographie, diffraction des rayons X, échantillons polycristallins, instrumentation.**
- Abstract** **X-ray diffraction on polycrystalline samples: which tools for which measures?**
The X-ray diffraction by crystals is a physical phenomenon which is since 1912 at the center of the crystallographic studies. X-ray diffraction on polycrystalline samples is corresponding to the simultaneous diffraction by a large number of crystals. This method is one of the most commonly used to characterize materials. However, materials may be in various forms: powdered or bulk, massive or as thin film. Moreover, the nature of the information sought is highly variable. The design of diffractometers necessarily results from the optimization of certain compromises and for each type of measure the suitable configuration must be chosen. The purpose of this article is to provide the main elements of this choice.
- Keywords** **Crystallography X-ray diffraction, polycrystalline samples, instrumentation**

En 1916, seulement quatre ans après la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux [1], P. Debye et P. Scherrer [2] d'une part et W. Hull [3] d'autre part réalisent les premières expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins⁽¹⁾. L'idée générale de ce type de mesure est d'étudier globalement un objet constitué d'un très grand nombre de cristaux, le volume irradié par le faisceau de rayons X est donc très grand devant la taille des cristaux (typiquement ce volume se mesure en mm³ tandis que la taille des cristaux est micrométrique ou parfois nanométrique).

Après la découverte majeure faite par W. Friedrich, P. Knipping et M. Laue de la diffraction des rayons X par un monocristal, les travaux pionniers de W.H. et W.L. Bragg ont conduit à l'utilisation de la diffraction des rayons X sur monocristaux comme le moyen d'excellence pour accéder à la structure interne de ces cristaux. Le retentissement de ces travaux en physique, en chimie et en biologie est absolument majeur. La réalisation de mesures de diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins a ouvert un autre domaine beaucoup plus proche des matériaux réels qui nous entourent car ceux-ci sont en effet le plus souvent polycristallins. Cette approche de mesure du signal diffracté simultanément par un grand nombre de cristaux est donc très souvent au cœur des avancées majeures de la science des matériaux.

L'objet de cet article n'est pas de décrire ces avancées, ni même de présenter en quoi la diffraction des rayons X y contribue, mais plutôt de donner les principales approches

permettant de réaliser ces mesures. Au cours du XX^e siècle, de nombreux développements ont été réalisés, et depuis quelques années, de nouvelles avancées importantes ont été menées. Différentes méthodes sont disponibles, leur optimisation relevant le plus souvent de compromis. Il convient donc, comme bien souvent, de choisir la méthode de mesure adaptée à l'information que l'on cherche. La base de cette approche est la connaissance des différents types d'instrument. Le développement des instruments de diffraction des rayons X est l'objet d'une activité scientifique intense. Cet article donne un aperçu de ce qui se fait mais aussi de la démarche globale. Les lecteurs intéressés pourront approfondir ce sujet à l'aide par exemple de l'ouvrage cité en référence [4].

De la diffraction par un monocristal à celle par un ensemble de cristaux

Dans le formalisme classique de la diffraction des rayons X initié par M. Laue [1] puis W.L. Bragg [5], un cristal diffracte pour une famille de plans donnée si et seulement si l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur cette famille est lié à la longueur d'onde du faisceau et à la distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans par la relation connue sous le nom de loi de Bragg : $\lambda = 2d\sin\theta$. On voit ici que si l'on considère un cristal unique, la probabilité pour qu'une famille de plans diffracte un faisceau de rayons X

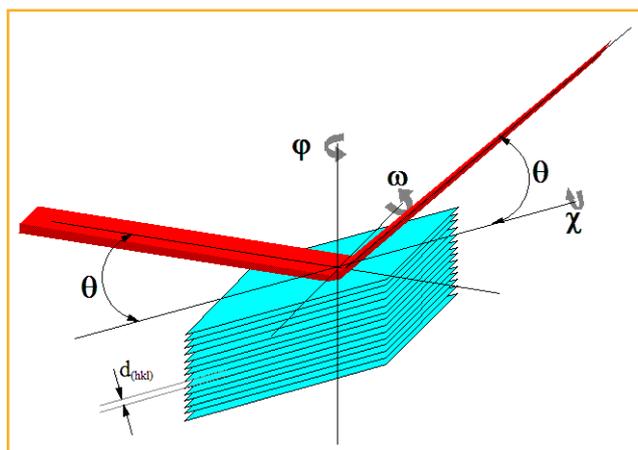


Figure 1 - Diffraction par une famille de plans d'un monocristal.

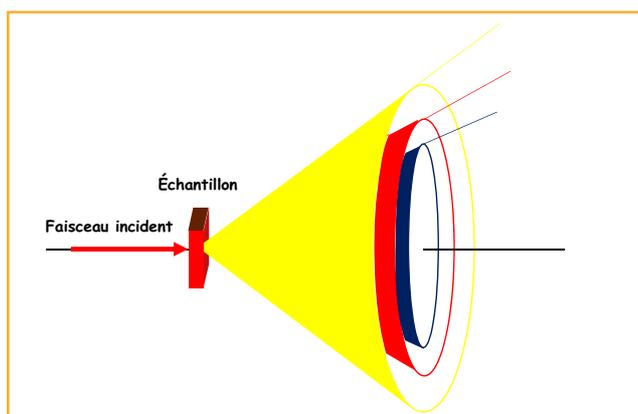


Figure 2 - Diffraction simultanée par un très grand nombre de cristaux au sein d'un échantillon polycristallin.

monochromatique est *a priori* extrêmement faible. Concrètement, il faut orienter le cristal pour que cette famille de plans soit irradiée sous l'angle qui convient (voir figure 1).

La situation est radicalement différente lorsque l'on s'intéresse au cas d'un échantillon polycristallin. En effet, l'objet d'étude est alors constitué d'un très grand nombre de cristaux. Si l'on suppose que l'orientation de ces cristaux est aléatoire⁽²⁾ et que le nombre de cristaux irradiés est grand (voir ci-dessus), alors quelle que soit l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident de rayons X, certains cristaux vont diffracter pour une certaine famille de plans, certains autres pour d'autres familles de plans. Globalement, l'échantillon polycristallin immobile diffractera donc simultanément pour l'ensemble des familles de plans caractéristiques de l'ensemble des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Le signal de diffraction est dans ce cas constitué d'un ensemble de cônes de même sommet et dont les demi-angles au sommet sont égaux aux différents angles 2θ (figure 2).

Nous avons supposé ici (voir plus haut) que le faisceau est monochromatique. Naturellement, si le faisceau est polychromatique, on observe plusieurs cônes de diffraction pour chaque famille de plans. Dans la très grande majorité des cas, les appareillages destinés à l'étude des échantillons polycristallins utilisent des faisceaux monochromatiques ou éventuellement dichromatiques. L'échantillon irradié par ces faisceaux diffracte

les rayons X dans différentes directions : on parle de diffraction en dispersion angulaire. On peut imaginer d'utiliser un faisceau dont le spectre en longueur d'onde est continu et d'observer la diffraction sous un angle fixe donné : on parle alors de « diffraction en dispersion d'énergie ». Cette approche, *a priori* intéressante, est peu utilisée dans les faits. La résolution en énergie des détecteurs existant est en effet telle que la séparation des contributions des différentes familles de plans est plus difficile que dans le cas de l'utilisation de la dispersion angulaire. Cette méthode de diffraction en dispersion d'énergie ne sera pas présentée ici.

Si l'on considère donc un faisceau monochromatique, le signal diffracté prend, comme montré figure 2, la forme d'un ensemble de cônes. *A priori*, la mesure de l'intensité diffractée peut être réalisée à l'aide d'un détecteur plan placé par exemple perpendiculairement à la direction du faisceau direct. Cette approche est illustrée figure 3a. Cela suppose toutefois soit que les angles de diffraction sont faibles, soit que le détecteur plan est grand. Dans la pratique, il est donc rare de réaliser les mesures ainsi. Le plus souvent, la mesure consiste à intersecter l'ensemble de cônes par un détecteur qui présente une ouverture verticale d'une certaine hauteur (figure 3b). L'intensité est alors projetée sur une ligne et l'on obtient ce que l'on appelle classiquement un diagramme de diffraction sur échantillon polycristallin⁽³⁾ (figure 3c).

La conception des différents types de diffractomètre correspond à différentes localisations relatives de la source de rayons X, du porte-échantillon et du détecteur. Cependant, la nature de la source et les caractéristiques du détecteur sont aussi des aspects fondamentaux. D'une manière générale, l'accroissement de la qualité des diffractomètres est aiguillonné par la recherche de deux objectifs souvent antagonistes : d'une part la diminution de la durée de mesure, et d'autre part l'amélioration de la résolution angulaire de cette mesure⁽⁴⁾. C'est ce fil conducteur que nous allons suivre pour décrire les différents types de montage.

Des premiers travaux aux montages conventionnels actuels

Les diffractomètres Debye-Scherrer et Hull modernes

Les diffractomètres imaginés indépendamment par Debye et Scherrer d'une part et Hull d'autre part sont conçus de telle sorte que l'échantillon irradié par la source de rayons X se situe au centre du cercle de détection. À cette époque, le détecteur était un film photographique placé à l'intérieur d'une chambre cylindrique⁽⁵⁾. Les montages modernes reprenant cette géométrie comportent en général

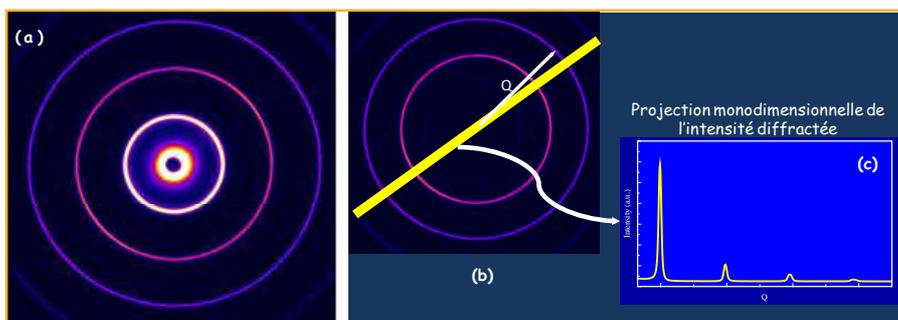


Figure 3 - Diffraction des rayons X par un échantillon polycristallin de bécénate d'argent. Signal enregistré sur la ligne BM02 à l'ESRF à l'aide d'un détecteur plan.

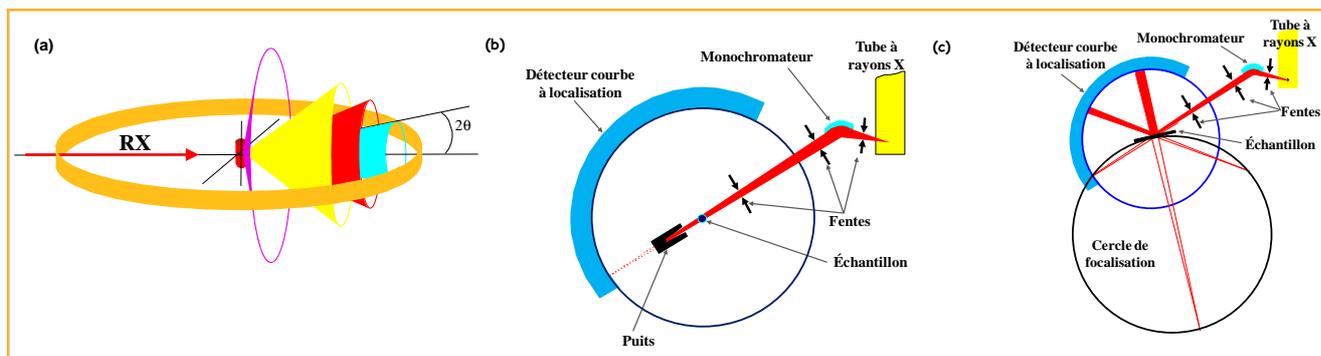


Figure 4 - Configurations géométriques des diffractomètres Debye-Scherrer et Hull.

a) Schéma de principe ; b) Cas où l'échantillon est un capillaire ; c) Utilisation d'un échantillon plan avec un faisceau convergent.

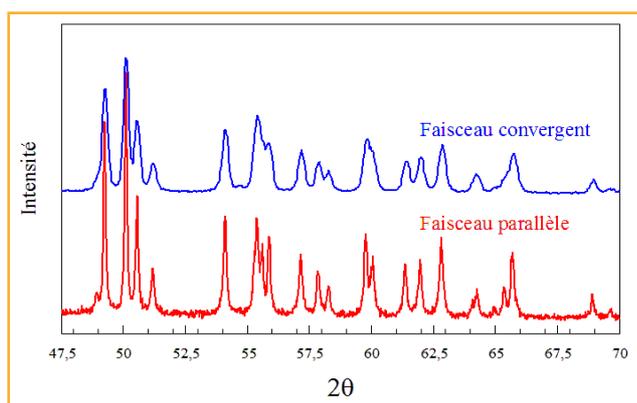


Figure 5 - Illustration de l'influence du type de faisceau incident sur la résolution angulaire en configuration Debye-Scherrer et Hull.

des détecteurs à localisation soit à gaz soit solide (pour plus de détails voir [4]) ; leur configuration générale est illustrée figure 4b.

L'échantillon utilisé dans les configurations décrites figure 4a ou 4b est un cylindre fin qui est traversé par le faisceau incident. Il s'agit concrètement soit d'un fil, soit plus couramment d'un capillaire rempli de poudre. La résolution angulaire du diagramme de diffraction obtenu est alors directement liée au diamètre du capillaire. Cette configuration suppose que le produit à étudier soit une poudre, ou qu'il puisse être broyé. Cela correspond bien à l'étude cristallographique de nouveaux composés et cette approche est couramment utilisée, en particulier en chimie du solide. Il est cependant très courant que l'échantillon soit massif, le broyage peut alors induire des transitions de phase, et d'une manière générale, il est souhaitable de pouvoir caractériser ces échantillons sans les broyer. La configuration géométrique est alors celle donnée figure 4c.

Les sources conventionnelles de rayons X produisent des faisceaux divergents. Les faisceaux diffractés par l'ensemble des cristaux en position de Bragg pour une famille de plans donnée contribuent à la même raie de diffraction, mais ils sont divergents ou convergents selon que l'échantillon est placé avant ou après le point de convergence du faisceau direct. Le lieu de convergence de ces faisceaux est appelé cercle de focalisation. Dans le cas de la situation reportée figure 4c, cette convergence est virtuelle. Naturellement, l'obtention d'une résolution angulaire optimale requiert de détecter les faisceaux là où ils convergent. On voit sur la figure 4c que ceci est contradictoire avec la géométrie où l'échantillon est au centre du

cercle de détection, puisque le cercle de focalisation est tangent à l'échantillon. Il vient de ces considérations que la situation optimale en géométrie Debye-Scherrer et Hull est obtenue lorsque l'on irradie l'échantillon avec un faisceau parallèle et fin. Il est possible d'obtenir une telle situation à partir d'une source de laboratoire, mais ceci se fait au détriment de l'intensité. L'influence de la configuration du diffractomètre sur la résolution angulaire peut être illustrée par la figure 5. Deux diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la configuration Debye-Scherrer et Hull sur le même échantillon qui est une poudre de zircone monoclinique. Dans un cas, le faisceau incident était convergent, et dans l'autre, il s'agissait d'un faisceau parallèle (pour une description détaillée des montages correspondant, voir respectivement [7] et [8]). On voit clairement que l'accroissement de la résolution angulaire facilite grandement la détermination de la contribution de chacune des raies de diffraction.

Contrairement aux sources de laboratoire, les sources synchrotron produisent des faisceaux de rayons X quasi parallèles. L'utilisation d'un faisceau fin permet alors d'atteindre des résolutions angulaires extrêmement élevées. Cette géométrie associant un échantillon au centre du cercle de détection et un faisceau parallèle est celle la plus couramment utilisée autour des lignes de lumière synchrotron dédiées à la diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Certaines de ces lignes ont été optimisées pour

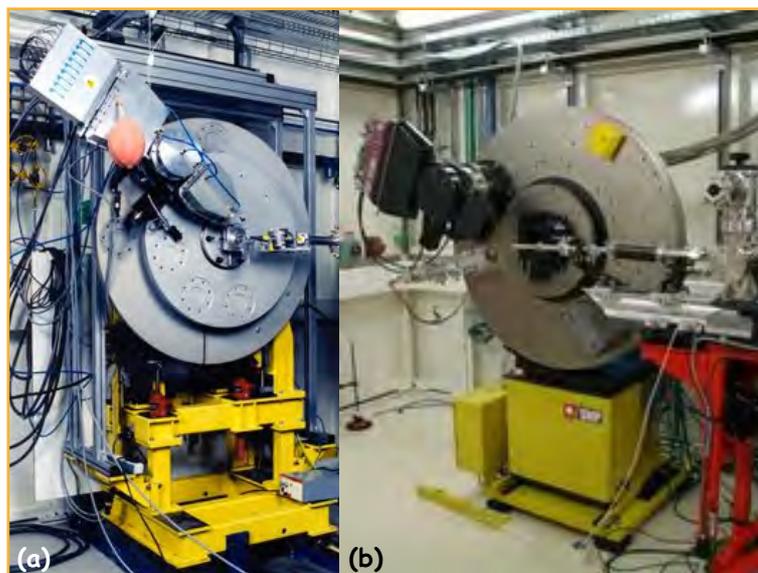


Figure 6 - Diffractomètres à haute résolution angulaire sur source synchrotron : diffractomètre a) de la ligne ID22 à l'ESRF ; b) de la ligne CRISTAL à SOLEIL.

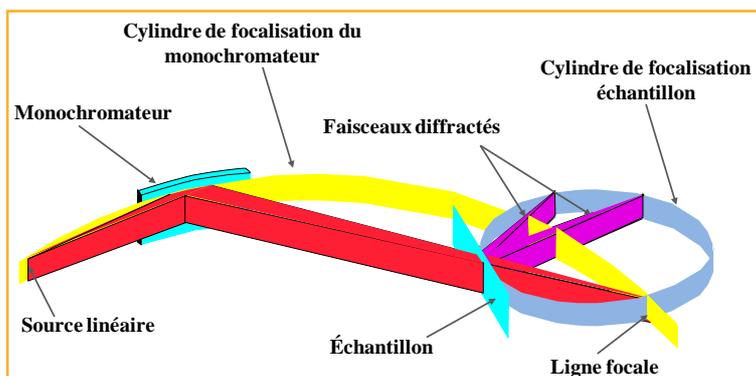


Figure 7 - Schéma de principe d'un diffractomètre Seemann, Bohlin et Guinier.

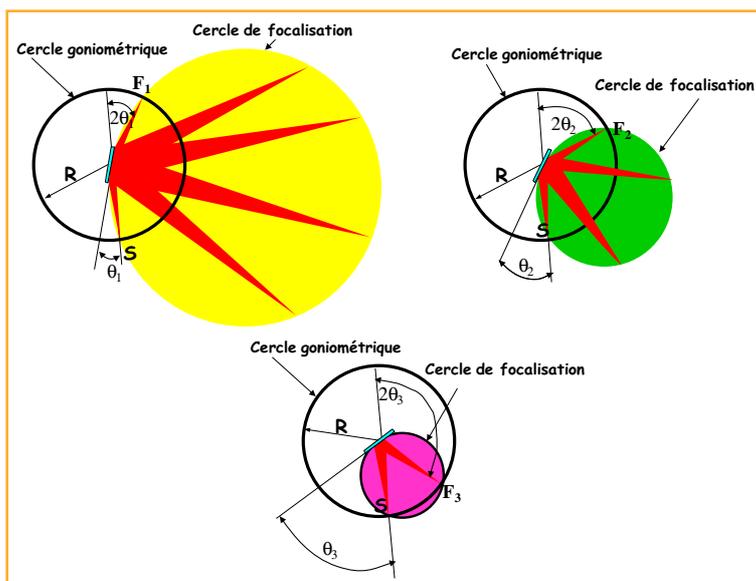


Figure 8 - Focalisation dans un montage Bragg-Brentano.

présenter une résolution angulaire extrêmement élevée. L'une des plus performantes au monde est la ligne ID22 à l'ESRF où, dans les conditions optimales, la largeur des raies peut être de seulement 3 millièmes de degré. Cette valeur est typiquement dix fois plus faible que celle obtenue pour les meilleurs équipements de laboratoire.

Les diffractomètres Seemann, Bohlin et Guinier

Le principe général des diffractomètres imaginés par H. Seemann [9] et H. Bohlin [10] consiste à mesurer les faisceaux diffractés là où ils convergent, c'est-à-dire sur le cercle de focalisation tel qu'il est représenté *figure 4c*. L'échantillon et le détecteur sont donc sur le même cercle. En 1937, A. Guinier a proposé d'introduire dans cette configuration un monochromateur constitué d'un cristal de quartz courbé [11] (voir le schéma du montage *figure 7*).

Naturellement, les détecteurs utilisés par Seemann, Bohlin ou encore Guinier étaient des films photographiques. La première solution alternative imaginée a consisté à utiliser un détecteur ponctuel à scintillation ou à gaz qui se déplace en rotation sur le cylindre de focalisation [12]. Cette approche impose un excellent réglage du dispositif car le détecteur tourne sur un cercle, mais la mesure de l'angle est donnée par la position du détecteur par rapport à un point de ce cercle. Dans la pratique, ce diffractomètre qui existe depuis les années 1960 est peu

utilisé. Une autre alternative est d'utiliser un détecteur à localisation circulaire comme ceux mis en œuvre pour les montages Debye-Scherrer et Hull. Il est cependant impossible d'utiliser un détecteur courbe à localisation à gaz. En effet, les faisceaux diffractés provenant de différents points du cercle et non pas de son centre, la longueur du parcours des rayons X à l'intérieur du détecteur serait différente selon l'angle considéré ; la mesure de l'intensité diffractée serait alors erronée. La seule approche de ce type possible consiste donc à utiliser des détecteurs courbes solides de type « imaging plate ». Cette solution existe commercialement depuis le milieu des années 1990 [13].

Les diffractomètres Bragg-Brentano

Le troisième type de montage conventionnel de diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins est connu sous le nom de diffractomètre Bragg-Brentano. Cette configuration – la plus utilisée – a été imaginée en premier lieu par J. Brentano [14]. Elle correspond en fait à l'utilisation du diffractomètre de W.H. et W.L. Bragg développé pour l'étude de la structure des monocristaux [15] et utilisé ici pour caractériser des échantillons polycristallins [16]. De cette situation provient son nom de diffractomètre Bragg-Brentano.

L'idée proposée par J. Brentano est de réaliser un diffractomètre pour échantillons polycristallins où les faisceaux diffractés sont collectés là où ils convergent mais avec, à la différence du cas du montage Seemann-Bohlin, une distance échantillon-détecteur constante quel que soit l'angle de diffraction considéré. Cette condition géométrique impose que le diamètre du cercle de focalisation soit différent pour chacun des angles de diffraction considérés. Rappelons que le cercle de focalisation est par définition tangent à l'échantillon et passe par la source de rayons X. La méthode consiste donc à faire tourner l'échantillon autour d'un axe contenu dans son plan avant et à simultanément placer le détecteur à l'angle double de l'angle d'incidence du faisceau incident sur l'échantillon. Cette cinématique est représentée *figure 8*. On voit que sous cette condition très particulière de rotation simultanée de l'échantillon et du détecteur autour du même axe, mais avec une vitesse double l'une de l'autre, les faisceaux diffractés sont détectés là où ils convergent. Le lieu de cette détection est le cercle goniométrique qui coupe chaque cercle de focalisation en un point F_i .

Le trajet des faisceaux au sein de ce diffractomètre est illustré par la *figure 9*. Le réglage des fentes F_1 , F_2 et F_3 associées au monochromateur permet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde (voir [4]). Les fentes de Soller S_1 et S_2

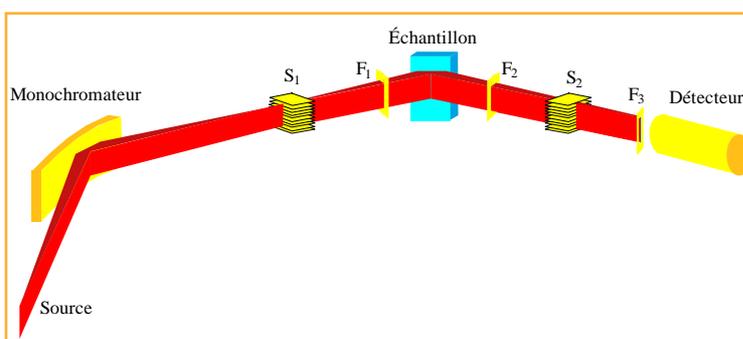


Figure 9 - Trajet des faisceaux incident et diffracté dans un montage Bragg-Brentano.

permettent quant à elles de limiter l'influence de la divergence axiale du faisceau [17]. Dans cette configuration, ce diffractomètre permet de réaliser des diagrammes de diffraction qui présentent une résolution angulaire élevée.

Comme explicité plus haut, cette géométrie suppose d'une part la rotation de l'échantillon et du détecteur autour du même axe⁽⁶⁾, et d'autre part la détection à chaque instant au point de focalisation du faisceau diffracté. Ceci induit une conséquence très importante : le détecteur doit en principe être ponctuel et la mesure doit donc être réalisée point par point. Ces diffractomètres Bragg-Brentano conduisent donc à des mesures intrinsèquement séquentielles, ceci interdisant l'utilisation de détecteurs à localisation présentant une large ouverture. La durée des mesures est donc *a priori* importante. Il faut noter que depuis une dizaine d'années, les constructeurs ont proposé d'utiliser des détecteurs solides à localisation d'une ouverture maximale de quelques degrés [18]. Si l'ouverture angulaire est de plusieurs degrés, la durée globale de mesure des diagrammes est très fortement réduite mais la mesure étant faite hors du lieu de focalisation, la résolution angulaire est fortement détériorée. Une situation optimale peut toutefois être trouvée en choisissant une ouverture angulaire inférieure à celle induite par la défocalisation liée aux aberrations de l'instrument. En utilisant cette approche, et avec des ouvertures angulaires du détecteur typiquement égales à un quart de degré, la durée d'acquisition peut être réduite d'un facteur dix sans détérioration significative de la résolution.

L'utilisation de cette configuration Bragg-Brentano a une deuxième conséquence : l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon est donc continûment variable et égal à l'angle de Bragg correspondant au faisceau diffracté mesuré par le détecteur. Il en résulte simplement (voir [4]) que pour une famille de plans (hkl) donnée, les cristaux dont la diffraction va être enregistrée par le détecteur sont ceux pour lesquels cette famille est parallèle à la surface de l'échantillon. Cette situation qui *a priori* ne pose pas de problème est à l'origine de nombre de confusions lorsque l'échantillon est texturé. On peut de même montrer que l'angle d'incidence et la surface irradiée étant simultanément variables, le volume irradié est constant. Les intensités diffractées sont donc directement comparables les unes aux autres et cette situation facilite la réalisation de mesures quantitatives des taux de phase dans des échantillons polyphasés. Enfin, on voit que la profondeur de pénétration du faisceau varie avec l'angle considéré. Il vient donc que pour un diagramme de diffraction donné, plus l'angle est grand, plus la profondeur sondée est élevée. Ceci impose que l'échantillon soit homogène dans l'épaisseur du volume exploré. L'utilisation d'un tel montage est donc particulièrement délicate lorsqu'il s'agit d'étudier des couches minces.

Les différents types de diffractomètre que nous venons de décrire ont été imaginés durant le premier quart du XX^e siècle. Depuis, ils ont naturellement été fortement améliorés du point de vue technologique mais les principes géométriques sont restés ceux exposés ici. Le moteur principal des développements est l'optimisation selon les besoins des utilisateurs du compromis entre rapidité d'acquisition et résolution angulaire. On peut noter que le caractère divergent des sources de rayons X de laboratoire est une contrainte qui a, et continue, influencé très fortement ces développements. Durant les années 1990, une nouvelle famille de diffractomètres de laboratoire dits « en géométrie parallèle » a été conçue. La résolution angulaire de ces montages est toutefois la plupart du

temps modeste et force est de constater que ces diffractomètres, au départ très prometteurs, en particulier en ce qui concerne la durée de mesure, ne sont que peu utilisés. Faute de place, nous ne présenterons pas ici ces appareillages. Les lecteurs intéressés peuvent se reporter aux références [4] ou [19].

Nouveaux développements

La construction durant les années 1960 de synchrotrons explicitement destinés à la production de rayonnement X puis le développement des sources synchrotron de 2^e puis de 3^e génération ont très fortement influencé les développements des instruments de diffraction des rayons X en général et ceux dédiés à l'étude des matériaux polycristallins en particulier. Les sources actuelles permettent de disposer de faisceaux dont les caractéristiques sont réellement inatteignables en laboratoire. Parallèlement, les développements en particulier de la microélectronique ont conduit à la réalisation de détecteurs solides à localisation qui peuvent être mono- ou bidimensionnels, ainsi que plans ou courbes. Utilisés au départ essentiellement en diffraction sur monocristaux, ils atteignent maintenant des tailles suffisamment élevées pour pouvoir être utilisés en diffraction sur échantillons polycristallins. Ce sont essentiellement ces deux innovations qui président aux développements actuels de nouveaux diffractomètres.

Une forte tendance à l'utilisation de détecteurs à localisation mono- ou bidimensionnels

Nous avons vu plus haut que depuis le début des années 1980, la réalisation de détecteurs à localisation à gaz a permis la réalisation de montage Debye-Scherrer et Hull modernes. Il s'agit dans ce cas de détecteurs monodimensionnels et la mesure consiste du point de vue géométrique à réaliser une section des cônes de diffraction et à projeter cette section sur une ligne (voir *figure 3*). Certains auteurs ont développé l'utilisation de détecteurs à localisation à gaz bidimensionnels [20]. On a alors une portion des arcs de diffraction et le diagramme est obtenu par intégration radiale. L'utilisation de ces détecteurs à localisation monodimensionnels et *a fortiori* des détecteurs bidimensionnels permet de prendre en considération simultanément une portion beaucoup plus importante de la figure de diffraction reportée *figure 2*. Naturellement, il en résulte une très forte diminution de la durée nécessaire à la mesure, ou encore une très nette amélioration du rapport signal/bruit.

Les détecteurs à gaz ont toutefois l'inconvénient de ne pouvoir détecter qu'un nombre relativement limité de photons par unité de temps : on parle de saturation du détecteur. Cette caractéristique limite leur usage lorsque la source de rayons X est particulièrement intense (source synchrotron). Depuis quelques années, des détecteurs solides sont de plus en plus utilisés. Plusieurs technologies existent, les plus performantes étant celles constituées d'un assemblage de diodes à base de semi-conducteurs. On trouve des dispositifs de ce type monodimensionnels comme sur la ligne X04SA de la source synchrotron SLS en Suisse (*figure 10a*) ou bidimensionnels comme sur la ligne D2AM à l'ESRF (*figure 10b*). Dans ces deux cas, la détection est réalisée sur une portion de cylindre ; il existe aussi des cas où le détecteur est planaire. On peut citer à titre d'exemple le diffractomètre qui équipe le robot Curiosity envoyé sur la planète Mars et qui a enregistré à la fin de l'année 2012 le premier diagramme de diffraction extraterrestre (*figure 11*).

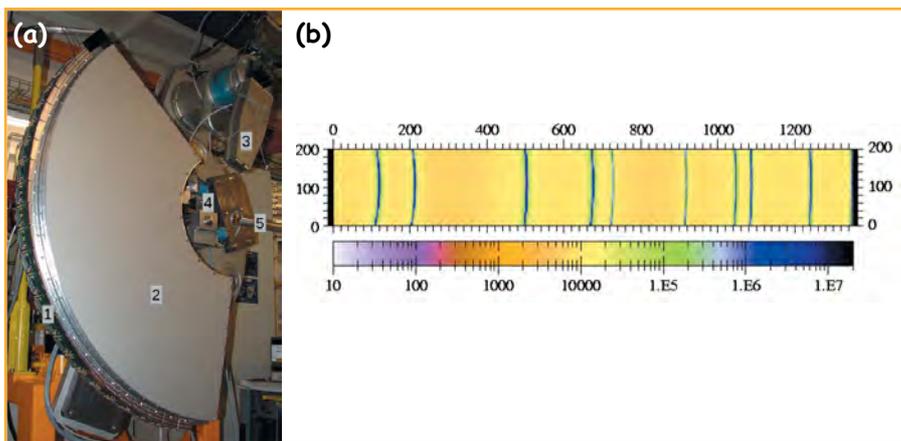


Figure 10 - Utilisation de détecteurs solides à localisation mono- ou bidimensionnels : a) détecteur monodimensionnel « MYTHEN » sur la ligne MS-X04SA du synchrotron « Swiss Light Source » de l'Institut Paul Scherrer à Villigen en Suisse ; b) détecteur bidimensionnel XPAD utilisé sur la ligne D2AM à l'ESRF à Grenoble.

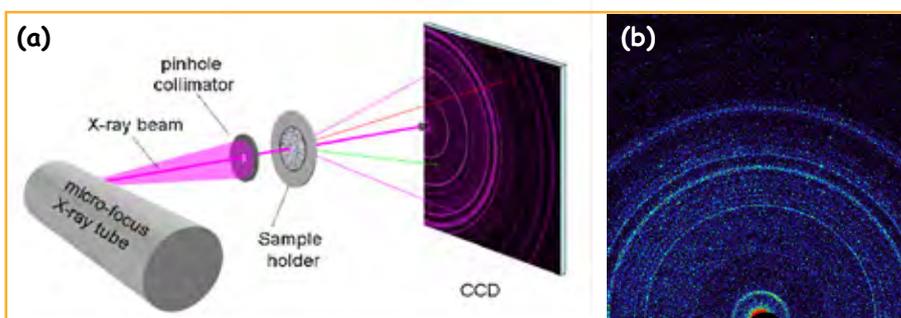


Figure 11 - Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins sur la planète Mars. (a) Schéma de principe du diffractomètre utilisant un détecteur bidimensionnel de type CCD ; (b) Premier diagramme de diffraction réalisé sur Mars.

Utilisation de microfaisceaux

La conception des instruments que nous avons décrits jusqu'ici repose sur l'idée générale que le faisceau incident de rayons X irradie un très grand nombre de cristaux. Le signal de diffraction mesuré est la contribution simultanée de l'ensemble des cristaux en position de Bragg pour une famille de plans donnée, et l'interprétation des mesures est fondée sur cette situation. La construction de microsources de laboratoire puis de microfaisceaux synchrotron permet de réaliser actuellement des faisceaux de rayons X de taille micrométrique et même submicrométrique⁽⁷⁾. Il est donc dorénavant possible d'étudier des échantillons polycristallins cristal après cristal, c'est-à-dire de fait de réaliser des mesures de diffraction sur des monocristaux au sein d'échantillons polycristallins. On peut remarquer que cette approche est celle de la microscopie électronique où la taille de sonde utilisée en diffraction peut être nettement plus petite que la taille des cristaux.

Où l'on revisite le dogme : utilisation d'un faisceau polychromatique pour étudier des échantillons polycristallins

Nous venons de voir que la réalisation de microfaisceaux permet d'étudier cristal après cristal, ou même au sein d'un même cristal, les variations du signal de diffraction. Au début des années 2000, certains auteurs ont imaginé de réaliser des

expériences sur des échantillons polycristallins avec des microfaisceaux polychromatiques [21] : on parle de « microdiffraction de Laue ». Lorsqu'un cristal est irradié par un tel faisceau, qui est donc plus petit que lui, un ensemble de familles de plans diffracte simultanément et l'on obtient donc un cliché de Laue. Si l'on déplace l'échantillon sous ce faisceau, on peut enregistrer un grand nombre de ces clichés et donc suivre les variations de la diffraction grain à grain, ou à l'intérieur d'un même grain. Deux informations sont *a priori* accessibles : les variations globales du cliché de Laue correspondent aux variations d'orientation d'un cristal à un autre, et d'autre part, la variation de la position des taches de diffraction traduit des variations locales de distance interréticulaire qui sont associées à des variations de déformations locales.

La réalisation d'un grand nombre de mesures permet ainsi de cartographier d'une part l'orientation des cristaux et d'autre part les déformations locales. Cette approche est très similaire aux mesures de diffraction électronique en électrons back scattering (en anglais « electron back scattering diffraction », EBSD). On peut toutefois remarquer que cette dernière technique est sensible à l'extrême surface de l'échantillon (quelques dizaines de nanomètres de profondeur) tandis que le volume sondé en microdiffraction de Laue est micrométrique.

La microdiffraction de Laue est actuellement en développement autour de quelques sources de rayonnement synchrotron. En Europe, une seule ligne de lumière, localisée à l'ESRF à Grenoble, permet de réaliser ce type de mesure [22]. Cette méthode est actuellement utilisée essentiellement en micro-électronique et en métallurgie pour étudier les caractéristiques micromécaniques.

Perspectives

Le développement de nouveaux instruments permet naturellement une amélioration continue de la qualité des mesures réalisées. Au-delà de cet objectif nécessaire, certaines avancées ouvrent des possibilités vraiment nouvelles. Il est bien sûr difficile de faire un inventaire de ces aspects ; deux tendances peuvent toutefois être relevées.

De plus en plus d'expériences sont réalisées *in situ* ou *in operando*. Cette évolution est générale mais touche particulièrement la diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins et sa mise en œuvre en science des matériaux. On va ainsi mesurer directement l'évolution du signal de diffraction, et donc du matériau, lorsqu'il est soumis à une sollicitation extérieure. Cette sollicitation peut prendre de très nombreuses formes. Il peut s'agir de contraintes mécaniques, de variations de température ou de pression, mais aussi d'atmosphère, de l'application de champ électrique ou magnétique, de sollicitation optique à l'aide de faisceau laser, etc. Cette approche n'est pas nouvelle en soi, mais ce qui est relativement nouveau, c'est que les appareils actuels permettent d'obtenir des diagrammes de très bonne qualité dans ces conditions contraintes.

La deuxième évolution qui doit être relevée est d'ailleurs connexe à la précédente. Il s'agit de la réalisation de mesures sur des durées correspondant à celle de l'évolution du matériau sous sollicitation. On parle d'une manière générale « d'expériences résolues en temps ». Cette terminologie regroupe l'étude de phénomènes très différents. La réalisation de diagrammes de diffraction classiques de très bonne qualité avec une durée de mesure de quelques secondes a permis par exemple il y a une dizaine d'années de comprendre en direct l'évolution structurale associée à la prise du ciment. Les développements actuels concernent des mesures beaucoup plus rapides, leur durée pouvant se mesurer en nanosecondes⁽⁸⁾. En ouvrant la possibilité d'observer vraiment l'évolution structurale lorsqu'elle se produit, cette approche constitue actuellement un champ d'investigation majeur qui permet de revisiter, notamment en science des matériaux, de très nombreuses considérations.

Notes et références

- (1) Cette terminologie définit l'étude par diffraction des rayons X d'un ensemble de cristaux qui vont diffracter de façon indépendante les uns des autres. On parle parfois de « diffraction de poudres » ; cette appellation issue de la langue anglaise est impropre car la plupart des objets polycristallins ne sont pas pulvérulents.
- (2) Il est naturellement tout à fait possible d'imaginer des échantillons polycristallins au sein desquels l'orientation des cristaux n'est pas aléatoire : on parle de matériaux texturés. L'étude de ce type d'échantillon – étude de texture – implique l'usage d'instruments adaptés dont la conception est à mi-chemin entre celle des diffractomètres pour monocristaux et celle de ceux destinés à l'étude d'échantillons polycristallins d'orientation aléatoire ; ces aspects ne seront pas développés ici. Les lecteurs intéressés par les études de texture peuvent se référer à l'ouvrage publié récemment par D. Chateigner [6].
- (3) On peut remarquer que si la mesure est faite avec un détecteur plan et que l'on réalise ensuite une intégration radiale, on obtient la même chose.
- (4) Nous avons plus haut restreint le champ de nos considérations à la description des diffractomètres fonctionnant en dispersion angulaire. Dans ce cadre, la résolution angulaire est l'évolution avec l'angle de diffraction de la largeur de la fonction d'appareil qui correspond à la largeur des raies de diffraction d'un échantillon polycristallin parfait.
- (5) C'est ce pourquoi on parle parfois de « chambres de Debye-Scherrer ». Cette terminologie n'a plus de raison d'être et en tout état de cause, il s'agit dans tous les cas de diffractomètres.
- (6) Dans certains cas, l'échantillon est fixe et c'est la source et le détecteur qui tournent en sens inverse : on parle alors de configuration θ - θ . Ceci ne change absolument en rien les considérations développées ici.
- (7) La plupart des sources de rayonnement synchrotron ont développé ou développent au moins une ligne microfaisceaux. La taille des plus petits faisceaux utilisables diminue continuellement. Les plus petites valeurs sont actuellement de quelques dizaines de nanomètres (50 nm actuellement sur la ligne ID13 à l'ESRF).
- (8) Les mesures actuelles les plus rapides ont des durées de quelques centaines de femtosecondes. L'apparition des sources laser à électrons libres conduit à des durées de mesure qui peuvent être de l'ordre de la femtoseconde. Il s'agit cependant dans ces deux cas de mesures de diffraction sur monocristaux.
- [1] Friedrich W., Knipping P., Laue M., Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, publié d'abord dans *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften* en juin 1912, puis repris dans *Ann. Phys.*, **1913**, 41, p. 971.
- [2] Debye P., Scherrer P., Interferenzen an regellos orientierten Teichen im Röntgenlicht, *Physikalische Zeitsch.*, **1916**, 17, p. 277.

- [3] Hull A.W., The crystal structure of iron, Congrès annuel de l'Am. Phys. Soc., oct. **1916** ; Hull A.W., A new method of X-ray crystal analysis, *Phys. Rev.*, **1917**, 10, p. 661.
- [4] Guinebretière R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure*, Hermes Science Publ., Londres, **2006** ; Guinebretière R., *X-ray diffraction on polycrystalline materials*, ISTE Ltd, Londres, **2007**.
- [5] Bragg W.L., The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1912**, 17, p. 43.
- [6] Chateigner D., *Combined Analysis*, ISTE Ltd, Londres, **2010**.
- [7] Masson O., Guinebretière R., Dauger A., Reflection Debye-Scherrer powder diffraction with flat plate sample using CPS 120 INEL: d-spacing accuracy and Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.*, **1996**, 29, p. 540.
- [8] Boule A., Masson O., Guinebretière R., Lecomte A., Dauger A., A high resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, p. 606.
- [9] Seemann N., Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver, *Ann. Phys.*, **1919**, 53, p. 455.
- [10] Bohlin H., Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver, *Ann. Phys.*, **1920**, 61, p. 421.
- [11] Guinier A., Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intense avec un rayonnement monochromatique, *C.R. Acad. Sci.*, **1937**, 204, p. 1115.
- [12] Wassermann G., Wiewiorsky J., Über ein Geiger-Zählrohr-Goniometer nach dem Seemann-Bohlin Prinzip, *Z. Metallk.*, **1953**, 44, p. 567.
- [13] Stahl K., The Huber G670 imaging-plate Guinier camera tested on beamline I711 at the MAX II synchrotron, *J. Appl. Crystallogr.*, **2000**, 33 p. 394.
- [14] Brentano J.C.M., Sur un dispositif pour l'analyse spectrographique de la structure des substances à l'état de particules désordonnées par les rayons Röntgen, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, **1919**, p. 550.
- [15] Bragg W.L., The specular reflection of X-ray, *Nature*, **1912**, 90, p. 410.
- [16] Bragg W.H., Application of the ionisation spectrometer to the determination of the structure of minute crystals, *Proc. Phys. Soc. London*, **1921**, 33, p. 222.
- [17] Soller W., A new precision X-ray spectrometer, *Phys. Rev.*, **1924**, 24, p. 158.
- [18] Brentano C.A., The RTMS technology: dream or reality?, *Newsletter of the Commission on Powder Diffraction of the International Union of Crystallography*, **2002**, 27, p. 21.
- [19] Guinebretière R., Boule A., Masson O., Dauger A., Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials, *Powder Diffraction*, **2005**, 20, p. 294.
- [20] Dickerson M.B., Pa hak K., San Dhage K.H., Snyder R.L., Balachandran U., Ma B., Blaugher R.D., Bhattacharya R.N., Application of 2D detector in X-ray analysis, *Adv. X-Ray Anal.*, **2002**, 45, p. 338.
- [21] Tamura N., MacDowell A.A., Spolenak R., Valek B.C., Bravman J.C., Brown W.L., Celestre R.S., Padmore H.A., Batterman B.W., Patel J.R., Scanning X-ray microdiffraction with submicrometer white beam for strain/stress and orientation mapping in thin films, *J. Synchr. Rad.*, **2003**, 10, p. 137.
- [22] Ulrich O., Biquard X., Bleuet P., Geaymond O., Gergaud P., Micha J.S., Robach O., Rieutord F., A new white beam X-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, *Rev. Sci. Instrum.*, **2011**, 82, p. 033908.



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*.

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

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

Comment voir les protéines et l'ADN en trois dimensions ?

La cristallographie biologique

Claudine Mayer

Résumé La connaissance de la structure tridimensionnelle des macromolécules biologiques, telles que les protéines et l'ADN, est cruciale pour la compréhension du fonctionnement du vivant. La cristallographie biologique, principale méthode de la biologie structurale, branche de la biologie qui étudie la structure et l'organisation spatiale des macromolécules biologiques, se base sur l'étude de la diffraction des rayons X par des cristaux de macromolécules. Cet article présente le principe et la méthodologie de la résolution de structures biologiques par cristallographie.

Mots-clés **Cristallographie, macromolécules biologiques, diffraction des rayons X, monocristal, structure tridimensionnelle.**

Abstract **How to see proteins and DNA in 3D? The biological crystallography** Knowing the three-dimensional structure of biological macromolecules, such as proteins and DNA, is crucial for understanding the functioning of life. Biological crystallography, the main method of structural biology, which is the branch of biology that studies the structure and spatial organization of biological macromolecules, is based on the study of X-ray diffraction by crystals of macromolecules. This article presents the principle and methodology of solving biological structures by crystallography.

Keywords **Crystallography, biological macromolecules, X-ray diffraction, monocristal, tridimensional structure.**

En 1953, James Watson et Francis Crick révèlent la structure en double hélice de l'ADN. Ils ont utilisé pour cela les résultats de Rosalind Franklin obtenus en diffusion des rayons X par des filaments formés naturellement par les molécules d'ADN. Les protéines, véritables nanomachines essentielles au fonctionnement des organismes vivants, possèdent leur « plan de fabrication » codé dans l'ADN de leurs gènes. Lors de leur synthèse, elles adoptent une structure tridimensionnelle déterminée qui leur permet d'assurer leurs fonctions au sein de la cellule. « Voir » la structure des macromolécules biologiques, telles que les protéines ou les acides nucléiques (ARN ou ADN⁽¹⁾) permet ainsi d'élucider les mécanismes de fonctionnement des organismes vivants, et parmi de nombreuses autres applications, de concevoir de nouveaux médicaments.

« Voir » les protéines ou les acides nucléiques en trois dimensions : un rêve ou une réalité ? La microscopie, qui a permis de visualiser les cellules depuis plus de 350 ans, est-elle la bonne approche ? Certes, les dimensions de ces deux objets sont très différentes : la taille d'une cellule est généralement de 10 à 100 microns (10^{-6} m) environ, les dimensions des macromolécules biologiques, protéines ou acides nucléiques, sont de l'ordre de quelques dizaines d'angströms (10^{-10} m) (figure 1). Pour atteindre des détails à l'échelle de l'atome, la méthode de choix est la cristallographie, dont le principe repose sur le bombardement, par des

rayons X, d'un cristal constitué de macromolécules biologiques. **Pourquoi des rayons X ?** Leur longueur d'onde est de l'ordre de l'angström et correspond ainsi à la distance approximative entre deux atomes liés. **Pourquoi un cristal ?** À ce jour, la réalisation d'un microscope à rayons X rencontre deux obstacles : d'une part le signal provenant d'une seule macromolécule est trop faible, et d'autre part, un dispositif produisant une image directe de l'objet étudié, tel que

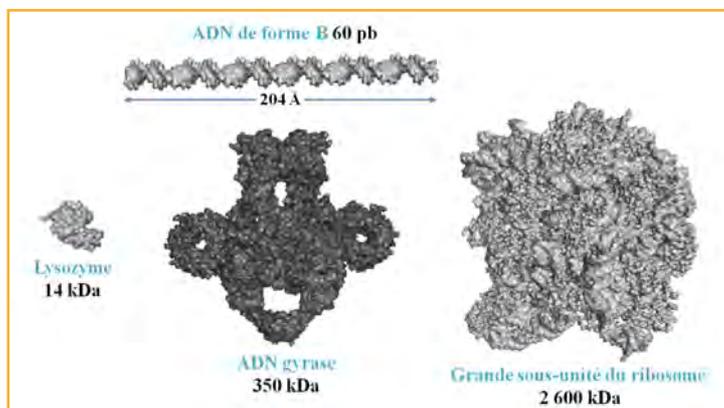


Figure 1 - Dimension des macromolécules biologiques, représentées à la même échelle (image fournie par le Dr Jérémie Piton).

La longueur d'une double hélice d'ADN de forme B de 60 paires de bases est de 204 Å.

des lentilles, n'existe pas pour les rayons X. L'utilisation d'un cristal, constitué d'environ 10^{15} macromolécules identiques arrangées périodiquement selon les trois directions de l'espace, permet de contourner ces obstacles. Il sera ainsi théoriquement possible d'obtenir les informations structurales des composants cellulaires, de leurs interactions et de leurs associations statiques et dynamiques, informations au cœur de la compréhension du fonctionnement du vivant.

En seulement cinquante ans, la cristallographie est devenue l'instrument par excellence de la détermination de structures de macromolécules biologiques à l'échelle de l'atome, en tirant profit des avancées majeures de domaines scientifiques aussi variés que la biologie moléculaire, la biochimie, l'informatique, la physique, et plus récemment, la robotique. Désormais, la cristallographie est à même d'aborder la détermination des structures tridimensionnelles de macromolécules de plus en plus complexes, et de plus en plus rapidement. Actuellement, plus de vingt structures sont déposées journalièrement dans la *Protein Data Bank* (PDB)⁽²⁾. Le principe physique mis en œuvre est la diffraction des rayons X par l'ensemble des électrons constituant les atomes des cristaux de macromolécules (figure 2). L'analyse des données de diffraction permet d'obtenir, par le calcul, la densité électronique de la molécule, c'est-à-dire la distribution du nuage électronique. Cette densité électronique, à la condition d'être suffisamment précise, permet la localisation de chaque atome de la molécule, et ainsi de déterminer ses coordonnées dans un espace tridimensionnel [1].

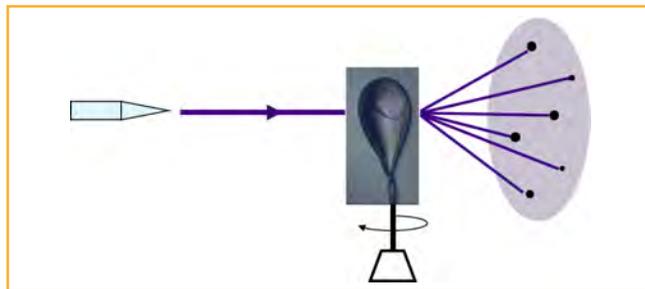


Figure 2 - Schéma du principe de la cristallographie. Un faisceau de rayons X monochromatique bombarde un cristal, cryocongelé dans une boucle qui tourne sur elle-même. Les taches de diffraction observées sont le résultat de l'impact sur un détecteur des ondes diffractées par le cristal.

Pour pouvoir obtenir cette structure tridimensionnelle, plusieurs étapes, qui constituent autant de goulets d'étranglement potentiels, sont nécessaires et concernent la production et la purification de la macromolécule, sa cristallisation, la collecte et le traitement des données de diffraction (figure 3). Quant au calcul de la densité électronique, il nécessitera la détermination des phases du signal mesuré. La dernière étape consiste en l'affinement du modèle qui sera ensuite interprété dans le contexte de sa fonction biologique, et soulèvera ainsi de nouvelles questions conduisant à la résolution d'autres structures cristallographiques [2].

Étapes en amont de la détermination de structure

La première de ces étapes est d'ordre biologique. Après avoir identifié et caractérisé, par des **analyses bioinformatiques**, la séquence de la macromolécule à étudier [3] (voir

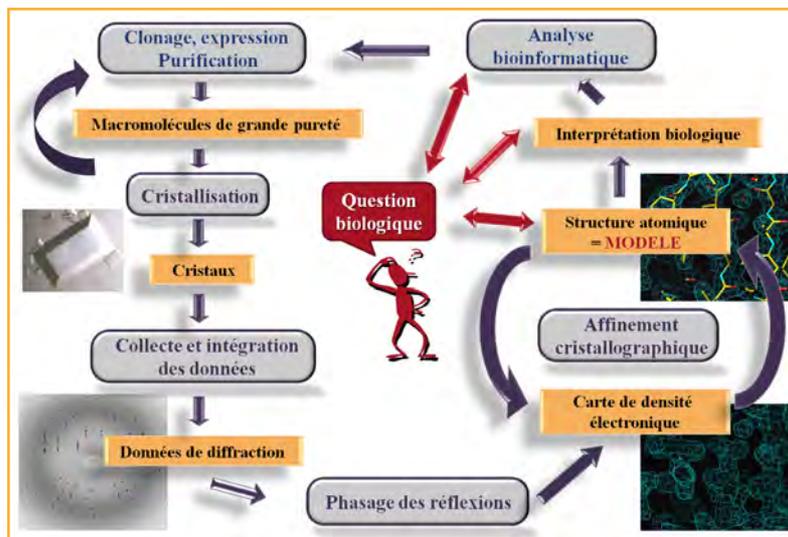


Figure 3 - Les grandes étapes de la détermination d'une structure de macromolécules biologiques par cristallographie.

encadré), cette étape concerne des aspects de biologie moléculaire et de biochimie. Celle-ci inclut le clonage du fragment d'ADN correspondant au gène de la macromolécule dans un vecteur d'expression, la production dans un organisme souvent bactérien (classiquement *E. coli*), la purification de protéines faisant appel à des techniques chromatographiques, et la caractérisation plus ou moins élaborée de l'échantillon. Le prérequis pour l'étape suivante est l'obtention d'un échantillon aqueux concentré (de l'ordre de la dizaine de grammes par litre) de macromolécules de grande pureté (supérieure à 98 %).

Le goulot d'étranglement suivant fait appel à la physicochimie, et plus spécifiquement à la cristallisation qui aborde des notions comme la solubilité des molécules et leur passage à un état solide ordonné cristallin. Cette étape, construite sur des criblages statistiques, joue sur la variation de paramètres tels que la température, le pH, les concentrations en macromolécules biologiques, ainsi que l'utilisation d'agents précipitants et d'additifs variés. L'obtention d'un monocristal, cristal unique et homogène, diffractant à la plus haute résolution possible, représente une étape cruciale dans le processus de détermination d'une structure. Afin d'augmenter le taux de succès, des robots dits de cristallisation permettent de cribler jusqu'à plusieurs milliers de paramètres. La taille (de quelques dizaines à quelques centaines de microns) et la morphologie des cristaux de macromolécules sont variables (figure 4) et ne sont pas nécessairement reliées à leur pouvoir diffractant.

Les données de diffraction

Les cristaux obtenus sont pêchés à l'aide d'une boucle (figure 4), cryocongelés afin de les protéger des dégâts d'irradiation, puis placés dans un faisceau de rayons X monochromatiques, produit par une source adaptée, un générateur de laboratoire ou un synchrotron⁽³⁾, ce dernier fournissant des faisceaux nettement plus intenses [4-5]. Dans ces conditions, les ondes diffusées par les électrons des macromolécules ordonnées dans le cristal vont s'additionner et générer une tache de diffraction dans des directions données (figure 5A). L'ensemble des taches, régulièrement espacées, forme le réseau de diffraction (figure 5A), constitué de plusieurs centaines d'images correspondant chacune à une orientation du

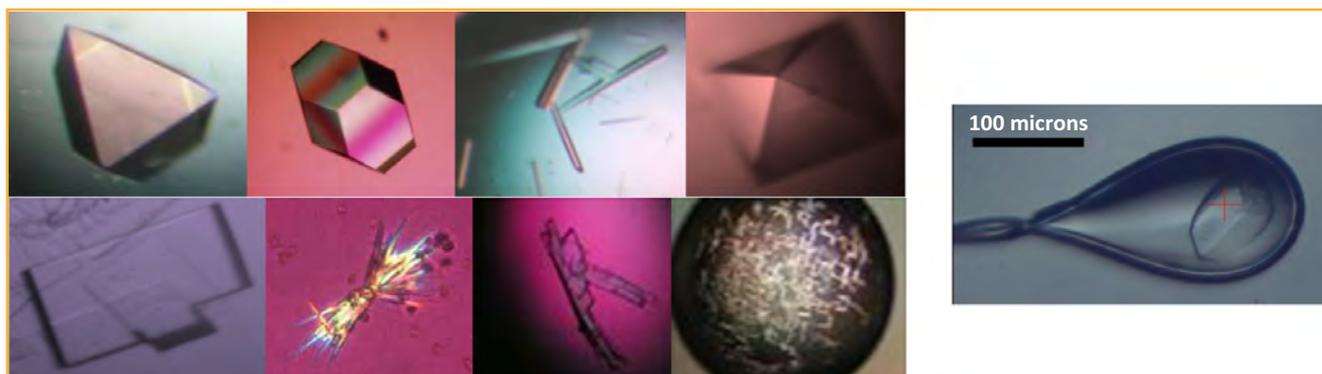
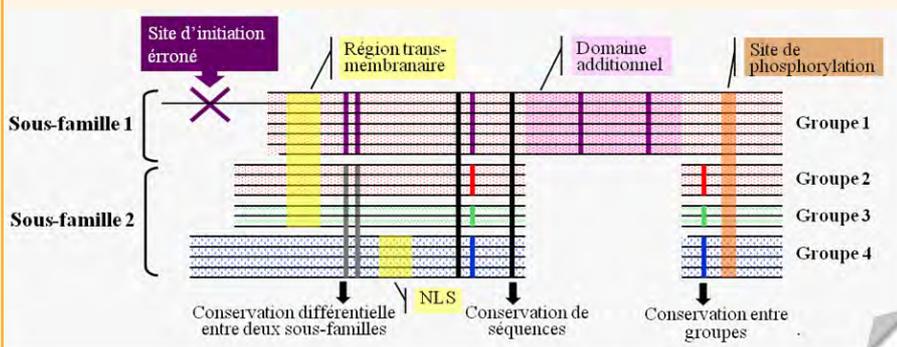


Figure 4 - Cristaux de macromolécules biologiques. À droite, le cristal est montré dans sa boucle de cryocongélation.

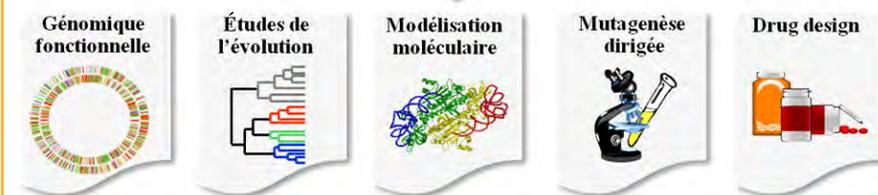
Analyses bioinformatiques

La bioinformatique est un champ de recherche multidisciplinaire visant à résoudre une question biologique en combinant des outils biologiques, informatiques, mathématiques et physiques. Elle constitue la biologie *in silico* par analogie avec *in vivo* ou *in vitro*. Elle couvre des champs disciplinaires allant de l'analyse du génome à la modélisation de l'évolution d'une population animale dans un environnement donné, en passant par l'analyse des séquences, la modélisation moléculaire, ou encore l'analyse d'images.

Dans le contexte de la biologie structurale, les analyses bioinformatiques des séquences consistent à rechercher les séquences homologues dans les banques protéiques, à déterminer si la structure d'une protéine homologue existe, à prédire les structures secondaires et les motifs de séquences spécifiques. Un alignement multiple des séquences (figure ci-dessous, d'après [3]) est réalisé ainsi une analyse détaillée, en termes de conservation de séquences, de définition de domaines ou de signaux de signalisation, de la famille à laquelle appartient la protéine étudiée.



Organisation en domaines, motifs structuraux, résidus clés, signaux de localisation (NLS), motifs de conservation de séquence



Représentation schématique d'un alignement multiple des séquences complètes.

volume (la maille), qui est régulièrement répété dans l'espace pour reconstruire le cristal (figure 6). Les intensités des taches contiennent quant à elles une partie de l'information sur la densité électronique de chacune des macromolécules présentes dans la maille. Mathématiquement, cela signifie que le cliché de diffraction est la transformée de Fourier de la densité électronique (figure 7).

La densité électronique pourra ainsi être calculée par transformée de Fourier inverse, propriété mathématique de cette transformation, à la condition de disposer de l'amplitude et de la phase de toutes les taches de diffraction. Alors que l'amplitude est directement proportionnelle à l'intensité des taches de diffraction, l'information de phase n'est pas mesurable expérimentalement.

En résumé, le cristal « réalise » une analyse de Fourier en produisant les données de diffraction, et le cristallographe devra faire une synthèse de Fourier pour obtenir par le calcul la densité électronique.

Des données de diffraction à la densité électronique

Trois principales méthodes permettent d'estimer les phases (classiquement, plusieurs dizaines à centaines de milliers, c'est-à-dire autant que d'intensités mesurées).

La première méthode est le *remplacement moléculaire*, qui utilise la structure d'une protéine homologue lorsque celle-ci est connue. À ce jour,

cristal que l'on fait tourner sur lui-même lors de la mesure des données de diffraction (figures 2 et 5B). L'information contenue dans chaque tache de diffraction est caractérisée par l'amplitude et la phase de l'onde diffractée.

La distribution des taches sur le cliché renseigne sur la maille du cristal, c'est-à-dire les dimensions de l'élément de

environ 60 % des structures de la PDB ont été résolues par cette méthode. Elle consiste à construire un cristal virtuel en plaçant la structure homologue dans la maille du cristal étudié grâce à des fonctions mathématiques de translation et de rotation comparant la diffraction calculée à partir de ce cristal virtuel et les données de diffraction mesurées. Étant

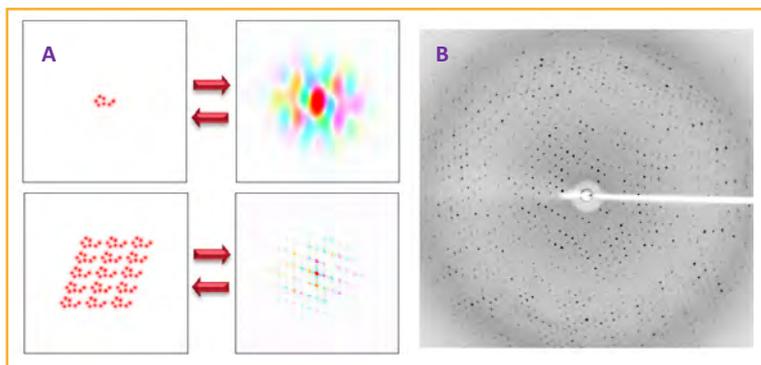


Figure 5 - A) L'image de diffraction (ou transformée de Fourier) d'une molécule sous forme cristallisée génère un réseau de diffraction (bas) dont l'image de fond correspond à la transformée de Fourier d'une seule molécule (haut). L'amplitude et la phase des faisceaux diffractés sont représentées par l'intensité et la couleur. B) Exemple d'images constituant le cliché de diffraction. Plusieurs centaines d'images sont généralement enregistrées. Les taches au bord de l'image sont les taches à haute résolution, c'est-à-dire fournissant les informations les plus précises.

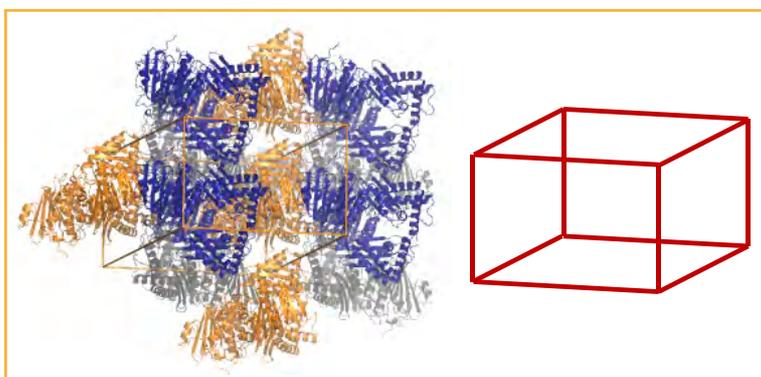


Figure 6 - Les macromolécules sont arrangées de manière ordonnée dans les trois directions de l'espace et forment l'empilement cristallin. Le plus petit volume qui se répète par translation dans toutes les directions de l'espace est la maille. Elle forme un parallélépipède caractérisé par trois vecteurs nommés a, b et c.

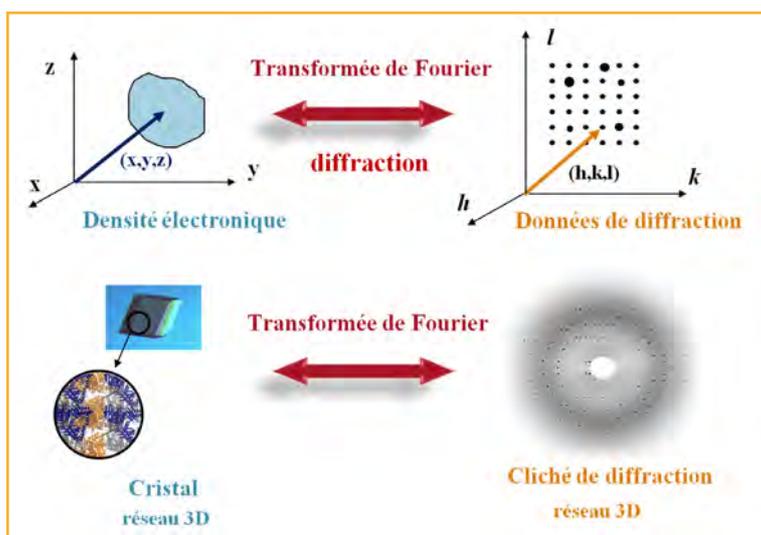


Figure 7 - Schéma expliquant la relation existant entre la diffraction (taches de diffraction) et la densité électronique de la structure empilée dans le cristal.

donné que les transformées de Fourier de deux molécules homologues placées dans un même cristal sont similaires, les phases ainsi obtenues constituent une excellente approximation des phases du signal mesuré.

La deuxième méthode est le *remplacement isomorphe multiple*, qui consiste à faire diffuser des atomes lourds (riches en électrons) dans le cristal. C'est en utilisant cette méthode que John Kendrew et Max Perutz ont résolu, en 1960, le problème des phases dans la détermination des premières structures de protéines, celles de la myoglobine [6] puis de l'hémoglobine. La présence de l'élément lourd modifie légèrement les intensités de diffraction, et la comparaison de la diffraction en présence et en absence de ces éléments lourds permet d'estimer les phases par triangulation, après avoir positionné les atomes lourds dans la maille du cristal grâce à des méthodes dites de Patterson.

La troisième méthode est la *diffusion anormale*, qui constitue un cas particulier de la diffraction lorsque l'absorption du rayonnement X n'est plus négligeable. Cette méthode consiste à faire varier la longueur d'onde des rayons X autour du seuil d'absorption d'un des types d'atomes contenu dans la molécule. La comparaison de la diffraction aux différentes longueurs d'onde permettra d'estimer les phases en utilisant des méthodes similaires à celle du remplacement isomorphe. Le sélénium est fréquemment utilisé car il possède un seuil d'absorption proche des longueurs d'ondes utilisées. Pour les protéines, la sélénométhionine, acide aminé pour lequel le soufre est remplacé par du sélénium, est généralement introduite par voie biosynthétique. Pour les acides nucléiques, des bases modifiées contenant du brome sont fréquemment utilisées.

De la densité électronique au modèle structural

Une fois un premier jeu de phases estimé, une première carte de densité électronique est calculée. Si celle-ci est suffisamment interprétable, la macromolécule est construite manuellement dans la densité électronique en s'appuyant sur des systèmes automatiques et des logiciels graphiques interactifs, conduisant aux coordonnées tridimensionnelles de chaque atome de la molécule (figure 8). À partir de ce premier modèle construit, les intensités de diffraction sont calculées et comparées aux intensités mesurées expérimentalement. Cette comparaison permet d'améliorer de proche en proche le modèle, par un processus cyclique, dénommé affinement cristallographique, alternant la recherche de fonctions d'énergie minimale et la reconstruction manuelle du modèle.

Une dernière étape, en aval de la détermination de structure par cristallographie, concerne l'interprétation de la structure et son intégration dans le contexte biologique. Elle consiste en la compréhension du résultat structural en tant qu'objet tridimensionnel et à l'appréciation de sa fonction dans un cadre évolutif ou cellulaire. La description des interactions interatomiques, des structures secondaires, des éventuels domaines et de leur organisation définissant ainsi le repliement, ainsi que la caractérisation de la forme, des propriétés électrostatiques et de la structure quaternaire en s'appuyant sur le contenu et le type d'empilement observés dans la maille cristalline, sont souvent complétées par l'étude de l'objet en solution, afin de mieux caractériser ses comportements oligomérique et dynamique, seul ou en présence des interactants, lorsqu'ils sont connus (figure 9).

Ces études font appel à une multitude de méthodes biophysiques, telles que la spectrométrie de masse, l'ultra-centrifugation analytique, la diffusion de lumière, la microcalorimétrie ou la résonance plasmonique de surface (technologie Biacore®), etc. Dans le cas des enzymes, ces études seront couplées à une approche enzymologique pour

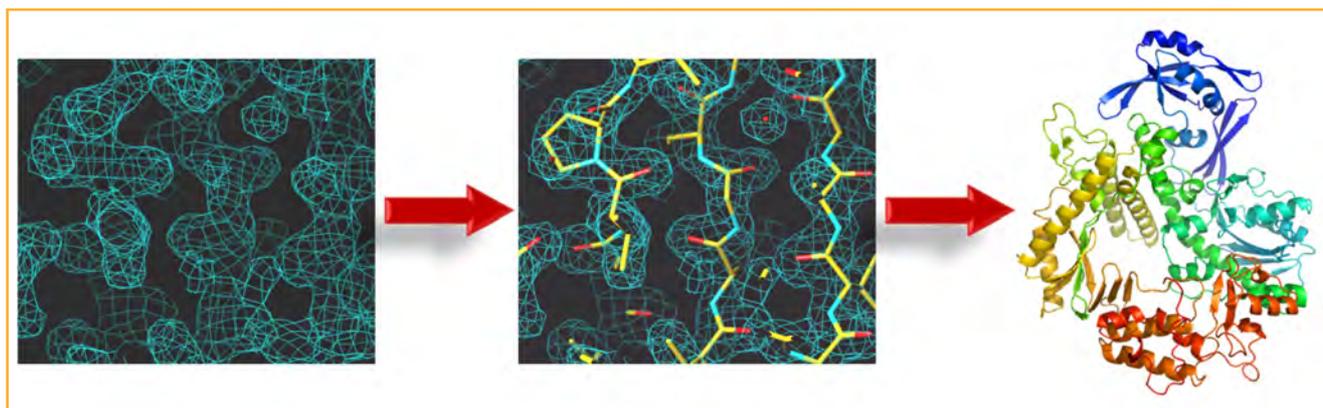


Figure 8 - Le calcul de la densité électronique (gauche) permet de construire des atomes de proche en proche (milieu) et aboutit à l'obtention d'un modèle de la structure (droite).

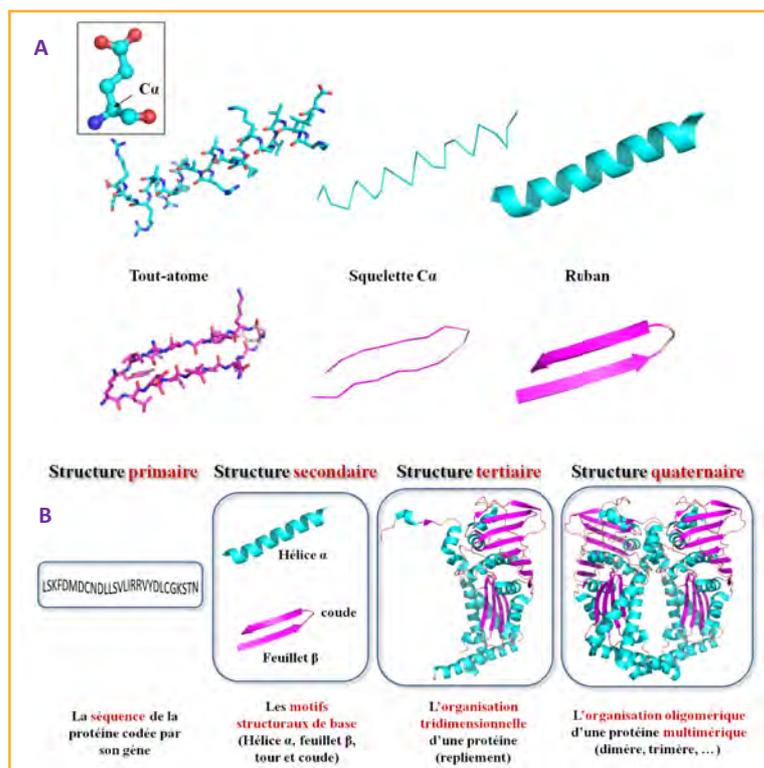


Figure 9 - A) Les structures de protéines sont représentées selon trois modes : la représentation « tout-atome » montre tous les atomes de la protéine ; la représentation « squelette $C\alpha$ » ne montre qu'un seul atome de chaque acide aminé ; l'atome de carbone $C\alpha$, et la représentation ruban montre les structures secondaires sous la forme d'une hélice pour les hélices α et sous la forme de flèches pour les brins β . B) Les structures des protéines se décrivent selon quatre niveaux, de la structure primaire à la structure quaternaire.

déterminer l'activité et les constantes catalytiques. Une analyse s'appuyant sur des outils de la bioinformatique va permettre de placer la structure déterminée dans le cadre des connaissances structurales et évolutives du moment.

Les enseignements de ces études, souvent de première importance, fournissent des informations notamment sur la classification de la structure et sa séquence au sein d'une famille d'homologues, sur la distribution et l'évolution du repliement dans les différents domaines du vivant (virus, bactéries, archaea, eucaryotes), sur la fonction éventuelle lorsque celle-ci est inconnue, sur le site catalytique et sa conservation spatiale et de séquence, sur le degré d'oligomérisation, ou

encore sur l'existence d'interaction avec d'autres partenaires, protéines, acides nucléiques ou ligands.

Un dernier type d'étude vise à placer l'objet tridimensionnel dans le contexte des connaissances concernant les grands mécanismes biologiques du vivant, tels que l'expression des gènes avec la transcriptomique, la constitution des complexes avec l'interactomique, etc. Ces informations permettront notamment la détermination des partenaires de l'objet étudié à l'échelle de la cellule ou de l'organisme dont il est issu.

Toutes ces étapes, de l'obtention de la structure à l'interprétation biologique, loin d'être une finalité, sont souvent les prémices de nouvelles études structurales (figure 3). Celles-ci pourront s'articuler autour d'analyses de l'importance relative des éléments constituant la macromolécule en déterminant la structure de mutants, ou de l'étude des interactions avec ses partenaires en déterminant la structure de complexes macromoléculaires.

Notes et références

- (1) ARN : acides ribonucléiques ; ADN : acides désoxyribonucléiques.
- (2) La PDB est une banque de données regroupant les structures tridimensionnelles des macromolécules biologiques. Elle contient à ce jour 97 591 structures, dont 86 321 ont été résolues par cristallographie (www.rcsb.org).
- (3) En France, il existe deux synchrotrons : ESRF (Grenoble) et SOLEIL (Saclay).
- (4) Wlodawer A., Minor W., Dauter Z., Jaskolski M., Protein crystallography for non-crystallographers, or how to get the best (but not more) from published macromolecular structures, *FEBS J.*, **2008**, 275, p. 1.
- (5) Wlodawer A., Minor W., Dauter Z., Jaskolski M., Protein crystallography for aspiring crystallographers or how to avoid pitfalls and traps in macromolecular structure determination, *FEBS J.*, **2013**, 280, p. 5705.
- (6) Lecompte O., Thompson J.D., Plewniak F., Thierry J., Poch O., Multiple alignment of complete sequences (MACS) in the post-genomic era, *Gene*, **2001**, 270, p. 17.
- (7) Perez S., Chimie du vivant et rayonnement synchrotron, *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 73.
- (8) Perez S., Burghammer M., Les structures du grain d'amidon. *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 68.
- (9) Perutz M.F., Rossmann M.G., Cullis A.F., Muirhead H., Will G., North A.C., Structure of hæmoglobin: a three-dimensional Fourier synthesis at 5.5 Å resolution, obtained by X-ray analysis, *Nature*, **1960**, 185, p. 416.



Claudine Mayer

est professeure de biologie structurale à l'Université Paris Diderot, chercheur à l'Institut Pasteur*, vice-présidente de l'Association Française de Cristallographie (www.afc.asso.fr) et membre du Comité de pilotage de l'Année internationale de la cristallographie en France (www.aicr2014.fr).

* Microbiologie structurale (UMS), Département de Biologie structurale et chimie, Institut Pasteur, 25 rue du Dr Roux, F-75015 Paris.
Courriel : mayer@pasteur.fr

Cristallographie et hautes pressions

Alain Polian

- Résumé** Les hautes pressions permettent de faire varier fortement les distances interatomiques, ce qui induit de nombreux phénomènes, comme la métallisation, l'amorphisation ou la polymérisation, et dans tous les cas, des transitions structurales. Dans ce domaine, la donnée la plus fondamentale est la structure cristallographique déterminée par diffraction X ou de neutrons. Cet article présente brièvement les instruments permettant d'atteindre des hautes pressions, puis donne quelques exemples illustrant la richesse du domaine.
- Mots-clés** **Cristallographie, haute pression, diffraction, absorption X.**
- Abstract** **Crystallography and high pressures**
The application of high static pressures modifies strongly the interatomic distances and induces therefore many phenomena like metallization, amorphization or polymerization, and in all cases structural transitions. The most fundamental data to acquire is the crystal structure, obtained by X-ray or neutrons diffraction. This article presents shortly the instruments used to obtain high pressures and gives some examples to illustrate the richness of the field.
- Keywords** **Crystallography, high pressure, diffraction, X-ray absorption.**

Les conditions thermodynamiques régnant à la surface de la Terre, dites « conditions normales de température et de pression », ne représentent qu'un point particulier de l'espace des phases. La pression est la variable que l'on peut rencontrer dans le plus vaste domaine de variation, depuis des valeurs de l'ordre de 10^{-28} GPa dans l'espace intergalactique, jusqu'au point singulier dans les trous noirs.

L'effet de la pression est de rapprocher les atomes entre eux, et donc de modifier la densité de la matière, la faisant passer de l'état gazeux au fluide, puis au solide. Ceci entraîne une modification des interactions entre les atomes et/ou molécules soumis à cette pression. Les solides, tant cristallins qu'amorphes (ou vitreux), peuvent alors subir des transitions structurales : les solides sans ordre à grande distance subissent des transitions « locales » où l'environnement d'une espèce atomique donnée est modifiée, par exemple par un changement de coordinence. Les solides cristallins, eux, peuvent subir plusieurs transitions structurales successives en fonction de la pression appliquée. Ces différentes structures sont importantes à étudier pour comprendre l'évolution des potentiels interatomiques, pour essayer de découvrir de nouveaux composés métastables dans les conditions normales, comme le diamant, pour comprendre la structure des planètes, et en particulier de la Terre, que l'on arrive de mieux en mieux à modéliser en étudiant les minéraux *in situ*, c'est-à-dire dans les conditions de pression-température où ils existent dans les profondeurs de la Terre.

De nombreuses études sous haute pression ont été menées dans la première moitié du XX^e siècle, en particulier grâce aux travaux précurseurs de P.W. Bridgman, ce qui lui valut d'ailleurs le prix Nobel de physique en 1946. Cependant, les études cristallographiques sous pression n'ont vraiment débuté qu'avec l'invention des cellules à enclumes de diamant (CED) à la fin des années 1950 [1-2] et ne se sont développées qu'avec l'avènement des centres de

rayonnement synchrotron à partir des années 1970. Les mesures étaient réalisées d'abord en dispersion d'énergie, puis, avec le développement des « plaques images » à la fin des années 1980, en dispersion angulaire, technique qui permet les déterminations structurales complètes par affinement de Rietveld. À partir de là, le nombre de travaux de cristallographie sous haute pression a explosé et il est apparu que les structures haute pression de nombreux composés étaient erronées.

Dans l'espace limité de cet article, j'ai sélectionné quelques résultats illustrant les avancées scientifiques permises par l'utilisation de la cristallographie et des hautes pressions. Une première partie sera dédiée à une brève présentation des appareillages permettant l'obtention de hautes pressions statiques à haute ou basse température, la seconde partie étant dédiée à quelques exemples.

Appareillages

Les équipements pour les hautes pressions se répartissent en deux grandes classes, suivant le volume utile pour l'échantillon : les cellules à enclumes de diamant (CED), dont le volume utile est inférieur à quelques centaines de μm^3 , et les presses dites « gros volume » pour lesquelles l'échantillon peut atteindre plusieurs mm^3 . Du point de vue de la cristallographie, les premières sont adaptées spécifiquement aux mesures par diffraction X, tandis que les secondes permettent aussi les mesures par diffraction de neutrons.

La cellule à enclumes de diamant

Les CED, dont le développement date d'une cinquantaine d'années [3], sont schématiquement composées de deux enclumes en diamant, de forme « brillant » modifiée, dans

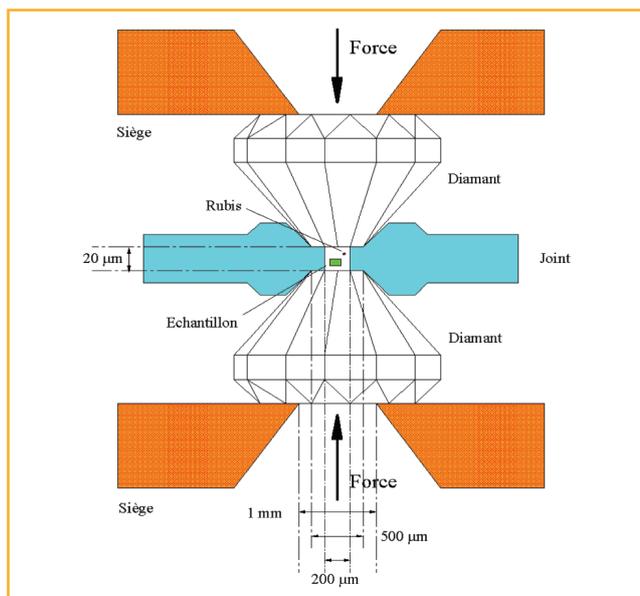


Figure 1 - Schéma d'une cellule à enclumes de diamant.

laquelle les pointes du brillant sont tronquées et se font face (figure 1). La petite surface (la culasse) a typiquement un diamètre entre $600\ \mu\text{m}$ ($P_{\text{max}} \sim 30\ \text{GPa}$) et $10\ \mu\text{m}$ ($P_{\text{max}} > 400\ \text{GPa}$). Une feuille métallique en inox ou en rhénium est placée entre les enclumes. Un trou percé au centre de l'empreinte de la culasse, dont le diamètre fait environ la moitié de celui de la culasse, forme le volume expérimental dans lequel sont placés l'échantillon, la jauge de pression (une bille de rubis dont la luminescence est étalonnée, ou un métal dont l'équation d'état est connue) et un fluide transmetteur de pression dont le rôle est de rendre la pression aussi hydrostatique que possible.

Le petit volume des CED (figure 2) permet aisément de combiner les hautes pressions avec les basses ou les hautes températures. Les basses températures sont atteintes grâce à un cryostat, par exemple à circulation d'hélium. Pour les hautes températures, on peut utiliser un manchon chauffant autour de la CED, associé à un four autour des diamants (figure 2) pour atteindre des températures de l'ordre de



Figure 2 - Cellule à enclumes de diamant chauffante (diamètre 60 mm). Le petit cylindre gris en dessous de la cellule est le four placé autour des diamants. C'est la membrane déformable (à gauche) qui permet d'appliquer la force sur le piston.

1 000 K. Pour les plus hautes températures, la transparence des diamants dans un grand domaine de longueur d'onde permet d'utiliser des lasers, soit YAG, soit CO_2 , pour des températures de plusieurs milliers de degrés.

Les presses « gros volume »

Comme leur nom l'indique, le volume utile dans ce genre de presse est beaucoup plus important que dans les CED. Plus encore que pour ces dernières, il existe de nombreux types de telles presses, de toutes dimensions, depuis la presse géante de l'Institut de Physique des Hautes Pressions de Troïtsk, près de Moscou (dont un autre exemplaire se trouve à Clermont-Ferrand) jusqu'aux Presses Paris-Edinburgh [4] (figure 3), conçues à l'origine pour la diffraction de neutrons à la source à spallation d'ISIS (R.-U.), mais qui sont maintenant utilisées couramment, entre autres dans les centres de rayonnement synchrotron.

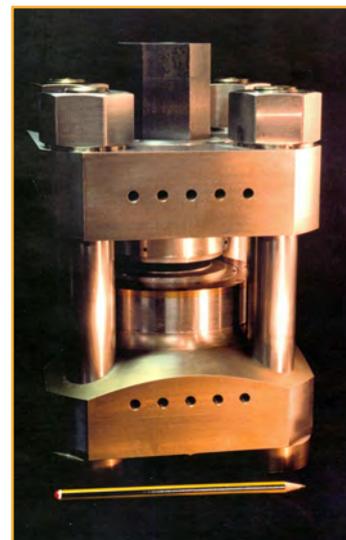


Figure 3 - Presse Paris-Edinburgh, conçue à l'origine pour la diffraction de neutrons.

Les presses multi-enclumes ont bénéficié ces dernières années d'améliorations considérables [5-6], qui ont permis d'atteindre des pressions supérieures à 100 GPa sur des échantillons de l'ordre du mm^3 , et ceci à haute température (figure 4).

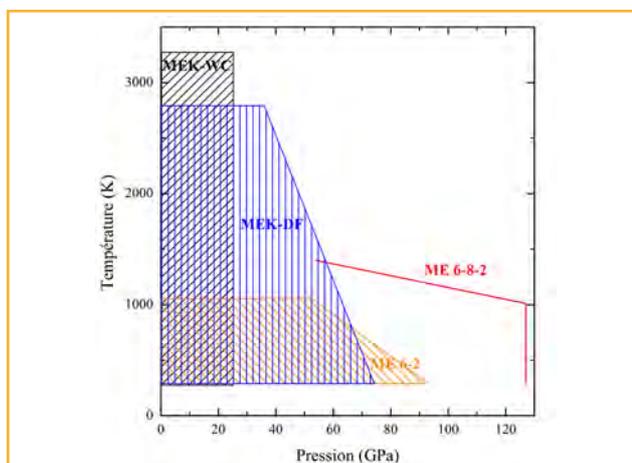


Figure 4 - Domaine pression-température accessible en presse multi-enclumes.

MEK/WC : presse type Kawai, enclumes en WC ; MEK/DF : id. en diamant fritté ; ME 6-2 : multi-enclume type 6-2 ; ME 6-8-2 : multi-enclume type 6-8-2. D'après [4].

Quelques exemples

Parmi l'énorme quantité de données accessibles dans la littérature scientifique, j'ai choisi de me concentrer sur trois exemples permettant de montrer l'intérêt des mesures cristallographiques sous haute pression. On débutera par un cas simple, le fer, qui a l'avantage de présenter un intérêt

tant pour les physiciens que pour les géophysiciens. Le deuxième exemple sera consacré aux métaux alcalins, qui permettront de constater que comprimer un composé simple (ils sont cubiques centrés) avec une seule espèce atomique, ayant un seul électron périphérique, peut conduire à des structures très compliquées et totalement inattendues. Finalement, je présenterai un des exemples permettant de réaliser les possibilités offertes par ce type de mesure pour les chimistes, et qui concerne la synthèse à haute pression et haute température de composés désirés, sans procéder par la technique « essais-erreurs ».

Le fer

Le fer présente un intérêt technologique évident. C'est de plus le constituant principal du noyau terrestre, dans lequel on distingue le noyau interne ou graine, solide, dans un domaine P-T de 365 GPa, 6 000 K – 330 GPa, 5 000 K, et le noyau externe fluide, jusqu'à 135 GPa, 4 000 K. Ces deux raisons suffisent à expliquer que cet élément a été (et continue à être) très abondamment étudié, pur et sous forme d'alliage, à haute pression et haute ou basse température. De plus, ses propriétés magnétiques ont aussi suscité de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Dans les conditions normales, le fer cristallise dans une structure cubique centrée (cc) : le fer α , qui est ferromagnétique. C'est sa seule phase magnétique. La figure 5 représente le diagramme de phase du fer [7]. À température ambiante, le fer transite aux alentours de 14 GPa vers une structure hexagonale compacte non magnétique, le fer ϵ . Aucune transition de phase n'apparaît lorsque la pression est élevée à 300 K, au moins jusqu'à 300 GPa [8]. À pression ambiante, le fer transite à 1 173 K (point de Curie) vers une structure cubique faces centrées, (cfc) paramagnétique : le fer γ . À plus haute température, on trouve une nouvelle phase cubique centrée, le fer δ . On a donc un diagramme de phase très simple, avec seulement quatre structures différentes. Deux points ont particulièrement attiré l'attention dans les dernières décennies : d'une part la détermination de la courbe de fusion à très haute pression et température, avec des retombées évidentes sur la géophysique interne, et d'autre part le mécanisme de la transition α - ϵ . Dans ce dernier cas, la question posée était de savoir si la transition ferromagnétique \rightarrow non magnétique précédait ou succédait à la transition structurale ou, en d'autres termes, si la perte du magnétisme déstabilisait la structure cc ou le contraire. Seule une technique permettant de mesurer simultanément

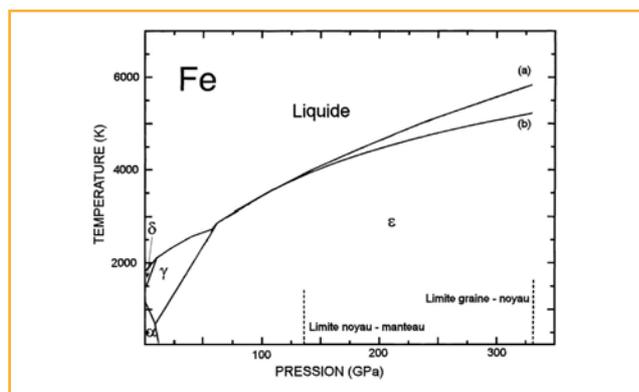


Figure 5 - Diagramme de phase du fer.

Les courbes (a) et (b) représentent deux courbes de fusion calculées. La phase α est cc, γ cfc, δ cc et ϵ hc (d'après [7]).

les propriétés structurales et magnétiques était à même d'y répondre. La technique utilisée est le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (acronyme anglais XMCD), qui est la différence d'absorption entre un faisceau X polarisé circulairement à droite et à gauche. Le signal d'absorption X est relié aux distances des premiers voisins et donne donc une information structurale, tandis que le signal de XMCD n'est différent de zéro que pour un composé ferromagnétique.

La figure 6 regroupe les résultats obtenus par absorption et XMCD [9] et montre que la transition magnétique précède la transition structurale. La très faible différence de position entre les deux courbes montre qu'il eût été vain d'espérer obtenir un résultat significatif par des mesures non simultanées, exactement dans les mêmes conditions thermodynamiques. Ces mesures ont été confirmées très récemment par des calculs *ab initio* de structure électronique qui démontrent que le désordre de spin dans un système augmente l'amplitude des déplacements atomiques [10]. De plus, les paramètres du couplage d'échange diminuent fortement pour les grandes amplitudes de distorsion de réseau. Il y a donc une interrelation des degrés de liberté structuraux et magnétiques qui provoque l'instabilité de la phase cubique centrée.

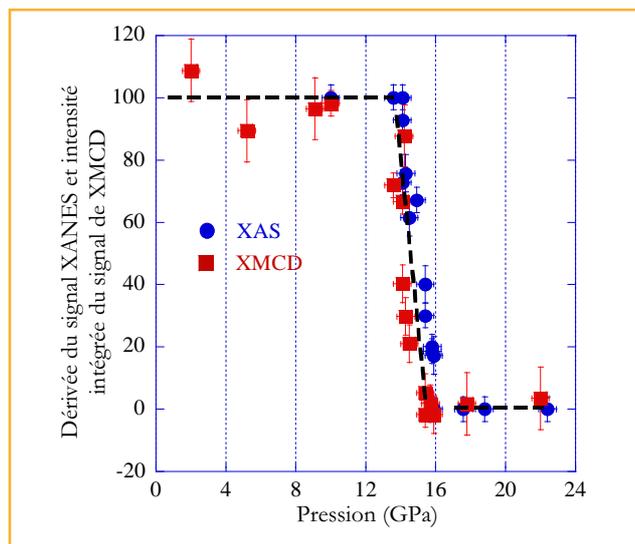


Figure 6 - Variation d'amplitude de la dérivée du signal XANES (points bleus) et de l'intensité intégrée du signal de XMCD (carrés rouges) en fonction de la pression.

Les métaux alcalins

Les métaux alcalins sont des corps particulièrement intéressants à étudier en fonction de la pression. En effet, leur faible point de fusion les a désignés pour être utilisés comme fluide réfrigérant dans les réacteurs nucléaires. Cette utilisation a provoqué de nombreuses études en fonction de la pression et de la température. Leur structure électronique avec un seul électron périphérique rend de plus la comparaison avec les modèles théoriques particulièrement fructueuse.

À l'ambiante, ils cristallisent dans une structure cubique centrée et transigent sous pression vers une structure cfc à 6,9 (Li [11]), 65 (Na [12]), 11,6 (K [13]), 7 (Rb [12]) et 2,25 GPa (Cs [14]), respectivement.

Ce qui est remarquable dans cette série de composés est d'une part la richesse du diagramme de phase et d'autre

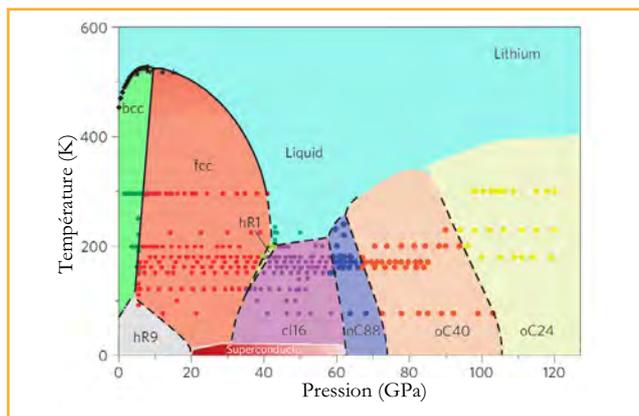


Figure 7 - Diagramme de phase du lithium.

Les structures sont nommées par leur symbole de Pearson. Les points colorés sont les points expérimentaux (d'après [15]).

part la courbe de fusion qui présente un maximum très marqué, pour descendre jusqu'à la température ambiante à 40 GPa pour le lithium [15] et même en dessous de 190 K à 50 GPa (voir figure 7). Cette dernière propriété, que l'on retrouve aussi pour le sodium par exemple, est attribuée au transfert $s \rightarrow p$ (ou $s \rightarrow d$ dans le cas des alcalins plus lourds) qui correspond au fait que la bande p (d) se peuple au détriment de la bande s .

Comme représentant de la famille des alcalins, nous allons prendre le rubidium. Il est donc cc à l'ambiante et transite vers une structure cfc à 7 GPa. À plus haute pression, plusieurs transitions de phase sont rencontrées. La première étude dans le domaine des 35 GPa, réalisée en dispersion d'énergie, observe trois nouvelles phases : Rb III à 13,5 GPa, Rb IV à 17 GPa et Rb V à 20 GPa, cette dernière étant identifiée à la phase IV du césium, soit $tI4$. Une nouvelle phase, Rb VI, est découverte au-dessus de 46 GPa [16], mais sa structure est non résolue. Il a fallu attendre le développement des plaques images pour que la diffraction en dispersion angulaire permette la détermination de structures (figure 8) [17]. Rb III n'a toujours pas été identifiée, mais par contre la structure de la phase Rb IV a été affinée dans le groupe d'espace $I4/mcm$, avec vingt atomes par maille. Ces structures « composites » avec un réseau « hôte » et des chaînes incommensurables dans les cavités du réseau ont été retrouvées dans plusieurs composés sous haute pression, comme les phases Sc II, Ba IV, Sr V [18]. Pratiquement simultanément, la structure de la phase Rb VI a été résolue (figure 8) [19]. C'est de nouveau une structure

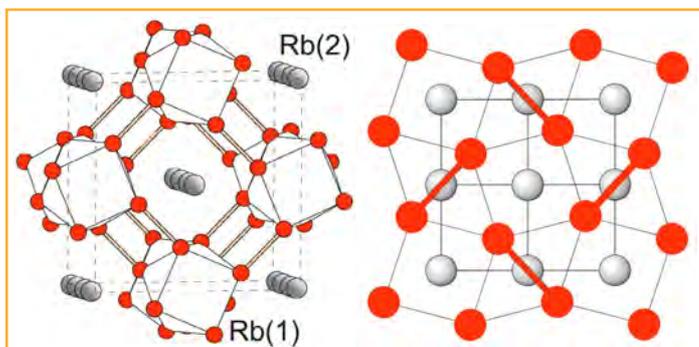


Figure 8 - À gauche : structure de Rb IV où des chaînes d'atomes (Rb(2) en gris) sont déconnectées à ceux du réseau rigide (Rb(1) en rouge) (d'après [17]). À droite : Rb VI (d'après [19]).

complexe, orthorhombique avec seize atomes par maille. Cette structure est similaire à celle de Cs V, ou à Si VI. Elle apparaît lorsque la transition électronique $s \rightarrow d$ est pratiquement complète.

Synthèse sous haute pression et nouveaux matériaux à propriétés remarquables

De nombreux procédés de synthèse sont utilisés de nos jours. La température est depuis le début de la chimie du solide le paramètre thermodynamique central pour la synthèse de nouveaux matériaux. Son association aux hautes pressions n'est apparue que relativement récemment, typiquement au milieu du siècle dernier. Cependant, comme on l'a vu plus haut, les hautes pressions, associées aux hautes températures, permettent d'accéder à des matériaux dans des structures impossibles à obtenir par d'autres méthodes. Une difficulté toutefois demeurait jusqu'à l'ouverture des centres de rayonnement synchrotron : les conditions optimales pression-température de synthèse étaient déterminées par la méthode « essais-erreurs » dans laquelle c'était à l'ambiante que l'on constatait si le composé répondait bien ou non aux espérances. Les techniques d'analyse cristallographique *in situ* permettent de déterminer en temps réel l'état d'avancement d'une réaction, et donc de déterminer les conditions optimales d'obtention d'un composé donné. Le but est de réduire le volume des réactifs, et donc d'accroître la réactivité chimique, de stabiliser des phases denses, et de récupérer à l'ambiante des phases stables ou métastables.

Là encore, et bien que ce domaine soit relativement nouveau, les exemples sont nombreux [20]. On peut citer les composés ultra durs, en général à base d'espèces atomiques légères (bore, carbone, azote, oxygène), les clathrates de silicium, dans l'optique de synthétiser des clathrates de carbone aux propriétés exceptionnelles, ou encore les supraconducteurs à haute température critique...

Nous allons illustrer les possibilités offertes par ces techniques avec les résultats obtenus pour la synthèse sous haute pression du composé BC_5 . Comme indiqué plus haut, les composés du bore et du carbone sont supposés pouvoir être ultra durs, c'est-à-dire pouvoir remplacer le diamant pour certaines applications spécifiques. L'idée de départ venait justement de la synthèse du diamant, obtenu en transformant du graphite sous haute pression et haute température. De la même manière, il pouvait être possible de partir de composés BC_x de structure graphitique. Une étude préliminaire en cellule diamant et chauffage laser a permis de montrer qu'à 20 GPa et des températures jusqu'à 2 200 K, les composés BC_x ($1 \leq x \leq 4$) se décomposent, et du diamant dopé au bore est obtenu. Dans toutes les conditions explorées, la trop forte concentration en bore déstabilisait les composés à haute température. Par contre, en utilisant du BC_5 turbostratique (graphite sans ordre le long de l'axe c), un composé de type diamant a été obtenu [21]. Sur la figure 9, les spectres de diffraction *in situ* obtenus à 24 GPa en fonction

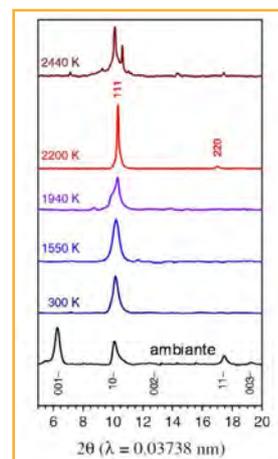


Figure 9 - Spectres de diffraction X de $t-BC_5$ à différentes températures à 24 GPa (les pics du milieu transmetteur de pression, NaCl, ont été soustraits) (d'après [20]).

de la température démontrent que BC₅ diamant est synthétisé à 2 200 K, alors que ce n'est pas le cas à 1 940 K, et que ce n'est plus le cas à 2 440 K. Cette étude a donc eu pour résultat la détermination des conditions optimales pour l'obtention de BC₅. Ceci a permis de synthétiser un plus gros volume en utilisant une presse gros volume, type Paris-Edinburgh, de récupérer à l'ambiante une quantité macroscopique de l'échantillon et de faire divers types de mesures qui ont confirmé ses propriétés exceptionnelles, sauf une, la prédiction qu'il devait devenir supraconducteur avec une T_c de 45 K [22].

Conclusion

L'utilisation conjointe des paramètres pression et température a ouvert un vaste domaine de recherche en cristallographie, qui concerne l'ensemble des sciences exactes – physique, chimie, biologie ou sciences de la Terre. Un des sujets qui n'a pas été abordé ici concerne la prédiction des structures rencontrées et/ou prévisibles dans les conditions extrêmes de pression et de température, par exemple en utilisant des programmes « évolutionnistes » [23], c'est-à-dire dans lesquels les programmes opèrent sur des populations de structures, partant de « parents » et trouvant finalement les structures les plus probables en suivant des règles d'« hérédité », éliminant les moins bonnes (énergétiquement parlant), et passant ainsi de génération en génération jusqu'à la génération finale. L'interaction des études théoriques et expérimentales a permis de nombreuses avancées récemment.



Figure 10 - La presse 1200 t de SOLEIL sur la ligne de diffraction X PSICHE.

Ces dernières années ont vu des développements techniques au niveau des appareillages haute pression-haute ou basse température, tant dans le domaine des cellules à enclumes de diamant que dans les « gros volumes » (voir la figure 10 qui présente la nouvelle presse accessible sur la ligne de diffraction X haute pression de SOLEIL) pour lesquels on a cité plus haut les domaines de pression-température accessibles maintenant avec les presses multi-enclumes, et au niveau des centres de rayonnement synchrotron, en particulier les sources de quatrième génération, ou laser à électrons

libres, et des sources de neutrons, principalement les sources à spallation. Ces développements, finalisés ou en cours, l'interaction théorie-expérience et l'utilisation de hautes pressions et hautes températures montrent que la cristallographie est encore une science vivante qui va permettre de nombreux progrès dans tous les domaines et qui mériterait d'attirer de nombreux jeunes scientifiques.

L'auteur remercie Christophe Bellin pour la relecture critique de cet article.

Références

- [1] Jamieson J.C., Lawson A.W., Nachtrieb N.D., New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure, *Rev. Sci. Instrum.*, **1959**, 30, p. 1016.
- [2] Weir C.E., Lippincot E.R., Van Valkenburg A., Bunting E.N., Infrared studies in the 1- to 15 micron region to 30,000 atmospheres, *J. Res. Natl. Bureau Stand.*, **1959**, A63, p. 55.
- [3] Voir l'article de revue écrit pour le 50^e anniversaire des cellules à enclumes de diamant : Bassett W.A., Diamond anvil cell, 50th birthday, *High Pressure Res.*, **2009**, 29, p. 163.
- [4] Besson J.M., Nelmes R.J., Loveday J.S., Hamel G., Pruzan P., Hull S., Neutron diffraction by time-of-flight spectroscopy on powder samples up to 15 GPa, *High Pressure Res.*, **1992**, 9, p. 179.
- [5] Liebermann R.C., Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress, *High Pressure Res.*, **2011**, 31, p. 493.
- [6] Kunimoto T., Irifune T., Pressure generation to 125 GPa using a 6-8-2 type multi-anvil apparatus with nano-polycrystalline diamond anvils, *J. Phys. Conf. Series*, **2010**, 215, p. 012190.
- [7] Ma Y., Somayazulu M., Shen G., Mao H.K., Shu J., Hemley R.J., In situ X-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **2004**, 143, p. 455.
- [8] Mao H.K., Wu Y., Chen L.C., Shu J.F., Hemley R.J., Pressure calibration to 304 GPa on the basis of X-ray diffraction measurements of Pt, Fe and CsI, *High Pressure Res.*, **1990**, 5, p. 773.
- [9] Mathon O. *et al.*, Dynamics of the magnetic and structural α - ϵ phase transition in iron, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, p. 255503.
- [10] Mankovsky S. *et al.*, Pressure induced bcc to hcp transition in Fe: magnetism-driven structure transformation, *Phys. Rev. B*, **2013**, 88, p. 184108.
- [11] Olinger B., Shaner J.W., Lithium, compression and high pressure structure, *Science*, **1983**, 219, p. 1071.
- [12] Hanfland M., Loa I., Syassen K., Sodium under pressure: bcc to fcc structural transition and pressure-volume relation to 100 GPa, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, p. 184109.
- [13] Olijnyk H., Holzapfel W.B., Phase transitions in K and Rb under pressure, *Phys. Lett. A*, **1983**, 99, p. 381.
- [14] Hall H.T., Barnett J.D., Merrill L., High pressure polymorphism in cesium, *Science*, **1964**, 146, p. 1297.
- [15] Guillaume C.L. *et al.*, Cold melting and solid structures of dense lithium, *Nature Physics*, **2011**, 7, p. 211.
- [16] Winzenick M., Vijayakumar V., Holzapfel W.B., High-pressure X-ray diffraction on potassium and rubidium up to 50 GPa, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, p. 12381.
- [17] Schwarz U., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M., Rubidium-IV: a high pressure phase with complex crystal structure, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83, p. 4085.
- [18] Voir McMahon M.I., High-pressure crystallography, *Top. Curr. Chem.*, **2012**, 315, p. 69 et réf. citées.
- [19] Schwarz U., Syassen K., Grzechnik A., Hanfland M., The crystal structure of rubidium-VI near 50 GPa, *Solid State Commun.*, **1999**, 112, p. 319.
- [20] Pour une bibliographie récente, on peut consulter l'article de revue : Le Godec Y., Toulemonde P., Synthèse de nouveaux matériaux à propriétés remarquables sous conditions extrêmes, in *Hautes Pressions : les nouveaux enjeux*, Publications MRCT, Paris, **2012**, p. 57.
- [21] Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Andrault D., Le Godec Y., Mezouar M., Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike BC₅, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, p. 015506.
- [22] Calandra M., Mauri F., High-Tc superconductivity in superhard diamondlike BC₅, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 016401.
- [23] Voir par exemple : Oganov A.R., Glass C.W., Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, p. 244704.



Alain Polian

est directeur de recherche à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UPMC Paris 6*.

* Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, IMPMC, UMR CNRS 7590, 4 place Jussieu, F-75005, Paris.
Courriel : alain.polian@impmc.upmc.fr

« Le pire des défauts... »

Ou « voir » la matière dans tous ses états

Maryvonne Hervieu, Christine Martin et Antoine Maignan

Résumé	Un cristal est, par définition, parfaitement ordonné dans les trois dimensions de l'espace. Cependant, pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, la création de défauts est inévitable. Ils ont un impact macroscopique, alors que leur échelle est nanométrique. Du contrôle à l'innovation, ils jouent un rôle majeur. La plupart des propriétés sont en effet sensibles à l'état structural des matériaux : serait-il donc possible de les modifier en contrôlant les imperfections de leur réseau ? Encore faut-il les identifier ! Dans cet article, quelques exemples illustrent ces phénomènes nanostructuraux et l'intérêt de suivre leur piste dans les matériaux dont les propriétés sont sensibles à la qualité de la structure.
Mots-clés	Cristallographie, sciences des matériaux, défauts, mécanismes nanométriques, diffraction des électrons, microscopie.
Abstract	The "worst fault", or "seing" material in all his states By definition, crystals are perfectly ordered in three dimensions space. Nevertheless, for thermodynamic and kinetics reasons, creation of defects is inevitable. They have a macroscopic impact, whereas they are at a nanoscopic scale. From quality control to innovation, they play a major role. Most of the physical properties of materials are structure sensitive, so that could we expect to modify them by controlling the imperfections? Still it is necessary to identify them! In this article, a few examples illustrate the nanoscaled phenomena and the interest to follow the clue, especially in materials of structure-sensitive properties.
Keywords	Cristallography, material sciences, defects, nanometric mechanisms, electron diffraction, microscopy.

Par définition, un cristal est *parfaitement* ordonné selon les trois dimensions de l'espace. Cependant, pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, une structure cristalline parfaite n'existe pas (ou que très rarement). La création de « défauts », c'est-à-dire l'altération de la structure électronique ou cristalline d'un solide parfait, est inévitable ; en résumé, tout ce qui peut interrompre cette régularité idéale. Ces défauts ont un impact macroscopique, alors que leur échelle est nanométrique. De nombreux exemples montrent leurs effets quelquefois drastiques sur les propriétés des matériaux (électrique, magnétique, catalytique, optique ou encore plastique, etc.), souvent exacerbées ou annihilées par leur présence. Du contrôle des dispositifs d'une centrale nucléaire à celui de la puce de notre smartphone, notre qualité de vie dépendrait-elle de leur existence ? Serait-il possible de les modifier en contrôlant les imperfections de leur réseau ? Mais encore faut-il les identifier !

Pour contrôler, créer ou optimiser, le chimiste doit comprendre toutes les étapes du cheminement de ses synthèses et mises en forme des matériaux. Un premier objectif sera donc la détermination de la composition chimique des grains qu'il vient de créer, de leur structure, puis d'apporter des réponses à l'une des questions fondamentales : existe-t-il des défauts ? Si oui, lesquels, et de quelle densité ? Quelles informations apporte leur présence ? Autant de paramètres qu'il faudra contrôler pour avancer. « *Le pire des défauts est de les ignorer* » : cette phrase attribuée à Syrus, poète latin du I^{er} siècle, demeure d'actualité dans le domaine des matériaux.

Dans cet article, nous proposons d'illustrer quelques aspects de ces recherches, dans lesquelles la microscopie

électronique en transmission (TEM : « transmission electron microscopy ») joue un rôle majeur [1-2]. Nous aborderons deux des aspects de ces analyses des défauts potentiels : celui de leur « échelle », et celui des pistes qu'ils sont susceptibles de nous dévoiler, car leur existence résulte de mécanismes structuraux en puissance. Les matériaux sélectionnés sont des oxydes complexes fonctionnels, élaborés au Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT). Dans cette démarche, il n'est nul besoin de détailler ni d'appréhender leurs structures fines ; il suffit seulement de suivre les mécanismes choisis. Ces exemples illustrent également la nécessaire complémentarité des techniques de diffraction (rayons X, neutrons et électrons) et imagerie et soulignent l'apport de la microscopie électronique en transmission dans ces analyses.

Les *défauts d'« école »* sont généralement représentés à l'aide de sphères, « particules non identifiées », telles celles qui illustrent des mécanismes simples sur la *figure 1*, puis ils sont classés en fonction de l'espace 3D comme ponctuels, linéaires, plans et massifs.

Souvent identifiées à des atomes métalliques, ces particules peuvent en réalité être des entités beaucoup plus complexes (*figure 1e*), tels des groupes d'atomes (fullerène), des ions, des polyanions (groupement carbonate), des molécules, des polyèdres (en général un cation entouré de sa sphère d'anions), ou enfin des groupements de polyèdres. Quelle que soit la nature de ses pièces, le jeu de Lego suit les mêmes règles et, aussi complexes soient-elles, les mécanismes de base sont observés dans la matière condensée, à toutes les échelles. Ces observations des écarts à l'ordre sont généralement effectuées à l'aide de microscopes électroniques

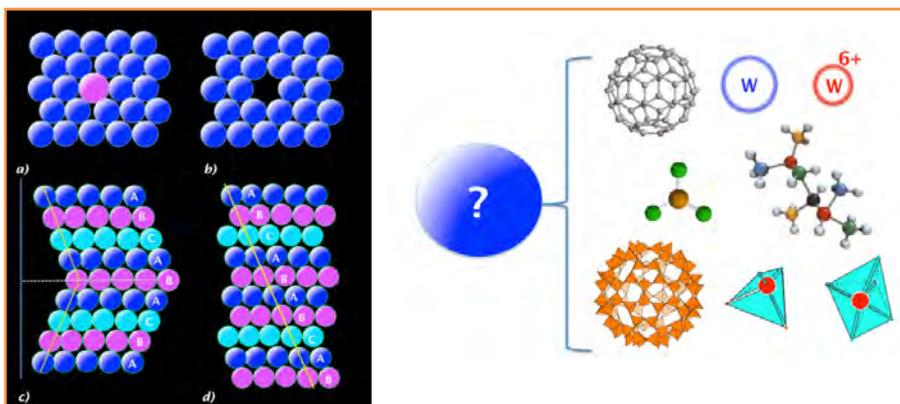


Figure 1 - Représentation de quelques classes de défauts à l'aide de « particules non identifiées » : a) substitution, b) lacune, c) macle, d) glissement de plans ; à droite : exemples de natures possibles de ces particules.

en transmission conventionnels, qui fournissent, en routine, une analyse chimique (EDS : « electron dispersive spectroscopy »), un cliché de diffraction des électrons (ED : « electron diffraction »), coupe non déformée du réseau réciproque, et des images du réseau réel à l'échelle du micron à l'ångström.

Nature de la particule mise en ordre : du petit au grand écart

La pérovskite de formule ABX_3 , dont l'aristotype est donné en *figure 2a*, est la structure idéale pour illustrer l'amplitude de ces écarts, car elle est incontestablement une des plus flexibles adoptées par les composés ionocovalents. Sa charpente s'adapte en effet à toutes les variations, tous les mécanismes imaginables, et pour pratiquement toutes les propriétés physiques ou chimiques, il existe un exemple « de type pérovskite ».

La pérovskite idéale ABO_3 présente une structure cubique, de paramètre $a_p \approx 4 \text{ \AA}$, dans laquelle le cation B occupe le centre d'un octaèdre BO_6 . Ces octaèdres sont joints par les sommets dans les trois directions de l'espace, ménageant des « cages » de coordinence XII, occupées par les cations A de grande taille (*figure 2a*) ; cette structure est projetée en *figure 2b*. L'image en haute résolution présente un arrangement régulier de points clairs et sombres, associés aux positions des colonnes d'atomes (*figure 2c*) et le cliché de diffraction, des réflexions ponctuelles (*figure 2d*). Contraste homogène et réflexions ponctuelles sont deux des critères d'une structure ordonnée, que de nombreux facteurs chimiques (substitution, lacune...) ou électroniques peuvent

modifier par abaissement de la symétrie et/ou par multiplicités des paramètres selon une, deux ou les trois directions de l'espace.

Ordre des charges et ordre des orbitales : les électrons entrent en jeu [3-5]

Les phénomènes d'ordre des charges (CO : « charge ordering »), ainsi que celui des orbitales (OO : « orbital ordering »), se produisent par exemple lorsque le cation B possède plusieurs degrés d'oxydation possibles, en particulier dans le cas des métaux de transition. Ainsi, pour une valence mixte du cation, telle $B^{3,5+}$ par exemple, des mises en ordre des charges entre deux degrés d'oxydation, B^{3+} et B^{4+} , peuvent se produire dans certaines conditions (température, pression...). Ces mécanismes n'impliquent aucun changement de la stœchiométrie lors de la transition.

La pérovskite $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ (*figure 3*) appartient à la famille des manganites à magnétorésistance colossale, matériaux qui subissent des variations de la résistance lors de l'application d'un champ magnétique. Cet effet résulte d'une compétition entre le ferromagnétisme, qui correspond à une délocalisation des charges conduisant à un état métallique, et l'antiferromagnétisme étroitement associé à un double phénomène : ordre des charges et ordre des orbitales, mécanisme coopératif se produisant à une température dite T_{CO} . À $T > T_{CO}$, le manganèse occupe un seul site cristallographique et présente une valence mixte de 3,5+. À $T < T_{CO}$, les deux sites sont différenciés, car l'effet Jahn-Teller du Mn^{3+} (donc un ordre des orbitales) entraîne une forte distorsion des octaèdres. En diffraction des électrons, cet ordre se traduit par l'apparition de réflexions supplémentaires sur les clichés (*figure 3*, gauche), impliquant une « maille multiple » (8 unités de pérovskite simple). Une variation de contraste très marquée apparaît alors sur les images en haute résolution (*figure 3*, droite). Elle est associée aux deux types de déformation des octaèdres $Mn^{3+}O_6$ (en bleu sur l'insert) et $Mn^{4+}O_6$ (en jaune), avec la formation de doubles rangées. Dans cet exemple, la mise en ordre entraîne un doublement du paramètre $a/a_{CO} = 1/2$, mais elle peut être considérablement plus complexe, avec des rapports irrationnels.

Aussi « simples » que puissent apparaître ces mécanismes liés à la seule mise en ordre de charges et orbitales, ils peuvent être à l'origine de variations colossales des propriétés (jusqu'à

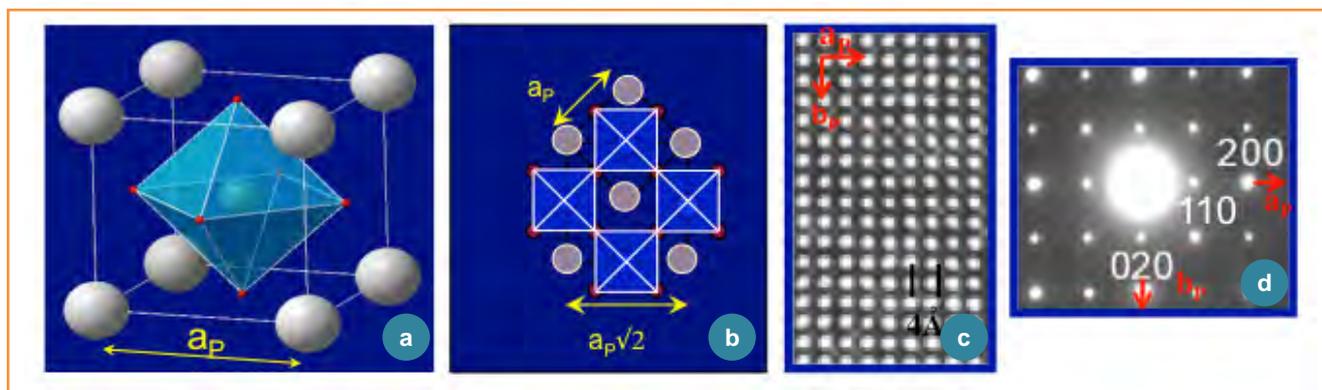


Figure 2 - Pérovskite simple : a) vue perspective d'une pérovskite ; b) projection selon l'axe c ; c) image haute résolution ; d) cliché de diffraction des électrons [001].

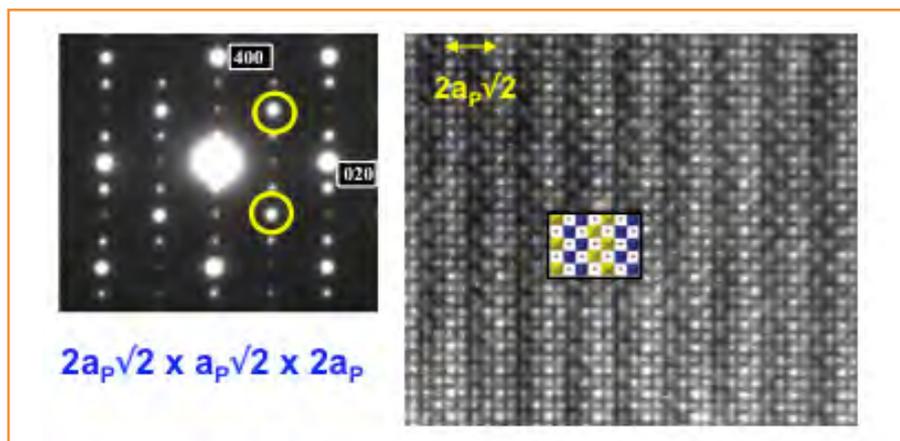


Figure 3 - $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, une pérovskite ordonnée. À gauche : cliché de diffraction des électrons [001] (les réflexions entourées sont les réflexions 100 et 010 d'une pérovskite simple) ; À droite : image haute résolution présentant, à $T < T_{\text{CO}}$, un contraste associé à la formation de doubles rangées d'octaédres ayant des déformations différentes ; la projection selon [001] de la structure ordonnée est superposée à l'image.

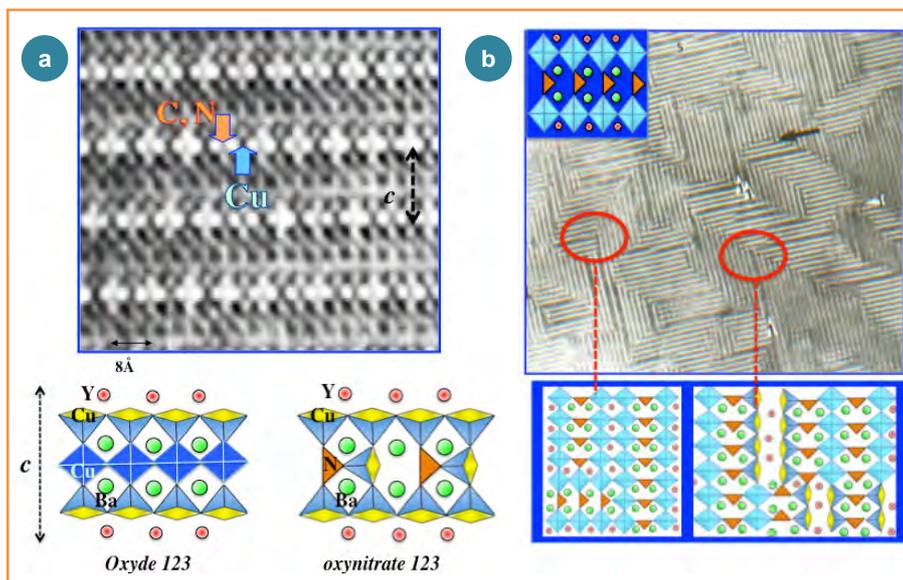


Figure 4 - a) Image haute résolution d'un composé de type « 123 » (schéma gauche) dans lequel les atomes C et N remplacent les atomes de Cu (schéma droit). b) Image haute résolution et modèle de la formation de domaines à 90° .

treize ordres de grandeur pour la résistivité), en l'absence d'effets de lacune, substitution ou encore glissement de plans. Ces propriétés sont à la base, par exemple, de la réalisation de nouvelles têtes de lecture ou de l'augmentation des capacités de mémoire des disques durs.

Les groupements covalents (CO_3 , NO_3 , BO_3) s'invitent dans les charpentes ioniques

Ils entrent dans les couches des cuprates supraconducteurs à haute température critique (SHTc) [6]. Ces matériaux présentent deux propriétés exceptionnelles, en dessous d'une température dite critique (T_c) : une résistivité nulle (aucun effet Joule), et un diamagnétisme parfait accompagné d'un phénomène de « lévitation » en présence d'un aimant. Le plus célèbre d'entre eux, $(\text{YBa}_2)\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – dit le « 123 », $T_c = 94 \text{ K}$ –, est une pérovskite présentant un ordre cationique [Y-Ba-Ba] selon l'axe c et déficitaire en oxygène, qui se traduit par la formation de deux pyramides CuO_5

encadrant un carré plan CuO_4 (figure 4a, schéma de gauche). Au début de la découverte de ces cuprates SHTc, les origines des possibles variations observées dans leurs propriétés furent l'objet de controverses. La clé du problème tient dans le remplacement partiel des polyèdres CuO_4 (coordination en carré plan) de la structure 123 par des groupes CO_3 ou NO_3 , alors liés à trois pyramides CuO_5 (figure 4a, schéma de droite).

L'exemple donné est celui d'un composé de type 123 dans lequel un groupe CuO_4 sur deux est remplacé par un groupement CO_3 ou NO_3 . Les images en haute résolution (figure 4a) présentent une différence de contraste notable dans la couche [CuO] selon que le site est occupé par un Cu ou un N : outre la différence de numéro atomique entre les deux atomes, le contraste est renforcé par les distances des liaisons N-O, peu flexibles par rapport à Cu-O. Dans ce composé, l'alternance des pyramides de cuivre et des carbonates/nitrates entraîne un doublement local du paramètre selon l'axe b . Cette adaptation facile va de l'insertion de quelques groupements isolés jusqu'à la formation de couches complètes de groupements CO_3/NO_3 (figure 4b), qui s'établissent selon les trois directions de l'espace (théoriquement équivalentes dans une structure pérovskite cubique) avec la formation de domaines orientés à 90° (cercles rouges et modèles en figure 4b).

Ces études ont apporté trois informations essentielles :

- le phénomène d'introduction « non programmée » (par le chimiste) de ces espèces était systématique sans un parfait contrôle des conditions de synthèse, tel le cas de la préparation des céramiques ;
- mais leur présence est facilement détectable par TEM ;

- il entraîne de fortes détériorations des propriétés de supraconduction dans les composés de type 123.

Mais *a contrario*, elles ont permis la découverte de structures originales et quelquefois d'excellentes propriétés, comme les oxycarbonates de cuivre synthétisés sous forme de films minces. Les nombreuses recherches développées par la suite ont confirmé la très grande richesse de ces matériaux.

Avec le manganite SrMnO_3 , ces groupements forment des tunnels dans lesquels ils se logent [7]. Cette très grande flexibilité de la structure pérovskite permet donc d'adapter son squelette à de nombreuses contraintes, y compris celles imposées par l'introduction de groupements à liaisons « covalentes ». Les synthèses d'oxy-carbonates, -nitrates et -borates se sont alors multipliées. Ainsi, les atomes de carbone et de bore peuvent être introduits de façon ordonnée dans la charpente pérovskite SrMnO_3 (figure 5a), les groupes carbonates et borates conduisant à la formation de « tunnels »

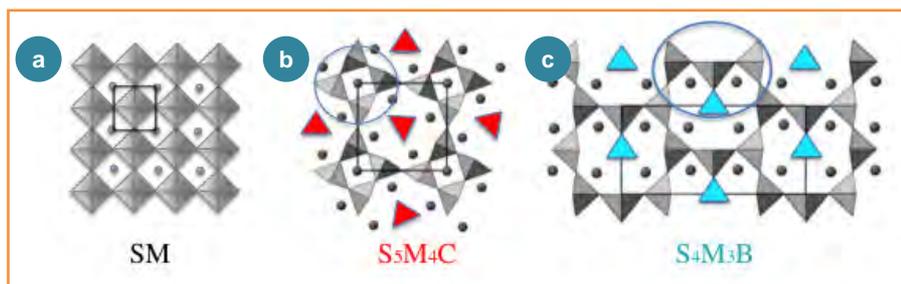


Figure 5 - a) Structure mère SrMnO_3 et dérivées : b) $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ et c) $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{BO}_3\text{O}_7$.

(qu'ils occupent) bordés par des pyramides MnO_5 . Les structures des composés $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{BO}_3\text{O}_7$ sont représentées sur les figures 5b et c. Dans ce dernier, des arrangements de trois pyramides MnO_5 et un groupement triangulaire, comparables à ceux observés dans le composé de type **123** (figure 5b), sont formés.

Un tel ordre interpellait sur l'introduction conjointe des deux groupements de même géométrie !

Dans ces composés mixtes, $\text{SrMn}_{1-x}(\text{B,C})_x\text{O}_{3-d}$, aucun ordre à longue distance n'est établi dans la matrice (figure 6a). En réalité, les deux structures (notées B et C) coexistent sous la forme d'intercroissances de domaines, dont les parois cohérentes sont parallèles aux plans $\{210\}_p$ de la maille pérovskite.

Ces formations complexes entre les deux structures mères entraînent des glissements des domaines les uns par rapport aux autres, avec des parois dites d'« antiphase » (parois séparant des domaines ordonnés, décrites comme un cisaillement du cristal, indiquées par des flèches blanches sur la figure 6a) et des micromacles (les macles sont des associations de cristaux ou de domaines de même espèce mais orientés différemment avec, ou non, interpénétration partielle). Une figure en moyenne résolution (figure 6b) illustre l'enchevêtrement de ces domaines à une échelle de centaines de nanomètres jusqu'à la formation de zones où règne un désordre apparent (carré vert). Un détail agrandi de cette zone (figure 6c) montre la combinaison de macles et d'intercroissances en nanodomains (de la taille du nanomètre), adoptant localement un arrangement en losanges de type Penrose, comparables à ceux observés dans les alliages de type quasi-cristal. À ce niveau, le matériau est dit de type « phasoïde ». Qu'est-ce qu'une phasoïde ? Cette notion permet de décrire des régions ou des matériaux, différents, qui s'adaptent à l'infini et de façon intime ; ils apparaissent si bien adaptés qu'à une échelle plus grande, ils pourraient être

interprétés comme des phases (en particulier en diffraction des rayons X). Ils présentent un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel $T_N = 250$ K, qui reste proche de celles des structures mères, $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{BO}_3\text{O}_7$, soulignant encore l'aspect de phase à l'échelle macroscopique. Dans cet exemple, la formation des mécanismes complexes est directement liée au désaccord de mailles entre les deux structures mères.

À grande échelle [8-10]

Les aluminates et silico-aluminates sont réputés pour leur aptitude à former de nombreuses charpentes tridimensionnelles très originales, et pour posséder une large gamme de propriétés dans le domaine des échanges d'ions, propriétés catalytiques, thermo- et photoluminescentes. Dans cet exemple, des mécanismes identiques à ceux que nous venons de voir vont prendre place, mais à une autre échelle. Ce ne sont plus des atomes ou des petits groupements covalents qui entrent en jeu, mais des groupements complexes d'ions et de cations, et cependant les mécanismes observés lors de substitutions sont comparables. Il s'agit d'aluminates dont le mode de construction peut être comparé à celui des fullerènes ; néanmoins, ce ne sont pas des sphères monoatomiques mais des sphères beaucoup plus complexes. Ainsi, les aluminates $\text{A}_{33}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{48}\text{O}_{141}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) possèdent une structure originale, aux relations étroites avec les composés de type fullerène. Avec un grand paramètre ($a = 25$ Å) et une symétrie cubique à faces centrées (cfc), la « particule non identifiée » de notre aluminate devient une sphère $[\text{Al}_{84}\text{O}_{210}]$ de 18 Å de diamètre, dont les 84 atomes Al occupent des positions semblables à celles du carbone dans l'isomère D2d du fullerène C_{84} . En outre, cette sphère n'est pas vide, mais est en réalité un ensemble de sphères concentriques, des « sphères gigognes », représentées sur la figure 7a avec, par ordre de diamètres décroissants, les sphères $[\text{O}_{126}]$, $[\text{Sr}_{32}\text{Bi}_8]$ et enfin les trois sphères $[\text{O}_{40}]$, $[\text{Bi}_{16}]$, $[\text{O}_{12}]$, qui forment un polyanion géant $[\text{Bi}_{24}\text{O}_{52}]^{-32}$. Dans cet empilement ultra compact, chaque sphère a pour composition $(\text{Sr,Ca})_{33}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{84}\text{O}_{382}$, les tétraèdres AlO_4 formant différents types de cages à la jonction entre les sphères.

Le composé au calcium possède une structure énantiomorphe de celle du composé « pur strontium ». Comme dans l'exemple précédent, les différentes synthèses de composés

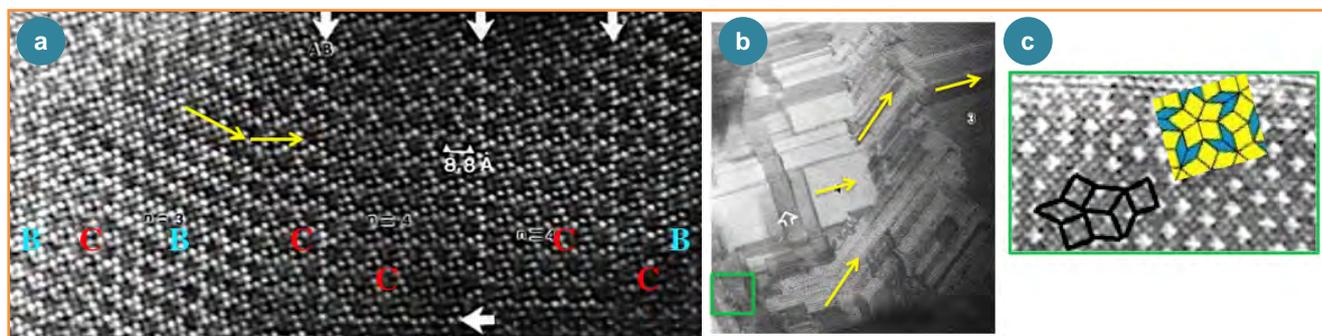


Figure 6 - $\text{SrMn}_{0,7}(\text{B,C})_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. a) Image haute résolution montrant l'alternance de domaines B et C larges de quelques nanomètres et séparés par des parois d'antiphase (flèches blanches) ; les flèches jaunes indiquent la direction des plus proches groupements ; b) image en moyenne résolution, avec des séries de domaines ; le carré vert montre une zone de désordre ; c) agrandissement de cette zone de type Penrose.

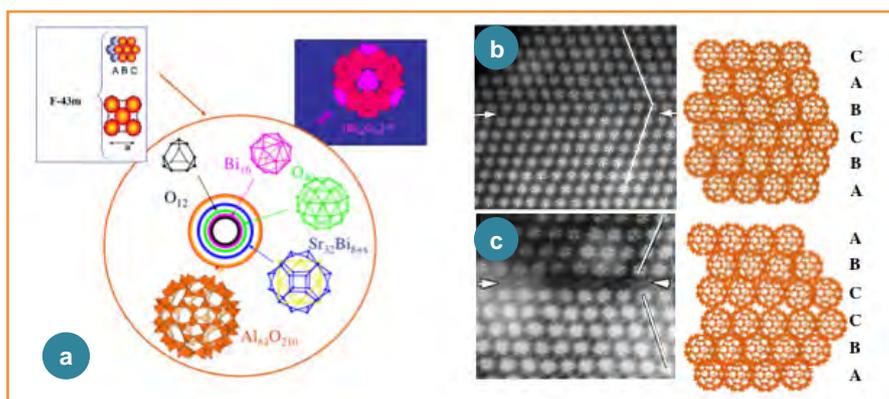


Figure 7 - $(\text{Sr,Ca})_{33}\text{Bi}_{18}\text{Al}_{48}\text{O}_{141}$. a) Détails des sphères concentriques et du cluster de Bi formant le cœur de la sphère ; images haute résolution illustrant la formation de macles b) par effet miroir et c) par glissement de plans, associée à une variation de composition du cluster Bi (les lignes blanches sont des guides pour les yeux).

mixtes Sr/Ca ont mis en évidence les phénomènes de non-stœchiométrie, rarement ou peu observés dans les composés « pur Ca » ou « pur Sr ». Le mécanisme pris en exemple est celui de la formation de macles. Comme dans de nombreux composés cubiques à faces centrées, métalliques ou ioniques, ces phénomènes se produisent dans les plans $\{111\}$. Dans ces structures, les plans obéissent à un empilement ...[ABC]... et tout écart à cet empilement est un défaut (figure 1).

Sur la figure 7b, la paroi de macle (indiquée par des flèches blanches horizontales) est parfaitement cohérente, formant une interface bien définie, sans contrainte. De chaque côté, les particules sont parfaitement en position miroir. Sur cet exemple, le modèle est exactement le même que celui donné en figure 1c avec des « particules non définies », qui sont associées à des sphères rigides. Ce serait exactement le même modèle avec des atomes métalliques ou des molécules de fullerène ; rappels que nos sphères gigognes ont pour formulation $(\text{Sr,Ca})_{33}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{84}\text{O}_{382}$, soient 523 atomes.

Différents types de macles et domaines, plus complexes, sont observés dans ces matériaux, tel celui présenté sur la figure 7c. Une première différence entre les deux images est l'espace observé entre les deux rangées de sphères autour de la paroi (entre les deux positions C). Le contraste, très sombre, est associé à une déficience de cations Bi dans les clusters centraux du polyanion $\text{Bi}_{24}\text{O}_{52}$ et à un défaut d'empilement, qui entraîne un glissement des couches ; la formation d'une séquence CC, « interdite » dans un empilement ultra compact, rompt l'alternance idéale d'un **cfc** où chaque rangée est entourée par deux rangées différentes. Les analyses

chimiques et structurales des différents domaines attestent d'une homogénéité locale et de l'absence de défauts étendus ou de mises en ordre à courte distance ne s'étendant que sur quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres. Ces défauts de déficience Bi des clusters peuvent donc être considérés comme des « défauts ponctuels », du point de vue du seul motif dans l'espace 3D.

Les grandes différences entre la nature des liaisons cation-oxygène internes à la sphère, et entre la sphère $[\text{Al}_{84}\text{O}_{210}]$ et le polyanion créent des contraintes internes qui sont relâchées par la formation de parois de macles et parois d'antiphase. Cependant, il est difficile de mener plus loin la comparaison des fullerénoides, avec leurs jonctions qui mettent en œuvre 84 tétraèdres pour former des cages bien définies, avec les fullerènes (C_{84}), car les sphères de ces derniers sont indépendantes et douées de rotation, permettant une analyse compréhensive « simple » de ces microstructures.

Toujours suivre les pistes [11-14]

La découverte de nouveaux matériaux et/ou de nouvelles propriétés tient parfois de la sérendipité. Mais le plus souvent, elle est le fruit d'une étude approfondie des paramètres d'un système, voire d'un véritable travail d'enquêteur dans lequel aucune piste n'est à négliger. L'étude des ferrites LnFe_2O_4 en est une récente illustration. Dans ce paragraphe, nous retrouverons des mécanismes cités dans les paragraphes précédents, tels les mises en ordre des charges, glissements de couches et macles.

Ces matériaux, découverts il y a une cinquantaine d'années, sont encore très étudiés pour leurs propriétés de multiferroïsme. Un composé « multiferroïque » présente simultanément au moins deux des comportements ferroïques (ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité). Le ferrite de lutécium, LuFe_2O_4 , est caractérisé par des propriétés ferrimagnétiques et ferroélectriques, ces dernières étant induites par une mise en ordre des charges $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ (figure 8a). Comme dans le premier exemple, la mise en ordre des charges à T_{CO} est associée à une propriété physique et à des changements de symétrie et de périodicité, visibles dans le cliché de diffraction [100] par la présence de réflexions supplémentaires ; ces mécanismes ne font pas l'objet de ce paragraphe.

En termes de topologie, la structure peut être décrite par l'intercroissance d'une couche $[\text{LnO}_2]$ de type CdI_2 et deux

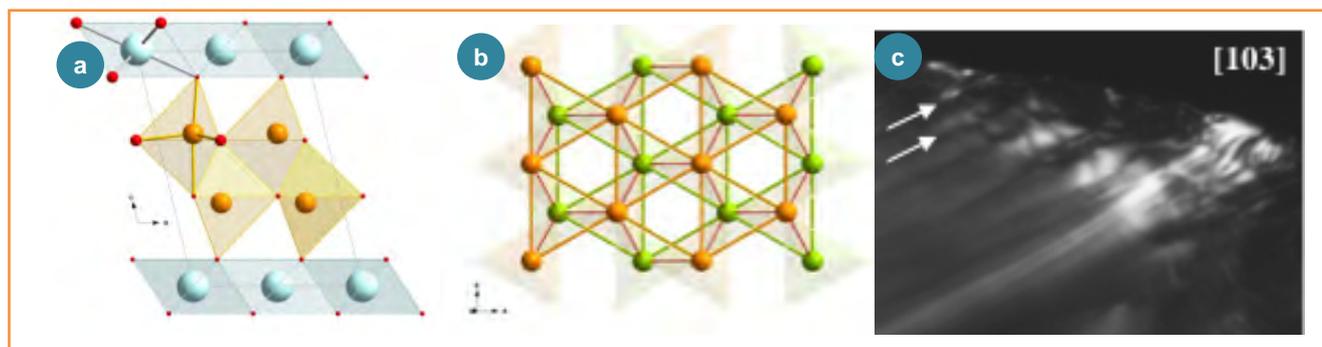


Figure 8 - a) Structure monoclinique de LuFe_2O_4 à température ambiante $< T_{\text{CO}}$ [symétrie C2/m ; $a \sim 5,96 \text{ \AA}$; $b \sim 3,44 \text{ \AA}$; $c \sim 8,64 \text{ \AA}$ et $\beta \sim 103,2^\circ$ (synchrotron SOLEIL, ligne CRISTAL)] et b) projection selon l'axe des plans triangulaires de fer ; c) image en champ sombre illustrant la formation de domaines maclés associés à la distorsion monoclinique (deux des parois sont indiquées par les flèches blanches).

couches [FeO]. La couche [LnO₂] est formée d'octaèdres LnO₆ liés par les arêtes et le fer présente une coordination V, de bipyramide à base triangulaire ; les deux plans triangulaires [FeO] sont décalés l'un par rapport à l'autre comme illustré en *figure 8b*.

La structure a longtemps été présentée sous sa forme la plus symétrique (maille rhomboédrique), forme observée à une température supérieure à T_{CO}. La transition (T_{CO}) se produit vers 330 K, avec une distorsion monoclinique de la maille, notée *M*. Cette distorsion produit des contraintes internes qui sont relâchées par la formation de domaines maclés ; l'image en champ sombre (*figure 8c*) permet de mettre en évidence la formation de ces domaines de quelques dizaines de nanomètres dont les parois épaisses (flèches blanches) et le contraste non uniforme sont également les signatures de ces contraintes.

Ici encore, comme dans toutes les études ED et TEM effectuées à l'échelle de dizaines ou centaines de nanomètres, l'examen de nombreux cristaux, prélevés dans des préparations différentes, est primordial pour obtenir des données statistiques et écarter la formation de tout phénomènes aléatoire lors de la synthèse. Cette investigation systématique par diffraction des électrons a permis de découvrir l'existence de réflexions additionnelles, qui n'avaient jamais été mentionnées dans la multitude d'articles consacrés à ces phases. Un cliché ED [010] caractéristique est présenté sur la *figure 9a*. Les réflexions intenses sont celles de la maille monoclinique et toutes les autres réflexions, faibles (appelées « satellites », ne peuvent pas être indexées dans cette maille tridimensionnelle (appelée « sous-maille »). Ce phénomène correspond à ce qui est appelé une « modulation incommensurable ». Ces phases présentent au moins quatre périodicités (voire plus) et le vecteur d'onde qui décrira **toutes** les réflexions sera de la forme $H = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^*$. Chaque réflexion sera donc indexée avec quatre indices entiers, hklm ; les réflexions de la sous-maille correspondront à $m = 0$, toutes les autres seront des satellites avec $m \neq 0$. Sur la *figure 9a*, quatre satellites sont entourés d'un cercle orange et quatre réflexions de la sous-maille indexées 0030, 2030, 6020, 4010.

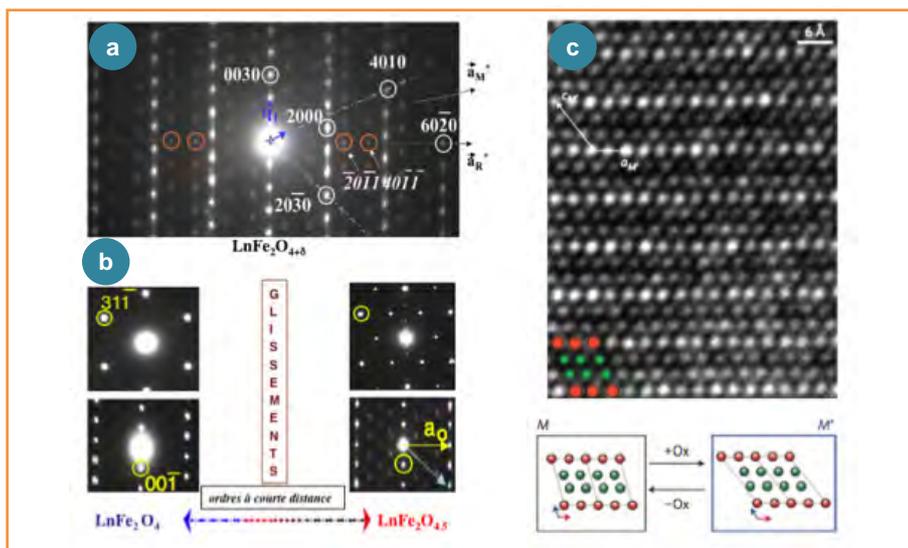


Figure 9 - a) Cliché ED [010] montrant l'existence de réflexions additionnelles : les taches intenses sont celles de la sous-maille (indice $m = 0$) et les taches faibles sont les satellites associés à la nouvelle modulation ($m \neq 0$) ; b) la phase réduite (à gauche) et la phase oxydée (à droite) : clichés de diffraction selon l'axe c^* (en haut) et perpendiculairement (en bas) ; c) image haute résolution d'une phase oxydée et comparaison des positions des cations après les glissements de plans liés à l'oxydation.

Le point important de cette étude est la réflexion... du chimiste sur l'origine de ces... réflexions ! Deux observations permettent de résumer cette partie de l'étude par TEM : l'analyse en spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) montre qu'il n'y correspond pas d'écart significatif de la composition cationique par rapport à Lu/Fe = 1/2, et, ensuite, ces réflexions ainsi que les images associées, enregistrées dans différentes zones, montrent que leur distribution n'est pas homogène sur tout un grain. Compte tenu de ces observations et des conditions de synthèse, effectuées sous vide primaire, une hypothèse chimique devait être envisagée, la plus logique étant celle d'un très faible excès d'oxygène. Cet excès est susceptible de se former lors de la synthèse et résulterait en la formation de domaines plus ou moins oxygénés. Il s'agit d'un mécanisme de « clusterisation » de l'oxygène (un cluster est un petit agrégat de quelques centaines d'atomes, prenant en compte leur environnement dans le cas des composés ioniques) observé dans certains oxydes complexes. La vérification du bien-fondé de cette hypothèse a d'abord été effectuée par des séries de [recuits/études TEM] avec des analyses thermogravimétriques (TGA), puis des séries [TGA/TEM/RX]. Des analyses TGA fines ont montré que le taux d'oxygène variait de LuFe₂O₄ à LuFe₂O_{4,5}. L'étude par ED/TEM des produits intermédiaires a ensuite démontré que l'introduction de l'oxygène dans la charpente se fait par extension des zones modulées, définitivement associées à l'oxygène excédentaire ; elle se produit par des glissements relatifs, couche par couche, des plans LuO₂ et FeO les uns par rapport aux autres, jusqu'à une nouvelle structure originale, monoclinique, notée *M'*. Ce mécanisme est dit « topotactique » (transformation polymorphique 3D et orientationnelle, qui implique une ressemblance structurale entre les deux phases), d'intercalation et désintercalation, comme observé dans les matériaux pour batteries.

Deux clichés de diffraction électronique des plans de la phase réduite *M* et de la phase oxydée *M'* sont présentés sur la *figure 9b*, vus selon la direction d'empilement (haut) et perpendiculairement (bas). Une image TEM en haute résolution d'une phase oxydée en *figure 9c* illustre la très bonne cristallinité du matériau malgré les glissements relatifs des couches. Ces derniers sont présentés schématiquement en bas de la *figure 9c* par les seules positions des cations ; ces positions relatives des cations ont été confirmées par affinement des données de diffraction des rayons X.

La présence de ces petites réflexions faibles en diffraction des électrons, l'attention qui leur a été prêtée par les chimistes et, bien sûr, les analyses conjointes de diffraction (rayons X, neutrons et électrons), d'imagerie et de spectroscopie Mössbauer ont permis d'ouvrir la voie à de nouveaux matériaux à valence mixte pour des applications de capteurs, de batteries et également de catalyse. Ces petites réflexions, longtemps négligées, ont mis en évidence une nouvelle classe de matériaux qui couplent les propriétés électroniques, de transport ionique et de magnétisme.

Ainsi, partant de la phase non oxydée *M*, cinq cycles consécutifs d'oxydation/réduction ont été effectués, dont les courbes des analyses thermogravimétriques sont données sur la *figure 10a*, avec

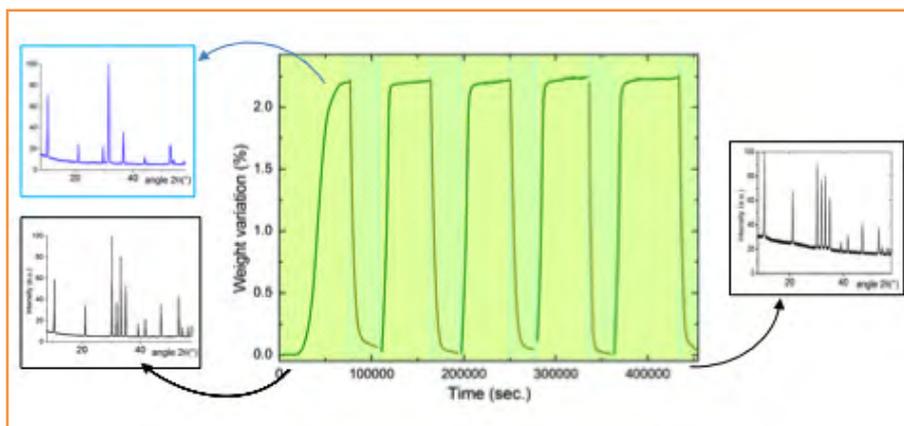


Figure 10 - Les courbes TGA enregistrées au cours de cinq cycles d'oxydation/réduction montrent la reproductibilité de l'absorption et la désorption de 0,5 O par unité LuFe_2O_4 . En insert : les diffractogrammes de RX sur poudre des phases M (réduite), M' (oxydée) et celui enregistré après cinq cycles complets.

le diffractogramme de RX sur poudre de la phase M' oxydée (figure 10). Diffraction des RX et diffraction des électrons attestent de la qualité des cristaux, qui n'est pas affectée par ces glissements importants et parfaitement reproductibles.

En guise de conclusion

Cet article a pour but d'illustrer la richesse des mécanismes structuraux mis en jeu dans les « cristaux », quelle que soit la nature de la « particule non identifiée » translétée dans les trois dimensions de l'espace. Ce ne sont que quelques exemples d'événements, parmi les innombrables autres que la matière condensée adopte entre ordre et désordre. Les défauts sont inévitables dans les matériaux complexes, et leurs propriétés (conductivité, magnétisme, optique, mécanique, catalyse...) sont toujours intimement liées à la qualité des micro- et nanostructures. Il n'y a pas de recette magique pour aller vers l'optimisation de ces propriétés. Dans les exemples choisis, les ordres OO et CO peuvent évoluer avec des substitutions judicieuses des cations, dans les carbonates supraconducteurs par un approfondissement des potentielles sources de pollution au cours de la synthèse et dans les ferrites, une attention portée à toutes les réflexions, aussi faibles soient-elles. Le cas des désaccords de structures, comme celui des manganites, est différent et conduit à la formation de matériaux toujours complexes, des phases ordonnées aux aperiodiques. Identifier ces anomalies pour comprendre est toujours une première étape qui donne les clés d'un système. La seconde étape – la voie vers un certain contrôle de leurs imperfections – est toujours le fruit de nombreux allers et retours entre les différents acteurs des études structurales, spectroscopiques, chimiques et physiques.

Et après ? Les dernières générations de microscopes électroniques en transmission (TEM/STEM : « scanning transmission electron microscopy »), double corrigés, associés aux techniques de spectroscopie et de précession des électrons, permettent désormais des analyses très fines, quelquefois *in situ*, de phénomènes chimiques, électroniques et structuraux atteignant une échelle inférieure à l'angström. Ces nano-laboratoires, presque pico-laboratoires, fourniront

les outils nécessaires pour de telles recherches, via des analyses nanostructurales, qui ne peuvent être menées par d'autres techniques.

Références

- [1] Colliex C., *La microscopie électronique*, Collection Que sais-je ?, Presses Universitaires de France, 1998, n° 1045.
- [2] Williams D.B., Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, 1996.
- [3] Goodenough J.B., Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$, *Phys. Rev.*, 1955, 100, p. 564.
- [4] Hervieu M., Maignan A., Martin C., Nguyen N., Raveau B., Double "Mn³⁺" stripes in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: new type of charge ordering at room temperature, *Chem. Mater.*, 2001, 13, p. 1356.
- [5] Beran P., Malo S., Martin C., Maignan A., Nevrina M., Hervieu M., Raveau B., Solid " $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ " phase diagram: a discontinuous evolution, *Solid State Sc.*, 2002, 4, p. 917.
- [6] Hervieu M., Boullay P., Doméngès B., Maignan A., Raveau B., The oxycarbonate $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_4\text{Cu}_5\text{CO}_3\text{O}_{11}$, $n=2$ member of the "123"-type derivatives $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_n\text{Ba}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}\text{CO}_3\text{O}_{7n-3}$, *J. Solid State Chem.*, 1993, 105, p. 300.
- [7] Hervieu M., Michel C., Pelloquin D., Maignan A., Raveau B., Order-disorder phenomena in the perovskite-related oxycarbonates $\text{SrMn}_{1-y}(\text{B}, \text{C})_y\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Chem.*, 2000, 149, p. 226.
- [8] Hervieu M., Mellenne B., Retoux R., Boudin S., Raveau B., The route to fullerene-like oxides, *Nature Materials*, 2004, 3, p. 269.
- [9] Boudin S., Mellenne B., Retoux R., Hervieu M., Raveau B., New aluminates with a tetrahedral structure closely related to the c84 fullerene, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, p. 5954.
- [10] Lebedev O., Bals S., Van Tendeloo G., Snoeck G.E., Hervieu M., Retoux R., Boudin S., Mixed $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{33}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{48}\text{O}_{141}$ fullerenoids: the defect structure analysed by (S)TEM techniques, *Int. J. Mat. Res.*, 2006, 97, p. 978.
- [11] Ikeda N. *et al.*, Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 , *Nature*, 2005, 436, p. 1136.
- [12] Bourgeois J., Hervieu M., Poienar M., Abakumov A., Elkaim E., Sougrati M.T., Porcher F., Damay F., Rouquette J., van Tendeloo G., Maignan A., Haines J., Martin C., Evidence of oxygen-dependent modulation in LuFe_2O_4 , *Phys. Rev. B*, 2012, 85 : 064102.
- [13] Isobe M., Kimizuka N., Iida J., Takekawa S., Structures of LuFeCoO_4 and LuFe_2O_4 , *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1990, 46, p. 1917.
- [14] Hervieu M., Guesdon A., Bourgeois J., Elkaim E., Poienar M., Damay F., Rouquette J., Maignan A., Martin C., Oxygen storage capacity and structural flexibility of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Nature Mat.*, 2013, p. 74.



M. Hervieu



C. Martin



A. Maignan

Maryvonne Hervieu (auteur correspondant) est professeur émérite, **Christine Martin**, directrice de recherche, et **Antoine Maignan**, directeur de recherche, au Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT)*.

* CRISMAT, ENSICAen, UMR CNRS 6508, 6 boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex.
Courriels : maryvonne.hervieu@ensicaen.fr ; christine.martin@ensicaen.fr ; antoine.maignan@ensicaen.fr

Les défauts des matériaux cristallins

Portrait d'une minorité influente

Gilles Wallez

- Résumé** L'imperfection du cristal se manifeste sous une multitude de formes chimiques ou physiques. Même peu visibles et très minoritaires, les défauts jouent un rôle majeur dans des propriétés aussi diverses que la plasticité, la conductivité ou la vulnérabilité à la corrosion. À travers quelques exemples tirés de notre quotidien, cet article montre comment, après des millénaires d'approches empiriques, la compréhension et la maîtrise de ce vaste répertoire ont donné naissance à une ingénierie raisonnée des matériaux.
- Mots-clés** **Cristallographie, matériaux, défauts, non-stœchiométrie, propriétés physiques.**
- Abstract** **Crystal defects: portrait of an influential minority**
Crystals contain numerous forms of defects, either physical or chemical. Even in very faint concentrations, they play a key role in properties like plasticity, conductivity and sensitivity to corrosion. Through very common examples, this article shows how understanding and controlling these defects has led to the rise of a reasoned engineering of the materials.
- Keywords** **Crystallography, materials, defects, non-stoichiometry, physical properties.**

À l'œil de l'observateur, le cristal apparaît comme un objet d'une beauté singulière par la planéité de ses faces, la rectitude de ses arêtes, voire une transparence et un éclat uniques parmi les œuvres de la nature. Objet de fascination depuis toujours, son nom suffit à évoquer une pureté et une perfection profondément ancrées dans notre esthétique et notre symbolisme.

Le modèle scientifique du *cristal parfait* fait naturellement écho au sens commun. Conséquence de la loi des *indices rationnels simples* (René-Just Haüy, 1774) et de celle des *proportions définies* (Joseph Proust, 1797), il définit le cristal comme la répétition tri périodique d'un motif stœchiométrique. Séduisant par la rationalité qu'il introduit dans les proportions chimiques et géométriques, il prévalut durant tout le XIX^e siècle, mais ce règne absolu ne reposait que sur le trompe-l'œil d'une chimie encore essentiellement moléculaire et sur l'inaccessibilité de l'échelle atomique.

Ce modèle fut contesté dès ses débuts par Claude-Louis Berthollet, pionnier d'un équilibre chimique qui impliquait une variabilité continue des compositions. La validité de son intuition ne fut toutefois établie que par la thermodynamique des années 1880, l'imperfection du solide cristallin n'étant observée expérimentalement qu'au XX^e siècle, grâce au développement de techniques d'analyse adaptées (diffraction, mesures de diffusion, microscopie électronique). Si aujourd'hui le modèle du cristal parfait reste largement valable dans l'approche globale des structures, le *défaut*, même extrêmement minoritaire, s'impose comme élément fondamental des sciences du solide et partenaire du génie des matériaux.

Une grande famille

Le terme *défaut*, qui s'entend ici dans une acception dépourvue de connotation négative, désigne toute anomalie de la périodicité du milieu cristallin. On adopte généralement une classification dimensionnelle :

- Un défaut ponctuel (*figure 1*, gauche) consiste en une absence d'atome dans un site normalement occupé (*lacune*), ou au contraire en sa présence dans un site normalement vacant (*interstitiel*) ou propre à un autre type d'atome (*substitution*).
- Constituée d'une ligne d'atomes dont l'environnement immédiat est altéré, la *dislocation* est une combinaison en proportions variables de deux archétypes : la forme *coin* (*figure 1*, centre), due à la présence de plans réticulaires incomplets, et la forme *vis* (*figure 1*, droite) qui résulte du cisaillement de la structure.
- La *surface externe* et les *joints de grains* des solides polycristallins métalliques et céramiques (*figure 1*, gauche) constituent les limites du réseau cristallin. Ils sont formés d'atomes dotés d'une coordinence incomplète ou altérée qui les rend peu stables et réactifs.
- La ségrégation d'atomes étrangers ou de lacunes, qui survient par exemple au refroidissement, aboutit fréquemment à la formation d'*amas*. Une précipitation massive génère des microstructures composites, comme par exemple la *perlite* dans les aciers, alternance de lamelles de fer à faible taux de carbone et de cémentite Fe₃C.
- Le *désordre de position* consiste généralement en une distribution aléatoire d'éléments différents dans des sites équivalents. Dans la forme ordonnée de l'alliage Au₁Cu₁, les

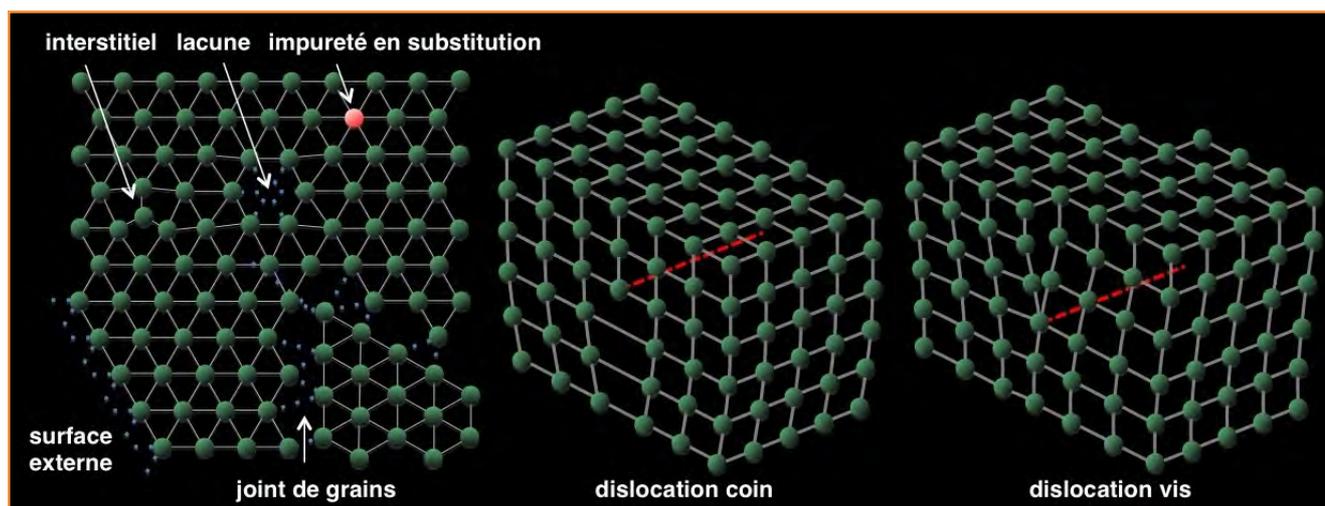


Figure 1 - Quelques types simples de défauts.

atomes d'or et de cuivre occupent des sites distincts, mais ils se répartissent de façon quelconque sur ces mêmes sites dans la forme désordonnée. Le désordre peut également survenir par *amorphisation*, ou perte de l'ordre à longue distance comme dans les verres.

- Défaut de nature chimique, la *non-stœchiométrie intrinsèque* consiste en une déviation continue des proportions atomiques de la formule « idéale » du cristal. Ainsi la wüstite FeO s'écrit en réalité $Fe_{1-x}O$ ($0,04 \leq x \leq 0,12$). *Extrinsèque*, elle résulte de l'introduction d'un élément étranger, qui constitue le soluté d'une *solution solide*. Le phénomène procède par *substitution* si l'élément étranger et l'hôte présentent de bonnes compatibilités stériques et chimiques, comme dans la plupart des alliages intermétalliques (l'or dans le cuivre, le chrome dans l'acier inox), ou par *insertion* en site interstitiel si le rayon du premier est assez petit.

Enthalpie contre entropie

Dans un cristal à l'équilibre, la formation d'un défaut, non-stœchiométrie exclue, s'accompagne d'un accroissement de l'enthalpie Δh , soit par la rupture de liaisons (lacunes, dislocations coin, surfaces...), soit à cause des contraintes élastiques qu'il exerce sur l'environnement (interstitiels, dislocations...). L'enthalpie du cristal augmente avec le nombre de défauts, mais l'entropie de configuration $S = k \cdot \ln(\Omega)^{(1)}$ s'accroît bien plus rapidement, d'où une concentration à l'équilibre : $n/N \approx \exp(-\Delta h/kT)$. Le défaut apparaît donc comme une « nécessité thermodynamique » dont la population à l'équilibre, rarement élevée, est cependant non nulle et croissante avec la température.

À la différence, la non-stœchiométrie intrinsèque résulte de l'équilibre du solide avec son environnement. Ainsi, la variabilité de la formule $Fe_{1-x}O$ (en réalité $(Fe^{II}_{1-3x}Fe^{III}_{2x})O$) est liée au déplacement de l'équilibre redox entre les couples O_2/O^{2-} et Fe^{III}/Fe^{II} , le taux de Fe^{III} augmentant avec la pression partielle p_{O_2} . Fréquent parmi les composés à cations à valence variable, ce comportement démontre de façon éclatante la pertinence des objections de Berthollet quant à la validité de la loi des proportions définies dans les solides.

La formation de solutions solides est principalement régie par l'enthalpie de formation des liaisons entre le soluté et le solvant. Mais ici encore, l'entropie de configuration justifie qu'une impureté se stabilise à des concentrations non négligeables dans une matrice cristalline *a priori* peu compatible,

comme le plomb dans l'étain, malgré les tendances des deux éléments à adopter des coordinences très différentes (12 pour Pb, 4 pour Sn). L'approche thermodynamique explique ainsi pourquoi la notion de stœchiométrie, pertinente à l'échelle de la molécule, perd tout sens à celle de l'édifice cristallin.

Ces considérations supposent que le solide a atteint l'équilibre thermodynamique et chimique. À l'ambiante, la concentration en défauts devrait être bien plus faible qu'à la température d'élaboration généralement élevée des matériaux cristallins. Cependant, leur résorption lors du refroidissement repose sur des processus de diffusion très lents dans le solide, car ils nécessitent de rompre et de recombiner des liaisons fortes, au contraire des liquides et des gaz⁽²⁾. Le coefficient de diffusion variant lui-même selon la loi d'Arrhenius, le retour à l'équilibre sera d'autant plus lent que la température est basse. Par exemple, l'or fondu puis cristallisé comporte environ 0,02 % de lacunes qui s'éliminent par diffusion vers la surface, selon une cinétique qui nécessite un refroidissement progressif. Dans le cas contraire, le cristal présentera des défauts en sursaturation, éventuellement regroupés en amas afin de réduire l'excès d'enthalpie. Nous verrons par la suite que cet état métastable est très commun parmi les matériaux et souvent porteur d'effets hautement bénéfiques.

Témoignage ou acteur de l'histoire du matériau

La lenteur du retour à l'équilibre à température ambiante pérennise donc les défauts formés durant et après la fabrication, ainsi que les propriétés physiques et chimiques qu'ils induisent. Le matériau porte en lui des marques lisibles de la nature des réactifs utilisés, des traitements thermiques, chimiques et mécaniques subis à chaque stade de sa vie.

Si l'origine des défauts apparaît aussi variée que leur typologie, leur existence peut aussi bien résulter d'une tendance naturelle du matériau que d'un choix délibéré de son concepteur. Ainsi le gallium, présent dans les minerais d'aluminium, constitue une *impureté* indésirable dans les alliages dont il accélère la corrosion. Au contraire, on l'introduit volontairement comme *dopant* dans les semi-conducteurs afin d'en améliorer les propriétés électroniques. Si elles ont une même signification chimique, les notions d'impureté et de dopant renvoient donc respectivement à l'aspect « subi » ou au contraire « choisi » du défaut.

De l'âge du fer...

La sidérurgie constitue sans doute l'exemple le plus remarquable d'une science issue de millénaires d'expérimentation mais restée longtemps empirique à cause de la difficulté de percevoir la présence et le rôle de défauts pourtant omniprésents et de formes multiples.

Utilisé pour réduire le minerai, le carbone s'introduit également dans les interstices de la structure du fer (appelé *fonte* ou *acier* selon la concentration), dont il augmente fortement la dureté. Cependant, si la forme *austénite* à structure cubique compacte, stable au-dessus de 723 °C, présente des sites octaédriques pouvant accueillir le carbone, la forme basse température, ou *ferrite* cubique centrée, ne comporte que des sites tétraédriques, donc trop petits. Ne pouvant se maintenir en solution lors du refroidissement, le carbone présent se démixe pour donner la *perlite* évoquée précédemment. La ségrégation est doublement néfaste, car outre l'appauvrissement en carbone de la phase ferreuse qui réduit sa dureté, elle provoque la formation de *cémentite* Fe_3C , très vulnérable à la corrosion. La trempe pratiquée par le forgeron depuis la nuit des temps trouve ici sa justification : privé d'énergie thermique, le carbone ne peut plus diffuser et reste à l'état métastable au sein de la structure ferreuse dont il améliore les propriétés mécaniques sans augmenter la vulnérabilité à la corrosion.

Un autre type de défaut fit une entrée en scène remarquée au début du XX^e siècle, bien qu'il ne fût réellement observé que cinquante ans plus tard. À l'époque, le premier modèle de liaison dans les solides métalliques, dit de l'*électron libre*, avait permis un calcul de leur dureté, hélas surévaluée d'un facteur 10^3 à 10^4 . Bien que sommaire, le modèle chimique était suffisamment correct, mais on ignorait à l'époque l'existence de dislocations en grand nombre dans les solides métalliques. En leur absence, le fer posséderait effectivement des propriétés mécaniques si extraordinaires qu'on pourrait soulever une masse de plusieurs tonnes à l'aide d'un fil d'un mm^2 de section, de même qu'il nous serait impossible de tordre une petite cuiller. On ne pourrait en effet provoquer une déformation plastique qu'en faisant glisser les uns sur les autres des plans entiers d'atomes (*figure 2*, gauche). Or, rompre simultanément *toutes* les liaisons reliant deux plans nécessite une énergie considérable. Dans un métal *réel* (*figure 2*, droite), la contrainte exercée se traduit au contraire par un glissement progressif des plans, à mesure du déplacement des dislocations, un mécanisme qui confère à ces matériaux une plasticité appréciée dans nombre d'applications.

Enfin, on ne saurait clore ce bref aperçu de la réalité du fer sans évoquer une de ses propriétés les plus indésirables : la corrosion. Comme nous l'avons vu, le rapport Fe^{III}/Fe^{II} varie dans les oxydes de fer en fonction du potentiel oxydant.

Faible à l'interface métal-oxyde, il est plus important au contact de l'air, ce qui génère des gradients de concentration des deux cations. Conformément à la première loi de Fick, ceci provoque la diffusion des ions Fe^{II} vers la surface et leur oxydation en Fe^{III} , tandis que de nouveaux atomes de fer s'oxydent à l'interface interne pour combler le déficit en ions Fe^{II} . Ce mécanisme sans fin diffère radicalement de la formation des fines couches d'alumine Al_2O_3 sur l'aluminium, ou de Cr_2O_3 à la surface de l'inox, oxydes stœchiométriques dans lesquels l'absence de gradients interdit la diffusion des cations et permet la passivation de la surface. La perte par corrosion d'environ 150 millions de tonnes d'acier par an dans le monde donne la mesure de l'impact économique de cette non-stœchiométrie.

... à celui du silicium

Matériau emblématique de l'ère actuelle, le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans les domaines de l'électronique et de la conversion photovoltaïque. Compte tenu des caractères antagonistes des porteurs de charges, électrons (n) et trous électroniques (p), et de leur faible concentration, de l'ordre de 10^{10} fois inférieure à celle des métaux, il est nécessaire de leur assurer un libre parcours moyen de plusieurs centaines de μm , soit environ 10^5 mailles afin de limiter les recombinaisons, sources de pertes de courant. Ceci n'est possible qu'au prix d'une éradication quasi totale des défauts susceptibles d'entraver leur déplacement et d'un contrôle de qualité plus drastique que pour tout autre produit industriel.

Le procédé de fabrication commence par une étape de purification chimique par distillation poussée d'un précurseur comme le trichlorosilane $SiHCl_3$ ⁽³⁾, afin d'éliminer les métaux à valence variable comme le fer, capable de « piéger » les charges. Après réduction, le silicium est fondu, puis cristallisé par tirage Czochralski à partir d'un germe (env. $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) et refroidi lentement. On obtient un cylindre de plusieurs centaines de kilogrammes, dont le taux d'impuretés ne dépasse pas 0,1 ppb, soit l'équivalent d'un humain rapporté à la population mondiale. Monocristallin et à l'équilibre thermodynamique, il est en outre exempt des barrières que constituent les joints de grains et ne comporte que très peu de lacunes et de dislocations, dont les radicaux $Si\bullet$ environnants constitueraient autant de pièges à charges.

À l'opposé, certains défauts du semi-conducteur sont de précieux alliés pour l'électronicien. On crée ainsi un centre donneur en substituant un atome de silicium (colonne 14) par du phosphore (col. 15), qui partage quatre de ses cinq électrons de valence pour former quatre liaisons à l'identique de l'atome hôte, le cinquième devenant quasi libre. On parle alors de dopage n , ou au contraire de dopage p si comme le bore (col. 13), l'élément crée un trou électronique par emprunt d'électron. Même très dilué, le dopant injecte bien plus de porteurs que la formation spontanée de paires $n-p$. Ainsi, un dopage en phosphore à 0,1 ppm génère une densité de porteurs n 10^7 fois supérieure à celle du silicium absolument pur, état de référence hypothétique car techniquement et thermodynamiquement inaccessible. L'effet du dopant peut être comparé à celui d'un acide fort qui, à une dilution semblable, génère plus de protons que l'autoprotolyse de l'eau.

Outre qu'il accroît la conductivité du silicium, le dopant modifie fortement son niveau

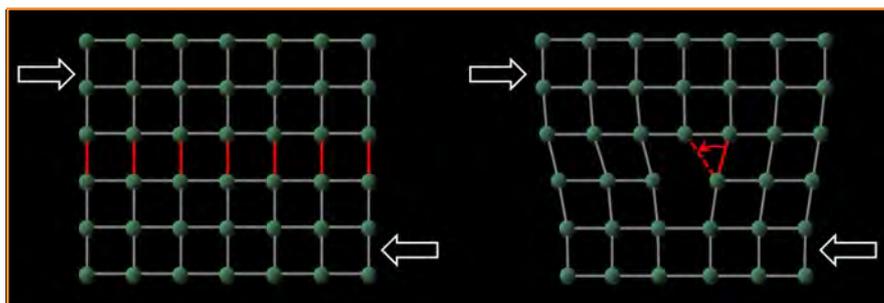


Figure 2 - Sous contrainte (flèches), le cristal parfait (à gauche) ne se déforme que par rupture simultanée d'un grand nombre de liaisons (rouges), contrairement au cristal disloqué (à droite).

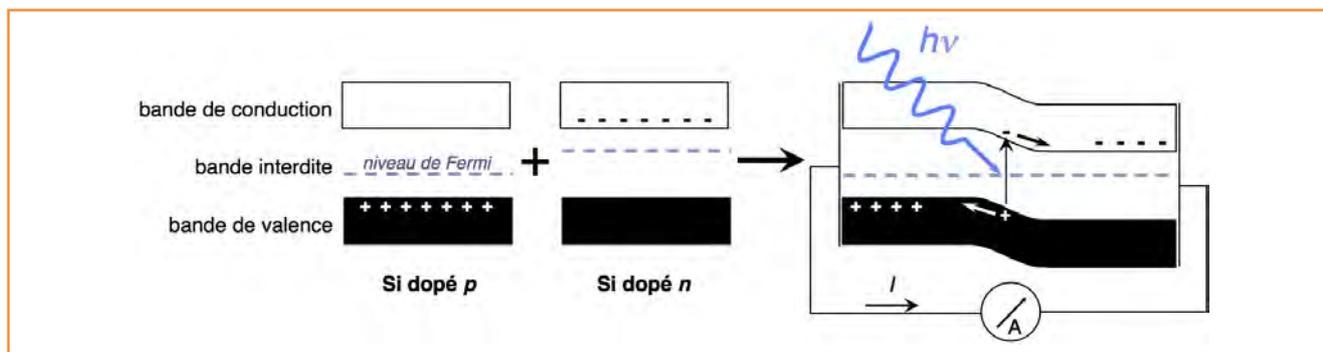


Figure 3 - L'effet photovoltaïque : la jonction de semi-conducteurs à dopages opposés égalise les niveaux de Fermi ; les paires $n-p$ qui se forment par illumination dans la zone intermédiaire sont séparées par le champ local et génèrent un courant.

de Fermi, ou potentiel chimique. Par exemple, un dopage à 0,1 ppm de phosphore l'augmente de 0,4 eV, alors que la même quantité de bore aura l'effet inverse. L'assemblage de zones à dopages opposés constitue la *jonction p-n*, véritable « couteau suisse » de l'électronique, dont le champ de potentiel est utilisé comme une barrière modulable dans les diodes et les transistors, ou pour séparer les charges dans une cellule photovoltaïque (figure 3). D'autres effets de dopage sont obtenus par de l'oxygène introduit dans le bain fondu, qui fixe efficacement les métaux-pièges, tandis que l'hydrogène diffuse très rapidement le long des lignes de dislocations dont il neutralise les radicaux $\text{Si}\cdot$ en formant des liaisons Si-H.

Quand le solide perd le réseau

La silice SiO_2 présente de nombreuses variétés cristallines, toutes constituées de tétraèdres SiO_4 connectés par les sommets. Sous forme de silex, elle fut un des premiers matériaux de l'humanité, très apprécié pour sa dureté élevée qui tient à la tridimensionnalité de la structure cristalline et à la covalence partielle de la liaison Si-O ($E_{\text{Si-O}} = 796 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). D'un point de vue chimique, l'acidité de la silice la rend réactive vis-à-vis des oxydes basiques des métaux alcalins et alcalino-terreux. À haute température, elle se combine donc aisément à des matières telles que la chaux (CaO), la potasse (KOH) et les cendres. En se fixant sur le silicium (appelé *formateur*), les anions O^{2-} provenant de ces ajouts (dits *fixateurs*) provoquent la rupture de pontages Si-O-Si – en d'autres termes, la dépolymérisation partielle de la charpente de tétraèdres –, tandis que les cations étrangers (ou *modificateurs*) s'introduisent dans les cavités de la structure. Comme

le montre la figure 4, l'édifice perd toute périodicité, l'ordre ne se manifestant plus qu'à l'échelle des tétraèdres SiO_4 dont la géométrie reste peu affectée. Si la silice pure peut également s'amorphiser par trempe, notons que ce processus nécessite sa fusion à une température d'environ 2 000 °C, bien supérieure à celle des verres classiques (1 500-1 600 °C), ce qui explique son apparition tardive dans l'inventaire des matériaux et une production bien plus limitée. Ainsi l'homme a longtemps taillé le silex, mais ne le fonda que depuis le XX^e siècle.

Dépourvu de réseau et donc de plans réticulaires, le solide amorphe ne manifeste ni faciès ni clivage. Ses surfaces de fractures prennent au contraire des formes courbes de coquilles dites « *conchoïdales* ». Par ailleurs, le libre parcours moyen des phonons étant fortement réduit par l'apériodicité du milieu, le verre possède une conductibilité inférieure d'un ordre de grandeur à celle du cristal de quartz, qui en fait un bon isolant thermique. Autre différence majeure, la solidification au refroidissement ne survient pas à une température donnée, mais s'étale sur un domaine de plusieurs centaines de degrés. En conséquence, des grandeurs qui présentent une discontinuité brutale lors d'une cristallisation (enthalpie, volume, module d'Young...) évoluent de façon continue pour un amorphe. L'art du verrier tire ainsi profit d'une viscosité modulable avec la température (et la composition, donc le degré de dépolymérisation) qui permet de multiples modes de mise en forme, pour la plupart inapplicables aux solides cristallins, comme le cintrage, l'étirage, le soufflage et la centrifugation.

Et pourtant ils bougent

A priori, la compacité des structures et la force des liaisons rendent les solides inorganiques peu propices à la mobilité atomique. Par ailleurs, aucun mouvement ne serait possible dans un cristal dont les atomes occuperaient exactement la totalité des sites réguliers. Seuls les défauts sont mobiles, comme le démontrèrent Schottky, Wagner et Frenkel au cours des années 1930 : une lacune se déplace en sens inverse des atomes qui viennent l'occuper, tandis qu'un interstitiel s'extrait relativement facilement du site métastable qu'il occupe pour en adopter un autre. Les transformations à l'état solide, comme les réactions chimiques ou le frittage des céramiques, dépendent de cette mobilité, ainsi que les échanges électrochimiques qui ont donné naissance à de nombreuses applications technologiques de notre quotidien.

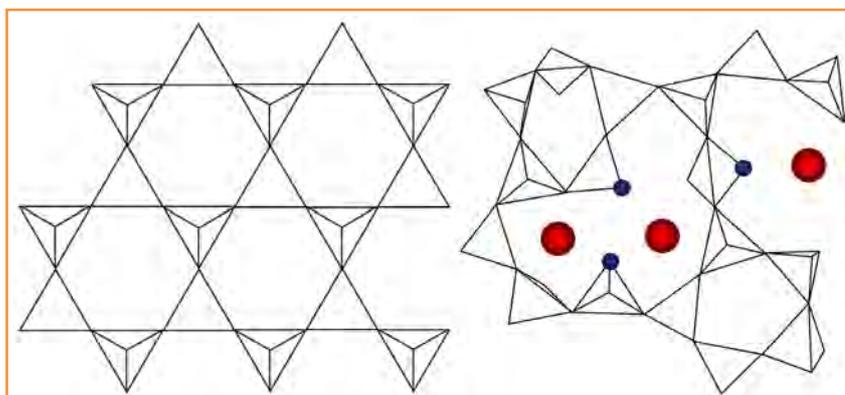


Figure 4 - Du cristal (à gauche) au verre (à droite) : l'amorphisation et la dépolymérisation sont dues à la présence des cations *modificateurs* (rouges) et des anions *fixateurs* (bleus).

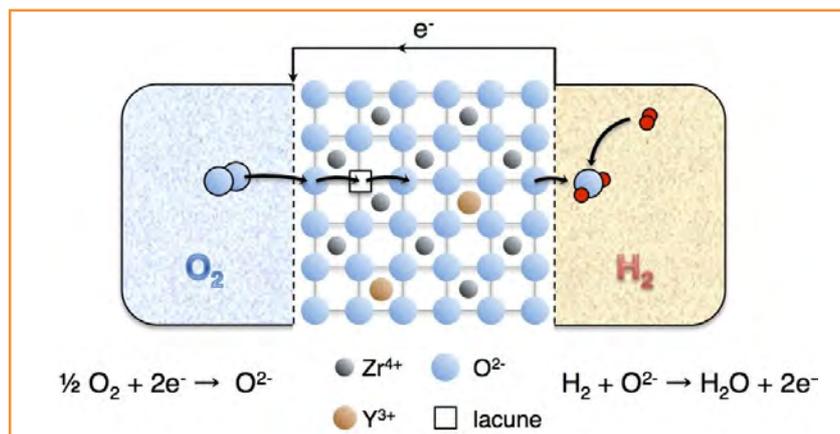


Figure 5 - Pile à combustible à électrolyte en zirconite yttrée : réactions aux électrodes et diffusion des anions O²⁻ lors de la décharge.

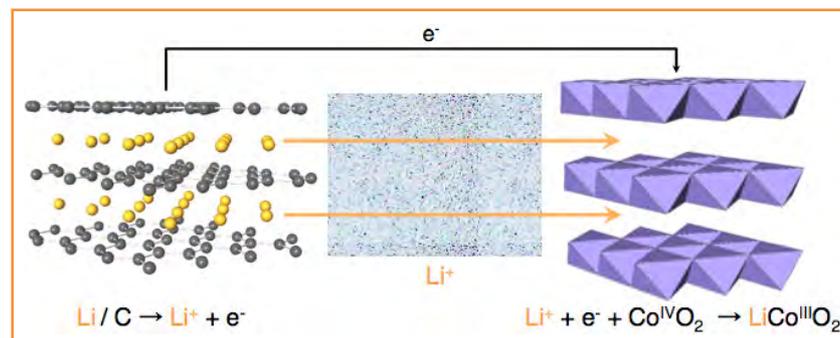


Figure 6 - Réactions aux électrodes lors de la décharge d'un accumulateur Li-ion.

- Innovations majeures pour l'industrie automobile, la pile à combustible, la sonde à oxygène et le convertisseur catalytique pour gaz d'échappement ont en commun d'exploiter les lacunes anioniques d'oxydes à structure fluorine CaF₂. Les deux premières utilisent la zirconite yttrée, une solution solide à environ 10 % de Y₂O₃ dans ZrO₂, dans laquelle une unité Y₂O₃ remplace deux ZrO₂ en formant une lacune d'oxygène⁽⁴⁾. Celle-ci devient très mobile vers 800-1 000 °C, mais la conductivité électronique reste suffisamment faible pour que le matériau puisse être utilisé comme électrolyte solide dans une pile à combustible (figure 5), où il assure le transport des ions O²⁻ du réservoir de dioxygène vers celui de dihydrogène.

Selon le même principe, la sonde à oxygène mesure le potentiel du couple O₂/O²⁻ – et donc la pression partielle p_{O₂} – de part et d'autre d'une membrane séparant le milieu ambiant d'un réservoir contenant O₂ sous une pression de référence. Elle est utilisée en sortie des moteurs thermiques pour évaluer le taux de gaz imbrûlés (hydrocarbures, NO_x, CO) et réguler le fonctionnement du convertisseur catalytique. Cet autre dispositif contient une nanopoudre d'oxyde de cérium CeO_{2-x} non stœchiométrique qui agit comme un tampon redox par variation du rapport Ce^{IV}/Ce^{III} : une p_{O₂} faible due à la présence de gaz imbrûlés entraîne une réduction partielle et la libération de dioxygène qui achève la combustion ; si au contraire p_{O₂} est suffisamment élevée, le catalyseur se réoxyde en prélevant O₂. L'unité Ce^{III}₂O₃ remplaçant deux Ce^{IV}O₂, les lacunes d'oxygène nécessaires aux échanges se forment par réduction, contrairement à la zirconite où la stabilité de l'ion Zr^{IV} nécessite une substitution chimique.

- Le développement des applications portables au cours des dernières décennies s'appuie largement sur celui des accumulateurs au lithium, dont la légèreté et le potentiel redox

très bas ($E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,0 \text{ V}$) permettent d'associer un rapport puissance/masse élevé à des tensions de l'ordre de 4 V. Dans un accumulateur lithium-ion (figure 6), l'électrode négative est à base de graphite, dont les liaisons de van der Waals inter-feuillets permettent d'insérer le lithium en position interstitielle. Lors de la décharge, le lithium se désintercale et diffuse à travers un électrolyte vers l'électrode positive qui contient un cation de transition à valence variable. Par exemple Co^{IV}O₂, également de structure lamellaire, accueille Li⁺ dans ses plans vacants, la compensation de charge s'opérant par réduction de Co^{IV}.

Conclusion

Il est surprenant de constater que la grande majorité des matériaux inorganiques se décrivent sur la base d'un nombre très limité de formes cristallines, quelques dizaines au plus. Les alliages métalliques dérivent presque tous des modèles cubique centré, hexagonal ou cubique compact, les semi-conducteurs des formes diamant et sphalérite (zinc-blende), et la structure pérovskite, commune à la plupart des piézoélectriques et ferroélectriques usuels, se retrouve aussi parmi les conducteurs ioniques et électroniques. Face à un inventaire aussi limité, l'extrême diversité des propriétés et des applications n'est rendue possible que par la remarquable aptitude du solide à s'écarter du modèle idéal et à stabiliser des défauts au-delà même des contingences

thermodynamiques. À la notion rigide de composé stœchiométrique, l'ingénierie des matériaux, utilisant la large gamme des traitements physiques et chimiques, oppose cette infinité de déclinaisons qui fait la richesse du solide.

Notes

- (1) $\Omega = (N/n)!(N-n)!$ est le nombre de distributions possibles de n défauts dans N sites.
- (2) De même, les interactions solide-gaz mises en jeu dans certains équilibres de non-stœchiométrie sont rapides à l'interface, mais leur cinétique globale est limitée par la faible vitesse de diffusion au sein du solide.
- (3) Le précurseur est formé à 300 °C selon l'équation $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ et réduit par inversion de la réaction à 1 100 °C.
- (4) $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Y}_{\text{Zr}}' + 3 \text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ suivant le formalisme de Kröger-Vink.

Bibliographie

- Lévy F., *Physique et Technologie des Semiconducteurs, Traité des Matériaux*, t. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1^{ère} éd., 1995.
- Barton J., Guillemet C., *Le Verre, Science et Technologie*, EDP Sciences, 2005.
- Elliott S., *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, 1998.
- Marucco J.-F., *Chimie des Solides*, EDP Sciences, 2004.
- Smyth D.M., *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, 2000.
- Collongues R., *La Non-Stœchiométrie*, Masson, 1971.



Gilles Wallez

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6*. Il enseigne également à l'École Normale Supérieure et à l'ENSCP-Chimie ParisTech, et travaille sur les relations entre la structure cristalline des matériaux oxydes et leurs propriétés physiques.

* Courriel : gilles.wallez@upmc.fr

Les quasicristaux

Denis Gratias

Résumé Cet article retrace l'histoire de la découverte des quasicristaux par Dany Shechtman et les premières interprétations théoriques de ses diagrammes de diffraction qui donnèrent naissance à la quasicristallographie, généralisation à $N > 3$ dimensions de la cristallographie usuelle. On discute ici la notion de quasipériodicité, résultat d'une coupe irrationnelle d dimensionnelle d'un objet périodique $N > d$ dimensionnel, en revisitant les concepts fondamentaux de la cristallographie dans ce nouveau contexte généralisé.

Mots-clés **Quasicristal, quasipériodicité, cristallographie, diffraction, structures, ordre.**

Abstract **Quasicrystals**

This paper retraces the history of the discovery of quasicrystals by Dany Shechtman and presents the first theoretical interpretations of the diffraction patterns that lead to build the so called quasicrystallography, that is a generalization of the usual crystallography to spaces of dimension higher than 3. The basic notion of quasiperiodicity – generated by a d -dim cut irrationally oriented of a $N > d$ -dim periodic object – is discussed and the fundamental concepts of standard crystallography are reviewed in this new generalized context.

Keywords **Quasicrystal, quasiperiodicity, crystallography, diffraction, structures, order.**

À la mémoire de Michel Fayard.

La découverte des quasicristaux

C'est le 8 avril 1982 que Daniel Shechtman, enseignant du Technion (Haïfa, Israël) en séjour au National Bureau of Standards de Gaithersburg-Maryland (NBS, aujourd'hui National Institute for Standard and Technology, NIST) observa pour la première fois un diagramme de diffraction électronique dans un alliage Al_6Mn rapidement solidifié qui le laissa stupéfait (*figure 1d*). Celui-ci, issu des précipités montrés sur la *figure 1a*, présentait en effet deux caractéristiques tenues alors pour parfaitement incompatibles entre elles : un diagramme de diffraction constitué de spots fins – signature d'un ordre périodique –, distribués selon une symétrie quinaire incompatible avec la périodicité. Observés selon d'autres directions de l'espace (*figures 1b-c*), ces précipités présentaient la symétrie de l'icosaèdre, symétrie interdite par les lois géométriques élémentaires de la périodicité cristalline.

Fasciné par cette incroyable trouvaille, Shechtman en parle autour de lui et reçoit toujours la même réponse : « *Cet objet est impossible et pourrait être le résultat d'un phénomène de maclage* », un arrangement de plusieurs cristallites orientés les uns par rapport aux autres, ici selon la symétrie de l'icosaèdre analogue au dessin de Dürer représenté *figure 2* (à gauche). Et pourtant, l'analyse fine par microscopie électronique (par imagerie dite en fond noir), faite et refaite sur des dizaines d'échantillons différents, convainc Shechtman qu'il ne s'agit pas de maclage : toutes les réflexions de diffraction supposées provenir de cristallites différents dans l'hypothèse d'un maclage proviennent invariablement et de façon homogène des mêmes zones ; la symétrie icosaédrique est présente jusqu'à la plus petite échelle de résolution de son microscope. Deux années plus tard, Richard Portier au CECM (Centre d'études de chimie métallurgique) de Vitry apportera la preuve définitive du bien-fondé de Shechtman grâce à la première micrographie de haute résolution prise en janvier 1985 montrée sur la *figure 1e* : la symétrie quinaire est bien présente jusqu'à l'échelle atomique, et il s'agit vraiment d'un nouvel arrangement ordonné des atomes dans un solide.

Ce n'est finalement qu'au cours de l'été 1984, soit deux ans après sa première observation, que Shechtman, toujours aussi intrigué, montre ses résultats à Ilan Blech, alors professeur au Technion. Celui-ci s'intéresse très vite au sujet en aiguisant sa réflexion autour d'une structure « amorphe » suffisamment bien ordonnée pour engendrer des pics de diffraction localisés, mais non périodique pour avoir une symétrie moyenne icosaédrique. Il va donc assembler au hasard des icosaèdres tous orientés de la même façon en les connectant deux à deux par une arête commune comme sur la *figure 2* (à droite). L'ordre engendré par ce modèle tient à deux faits. *Primo*, les amas atomiques locaux (les icosaèdres) ont la symétrie icosaédrique et sont tous parallèles entre eux, ce qui assure un ordre d'orientation à longue distance. *Secondo*, les amas sont connectés les uns aux autres par un seul et même jeu de N vecteurs qui forme une orbite complète e_k du groupe de l'icosaèdre selon les directions binaires. Ceci a pour conséquence que les centres de gravité des amas atomiques se déduisent les uns des autres par des vecteurs R_i qui sont des **combinaisons linéaires entières** des vecteurs de l'orbite e_k de connexion :

$$R_i = \sum_{k=1}^N n_k^i e_k$$

L'ensemble formé par les vecteurs de la forme R_i s'appelle un Z -module de rang N . Lorsque le rang N est égal à la dimension d de l'espace, le Z -module est alors un réseau. C'est ce fait (démontré bien plus tard) que les amas atomiques du modèle de Blech se distribuent sur un sous-ensemble des nœuds d'un Z -module qui lui confère ses remarquables propriétés de diffraction avec des intensités très localisées dans l'espace réciproque aux points du Z -module dual du précédent.

Encore que leur modèle pêche lourdement par une densité beaucoup trop faible, Blech et Shechtman rédigent un article soumis en juillet 1984 à *Journal of Applied Physics* où ils expliquent qualitativement les propriétés de diffraction de

cette nouvelle phase icosaédrique avec les simulations numériques de Blech. L'article est refusé au motif qu'il est considéré par le referee comme ne pouvant intéresser au plus que quelques métallurgistes !

Entre-temps, Shechtman a confié une version de cet article à John W. Cahn, « senior scientist » au NBS, mondialement

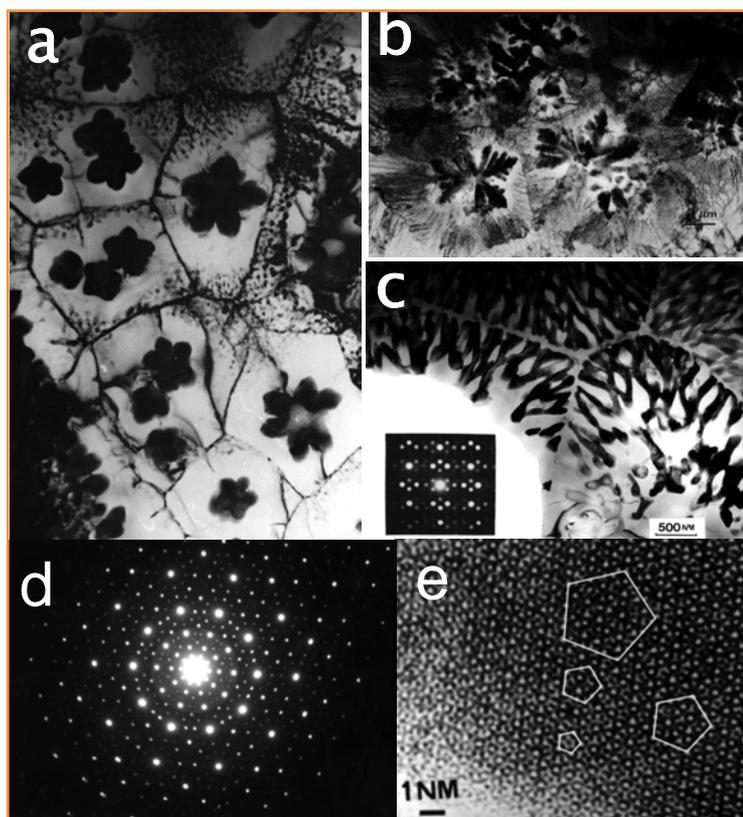


Figure 1 - a, b et c) Clichés de microscopie électronique à transmission de l'alliage Al_6Mn rapidement solidifié ; on observe au sein des grains d'aluminium de taille d'une dizaine de μm , des nodules dendritiques dont la diffraction (d) présente des spots fins bien localisés, signature apparente de périodicité mais dont la symétrie globale est icosaédrique. e) Le cliché de haute résolution d'un de ces nodules montre une organisation quinaire remarquablement ordonnée mais non périodique : c'est un quasicristal. Clichés : Richard Portier, DR.

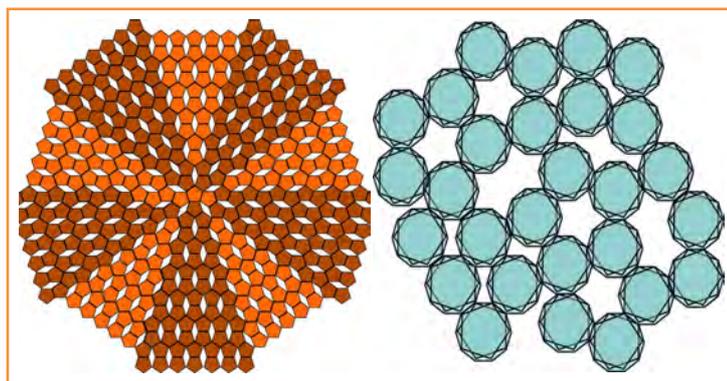


Figure 2 - Deux façons de faire apparaître une symétrie quinaire. À gauche : dix individus cristallins forment une macule multiple de symétrie pentagonale par rapport au centre ; lorsqu'on s'éloigne du centre, la symétrie pentagonale disparaît au profit de la symétrie d'un ou plusieurs cristallites. À droite : le modèle de Ilan Blech consiste en un assemblage au hasard d'icosaèdres parallèles connectés par des arêtes ; ce modèle conduit à un diagramme de diffraction fait de pics très localisés et de symétrie globale icosaédrique. Par contre, cet empilement laisse de très nombreux interstices peu compatibles avec la compacité réelle de la phase Al_6Mn découverte par Shechtman.

connu pour ses travaux en thermodynamique, parmi lesquels la notion de décomposition spinodale dont il est l'un des pères avec J.E. Hilliard. Cahn reste perplexé sur cette rédaction et suggère aux deux auteurs de faire un article plus court centré sur le problème, central à ses yeux, de savoir si un ordre parfait peut exister au-delà de la périodicité conduisant à la symétrie icosaédrique et engendrant une figure de diffraction purement ponctuelle comme pour les cristaux. Shechtman propose à Cahn de conduire cette réflexion. Courant août 1984, Cahn part à l'Institut de physique théorique à l'Université de Californie (Santa Barbara) où il avait invité le présent auteur à participer à un échange longue durée (six mois) entre science des matériaux et physique théorique. À peine a-t-il fini son exposé sur la découverte de Shechtman que, voyant mon enthousiasme et connaissant mon goût pour la symétrie, Cahn me propose de travailler à ses côtés sur la nature de ce type de diffraction quinaire. Arrivés le lendemain à Washington DC pour rejoindre Shechtman au NBS, nous découvrons les ouvrages de H. Bohr [1] et A. Besicovic [2] sur les fonctions presque périodiques qui nous apparaissent comme la solution probable d'un ordre idéal presque périodique susceptible de conduire à de la diffraction cohérente de même nature que celle des cristaux. L'article annonciateur de la découverte d'un nouvel ordre quasipériodique dans les solides est rédigé rapidement. Envoyé à *Physical Review Letters* le 7 octobre et immédiatement accepté, il est publié le 20 novembre 1984 [3], soit finalement plus de deux ans et demi après la première observation de Shechtman.

Presque concomitamment, sort le 24 décembre le fameux article de D. Levine et P.J. Steinhardt qui désignent la phase de Shechtman sous le terme maintenant consacré de *quasicrystal* [4] et en donnent une première définition théorique rigoureuse qui vient justifier de façon théorique notre intuition d'objets presque périodiques (dont la quasipériodicité est un cas particulier).

Les choses vont s'accélérer début 1985 avec un atelier de travail sur la cristallographie mathématique organisé en janvier à l'Institut des hautes études scientifiques (IHES, Gif-sur-Yvette) par Marjorie Senechal et Louis Michel, auquel j'assiste en compagnie de Cahn et Shechtman. J'ai le redoutable honneur de présenter aux mathématiciens de l'IHES les observations de Shechtman en tentant d'approfondir la connexion avec la notion de presque-périodicité de Bohr et Besicovic. Deux jeunes chercheurs sont dans l'assistance, Michel Duneau et André Katz, qui ont réponse à toutes les questions. S'ensuit une longue discussion qui chamboule le programme en conduisant Katz à exposer, de façon totalement improvisée, la méthode dite de coupe et projection devenue la base de la quasicristallographie [5]. Aloysio Janner, participant enthousiaste de l'atelier et l'un des inventeurs de la description des phases incommensurables *via* les super-espaces [6], va immédiatement comprendre la place des quasicristaux dans les solides en s'écriant : « *Les quasicristaux sont le chaînon manquant des phases incommensurables !* » En sortant de ce séminaire, nous avons compris la nature de cet ordre géométrique nouveau et dispositions des outils nécessaires pour commencer l'étude structurale des quasicristaux sous l'hypothèse qu'ils sont des solides dont les atomes sont distribués de façon quasipériodique.

Outre Louis Michel, de grandes personnalités de la physique et de la chimie nous ont immédiatement apporté leur adhésion : André Guinier, Jacques Friedel, et tout

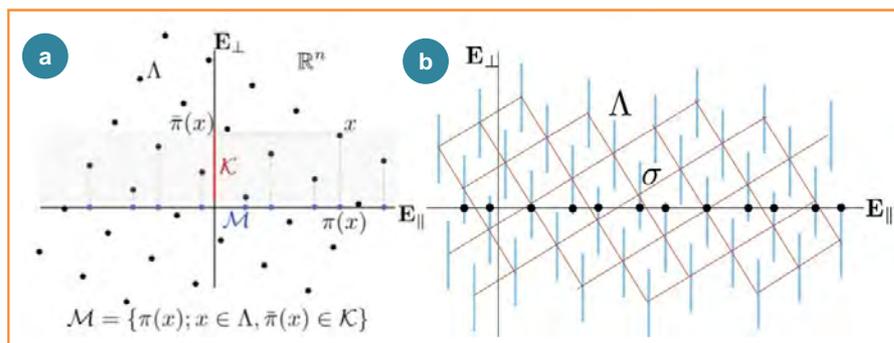


Figure 3 - a) L'algorithme de coupe et projection original consiste à sélectionner les points x du réseau qui sont à l'intérieur d'une bande (en grisé) d'épaisseur K selon l'espace perpendiculaire (la coupe) et à projeter ces points dans l'espace parallèle. b) La méthode de coupe simple consiste à « étirer » chaque nœud de réseau le long de l'espace perpendiculaire en un segment S que l'on désigne par surface atomique ; la construction consiste alors à collecter les intersections de ces segments (en bleu) avec l'espace parallèle. Les deux méthodes sont équivalentes : à chaque bande de coupe définie dans l'une, il correspond, dans l'autre, une surface atomique dont la taille dans l'espace perpendiculaire est égale à l'épaisseur de la bande de la première.

particulièrement Michel Fayard, nouvellement nommé directeur scientifique du département de Chimie du CNRS et qui mit rapidement sur pied un programme de collaboration scientifique entre le CNRS, le NBS et le Technion, scellant dès mars 1985 une recherche multidisciplinaire commune entre les trois organismes. C'est grâce à lui que la France va se trouver ainsi à la pointe de la recherche sur les quasicristaux, aucun autre pays n'ayant réagi aussi rapidement et positivement devant ce nouveau concept issu directement des mathématiciens et accepté avec la plus grande facilité par toute la communauté de physique et chimie du solide.

De la quasipériodicité

Un quasicristal est un solide dont les atomes se distribuent dans l'espace de façon quasipériodique. Un objet dans un espace de dimension d est quasipériodique s'il peut être engendré par une coupe d -dimensionnelle d'un objet périodique dans un espace de dimension $N > d$ orienté de façon irrationnelle par rapport au réseau de ce dernier. Par exemple, la fonction périodique à deux variables x et y , somme de deux cosinus d'arguments incommensurables entre eux $f(x,y) = \cos 2\pi x + \cos 2\pi\sqrt{2}y$ de périodes 1 et $1/\sqrt{2}$, coupée par la droite $y = x$, conduit à la fonction quasipériodique à une variable $f(x) = \cos 2\pi x + \cos 2\pi\sqrt{2}x$.

L'algorithme développé par Katz et Duneau [5] était à l'origine une technique de calcul destinée à construire sur ordinateur des pavages non périodiques remarquables inventés par le physicien théoricien Roger Penrose et vulgarisés par Martin Gardner en 1977 dans *Scientific American* [7]. Leur objectif était alors de trouver des distributions non périodiques de points dans le plan qui soient susceptibles de correspondre à des états fondamentaux non périodiques du solide. Mais c'est finalement au grand mathématicien Yves Meyer que l'on doit la première et la plus simple définition des pavages quasipériodiques dans son ouvrage *Théorie des nombres et analyse harmonique* publié en 1972 [8], pavages désignés universellement aujourd'hui par *ensembles de Meyer*.

L'algorithme le plus simple est celui qui engendre une séquence quasipériodique de points sur la droite dessinée sur la figure 3a. On considère un réseau carré Λ orienté de façon irrationnelle par rapport à l'horizontale, notée espace parallèle, qui est ici l'espace physique à une dimension. On place une bande d'épaisseur K selon la verticale qu'on désigne par

espace perpendiculaire (en grisé sur le dessin de la figure 3a). On collecte tous les nœuds du réseau qui sont à l'intérieur de la bande et on les projette dans l'espace physique. On obtient ainsi une séquence quasipériodique de points sur la droite horizontale constituée de segments courts et longs selon que deux points consécutifs sélectionnés sont l'une ou l'autre des arêtes du carré unité. Le lien avec les concepts développés par Janner et Janssen [6] dès 1977 pour les phases incommensurables se fait en observant qu'au lieu de sélectionner des points dans une bande, on peut associer à chaque point un segment vertical de longueur égale à l'épaisseur de la bande et collecter les points d'intersection entre ces segments et la droite horizontale comme sur la figure 3b. Ces segments verticaux s'appellent les surfaces atomiques et sont l'objet principal des déterminations expérimentales des structures quasicristallines.

Ainsi, pour les quasicristaux icosaédriques, où l'espace de configuration est de dimension 6, les surfaces atomiques évoluent dans un espace de dimension 3 et sont donc des volumes. Connaître la forme de ces volumes, où ils sont localisés dans la maille 6D, et à quelles espèces atomiques ils correspondent chacun, c'est connaître la structure atomique, l'équivalent pour les cristaux de connaître les positions de Wyckoff des atomes.

L'algorithme de coupe et projection a permis à Duneau et Katz [5] de proposer en 1985 une réponse rigoureuse à la question de la possibilité pour un solide de présenter une figure de diffraction composée exclusivement de pics de Bragg (cliché dit *purement diffractif*) avec des symétries interdites par la cristallographie. La découverte des quasicristaux venait ainsi compléter la cristallographie N -dimensionnelle créée par de Wolff, Janner et Janssen [6] pour décrire les phases incommensurables, elles aussi quasipériodiques, en généralisant à un nombre quelconque de dimensions l'espace perpendiculaire (espace interne) – et non une ou deux au plus – et en introduisant des surfaces atomiques continues par morceaux seulement pour faire des pavages de *complexité locale finie* où la notion de réseau hôte disparaît. Enfin et surtout, la découverte des quasicristaux ouvrait la voie à la construction d'édifices de symétrie supérieure aux équivalents périodiques, comme par exemple les phases icosaédriques et les pavages 2D de la figure 4.

Des phases icosaédriques

Les phases icosaédriques sont les principales structures quasicristallines. Découvertes peu de temps après par L. Bendersky [9], les phases décagonales constituent la seconde grande famille de quasicristaux. On relève dans la littérature de la fin des années 1980 les annonces de découvertes de phases octogonales et dodécagonales identifiées par microscopie électronique haute résolution, mais finalement jamais élaborées de façon massive et reproductible en sorte qu'elles n'ont donné lieu à aucune recherche structurale quantitative sérieuse.

Les quasicristaux stables se rencontrent dans une très grande variété d'alliages. Récemment, A.P. Tsai a montré que de nombreux alliages de composition $(d_{(1-x)p_x})_y M$, y variant de 6 à 9, avec $d = \text{Zn, Cd, Cu, Ag, Au}$ et Pd , $p = \text{Mg, Al, Ga, In, Sn, Ge, et Si}$ et $M = \text{terre rare, Ca ou Sr}$, forment des composés

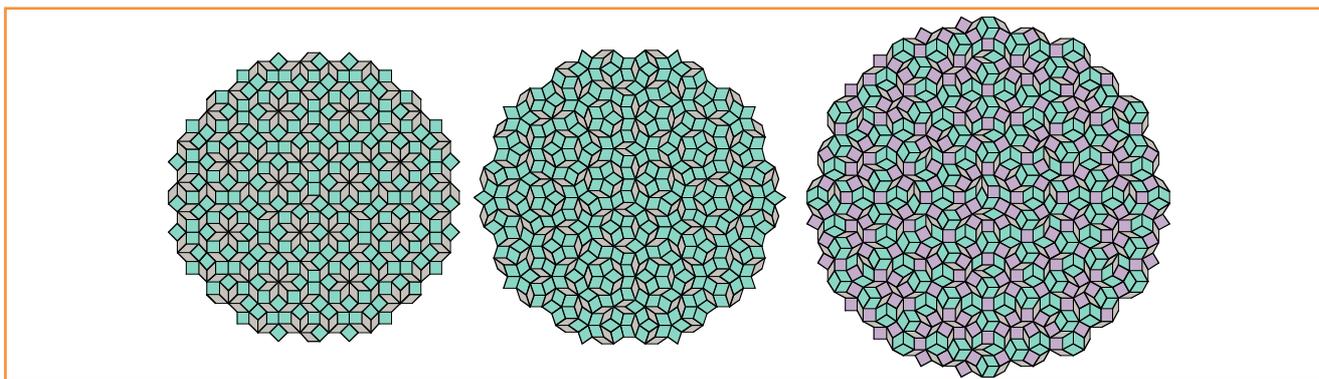


Figure 4 - Exemples de pavages obtenus par la méthode de la coupe et projection ; de gauche à droite : pavage octogonal, pavage pentagonal dit de Penrose, pavage dodécagonal.

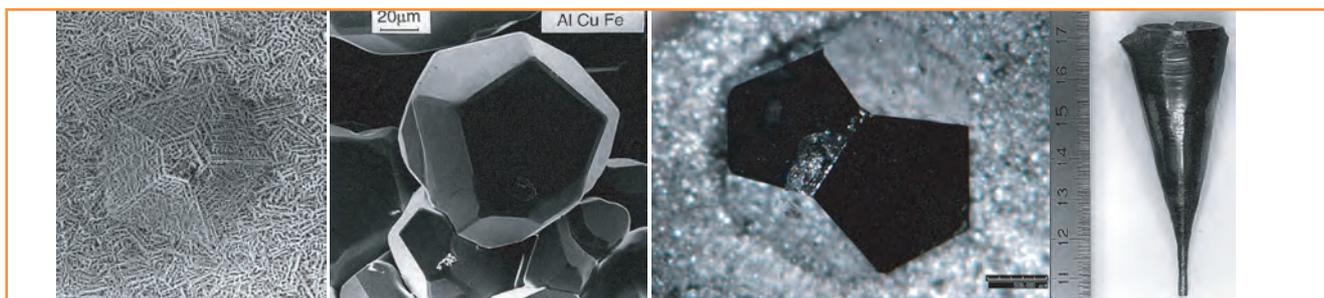


Figure 5 - Exemples de quasicristaux icosaédriques réels. De gauche à droite : l'alliage i-AlMnSi métastable rapidement solidifié observé par MEB (A. Quivy, CECM) ; l'alliage i-AlCuFe stable (A. Quivy, CECM) ; l'alliage i-CdYb (A.P. Tsai, Sendai) ; l'alliage i-AlPdMn monograin obtenu par tirage Czochralski (Y. Calvayrac, CECM).

quasicristallins et/ou approximants [10]. Ces composés sont issus de transformations à l'état solide, beaucoup par réaction péritectoïde, ce qui rend très difficile la fabrication de monoquasicristaux de tailles centimétriques (figure 5). Pour les échantillons destinés aux études par microscopie électronique, on peut utiliser la technique de trempe rapide et recuit d'un alliage mère au voisinage de la composition nominale du quasicristal. Leurs propriétés physiques sont globalement celles des composés intermétalliques complexes et autres phases de Hume-Rothery, en particulier une grande fragilité mécanique et de faibles conductibilités thermique et électrique à basse température.

La caractérisation structurale des quasicristaux est passée d'abord par le microscope électronique, seul instrument permettant de voir simultanément la diffraction et l'image. Vinrent rapidement ensuite les diffractions sur poudres par rayons X au CECM de Vitry et par neutrons au NIST (Gaithersburg, E.-U.). Ce fut un grand moment d'exaltation pour l'équipe franco-américaine autour de John Cahn [11]. Il était devenu clair que la description passait par un espace de dimension 6 avec des matrices de projection bien établies. Des calculs de géométrie simple conduisaient à cette prédiction peu intuitive que des pics de diffraction intense devaient apparaître pour des vecteurs d'onde dont la longueur carré est proportionnelle à des nombres de la forme $N + M\tau$, avec τ le nombre d'or, N et M des entiers positifs tels que M est l'entier le plus proche possible de $N\tau$ par valeur inférieure.

On trouvait ainsi toute une série de couples d'entiers (N, M) parmi lesquels (6,9), (7,11), (8,12), (18,29), (20,32), etc. Ce fut un émerveillement de découvrir une à une les raies expérimentales correspondantes. Tant sur les diffractogrammes de neutrons que de rayons X, l'accord, y compris sur les intensités qualitatives, était parfait avec cette règle pourtant si peu intuitive issue de la description à six dimensions !

La détermination structurale des phases icosaédriques fut une étape longue et difficile en pratique. Reconstruire la périodicité à six dimensions ne posait aucun problème, mais déterminer les formes des surfaces atomiques était une tâche *a priori* infaisable compte tenu du nombre de paramètres disponibles dans cet espace 6D. On s'aperçut toutefois, dès 1991 sur AlCuFe [12], confirmé l'an suivant sur AlPdMn [13] et aujourd'hui vérifié sur toutes les nouvelles phases icosaédriques, que les surfaces atomiques des phases icosaédriques réelles sont en très petit nombre, deux (voire trois) par maille 6D élémentaire, et sont localisées en des points de haute symétrie, dits points spéciaux, du réseau 6D : le site origine et le site centre de la maille $\frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)$. Ceci se traduit par le fait que toutes ces structures peuvent être décrites comme un enchevêtrement quasipériodique d'amas atomiques de haute symétrie montrés sur la figure 6. Ces amas sont différentes décorations d'un ensemble constant d'orbites icosaédriques. On y trouve des amas typiques des alliages intermétalliques complexes, comme les amas de Mackay, de Bergman et plus récemment ceux de Tsai qui sont des décorations différentes de l'amas atomique générique présenté figure 6.

Ordre au-delà des quasicristaux

La découverte de Shechtman a ouvert de nouvelles perspectives quant à la nature géométrique de l'ordre à longue distance dans la matière condensée en détruisant les paradigmes universels qui s'étaient imposés au début du XX^e siècle selon lesquels les états fondamentaux des solides au voisinage du zéro absolu doivent être des arrangements périodiques d'atomes et que diffraction de Bragg et périodicité sont synonymes.

Un exemple spectaculaire est la variante bidimensionnelle de la suite dite de Thue-Morse, qui consiste à distribuer de façon ordonnée deux types de carrés de côté 1, l'un blanc

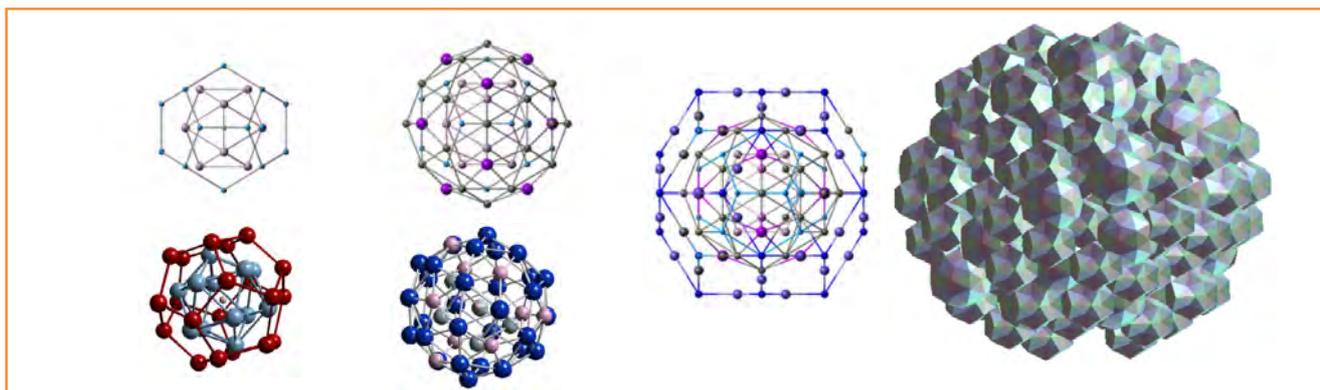


Figure 6 - Les amas atomiques élémentaires qui constituent les briques de construction des édifices icosaédriques comme celui montré à droite construit à partir de deux d'entre eux, sont essentiellement de trois types, à partir de la gauche : Bergman, Mackay et Tsai.

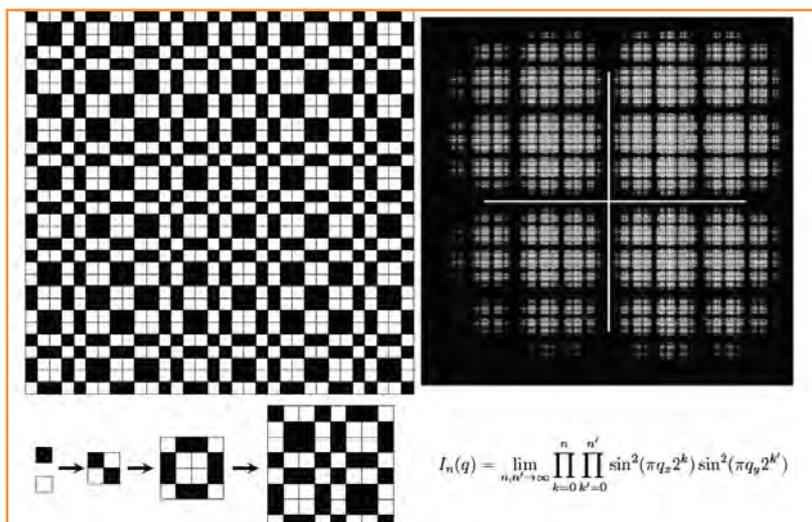


Figure 7 - La séquence bidimensionnelle de Thue-Morse avec deux entités de pouvoirs diffusants égaux et opposés engendre un diffractogramme singulier continu qui est nul pour tous les vecteurs d'onde dont les coordonnées sont des fractions dyadiques de la maille réciproque du carré élémentaire.

avec le pouvoir diffractant + 1, et l'autre noir, dit opposé, avec pouvoir diffractant - 1. On passe de l'étape n à l'étape $n + 1$ en copiant le motif de l'étape n à l'identique sur la diagonale principale d'un carré deux fois plus grand et l'opposé du motif (en remplaçant les carrés blancs par des noirs et réciproquement) sur les deux cases hors diagonales comme montré sur la figure 7. Le calcul explicite de la diffraction de cet objet conduit à une intensité diffractée dans la direction q qui est un produit infini de fonctions sinus dans les deux directions x et y et qui, cette fois, s'annule lorsque les coordonnées q_x et q_y sont de la forme $k/2^n$, où k et n sont des entiers, et est non nulle partout ailleurs. Cette fonction, nulle sur un ensemble dense de points mais non nulle continue sur un ensemble compact, est dite *singulière continue* et n'a pas de pics de Bragg (en fait son support de pics de Bragg existe, mais il est annulé par le fait que les motifs élémentaires ont des pouvoirs diffractants exactement opposés). Cet objet est ordonné à longue distance mais diffracte selon une fonction singulière continue !

Conclusion

La découverte des quasicristaux a été une étape cruciale dans les développements de la cristallographie. Complétant

la famille des structures incommensurables, ils ont permis aux cristallographes d'ouvrir la boîte de Pandore des paradigmes fondamentaux de leur discipline : symétries, ordre et diffraction. Mais au lieu d'y trouver tous les maux de l'humanité, ils y trouvèrent les passionnantes généralisations de ces concepts et, tout au fond, l'espérance que ces nouvelles notions seront un jour source de compréhension pour de futures découvertes d'organisations originales de la matière à l'état solide.

Références

- [1] Bohr H., Zur Theorie der fastperiodischen Funkt ionen, I, *Acta Math.*, **1925**, 45, p. 29 ; Bohr H., *Almost periodic functions*, AMS Chelsea Publish., reprint **1947**.
- [2] Besicovitch A.S., *Almost periodic functions*, Cambridge Univ. Press, **1932**.
- [3] Shechtman D. *et al.*, Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, p. 1951 ; Shechtman D., Blech I., The microstructure of rapidly solidified Al₃Mn, *Met. Trans.*, **1985**, 16A, p. 1005.
- [4] Levine D., Steinhardt P.J., Quasicrystals: a new class of ordered structures, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, p. 2477.
- [5] Duneau M., Katz A., Duneau M., Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry, *J. Phys.*, **1986**, 47, p. 181.
- [6] de Wolff P.M., Symmetry operations for displacively modulated structures, *Acta Cryst.*, **1977**, A33, p. 493 ; Janner A., Janssen T., Symmetry of periodically distorted crystals, *Phys. Rev. B*, **1977**, 15, p. 643.
- [7] Penrose R., The role of aesthetics in pure and applied mathematical research, *Bull. Inst. Maths Appl.*, **1974**, 10, p. 266 ; Penrose R., Pentaplexity, *Math. Intelligencer*, **1979**, 2, p. 32 ; Gardner M., Extraordinary nonperiodic tiling that enriches the theory of tilings, *Sci. Amer.*, **1977**, 236, p. 110.
- [8] Meyer Y., *Algebraic Numbers and Harmonic Analysis*, North Holland Publish., **1972**.
- [9] Bendersky L., Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, p. 1461.
- [10] Tsai A.P. *et al.*, Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1987**, 6, p. 1403.
- [11] Cahn J.W., Shechtman D., Gratias D., Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals, *J. Mat. Res.*, **1986**, 1, p. 13.
- [12] Cornier-Quiquandon M. *et al.*, Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystals, *Phys. Rev. B*, **1991**, 44, p. 2071.
- [13] Boudard M. *et al.*, Neutron and X-ray single-crystal study of the AlPdMn icosahedral phase, *J. Phys. Cond. Matter.*, **1992**, 4, p. 10149.



Denis Gratias

est directeur de recherche CNRS*, Médaille d'argent du CNRS en 1994.

* LEM CNRS/ONERA, 29 avenue de la Division Leclerc, F-92322 Châ illon (en partance pour IRCP-Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris).
Courriel : denis.gratias@onera.fr

Les cristaux liquides

D'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats

Sophie Norvez

Résumé	Les cristaux liquides sont des fluides anisotropes facilement orientés par des champs externes ou des surfaces. La compétition entre l'ancrage à la surface et le champ appliqué est à la base des dispositifs à cristaux liquides.
Mots-clés	Cristal liquide, anisotropie, ancrage, transition de Fréedericksz, affichage, cristallographie.
Abstract	Liquid crystals: from an unforeseen state of matter to flat panel displays Liquid crystals act as anisotropic fluids readily oriented by external fields or by surfaces. Competition between surface anchoring and an applied external field forms the basis for liquid crystal displays.
Keywords	Liquid crystal, anisotropy, anchoring, Fréedericksz transition, display, crystallography.

Un nouvel état de la matière

En 1888, le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer observe au microscope l'étonnante fusion en deux temps d'un ester de cholestérol d'origine naturelle : les cristaux fondent une première fois vers 145 °C, formant un liquide opaque qui devient transparent vers 180 °C. Il demande conseil à Otto Lehmann, un physicien allemand spécialiste de microscopie, qui observe qu'en lumière polarisée, le liquide trouble apparaît biréfringent comme un cristal, alors qu'il est fluide. Lehmann baptise ce matériau d'abord « cristal coulant » [1], puis « liquide cristallin » et enfin « cristal liquide », terme qui a survécu jusqu'à nos jours malgré de nombreuses controverses. À l'époque, les scientifiques ne connaissaient que trois états de la matière : solide, liquide, gazeux. Il fallait les convaincre que le comportement étonnant de ces matériaux n'était pas dû à des impuretés ou à des mélanges, mais bien aux propriétés particulières d'un nouvel état de la matière, une phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide. Les transitions de phase étaient mal comprises et le problème était compliqué par le riche polymorphisme cristallin liquide de ces matériaux. Georges Friedel, un autre grand nom de la recherche sur les cristaux liquides, préférait l'expression « stase mésomorphe », c'est-à-dire état intermédiaire. En 1922, équipé de son seul microscope, il proposait une classification des cristaux liquides basée sur d'élégants concepts géométriques [2]. Peu de temps après, l'étude aux rayons X devait lui donner raison.

Par la suite, les développements théoriques et expérimentaux de ces systèmes ont été grandement influencés par Pierre-Gilles de Gennes [3]. Cependant, pendant des années, les cristaux liquides sont demeurés des curiosités académiques, sans qu'on leur voit d'applicabilité industrielle, jusqu'à ce qu'on les utilise pour les dispositifs d'affichage dans les années 1970.

Les grandes familles de cristaux liquides

Cristal liquide (CL)

Derrière cet oxymore se cache une réalité complexe. D'abord, est-ce un liquide ou un cristal ? Dans le cas du miristate de cholestérol, la chaleur latente de la transition solide-CL vaut 65 cal/g, et seulement 7 cal/g pour la transition CL-liquide. Il faut peu d'énergie pour passer du cristal liquide au liquide vrai, alors qu'il en faut beaucoup pour rompre l'ordre dans un cristal solide. Les cristaux liquides sont des liquides, avec seulement un peu d'ordre additionnel.

Ordre d'orientation, ordre de position

Les états cristallins liquides apparaissent entre une température de fusion du solide, T_f , et une température T_C dite température de clarification (au-delà de laquelle le liquide opaque devient transparent). Ces états intermédiaires sont appelés mésophases (phases du milieu, du grec μεσοσ). Dans toutes ces mésophases, on observe un ordre d'orientation des molécules à longue distance (elles pointent toutes dans la même direction) ; cette direction moyenne est appelée le directeur n . Pour quantifier cet ordre orientationnel, on peut utiliser le paramètre d'ordre scalaire S défini par $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, où θ est l'angle entre les molécules individuelles et le directeur n . Il varie de $S = 1$ (système parfaitement aligné) à $S = 0$ quand tout ordre d'orientation est perdu. En pratique, S prend des valeurs entre 0,8 et 0,3, décroît continûment en fonction de la température, et chute brutalement à 0 lors de la clarification (figure 1).

Dans les phases dites nématiques, seul un ordre d'orientation est présent. À plus basse température, un ordre de position peut apparaître, le système s'organisant alors en

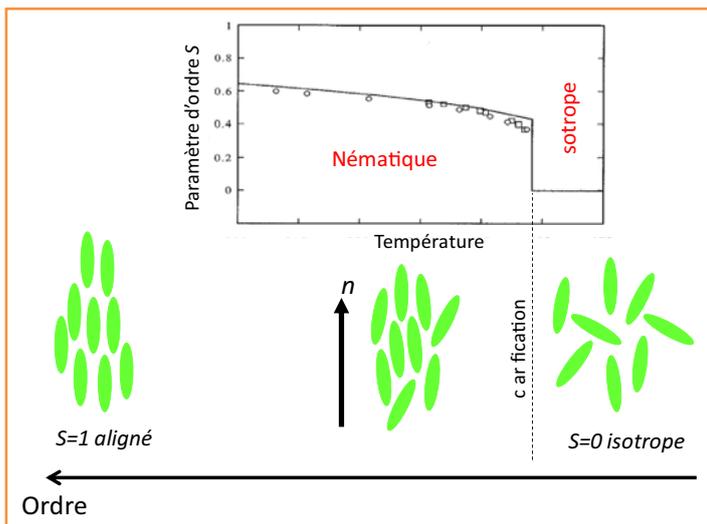


Figure 1 - Variation du paramètre d'ordre S en fonction de la température.

couches (ordre de position à 1D à longue distance), dans lesquelles l'ordre de position est de type liquide (ordre à courte distance) ; ce sont les phases smectiques A ou C, suivant que les molécules sont perpendiculaires aux couches ou inclinées. En fait, les couches correspondent à une position moyenne des molécules et la fonction de distribution moléculaire est presque sinusoidale (figure 2A). En diffraction, au lieu d'une succession de pics de Dirac comme dans un solide, on obtient un seul signal, qui correspond à la distance interlamellaire (figure 2B).

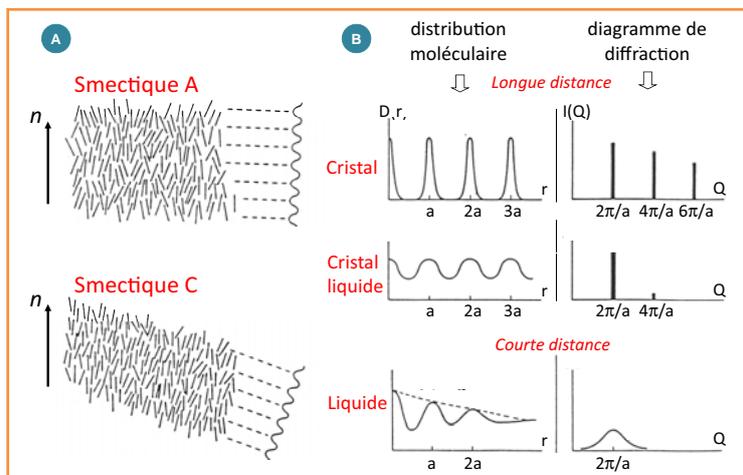


Figure 2 - A) Smectiques liquides : ordre d'orientation + ordre de position à longue distance à 1D. B) Le diagramme de diffraction d'un smectique désordonné se limite à un pic qui correspond à la distance interlamellaire.

À plus basse température apparaissent les phases smectiques ordonnées dans lesquelles les molécules s'organisent au sein des couches (ordre de position à 2D dans les couches), par exemple aux nœuds d'un réseau hexagonal dans les smectiques B. Tant que les couches ne sont pas corrélées entre elles, on parle de mésophases ordonnées. À plus basse température, les corrélations tridimensionnelles apparaissent et avec elles les véritables phases cristallines.

Phases chirales

Lorsque les mésogènes sont chiraux, ou en présence d'un additif chiral, le système adopte une structure

hélicoïdale. Les nématiques hélicoïdaux, observés initialement par Reinitzer avec les dérivés du cholestérol, sont appelés cholestériques. Localement, les cholestériques sont très similaires aux nématiques. Cependant, leur directeur tourne continûment perpendiculairement à l'axe d'une hélice, formant des pseudo-couches nématiques (figure 3A). Le pas de l'hélice correspond à une rotation du directeur de 2π . Les phases smectiques C ont aussi leur variante chirale dénommée smectique C*. Dans cette phase, le directeur n , incliné d'un angle constant θ , subit une précession autour d'un axe hélicoïdal perpendiculaire aux couches (figure 3B).

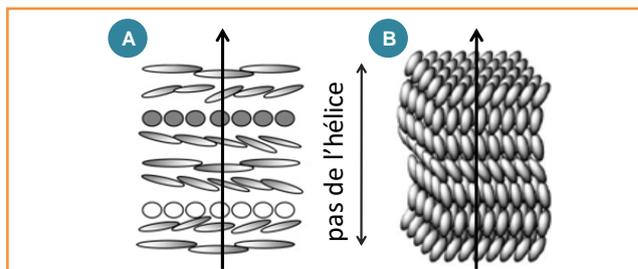


Figure 3 - Phases chirales : A) cholestérique ; B) smectique C* (d'après [4]).

La structure hélicoïdale des cholestériques s'apparente à un empilement continu de pseudo-couches, ce qui donne lieu à une réflexion sélective de la lumière. Ainsi, un cholestérique éclairé en lumière blanche apparaîtra coloré si son pas est voisin des longueurs d'onde du visible, la couleur dépendant de l'angle d'observation θ (figure 4A). Au microscope, quand l'hélice est perpendiculaire aux verres, on observe une couleur qui dépend du pas (figure 4B). En conditions de Bragg, la longueur d'onde $\lambda = 2d\sin\theta = p\sin\theta$ est réfléchi sur les plans distants de $d = p/2$. En incidence normale, c'est donc la longueur d'onde égale au pas qui est réfléchi. Or le pas hélicoïdal des cholestériques est très sensible à des variations faibles d'un stimulus extérieur physique ou chimique. La couleur réfléchi évolue donc en fonction du stimulus perçu. Cet effet est à la base de nombreuses applications (thermomètres, capteurs). Si l'hélice est à plat sur les verres, la texture

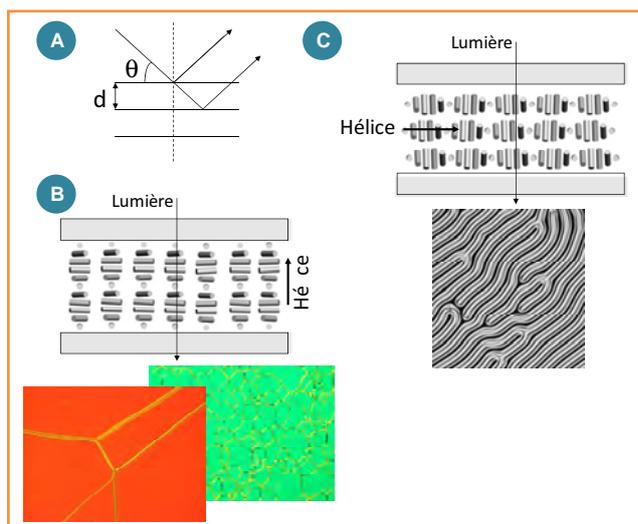


Figure 4 - A) Réflexion sélective de la lumière sur les pseudo-plans d'un cholestérique. B) Observation au microscope optique le long de l'hélice. La couleur observée dépend du pas hélicoïdal. Les défauts linéaires correspondent à des discontinuités appelées stries huileuses. C) Hélice à plat sur les verres, « empreintes digitales ». Photos d'après [5].

microscopique est très différente : les zones alternativement sombres et claires correspondent au changement continu de direction du directeur (*figure 4C*). Le pas hélicoïdal est mesurable directement. Cette texture est dite en « empreintes digitales ».

Quelles molécules ?

Les molécules mésogènes sont de forme allongée (avec un facteur de forme important), possèdent un tronçon rigide en leur centre (souvent aromatique) et des extrémités flexibles (chaînes aliphatiques) qui apportent de la mobilité. Ces mésogènes sont appelés calamitiques (du grec *καλαμιος*, roseau). Classiquement, ce sont des molécules linéaires ou coudées, mais elles peuvent aussi avoir un cœur plat en forme de latte ou même tridimensionnel, du moment qu'elles portent un nombre de chaînes suffisant pour former un objet oblong (par exemple quatre chaînes pour l'antraquinone que présente Pierre-Gilles de Gennes (*figure 5*) ou bien cinq chaînes pour des dérivés du triptycène [6-7].

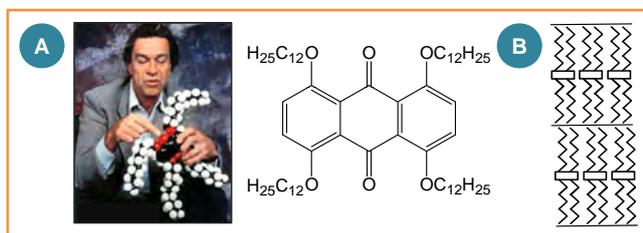


Figure 5 - A) Pierre-Gilles de Gennes expliquant sur un modèle moléculaire d'antraquinone pourquoi cette molécule forme des cristaux liquides quand elle est substituée par quatre longues chaînes paraffiniques. B) L'arrangement smectique correspondant [8].

Des molécules en forme de disque peuvent également donner des phases cristallines liquides. Les mésogènes discoïdes s'empilent en colonnes organisées. Toutefois, les mésophases colonnaires n'ont pas connu le succès de leurs homologues calamitiques, car elles ne sont pas assez fluides en raison d'une trop grande corrélation de position entre les colonnes.

Propriétés physiques remarquables

Déformations élastiques

En l'absence de contraintes extérieures (champ externe, matériau d'alignement), le directeur ne garde pas une direction constante mais subit de nombreuses déformations spontanées. L'énergie élastique F d'une déformation quelconque peut être décrite par trois contributions correspondant chacune à une déformation élémentaire, en éventail, en torsion, en flexion (*figure 6*) [9]. À chacun de ces modes de déforma-

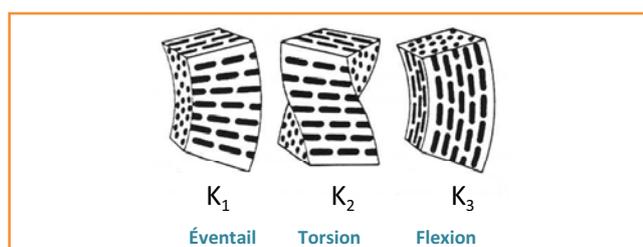


Figure 6 - Déformations élémentaires des cristaux liquides et les constantes élastiques associées.

tion est associé un module élastique K_1 , K_2 , K_3 , respectivement, variant entre 10^{-11} et 10^{-12} N [10]. La densité volumique d'énergie libre de distorsion s'écrit alors :

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\text{divn})^2 + \frac{1}{2}K_2(n \cdot \text{rot}n)^2 + \frac{1}{2}K_3(n \wedge \text{rot}n)^2$$

Propriétés anisotropes

Le peu d'ordre orientationnel qui différencie les cristaux liquides des liquides vrais génère une symétrie uniaxiale qui provoque une anisotropie des propriétés physiques tensorielles : indice de réfraction, permittivité diélectrique, susceptibilité magnétique, en particulier. Cette anisotropie disparaît brutalement au point de clarification. La biréfringence Δn prend des valeurs comprises entre 0,05 et 0,45, ce qui est très élevé par rapport à des cristaux anisotropes comme le quartz par exemple, pour lequel la biréfringence ne vaut que 0,01. Grâce à cette anisotropie optique, les phases cristallines liquides sont facilement repérables au microscope en lumière polarisée. Entre polariseurs croisés, la lumière n'est pas éteinte comme dans un liquide isotrope. L'anisotropie diélectrique, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, dépend de deux

contributions : $\Delta\varepsilon \propto \left[\Delta\alpha + Cte \frac{\mu^2}{T} (3 \cos^2 \beta - 1) \right]$, où $\Delta\alpha$ est

l'anisotropie de polarisabilité (liée au moment dipolaire induit par le champ appliqué) et μ l'éventuel moment dipolaire permanent [5]. Dans cette formule, β est l'angle entre le directeur n et le moment dipolaire μ . La contribution dipolaire étant négative pour $\beta > 54,7^\circ$, l'anisotropie diélectrique peut prendre des valeurs négatives suivant l'importance relative des deux contributions. Dans la pratique, il est plus facile de synthétiser des molécules possédant un moment dipolaire parallèle à l'axe moléculaire ($\beta = 0$, substituant polaire terminal) que d'introduire des substituants transversaux et de fait, l'anisotropie diélectrique prend de plus grandes valeurs positives que négatives ($-6 < \Delta\varepsilon < +50$). Les cristaux liquides nématiques ne possèdent généralement pas de moment magnétique permanent, sont diamagnétiques et leur anisotropie magnétique, $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, est toujours positive.

Comportement dans un champ électrique ou magnétique

Les cristaux liquides répondent collectivement à l'application d'un champ externe, ce qui crée une réorientation du directeur. Il faut alors rajouter à la densité d'énergie libre de distorsion une contribution électrique F_e ou magnétique F_b , qui s'exprime en fonction de n , la direction du directeur, et E ou B le champ électrique ou magnétique appliqué :

$$F_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(n \cdot E)^2$$

$$\text{ou } F_b = -\frac{1}{2}\frac{1}{\mu_0}\Delta\chi(n \cdot B)^2$$

où ε_0 et μ_0 sont la permittivité diélectrique et la susceptibilité magnétique du vide, respectivement. L'orientation dans un champ électrique E va dépendre du signe de l'anisotropie diélectrique. Si $\Delta\varepsilon > 0$, l'énergie F_e sera minimale quand n est parallèle à E . Inversement, si $\Delta\varepsilon < 0$, l'énergie F_e sera minimale quand $n \cdot E = 0$, c'est-à-dire quand le directeur n s'oriente perpendiculairement au champ électrique. En revanche, les cristaux liquides s'orientent toujours parallèlement au champ magnétique puisque $\Delta\chi > 0$.

Les afficheurs à cristaux liquides

Pour que le comportement des cristaux liquides puisse être contrôlé dans les afficheurs, il faut imposer une orientation des molécules sur les surfaces : on appelle cela l'ancrage. Celui-ci peut être planaire (molécules à plat), homéotrope (molécules perpendiculaires aux verres), voire oblique. Cette orientation peut être contrôlée efficacement par un traitement de surface. Un ancrage planaire est généralement obtenu en recouvrant la surface d'une fine couche de polymère (par spin coating) que l'on raye avec un tissu. Le directeur n s'aligne alors uniformément dans les sillons creusés par le frottement du tissu. Les polymères employés sont typiquement des polyimides, pour leur résistance thermique, leur affinité pour un grand nombre de molécules organiques, leur faible coût et leur facilité d'application [11]. L'ancrage homéotrope peut être obtenu sur des verres très propres ou traités par des surfactants, de la lécithine par exemple. La densité d'énergie d'ancrage correspondant à l'interaction surface-CL est définie par la formule de Rapini-Papoular [12] :

$$F_a = -\frac{1}{2}W(n \cdot n_0)^2$$

où W est une constante de couplage surface-molécule et n_0 définit la normale à la surface. L'ancrage homéotrope est favorisé quand $W > 0$, l'ancrage planaire quand $W < 0$. Les valeurs de W varient entre 1 et 10^{-4} erg/cm² [13]. Suivant la force avec laquelle la surface impose cette orientation, on parle d'ancrage fort ou faible.

Transition de Fréedericksz

Dans les dispositifs d'affichage à cristaux liquides, on exploite la compétition entre l'ancrage de surface et un champ électrique appliqué. Un CL uniformément aligné soumis à un champ externe subit un changement graduel d'orientation, au-delà d'un certain seuil qui permet de vaincre l'énergie d'ancrage. Le passage d'un état aligné à un état déformé est appelé transition de Fréedericksz [14]. Suivant les directions respectives du directeur et du champ appliqué, la transition peut impliquer les trois déformations élémentaires (figure 7). Un champ magnétique suffisamment fort aura le même effet sur le CL. La structure hélicoïdale d'un cholestérique peut aussi être déroulée dans un champ extérieur suffisamment fort appliqué perpendiculairement à l'hélice.

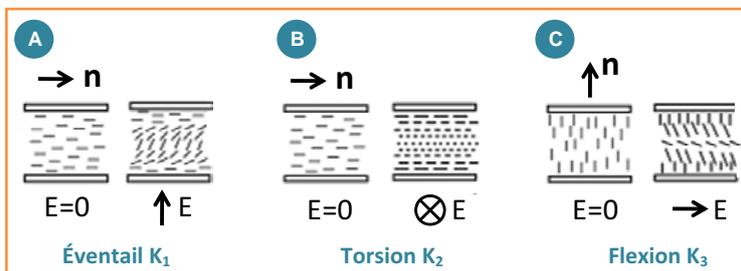


Figure 7 - Transition de Fréedericksz pour les trois déformations élémentaires dans un champ électrique, pour un nématique tel que $\Delta\epsilon > 0$.

Dispositifs d'affichage

Le système qui est encore le plus utilisé de nos jours a été découvert dans les années 1970 par Schadt et Helfrich [15]

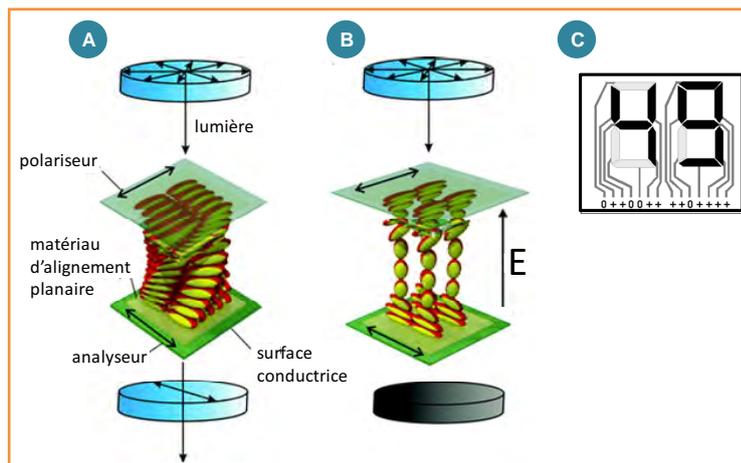


Figure 8 - Schéma de principe d'une cellule nématique en hélice (d'après [11]). A) Champ off : état passant ; B) champ on : état éteint ; C) affichage à sept segments : les cellules allumées ou éteintes définissent les chiffres de 0 à 9 [18].

et commercialisé par Fergason [16]. Il s'agit du dispositif dit « nématique en hélice » (pour TN, « twisted nematic »), à ne pas confondre avec la structure cholestérique. Il s'agit ici d'un nématique vrai auquel on impose une déformation hélicoïdale. Ce système ingénieux repose sur la combinaison de deux observations indépendantes et anciennes, la première par Mauguin en 1911, la seconde par Fréedericksz en 1933 (voir plus haut). Mauguin a montré d'une part que lorsqu'un cristal liquide est placé à plat entre deux surfaces d'alignement non parallèles, le directeur adopte sous l'effet des forces élastiques une torsion pour s'adapter aux surfaces limites, et d'autre part que la lumière arrivant dans l'axe de l'hélice suit l'orientation du directeur qui tourne continûment d'une surface à l'autre [17]. Un tel système fonctionne donc comme un guide d'onde. Combiné avec la transition de Fréedericksz qui permet d'aligner le CL dans un champ électrique, on obtient un système commutable par une tension électrique. Il suffit en effet de placer un matériau d'alignement planaire sur une surface conductrice transparente (verre recouvert d'ITO, oxyde d'étain et d'indium), de placer les surfaces à 90° et de les équiper de polariseurs. Bien que les polariseurs soient croisés, le système est passant pour la lumière, dans la limite de Mauguin (figure 8A). En appliquant une tension entre les deux électrodes, le nématique tel que $\Delta\epsilon > 0$ s'aligne le long du champ électrique. Le système devient macroscopiquement homéotrope. La lumière polarisée à l'entrée n'est donc plus déviée par le matériau et se trouve bloquée par l'analyseur croisé, la cellule est éteinte (figure 8B). Quand on coupe la tension, la configuration en hélice est restaurée sous l'effet des forces élastiques en réponse aux forces d'ancrage qui ne sont plus compensées par le champ électrique. Pour fabriquer un affichage, il suffit donc de contrôler électriquement des cellules, qui seront éteintes ou claires ; sept segments pour les chiffres (figure 8C), seize pour l'affichage alphanumérique, puis les écrans à pixels pour des informations plus complexes.

On a vu que la transition de Fréedericksz pouvait s'appliquer à d'autres configurations relatives du directeur et du champ, et de nombreux dispositifs utilisent des variations de ce système, où l'alignement sera homéotrope, les polariseurs parallèles, le CL tel que $\Delta\epsilon < 0$, etc. Le dispositif TN reste néanmoins le plus largement utilisé dans les développements actuels.

Quel avenir pour les affichages à cristaux liquides ?

Dans les années 2000 sont apparus les premiers téléviseurs à cristaux liquides [19]. Les écrans plats ont aujourd'hui complètement remplacé les écrans à tubes cathodiques lourds et encombrants. Pour autant, la concurrence des écrans émissifs, que ce soit les écrans à plasma ou surtout récemment les affichages OLED (« organic light emitting display »), peut laisser penser que la technologie LCD (« liquid crystal display ») est menacée. Les écrans OLED, qui fonctionnent grâce à des molécules organiques luminescentes, présentent une très grande brillance et un excellent contraste puisque les noirs sont purs (pixel éteint). Mais depuis quelques années, les écrans LCD se sont équipés de diodes électroluminescentes (LED) blanches pour le rétroéclairage, en remplacement des tubes fluorescents moins efficaces et dont l'élimination posait problème (mercure). Les LED-LCD ne sont pas des écrans luminescents mais ont une brillance bien supérieure à celle de la première génération. De plus, les LCD sont disponibles aujourd'hui en ultra haute définition, le 4K, qui apporte une clarté des détails et une profondeur d'image inédites. Le 4K UHD (3 840 x 2 160 pixels, quatre fois la résolution d'une image Full HD) est obtenu grâce à la miniaturisation des pixels, ce qui est techniquement très difficile à faire sur les écrans plasma. Pour cette raison, la technologie plasma est en perte de vitesse et il n'y a plus que deux fabricants mondiaux. Les OLED présentent des performances remarquables, mais peinent aujourd'hui à progresser. Leur durée de vie estimée est la moitié de celle des LCD et leur prix reste prohibitif. Les affichages à cristaux liquides ont donc encore de beaux jours devant eux.

Références

- [1] Lehmann O., Über fließende Kristalle, *Z. Physik. Chem.*, **1889**, 4, p. 462.
 [2] Friedel G., Les états mésomorphes de la matière, *Ann. Physique*, **1922**, 18, p. 273.

- [3] De Gennes P.G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1993**.
 [4] Thompson P., Lemieux R.P., Chiral induction in nematic and smectic C liquid crystal phases by dopants with axially chiral 1,11-dimethyl-5,7-dihydroindenz[c,e]thiepin cores, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, p. 5068.
 [5] Université de Kent, <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals>
 [6] Norvez S., Simon J., Epitaxygens: mesophases based on the triptycene molecular subunit, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1990**, 20, p. 1398.
 [7] Norvez S., Simon J., Epitaxygens: mesomorphic properties of triptycene derivatives, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, p. 1389.
 [8] Norvez S., Tournilhac F.G., Bassoul P., Herson P., Mesomorphism and polar distortion in 1,4,5,8-tetrasubstituted anthraquinones and anthracenes, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, p. 2552.
 [9] Frank F.C., I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals, *Discuss. Faraday Soc.*, **1958**, 25, p. 19.
 [10] Barois P., Cristaux liquides, *Techniques de l'Ingénieur*, **1996**, A1 325.
 [11] Hoogboom J., Rasing T., Rowan A.E., Nolte R.J.M., LCD alignment layers. Controlling nematic domain properties, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, p. 1305.
 [12] Rapini A., Papoular M., Distorsion d'une lamelle néma ique sous champ magnétique : conditions d'ancrage aux parois, *J. Phys. Coll.*, **1969**, 30, p. C4-54.
 [13] Blinov L.M., Kabayankov A., Sonin A., Invited lecture. Experimental studies of the anchoring energy of nematic liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, p. 645.
 [14] Fréedericksz V., Zolina V., Forces causing the orientation of an anisotropic liquid, *Trans. Faraday Soc.*, **1933**, 29, p. 919.
 [15] Schadt M., Helfrich W., Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal, *Appl. Phys. Lett.*, **1971**, 18, p. 127.
 [16] Ferguson J., Display devices utilizing liquid crystal light modulation, US Patent 3731986, **1969**.
 [17] Mauguin C., Über O. Lehmanns flüssige Kristalle, *Phys. Z.*, **1911**, 12, p. 1011.
 [18] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:LCD_Segments-Pixels.png
 [19] Le Barry P., Les cristaux liquides, *L'Act. Chim.*, **2002**, 251, p. 95.



Sophie Norvez

est maître de conférences, Laboratoire Matière molle et chimie, ESPCI ParisTech*, et directrice de la scolarité de l'ESPCI.

* ESPCI ParisTech, PSL Research University, UMR7167, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris. Courriel : sophie.norvez@espci.fr

Les avancées majeures sont quotidiennes dans le vaste domaine des neurosciences cognitives et mobilisent plusieurs centaines de milliers de chercheurs de par le monde.

L'une des actions les plus médiatisée, et aussi l'un des grands espoirs, est de mieux comprendre le fonctionnement du cerveau, les pathologies et le potentiel de réapprentissage. Grâce au développement des échanges entre la médecine, la biologie et les sciences de la chimie, de la physique et de l'informatique, le cerveau commence à être compris dans son fonctionnement, dans la genèse de nos facultés intellectuelles, de nos émotions, et donc



CHIMIE ET CERVEAU

12 novembre 2014

Maison de la Chimie, Paris

des comportements qui en résultent. Le cerveau malade commence lui aussi à être compris, qu'il s'agisse de maladies neurologiques ou psychiatriques.

Quel est le rôle et l'apport présent et attendu des chimistes dans la connaissance du cerveau, de ses pathologies dégénératives et psychiatriques, de son exploration, et la neuropharmacologie ?

Les meilleurs spécialistes des neurosciences ont accepté de vous informer et de débattre avec vous sur tous ces points. Le colloque est ouvert à un large public.

Le niveau des interventions se veut accessible à tous pour permettre les échanges et notamment avec les lycéens, les étudiants et leurs enseignants.

• <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-29.html>

La cristallographie à l'échelle nanométrique

Études structurales de nanoparticules, de leur mode de croissance en relation avec leurs propriétés

Bruno Chaudret, Pier-Francesco Fazzini, Lise-Marie Lacroix, Pierre Lecante, Katerina Soulantica et Guillaume Viau

Résumé Le développement récent de la synthèse, de l'étude et de l'utilisation de nanoparticules a nécessité la mise au point de protocoles de caractérisation très précis. La cristallographie, en permettant l'identification des phases présentes dans un métal ou un alliage ou le suivi de la modification chimique de ces phases est au cœur de ces techniques. Cet article présente des exemples d'utilisation des différentes méthodes de diffraction et de diffusion des rayons X nécessaires à cette caractérisation, ainsi que l'importance de la microscopie électronique à haute résolution comme technique complémentaire.

Mots-clés **Cristallographie, nanoparticules, études structurales, propriétés des objets.**

Abstract **Crystallography at the nanometric scale: structural studies of nanoparticles, of their growth process in relation with their properties**

The recent development of the synthesis and use of nanoparticles in various fields requires the use of very precise characterization techniques. Crystallography allowing the identification of the phases present in a metal or alloy as well as the monitoring of the chemical modification of these phases is of utmost importance in this field. This article reports examples of the use of different diffraction and scattering methods which are necessary to this characterization as well as the importance of high resolution electron microscopy as complementary technique.

Keywords **Crystallography, nanoparticles, structural studies, properties.**

Une nanoparticule est un morceau de solide de taille nanométrique. La définition est vague puisque sont considérées comme nanoparticules des objets compris entre un nanomètre et une centaine de nanomètres, c'est-à-dire contenant entre une vingtaine et plusieurs millions d'atomes. Elles peuvent être composées de métaux, d'oxydes, de composés semi-conducteurs (« quantum dots »), voire de solides moléculaires. Elles sont plus ou moins cristallisées selon les espèces. Nous nous intéresserons ici aux particules métalliques qui, dans la majorité des cas, adoptent la structure correspondante du métal massif. La nanochimie, à la frontière entre chimie de coordination, chimie du solide et chimie de la matière molle, a démontré ces dernières années à la fois son intérêt par rapport aux méthodes « top-down » pour synthétiser de telles particules de faible taille et sa richesse pour la grande variété de formes et de compositions chimiques (quantum dots, particules métalliques, nanofils, particules core-shell, « Janus »...). Les objectifs généraux sont de synthétiser en phase liquide un ensemble de particules solides en partant d'un précurseur moléculaire et de les intégrer dans un dispositif fonctionnel. Ce domaine se développe en étroite relation avec la nanophysique, qui s'intéresse aux propriétés de ces nano-objets dans le domaine de l'optique, de l'électronique, du magnétisme, mais aussi de la chimie des surfaces et la catalyse.

Dans ce domaine, les centres d'intérêt du chimiste sont d'une part de comprendre la croissance des particules en

solution pour contrôler leur taille et forme, et ainsi les propriétés visées, et d'autre part de synthétiser des objets de plus en plus complexes en termes de forme ou de composition chimique, pouvant résulter de modes de croissance multi-étapes, éventuellement en associant plusieurs briques élémentaires aux fonctions complémentaires.

Lors de la croissance d'une nanoparticule, les contraintes cristallographiques sont en partie responsables de la forme finale de l'objet. En partie seulement, car il faut aussi considérer les effets de taille et les effets de surface, qui s'expriment par les interactions des ligands avec la surface de la particule en formation. Il reste néanmoins que décrire précisément la structure de la particule finale est une partie essentielle de l'analyse du mode de croissance (dans le terme structure, on étend à la fois la structure cristalline de l'objet et sa texture/microstructure).

Par ailleurs, les propriétés physiques originales des nanoparticules sont non seulement liées à leur faible taille, mais peuvent aussi dépendre fortement de la structure cristalline de celle-ci. L'analyse structurale est donc essentielle pour les deux objectifs.

Quels sont les outils dont dispose le chimiste au laboratoire pour sonder la structure de nanoparticules ? Les outils les plus courants (et leur acronyme anglais couramment utilisé) sont la diffraction des rayons X (XRD, pour « X-ray diffraction »), la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS, pour « wide angle X-ray scattering »), la diffusion des

rayons X aux petits angles (SAXS, pour « small angle X-ray scattering ») et la microscopie électronique haute résolution (HRTEM, pour « high resolution transmission electron microscopy ») couplée aux techniques spectroscopiques associées (EELS, EDS).

Les expériences de diffraction et de diffusion des rayons X menées sur des équipements de laboratoire ou sur les synchrotrons comme SOLEIL analysent des poudres ou des suspensions de nanoparticules. La diffraction des rayons X permet une identification de phase, une mesure approchée de la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer, et l'observation d'un éventuel effet de forme des particules par une mesure de l'anisotropie des cristallites (élargissement des raies de diffraction dépendant de l'indice (hkl) des plans diffractants). Lorsque la taille des particules devient très petite (typiquement inférieure à 4 nm), les raies de diffraction s'élargissent énormément, l'analyse XRD classique peut devenir compliquée. Pour les particules de très faibles tailles, l'enregistrement du signal WAXS en utilisant une radiation plus énergétique (une longueur d'onde plus courte), généralement la raie K du molybdène, peut apporter des informations sur la taille des domaines diffractants et sur l'organisation au sein de ces domaines. Le signal analysé est un signal contenant le facteur de structure atomique et peut être modélisé par des fonctions de diffusion de paires. À l'opposé dans l'échelle de détection, se situe le signal SAXS. Aux très faibles angles (faibles vecteurs de diffusion), il est possible d'enregistrer un signal qui provient de la diffusion des nanoparticules elles-mêmes (et non des atomes comme en WAXS). Ce signal de diffusion rend compte de la morphologie des particules (forme, taille, polydispersité) à travers le facteur de forme et de l'interaction entre les particules en solution ou déposées sur une surface à travers le facteur de structure. Dans le cas de super-cristaux de nanoparticules (organisation à longue distance de nanoparticules très monodisperses), le signal aux petits angles présente des pics de diffraction (pics de Bragg) dont l'indexation permet de revenir à la structure des super-cristaux de la même manière que l'indexation d'un cristal atomique.

Enfin, la microscopie électronique haute résolution (HRTEM) est extrêmement utile car elle permet l'analyse structurale d'objet unique ; les spectroscopies associées donnent accès à une cartographie chimique à l'échelle du nanomètre. La tomographie électronique permet de revenir à la forme 3D de l'objet.

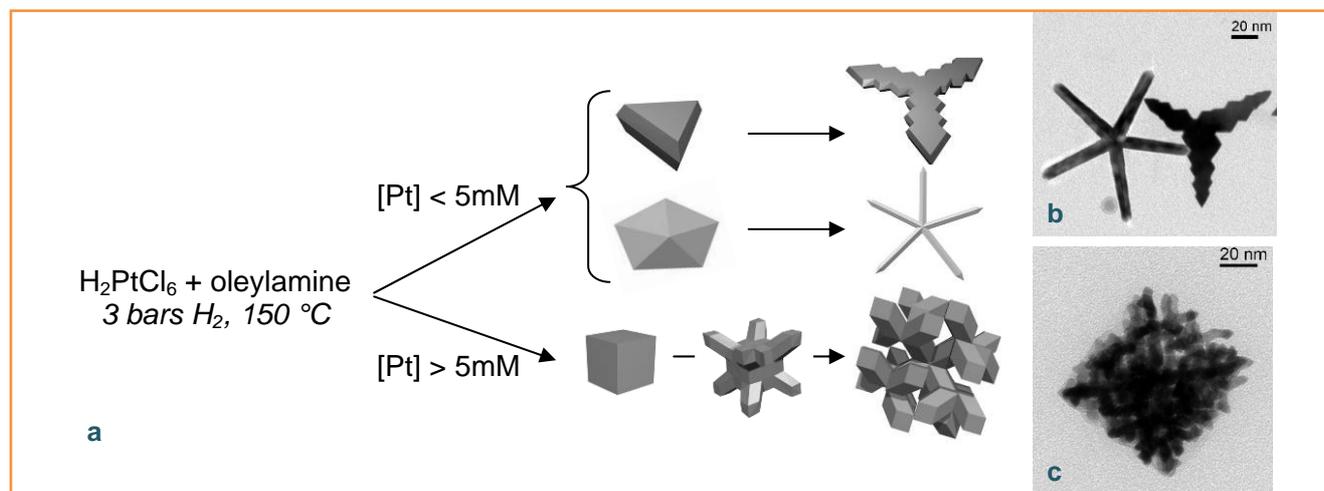
L'objectif de cet article est de rassembler quelques exemples récents de nanoparticules synthétisées au Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO, INSA Toulouse) illustrant la nécessité d'analyser précisément la structure de nanoparticules ou d'assemblages de nanoparticules pour d'une part proposer un schéma de croissance, et d'autre part comprendre leurs propriétés physiques et chimiques. Ces études ont été réalisées en collaboration avec de nombreux laboratoires partenaires sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené à bien, notamment avec le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES, UPR 8011), le Laboratoire de physique des solides d'Orsay (LPS 8502) et le laboratoire Interfaces, traitements, organisation et dynamique des systèmes (ITODYS, UMR 7086).

La plupart des exemples traitent de nanoparticules métalliques/bimétalliques qui sont synthétisées pour leurs propriétés magnétique, catalytique ou de transport électronique. Les particules métalliques cristallisent le plus souvent avec la structure attendue pour le matériau massif (cubique à faces centrées, hexagonale compacte ou cubique centré). Il y a néanmoins des exceptions notables lorsque la taille décroît avec l'apparition de formes icosaédrique ou décaédrique faisant intervenir des plans de macles dans la particule. Malgré ces quelques exceptions, on peut parler d'une relative pauvreté cristallographique, si on compare les métaux aux oxydes ou au chalcogénures métalliques. Nous verrons dans cet article qu'elle peut néanmoins mener à une grande variété morphologique et microstructurale, et donc potentiellement à des propriétés originales et variées.

Les études structurales pour comprendre la croissance des objets

Particules de platine de forme complexe

Les nanoparticules de platine présentant une grande surface spécifique ainsi que des faces cristallographiques bien définies font l'objet d'importantes recherches du fait de leurs propriétés catalytiques remarquables. Récemment, nous avons mis en évidence que la réduction d'un sel de platine (H_2PtCl_6) en présence d'ammine sous pression de dihydrogène permettait, en fonction de la concentration en platine, d'obtenir des morphologies extrêmement originales, étoiles à trois et cinq branches ainsi que des cubes dendritiques (*figure 1*) [1].



L'analyse structurale détaillée a permis de décrire assez précisément un schéma de croissance de ces particules cristallines aux formes si diverses. La caractérisation HRTEM des

premiers stades de croissance a permis de mettre en évidence le rôle crucial joué par la structure des germes initiaux (figure 2). Ainsi des germes cubiques conduisent aux dendrites, suite à une croissance rapide suivant les directions cristallographiques $\langle 111 \rangle$. Cette contrainte cristallographique forte conduit à l'obtention de dendrites monocristallines comme le révèle le cliché de diffraction électronique similaire à celui d'un monocristal cubique (figure 2d).

Des germes décaédriques, présentant une symétrie 5 (figure 3a), conduisent quant à eux à des étoiles à cinq branches, analogues aux étoiles de mer (figure 3c). De tels germes ne peuvent exister qu'à petites tailles ; en effet, une symétrie 5 ne permettant de couvrir que 353° de l'espace, les cristaux subissent une déformation importante, entraînant l'apparition de contraintes pour pallier aux 7° manquants. Au-delà d'une taille critique, ces contraintes sont trop importantes, le germe ne peut plus croître. Un deuxième événement de nucléation intervient alors, conduisant à la croissance de branches cristallines aux sommets de ces décaèdres, tout en permettant de relaxer partiellement les contraintes (figure 3b). Les branches des étoiles suivent alors les plans de macles déjà présents dans le décaèdre initial [1].

Particules bimétalliques et particules hybrides métal-semiconducteur

La combinaison de plusieurs composants sur le même objet peut apporter de nouvelles propriétés inattendues grâce à une interaction entre les composants [2]. Elle peut aussi offrir la possibilité d'une fonctionnalisation sélective d'un seul domaine, ouvrant ainsi de nouvelles voies vers l'organisation et l'utilisation des nanocristaux [3]. Un type de nanocristaux multifonctionnels présente une structure cœur-coquille. Une autre catégorie encore plus élaborée englobe les nanocristaux hybrides qui contiennent au moins deux domaines distincts de matériaux différents accolés formant un même nanocristal. Des fonctionnalités très diverses peuvent ainsi s'intégrer dans le même nano-objet. Une communication électronique au travers de l'interface peut changer dramatiquement la structure électronique locale, permettant une dimension de contrôle supplémentaire au niveau des propriétés [4].

Au LPCNO, nous avons synthétisé des nanobâtonnets de cobalt possédant des nanoparticules d'or à leurs extrémités [5]. L'or pourrait servir comme point d'accrochage pour l'organisation des nanobâtonnets en solution, entre eux ou sur un substrat. La réduction d'un précurseur d'or dans des conditions douces, en présence de nanobâtonnets de cobalt préparés au préalable, permet la nucléation hétérogène des nanoparticules d'or sur ces nanobâtonnets, tout en évitant la nucléation homogène de nanoparticules d'or. En utilisant la différence de réactivité qui existe entre les extrémités et le corps du nanobâtonnet et en contrôlant la chimie de surface des nanobâtonnets, nous avons pu favoriser la localisation précise des nanoparticules d'or, soit de façon sélective aux extrémités des nanobâtonnets, soit et de façon non sélective sur leur corps entier (figure 4). Les études HRTEM ont montré que les nanoparticules d'or poussent en épitaxie sur les facettes latérales du cobalt. Plus précisément, les plans Au (002) ($d(hkl) = 2,04 \text{ \AA}$) sont parallèles aux plans Co (0002) ($d(hkl) = 2,02 \text{ \AA}$)

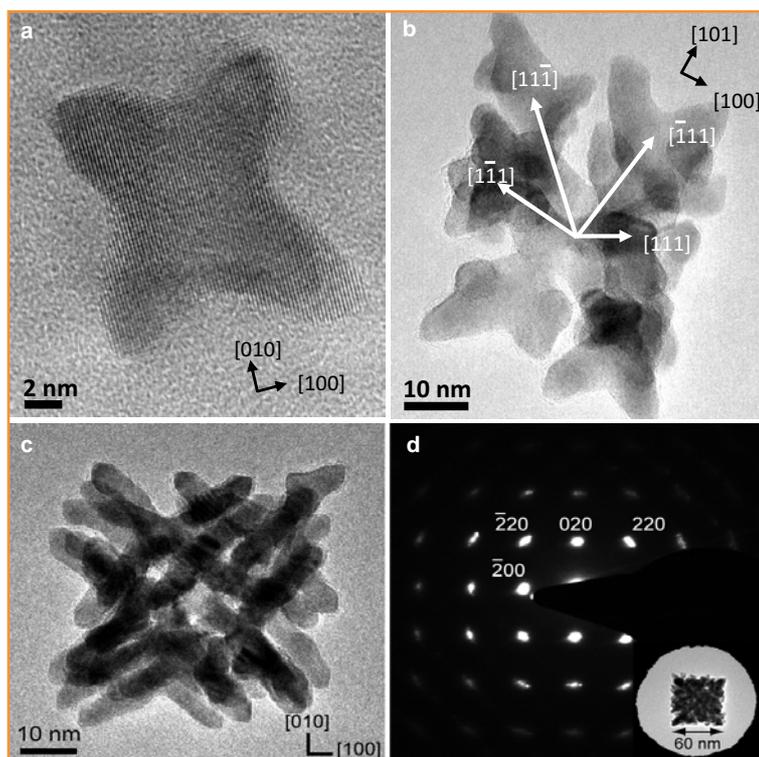


Figure 2 - a-c) Images de microscopie électronique présentant différentes étapes de croissance des dendrites de platine ; d) cliché de diffraction obtenu sur une dendrite individuelle, visualisée en insert (adapté de [1]).

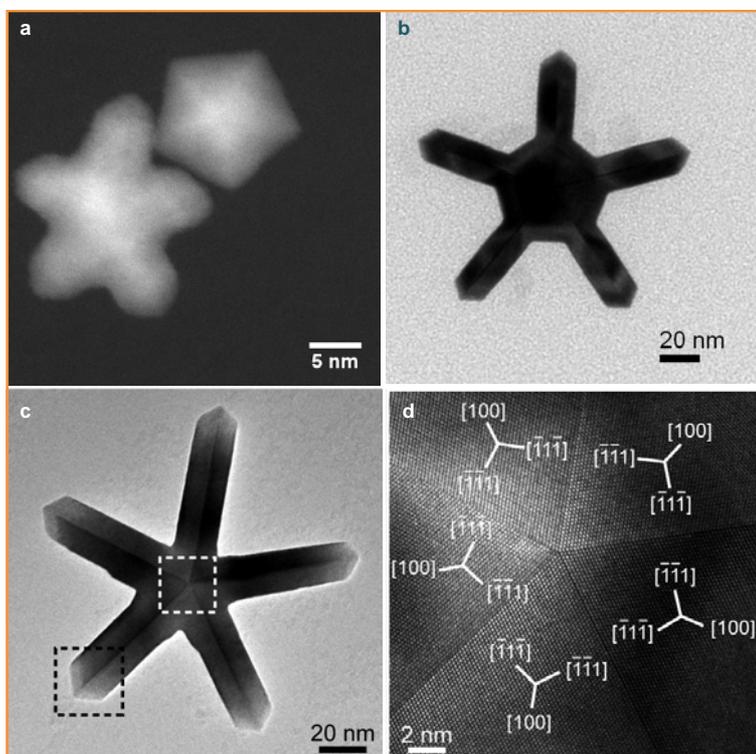


Figure 3 - a-c) Images de microscopie électronique présentant différentes étapes de croissance des dendrites de platine ; d) image HRTEM du cœur décaédrique d'une étoile (adapté de [1]).

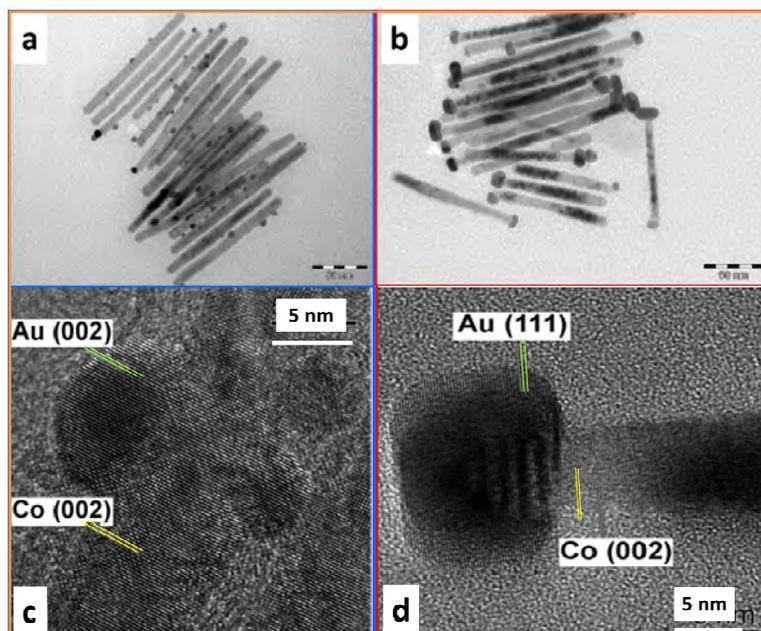


Figure 4 - Nanobâtonnets de cobalt a) décorés avec des nanoparticules d'or : croissance épitaxiale, b) avec des extrémités d'or : croissance contrainte (HRTEM par A. Falqui, LPCNO, et E. Snoeck, CEMES) (adapté de [5]).

(figure 4c). En revanche, pour la croissance sur les extrémités, ce sont les plans Au (111) ($d(hkl) = 2,35 \text{ \AA}$) qui sont parallèles aux plans Co (0002) (figure 4d).

Pour le système Co-Au, l'épitaxie favorise la croissance d'or sur les côtés, mais la présence d'un excès de ligands bloque l'accès aux sites latéraux et permet ainsi la croissance d'or sur les extrémités.

Ceci n'est pas le cas pour la croissance hétérogène de Co sur des nanobâtonnets de CdSe. En collaboration avec l'équipe de U. Banin de l'Université de Jérusalem qui a fourni des nanobâtonnets de CdSe, nous avons synthétisé de nouveaux objets hybrides CdSe-Co. Nous avons fait croître des nanoparticules de Co sur les extrémités de nanobâtonnets de CdSe. De plus, nous pouvons contrôler la croissance anisotrope des nanobâtonnets de Co sur les nanobâtonnets de CdSe [6]. Nous avons vu que Co croît sur CdSe suivant quatre directions différentes qui dictent l'angle formé entre les deux nanobâtonnets composant l'objet hybride final (figure 5). Ces relations structurales sont le résultat d'une grande différence entre les paramètres des deux réseaux cristallographiques (CdSe et Co). Ainsi, une inclinaison cristallographique du cobalt est nécessaire pour minimiser le désaccord paramétrique. Dans ce cas, l'épitaxie ne contrôle pas seulement la forme du cobalt, mais la forme de l'objet hybride CdSe-Co final.

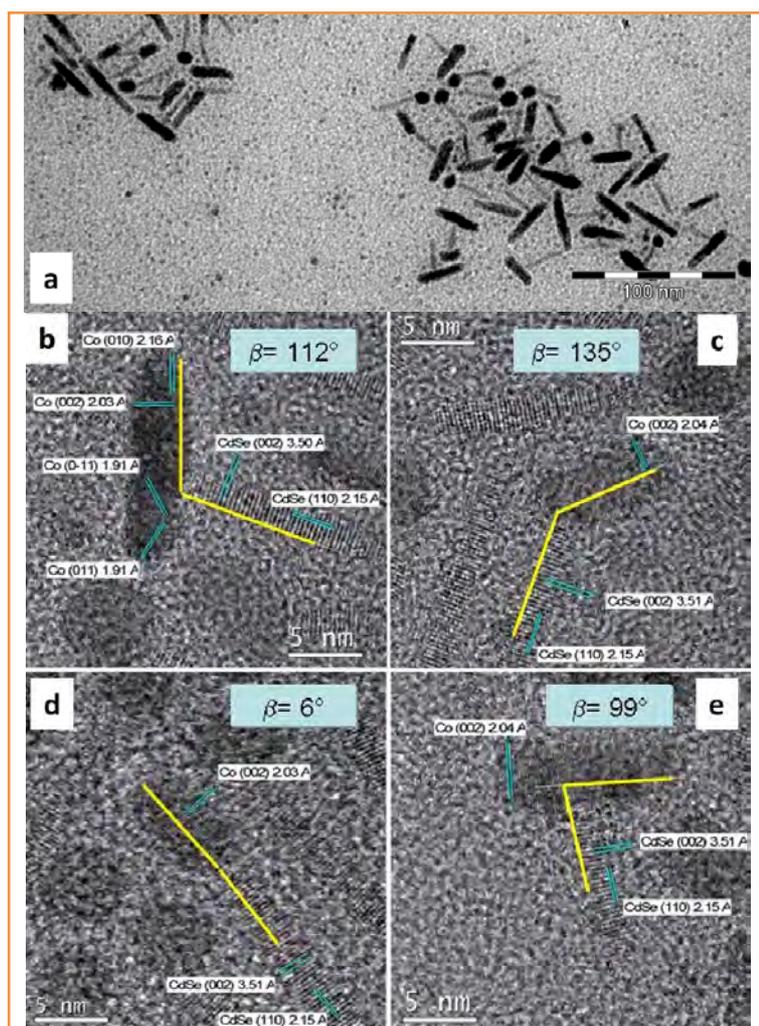


Figure 5 - Images HRTEM des objets hybrides du type « nanobâtonnets de Co sur nanobâtonnets de CdSe » et les angles formés entre les deux domaines (HRTEM par A. Falqui, LPCNO) (adapté de [6]).

Supercristaux de nanoparticules anisotropes et diffusion des rayons X aux grands angles

Plusieurs groupes ont récemment développé la synthèse de nanofils d'or ultrafins par réduction de HAuCl_4 dans des milieux organiques contenant des amines à longues chaînes comme l'oleylamine [7-9]. Nous avons entrepris ce type de synthèse en collaboration avec B. Raquet et W. Escoffier du Laboratoire national des champs magnétiques intenses (LNCMI, Toulouse) qui s'intéressent aux propriétés originales de transport électronique dans les métaux unidimensionnels. Notre objectif était aussi d'étudier le mécanisme de croissance de ces objets uniques du point de vue morphologique, fils de diamètre inférieur à 2 nm et longueur supérieure au μm (figure 6).

En collaboration avec Marianne Imperor, Brigitte Pansu du LPS et Florian Meneau de la ligne SWING du synchrotron SOLEIL, nous avons pu réaliser une étude cinétique *in situ* par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour suivre la croissance des nanofils en solution. La réaction chimique est très simple : il s'agit de réduire HAuCl_4 dans une solution contenant 40 équivalents d'oleylamine dans l'hexane en ajoutant 100 équivalents de triisopropylsilane qui joue le rôle de réducteur. À 40 °C, la réduction est suffisamment lente pour une étude SAXS *in situ*. Cela nous a permis de déterminer précisément la nature, la taille et la fraction volumique des deux types d'objets en solution, à savoir des sphères et des fils de 1,7 nm de diamètre. La variation de la fraction volumique des nanosphères et des nanofils au cours du temps nous a permis de mettre en évidence que la formation des fils ne s'accompagne pas d'une diminution relative des nanosphères. Nous avons ainsi pu écarter un mécanisme de croissance par attachement orienté qui avait été proposé par certains auteurs.

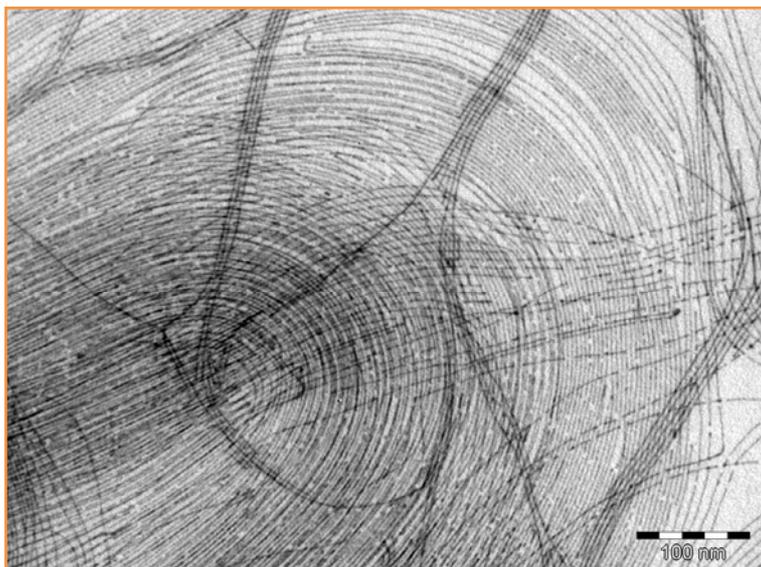


Figure 6 - Image TEM de nanofils d'or obtenus par réduction de HAuCl_4 avec du triisopropylsilane dans de l'hexane [10].

Reproduit avec autorisation, © 2014, American Chemical Society.

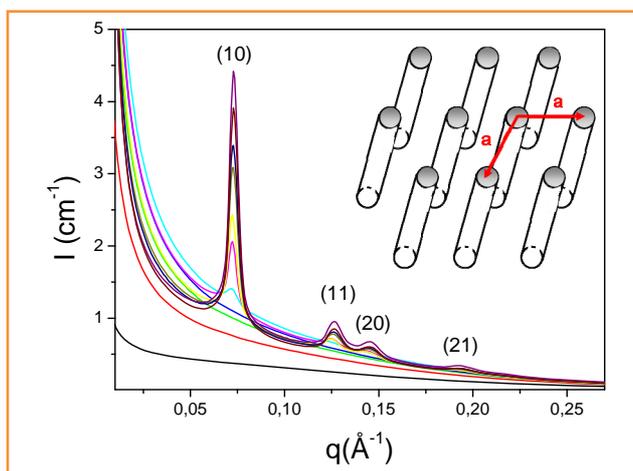


Figure 7 - Diagrammes SAXS au cours du temps présentant l'apparition d'une phase hexagonale cristallisée. En insert : schéma de cette phase cristallisée.

Après 5 h de réaction, soit bien après la réduction totale du sel d'or, le diagramme SAXS comporte des pics de diffraction (pics de Bragg) caractéristiques d'une organisation régulière des objets en solution. L'indexation des pics de Bragg montre qu'il s'agit d'un réseau hexagonal de nanofils parallèles avec une distance de centre à centre de 9,7 nm (figure 7). Connaissant le diamètre des fils (1,7 nm), nous avons pu en déduire une distance interfils de 8 nm. Cette distance est beaucoup plus grande que les distances mesurées dans les super-cristaux de nanosphères. Sachant que la longueur d'une molécule d'oléylamine est environ 2,1 nm, la diffraction révèle donc que chaque fils est entouré d'une double couche d'oléylamine comme dans le schéma de la figure 8.

L'analyse structurale des supercristaux de nanofils couplée à l'analyse du signal de diffusion des nanofils nous a donc permis de déduire la partie qui est normalement invisible aux rayons X : la matière organique entre les fils d'or. Cette information permet aussi d'imaginer que les nanofils sont

entourés d'une double couche de ligands en solution, et ainsi d'envisager un mécanisme de croissance au sein de micelles cylindriques.

Les études structurales pour comprendre les propriétés des objets

Modèles structuraux déduits de la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

En dessous d'une dizaine de nanomètres, et d'autant plus que les échantillons sont peu cristallisés, la diffraction classique trouve ses limites : les pics s'élargissent et un fond diffus complique l'appréciation des positions et amplitudes ; on est bien sorti de l'approximation du réseau infini. Le cristallographe n'est pas pour autant totalement démuné : une variante de la diffraction sur poudres permet d'obtenir des informations précises pour des cristallites sub-nanométriques, et en fait également pour des substances vitreuses ou liquides [11]. La diffusion des rayons X aux grands angles (ou « wide angle X-ray scattering »), également connue sous l'appellation de PDF (« pair distribution function »), repose sur la mesure précise de l'intensité diffusée par l'échantillon sur un domaine très étendu de l'espace réciproque. La séquence classique correction/réduction/transformation de Fourier conduit à une fonction dans l'espace réel dont l'interprétation est relativement simple : les maxima sont des mesures précises des distances interatomiques dans l'échantillon. Cette fonction est, dans le seul cas des particules monométalliques,

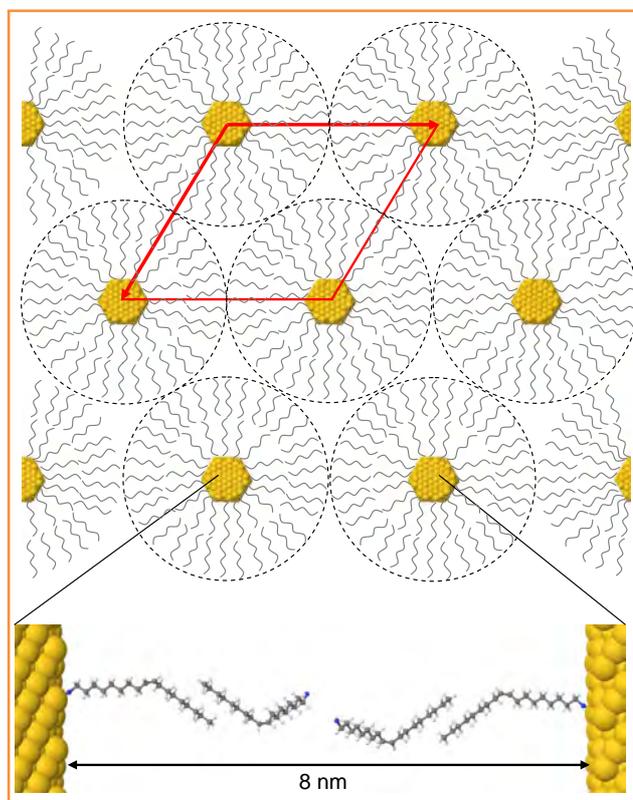


Figure 8 - Vue schématique de la phase hexagonale de nanofils d'or ultrafins. Chaque nanofil est entouré d'une double couche d'oléylamine. Une des configurations possibles des chaînes alkyles est représentée en insert au bas de l'image [10].

Reproduit avec autorisation, © 2014, American Chemical Society.

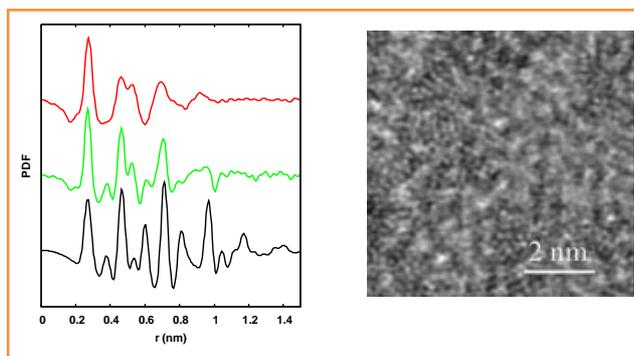


Figure 9 - À gauche : petites particules de rhodium (1,1 nm) d'intérêt catalytique – transition irréversible de l'ordre chimique issu de la synthèse en solution vers l'ordre cristallin du rhodium massif après exposition à H₂ (haut : avant exposition H₂ ; milieu : après ; bas : simulation d'après structure cfc) [12].

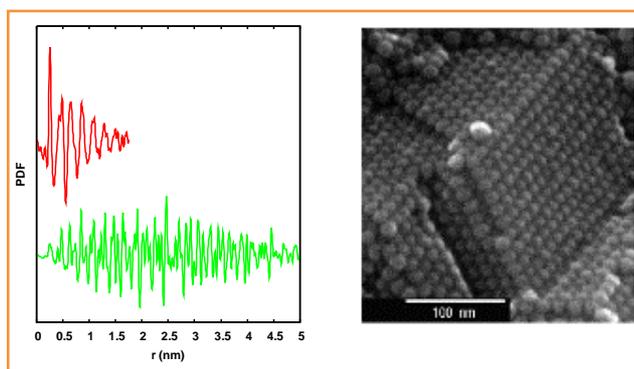


Figure 10 - À droite : cristal de nanoparticules FeCo d'intérêt magnétique – mise en ordre structurale induite (formation d'une phase cc dans l'ensemble du nanocristal) par recuit (ou faisceau d'électrons en MET) sans évolution de taille des particules (haut : avant recuit ; bas : après recuit, fonction atténuée d'un facteur 20 pour permettre la comparaison) [13].

strictement équivalente à celle découlant de l'EXAFS avec cependant une étendue et résolution plus élevées et sans altération des distances (figure 9). Dans le cas d'espèces atomiques multiples et de phases cristallines ou amorphes multiples, la situation est bien sûr plus complexe, mais on obtient toujours un cliché fidèle de l'ordre atomique dans le matériau (figure 10). Ces études nécessitant un instrument dédié (courte longueur d'onde, bruit de fond réduit, mesures longues) sont menées en routine au CEMES, en complémentarité avec la microscopie électronique et parfois l'EXAFS. Dans le domaine des nanocristaux, la diffusion des rayons X aux grands angles permet de mettre en évidence des phénomènes d'observation difficile par d'autres méthodes (transitions structurales, ségrégation cœur-couronne, désordre de surface).

Modèles structuraux et propriétés magnétiques de bâtonnets de cobalt

Le cobalt est un métal ferromagnétique qui peut cristalliser avec une structure cubique (cfc) ou hexagonale (hc). La phase stable à température ambiante est la phase hc, mais la différence d'énergie de formation entre les deux phases est assez faible. Les procédés de synthèse de nanoparticules en milieu liquide qui utilisent des températures modérées peuvent conduire à l'une ou l'autre des deux phases, et parfois

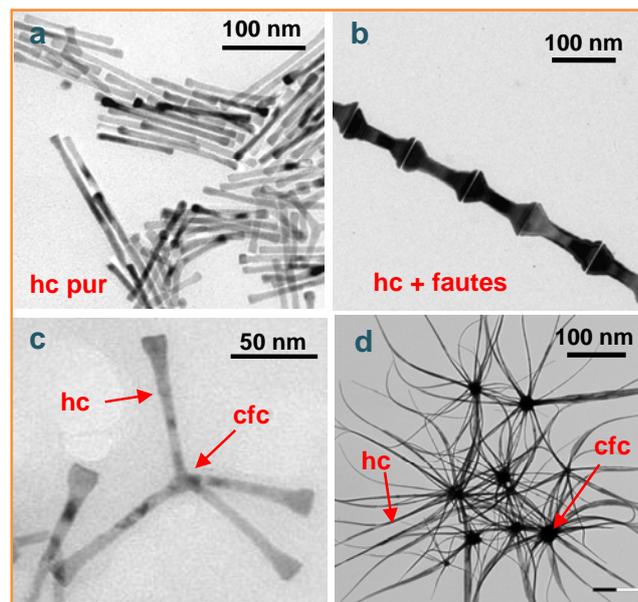


Figure 11 - Nanoparticules de cobalt : a) bâtonnets, b) nanohaltères et c) tétrapode, préparées par la voie polyol ; d) oursins préparés par la voie organométallique dont la morphologie peut être expliquée par leur structure.

même à un mélange des deux phases dans la même nanoparticule.

Deux méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt sont développées au LPCNO : la voie organométallique qui consiste à réduire sous hydrogène le complexe de coordination [Co(N(SiMe₃)₂)₂(thf)] en présence d'hexadécylamine (HDA) et d'acide laurique [14], et le procédé polyol qui consiste à réduire un carboxylate de cobalt dans une solution basique de 1,2 butanediol, en collaboration avec le laboratoire ITODYS [15]. En jouant sur les conditions opératoires des deux procédés, il est possible d'obtenir des formes extrêmement variées : sphères, plaquettes, bâtonnets, fils, diabolos, tétrapodes et oursins (figure 11).

Les propriétés magnétiques de ces objets dépendent très fortement de leur forme, elle-même directement liée à la structure des particules. Les bâtonnets en particulier sont formés lorsque la phase hexagonale est pure et lorsque les conditions de croissance sont telles que l'incorporation d'atome se produit préférentiellement sur les faces (0002) plutôt que sur les faces {10 $\bar{1}$ 0}. Un article théorique récent a décrit comment le potentiel chimique des ions laurates en solution oriente la croissance de la phase hc parallèlement ou perpendiculairement à l'axe c [16].

De gros efforts de synthèses ont été consentis pour maîtriser la croissance de nanobâtonnets de diamètre d'environ 10 nm car les propriétés magnétiques « dures » de ces particules monodomaines sont particulièrement intéressantes pour des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique ou des aimants permanents. En effet, avec un axe de croissance parallèle à l'axe cristallographique c, les bâtonnets combinent anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline, ce qui leur confère une très forte anisotropie magnétique globale. Le cycle d'hystérésis d'une assemblée de nanobâtonnets de cobalt peut être donc très carré avec une forte aimantation rémanente et un fort champ coercitif, donc un fort potentiel pour des applications concernant l'enregistrement magnétique.

La diffraction des rayons X est particulièrement utile pour connaître à la fois la forme et la microstructure, et finalement

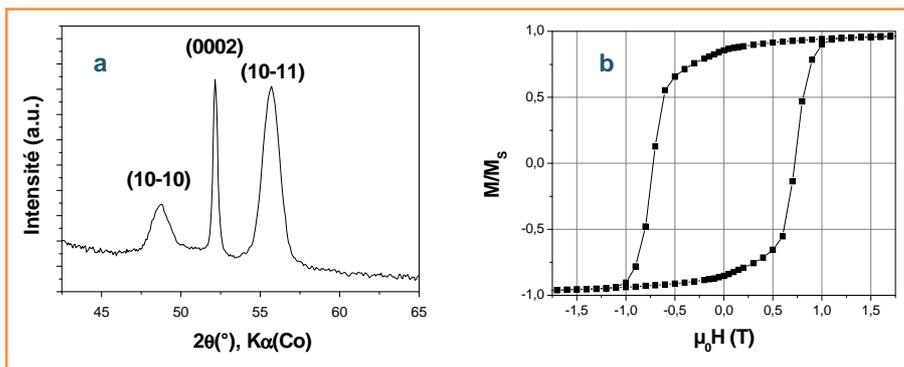


Figure 12 - (a) Diagramme de diffraction X de nanobâtonnets de cobalt montrant une phase pure de structure hcp avec une forte anisotropie des cristallites et l'absence de fautes d'empilement ; (b) cycle d'hystérésis d'une assemblée de nanobâtonnets de cobalt.

prévoir les propriétés magnétiques des nanoparticules de cobalt. Le diagramme des bâtonnets de cobalt présentant les réflexions de la phase hc avec un élargissement dépend fortement de l'indice (hkl) (figure 12). La largeur à mi-hauteur de la raie (0002) est beaucoup plus faible que celle de la raie (10 $\bar{1}$ 0), signe d'une croissance parallèle à l'axe c. La présence de fautes d'empilement (séquence cfc dans l'empilement hc) se traduit dans le diagramme par un élargissement supplémentaire de la raie (10 $\bar{1}$ 1) [11]. Les largeurs à mi-hauteur des raies permettent d'estimer les longueurs de cohérence cristallographiques $L_{(0002)}$ et $L_{(10-10)}$ respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe c. Dans tous les cas, $L_{(10-10)}$ est très proche du diamètre des bâtonnets. En revanche, $L_{(0002)}$ peut être beaucoup plus petit que la longueur moyenne des bâtonnets, montrant une perte de cohérence le long de l'axe c. Les mesures magnétiques sur des bâtonnets de différents rapports d'aspects et de différentes cristallinités ont montré que les champs coercitifs sont les plus élevés (supérieur à 0,7 T à température ambiante) pour les bâtonnets dont le rapport d'aspect structural L_{0002}/L_{10-10} est le plus élevé, montrant ainsi qu'il est non seulement nécessaire d'optimiser la forme, mais aussi la microstructure des objets pour optimiser leur propriétés magnétiques [15, 17-18].

Composition chimique et modèles structuraux des nanoparticules déterminés par microscopie électronique

L'emploi de la microscopie électronique à haute résolution a été fondamental pour pouvoir étudier plus précisément

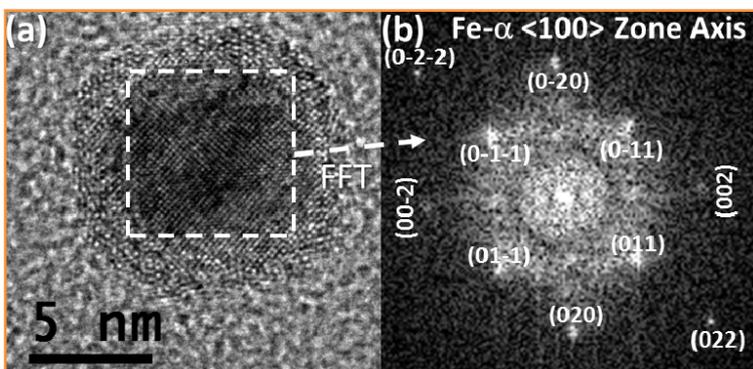


Figure 13 - Cliché HRTEM d'une nanoparticule de fer/carbure de fer (a) et transformée de Fourier de la zone centrale de la particule (b). La figure obtenue correspond au diagramme de diffraction de l'axe de zone <100> de la phase α du fer. L'indexation de taches de diffraction est indiquée sur la figure (b).

la structure cristalline de ce type de particules. Si l'identification de phases n'est pas toujours simple en haute résolution, cette approche a l'avantage non négligeable de donner des informations locales. Cela est principalement dû au fait que l'approximation de diffraction cinématique ne s'applique pas aux électrons et que le fait d'obtenir la figure de diffraction par transformée de Fourier de l'image est une procédure intrinsèquement non linéaire (l'image correspond au module au carré de la fonction d'onde). Par conséquent, toute information liée à la présence d'extinctions systématiques est perdue. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer que les taches (001) et (00-1) (qui devraient être complètement absentes en régime cinématique) sont visibles sur la figure 13b.

La figure 13, par exemple, montre le cliché HRTEM d'une particule de $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{C}_{1-x}$. L'emploi de la spectroscopie Mössbauer et de techniques standards de diffraction X indiquent que ces particules sont composées d'un mélange de phases $\text{Fe-}\alpha$, $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ et Fe_5C_2 , mais ne donnent aucune indication sur comment ces phases sont réparties [19]. La microscopie électronique, en revanche, nous permet d'obtenir cette information en analysant la symétrie de la partie centrale de la particule. Pour cela, on peut se servir des transformées de Fourier numériques (FFT). La transformée de la partie centrale de la particule (voir figure 13b) indique clairement que la présence d'un cœur monocristallin de fer α est d'une coquille polycristalline de carbure de fer.

Conclusion

La progression phénoménale de la chimie des nanoparticules observée ces dernières années est liée aux progrès des techniques de caractérisation. Dans ce contexte, la cristallographie est déterminante pour identifier les phases présentes et la nature des faces exposées qui peuvent varier selon les conditions de préparation. Le suivi de la modification des phases présentes (par exemple lors de l'oxydation ou de la carburation des nanoparticules) permet également de comprendre la réactivité de ces espèces. La fabrication de nano-objets complexes présentant des spécificités structurales tels que certains de ceux décrits ici (étoiles de platine ou croissance de nanobâtonnets de cobalt sur des nanobâtonnets de CdSe) nécessite de comprendre les étapes de nucléation, la géométrie des nucléi dans le cas de nucléation homogène, ainsi que de maîtriser les étapes de croissance en éliminant cette formation de nucléi pour la nucléation hétérogène. Ces étapes peuvent être maîtrisées par les processus chimiques mis en œuvre et suivis par leurs caractérisations microscopique et cristallographique, notamment pour démontrer la présence d'un processus de croissance par épitaxie.

Les particules et objets complexes trouvent maintenant des applications dans des domaines très divers : micro- et nano-électronique, conversion et stockage de l'énergie, catalyse, délivrance de médicaments, biologie... La cristallographie à l'échelle nanométrique les accompagnera pour vérifier leur stabilité ou caractériser leurs évolutions.

Les auteurs adressent leurs remerciements à Christophe Gatel, Bénédicte Warot-Forose, Étienne Snoeck et Raoul Arenal (CEMES et TALEM), Andrea Falqui (KAUST), Jean-Yves Piquemal (ITO-DYS), Frédéric Ott (LLB), Marianne Impéror et Brigitte Pansu (LPS),

ainsi que Cécile Marcelot-Garcia, Marc Pousthomis, Evangelia Anagnostopoulou, Anca Meffre, Anaïs Loubat, Jérôme Maynadié, Fabienne Wetz, Romuald Poteau et Vincianne Kelsen (LPCNO).

Références

- [1] Lacroix L.-M., Gatel C., Arenal R., Garcia C., Lachaize S., Blon T., Warot-Fonrose B., Snoeck E., Chaudret B., Viau G., Tuning complex shapes in Pt(0) nanoparticles: from cubic dendrites to five-fold stars, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 4690.
- [2] a) Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G., Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, p. 8633 ; b) Urban J.J., Talapin D.V., Shevchenko E.V., Kagan C.R., Murray C.B., Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, p. 115.
- [3] Zeng H., Sun S., Syntheses, properties, and potential applications of multicomponent magnetic nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, p. 391.
- [4] a) Wood A., Giersig M., Mulvaney P., Fermi level equilibration in quantum dot-metal nanojunctions, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 8810 ; b) Li Y., Zhang Q., Nurmikko A.N., Sun S.H., Enhanced magneto-optical response in dumbbell like Ag-CoFe₂O₄ nanoparticle pairs, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, p. 1689.
- [5] Wetz F., Soulantica K., Falqui A., Respaud M., Snoeck E., Chaudret B., Hybrid Co-Au nanorods: controlling Au nucleation and location, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 7079.
- [6] Maynadié J., Salant A., Falqui A., Respaud M., Shaviv E., Banin U., Soulantica K., Chaudret B., Cobalt growth on the tips of CdSe nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 1814.
- [7] Huo Z., Tsung C.-K., Huang W., Zhang X., Yang P., Sub-two nanometer single crystal Au nanowires, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, p. 2041.
- [8] Pazos-Pérez N., Baranov D., Irsen S., Hilgendorff M., Liz-Marzán L.M., Giersig M., Synthesis of flexible, ultrathin gold nanowires in organic media, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 9855.
- [9] Feng H., Yang Y., You Y., Li G., Guo J., Yu T., Shen Z., Wu T., Xing B., Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Comm.*, **2009**, *15*, p. 1984.
- [10] Loubat A., Imperor-Clerc M., Pansu B., Meneau F., Raquet B., Viau G., Lacroix L.-M., Growth and self-assembly of ultrathin Au nanowires into expanded hexagonal superlattice studied by in situ SAXS, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 4005.
- [11] Warren B.E., Scattering by non-crystalline forms of matter, in *X-Ray Diffraction*, Chap. 10, Addison-Wesley Publish. Co., Reading, MA (E.-U.), **1969**.
- [12] Choukroun R., de Caro D., Chaudret B., Lecante P., Snoeck E., H₂-induced structural evolution in non-crystalline rhodium nanoparticles, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 525.
- [13] Desvaux C., Amiens C., Fejes P., Renaud P., Respaud M., Lecante P., Snoeck E., Chaudret B., Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles, *Nature Mat.*, **2005**, *4*, p. 250.
- [14] Liakakos N., Cormary B., Li X., Lecante P., Respaud M., Maron L., Falqui A., Genovese A., Vendier L., Koinis S., Chaudret B., Soulantica K., The big impact of a small detail: cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 17922.
- [15] Soumare Y., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Fiévet F., Piquemal J.-Y., Viau G., Kinetically controlled synthesis of cobalt nanorods with high magnetic coercivity, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, p. 1971.
- [16] Ait Atmane K., Michel C., Piquemal J.-Y., Sautet P., Beaunier P., Giraud M., Sicard M., Nowak B., Losno R., Viau G., Control of anisotropic shape of cobalt nanorods in liquid phase: from experiment to theory... and back, *Nanoscale*, **2014**, *6*, p. 2682.
- [17] Soulantica K., Wetz F., Maynadié J., Falqui A., Tan R.P., Blon T., Chaudret B., Respaud M., Magnetism of single-crystalline Co nanorods, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, p. 152504.
- [18] Viau G., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Soumare Y., Piquemal J.-Y., Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry, *Phys. Status Solidi A*, **2009**, *206*, p. 663.
- [19] Meffre A., Mehdaoui B., Kelsen V., Fazzini P.-F., Carrey J., Lachaize S., Respaud M., Chaudret B., A simple chemical route toward monodisperse iron carbide nanoparticles displaying tunable magnetic and unprecedented hyperthermia properties, *NanoLetters*, **2012**, *12*, p. 4722.



B. Chaudret



P.-F. Fazzini



L.-M. Lacroix



K. Soulantica



G. Viau



P. Lecante

Bruno Chaudret (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS, **Pier-Francesco Fazzini** et **Lise-Marie Lacroix**, maîtres de conférences, **Katerina Soulantica**, chargée de recherche CNRS, et **Guillaume Viau**, professeur et directeur adjoint du Laboratoire de Physique et chimie des nano-objets (LPCNO)*.

Pierre Lecante est chercheur au Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-CNRS), Toulouse**.

* Université de Toulouse, INSA, UPS, CNRS, LPCNO, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse.
Courriels : bruno.chaudret@insa-toulouse.fr ;
guillaume.viau@insa-toulouse.fr

** Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-CNRS), 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse.

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

edif
les éditeurs de France

102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Quelques exemples des apports de la cristallographie dans l'industrie cimentière

Xavier Cieren

- Résumé** Des matières premières (argile et calcaire) au produit fini (clinker et additifs) puis mis en place (mélange avec des granulats et hydratation), le ciment est un matériau extrêmement complexe formé de nombreuses phases minérales. La cristallographie est incontournable à tous les niveaux de son cycle de vie : sur les sites de production pour étudier la composition des matières premières, la stabilité du process de fabrication, la qualité du produit fini, mais également au laboratoire, alliée à d'autres techniques, pour mieux comprendre par exemple les phénomènes d'hydratation, les effets des additifs et adjuvants, l'impact de l'environnement (durabilité). Quelques exemples de l'utilisation de cette technique sont exposés dans cet article.
- Mots-clés** Carrière, clinker, ciment, cristallographie, Rietveld, microscopie optique.
- Abstract** **Some examples of the contributions of crystallography in the cement industry**
From raw materials (clay and limestone) to the end of production process (clinker and additives) and then set up (mix with aggregates and hydration), cement is an extremely complex material composed of many mineral phases. Crystallography is essential at all levels of its life cycle: on production sites to study the composition of raw materials, the stability of the manufacturing process, the quality of the finished product, and also in the laboratory, combined with other techniques, to better understand phenomena such as hydration, effects of additives and impact of environmental (sustainability). Some examples of the use of this technique are described in this article.
- Keywords** Quarry, clinker, cement, crystallography, Rietveld, optical microscopy.

L'industrie cimentière utilise, transforme, produit et assemble de la matière minérale (qu'il faut caractériser) pour produire des liants hydrauliques, notamment le ciment. Ce ciment, mélange de clinker et d'ajouts divers, peut comporter plusieurs dizaines de phases cristallines, qui vont être radicalement transformées lors de l'hydratation pendant la production du béton ou du mortier (ciment + eau + granulats), puis encore évoluer dans le temps en fonction de l'agression du milieu extérieur (carbonatation, hydratation lente, réaction avec de nouveaux éléments chimiques).

Tout au long de la chaîne de fabrication puis du cycle de vie du matériau, de nombreux contrôles sont effectués pour s'assurer de la qualité des matériaux initiaux, optimiser le process de fabrication, caractériser le produit final et ainsi maîtriser la qualité du liant durant son cycle de vie.

La cristallographie trouve naturellement sa place autour de ce matériau complexe et évolutif : les propriétés d'usage de celui-ci sont intimement liées à la nature des phases minérales qui le composent, à leur composition, leur morphologie, leur structure cristalline, leur environnement immédiat, caractéristiques qui peuvent être révélées (entre autres) par la cristallographie. Que ce soit en production, pour maîtriser et optimiser celle-ci, par des contrôles réguliers sur tout le processus de fabrication, ou en R & D, par exemple pour étudier finement les mécanismes d'hydratation ou la durabilité, la cristallographie, alliée à différentes autres techniques, est un incontournable de l'industrie cimentière.

Nous vous proposons dans cet article de (re)découvrir ce matériau fascinant et la contribution de la cristallographie à tous les stades de son cycle de vie, de la prospection en carrière au produit fini.

Au commencement : les matières premières et déjà la cristallographie

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire capable, par réaction avec l'eau, de former une pâte durcissante et résistante pouvant agglomérer fortement des granulats divers ; autrement dit, le ciment est une « colle à cailloux »...

La fabrication d'un tel matériau nécessite la transformation radicale d'un mélange de matières premières préalablement sélectionnées. Ce mélange, appelé « cru », est constitué principalement de minéraux calcaires et siliceux (des argiles), dont l'analyse permet de définir les proportions et éventuellement les ajouts à incorporer (minerai de fer, bauxite, sable, etc.).

Le calcaire et les argiles nécessaires à la fabrication du ciment sont extraits d'une carrière (*figure 1* gauche) dont la localisation et le choix de l'exploiter ont fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles de l'analyse cristallographique, outre l'œil (averti) des géologues pétrographes ! L'analyse des échantillons extraits localement (les « carottes », *figure 1* droite) permet de confirmer ou non la qualité d'un site. Si l'analyse élémentaire (par fluorescence X) est



Figure 1 - À gauche : vue d'une carrière en exploitation et cimenterie en arrière-plan (les carrières ne sont pas toujours aussi proches de la cimenterie et nécessitent parfois l'installation de convoyeurs quelquefois long de plusieurs kilomètres !). À droite : exemple de carottes prélevées lors d'une identification de carrière.

indispensable et permet de déterminer la composition élémentaire globale, c'est-à-dire d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs principaux du ciment donnés en % d'oxydes équivalents – CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, et également les phosphates, chlorures ou les éventuels métaux lourds (voir *tableau*) –, la cristallographie trouve déjà sa place : l'œil du géologue, l'objectif de la microscopie optique et le détecteur du diffractomètre vont permettre d'avoir plus d'informations sur les textures, la morphologie, la structure et la composition des grains cristallins.

Le cru

La stabilité chimique du cru est un paramètre essentiel permettant un pilotage optimum du procédé de fabrication et donc de la qualité finale du ciment. Cette stabilité est obtenue par l'homogénéisation des matières concassées (donc un lissage des variations éventuelles de composition) et des corrections par des ajouts. Ces corrections sont pilotées principalement par la composition chimique (fluorescence X), mais également en faisant appel à la diffraction X, notamment pour détecter la présence de quartz (*figure 2*).

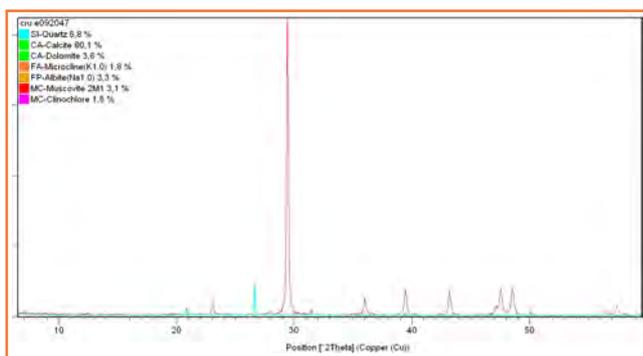


Figure 2 - Diffractogramme d'un « cru » classique (pour fabriquer un ciment portland). Les pics de diffraction relatifs au quartz sont surlignés en bleu.

Quelques éléments « nuisibles » dans le cru et le ciment

Si l'élément « silice » est indispensable à la fabrication du ciment, la présence de celui-ci sous forme de quartz (SiO₂) au-delà de quelques % imposerait un broyage du cru beaucoup plus intense (et un impact non négligeable en coût de revient) pour permettre au quartz de se combiner aux autres constituants lors de la cuisson, même à la température atteinte dans le four (environ 1 500 °C). La magnésie (MgO) ne pose pas de problèmes pour le procédé, mais pour le produit final. On sait que si le magnésium (provenant principalement des argiles) est présent en trop grande quantité dans le cru (> 4-5 %), une partie de celui-ci va se retrouver après cuisson sous forme de périclase dans le ciment et va provoquer par réaction lente avec l'eau une expansion pouvant être destructive.

Le clinker

Une fois la composition du cru ajustée (on parle de cru « dosé », puis de « farine » une fois broyé) vient la transformation de celui-ci [1]. Une montée progressive en température jusqu'à 850 °C environ va permettre le séchage et la décarbonatation de la farine avant son entrée proprement dite dans le four rotatif. Dans celui-ci, la cuisson va se faire à près de 1 500 °C et va permettre une combinaison complète des différentes phases au sein d'une phase liquide. Cette matière en fusion sort de façon continue du four ; elle est rapidement refroidie et se présente sous forme de nodules pouvant atteindre 2-3 cm de diamètre : c'est le clinker, le pré-curseur principal du ciment (*figure 3*). Le combustible utilisé (gaz, coke, charbon...), la finesse et la composition du cru, la température et le temps de passage vont influencer directement sur la minéralogie du clinker, et c'est l'analyse de celui-ci qui peut permettre d'optimiser le process.

Composition minéralogique

La composition classique d'un clinker « portland » est la suivante (*figure 4*) :

- *Alite* : (50-70 %) Ca₃SiO₅ (principalement responsable des résistances mécaniques du ciment).
- *Belite* : (15-30 %) Ca₂SiO₄ (moins réactif que l'alite, participe également aux résistances à long terme).
- *Aluminates* : (5-10 %) Ca₃Al₂O₄ (très réactif, activité réduite par ajout des sulfates de calcium). En fonction de la

Du labo à l'usine : changement d'échelle...

Faire du clinker au laboratoire, c'est possible ! Il faut quelques grammes de cru (de l'argile et du calcaire) bien broyés, un creuset en platine, un four à 1 500 °C, un peu de patience et de savoir-faire. Ensuite, vous avez sans doute la possibilité de préparer votre échantillon pour faire une diffraction X sur poudre, une analyse en microscopie optique ou électronique. Sur le site de production, l'échelle est... différente ! On parle en tonnes, les broyeurs à boulets sont plus gros que des autobus, le four rotatif peut faire jusqu'à 100 m de long, la production est continue et peut atteindre 1 Mt/an. Les analyses sont parfois complètement automatisées (prélèvement, broyage, pastillage, mesure), ce qui permet de se concentrer efficacement sur le process.

Tableau - Exemple de composition en « oxydes » équivalents (% relatifs) d'un ciment standard. PAF (perte au feu) : perte de masse à T > 900 °C représentant principalement la part d'eau et de carbonates.

Oxyde équiv.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	PAF	Total
% relatif	13,01	2,78	1,87	43,92	1,19	0,20	0,24	0,05	0,32	0,04	0,05	0,01	0,01	0,01	36,27	99,98



Figure 3 - Matière en fusion dans le four rotatif (1 500 °C) et nodules de clinkers refroidis.

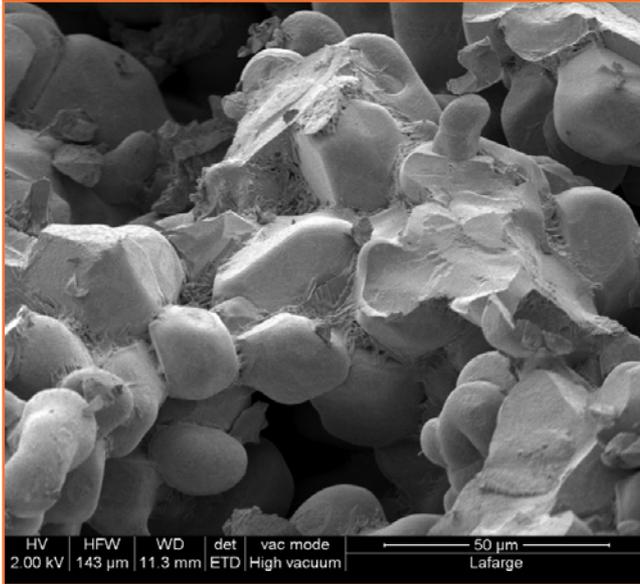


Figure 4 - Image SEM de clinker. On peut observer des cristaux d'alite (cristaux anguleux), de belite (formes arrondies), ainsi que la phase interstitielle (aluminates et brownmillerite).

composition du cru et des paramètres du procédé, on trouve cette phase sous la forme cubique ou orthorhombique (avec insertion de Na dans la structure) ayant des propriétés différentes.

- *Brownmillerite* : (5-15 %) $\text{Ca}_4(\text{Fe,Al})_2\text{O}_{10}$, solution solide (joue principalement le rôle de fondant lors du procédé, responsable de la couleur grise du ciment).

Ces quatre phases ne sont jamais pures. Différents éléments, provenant du cru original et des combustibles, sont insérés ou substitués dans le réseau cristallin. La composition réelle de l'alite peut par exemple être $(\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,0067}\text{Fe}_{0,00333})_3(\text{Si}_{0,97}\text{Al}_{0,03})\text{O}_5$. La brownmillerite est une solution solide dont le ratio Fe/Al varie entre 0,5 et 2...

- *Chaux* : CaO, phase cubique (cette phase minérale est un indicateur important de la qualité du processus). Comme le periclase, la chaux « libre » présente dans le clinker doit être limitée pour éviter la formation en trop grande quantité de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui peut provoquer des problèmes d'expansion.

- *Periclase* : MgO (se forme si la quantité de Mg est trop importante pour être insérée dans les autres phases majeures).

- Éventuellement présence de Na_2O , K_2O , SiO_2 .

Dans les années 1950, considérant des compositions moyennes, Bogue proposa un système d'équations pour calculer cette composition à partir de l'analyse chimique du clinker [2]. Bien qu'imparfaite, la simplicité de cette méthode

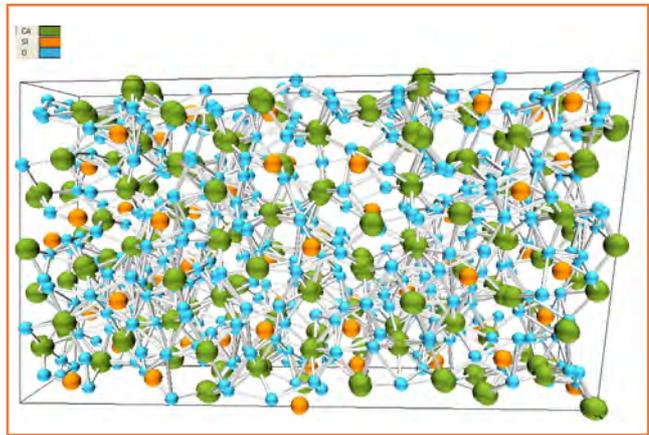


Figure 5 - Vue d'une maille cristalline de Ca_3SiO_5 (atomes de Ca, Si et O représentés en vert, orange et bleu respectivement). La visualisation des polyèdres de coordination est délicate du fait de taux d'occupation et de distances interatomiques atypiques.

fit qu'elle s'imposa chez les cimentiers. Ces équations permettent de « prédire » les pourcentages relatifs des phases majeures (**attention aux notations cimentières** :

- C = CaO ; F = Fe_2O_3 ; A = Al_2O_3 ; S = SiO_2 :
- C3S (~ alite) = $4,07 \times \text{C} - 7,6 \times \text{S} - 6,72 \times \text{A} - 1,43 \times \text{F}$
- C2S (~ belite) = $8,6 \times \text{S} + 5,07 \times \text{A} + 1,08 \times \text{F} - 3,07 \times \text{C}$
- C3A (~ aluminates) = $2,65 \times \text{A} - 1,69 \times \text{F}$
- C4AF (~ ferrite) = $3,04 \times \text{F}$

Clinker et cristallographie

À ce stade, la cristallographie devient incontournable. La composition minéralogique ainsi que les caractéristiques des phases cristallines présentes (morphologie, distribution, environnement) vont apporter des informations sur le processus de synthèse, permettant de faire des corrections éventuelles, ainsi que sur la qualité du clinker obtenu. La microscopie optique (détaillée dans ce paragraphe) et la diffraction X (exposée dans la partie suivante) sont les techniques adéquates pour effectuer cette analyse.

La méthode historique est la microscopie optique, outil « léger » pouvant être facilement installé sur les sites de production, pour un coût raisonnable, mais nécessitant toutefois une expertise importante pour la préparation des échantillons et l'analyse des images. À partir d'une section polie d'un nodule de clinker, les phases cristallines vont être révélées par attaques chimiques successives. L'observation apporte des informations de différentes natures : forme, taille, agencement, quantités relatives nous informent sur la température de cuisson, le refroidissement ou le type de combustible (figure 6). L'immense avantage de la microscopie optique est d'apporter toutes ces informations en même temps, mais elle possède aussi l'inconvénient d'être consommatrice de temps et fortement dépendante de l'échantillonnage.

Il est possible de déterminer la composition relative des phases minérales principales d'un clinker d'après l'observation en microscopie optique. L'opérateur va distinguer et classer les phases situées à des positions régulières le long de deux lignes arbitraires perpendiculaires. Le déplacement de l'échantillon sous l'objectif se fait généralement à l'aide d'une platine motorisée. Le comptage doit comporter au moins 2 000 points valides. Un calcul permet ensuite de transformer les fréquences d'apparition en % massiques. On distingue typiquement les phases alite, belite, aluminates et

brownmillerite (ceux des dernières phases étant parfois difficilement distinguables), CaO et MgO.

Le ciment est un assemblage constitué de clinker de portland broyé (premier responsable des résistances), de sulfate de calcium (régulateur de rhéologie, de prise et de

résistance), d'ajouts (laitiers, cendres volantes, pouzzolanes, fumées de silice, calcaires) qui fournissent la maniabilité, la durabilité, la teinte, et parfois une part des résistances mécaniques, et enfin des additifs ou adjuvants (limités à 1 %). Il existe donc une grande variété de ciments : le ciment est par exemple constitué réglementairement de 95 % de clinker plus des sulfates de calcium. À l'autre extrême, on trouve des ciments dits « de haut fourneaux » qui peuvent comporter seulement 5 à 20 % de clinker.

Quel qu'en soit le type, la cristallographie a de nouveau sa place pour contrôler les ajouts et ensuite piloter le processus d'assemblage. On utilise principalement la diffraction X sur poudre associée à la quantification par la méthode de Rietveld : un ciment portland classique comporte une quinzaine de phases cristallines, mais on peut en compter plusieurs dizaines, par exemple pour un ciment aux pouzzolanes.

La diffraction X et la quantification Rietveld

Si la microscopie permet une étude *in situ* de la morphologie, de l'agencement et de la qualité des cristaux, la quantification est inévitablement limitée par le temps, la représentativité de l'échantillon et la présence de phases cristallines non visibles ou parfois peu différenciables. La diffraction X sur poudre va permettre de s'affranchir de ces limites : l'échantillon est une poudre compactée, plus représentative qu'une section polie et plus rapide à préparer ; l'apparition de détecteurs solides à large plage angulaire permet d'obtenir des diffractogrammes de qualité en quelques minutes seulement ; les progrès de l'informatique vont réduire les temps de calcul pour les affinements « Rietveld ». Sur certains sites industriels, le prélèvement, la préparation de l'échantillon, la mesure et le traitement sont intégrés dans un seul processus qui permet d'obtenir une quantification des phases minérales du clinker moins de 20 minutes après la sortie du four !

Le principe de la méthode Rietveld a été exposé dans l'article de G. Rousse et J. Rodriguez-Carvajal (voir p. 108). Il s'agit ici, une fois identifiées les phases cristallines d'un mélange, de modéliser le diffractogramme de celui-ci à partir des structures complètes de ses différents constituants et de le comparer au diffractogramme mesuré. L'objectif de l'affinement va être d'ajuster les paramètres du modèle jusqu'à minimiser par méthode des moindres carrés les différences entre les deux diffractogrammes. La qualité du résultat sera donc fortement dépendante à la fois de la qualité de mesure et surtout de la pertinence des paramètres d'affinement (type de paramètres, valeurs initiales, limites) car l'affinement donnera toujours un résultat !

Différents logiciels sont disponibles avec des approches parfois différentes (par exemple une modélisation purement mathématique des profils de raies ou une approche par les paramètres de mesure). Parmi les paramètres affinés figurent généralement pour chaque phase un facteur d'échelle, les paramètres de mailles, l'orientation préférentielle si besoin, le profil des raies, dans certains cas des occupations atomiques. Pour un clinker (une dizaine de phases cristallines à quantifier et près de 50 paramètres à affiner), la méthode permet de quantifier les phases entre 0,1 % et 0,5 % près en fonction des phases (en quantification absolue) (figure 7).

Aujourd'hui, cette méthode est bien maîtrisée et elle est étendue à des systèmes plus complexes, y compris ceux comportant des phases amorphes ou très mal cristallisées

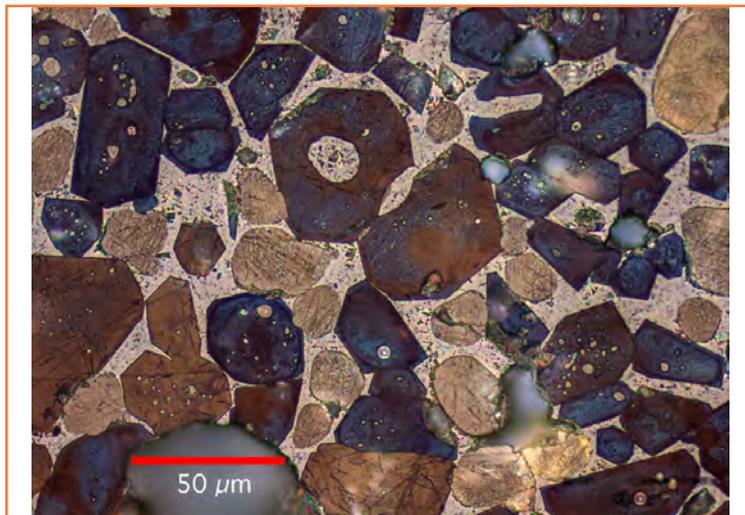


Figure 6 - Exemple d'un clinker standard (échelle = 50 µm). La microscopie optique permet de distinguer les cristaux d'alite (anguleux, révélés en bleuté), de belite (plus arrondis, teinte marron), et la phase interstitielle (blanc). S'il y en a, les cristaux de chaux ou de périclase seront également bien identifiables.

Quelques exemples d'impacts sur la morphologie des cristaux

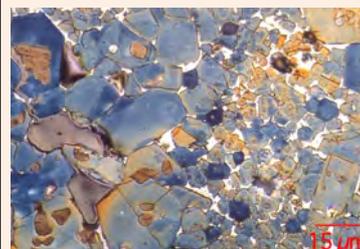
Influence du refroidissement

Avec un refroidissement lent, les cristaux de belite (beige clair) ont un aspect « spongieux » et sont clairement séparés des cristaux d'aluminates.



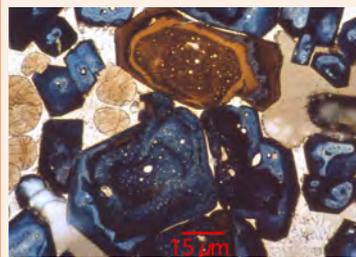
Influence de la composition du cru

Une atmosphère réductrice (cru riche en fer) favorise la circulation des alcalins et des sulfates et se traduit par des tailles d'alite (cristaux révélés en bleu) très hétérogènes.



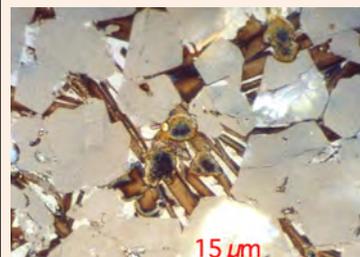
Influence de la température de cuisson

Une température élevée et un passage trop lent en zone de cuisson entraînent une « soudure » des cristaux d'alite (en bleu), ce qui va nuire à la réactivité du liant.



Influence des alcalins

Une concentration forte en alcalins non combinés aux sulfates entraîne une modification de la phase aluminée : normalement « cubique », l'insertion des alcalins impose une symétrie orthorhombique et se traduit par des cristaux en aiguille (centre de l'image).



qu'il est possible de quantifier. C'est le cas par exemple des ciments pouzzolaniques, mélange de ciment portland et de pouzzolanes, matériaux pouvant être extrêmement complexes (très nombreuses phases minérales plus ou moins altérées, voire amorphes) ou bien des pâtes de ciments

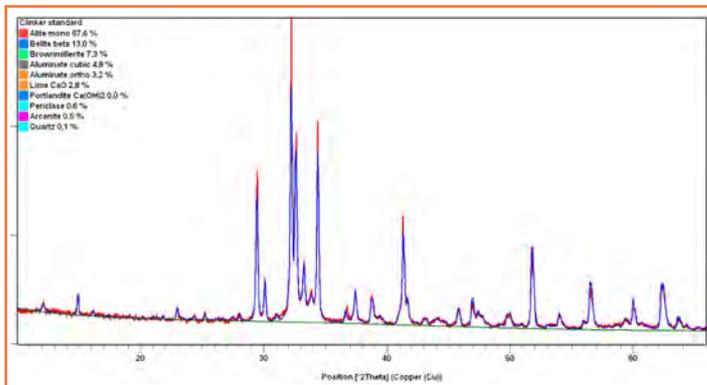


Figure 7 - Exemple d'un affinement Rietveld sur un clinker standard. Le modèle (tracé bleu) se superpose au diffractogramme mesuré (en rouge).

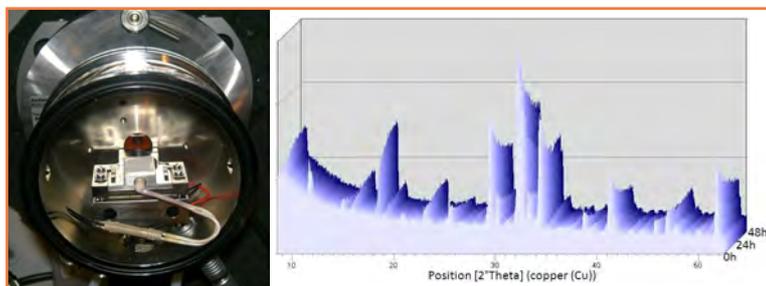


Figure 8 - À gauche : chambre climatique montée sur un équipement de diffraction X sur poudre. L'échantillon est une pâte de ciment (ciment + eau) confinée dans une atmosphère à 99 % HR pour éviter le dessèchement de la pâte. À droite : superposition d'environ 300 diffractogrammes obtenus en 48 h. Chaque diffractogramme va être traité par la méthode Rietveld pour suivre l'évolution des différentes phases minérales (disparition des phases anhydres, apparition des phases hydratées, y compris amorphes ou mal cristallisées).

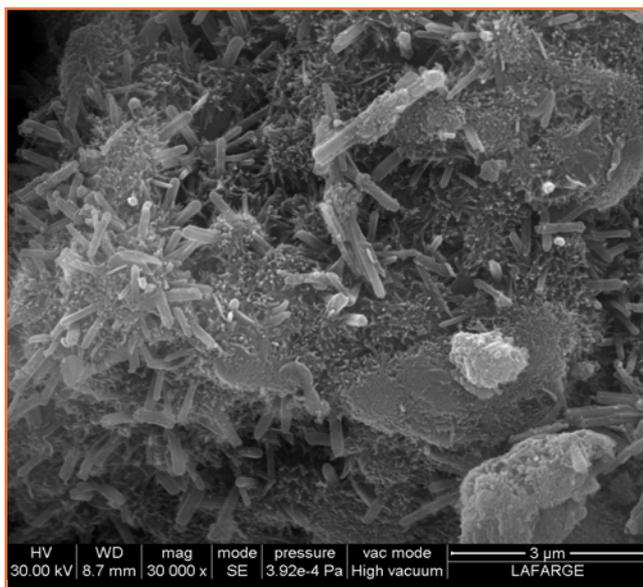


Figure 9 - Image MEB de grains de ciments hydratés. On peut observer ici la formation d'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) bien cristallisée (aiguilles) qui apparaît en début d'hydratation.

(ciment + eau) pour étudier par exemple l'évolution des différents constituants lors de l'hydratation (figures 8 et 9).

Cristallographie d'aujourd'hui et matériaux cimentaires d'hier

L'étude de bétons ou de mortiers plus ou moins anciens est intéressante car ces matériaux, une fois mis en place, continuent d'évoluer (certaines phases s'hydratent très lentement, d'autres peuvent s'altérer par action de l'environnement).

Déterminer la minéralogie d'échantillons « anciens » est indispensable et permet par exemple de connaître les natures et quantités relatives des différents constituants. Cela peut être utile dans le cas de litiges, mais également pour résoudre des enquêtes « historiques » : la diffraction a permis par exemple de déterminer que des mortiers datant de plus de 35 siècles et prélevés sur des sites archéologiques du Soudan avaient été réalisés selon des techniques égyptiennes et non locales pour cette période [3].

Conclusion

Nous avons exposé dans cet article quelques exemples d'application de la cristallographie aux matériaux cimentaires (il en existe beaucoup d'autres !). La nature intrinsèque des matières premières, du ciment, des additifs, des granulats, du ciment hydraté, des mortiers et bétons mis en place fait que la cristallographie est incontournable sur les sites industriels ou en laboratoire de recherche. Si le classique ciment portland est toujours largement utilisé, l'industrie cimentière innove et voit naître des nouveaux matériaux issus de la recherche [4]. Bétons à ultra hautes performances (BUHP), ciments à émission de CO_2 réduite (Aether[®]), bétons préfabriqués avec process de capture de CO_2 (Lafarge & Solidia Technologies[®]) sont quelques exemples d'innovations dans lesquels l'intervention de la cristallographie a été et restera indispensable dans ce domaine.

L'auteur remercie les collaborateurs du Centre de recherche qui ont contribué à l'élaboration de cet article par leurs conseils, lectures et mises à disposition de documents et images : Vincent Goutaillez, Jean-Claude Reynaud, Samuel Meulenyzer et Gilles Chanvillard.

Références

- [1] www.lafarge.fr/wps/portal/4_3_5-Tout_sur_le_ciment (fabrication).
- [2] *The Chemistry of Cement and Concrete*, F.M. Lea, Chemical Publishing Co., 1971.
- [3] Letourneux J.P., Feneuille S., 2nd Conference on historic mortars - HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop.
- [4] www.lafarge.fr/wps/portal/3-Recherche_et_innovation (nouveaux matériaux et solutions).



Xavier Cieren
est chef de projet au Centre de recherche Lafarge*.

* Lafarge Centre de recherche, 95 rue du Montmurier, BP 15, F-38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex.
Courriel : xavier.cieren@lafarge.com

Les pierres précieuses... une nouvelle science ?

Jean-Claude Boulliard

Résumé Avec le développement des synthèses et des traitements, l'étude des pierres gemmes, la gemmologie, a recours aux techniques modernes de laboratoire. Des scientifiques, minéralogistes, géologues ou physiciens, se sont investis dans cette discipline qui est devenue une discipline scientifique à part entière.

Mots-clés Pierres précieuses, gemmes, gemmologie, cristallographie.

Abstract Gemology... a new science?

With the increase of synthetic and treated stones, the study of gems, the gemology, more and more requires complex scientific methods. A significant number of scientists, mineralogists, geologists or physicists, focus their studies on gems and related topics. Gemology may be consider now as a truly branch of science.

Keywords Gemology, gems, crystallography.

Certains minéraux, extraits du sous-sol, et certaines matières biologiques se singularisent par des qualités qui les rendent attrayants. Ce sont pour l'essentiel leur brillance (leur éclat pour utiliser un terme plus juste), leur transparence et/ou leur couleur. Si de plus ils sont rares et suffisamment tenaces pour être insérés dans un bijou ou un joyau et durs pour garder leurs qualités, on les qualifie communément de *précieuses*. C'est un terme qu'il faut maintenant manier avec prudence car le décret n° 2002-65 du 14 janvier 2002 préconise l'utilisation du terme de *Pierre Gemme*, peu connu du grand public et qui prête parfois à confusion car la gemme désigne aussi la résine de pin ! Ceci étant, les professionnels et amateurs utilisent de plus en plus les termes de pierres gemmes ou gemmes et de gemmologie. Ils se mettent en conformité avec les pays anglo-saxons où l'on parle depuis longtemps de « gems », « gemology » (E.-U.) et « gemmology » (R.-U.).

Revenons au décret. On remarque qu'il introduit aussi des mots comme *traité*, *reconstitué*, *composite*, *synthétique*, *artificiel* ou *imitation*. Que viennent-ils faire ici ?

Les gemmes et la chimie : une histoire (presque) ancienne

Dans son acceptation première, historique, une gemme est un matériau naturel qui n'a subi que des actions de mise en forme comme le sciage et le polissage.

À la fin du Moyen Âge et durant plusieurs siècles, le nombre de gemmes était restreint. Outre le diamant, rubis, saphir et émeraude, on peut ajouter : les agates (et autres variétés de calcédoine), l'ambre, le béryl (aigue-marine et autres variétés), les grenats (pyrope et almandin), l'ivoire, le jade, le lapis-lazuli, l'opale, le péridot, les perles, les pierres de Lune (des feldspaths), le spinelle, la topaze, la turquoise, les variétés de quartz (cristal de roche et améthyste) et le zircon.

Pour être exact, cette liste doit être complétée avec des matériaux qui ne sont plus « naturels », partiellement ou en totalité. La rareté et le prix élevé des gemmes naturelles

incitent à leur substituer des matériaux fabriqués par l'homme, ce que l'on appelle des imitations – les premières, connues dès l'Antiquité, étant des verres teintés. Le développement de l'industrie du verre à Murano, au XV^e siècle, a apporté son lot d'imitations avec le cristal (une imitation du cristal de roche) tout d'abord, l'aventurine, la calcédoine, l'agate et d'autres ensuite.

Une démarche différente de l'imitation est d'améliorer des pierres qui n'ont pas les qualités suffisantes requises. Ces améliorations portent le nom de traitements. Les plus anciens sont le chauffage de certaines calcédoines pour obtenir la cornaline (connu dans l'Égypte pharaonique), l'huilage de l'émeraude destiné à masquer les fractures internes (cité dans des textes du Moyen Âge) et le chauffage de certains saphirs blancs de Ceylan (Sri Lanka) qui génère la couleur bleue (attesté depuis près de huit siècles selon certaines sources).

Un important changement apparaît à la fin du XIX^e siècle, qui trouve son origine dans la naissance de la cristallographie. En effet, les découvertes des savants français Jean-Baptiste Romé de L'Isle (1736-1790) et René-Just Haüy (1743-1822) ont eu pour conséquence un engouement inattendu pour la synthèse de cristaux. Il est attesté dès 1802 par l'ouvrage de Nicolas Leblanc (1742-1806), *De la cristallotechnie ou essai*



Figure 1 - Première émeraude synthétisée par Hautefeuille et Perrey (circa 1893) par dissolution anhydre.



Figure 2 - De gauche à droite : rubis et saphir de synthèse Verneuil (début du XX^e siècle) produits par Djévahirdjian (France) ; spinelle Verneuil bleu cobalt (États-Unis).

problème est que l'obtention de beaux cristaux demande un substrat en diamant de bonne qualité orienté à environ 4° d'une face (100).

En parallèle, les imitations du diamant ont connu un fort développement. La plus remarquable est la zircon cubique, en fait un oxyde de zirconium auquel on ajoute du calcium ou de l'yttrium pour avoir une symétrie cubique à la température ambiante. Haute-

Leblanc est connu pour son célèbre procédé de production de la soude (carbonate de sodium).

À la production de cristaux dans un cadre purement scientifique vont rapidement se greffer des tentatives de production de cristaux de valeur. Cet engouement a pris tant d'ampleur que Kurt Nassau (1980) a pu écrire : « *Il semble que presque tous les chimistes français se soient peu ou prou intéressés aux synthèses du rubis et du saphir.* » Le premier à s'y être attelé est Marc Gaudin (1804-1880), connu aujourd'hui comme l'un des pères des théories atomiques et moléculaires, qui commence sa quête du rubis synthétique en 1837 et y renonce 33 ans après. L'industrie des pierres de synthèse ne débute qu'avec la synthèse par fusion de flamme, divulguée en 1904 par Auguste Verneuil (1856-1913).

Première des pierres gemmes, le diamant allait résister durant tout le XIX^e siècle et une bonne partie du XX^e, à tel point que Henry Le Chatelier (1850-1936) écrit en 1908 : « *La production du diamant est un problème pour le chimiste moderne, le pendant de la pierre philosophale pour les alchimistes.* » Henri Moissan (1852-1907), premier prix Nobel de chimie en 1906, s'y était attelé dès 1872, développant pour se faire son célèbre four à arc qui atteignait des températures, inouïes pour l'époque, dépassant les 3 000 °C. Les diamants de synthèse n'apparaissent qu'entre 1953 (ASEA, Allmassa Svenska Elektriska Aktiebolaget) et 1954 (GE, General Electric). Leur production est surtout destinée à l'industrie des abrasifs. Le vrai départ des diamants de synthèse de joaillerie commence au milieu des années 1990. Les techniques sous presse HP-HT (haute pression-haute température) sont tout d'abord utilisées. Les pressions sont de l'ordre de 100 kbar pour des températures autour de 1 500 °C. Les « grands » cristaux (à partir de 0,1 g, soit 0,5 carat) sont obtenus grâce à l'utilisation d'un germe dans la cellule de croissance.

Plus tard, en 2004, la société Apollo Diamond annonce la fabrication de diamant par CVD (« chemical vapor deposition »). Il s'agit d'une méthode où l'on utilise un mélange gazeux, 80 % d'hydrogène et 20 % de méthane typiquement, sous une pression faible (de l'ordre de 0,1 bar). L'excitation de ce gaz par micro-ondes, avec un filament chaud ou un laser, permet de créer des précurseurs de carbone hybridé sp³ qui se déposent sous forme de diamant sur un substrat. Le

ment réfractaire, ce produit conduit Robert Collongues à mettre au point le procédé de fusion en autocreuset ou creuset froid. Une galette de poudre de zircon est refroidie dans sa partie extérieure et chauffée par micro-ondes, de telle sorte que seule une portion centrale entre en fusion, toute contamination par le creuset étant ainsi évitée.

À la fin du XX^e siècle, une nouvelle imitation de diamant apparaît : le carbure de silicium, appelé moissanite en l'honneur d'Henri Moissan. De grands cristaux centimétriques sont obtenus par transport en phase vapeur (figure 7) ; en effet, le carbure de silicium se sublime lorsqu'on le chauffe et peut cristalliser sur un substrat froid (pour ce faire, il faut être dans une chambre à vide). La synthèse par CVD est aussi utilisée. Il faut préciser ici que la production de moissanite a été motivée parce qu'elle est un matériau d'avenir en microélectronique. Ce n'est pas le premier cas où une pierre est détournée de sa première destination par les négociants de gemmes. L'un des exemples les plus remarquables est donné par les rubis pour les lasers : les rebuts et chutes de coupe ont été utilisés en joaillerie.

Les deux dernières décennies ont donc été émaillées de nouvelles synthèses remarquables. Cependant, les bouleversements de cette période ne se situent pas là.

Les (mauvais) traitements de la gemmologie

La décennie 1990 a connu un développement sans précédent des méthodes de traitement. Bien artisanales au début, elles deviennent vite de plus en plus élaborées. La gemmologie est entrée dans l'ère des traitements, comme on en juge avec les exemples ci-après :

- *L'emplissage de résine* : les premières divulgations de traitements modernes apparaissent vers 1996-1997, peu après l'apparition en abondance d'émeraudes (traitées) de Colombie avec très peu de fissures apparentes. Le traitement, mis au point au Brésil dans les années 1980 sans être divulgué, consiste en l'injection d'une résine époxy sous pression.
- *L'emplissage de verre* : le rubis a donné lieu aux techniques d'emplissage des fissures par du verre. Dans les faits, on badigeonne la pierre avec un fondant comme l'oxyde de bore. En

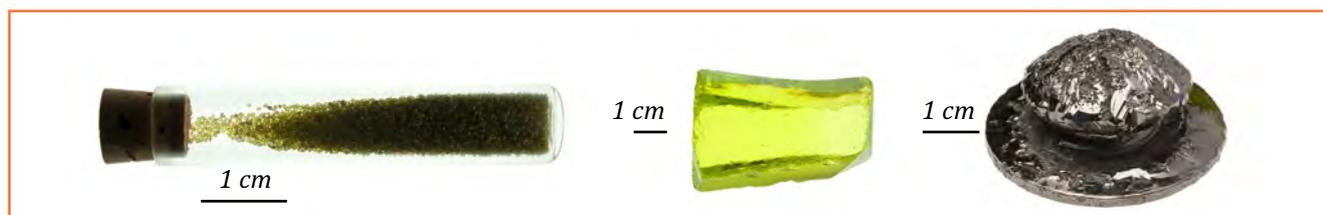


Figure 3 - De gauche à droite : diamants de synthèse HP-HT (États-Unis) ; zircon obtenue par la méthode de l'autocreuset (origine russe) ; moissanite obtenue par transport en phase vapeur (fabrication russe).

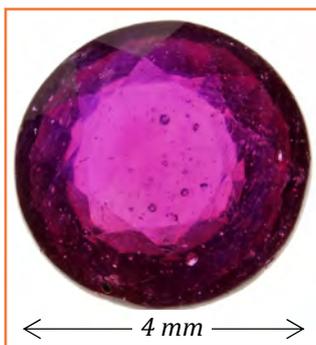


Figure 4 - Rubis traité par remplissage des fissures par du verre au plomb (rubis de Madagascar traité à Bangkok).

chauffant, le fondant fond et forme un verre avec le rubis, verre qui s'immisce dans les fissures de la pierre. Plus récemment, est apparu le traitement au plomb, où les rubis de mauvaise qualité deviennent gemmes par immersion dans du verre au plomb. L'immersion conduit à une vitrification parfois poussée de la pierre, à tel point que l'on a parfois un mélange où il y a autant de verre que de rubis.

- La *teinture* : plusieurs pierres poreuses comme les calcédoines, opales et lapis-lazuli sont susceptibles d'être teintées avec des colorants ou bien des pigments.

- La *diffusion* : la diffusion d'éléments chromophores (comme le cobalt) est utilisée pour bleuir les saphirs clairs. Plus récemment, la diffusion du béryllium, qui est particulièrement facile vu le petit rayon ionique de cet élément, est très utilisée dans la genèse de couleurs rares de saphir comme l'orangé.

- La *reprise de croissance* en synthèse hydrothermale est avérée pour l'émeraude. Un béryl ou une émeraude taillée sert alors de germe.

- Le *recuit* : le recuit est utilisé pour décolorer un type de diamant de mauvaise teinte. Pour éviter qu'il ne se transforme en graphite, on place les cristaux dans des presses à diamants ; les conditions de recuits sont proches de celles de croissance. Les corindons chauffés à haute température (1 800 à 1 900 °C), au-delà de la température de transition plastique (vers 1 600 °C), ont leur transparence améliorée.

- Le *chauffage* : les techniques de chauffage des corindons destinées à améliorer la couleur ont beaucoup évolué. En jouant sur la température et sur l'atmosphère oxydante (creuset ouvert) ou réductrice (creuset fermé contenant du carbone), il est possible d'obtenir toute une palette de nuances de bleu. Le chauffage plus faible, autour de 1 000°C, permet d'éliminer *in fine* des rubis : c'est le cas des rubis de Mong Shu (Myanmar).

- Les *irradiations et bombardements* : la connaissance des causes des couleurs a permis d'affiner les techniques de création de centres colorés par irradiation aux rayons gamma ou bombardement de neutrons, voire d'électrons. Elles ont été appliquées à plusieurs pierres comme la topaze ou les tourmalines. Elles ont pris une importance considérable avec la vogue récente des diamants de couleur. Irradiation ou bombardement seul ou bien suivi d'un chauffage permettent d'atteindre toute une gamme de couleurs.



Figure 5 - Émeraude et saphir de synthèse hydrothermale (fabrication russe, Novossibirsk).

L'évolution de la gemmologie

Jusque dans les années 1980, la gemmologie était une discipline qui alliait quelques connaissances scientifiques sommaires d'une part, et tout

un ensemble de savoirs allant de l'observation visuelle des gemmes à des connaissances historiques et littéraires d'autre part. On ne peut s'empêcher de citer, avec une certaine nostalgie, l'ouvrage de Tardy et Dina Level, dans lequel on trouve beaucoup de phrases charmantes et raffinées, comme cette description de la couleur des saphirs du Cachemire : « C'est une couleur bleuet-des-champs vive et merveilleusement veloutée, comme si dans ce ciel bleu-de-roi flottait une impalpable brume de beau temps. »

Le développement des synthèses et la multiplication des traitements de plus en plus complexes ont conduit à une multiplication des pierres et à une démarche plus scientifique. Au début des années 1980, un gemmologue devait connaître environ cinquante pierres gemmes (naturelles, imitées et traitées), en négligeant bien sûr les raretés convoitées par

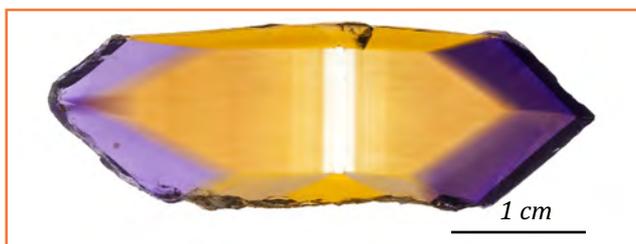


Figure 6 - Amétrine (quartz améthyste et citrine) de synthèse hydrothermale ; on remarque au centre le germe incolore (fabrication russe, Alexandrov).

- Le « *laserage* » : cette technique s'applique aux diamants contenant une inclusion disgracieuse. Le laser est utilisé pour ouvrir un canal jusqu'à l'inclusion qui est éliminée chimiquement. Le vide créé est partiellement masqué par un remplissage de verre dense.

- Le *dépôt* : le dépôt d'une matière minérale colorée sur les diamants s'est développé avec la vogue des diamants de couleur. On connaît aussi le cas de dépôt de couches interférentielles sur le quartz et les topazes incolores. Le résultat ne ressemble à aucune gemme naturelle, mais connaît un certain succès aux États-Unis. Plus curieux est le dépôt de diamant par CVD sur des imitations de diamant comme la zircon cubique ou d'autres pierres naturelles ou non pour renforcer leur éclat et leur dureté.

- Le *blanchissage* : on blanchit chimiquement des pierres teintées par des oxydes de fer disgracieux, ou bien des perles ou des coraux.



Figure 7 - Rubis obtenu par dissolution anhydre par Ramaura (États-Unis) (à gauche) et par le procédé de tirage ou Czochralski (États-Unis) (à droite).

quelques rares collectionneurs spécialisés. Les synthèses étaient peu nombreuses en variétés et relativement reconnaissables ; les traitements étaient traditionnels, bien acceptés par les professionnels et rarement divulgués au public.

En 2014, un gemmologue doit en connaître près du double. Savoir distinguer une pierre traitée et/ou une imitation d'une pierre naturelle est l'un des défis de la gemmologie moderne. À la question de la détection des traitements et des synthèses se sont surajoutées aussi plusieurs questions comme celles de l'origine des couleurs, de la formation des gemmes au sein de la Terre, et enfin de l'origine géographique des pierres. Cette dernière question, appelée traçabilité des gemmes, est importante depuis la révélation du financement de certains conflits avec des diamants que l'on a qualifiés de pierres de sang. Le gouvernement américain interdit ainsi de diffuser aux États-Unis les gemmes de certains pays comme le Myanmar (ex-Birmanie). Indépendamment des pierres de sang, certaines pierres, à qualités égales, ont des cotes différentes selon leur origine. Une émeraude de Colombie vaut deux fois plus cher qu'une émeraude d'Afghanistan par exemple.



Figure 8 - Émeraude Gilson produite par dissolution anhydre (France).

La détection des traitements et synthèses, la détermination de l'origine géologique d'une gemme, celle de la cause des couleurs ont conduit les gemmologues vers des techniques de caractérisation et des savoirs que l'on rencontre dans les laboratoires de physique des matériaux, de chimie et de géologie. Réciproquement, elles ont conduit des chercheurs vers les gemmes.

Les spectrométries d'absorption UV-vis ble sont fondamentales dans l'analyse des causes des couleurs ; la spectrométrie infrarouge permet de détecter l'eau, le gaz carbonique ou les matériaux organiques utilisés pour les imprégnations. Les spectrométries de luminescence sont de plus en plus utilisées. La spectrométrie Raman permet la détermination des inclusions et la caractérisation rapide de pierres rares. Le recours aux techniques de microscopie électronique et de ED-XRF (« energy-dispersive X-ray spectroscopy »), complétées avec la microsonde de Castaing, permettent de révéler certaines caractéristiques structurales et d'analyser les éléments traces et leurs corrélations avec les gisements. L'analyse des éléments en trace permet aussi de distinguer une pierre naturelle d'une synthèse. Les travaux de Giuliani et coll., par exemple, ont établi la traçabilité des émeraudes par mesure du rapport en isotope O_{16}/O_{18} en utilisant l'analyse isotopique par spectrométrie de masse et sonde ionique. Récemment, la spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-ICP-MS, « laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectroscopy ») s'est révélée être la principale technique d'analyse non destructive ou plutôt microdestructive.

La gemmologie, une jeune science

La gemmologie a évolué ces vingt dernières années. La détermination des nouvelles synthèses et des multiples traitements, ainsi que l'émergence de nouvelles questions comme celles portant sur leur formation géologique et leur traçabilité, ont conduit des chercheurs à s'investir dans des travaux de recherche universitaire de haut niveau. Ce qui n'a pas toujours été facile car le côté commercial des gemmes a longtemps fait croire que la gemmologie était entièrement tributaire du commerce et ne pouvait donc pas être une science. La qualité de nombreux travaux publiés durant cette période a conduit à nuancer cette appréciation.

La gemmologie est maintenant de plus en plus reconnue comme une discipline scientifique et plus précisément comme un chapitre de la minéralogie. Elle est présente dans les congrès de l'IMA (International Mineralogical Association) ; la revue *Elements* lui a consacré un numéro en 2009, de même que la revue *Géochronique* en 2013. Son enseignement, dans les établissements supérieurs reste cependant encore marginal (seul l'Institut National de Gemmologie délivre un titre certifié niveau III, Nantes et Lyon un diplôme d'université de gemmologie), mais les enjeux et questions qu'elle suscite, les débouchés qu'elle offre aux apprenants, permettent de lui présager un bel avenir.

Bibliographie

- Collongues R., Perez y Jorba M., Sur le chauffage et la fusion sans creuset par induction haute fréquence de la zircone stabilisée, *C.R. Acad.*, **1963**, 257, p. 1091.
- Devouard B., Notari F., Gems. The identification of faceted gemstones: from the naked eye to laboratory techniques, *Elements*, **2009**, 5, p. 163.
- Gems, *Elements*, **2009**, 5(3), p. 147-180 (numéro spécial).
- Les Gemmes, *Géochronique*, **2013**, 128 (numéro spécial).
- Giuliani G., Chaussidon M., Schubnel H.-J., Piat D., Rollion-Bard C., France-Lanord C., Giard D., De Narvaez D., Rondeau B., Oxygen isotopes and emerald trade routes since Antiquity, *Science*, **2000**, 287, p. 631.
- Gramaccioli C., Application of mineralogical techniques to gemmology, *Eur. J. Mineralogy*, **1991**, 3, p. 703.
- Haüy R.-J., *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Gougué & Née, **1784**.
- Haüy R.-J., *Traité des caractères physiques des pierres précieuses pour servir à leur détermination lorsqu'elles ont été taillées*, Courcier, Paris, **1817**.
- Hurlbut C.S., Kammerling R.C., *Gemology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, **1991**.
- Leblanc N., *De la cristallotechnie ou essai sur les phénomènes de la cristallisation*, **1802**.
- Liddicoat R.T., *Handbook of Gem Identification*, GIA, Santa Monica, CA, **1987**.
- Nassau K., *Gems Made by Man*, Chilton Book Company, Radnor, PA, **1980**.
- Nguyen Bui H.A., Fritsch E., Rondeau B., Geographical origin: branding or science?, *Color*, **2012**, 2, p. 30.
- O'Donoghue M., *Gems, Their Sources, Description and Identification*, Elsevier, **2006**.
- Romé de L'Isle, *Essai de cristallographie*, Imprimerie de Monsieur, 4 vol., **1783**.
- Rossman G.R., The geochemistry of gems and its relevance to gemology: different traces, different prices, *Elements*, **2009**, 5, p. 159.
- Level T. & D., *Les pierres précieuses*, Paris, **1980**.
- Webster R., Read P., *Gems: Their Sources, Description and Identification*, Butterworth & Co, 1994, 1997, 1998 et **2000**.



Jean-Claude Boulliard

est professeur à l'Institut National de Gemmologie et directeur de la collection des minéraux de l'UPMC – Sorbonne Universités*.

* Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UPMC, Case courrier 73, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : jean-claude.boulliard@impmc.upmc.fr

Identifier les pigments et comprendre leurs propriétés à partir de la diffraction des rayons X

Pauline Martinetto, Hélène Rousselière et Philippe Walter

Résumé Grâce à leurs performances analytiques, on observe un intérêt croissant pour l'utilisation des installations en rayonnement synchrotron et de certains appareils portables employant des sources de rayons X afin d'analyser, de révéler et de conserver les matériaux des objets du patrimoine. La diffraction des rayons X va ainsi permettre de révéler la complexité de la nature des pigments utilisés par les artistes : c'est par la structure de la matière cristalline que l'on peut comprendre certaines de leurs propriétés optiques et mécaniques ainsi que leurs modes de synthèse.

Mots-clés Cristallographie, patrimoine, pigments, analyse, diffraction des rayons X.

Abstract X-ray diffraction for analysing pigments and understanding their properties

Thanks to their analytical performance, there is a growing interest in the use of synchrotron radiation facilities and some portable X-ray devices to analyze, reveal and preserve the materials of cultural heritage objects. X-ray diffraction can reveal the complexity of the nature of the pigments used by artists because the structure of these crystalline materials is linked to some of their optical and mechanical properties and can inform us on their methods of synthesis.

Keywords Crystallography, cultural heritage, pigments, analysis, X-ray diffraction.

Une évolution remarquable des instruments de diffraction de rayons X depuis vingt ans

Le développement des performances des instruments de diffraction des rayons X dans les installations de rayonnement synchrotron et de leur utilisation pour caractériser des poudres dans différents domaines scientifiques a été particulièrement spectaculaire depuis une vingtaine d'années [1]. Ces dispositifs expérimentaux ont ainsi donné accès à des mesures de haute qualité permettant la résolution de structures de matériaux sous forme de poudre, et à l'identification et la quantification de phases présentes en faible concentration.

Grâce au développement des optiques de focalisation à partir de miroirs multicouches, les analyses cristallographiques ont pu atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre [2-3].

Ces performances analytiques ont joué un rôle prépondérant dans le développement de l'utilisation du rayonnement synchrotron dans le domaine du patrimoine car il est ainsi devenu possible d'analyser plus aisément les matériaux complexes et très hétérogènes qui constituent la plupart des œuvres d'art et des objets archéologiques. L'analyse cristallographique peut désormais être réalisée à l'échelle d'une couche de peinture dans un échantillon préparé ou d'un petit amas

de grains prélevé sur un objet. En balayant le faisceau sur un échantillon ou sur une œuvre, il est également devenu possible de dresser, par diffraction des rayons X, les cartes de répartitions des différentes phases minérales et ainsi de révéler la nature des pigments mélangés par un peintre pour créer sa couleur. La *figure 1* illustre cette approche avec un faisceau millimétrique employé pour identifier les minéraux à la surface d'une fresque romaine représentant un visage [4]. Les oxydes métalliques utilisés pour les couleurs jaune, brune et rouge sont ainsi détectés non pas par la présence de l'élément fer (ce sont tous des oxydes de fer), mais par la nature minéralogique des composés (ici principalement l'hématite Fe_2O_3 et la goethite FeOOH).

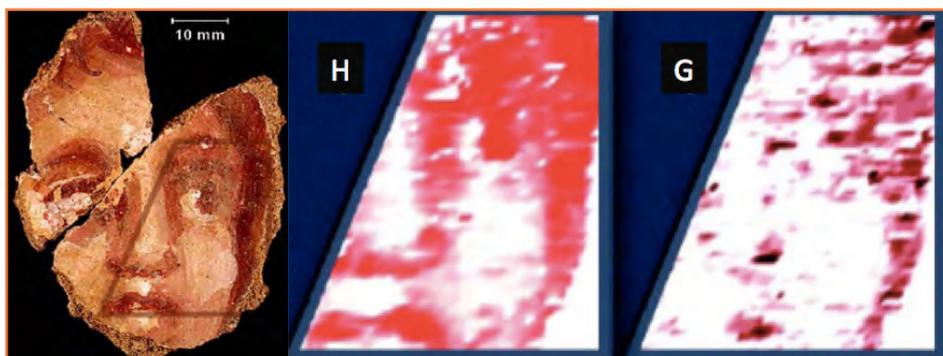


Figure 1 - Cartographie par diffraction des rayons X des pigments d'un visage sur une peinture murale découverte dans une villa romaine, rue Pierre Hardie à Metz (ESRF, ligne ID11). Cartographies de l'hématite (H) et de la goethite (G) correspondant à l'usage de deux terres de couleurs rouge brun et jaune marron employées pour peindre un visage sur une fresque romaine.

Aujourd'hui, des approches comparables peuvent être réalisées en laboratoire grâce aux mêmes optiques pour rayons X composées de miroirs multicouches et à l'utilisation de détecteurs de rayons X à deux dimensions qui rendent la durée d'acquisition d'une mesure relativement courte. Des objets peuvent être caractérisés sans prélèvement et des échantillons de très petite dimension analysés.

Forts de ces expériences, de nouveaux appareils portables de diffraction des rayons X ont été construits depuis moins de dix ans et ils ont vu leurs performances considérablement augmenter pour devenir proches, voire équivalentes, à des appareils de laboratoire classiques [5-6]. Ces dispositifs portables sont particulièrement adaptés à l'étude d'œuvres du patrimoine car ils peuvent être utilisés *in situ* dans le monument, le site archéologique ou le musée, et les analyses sont totalement non invasives (figure 2).

Nous allons ici mettre l'accent sur le couplage au sein d'un même instrument portable des méthodes de diffraction et de spectrométrie de fluorescence des rayons X. Nous avons en effet développé un concept associant ces deux techniques et qui a été mis en œuvre depuis 2007 dans des musées, des monuments et des ateliers de restauration en France, Italie, Espagne, Slovénie ou encore Pologne pour étudier des peintures, mais aussi des manuscrits, des céramiques glaçurées ou bien des alliages métalliques. L'association de ces deux méthodes d'analyse élémentaire et structurale permet d'identifier plus facilement les matériaux ainsi que leurs produits de dégradation. La fluorescence et la diffraction des rayons X sont effectuées en réflexion en un même point de l'œuvre avec un faisceau tombant avec une incidence de 6 à 10° sur la surface. Ce système est constitué d'un tube IMOXS (IFG-GmbH) avec une anode de cuivre et de lentilles polycapillaires pour obtenir un faisceau quasi parallèle, d'un détecteur SDD (Amptek) pour collecter le signal de fluorescence et d'une plaque photosensible pour enregistrer les diffractogrammes. La taille du faisceau sur l'objet est de 4 x 3 mm², fournissant une résolution spatiale qui permet aisément l'identification des différentes phases à l'origine de chaque zone colorée d'une peinture. Signalons qu'un instrument reposant sur des concepts analogues au nôtre a été construit (« X-Duetto », développé par la société inXitu) dans le cadre d'une opération initiée par la NASA et menée avec le Getty Institute à Los Angeles, États-Unis [7]. Nous sommes actuellement en cours de développement d'un nouvel instrument plus résolu spatialement.

Pourquoi identifier la nature des pigments ?

La détermination de la liste des pigments employés pour la réalisation d'un tableau nous renseigne sur les matières qui étaient disponibles sur la palette d'un artiste à un moment donné de son existence, et de là, sur la motivation des choix techniques et esthétiques qu'il a pu faire au moment de la création de son œuvre [8]. Certaines impuretés, c'est-à-dire certaines phases présentes en faible quantité et qui ne modifient pas la couleur de la peinture, sont également caractéristiques des sources de matières et peuvent permettre d'identifier les échanges ou le commerce des matériaux. La microstructure des grains de pigments cristallins met quant à elle en évidence leurs méthodes de préparation, telles que le broyage, la synthèse par des voies thermiques ou de chimie douce, le recuit, etc. Ces différents aspects peuvent être étudiés par diffraction des rayons X.

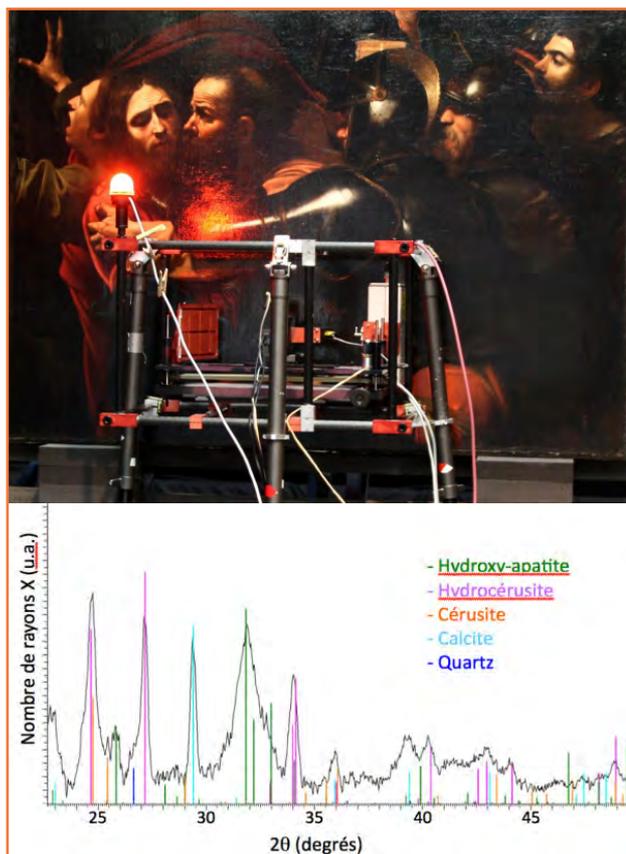


Figure 2 - Dispositif de diffraction et fluorescence des rayons X durant l'analyse du tableau *L'arrestation du Christ*, peint par le Caravage vers 1602 (Galerie nationale d'Irlande, Dublin), et détermination de la nature des pigments dans la zone de l'armure du soldat central. On observe la présence d'hydroxyapatite correspondant à du noir d'os ou d'ivoire ; d'hydrocérusite, de calcite et d'un peu de cérusite qui forment le blanc de plomb de la couche de préparation étalée sur le tableau ; d'une impureté de quartz. On note que le pic principal de l'hydroxyapatite est très élargi car les cristaux sont de dimension nanométrique.

À titre d'exemple, nous pouvons souligner l'intérêt qui existe à comprendre la nature des pigments blancs [9-10]. Jusqu'au XIX^e siècle, le principal pigment blanc utilisé par les peintres était le blanc de plomb synthétisé artificiellement (à base de plomb et de vinaigre) depuis l'Antiquité, à la fois à des fins de maquillage et d'art. Ce blanc de plomb pouvait être un mélange en diverses proportions d'hydrocérusite ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) et de cérusite ($PbCO_3$). Toutefois, en raison de sa toxicité et de son coût de production, il fut en partie remplacé à partir de la fin du XVIII^e siècle par le blanc de zinc (ZnO , dont la production industrielle fut lancée à partir de 1845), puis par le blanc de titane (TiO_2) sous forme d'anatase à partir des années 1920, et enfin après la seconde guerre mondiale sous forme de rutile. Il existe également des mélanges de composés tels que le blanc de lithopone (ZnS et $BaSO_4$), développé dans les années 1870 afin d'obtenir un blanc brillant avec une texture fine.

Cette forte évolution de la nature d'un pigment de même couleur est très intéressante lorsqu'il s'agit de rechercher si une œuvre est authentique, contrefaite ou restaurée, car chaque variété place la zone étudiée de l'œuvre dans une période déterminée de l'histoire. L'observation de blanc de titane dans certains tableaux a récemment permis de découvrir de nombreuses contrefaçons [11]. Elle révèle aussi parfois plus simplement les localisations de zones restaurées et repeintes récemment.

Dans ce cas des pigments blancs, une simple étude par fluorescence des rayons X peut être suffisante, dans la mesure où certains éléments chimiques (Pb, Zn, Ba, Ti) sont caractéristiques de la nature de chaque pigment [12]. Cependant, la possibilité d'avoir deux types d'oxyde de titane ne peut être révélée que par l'analyse structurale, comme également la nature des mélanges de carbonates de plomb constitutifs du blanc de plomb. Des analyses par diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron ont ainsi montré qu'un artiste comme Matthias Grünewald n'avait pas employé la même qualité de blanc pour réaliser la couche d'impression du retable d'Issenheim (musée de Colmar) ou pour éclaircir ses couleurs [10]. Le règlement de la Guilde de Tournai des peintres et verriers précisait presque à la même époque, en 1480, l'existence de *blancq de plonc*, de *chéruse* et de *blanc commun*. Différents autres documents font généralement penser que le *blanc de plomb* était le produit du plus beau blanc pour la peinture alors que la variété *céruse* pouvait à cette époque contenir un ajout de craie ou de marne [13]. Aujourd'hui, on considère souvent que les deux termes sont des synonymes, alors qu'ils peuvent correspondre à des pigments de qualités variées. Nous reviendrons dans la suite de l'article sur le lien qui peut exister entre la structure cristalline des carbonates de plomb et la qualité d'un pigment.

L'évolution des couleurs au cours du temps peut aussi être étudiée à partir de données cristallographiques. Dans ce cas, les mesures de compositions élémentaires n'ont plus de signification car les pigments ont interagi entre eux, souvent en présence d'humidité, de lumière, de sels solubles ou d'oxygène, pour créer de nouveaux composés à la surface d'une fresque ou d'une peinture de chevalet. Les principaux éléments chimiques détectables restent les mêmes, dans les mêmes proportions. Seule la nature de leurs associations cristallographiques est modifiée. Ce type de constat a été révélé dans le cas de la modification de couleur de zones peintes en vermillon avec du cinabre (α -HgS) qui s'est avéré

être transformé, en présence de chlore et de lumière, en de complexes phases d'apparence grise ou noire comme la cordeiroite (α -Hg₃S₂Cl₂), la kenh suite (γ -Hg₃S₂Cl₂) et le calomel (Hg₂Cl₂) [14]. La *figure 3* illustre ce phénomène dans le cas de la transformation de la couleur du manteau rouge de Marie-Madeleine dans un tableau de Bernardo Daddi. Il en est de même dans le cas des pigments jaunes à base de cadmium (sulfure et séléniure) ou de chromate de plomb qui forment différents composés nouveaux, souvent plus ternes d'aspect [15]. Ces données permettent d'imaginer ce que pouvaient être les couleurs originelles de l'œuvre et aident à déterminer les meilleures conditions de leur conservation.

Comprendre les propriétés des pigments

C'est en connaissant la structure cristalline de certains pigments que l'on peut aussi parfois mieux comprendre leurs propriétés. Des modélisations de l'interaction de la lumière avec des cristaux peuvent être obtenues par différentes méthodes *ab initio* de chimie quantique et de calcul de structure électronique dans le solide. Tomczak *et coll.* ont ainsi pu calculer l'absorption et la diffusion de la lumière dans le pigment à base de terres rares CeSF et dans le cinabre α -HgS [16]. La difficulté dans ce travail réside notamment de la nécessité d'obtenir des précisions remarquables dans le calcul du gap de tels semi-conducteurs car le modèle doit être valide vis-à-vis de la sensibilité de l'œil, c'est à dire de fournir des données avec des résolutions meilleures que 100 meV car le spectre visible ne s'étend qu'entre 3,2 et 1,7 eV et les changements de couleurs ne correspondent qu'à de faibles variations d'énergie. La mise en place de telles méthodologies permet de mieux comprendre comment la couleur d'un film peint peut dépendre de son épaisseur, de la concentration en pigment et de la granularité de la matière. Ainsi, la physique du solide et la chimie théorique permettent d'introduire aujourd'hui des critères quantitatifs de performance d'un pigment qui conduiront peut-être dans l'avenir à mieux comprendre le vocabulaire artistique ou poétique décrivant sa couleur comme intense, vive, pure, étrange, ou sachant séduire par l'éclat dont la matière brille.

D'un autre point de vue, la forme de la maille cristalline joue un rôle souvent très important dans la croissance des cristallites de pigments lorsqu'ils sont synthétisés en solution. C'est en particulier le cas pour les carbonates de plomb constitutifs du blanc de plomb. La compréhension de la structure de l'hydrocérusite [17] et la détermination de la forme des cristaux présents dans des pigments blancs de la Renaissance ont ainsi révélé que cette phase était présente sous la forme de plaquettes très fines, au contraire des cristaux de cérusite, de forme plus régulière et ovoïde (*figure 4*). Cette différence de morphologie des grains de taille sub-micrométrique peut être considérée comme étant à l'origine des différences de pouvoir couvrant de la matière et de là, de la considération par un artiste de la plus ou moins grande qualité intrinsèque du pigment.

Un autre aspect concerne cette fois les propriétés de résistance au temps d'un

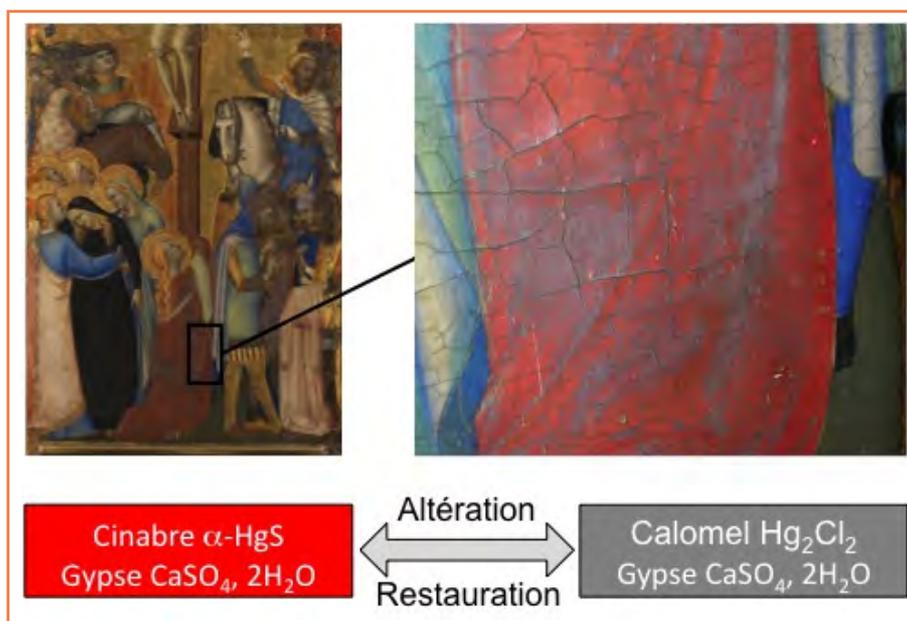


Figure 3 - Étude de l'altération du pigment rouge à base de cinabre du manteau sur le polyptique de Bernardo Daddi, *Crucifixion avec huit Saints*, peint vers 1348 (The Courtauld Gallery, Londres).

La diffraction des rayons X montre la transformation du cinabre en calomel. La peinture a été réalisée *a tempera* sur une couche de préparation à base de gypse. Cette transformation est aujourd'hui considérée irréversible. Un enjeu futur serait de trouver le moyen de reformer *in situ* du cinabre à la place du calomel pour restaurer les couleurs originelles de la peinture.

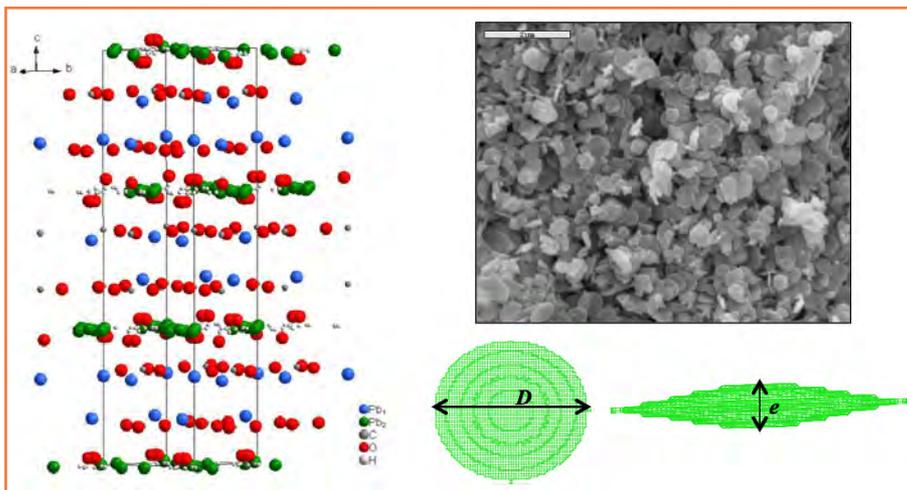


Figure 4 - Structure cristalline de l'hydrocérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ montrant une répétition de couches BAABAA... avec la couche A composée de Pb et CO_3 et la couche B de Pb et OH. Observation au microscope électronique à balayage des cristaux d'hydrocérusite formés par synthèse en solution et modélisation de la forme des cristallites par étude des profils anisotropes des raies de diffraction (mesures effectuées à l'ESRF, ligne ID31).

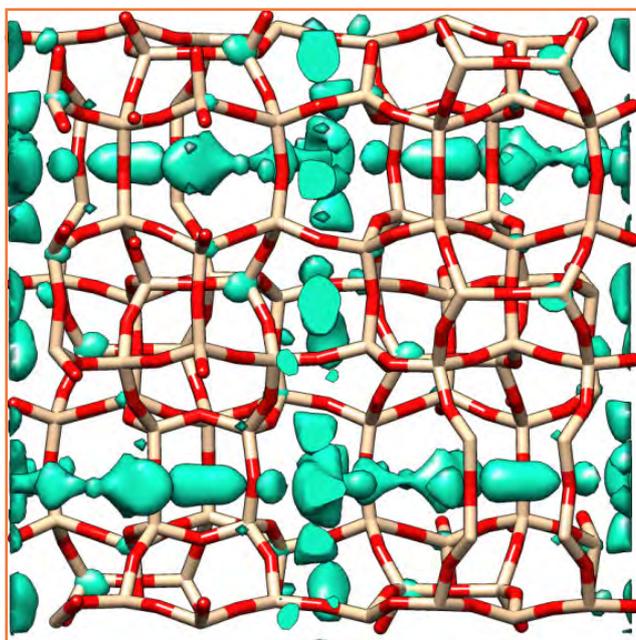


Figure 5 - Carte de densité électronique indiquant la présence de molécules d'indigo (en vert) dans les tunnels d'une zéolithe type MFI. Données enregistrées sur la ligne CRG BM2 de l'ESRF.

pigment, qui peuvent être également mieux comprises en étudiant sa structure cristalline. Le cas du bleu Maya est particulièrement intéressant car cette matière, issue de l'association entre un composé organique (l'indigo) avec une argile blanche fibreuse (la palygorskite), est connue pour sa stabilité dans le temps et sa résistance à certains traitements chimiques et thermiques lorsque les deux ingrédients sont préalablement mis en contact et chauffés à une température supérieure à $100\text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Il est maintenant bien établi que seules les argiles fibreuses, dont les structures cristallines présentent des canaux et tunnels nanoporeux (remplis de molécules d'eau dans les conditions normales de pression et température) permettent de piéger les molécules d'indigo pendant l'étape de chauffage et d'obtenir des pigments stables [19].

En combinant des résultats issus d'expériences de thermodiffraction, d'analyse thermique et des calculs de dynamique moléculaire, nous avons identifié trois sites de piégeage possibles pour les molécules d'indigo (entrée, intérieur des tunnels et canaux de surface de l'argile) dont les occupations dépendent des conditions d'obtention du pigment (taux initial d'indigo et température de chauffage du mélange). L'indigo qui peuple l'entrée des tunnels joue un rôle de « vanne » thermique, essentiel dans l'explication de la durabilité du pigment, en laissant diffuser les molécules d'indigo à l'intérieur des tunnels à haute température et en les piégeant à température ambiante.

L'autre particularité du bleu Maya est son extrême stabilité en milieu oxydant et la persistance de la couleur bleue après traitement dans l'acide nitrique concentré. Nos résultats mettent en évidence que dans les sites occupés par l'indigo, l'encombrement stérique induit par la matrice argileuse autour de la double liaison centrale de la molécule l'empêche d'avoir la configuration voulue pour une attaque par l'acide nitrique. Nous avons ainsi démontré que les contraintes stériques imposées par la palygorskite sont en grande partie à l'origine de la remarquable stabilité du bleu Maya [20].

Ce nouveau modèle a inspiré l'élaboration d'un nouveau pigment hybride stable par insertion de la molécule colorante d'indigo dans des zéolithes de type MFI [21]. Le positionnement des molécules d'indigo dans la zéolithe a été déterminé à partir de données de diffraction sur poudre et par application d'une méthode de résolution de structure dans l'espace direct, qui consiste à ajuster un modèle structural d'essai (ici des molécules d'indigo considérées comme des objets rigides dans les tunnels de la zéolithe) de manière à maximiser l'accord entre les données de diffraction calculées et observées [22]. L'indigo occupe deux sites cristallographiques, le premier à l'intersection des tunnels droits et sinusoïdaux, le second dans les tunnels droits (figure 5). Là encore, les molécules d'indigo disposées de cette manière se trouvent protégées par la matrice inorganique des attaques chimiques et le complexe hybride formé imite ainsi les propriétés du pigment ancien [23].

Ces différents exemples montrent l'étendue des possibilités offertes par les outils de la cristallographie telle la diffraction des rayons X, pour comprendre les matières et les techniques employées dans l'art. L'innovation technologique dans le domaine permet aussi aujourd'hui la construction de nouveaux instruments qui offrent une meilleure résolution spatiale et une meilleure qualité des données pour résoudre des problèmes de plus en plus complexes de manière non invasive et *in situ*. Il faut aussi souligner que ces approches ne concernent pas que la diffraction des rayons X sur poudre. D'autres techniques, telles la microscopie électronique à transmission ou la résonance magnétique nucléaire, peuvent également apporter des données importantes pour la compréhension de la nature et du vieillissement des matériaux du patrimoine. Les exemples développés ici concernent les peintures anciennes, mais les mêmes approches peuvent être

Conclusions

Ces différents exemples montrent l'étendue des possibilités offertes par les outils de la cristallographie telle la diffraction des rayons X, pour comprendre les matières et les techniques employées dans l'art. L'innovation technologique dans le domaine permet aussi aujourd'hui la construction de nouveaux instruments qui offrent une meilleure résolution spatiale et une meilleure qualité des données pour résoudre des problèmes de plus en plus complexes de manière non invasive et *in situ*. Il faut aussi souligner que ces approches ne concernent pas que la diffraction des rayons X sur poudre. D'autres techniques, telles la microscopie électronique à transmission ou la résonance magnétique nucléaire, peuvent également apporter des données importantes pour la compréhension de la nature et du vieillissement des matériaux du patrimoine. Les exemples développés ici concernent les peintures anciennes, mais les mêmes approches peuvent être

La collection des minéraux de l'IMPMC à l'UPMC-Sorbonne

Jean-Claude Boulliard



© IMPMC.

Béryl aigue-marine (Pakistan).

Comme l'indique son qualificatif, la chimie minérale est née de l'étude des minéraux naturels. Les premiers grands noms de cette discipline, comme Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) ou Jöns Berzelius (1779-1848), possédaient des collections de minéraux : celle de Lavoisier est en partie visible au musée Lecoq de Clermont-Ferrand et celle de Berzelius est au Riksmuseet de Stockholm. La collection des minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), sur le campus Jussieu à Paris, invite le chimiste et le cristallographe à redécouvrir les objets qui ont tant intéressé leurs prédécesseurs.

Un peu d'histoire

Cette collection a vu le jour avec la création de la chaire et du laboratoire de Minéralogie de la Faculté des sciences à la Sorbonne le 14 avril 1809. Deux grands achats attestent de son dynamisme durant le XIX^e siècle. Le premier, en 1832, absorbe la presque totalité des crédits de la Faculté. Le second, en 1847, demande une intervention du Ministère de l'Éducation pour obtenir la somme demandée. Après ces acquisitions, la collection s'accroît au gré de l'activité des assistants qui s'en occupent. Elle reçoit aussi les dons de la Société Française de Minéralogie, créée le 21 mars 1878 à la Sorbonne. La construction de la nouvelle Sorbonne impose le premier déménagement de la collection qui est stockée dans des conditions peu favorables. En 1889, la Sorbonne est inaugurée et la collection est alors installée dans la bibliothèque du laboratoire ; elle y demeurera près de 80 ans.

Au cours du XX^e siècle, l'enseignement de la minéralogie périclité, le laboratoire s'oriente vers la jeune

radiocristallographie et devient, en 1948, le Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de Paris. La collection connaît un regain d'intérêt en 1954 avec l'acquisition partielle de la prestigieuse collection Louis Vésignié (1870-1954). Le professeur Jean Wyart (1902-1992), alors directeur, prend une décision capitale : les beaux spécimens seront protégés et à terme installés dans un lieu d'exposition sûr. En 1969, la collection déménage dans le campus Jussieu de la nouvelle Université Pierre et Marie Curie. La nouvelle salle d'exposition, inaugurée en 1970, connaît un succès jamais démenti.

À l'orée du XXI^e siècle, la collection connaît (encore) une période difficile à cause de deux minéraux, la riebeckite et la chrysotile : les constituants de l'amiante. Son interdiction a conduit à la réfection du campus de Jussieu. En 2006, la collection déménage pour la cinquième fois dans un lieu provisoire à l'entrée du campus. En 2014, elle s'installe dans un nouveau local, situé rue des Fossés Saint-Bernard.

Les fonds

La collection est composée d'environ 12 500 spécimens inventoriés qui se répartissent entre la collection exposée et un fonds en réserve. La partie exposée comprend environ mille spécimens représentant plus de 500 espèces minérales parmi les plus esthétiques et/ou les plus importantes dans les sciences, les applications industrielles ou les arts. Pour une espèce donnée, la politique est d'essayer d'atteindre le plus haut niveau de qualité, ce qui n'est pas simple car la qualité des minéraux a beaucoup évolué ces quatre dernières décennies à la suite de nouvelles découvertes. Que l'on ne s'étonne pas que près de 60 % des minéraux exposés ait été acquis durant cette période.

Les conditions d'exposition

La présentation des minéraux de la collection de Jussieu est directement inspirée de celle qu'avait conçue l'architecte français Vincenot pour le trésor de la couronne d'Iran. Les



© IMPMC.



visiteurs qui entrent pour la première fois dans la salle d'exposition (d'environ 220 m²) sont saisis par l'atmosphère produite par une centaine de projecteurs spéciaux, dissimulés, scintillants comme des étoiles dans la nuit. La salle contient 24 vitrines panoramiques qui permettent d'observer les minéraux sous des angles variés. Les grands spécimens et les nouvelles acquisitions sont dans des vitrines murales.

Les activités

La collection reçoit dix à quinze mille visiteurs par an. Une plaquette et un audioguide leur sont offerts. Outre l'ouverture au public, la collection est un lieu d'enseignement. Les étudiants de première année en sciences de la Terre y viennent pour une heure de travaux pratiques. Des professeurs et maîtres de conférences y organisent des cours-visites. La collection participe à la Fête de la science, aux Journées du patrimoine, à la Nuit des musées et réalise des expositions temporaires.

Les liens établis avec les chercheurs de l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) lui permettent d'être un acteur important de la vie scientifique dans des disciplines comme la physique et la chimie du solide, la cristallographie, la spectroscopie, l'écologie, l'archéologie, le magnétisme ou la gemmologie. En effet, les cristaux, formés dans les entrailles de la Terre, sont souvent d'une meilleure qualité que les cristaux que l'on synthétise en laboratoire. Ils sont aussi des témoins irremplaçables de l'histoire de la Terre.

En ce début de XXI^e siècle, la collection de minéraux – on devrait ajouter « et de cristaux » –, affiche un bilan exemplaire. Si elle n'a pas sombré comme nombre de collections héritées du XIX^e siècle, c'est grâce à son dynamisme et la synergie entre elle et l'ensemble de l'Université. À ses premières missions de recherche et d'enseignement, elle en a ajouté quatre autres : la gestion patrimoniale, la muséographie, la médiation scientifique et l'accueil du public. Elle est devenue une référence internationale que beaucoup de pays nous envient.

Pour en savoir plus

- Boulliard J.-C., Geysant J., La collection des minéraux de Jussieu : retour d'expériences, *Géologues*, **2004**, 140, p. 84.
- Boulliard J.-C., Présence de l'histoire : la collection des minéraux de Jussieu, *Pour la science*, **2004**, 325, p. 26.
- Jullion M., Boulliard J.-C., Gems and minerals collections, What for?, *La Lettre de l'OCIM*, **2009**, N° spécial, p. 64.
- Boulliard J.-C., Martinelli O., *Minéraux remarquables de la Collection UPMC-La Sorbonne*, BRGM-Éditions Le Pommier, **2009**.
- Boulliard J.-C., Les musées de minéralogie : entre le vaisselier et le monument aux morts, *Géologues*, **2010**, 165, p. 59.



Jean-Claude Boulliard

est directeur de la collection des minéraux de l'Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie, UPMC-Sorbonne Universités*.

* Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie (IMPMC) UPMC-Sorbonne Universités, Case courrier 73, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : jean-claude.boulliard@impmc.upmc.fr

Alerts & Events

Videos & Blogs

News & Articles

Join - register - benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting
updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:
ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe WILEY-VCH

Le Musée de minéralogie des MINES ParisTech

Didier Nectoux

© MINES ParisTech.



Le grand escalier de l'École des Mines qui conduit au musée.

Le Musée de minéralogie de l'École des MINES ParisTech est situé au pied de la Montagne Sainte-Geneviève, en plein cœur du quartier latin à Paris. Amoureux ou non des minéraux, on sera séduit par ce lieu épargné par le temps, véritable écrin des merveilles minérales. Plus de 4 000 échantillons sont exposés dans des vitrines verticales et horizontales réparties dans les différents salons : la salle d'entrée, le salon Haüy, et les différentes salles de la galerie de 80 mètres de long dont les baies s'ouvrent sur le jardin du Luxembourg.

Un peu d'histoire

L'histoire de ce musée est intimement liée à celle de l'École des Mines. Elle débute le 19 mars 1783 avec un arrêté de création du Conseil d'État du roi Louis XVI. Le cabinet de minéralogie se transformera en véritable collection lors de la nomination de R.J. Haüy en octobre 1794, premier conservateur. Elle s'enrichira au fil du temps par des achats de collections, des dons et des récoltes de géologues célèbres comme Sage, Werner, Brongniart, Berthier, Dufrenoy, Daubrée, Mallard et tant d'autres grands scientifiques ou modestes amateurs collectionneurs.

L'École des Mines s'installe dans l'hôtel de Vendôme en août 1815. Il faudra attendre le milieu du XIX^e siècle pour que la collection soit rangée et présentée dans des meubles et vitrines en chêne de Hongrie. Cet ensemble de pièces en enfilade et son mobilier ont été conservés dans la configuration de l'époque (1850 à 1856), avec ses fenêtres ouvrant sur les jardins du Luxembourg.

Une des plus belles collections de minéraux du monde

Le musée possède actuellement l'une des plus importantes collections systématiques et l'une des quatre

plus grandes collections d'espèces types (le type est un échantillon référence internationale d'une espèce minérale). C'est C. Guillemin, conservateur du musée à partir de 1957, qui lui a donné sa configuration actuelle. Le visiteur découvre ainsi des échantillons qui sont le fruit de plus de deux cents ans de recherche, de prélèvements et d'inventaire de la diversité minéralogique de la Terre et de l'univers (collections de météorites). Sont ainsi conservés près de 85 000 échantillons. On peut y admirer également des collections de roches, de minéraux artificiels et de gemmes, avec quelques pièces du trésor de la couronne de France.

Les ressources minérales et les nouveaux matériaux

Ce musée n'est pas seulement un conservatoire des espèces et une vitrine de la richesse et de la beauté du monde minéral, il est aussi un lieu de recherche. En effet, depuis ces dernières années, on découvre de plus en plus d'utilisations industrielles aux éléments contenus dans les

© MINES ParisTech.



Le gypse, minéral de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (système monoclinique), est à la base de la fabrication du plâtre.



La pyrite, minéral de formule FeS_2 (système cubique).

minéraux. Les nouvelles technologies font appel aux terres rares et à des éléments, par exemple le tantale, le niobium ou le germanium pour fabriquer les téléphones portables, les panneaux photovoltaïques, les aciers spéciaux pour l'aéronautique ou l'aérospatiale. Il est donc nécessaire de revisiter l'ensemble des gisements qui sont ou ont été exploités pour connaître leurs potentialités et leurs richesses au regard de ces nouveaux usages.

Les collections de minéraux deviennent ainsi de véritables banques de données que les chercheurs analysent afin de définir des stratégies en matière d'acquisition et d'exploitation des ressources minérales. On renoue ainsi avec le rôle des collections débutées au XVII^e siècle et dont le but premier était de dresser l'inventaire des ressources minérales de la planète pour les mettre au service de l'industrie naissante. Les gisements semblaient infinis et inépuisables. Aujourd'hui, on sait que ce n'est pas le cas et que les grands enjeux de notre civilisation portent sur l'exploitation raisonnée et la bonne gestion des ressources naturelles pour assurer le développement des sociétés, tout en préservant le mieux possible l'environnement. Le Musée de minéralogie contribue à sa manière

à cette démarche et, fabuleux trésor des siècles passés, s'inscrit résolument dans les débats qui animent la société contemporaine.

Le musée, une vitrine de l'école et un lieu d'échange

Au début du XXI^e siècle, à l'heure de la mondialisation, les grandes écoles d'ingénieurs françaises ont vu leurs positions changer au regard de l'émergence de grandes universités étrangères regroupant des dizaines de milliers d'étudiants. Aujourd'hui, les grandes écoles et les institutions se regroupent. L'École des Mines est actuellement intégrée à l'Institut Mines-Télécom et est partie intégrante de ParisTech et Paris Sciences Lettres (PSL) qui agglomèrent des établissements d'enseignement des sciences et techniques, aussi d'économie et d'arts et lettres. Le Musée de minéralogie a, dans ce contexte, un double rôle à jouer : celui stabilisateur qui ancre dans l'histoire et le passé une institution et participe à son identité et sa légitimité, mais aussi celui d'agent de liaison en établissant des liens culturels avec le grand public et en suscitant des projets et actions transdisciplinaires (arts et sciences) entre les grandes institutions parisiennes.

Pour en savoir plus

- www.musee.mines-paristech.fr
- Le livre du musée et de ses collections : Nectoux D., Le Cleac'h J.-M., Benhamou C., *Curiosités minérales*, Éditions Omniscience, 2013.



Didier Nectoux

est le conservateur du Musée de minéralogie des MINES ParisTech*.

* Musée de minéralogie des Mines ParisTech, 60 boulevard Saint-Michel, F-75006 Paris. Courriel : didier.nectoux@mines-paristech.fr

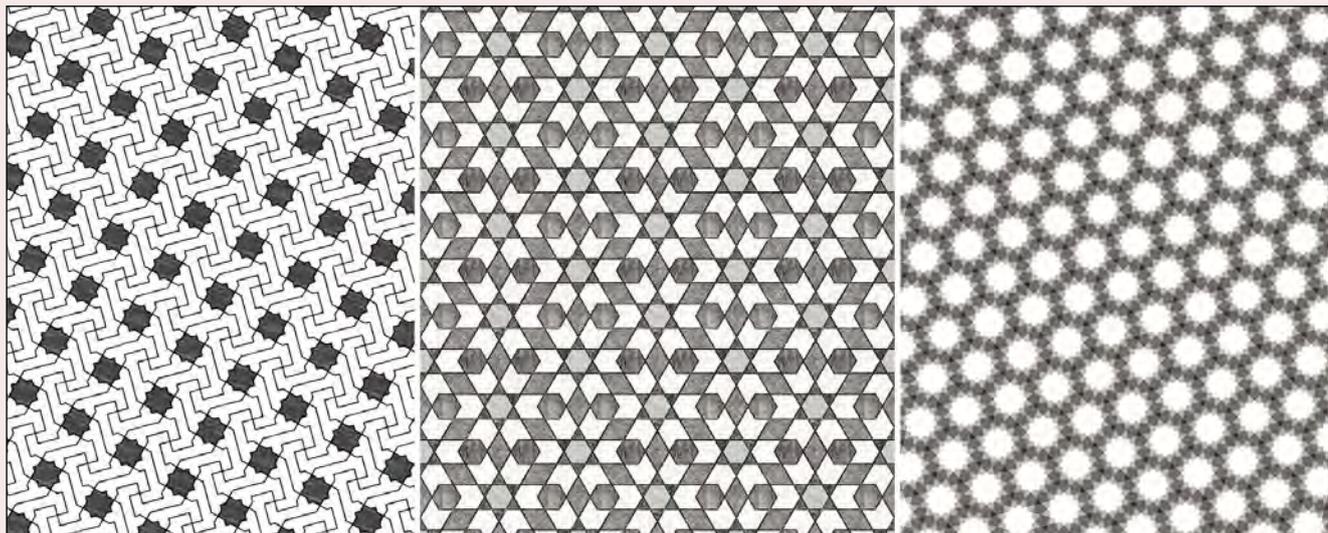


Maintenant que vous savez tout sur la cristallographie, les mailles, les symétries..., vous voilà prêt à tester vos connaissances ! Patrick Gredin vous a concocté quelques jeux...

Solutions détaillées en ligne sur www.lactualitechimique.org, page liée à cet article.

A - Les mosaïques

Dans les mosaïques qui suivent, trouver le motif qui permet par simples translations de reconstituer la totalité de la mosaïque ; trouver également au moins une maille simple, puis au moins une maille multiple.



B - Les symétries qui nous entourent...

Les symétries sont partout dans notre environnement, qu'il soit naturel ou fabriqué par l'homme. Un jeu amusant et formateur consiste à trouver les éléments de symétrie de différents objets qui nous entourent, voire même pour certains de classer ces objets par groupes de symétrie. Mais avant de se lancer dans cet exercice, il convient de faire un petit rappel des différents éléments de symétrie qu'il faudra rechercher. On se préoccupera de trouver uniquement les éléments de symétrie d'orientation des différents objets qui pourront donc être des axes de rotation propres, des miroirs, des centres d'inversion et des axes de rotation impropres ou roto-inversions.

Par ordre de difficulté :

1 Pyramide de Kheops



2 Table



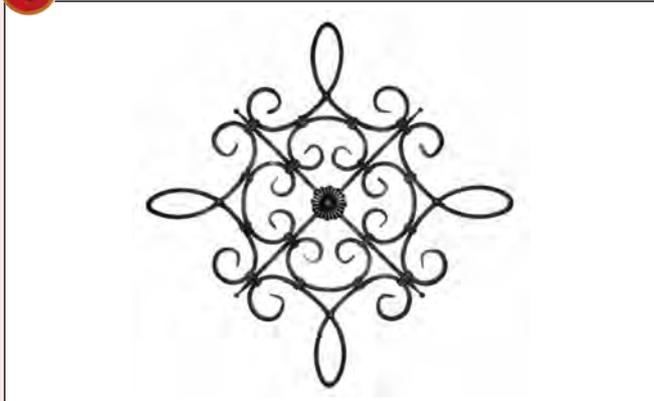
3 Grille en fer forgé 1



4 Casse-tête 1



5 Grille en fer forgé 2



6 Broderie



7 Hélice bipale



8 Hélice quadripale



9 Cardan



10 Dos de carte



11 Dé (les faces opposées sont identiques)



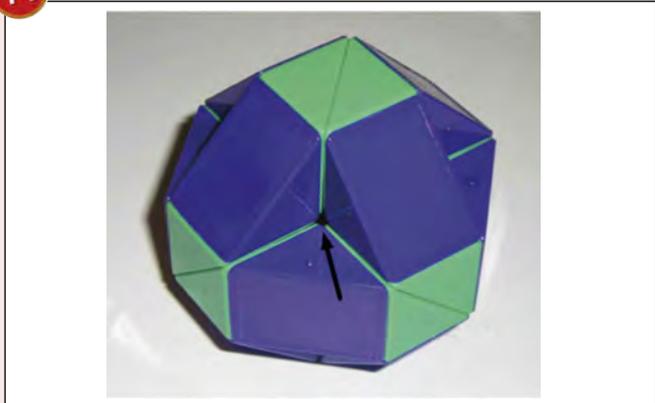
12 Ballon de basket



13 Balle de tennis



14 Casse-tête 2*



* Cet objet mérite bien de s'y attarder. Quelques hypothèses sont nécessaires pour déterminer les éléments de symétrie, ce qui vous mènera à deux solutions :

- Quel élément de symétrie passe par le point indiqué par une flèche sur la photographie ? On suppose tout d'abord que par chaque point analogue de cet objet (situé donc dans les creux) passe le même élément de symétrie. En déduire l'orientation des traits sur les faces de couleur turquoise non visibles sur la photographie. Quels sont alors tous les autres éléments de symétrie et le groupe ponctuel de cet objet ?
- Quelles seront les conséquences sur les éléments de symétrie si deux faces opposées de l'objet (carrés de couleur turquoise) présentent des traits de même orientation ? Quel est alors le groupe ponctuel de symétrie de l'objet ?



Patrick Gredin

est maître de conférences à Sorbonne Universités - UPMC Université Paris 6. Il exerce son activité de recherche au sein de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, dans l'équipe « Matériaux pour la photonique et l'opto-électronique »*.

* Chimie Paris Tech, UMR CNRS 8247, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriel : patrick.gredin@upmc.fr

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

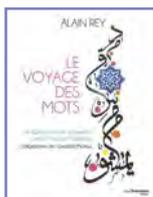
Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !



Livres



Le voyage des mots De l'Orient arabe et persan vers la langue française

A. Rey, L. Metoui
448 p., 29,90 €
Guy Trédaniel éditeur, 2013

Ce numéro très spécial consacré à la cristallographie et à tout ce qu'elle inspire se devait de rendre hommage au linguiste et lexicographe Alain Rey, récemment décédé. Son dernier ouvrage, *Le voyage des mots*, superbement illustré par Lassaâd Metoui, calligraphe éminent, célèbre la rencontre de l'Orient et de l'Occident et ce que ce dernier a emprunté au premier.

Alain Rey, maître d'œuvre du fameux *Robert* et de ses avatars, homme d'écriture et de radio, nous montre, avec son talent de conteur, comment des mots « triviaux », et bien des mots de la chimie, dérivent de notions subtiles qui ont fait leur chemin par de multiples routes entre l'Est et l'Ouest. Qu'il s'agisse de sciences – ou de croyances –, notre quotidien profane et sacré en regorge. Tout un chapitre est intitulé « De l'alchimie à la chimie ». Qui sait que alcool vient, et par quel chemin, de l'arabe *al kuhul*, le borax et ses dérivés du persan *bürâh*, ou amalgame de la locution '*amal al yam*' qui veut dire œuvre d'union ?

Le carat de *qîrât*, une petite fève servant à évaluer le poids du diamant, vient de l'arabe, mais aussi nacre, ambre, talc, et même goudron (de l'arabe *quatrân* utilisé en momification) et aniline probablement de *al-nila*, via le portugais anil... Les couleurs, les tissus et les vêtements, les abstractions mathématiques (par exemple chiffre de *sifr*, vide, néant en référence au zéro) ou risque, du substantif *rizk* du verbe *razaba*, donner (sous-entendu notre pain quotidien)...

Un beau livre, très beau même, et source inépuisable de plaisir et de connaissance, voire de modestie, car que serions-nous sans le patrimoine culturel universel dont nous avons hérité ?

R. Agnès Jacquesy



La réinvention du monde Entre utopie et principe de réalité

A. Rojey
250 p., 26 €
L'Harmattan, Collection Prospective,
2013

Alexandre Rojey est un « honnête homme » au sens où l'entendait Montaigne : il nous livre dans cet ouvrage très agréable à lire, et assorti d'une vaste bibliographie, une ample réflexion sur l'avenir de l'humanité, nourrie autant par une haute culture générale, que par une expérience scientifique et technologique très approfondie. En effet, à l'issue d'une belle carrière professionnelle à IFP Énergies nouvelles, au cours de laquelle il a entre autres assumé les responsabilités de directeur de la Direction de recherche Chimie et Physico-Chimie appliquées, puis directeur Développement durable, il anime aujourd'hui le groupe de réflexion prospective « IDées » sous la bannière de la Fondation Tuck. Ce groupe a pour objet la promotion d'un avenir durable dans le domaine de l'énergie.

Ce livre, qui vient après *Énergie et climat : réussir la transition énergétique* (Éditions Technip, 2008) et *L'avenir en question : changer pour survivre* (Armand Colin, 2011), comprend trois parties. La première, « De la confiance sans limites à la montée du doute »... à l'égard du progrès technique, est le constat détaillé de l'effet sur l'opinion générale des crises environnementales et économiques que nous connaissons à répétition, en dépit de, ou à cause de l'expansion technologique.

Dans la seconde, « La vision du monde : crise et renouveau », le rôle fondamental de la « vision du monde » partagée, du système de valeurs, sur les choix individuels et collectifs est démontré au travers d'une vaste perspective historique. Cette vision est aujourd'hui planétaire, mais plus que jamais en devenir. Son instabilité est cause d'instabilités politiques et économiques. L'auteur identifie des « *facteurs de changement* » susceptibles de renouveler la vision planétaire dans un sens positif, c'est-à-dire vers un « futur possible » à l'opposé des catastrophes

sociales et environnementales.

La troisième partie, « L'avenir entre promesses et menaces », reprend et amplifie le thème précédent, analysant les facteurs d'évolution des sociétés, dont on connaît des exemples historiques, soit d'effondrement, soit de nouvelles adaptations. Les symptômes les plus inquiétants de régression de notre civilisation, voire de la pensée, sont analysés avec lucidité. Les conditions d'émergence de nouvelles valeurs, et par là d'une nouvelle renaissance succédant à un nouveau Moyen Âge, sont bien posées et développées dans les deux derniers chapitres, « Un monde à reconstruire » et « Retrouver une vision d'avenir ».

Je retiendrai en synthèse les énoncés suivants, auxquels j'adhère pleinement (p. 196) : « [...] *un nouvel élan va nécessiter de véritables mutations. Ces mutations vont concerner en premier lieu le domaine des connaissances. Jusqu'à présent, la science a été dominée par les progrès de la physique... De nouvelles percées restent [...] à accomplir dans le domaine des sciences humaines, pour parvenir à une meilleure compréhension du psychisme humain.* »

Les « honnêtes femmes et hommes » que sont souvent les chimistes (mais pas toujours) trouveront dans ce livre très fort de précieux repères face à leurs inquiétudes pour l'avenir. Ils le recommanderont comme moi à leurs enfants, dès cette phase cruciale de l'adolescence à partir de laquelle éclot la pensée personnelle, et donc commence à s'élaborer en chacun la vision du monde.

Hervé Toulhoat



Self-assembled supramolecular architectures

Lytropic liquid crystals

N. Marti, P. Somasundaran,
R. Mezzenga (dir.)
378 p., 90,50 £
Wiley, 2012

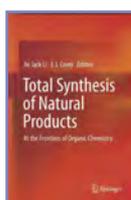
Les cristaux liquides lyotropes sont des systèmes où l'état de cristal liquide (état intermédiaire entre celui des solides cristallins et celui des liquides isotropes) est engendré ou modifié par la présence d'un solvant. C'est le sujet

de ce livre, très documenté et à jour, écrit par des chercheurs spécialistes du domaine d'une dizaine de pays.

Dans les onze chapitres du livre sont traités (entre autres sujets) les aspects physiques de l'auto-assemblage des cristaux liquides lyotropes (CLL), la rhéologie des phases nématiques, les méthodes employées pour la caractérisation des CLL, les utilisations des CLL (par exemple dans l'administration de médicaments ou dans la synthèse de matériaux nanostructurés).

Cet ouvrage de très grande qualité est à recommander à tous ceux qui s'intéressent à la problématique des cristaux liquides en général ou tout particulièrement aux cristaux liquides lyotropes.

Adrian-Mihail Stadler



**Total synthesis of natural products
At the frontiers of organic chemistry**

J.J. Li, E.J. Corey (eds)
279 p., 105,45 €
Springer, 2012

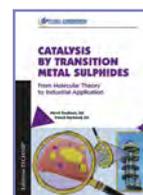
Ce livre entre dans la grande tradition des ouvrages décrivant, avec beaucoup de détails et de discussions, les prouesses réalisées par les chercheurs pour effectuer la synthèse totale de

molécules naturelles complexes. Il comprend onze chapitres concernant des molécules de structures très variées et appartenant à plusieurs grandes familles de produits naturels (alcaloïdes, sesquiterpènes, stéroïdes, produits obtenus à partir d'organismes marins...).

Chaque chapitre, qui est rédigé par des chercheurs ayant apporté une contribution importante dans ce domaine, comprend l'isolement du produit naturel concerné, les éléments connus de sa biosynthèse, les propriétés biologiques et/ou pharmacologiques, les approches synthétiques antérieures, puis la synthèse réalisée par l'équipe en question. Les descriptions sont très claires, tant dans les schémas que dans le texte.

L'intérêt majeur de ce livre réside dans la qualité de l'analyse du travail effectué. Les auteurs décrivent et discutent avec beaucoup de détails et de pertinence les stratégies et les méthodes employées, y compris celles qui n'ont pas été couronnées de succès. Compte tenu de la variété des squelettes envisagés et de l'arsenal de méthodes employées, ce livre sera certainement intéressant pour tous les chercheurs travaillant en chimie organique et en synthèse totale. Il pourra être extrêmement utile également aux enseignants chercheurs et aux étudiants (master/thèse) dans le contexte de cours ou de séminaires dans le domaine de la synthèse organique avancée.

René Grée



**Catalysis by transition metal sulphides
From molecular theory to industrial application**

H. Toulhoat, P. Raybaud (coord.)
832 p., 130 €
Éditions Technip, 2013

La production de carburants propres nécessite des traitements de plus en plus complets et complexes pour extraire non seulement le soufre par hydrotraitement (HDS) mais aussi d'autres atomes (N, O, V, Ni), qui sont incorporés le plus souvent dans des molécules hétéroaromatiques extrêmement stables. Depuis une bonne quarantaine d'années, les catalyseurs à base de sulfures de métaux de transition, qui sont les seuls à pouvoir faire ce travail, font l'objet de recherches continues pour comprendre leur fonctionnement et adapter leur formulation aux normes sans cesse plus contraignantes édictées pour les carburants. L'école française apporte et a apporté une contribution majeure à la compréhension de leur fonctionnement et à leurs applications. Ce livre, en trois parties, réunit les contributions d'une quarantaine

Chimie et technologies de l'information
M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)
234 p., 25 €
EDP Sciences/L'Actualité Chimique Livres/Fondation de la Maison de la Chimie, 2014

L'intrusion des nouveaux outils de communication (smartphones, tablettes) modifie nos vies. Ce livre montre que la chimie joue un rôle clé dans les évolutions de ces technologies : comment miniaturiser ces appareils, à des coûts acceptables et toujours plus performants ? Il annonce aussi les prochaines surprises techniques : écrans flexibles, systèmes à grandes surfaces, capteurs de surveillance de nos environnements et de nos santé, etc., grâce entre autres aux nouvelles maîtrises de la matière organique. Comment ne pas gaspiller en outre les ressources de la planète en métaux rares ? Enfin, les supports électroniques permettront-ils de conserver les archives aussi bien que l'ont fait les supports écrits ? L'état des possibilités est présenté par les responsables, experts scientifiques et industriels, aujourd'hui en charge de ces questions.

d'auteurs appartenant à IFP Énergies nouvelles et au milieu académique qui traitent principalement des aspects fondamentaux, des méthodes de préparation et des propriétés physico-chimiques des catalyseurs industriels d'HDS, et enfin de leurs applications en production. Il présente l'intérêt de s'attacher autant aux concepts et à la compréhension des phénomènes se déroulant à l'échelle atomique (sites actifs, interactions avec l'alumine support, étapes élémentaires des chemins réactionnels) grâce aux développements plus récents de la modélisation moléculaire et des méthodes d'analyse physico-chimique, qu'aux différentes applications industrielles pour traiter les fuels actuels qui sont de plus en plus chargés en hétéroatomes en plus du soufre, ainsi que les huiles végétales qui sont amenées à les remplacer ou à les compléter.

La première partie, composée de quatre chapitres, met en valeur le fait que la combinaison de molybdène et de cobalt ou de nickel avec le soufre (les CoMos ou NiMos) conduit à des catalyseurs dix à cent fois plus actifs que les combinaisons binaires et en rend compte par une description locale des sites actifs et leur fonctionnement au niveau microcinétique. Ces catalyseurs lamellaires sont supportés sur l'alumine gamma, mais aussi d'autres supports dont les propriétés de surface sont aussi décrites localement. Une grande part est faite à l'emploi de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est développée dans les quinze dernières années et permet de décrire les étapes élémentaires (activation de l'hydrogène, hydrogénation, hydrogénolyse, etc.), en liaison avec les théories cinétiques.

Dans la deuxième partie, la préparation des phases actives et des supports et les essais de nouveaux catalyseurs font l'objet de cinq chapitres. Le contrôle des interactions entre précurseurs et supports qui est primordial pour l'activité et la stabilité des catalyseurs est aussi mis en valeur à travers un chapitre supplémentaire dédié aux nombreuses méthodes de caractérisation. Elles sont utilisées à toutes les étapes de la préparation, y compris lors de l'activation par sulfuration qu'elle soit pratiquée au préalable ou directement avec la charge pétrolière à traiter, ainsi que lors des études de désactivation. Après une introduction générale sur le raffinage des hydrocarbures fossiles qui remet en perspective les efforts faits pour épurer des charges de composition toujours plus complexe, les

auteurs s'attachent dans la troisième partie à développer les connaissances sur les procédés actuels. Les propriétés des charges et des produits désirés, le choix du catalyseur et les réactions pour obtenir les produits, les réacteurs et les conditions opératoires sont détaillés pour la désulfuration profonde des distillats, la désulfuration sélective des gazoles issus du craquage catalytique, l'hydrocraquage et les hydroconversions des fractions résiduelles, mais aussi des charbons et des huiles végétales. Enfin la conclusion fait une belle place aux problèmes non encore résolus, à l'utilité de la simulation multi-échelle et des méthodes d'analyse qui se révèlent toujours plus efficaces. Les perspectives de développement sont dues à la demande croissante en énergie qui conduira à utiliser des fiouls toujours plus lourds et contenant plus d'hétéroéléments, mais aussi des agrossources qui poseront des problèmes différents.

Comme l'espèrent les coordinateurs, ce livre intéressera non seulement les chercheurs et industriels utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition travaillant dans le raffinage, mais aussi ceux qui ont et auront besoin d'une méthodologie en catalyse hétérogène : l'approche multi-échelle qui va de la description des sites catalytiques à la mise en œuvre des catalyseurs dans le procédé est exemplaire et les coordinateurs ont eu le souci de faire le lien entre ces aspects. Selon ses centres d'intérêt, le lecteur pourra

s'attacher à un domaine d'application ou aux aspects plus fondamentaux. Et bien sûr, l'enseignant pourra y trouver des exemples d'applications très documentés.

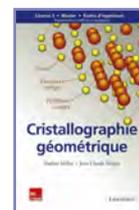
Elisabeth Bordes-Richard

À signaler



Histoire des cristaux

B. Maitte
334 p., 26 €
Éditions Hermann, 2014



Cristallographie géométrique Cours, exercices corrigés, problèmes corrigés

N. Millot, J.-C. Nièpce
288 p., 48 €
Tec & Doc, Lavoisier, 2014

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 965 (juin 2014)

- Les insectes pollinisateurs et les néonicotinoïdes, par M.-T. Lehoucq.
- Méthodes des ajouts dosés, par J. Piard, L. Nodin, F. Maisonneuve, C. Adam.
- Le silicium pour l'industrie électronique : purification et croissance des monocristaux, par J.-P. Michel.



N° 966 (juillet-août-septembre 2014)

- Pour un choc de simplification aussi dans l'Éducation nationale, par V. Parbelle.
- Crise de l'énergie ou crise de l'entropie ?, par T. Alhalel.
- Sciences partagées en MPS : entre petits et grands !, par M. Gavaland.
- Préparation du tosylate de sodium à partir de l'essence commerciale, par J. Rivas-Enterrios.
- Variations pédagogiques autour de la notion de mélange, par S. Robert.
- La XXX^e édition des Olympiades nationales de la chimie : compte-rendu de la cérémonie et des concours, par J. Calafell et A. Gilles.
- Fiches « Un point sur » 17 et 18 (co-publication avec L'Act. Chim.).
- 62^e Congrès national de l'UdPPC : Lumière sur les sciences.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

12-14 septembre 2014

JCO 2014

6^e Journées de chimie organique

Hammamet (Tunisie)

Journées organisées par la Société Chimique de Tunisie avec le support de la division Chimie organique de la SCF.

• www.sctunisie.org/JCO2014



14-17 septembre 2014

FJS 2014

24th French-Japanese symposium on medicinal and fine chemistry

Lyon

• <http://fjs2014.univ-lyon1.fr>



15-18 septembre 2014

COFrRoCA 2014

8^e Colloque franco-roumain de chimie appliquée

Montpellier

• www.cofrroca.org



15-19 septembre 2014

École thématique « Génie des réacteurs catalytiques »

Fréjus

• www.lgpc.fr/Ecoles-thematiques/2014



25-26 septembre 2014

CO₂ Forum

Lyon

• <http://co2forum.cpe.fr>



29 septembre-1^{er} octobre 2014

Analyses et patrimoine École thématique du CNRS

Sèvres

• <http://dr02.azur-colloque.cnrs.fr/infos-colloque.php?colloque=146>



30 septembre 2014

Apport de la chimie dans l'innovation en biologie expérimentale

Paris

• www.ffc-asso.fr/colloques/Opal



8-12 octobre 2014

YoungChem 2014

12th International congress of young chemists

Szczecin (Pologne)

• www.youngchem.com



12-15 octobre 2014

Self-assembly of biomolecules symposium Balard chemistry conferences

La Grande Motte

• www.polechimie-balard.fr/rub/456/balard-conferences-2014-home.htm



13-14 octobre 2014

JMJC 2014

2^e Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs

Marseille

• <http://2emejmjc.wix.com/2014>



14-15 octobre 2014

Journées d'automne de la division Chimie organique

Marseille

• thierry.constantieux@univ-amu.fr



15-17 octobre 2014

Nice 2014

2nd International conference on bioinspired and biobased chemistry and materials

Nice

• www.nice2014-conference.com



15-17 octobre 2014

Photo 4E

Photocatalysis for energy

Lyon

• www.rs-photo4e.com



19-22 octobre 2014

7th Green solvents conference

Dresde (Allemagne)

• www.dechema.de/events/en/Events/7th+Green+Solvents+Conference.html



21-24 octobre 2014

ICA 2014

5th International chemical assembly: Green chemistry

Moscou (Russie)

• www.ica-expo.ru/en



26-29 octobre 2014

62^e Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)

« Lumière sur les sciences »

Lyon

• www.udppc.asso.fr/lyon2014



27-28 octobre 2014

FFC

Enzymes innovations industries

Romainville

• <http://adebiotech.org/enzinov>

2-5 novembre 2014

TCM4 2014

4th Tunisian crystallographic meeting

Djerba (Tunisie)

• <http://tcm4.org>

3-6 novembre 2014

GFP 2014

Colloque annuel du Groupe

Français des Polymères

Saint-Malo

• <https://gfp2014.univ-rennes1.fr>

5 novembre 2014



« La chimie et la guerre »

Paris

Journée commune club Histoire de la chimie/Société d'histoire de la pharmacie.

• danielle.fauque@u-psud.fr

12 novembre 2014

FFC

Chimie et cerveau

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie (voir p. 152).

• <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-29.html>

23-27 novembre 2014



MAM 2014

7th International symposium on macro- and supramolecular architectures and materials

Johannesbourg (Afrique du Sud)

• www.MAM-14.com

24-28 novembre 2014

FFC

Matériaux 2014

Montpellier

• www.materiaux2014.net

9-10 décembre 2014



16^e Journées de formulation

Villeneuve d'Ascq

Thème : « Formulation et développement durable : spécialités et produits finis ».

• veronique.rataj@univ-lille1.fr

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

Grands Prix SCF 2014



Montpellier, le 4 juin 2014 : remise des Grands Prix et des Prix binationaux 2013.

De gauche à droite : Gilberte Chambaud (vice-présidente de la SCF et coordonnatrice des prix de la SCF), Steven V. Ley (Prix franco-britannique), Roberta Sessoli (Prix franco-italien), Pierre Braunstein (Prix Pierre Süe), Joël Moreau (Prix Le Bel), Olivier Homolle (président de la SCF), Anny Jutand (Prix Le Bel). Le Prix franco-polonais Wojciech J. Stec n'a pas pu assister à cette journée.

Les Grands Prix Le Bel et Süe, attribués par le Conseil d'administration et remis dans le cadre d'une cérémonie solennelle – qui a eu lieu le 4 juin dernier à Montpellier pour les lauréats 2013 –, récompensent des travaux reconnus au niveau international qui s'inscrivent dans le cadre des activités de la SCF.

Prix Joseph Achille Le Bel

• Max Malacria



Après son doctorat d'État avec M. Bertrand à Marseille (1974), Max Malacria est maître de conférences dans le laboratoire de J. Goré à Lyon, puis effectue deux années post-doctorales à Berkeley avec P. Vollhardt. Il est nommé professeur à l'Université Pierre et Marie Curie en 1985, puis directeur de l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN, Gif-sur-Yvette) depuis 2011. Ses innovations en recherche portent sur le développement de nouvelles méthodologies en synthèse organique, d'abord en chimie des allènes, puis par les réactions radicalaires et la catalyse par les métaux de transition. Il a développé les cyclisations en cascade originales, initiées par les radicaux pour la synthèse de molécules polycycliques et polyfonctionnelles, y compris par processus radicalaires asymétriques. En catalyse métallique, il a d'abord développé la catalyse au cobalt(I) pour la transformation de molécules polyinsaturées et polyynes par cycloaddition [2+2+2]. À côté de transformations sélectives catalysées par le palladium, il a particulièrement développé une chimie originale pour les transformations sélectives des allène-yne catalysées par l'or.

En parallèle à ses travaux, il a accepté de nombreuses responsabilités : directeur de l'UMR 7611 pendant dix ans, de l'École doctorale, membre du CNU (32), du Conseil scientifique de l'ANR (2007-2011) et délégué scientifique de l'AERES (2007-2011). Il a encadré et co-encadré 73 thèses.

À ce jour, ses travaux ont donné lieu à 330 publications dans d'excellents journaux (facteur h = 48), 20 chapitres de livres, 12 brevets. Membre de l'Institut universitaire de France (junior en 1991, puis sénior en 2007), il a reçu de nombreux prix pour ses travaux : prix de la division Chimie organique de la SCF (1997), prix de l'Académie des sciences (2000), Médaille d'argent du CNRS (2001), prix Catalan-Sabatier (2009).

Ce prix récompense ses découvertes remarquables en synthèse organique et l'introduction de nouveaux concepts pour la formation sélective de composés polycycliques.

Prix Pierre Süe

• Michel Ephritikhine



Après un doctorat avec J. Levisalles (1975), suivi d'un post-doctorat chez M.L.H. Green à Oxford, Michel Ephritikhine débute sa carrière au CNRS dans l'équipe de H. Felkin

où il travaille sur l'activation et la fonctionnalisation des alcanes (1976-1984). En 1984, il s'installe au CEA-Saclay où il est directeur de recherche émérite.

Michel Ephritikhine est l'un des acteurs majeurs de la chimie des éléments f (actinides notamment), et en particulier des complexes organométalliques de ces éléments. Au CEA, il fonde et anime une équipe de recherche s'intéressant à la synthèse, la caractérisation et les propriétés de complexes organométalliques des éléments f, activité essentiellement non présente en France à l'époque et encore peu développée dans le monde, notamment pour les actinides. Après avoir synthétisé le premier complexe de U(IV) monocappé par un cyclopentadiényl, il démontre qu'il est possible de stabiliser des complexes de U(III), degré d'oxydation considéré peu stable. En synthétisant de nombreux complexes dans lesquels l'actinide est entouré de ligands couramment utilisés dans la chimie des éléments d mais pas pour les éléments f, il démontre qu'il existe une chimie organométallique des actinides et compare les complexes moléculaires 5f et 4f. Une forte retombée de ses travaux est la démonstration des

préférences relatives des 5f et des 4f pour certains ligands, donnant ainsi des pistes importantes pour séparer actinides et lanthanides. Récemment, il s'est aussi intéressé à des propriétés physico-chimiques de complexes d'actinides (magnétisme, luminescence) et à l'activation de CO₂.

À ce jour, ses travaux ont donné lieu à 259 publications (facteur h = 43) et il a encadré 23 thèses. Il a reçu pour ses travaux le prix de la division Chimie de coordination de la SCF (1983), deux prix de l'Académie des sciences (prix du Général Muteau en 1995, Grand Prix fondé par l'État et Médaille Berthelot en 2012).

Ce prix lui est attribué pour sa contribution remarquable au développement de la chimie organométallique des éléments f et notamment des actinides.

• Claude Mirodatos



Ingénieur ESCIL, Claude Mirodatos obtient son doctorat à l'UCB Lyon (1977), puis effectue un stage post-doctoral à l'Université d'Edimbourg chez C. Kemball (1977-78).

Directeur de recherche à l'IRCELYon, il a dirigé jusqu'en 2011 l'équipe « Ingénierie et intensification des procédés ».

Claude Mirodatos est un expert reconnu en catalyse hétérogène. Il a développé une recherche originale intégrant des travaux fondamentaux sur l'identification et le contrôle des sites actifs et de leur environnement en cours de réaction, et des développements méthodologiques de génie catalytique allant jusqu'à la conception de réacteurs. Son approche est basée sur des études cinétiques de phénomènes non stationnaires, couplées à la mise en œuvre de techniques spectroscopiques *in situ* et *operando* lui permettant d'identifier et de modéliser l'ensemble des étapes élémentaires de processus interfaciaux complexes. Son plus grand mérite a été de ne pas limiter son champ d'étude à des systèmes modèles, mais d'aborder l'étude de réactions et procédés d'intérêt industriel comme par exemple le réformage du bioéthanol, la purification de l'hydrogène issu du « water gaz shift », la méthanation de biogaz, la valorisation des alcanes (méthane/méthanol, méthanol/formaldéhyde, couplage oxydant du méthane) ou la conversion d'huile de pyrolyse par craquage catalytique.

Une autre réalisation remarquable a été de bâtir, au travers de la coordination de deux projets européens

Campagne des « Membres distingués » 2014

Lors de sa réunion du 23 juin dernier, le Conseil d'administration a reconduit l'expérience très positive, si l'on en juge par la qualité de la réunion du 4 juin dernier à Montpellier, du titre de « **Membre distingué** » à une personne physique – chercheur, enseignant ou industriel –, qui a fait preuve d'excellence dans le domaine de la chimie et a contribué à son expansion dans les domaines de la recherche, de l'enseignement, de l'industrie. L'impétrant peut également avoir apporté une contribution substantielle à la Société Chimique de France.

Ce titre sera attribué après nominations par les entités opérationnelles et leur examen par le Bureau de la SCF qui arrêtera la liste des lauréats. Il concerne des personnes âgées de **plus de 45 ans** ayant cotisé au moins **cinq années consécutives à la SCF**. Le titre de « **Membre distingué junior** » sera également décerné, mais pour une durée de cinq ans, à des candidats de **moins de 45 ans**, ayant cotisé au moins **trois années consécutives à la SCF**, qui ont apporté une contribution notable au domaine de la chimie ou réalisé un travail important d'intérêt commun dans ce domaine.

Le nombre de lauréats est fixé au maximum à vingt dans chaque catégorie pour la promotion 2014. Les nominations effectuées par les adhérents peuvent également être recueillies auprès des divisions scientifiques et/ou sections régionales d'appartenance jusqu'au **vendredi 31 octobre 2014**. Les entités sélectionneront quelques propositions en y adjoignant les leurs, et les transmettront avant le **15 novembre 2014** au Bureau de la SCF.

Toute proposition adressée au Bureau devra comprendre un curriculum vitæ (limité à une page) et une lettre (également limitée à une page) exposant les raisons motivées de ce choix.

Gérard Férey reçoit l'EuCheMS Award Lecture

Le Comité exécutif de l'European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) vient de décerner à Gérard Férey l'**EuCheMS Award Lecture 2014**. C'est la quatrième personnalité scientifique française à recevoir cette distinction. Elle donnera lieu à une conférence intitulée « *From interesting to useful: the multiple richnesses of the hybrid porous materials* » dans le cadre du 6^e Congrès EuCheMS de chimie qui se tiendra en 2016 sur les rives du Guadalquivir qui vit partir de grandioses expéditions pour l'exploration de terres nouvelles !

Pierre H. Dixneuf, premier lauréat du Prix Chine-France

Nos collègues chinois de la Chinese Chemical Society (CCS) ont annoncé début août à Pékin, lors de la 29^e réunion annuelle de leur société, l'attribution du Prix franco-chinois 2013 à Pierre H. Dixneuf, non pour sa causticité élevée, mais pour son œuvre scientifique et le développement de relations fructueuses avec de nombreux laboratoires de la République Populaire de Chine.

Rappelons que le Prix binational franco-chinois est la concrétisation d'une convention signée à Paris le 13 octobre 2013 par les présidents de la CCS et de la SCF, respectivement Jiannian Yao et Olivier Homolle. Il est attribué les années impaires par la CCS (avec remise l'année paire suivante) et les années paires par la SCF (avec remise l'année impaire suivante).

Michel Che, membre honoraire de la Chinese Chemical Society

Lors de cette même manifestation, le président de la CCS a remis à Michel Che le diplôme de Membre d'Honneur de la Chinese Chemical Society. Dans le cadre de la session sur la catalyse chimique, Michel Che a prononcé une conférence intitulée « *The unifying concept of empty space of Lao Tse in chemistry* ». Souhaitons que notre champion des relations France-Chine saura nous montrer la voie dans un écrit futur pour *L'Actualité Chimique* !

Le Bureau de la SCF

d'envergure, une thématique et une méthodologie uniques d'expérimentation à haut débit et de développer les outils permettant d'extraire une connaissance fondamentale du criblage à haut débit.

À ce jour, ses travaux ont donné lieu à 250 publications dans des revues internationales (facteur h = 40) et il est co-auteur de 15 brevets. Sa reconnaissance internationale est reflétée par les 57 conférences plénières et keynotes qu'il a données. Membre élu du Bureau de la division Catalyse de la SCF et représentant français à l'EFCATS (2006-2012), il a été également membre élu de la section 14 du CoCNRs (2008-2011).

Ce prix lui est attribué pour les prises de risque et l'originalité dont il a fait preuve dans sa manière d'aborder la catalyse hétérogène.

Prix binationaux 2014

Prix franco-allemand « Georg Wittig-Victor Grignard »

• Matthias Beller

Matthias Beller est professeur à l'Université de Rostock et directeur du Leibniz Institut für Katalyse de Rostock. Après son doctorat en synthèse organique avec Lutz Tietze à Göttingen (1989), suivi d'un stage post-doctoral dans le laboratoire de B. Sharpless (prix Nobel 2001) au MIT en 1990, il a commencé une carrière dans l'industrie comme responsable de projet en catalyse chez Hoechst à Francfort (1991-1995). Nommé professeur à l'Université Technique de Munich (1996), puis en catalyse à l'Institut de catalyse organique (IfOK) de Rostock (1998), il a pour

mission de le restructurer. En dix ans, il a fait de son institut « Leibniz Institut für Katalyse » (LIKAT) un des meilleurs centres internationaux de catalyse.

Son activité de recherche en catalyse est impressionnante avec de fortes interactions avec l'industrie. Il a innové dans les carbonylations (Pd) et hydroformylations (Rh) catalytiques et ses catalyseurs au palladium à ligands phosphines ou NHCcarbènes sont utilisés dans l'industrie à l'échelle de 100 kg à plusieurs tonnes chez Umicore, Evonik, Solvias et pour ceux du rhodium chez Degussa-Oxeno. Il a créé des catalyseurs du fer capables d'hydrogéner ou d'hydrosilyler des cétones ou des aldéhydes, et de déshydrater ou de réduire des amides. En relation avec la catalyse et l'énergie, il a découvert des catalyseurs pour la production d'hydrogène à partir des alcools et de la biomasse, ou par réduction photocatalytique de l'eau.

Pierre Turq : Médaille du centenaire



Le 4 juillet dernier, l'amphithéâtre Jean Perrin du bâtiment de chimie physique au 11 rue Pierre et Marie Curie (Paris 5^e) était bondé pour fêter les 70 ans de Pierre Turq. Valérie Cabuil, Alain Fuchs, Marie Jardat et Jean-François Dufrière ont présenté leur « prof », mentor, ami, d'une manière extrêmement chaleureuse et drôle. La remise du numéro spécial de *Molecular Physics** en son honneur par Jean-Pierre Hansen et Benjamin Rotenberg fut, elle aussi, très émouvante. Puis, sous la houlette de Christian Amatore, sont venus lui rendre hommage Hervé This, Werner Kunz, Bernard Bigot et Giovanni Ciccotti, faisant partager leurs souvenirs.

Et *in fine* trois de nos vices-présidents – Gilberte Chambaud, Edmond Amouyal et Stanislas Pommeret – lui ont remis, au nom du Bureau, la Médaille du centenaire de la SCF, en reconnaissance de ses actions en faveur du développement de la chimie physique et des services éminents rendus à la SCF et ses partenaires.

*Special issue in honour of Pierre Turq, 2014, 112.

Sa production scientifique est absolument remarquable : 630 publications dans les meilleurs journaux (facteur h = 85), 110 brevets et plus de 400 invitations dans des congrès, des universités et dans l'industrie. Sa reconnaissance internationale est reflétée par de nombreux prix : prix Leibniz et Federal Cross of Merit of Germany (2006), German National Academy of Science « Leopoldina » (2009), Paul Rylander Award of the Organic Reaction Catalysis Society (E.-U., 2010), European Sustainable Chemistry Award (2010), Prix Gay-Lussac-Humboldt (2011).

Ses interactions avec la France sont exemplaires : Matthias Beller a des coopérations de recherche avec le LCC et l'INSA de Toulouse (ligands et catalyse asymétrique, nanoparticules de fer). Il a été professeur invité à Strasbourg, Paris et Rennes, a accueilli sept post-doctorants français lauréats Humboldt et, dans le cadre du réseau européen d'excellence IDECAT, a accueilli six doctorants de

Rennes conduisant à six publications. Matthias Beller donne tous les deux ans des cours de catalyse et chimie verte à Rennes et depuis 2013, il coordonne avec Rennes un laboratoire international associé du CNRS.

Ce prix lui est décerné pour ses découvertes remarquables dans le domaine de la catalyse et leurs retombées pour le développement durable, pour ses valorisations industrielles et les collaborations fructueuses qu'il a initiées avec la France.

Prix franco-espagnol « Miguel Catalán-Paul Sabatier »

• Nazario Martín



Après sa thèse à l'Université de Madrid (1984) et des séjours post-doctoraux à Tübingen et Santa Barbara, Nazario Martín a été nommé en 1989

professeur titulaire à l'Université de Complutense de Madrid.

Chimiste des arrangements nanostructurés du carbone – fullerènes, nanotubes de carbone et composés aromatiques –, il a innové en particulier dans la fonctionnalisation énantio-sélective des C60, par cycloadditions énantiosélectives, la formation de polymères supramoléculaires contenant des fullerènes, les transferts d'électrons photoinduits dans les fullerènes, et la production de matériaux électroniques moléculaires, de systèmes photosynthétiques artificiels et les matériaux photovoltaïques.

Ses travaux ont donné lieu à ce jour à 460 publications (facteur h = 55 avec 15 000 citations), six livres sur la chimie supramoléculaire des fullerènes et des nanotubes et de nombreux chapitres de livres. Ses travaux lui ont valu de nombreux prix : Dupont Award for Science (2007), Médaille d'or de la Société chimique espagnole (2013), Alexander von Humboldt (2013), Richard E. Smalley Award (E.-U., 2013), « ERC Advanced Grant » (2013).

Président de la Société chimique espagnole (2006-2012), il a participé à la création d'un Institut des nanosciences à Madrid et est ou a été dans le bureau éditorial d'un grand nombre de journaux (*Chem. Commun.*, *ChemSus Chem*, *Fullerenes*, *Accounts of Chemical Research*...).

Nazario Martín a de nombreuses coopérations avec des chimistes français, notamment à Nancy, Angers et Strasbourg, qui se traduisent entre autres par une thèse en co-tutelle (Strasbourg, 2013), quatre publications, un livre et quatre chapitres de livres.

Ce prix lui est attribué pour ses découvertes remarquables et sa renommée internationale dans le domaine des composés du carbone nanostructurés et les coopérations actives qu'il a établies avec des chimistes français.

Prix des divisions 2014

Nous reviendrons plus en détail sur ces prix dans un prochain numéro :

• Chimie organique

Prix Jeune chercheur : Bastien Nay

Prix Enseignant-chercheur : François-Xavier Felpin

Prix de thèse : Loïc Stefan

Prix de thèse Dina Surdin : Angélique Ferry

• Chimie physique

Prix Jeune chercheur : Aziz Ghoufi, Boris Le Guennic

Prix de thèse : Sylvain Clède, Céline Merlet

• Chimie du solide

Samuel Bernard, Cédric Boissière



Depuis le 1^{er} juillet, **Halima Hadi a rejoint la SCF**. À partir du 1^{er} octobre, elle prendra la succession de Marie-Claude Vitorge, qui a annoncé son départ à la retraite, en tant que **responsable de la communication de la SCF et chargée de mission « emploi »**.

• Contact : halima.hadi@societechimiquedefrance.fr

Les réactions solide/gaz

I. Réactions de décomposition thermique, solide A → gaz + solide B

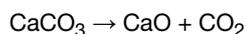
Comme nous allons le voir, deux notions s'appliquent à la transformation d'un solide A en un solide B par décomposition thermique. La *pseudomorphose* est, d'une manière générale, le phénomène de transformation d'un objet solide en un autre, tout en lui conservant la même forme extérieure et les mêmes dimensions. C'est donc un phénomène macroscopique mais dont l'explication a pour base des considérations microscopiques. La *transformation topotactique* est une notion plus fondamentale qui recouvre les relations entre les structures cristallines du solide de départ et du solide produit.

Les transformations impliquant ces caractéristiques, telles que la décomposition thermique d'un carbonate, d'un hydroxyde, d'un oxalate, etc. [1-6], ont été plus particulièrement étudiées et décrites au Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon (aujourd'hui Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303). On abordera la pseudomorphose et la transformation topotactique à travers deux exemples.

Décomposition thermique d'un carbonate

Pseudomorphose

La décomposition a lieu suivant la réaction :



Lorsque l'on procède à la calcination, à 870 °C, d'un monocristal de calcite (CaCO_3) de quelques μm , on observe que ce dernier se transforme en un empilement poreux de nombreux petits cristaux d'oxyde de calcium (CaO) (figure 1). La figure 2, qui est un agrandissement de la photo précédente, permet de mieux discerner les objets constituant cet empilement, du plus petit au plus gros : quelques monocristaux individuels de 100 nm, des mini-agrégats denses, des agrégats denses et des agglomérats poreux. C'est l'empilement de ces objets qui va constituer le grain de chaux qui aura la même taille que le monocristal de CaCO_3 d'origine.

Quand on parle d'un objet formé (extrudé, bille, pastille, etc.), celui-ci a été réalisé à partir de poudre. Cette poudre est constituée, de la manière la plus générale, de l'empilement de grains, lesquels sont formés de l'empilement d'agglomérats poreux, eux-mêmes constitués d'agréments denses, lesquels sont composés de

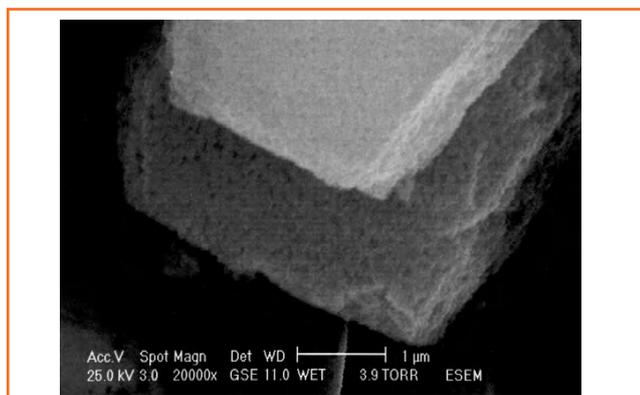


Figure 1 - Monocristal de CaCO_3 calciné.

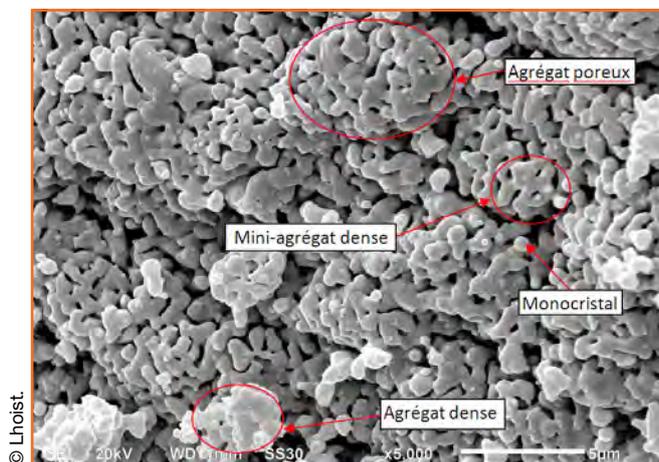


Figure 2 - Texture du grain de chaux issu du monocristal de CaCO_3 .

monocristaux qui ont généralement commencé à fritter entre eux. Dans la mesure où chaque monocristal de CaCO_3 conduit à un agglomérat poreux de CaO de la même taille que le monocristal d'origine, on conçoit que les grains de chaux auront une taille identique à celle des grains de CaCO_3 dont ils sont issus.

Sur le monocristal de calcaire calciné, on a mesuré une fraction volumique de solide proche de 50 %. Le volume molaire [7] de la calcite est de $36,9 \text{ cm}^3$ et celui de l'oxyde de calcium de $16,8 \text{ cm}^3$. Si le produit calciné, à savoir l'agglomérat poreux de CaO , a la même taille que le précurseur, à savoir le monocristal de calcite, la fraction volumique de solide (FVS) de la chaux est égale au rapport du volume molaire de CaO sur le volume molaire du CaCO_3 . Par ce calcul, on obtient une FVS de 46 % (proche des 50 % mesurés) [8].

Ce processus à taille constante est créateur de porosité et sera donc générateur de surface spécifique. Dans cette expérience, si on considère que des cristaux cubiques de CaO ont une arête (a) égale à $0,1 \mu\text{m}$, on calcule une surface spécifique (SS) de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux (V_p) de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ [9]. Mais d'une manière générale, si on sait prévoir la porosité, on ne peut pas préjuger de la taille des monocristaux formés et de leur surface spécifique, qui dépendront de la nature des sels décomposés et des oxydes obtenus.

Transformation topotactique

La transformation topotactique est le processus qui permet d'obtenir un produit à partir d'un précurseur (sans destruction de ce dernier) sur la base de relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures. Du fait de sa structure, CaCO_3 sera plutôt sous forme de plaquettes ou de scalénoèdres perpendiculaires à l'axe z (ceci explique les dépôts formés par le calcaire dans les conduites !). Sur la figure 3, une vue parallèle à l'axe z montre clairement une structure lamellaire avec des couches successives de Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , etc.

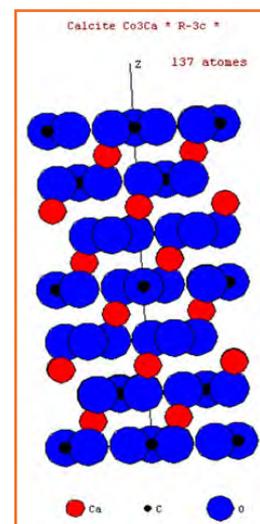


Figure 3 - Empilement lamellaire du CaCO_3 .

© ICPM Strasbourg.

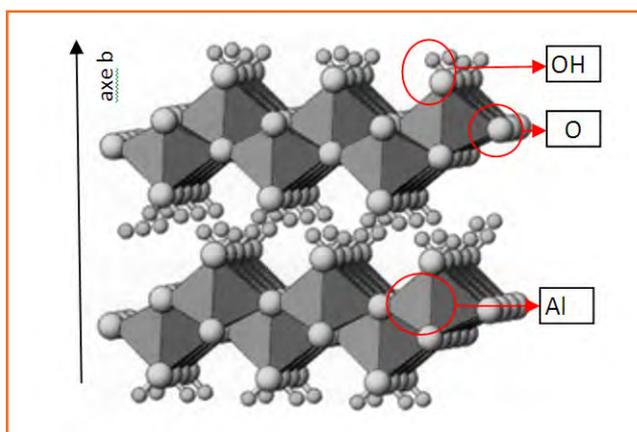


Figure 4 - Structure de la boehmite, empilement selon l'axe b [11].

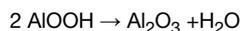
Au cours de la décomposition thermique, on obtient du CaO. Les atomes de calcium et d'oxygène vont s'organiser selon une structure cubique faces centrées type NaCl. Lors de la transformation, les plans des ions Ca^{2+} sont conservés, alors que dans les plans des ions CO_3^{2-} , ces derniers se transforment en ions O^{2-} , beaucoup moins volumineux. Une contraction importante de la structure intervient dans ces plans.

L'alumine

De nombreuses études ont abordé le cas de la décomposition thermique des hydroxydes lamellaires [4], et plus précisément de la boehmite en alumine de transition, dès 1961 [10], du fait de l'importance essentielle de cet oxyde comme support de catalyseurs.

Pseudomorphose

La réaction de décomposition s'écrit :



On passe d'un volume molaire de 40 cm^3 à 30 cm^3 . On observe que les dimensions et la forme des monocristaux du précurseur sont conservées, l'alumine ayant une FVS de 75 %.

Comme le montre la figure 4, la boehmite correspond aussi à une structure lamellaire, mais avec des empilements de motifs AlOOH qui se développent selon le plan (010) perpendiculairement à l'axe b.

Au cours de la décomposition thermique, il y a départ d'eau et formation de Al_2O_3 qui a en fait une structure spinelle cubique type MgAl_2O_4 (les cations aluminium se distribuent entre les sites octaédriques et tétraédriques). Un cristal de AlOOH se transforme en un empilement poreux de monocristaux de Al_2O_3 .

Transformation topotactique

Ces monocristaux se forment par une contraction de 30 % dans la direction b de la boehmite, se développent parallèlement au plan basal de la boehmite et créent un réseau de pores lamellaires perpendiculaires à l'axe b. La forme la plus commune de la boehmite est un rhomboèdre avec un plan de base (010) perpendiculaire à l'axe b et des plans de clivages sur les faces (100), (001) et (101) (figure 5).

Lors de la calcination, les cristaux d'alumine formés conservent la forme de la boehmite (voir figure 5, qui montre par ailleurs la

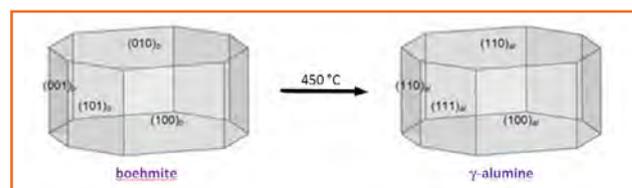


Figure 5 - Texture de la boehmite et transformation topotactique.

transformation topotactique des plans en passant de la boehmite à l'oxyde). Pour des boehmites à gros grains de faible surface spécifique, on aura un empilement poreux de cristaux d'alumine [12]. Pour des boehmites à grain très fins et de surface spécifique élevée, on aura une transformation de monocristal à monocristal. En l'occurrence, la taille des monocristaux de Al_2O_3 sur la figure 5 est de l'ordre de 500 nm^3 pour une épaisseur de 5 nm, ce qui correspond à une SS de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, une FVS de 77 % ou un volume poreux de $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ [13].

Conclusion

Ces exemples illustrent les principes de pseudomorphose, où le produit B issu de la décomposition thermique du produit A garde le souvenir de la forme et de la taille de ce dernier, et de transformation topotactique où l'orientation des particules formées est en rapport avec celle du précurseur.

Au-dessus d'une taille critique, le monocristal de A se transforme en un empilement poreux de cristaux de B, et en deçà, le monocristal de A se transforme en un monocristal de B.

Notes et références

- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Étude de la transformation de cristaux d'hydroxyde de cadmium en oxyde : considérations morphologiques, *C.R. Acad. Sci., Série C*, **1970**, 270, p. 298.
- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Réarrangement cristallin dans la réaction $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, **1977**, 14, p. 173.
- Floquet N., Niepcé J.C., The topotactic decomposition of calcite group carbonates, *J. Mat. Sci.*, **1977**, 12, p. 1052.
- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Shear transformation in solid1 \rightarrow solid2 + gas endothermic decompositions, *J. Phys.*, **1977**, 38, p. 365.
- Niepcé J.C., Watelle G., Transformation structurale associée à la réaction de décomposition des hydroxydes de type brucite, *J. Chim. Phys.*, **1990**, 87, p. 1285.
- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Critical size and shape of CdO ex- $\text{Cd}(\text{OH})_2$ crystallites, *J. Mat. Sc.*, **1978**, 13, p. 149.
- Volume molaire (en cm^3/mole) = masse molaire/masse volumique.
- Dans ce cas, les monocristaux de CaO remplissent la moitié de l'espace et leur distance d'approche est égale à leur taille. L'arête (a) de ces monocristaux cubiques est de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$. Le volume du cristal de CaCO_3 est égal à $18 \mu\text{m}^3$ et celui des monocristaux de CaO à $0,001 \mu\text{m}^3$. Il va donc se former 9 000 monocristaux de CaO ! Ce processus de formation de la chaux va se dérouler de la surface vers le cœur et cette réaction sur quelques μm^3 va être très rapide.
- On sait passer de la taille des cristaux à la surface spécifique par l'équation $\text{SS} = 6/(a \cdot d_{\text{CaO}})$ et de la fraction volumique de solide (FVS) au volume poreux (V_p) selon l'équation $V_p = (1 - \text{FVS})/(\text{FVS} \cdot d_{\text{CaO}})$. d_{CaO} est la masse volumique absolue de CaO (en g/cm^3).
- Lippens B.C., *Structure and texture of aluminas*, thèse de l'Université de Delft, **1961**.
- <http://wgharris.ifas.ufl.edu/SEED/6464/Text%20Images/Chapter%208/gibbsite%20boehmite%20structure.htm>
- Wilson S.J., The development of porous microstructures during the dehydration of boehmite, *Mineral Magazine*, **1979**, 43, p. 301.
- Digne M. et al., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, 226, p. 54.

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2014 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger		France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 400 € <input type="checkbox"/> 400 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €			
Institutions	<input type="checkbox"/> 200 €	<input type="checkbox"/> 210 €	<input type="checkbox"/> 155 €			

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
www.edition-sciences.com



Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org



Cristal innov : un germe de croissance pour la cristallogénèse

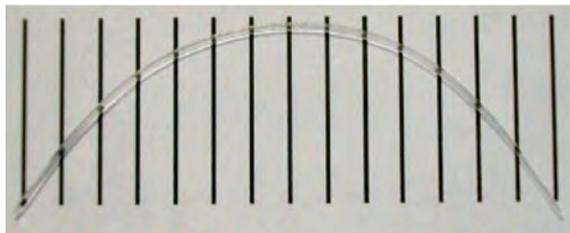
Lieu de rencontre des hommes, de partage des connaissances et de mutualisation de moyens technologiques, la plateforme cristallise des projets collaboratifs audacieux et ambitieux, qui transformeront les progrès de la physico-chimie en dispositifs innovants.

Des procédés de croissance en pleine effervescence

La croissance cristalline a énormément évolué ces dernières années, même si le procédé de type « Verneuil », - nom de l'inventeur de la synthèse de rubis par fusion à la flamme à la fin du 19^e siècle - est toujours utilisé de nos jours.

La croissance par voie gazeuse permettant de produire des couches monocristallines s'est fortement développée, tirée par les cristaux semiconducteurs utilisés pour des applications de volume (microélectronique). Néanmoins, la croissance cristalline par bain fondu (le mélange de poudre étant chauffé jusqu'à son point de fusion) a énormément évolué récemment et apparaît comme une renaissance. Ainsi, des cristaux quasi-parfaits de silicium ou de saphir (AlO₂) sont synthétisés par des techniques de bain fondu pour atteindre des masses supérieures à 10 kg. Ces performances ont été permises par l'amélioration des techniques de croissance cristalline, mais surtout grâce aux efforts déployés pour comprendre, décrire et reproduire les différents phénomènes physico-chimiques qui interviennent pendant la phase de cristallisation.

Cette maîtrise scientifique a également permis de changer la forme des cristaux obtenus, avec le développement de croissance de fibres, qui, outre les nouvelles possibilités d'utilisation conférées par leur forme, amplifient certaines propriétés.



Au cœur de la «Saphir Vallée»



Faire croître des lingots de saphir dopé au titane de 200mm de diamètre pour des lasers de haute intensité est un de ces projets, porté par l'entreprise RSA le Rubis et l'Institut Lumière Matière de l'Université Claude Bernard de Lyon. La bonne compréhension de la chimie et le choix du procédé « Kyropoulos » permettent de continuer les développements vers des cristaux encore plus gros et aux propriétés optiques toujours plus performantes. Sont ainsi

sortis des fours des lingots de saphir dopé au titane de 100mm de diamètre pour des lasers de haute intensité. La bonne compréhension de la chimie et le choix du procédé « Kyropoulos » permettent de continuer les développements vers des cristaux encore plus gros et aux propriétés optiques toujours plus performantes.

Autour de ces technologies de croissance se développent d'autres procédés, comme le polissage - avec un projet de nanoparticules de diamant dans les abrasifs - ou certains moyens de caractérisation. C'est toute une communauté publique et privée qui travaille ensemble à travers des projets collaboratifs.

C'est ainsi qu'est née la saphir Vallée, qui, à l'instar de son illustre ancêtre, la Silicon Valley, s'est fortement développée par ses applications en microélectronique, comme substrat pour la croissance de cristaux semiconducteurs pour les diodes électro-luminescentes (LED), par exemple. Ce passage au volume de masse a entraîné une accélération de la R&D sur ce cristal, ainsi que sur les procédés de croissance et de mise en forme, permettant une diminution de son coût et ouvrent des perspectives de nouvelles applications.

A titre d'illustration, les tranches de saphir comme support de stockage de données est un projet développé par un membre de Cristal innov.

Enfin, une note de créativité a transformé la technologie en objet de luxe, avec la création et la fabrication d'une robe en saphir...





Des cristaux piézoélectriques performants pour des MEMS haut de gamme

LGT : La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄

Définir la composition chimique optimale et le contrôle d'atmosphère adéquat pour une croissance par un procédé Czochralski va permettre de maîtriser la qualité cristalline de la langatate et d'exploiter tout son potentiel. Ce cristal sera ensuite traité et mis en forme pour réaliser des résonateurs SAW et BAW. Certains de ces composants permettront de réaliser des capteurs sans fil résistants à des températures supérieures à 600°C.



Des prestations à géométrie variable :

La plateforme technologique Cristal innov propose de nombreuses formules de prestations adaptées à vos besoins :

- Hébergement de projets de développement (ligne pilote, évolution d'équipements..)
- Scale up de procédés de croissance
- Prestations technologiques (usinage, découpage, polissage, caractérisation)
- Petite production de cristaux stratégiques
- Formations

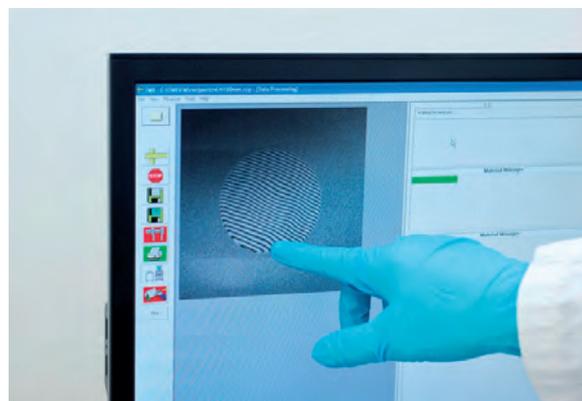
La plateforme Cristal innov, c'est :

- Un bâtiment de haute technologie avec 450 m² de salles blanches
- Des équipements industriels d'excellence, couvrant toute la chaîne technologique de synthèse et de mise en forme des cristaux
- Un environnement de FabLab pour les start-ups développant des produits innovants à partir de certains cristaux produits sur la plateforme
- Plus d'une dizaine de projets collaboratifs en cours
- Un développement propre sur les cristaux piézoélectriques de haute performance

Des monocristaux aux multimatériaux

La plateforme Cristal innov se trouve de plus en plus impliquée dans des projets de développement de matériaux dépassant les seuls monocristaux : hybrides, multimatériaux, céramiques, eutectiques....

En attendant les nanocristaux.



Cristal innov :

Parc d'activité Alpespace
354 Voie Magellan
73800 Sainte Helene du Lac

Contact : Patricia Jeandel

Tél. : +33 (0) 479 26 25 10
mail : patricia.jeandel@cristalinnov.fr
www.cristalinnov.fr

**Nous créons
de la chimie**
pour que la
croissance des
villes respecte
la diversité des
paysages.



Le secteur du bâtiment représente actuellement environ la moitié de la consommation mondiale d'énergie et de ressources. C'est beaucoup, mais ce chiffre peut être réduit grâce à une bonne utilisation de la chimie.

Nous avons développé un certain nombre de solutions qui rendent les chantiers plus respectueux de l'environnement, et les bâtiments plus durables et performants tout au long de leur cycle de vie. Ainsi, les nouveaux modes de construction permettent d'économiser les ressources de notre planète, aussi bien à court qu'à long terme.

Si nous pouvons construire mieux tout en consommant moins, c'est parce que chez BASF, nous créons de la chimie.

Pour partager notre vision, rendez-vous sur wecreatechemistry.com/construction

 **BASF**
The Chemical Company