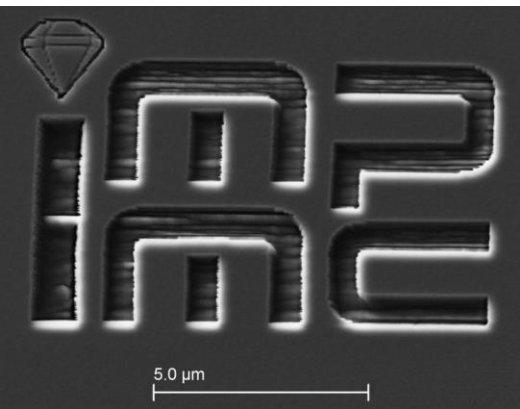


La Cristallographie

Science moderne et racines antiques



Bernard Capelle

Institut de Minéralogie, de Physique des
Matériaux et de Cosmochimie

IMPMC, UPMC, CNRS IRD, MNHN

Depuis l'antiquité les hommes s'interrogent sur les figures géométriques et les correspondances mathématiques observées dans la nature comme les alvéoles de forme hexagonale des ruches des abeilles ou la forme rhombique des pépins de grenade. Pour expliquer la forme des alvéoles des ruches les anciens se sont contentés de dire que l'abeille sait la géométrie. Mais certains sont allés plus loin.

P A P P I
ALEXANDRINI
MATHEMATICAE
Collectiones.
A F E D E R I C O
C O M M A N D I N O
V R B I N A T E
In Latinum Conuersæ, & Commentarijs
Illustratæ.

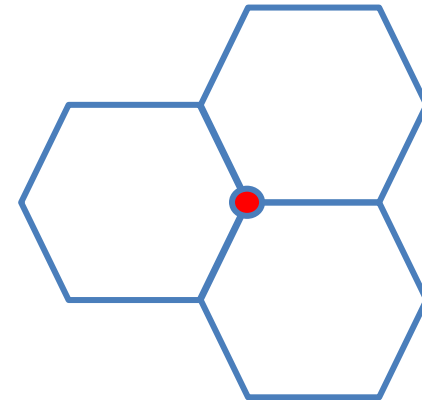
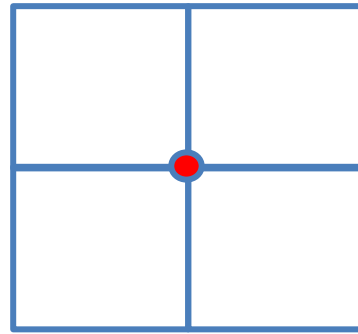
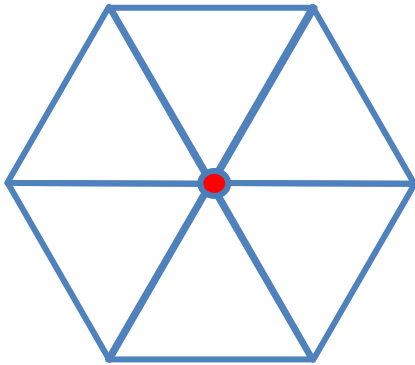


V E N E T I I S,
Apud Franciscum de Franciscis Senensem.
M. D. LXXXIX.

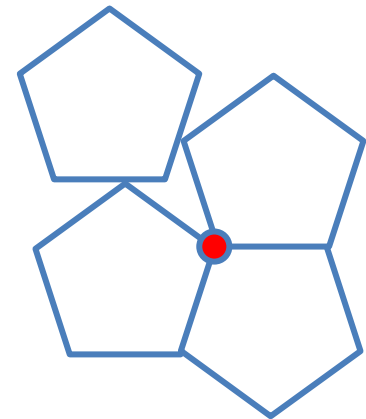


Federico Commandino (né en 1509 à Sassocorvaro, dans la région des Marches - mort le 3 sept 1575 à Urbino) a traduit en latin en 1589 « Les Collections Mathématiques » de Pappus d'Alexandrie (le dernier des grands mathématiciens Grecs, né à Alexandrie en Égypte, il a vécu au IV^e siècle après J.-C), cet ouvrage a eu une immense influence au XVII^e siècle.

Pappus y développe des idées très intéressantes sur les alvéoles des abeilles qui sont toutes de forme hexagonale et juxtaposées de sorte « qu'aucune impureté ne puisse tomber dans des intervalles ». Il n'existe que trois figures rectilignes qui sont susceptibles de remplir cette condition, **ce sont des figures régulières, équilatérales et équiangles** car « les lignes dissemblables répugnent aux abeilles ».



Ce sont **les triangles, les quadrilatères et les hexagones équilatéraux**. Les abeilles ont choisi l'hexagone car si la même quantité de matière est dépensé pour la construction des alvéoles c'est l'hexagone qui pourra contenir le plus de miel.



Bien évidemment les minéraux ou « pierreries » comme les appelle Plin l'Ancien (23; 79 après JC) sont aussi très regardés. Le premier à avoir été observé de très près est le quartz, mais pas pour sa forme!

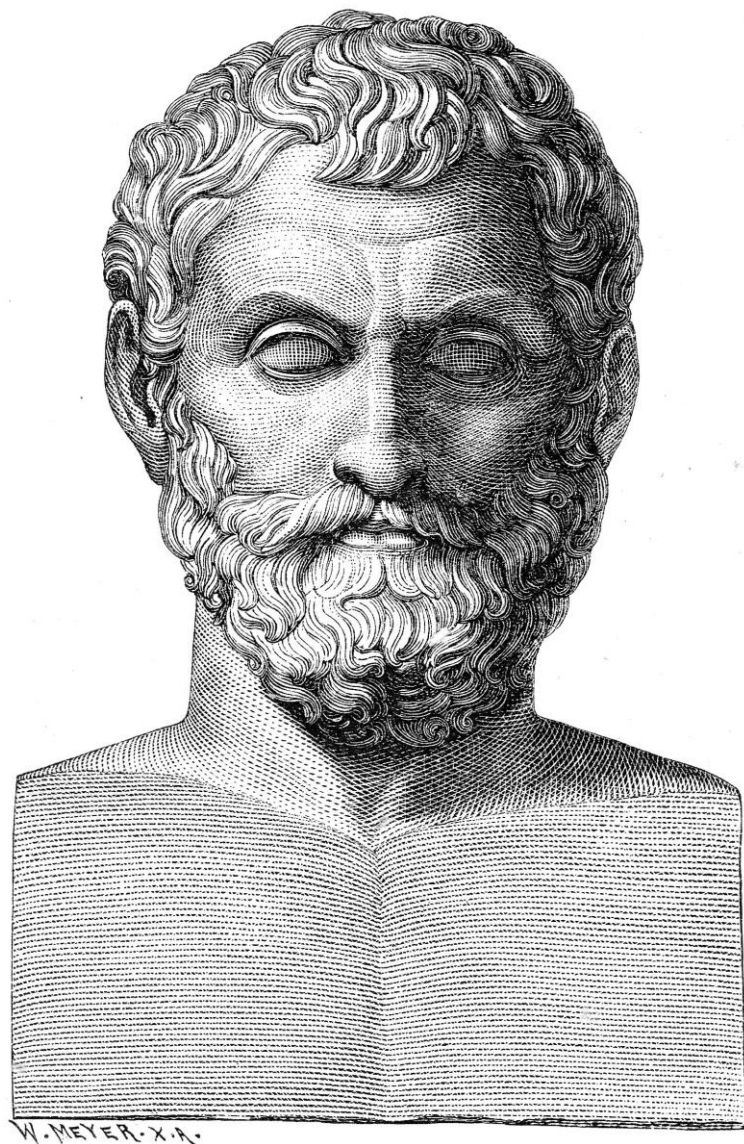
Ce qui surprenait le plus les anciens était sa clarté, sa transparence et sa dureté qui évoquaient la pureté de l'eau et de la glace. C'est pourquoi ce minéral reçut le nom de *krustallos* qui désigne en grec ancien « solidifié par le froid » {Théophraste (-371, -288 av. JC); Strabon (64 av. JC mort entre 21 et 25 ap. JC); Sénèque (-4; 65)}.

Sénèque pense qu'il est de l'eau congelée par l'action des siècles, idée que l'on retrouve chez Plin l'Ancien: «Une cause produit le cristal. C'est une forte congélation qui le condense; du moins ne le trouve-t-on que là où les neiges d'hiver sont les plus glacées, et il est certain, que

c'est une glace. De là le nom qu'il porte en grec *krustallos*.....Pour qu'il se produise, il faut nécessairement l'eau de pluie et de la neige pure; aussi ne supporte-t-il pas la chaleur, et on ne s'en sert que pour boire froid. Il n'est pas facile de pénétrer pourquoi il a six angles et six faces, d'autant plus que les angles n'ont pas toujours la même apparence. Quant au poli des faces, il est tel qu'aucun art ne peut l'égalé. »



Cette idée de l'eau comme élément constitutif de toute chose vient à l'origine de Thalès (-625 ; -547) le premier « penseur » connu de l'histoire, peut-être après Zoroastre (VII siècle avant JC). Sa philosophie de la nature, connue surtout grâce à Aristote (-384 ; -322), fait de l'eau le principe matériel explicatif de l'univers, d'où procèdent les autres éléments : air, feu et terre. Accordant une vitalité à cette matière unique et universelle, il estime que l'eau est le principe de toutes choses, que la terre n'est que de l'eau condensée, l'air de l'eau raréfiée, et qu'en dernière analyse tout se résout en eau.



L'atomisme

Cette idée que tout est eau, n'est pas partagée par tous les philosophes. Le philosophe grec Leucippe et son disciple Démocrite (-460; -370) ont, les premiers, suggéré que **toute matière était composée de particules infimes et invisibles à l'œil nu**. Pour eux, la nature est composée dans son ensemble de deux principes : **les atomes** (insécable) et le vide (ou néant). L'existence des atomes peut être déduite de ce principe : « **Rien ne vient du néant, et rien, après avoir été détruit, n'y retourne** ». Les atomes sont des corpuscules solides et indivisibles, séparés par des intervalles vides, et dont la taille fait qu'ils échappent à nos sens.

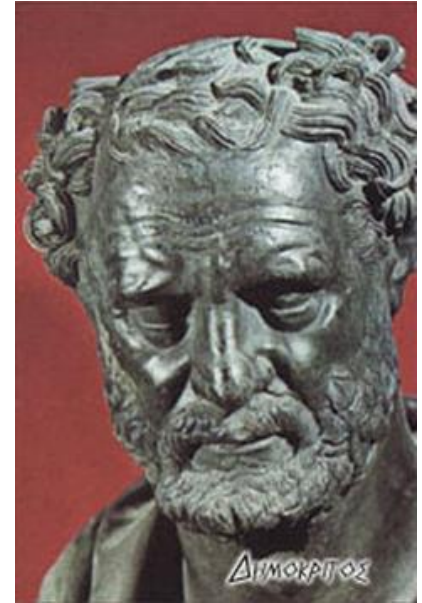
L'atomisme est fortement dénigré par Platon (-427; -348) qui demande que les œuvres de Démocrite soient brûlées, puis par Aristote (-384; -322) qui dans la continuité des idées de Thalès proposa que **toute matière était composée de 4 éléments : l'eau, l'air, la terre et le feu**.

Dans son ouvrage *De ira Dei (De la Colère de Dieu)*, écrit vers 320 après Jésus-Christ, Lactance qui combat les idées de Leucippe écrit:

«Les anciens philosophes expliquaient que tout est constitué par quatre éléments.» Lui [Leucippe] n'a pas voulu de cette explication par peur de paraître marcher sur les traces d'autrui ; mais il a prétendu que ces éléments eux-mêmes avaient pour origine d'autres éléments que l'on ne pouvait ni voir, ni toucher, ni percevoir par aucune partie du corps ; ils sont si ténus dit-il, qu'il n'y a pas de lame de fer assez fine pour pouvoir les couper et les diviser ; par la suite, il leur a donné le nom d'atome.

Les idées d'Aristote défendues par Lactance en 320 après JC, et basées sur quatre éléments, quatre qualités et quatre causes perdureront jusqu'au début du 19^{ème} siècle.


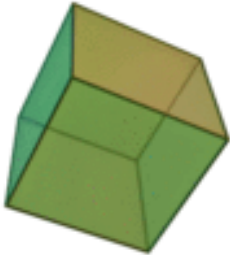

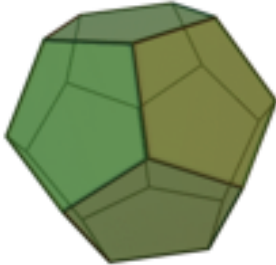
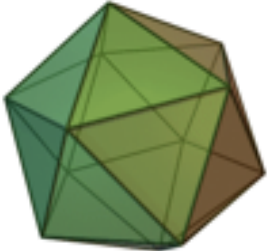
Les causes : matérielle, efficiente ou motrice, formelle et finale
Les qualités : chaud, sec, froid, humide



Démocrite



Aristote

| Les cinq polyèdres réguliers convexes (solides de Platon) | | | | |
|---|---|--|---|---|
| Tétraèdre | Hexaèdre ou Cube | Octaèdre | Dodécaèdre | Icosaèdre |
|  |  |  |  |  |

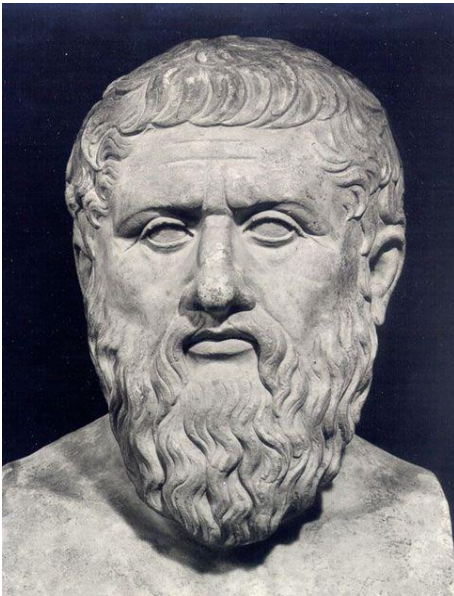
Platon séduit par la beauté et la symétrie des **cinq polyèdres réguliers**, les attache aux grandes entités qui façonnaient le monde. Dans le dialogue *Timée* (env. 358 av. J.-C.), il associe chacun des quatre éléments physiques (la Terre, l'Air, l'Eau et le Feu) à un solide régulier. **La Terre** était associée **au cube**, **l'Air** à **l'octaèdre**, **l'Eau** à **l'icosaèdre** et **le Feu** au **tétraèdre**. Pour le cinquième, **le dodécaèdre**, Platon le mettait en correspondance **avec le Tout**, parce que c'est le solide qui ressemble le plus à la sphère.

Aristote a nommé **ce cinquième élément** « **éther** » et a postulé que l'univers était fait de cet élément, qu'il **les contenait tous**. Compte tenu du rôle important qu'ils jouent dans sa philosophie ces cinq polyèdres sont appelés **les solides de Platon**.

Pendant **des centaines d'années**, les solides de Platon furent un sujet d'étude des géomètres en raison de leur esthétique et de leurs symétries.

Euclide (-320? ; -260?) termina son œuvre *Les Éléments* en prouvant qu'il n'existe que **5 polyèdres convexes réguliers** : le tétraèdre, le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre et l'icosaèdre.

Heureusement car la justification de *Platon* était plutôt naïve : il n'en existe que cinq car le cosmos ne contient que cinq éléments !



Platon

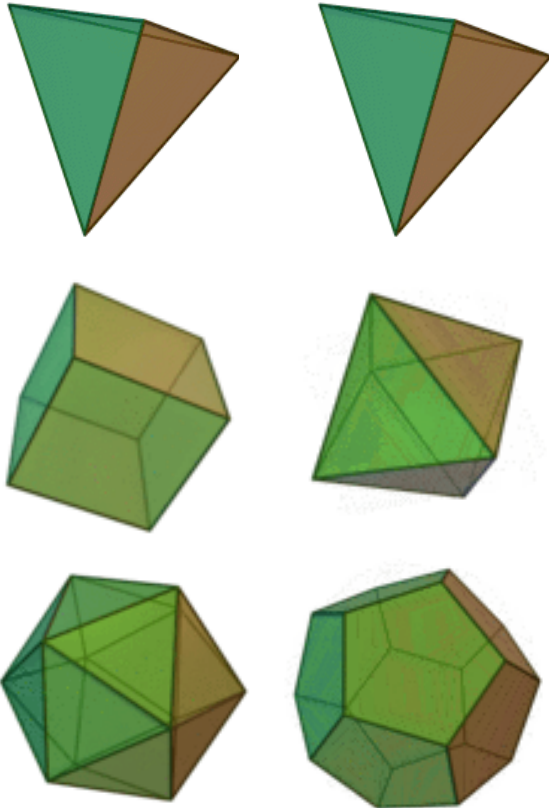
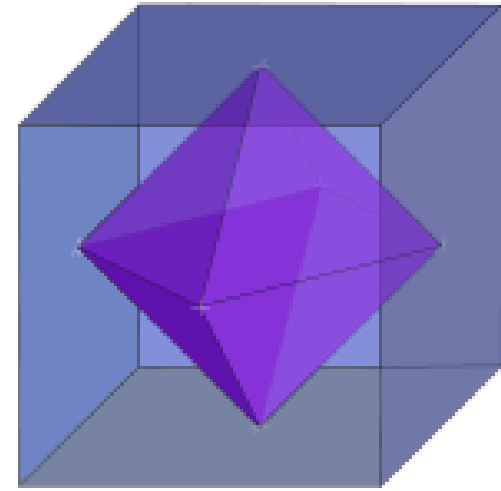
« Que nul n'entre ici s'il n'est géomètre ».

L'école a subsisté pendant neuf siècles, jusqu'au règne de l'empereur byzantin Justinien, qui y mit un terme en 529.



Académie de Platon
mosaïque trouvée à Pompéi

DUAL d'un polyèdre :
 on appelle **polyèdre dual** d'un polyèdre régulier P , le polyèdre P' dont les sommets sont les centres des faces du polyèdre P .
 Si P' est le dual de P , alors le dual de P' est semblable à P . Ainsi le dual d'un cube est un octaèdre régulier et réciproquement.



- Il existe seulement **trois groupes de symétrie** associés avec les solides de Platon plutôt que cinq, puisque le groupe de symétrie d'un polyèdre quelconque coïncide avec celui de son dual. Ceci est vu facilement en examinant la construction du polyèdre dual. Toute symétrie de l'original doit être une symétrie du dual et vice-versa. Les trois groupes polyédriques sont :
- **le groupe tétraédrique T ,**
- **le groupe octaédrique O** (qui est aussi le groupe de symétrie du cube)
- **le groupe icosaédrique I** (qui est aussi le groupe de symétrie du dodécaèdre).



Avant de poursuivre l'évolution de la pensée et de faire un grand bond dans le temps, laissons Plin l'Ancien nous donner des indications sur l'importance du cristal (le quartz), dans la société :

« **Le cristal est aussi un objet de folie** : une dame romaine qui n'était pas riche acheta, il y a peu d'années, 150.000 sesterces un bassin de cristal. Néron, à la nouvelle que tout était perdu, brisa contre terre, dans l'excès de sa colère, deux coupes de cristal. Ainsi se vengea-t-il, punissant son siècle en empêchant qu'aucun autre ne bût dans ces vases. **Le cristal brisé ne peut en aucune façon se raccommoder.** »

Présentement on fait des vases de verre qui ressemblent merveilleusement au cristal; et néanmoins, chose étonnante, le cristal, loin de diminuer de prix, a augmenté. »



Skyphos (1er siècle) Pompéi





Brésil, Quartz fumé avec inclusions d'aiguilles de rutile 61,34 ct



Brésil, Citrine issue par chauffage de l'Améthyste 4,68 ct



Zambie, Améthyste 5,02 ct

Plat en cristal de roche en forme de temple époque romaine

Pot à bouquet en cristal de roche, Milan, XVIIème

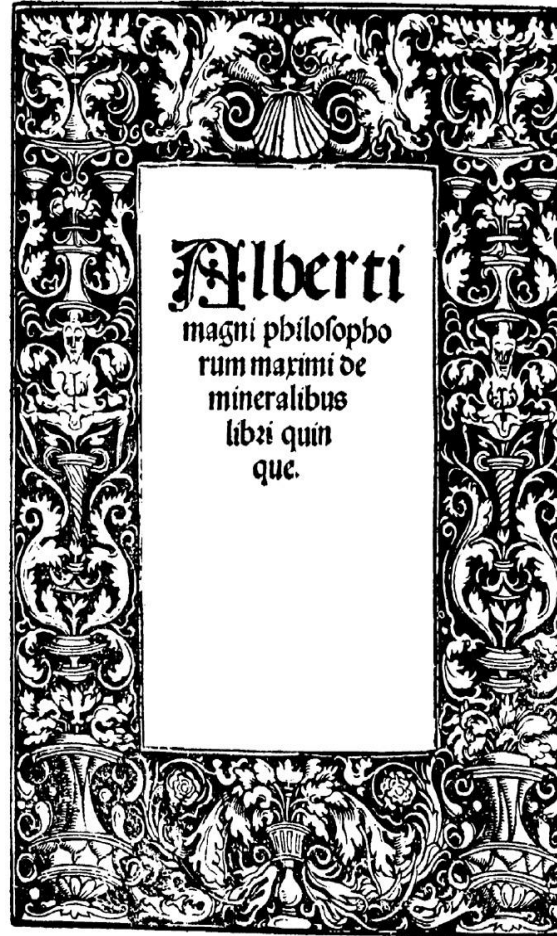
Le mot vient du grec ancien améthustos, adjectif verbal composé du verbe methúô («être ivre»), et du préfixe privatif a-.

Reliquaire en cristal de roche et vermeil XIIIème siècle, (c) musée de Normandie



Cette œuvre qui restera isolée dans son temps, comprend de nombreuses descriptions fondées sur des observations réelles. Dans le *De mineralibus* Albert présente roches et minéraux classés dans un ordre alphabétique.

Le *De mineralibus* donne l'état des connaissances en Minéralogie au 13^{ème} siècle.



De Mineralibus Libri
Quinque, 1519
7^{ème} édition

DE
MINERALIBVS
ET REBVS METAL-
LICIS LIBRI QVINQVE.

AVCTORE
*Alberto Magno summo
Philosopho.*

Solerti cura repurgati, & rerum na-
tural. studiosis publicati.



COLONIÆ
*Apud Ioannem Birckmannum
& Theodorum Baumium,
An. M. D. LXIX.*

Mineralibus et Rebus
Metallicis, 1569



La Renaissance

La renaissance qui arrive en France au 16^{ème} et qui a commencé dès le 13^{ème} siècle en Italie, est une période pendant laquelle on redécouvre et on traduit essentiellement en latin, les textes anciens. De nombreuses éditions apparaissent et sont diffusées grâce à l'imprimerie mis au point par [Gutenberg vers 1450](#).

Du 15e siècle au 18e siècle, les mines de métaux se développent. L'origine du mot [quartz](#) est attribuée aux mineurs saxons, qui utilisèrent ce mot à la fin du Moyen Age pour désigner la « gangue » stérile, accompagnant de nombreux filons métalliques. L'importance de ces mines entraîne la création des écoles des mines en Saxe et en France.

[Georgius Agricola](#) (1494-1555), [minéralogiste allemand](#) de son vrai nom Georges Bauer, qui passa la plus grande partie de sa vie en Saxe, alors grand centre minier d'Europe, en s'intéressant à l'exploitation des ressources minières, rédigea six ouvrages qui influencèrent durablement la géologie.



Georgius Agricola

Le *De Natura fossilium* de Georgius Agricola, rédigé en latin comme beaucoup d'ouvrages de cette époque, peut être considéré comme **le premier ouvrage de minéralogie**. Le terme fossile désignant alors tout ce qui sort du sol.

Il ne donne cependant aucune explication sur la forme des minéraux.

Plusieurs auteurs au cours du 16^{ème} siècle publient des traités sur les formes et les figures des pierres, mais n'avancent aucune explication scientifique. Ils attribuent ces formes à une intervention divine, à la Terre mère ou à la nature.

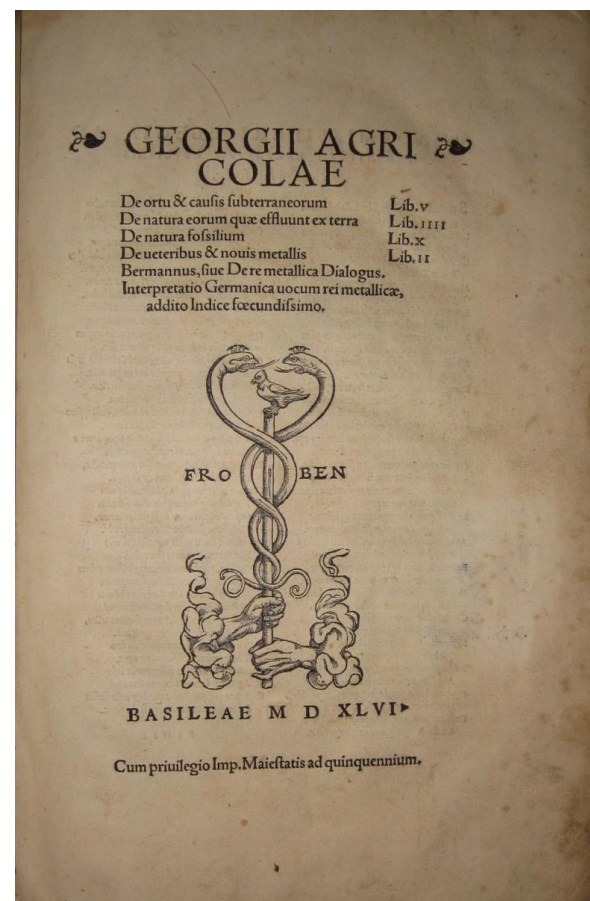
A la fin du siècle, Andreas Caesalpinus (André Césalpin), 1519-1603, dans « De metallicis libri tres » (1595) **réfute la**

vieille idée que le cristal est de la glace, mais reste avec les idées d'Aristote quand à l'origine des pierres issues de la Terre et de l'eau.

« Parmi les Corps qui se forment à l'intérieur du Globe Terrestre, il y en a qui tirent leur origine de l'Eau et d'autres de la Terre. »



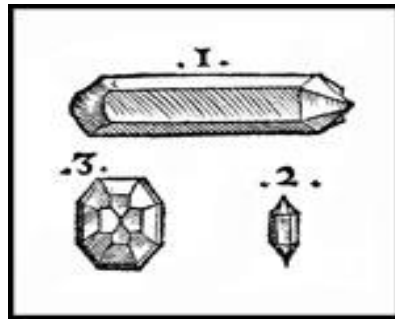
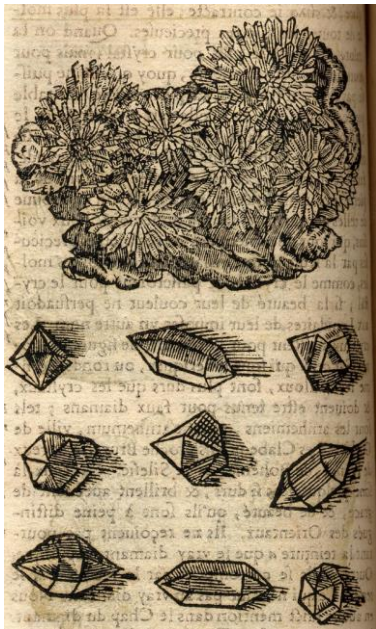
Andreas Caesalpinus



De natura fossilium Lib. X
1^{ère} édition 1546

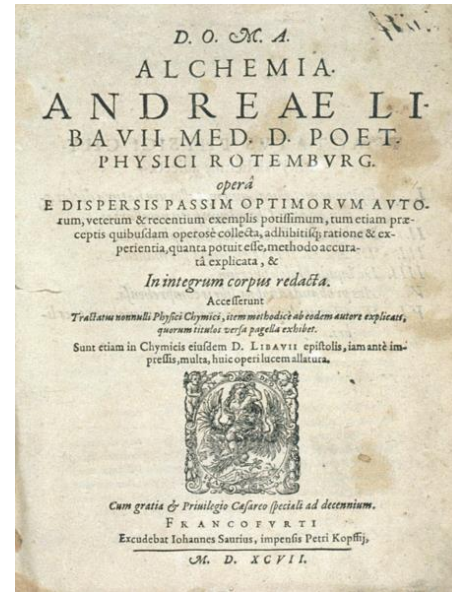
La chimie qui se développe produit des sels qui présentent des formes géométriques comme les minéraux et le cristal. Cependant les chimistes parlent encore de congélation : « beaucoup d'espèces de **sels dissous dans les liquides se congèlent** ou se coagulent quand le liquide s'évapore et prennent une forme angulaire ». **C'est la présence de sel qui donnerait la forme angulaire des minéraux.**

Les pierres angulaires entrent dans les livres, le cristal (quartz) en premier.



De omni rerum fossilium
Conrad Gessner (1565)

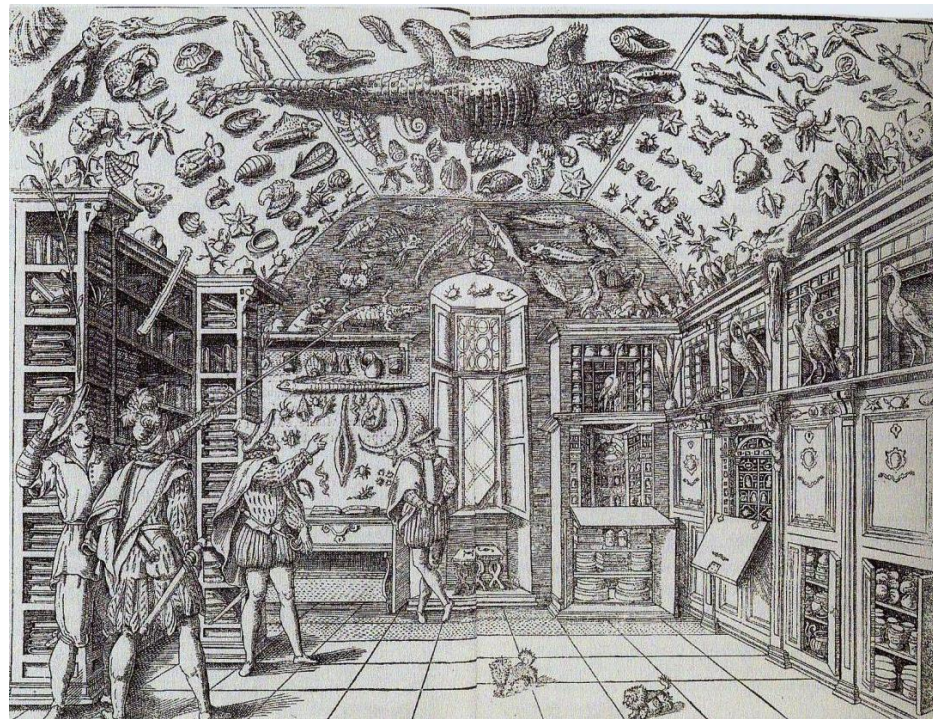
Gemmarum et lapidum
Historia
Boece de Boodt (1609)



En 1597, Andreas Libavius (1550-1616) chimiste et médecin allemand écrit **le premier livre de chimie** systématique, *Alchimie*.

Il fait le rapprochement entre **la forme angulaire des sels et celle du cristal** et étend le **nom de cristal aux sels « congelés »** transparents et de même forme. Ce rapprochement eut pour conséquence que le concept de congélation laissa progressivement la place au **concept de cristallisation.**

A partir de la Renaissance, l'intérêt pour les sciences naturelles, dont les minéraux, se développe. Ainsi apparaissent des « **cabinets de curiosités** » 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. Ces cabinets présentent des collections organisées d'objets insolites, d'œuvres d'art dont **des cristaux (quartz) taillés**. Les grands cabinets sont les précurseurs des Muséums.

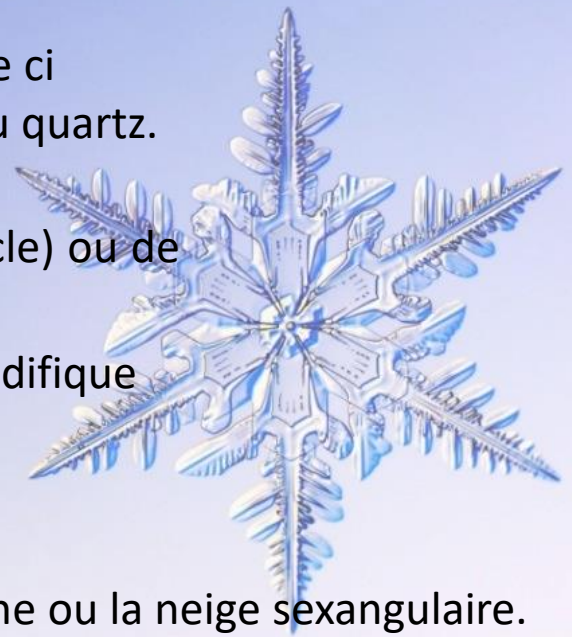


Dans ces cabinets, les cristaux tiennent une large place, compte tenu de la fascination qui se perpétue vis-à-vis de leurs formes. La minéralogie qui se développe en découle en tant que science naturelle. Il va être de bon ton, dans les milieux éclairés, de se piquer de science ou, à tout le moins d'objets qui correspondent à la science de l'époque.

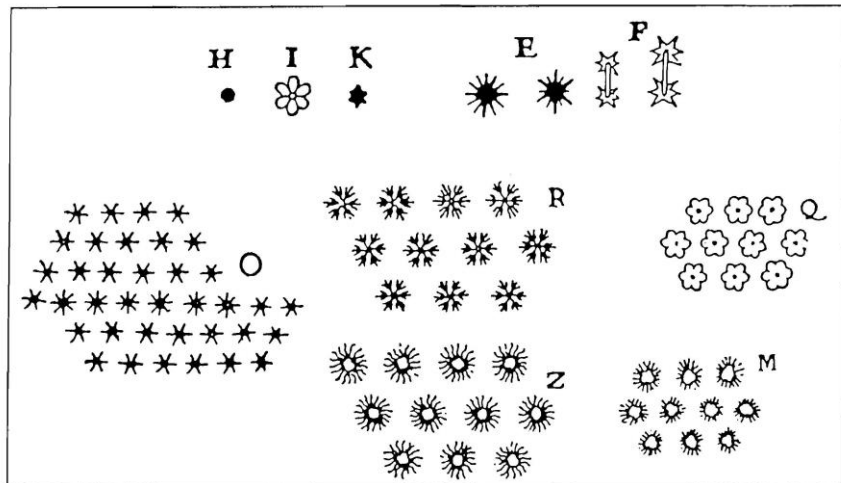
Si la forme des pierres angulaires vient de la présence de sel, celle ci n'explique pas la forme elle même comme la forme hexagonal du quartz.

Quelles sont les causes des formes angulaires ?

- La présence de sel (alchimistes du 16^e jusqu' à la fin du 18^e siècle) ou de métal (Wallerius, 1706-1764, 18^e siècle)
- Faculté formatrice et séminale, esprit pétrifique ou bien suc lapidifique
- Dieu, la nature, la Terre mère. Comme l'a écrit Platon : Dieu procède toujours géométriquement.



En 1611 (ou 1610 ?) paraît un petit livre de Johan Kepler : l'étréne ou la neige sexangulaire. Dans cet ouvrage, dédié au plus généreux et plus fidèle de ses protecteur (Johannes Matthaüs Wackher), il cherche à expliquer pourquoi les flocons de neige présentent une forme à 6 branche avec une symétrie hexagonale.



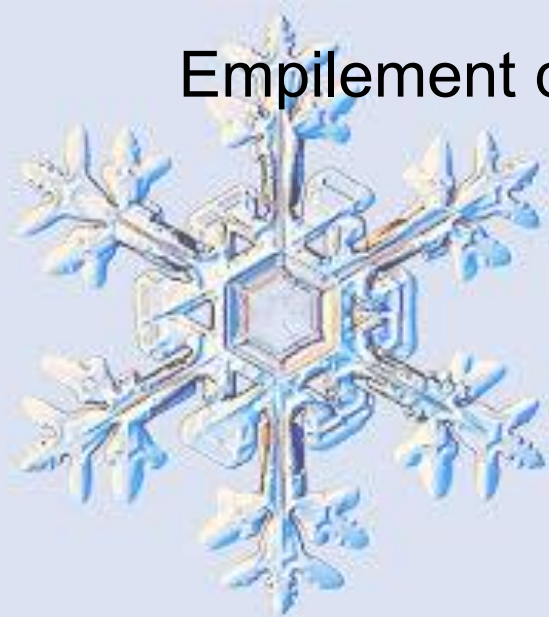
René Descartes 1635, Observation à l'œil nu



Robert Hooke 1665
Observation au microscope optique



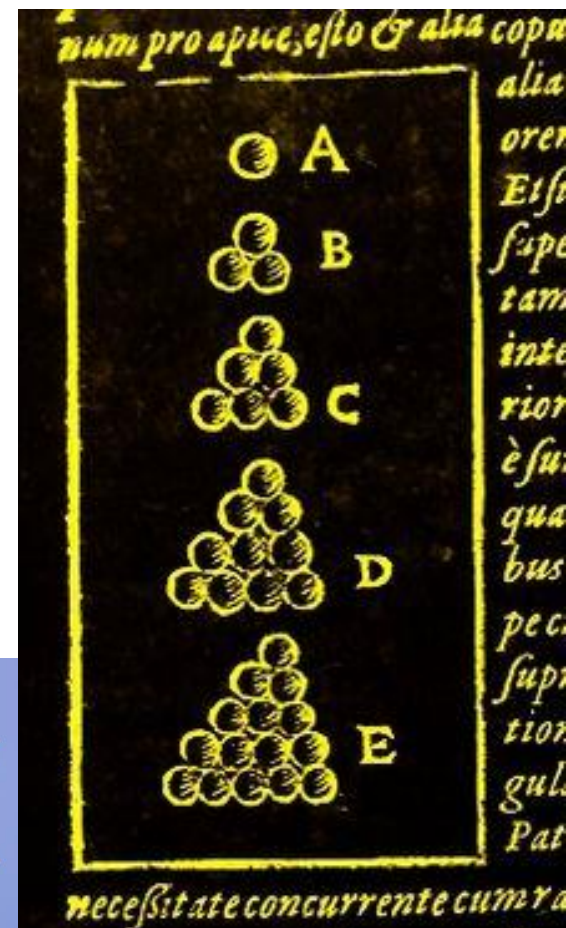
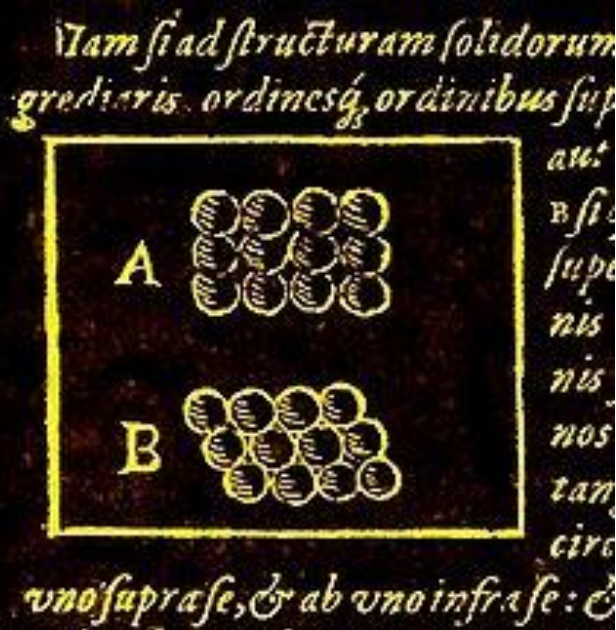
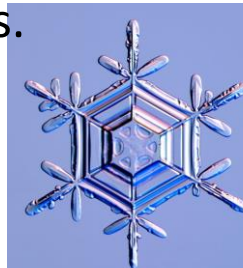
Empilement de sphères : la conjecture de Kepler



Il commence, après une introduction sur le rien, par une analyse de la forme des graines de grenade et de celle des alvéoles d'une ruche. Sur ce dernier point il y a de nombreuses similitude avec les explications de [Pappus d'Alexandrie](#). Ensuite il fait une longue dissertation sur la forme des flocons de neige.



Sans rien connaître de la nature d'un cristal, Kepler entrevoit déjà un lien entre cette symétrie hexagonale des flocons de neige et l'empilement hexagonal compact de sphères.



Au cours du 17^{ème} siècle les idées de Kepler vont murir essentiellement grâce aux travaux de trois scientifiques Français Nicolas-Claude Fabri de Peiresc (1580-1637), Pierre Gassend connu comme Petrus Gassendi (1592-1655) et René Descartes (1596-1650), d'un médecin Danois Erasme Bartholin (1625-1698), d'un scientifique Hollandais Christian Huygens (1629-1695) et d'un scientifique Anglais Robert Hooke (1635-1703) l'un des plus grands scientifiques expérimentaux du 17^{ème} siècle .

Le modèle des empilements de sphères est systématisé pour les minéraux.



Les premiers microscopes

Les résultats du 17^{ème} siècle

La calcite

1607 : Peiresc : « Ces pierres, ... sont remarquables, en ce sens que lorsqu' on les résout en petites parcelles, chacune de ces parcelles conserve la figure Rhomboïde ».



1669 : Bartholin, sur le cristal d'Islande (calcite) : « Ainsi le corps tout entier représente un prisme rhombique ou rhomboïde. Et ce n' est pas seulement l' ensemble du corps qui montre un tel aspect, mais il le conserve en tous ces morceaux, si on le casse soigneusement ».

Le quartz

Un scientifique Danois [Niels Stensen](#), latinisé en Nicolas Steno (1638-1686), formule la constance des angles du quartz en **1669**.

Les minéraux

Le modèle des empilements de sphères est systématisé pour les minéraux.

A partir des réflexions des différents scientifiques du 17^{ème} siècle, la notion de **croissance cristalline par « apposition »** c'est à dire par apport successif de matière commence à s'imposer.

Cela est très bien illustré par **Christian Huygens** qui dans son *Traité de la lumière* (1690) écrit à propos du cristal d'Islande (calcite):

« quand une masse ne serait **composée** qu'intérieurement **de ces petits sphéroïdes ainsi entassés**, quelque forme qu'elle eût par dehors, il est certain ,..., qu'étant cassée, elle produirait des prismes pareils

Fig. 48.

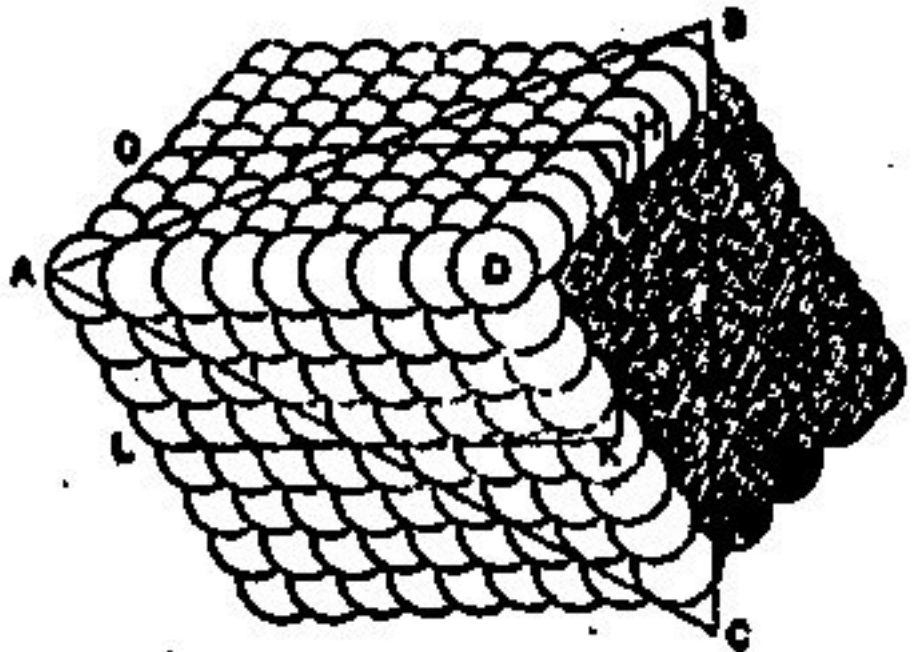
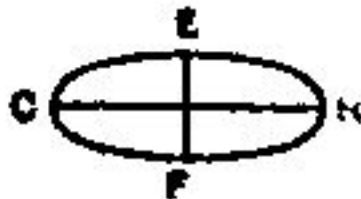
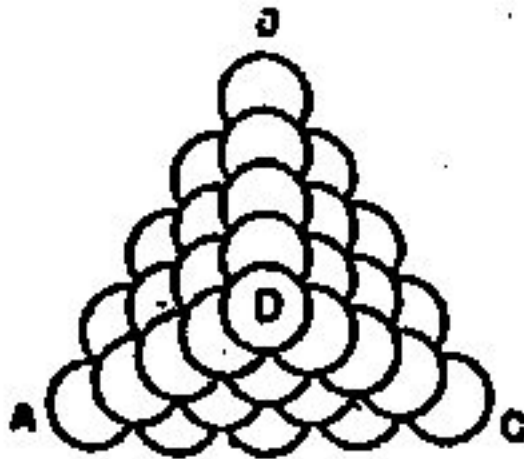


Fig. 49.

Au cours du 18^e siècle le terme de cristal remplace celui de pierre angulaire.

1^{ère} définition du cristal : un corps chimique homogène solide limité par des surfaces planes.

Le mot «Cristallographie» (ou description des cristaux) est introduit pour la première fois en 1723 par Maurice-Antoine Capperon (1685-1769).



Le quartz «angulaire» a très souvent la forme d'un prisme hexagonal terminé par une pyramide.



Romé de l'Isle (1736-1790) reprend les travaux de Sténon et introduit des notions de formes primitives et troncatures dans son *Essai de Cristallographie* de 1772, puis dans sa *Cristallographie* de 1783. Pour faciliter la compréhension et l'achat de sa *Cristallographie*, **Romé de l'Isle offre en cadeau** à chaque souscripteur des reproductions de cristaux en terre cuite. Distribués par dizaines ou par ensemble de 448 modèles, ces **Terra Cotta** devinrent très populaires. Mais mesurer les angles entre les faces d'un cristal ce n'est pas facile... Lorsque Romé de l'Isle demande à **Arnould Carangeot** ce travail, celui-ci réalise **des gabarits taillés** d'abord en carton, puis en cuivre. Plus tard Carangeot eut l'idée d'utiliser un rapporteur avec une arête mobile : **le « mesure-angle »**.

Goniomètre de Carangeot



Gabarits utilisés par Carangeot pour faire les modèles « Terra cotta »



Terra cotta. Collection Musée Teyler, Haarlem, Pays-Bas

Les nouvelles notions qu'il a introduites et les résultats des mesures de Carangeot l'amène à énoncer un certain nombre de loi et principes.

Loi de constance des angles

« il est une chose qui ne varie point, et qui reste constamment la même dans chaque espèce ; c'est l'*angle d'incidence* ou l'*inclinaison respective des faces entre elles*".

Premier principe de la cristallographie

« Il n'est donc aucune des substances propres au Règne Minéral qui puisse se soustraire aux lois de la cristallisation »

Principe de convexité des cristaux

Quand, dans un cristal, il se trouve un ou plusieurs angles rentrants, on doit conclure que ce n'est point un cristal simple, mais un groupe de deux ou plusieurs cristaux

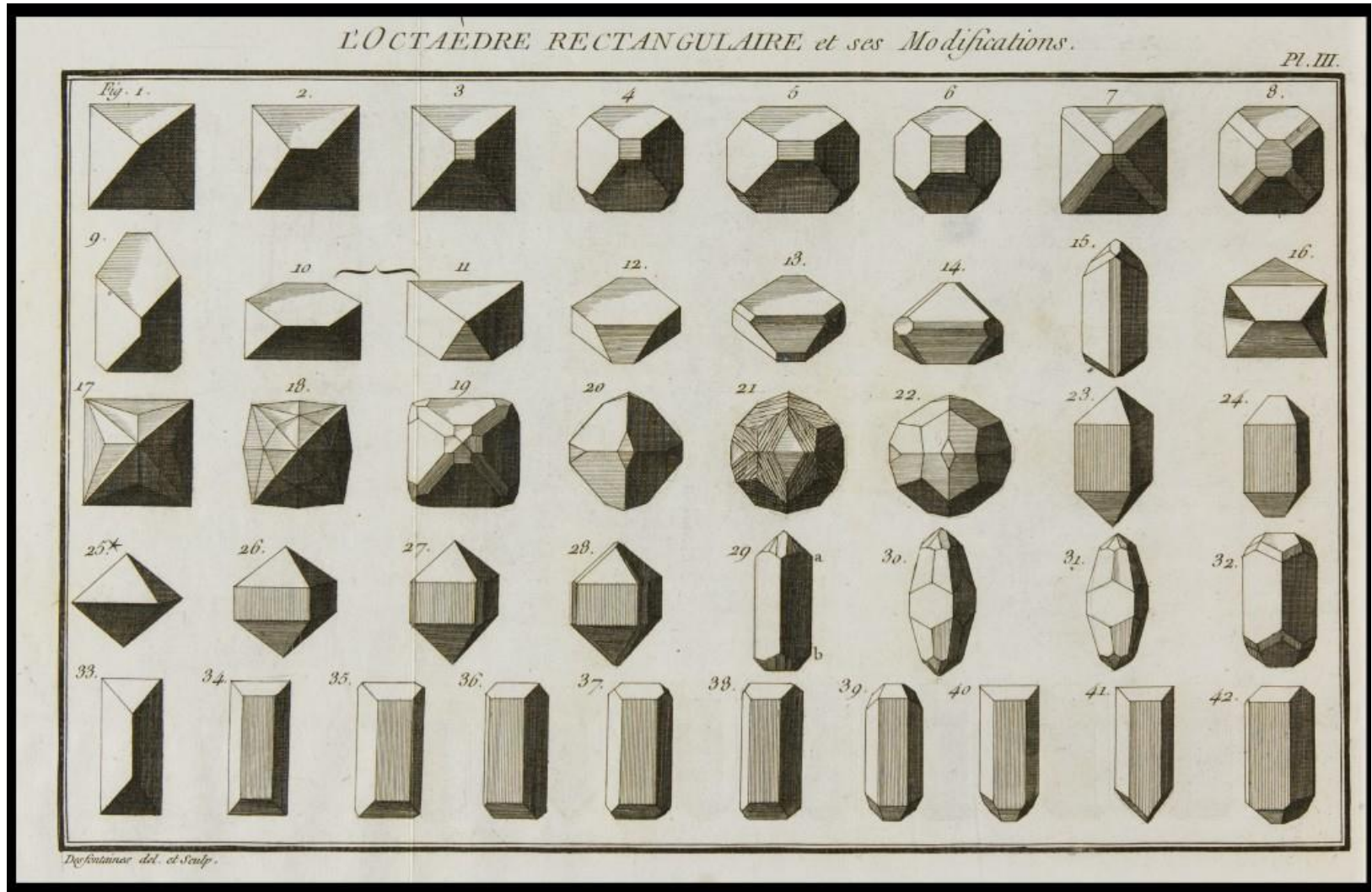


Calcite de Chine

Quartz



Cette loi tout à fait générale ouvre la voie à une description unique de l'ensemble des cristaux en termes purement géométriques. Cela lui permet de déduire des formes cristallines les unes des autres par **troncatures**. Cependant il n'arrivera pas à déterminer l'ensemble des formes à partir de ce principe unique.





René Just Haüy (1743-1822) le père de la cristallographie

Il existe encore entre les minéralogistes un profond désaccord sur le nombre et la nature des formes fondamentales. A cette époque, [Georges-Louis Leclerc, comte de Buffon](#) (1707- 1788), la plus grande autorité scientifique du siècle affirmait que : «Tout le travail des cristallographes ne servira qu'à démontrer [qu'il n'y a que de la variété partout](#) où ils supposent de l'uniformité ... dans la nature il n'y a rien d'absolu, rien de parfaitement régulier.»

C'est l'abbé [René Just Haüy](#) qui va réaliser le bond en avant. En faisant [tomber](#) un cristal de calcite il observe que les fragments de tailles différentes présentent toujours le même caractère de facette que le cristal d'origine.



« Des épreuves semblables, faites sur des cristaux de plusieurs autres genres, assez tendres pour être divisés nettement me donnèrent des noyaux qui avaient d'autres formes, mais dont chacune était invariable dans le même genre de crystal. Je crus alors être fondé, d'après les tentatives faites sur des cristaux mentionnés, et, d'après des raisons d'analogie pour les cristaux que leur dureté ne permettait pas de diviser, à établir ce principe général, que toute variété d'un même crystal renfermait comme noyau, un crystal qui avait la forme primitive et originaire de son genre. »



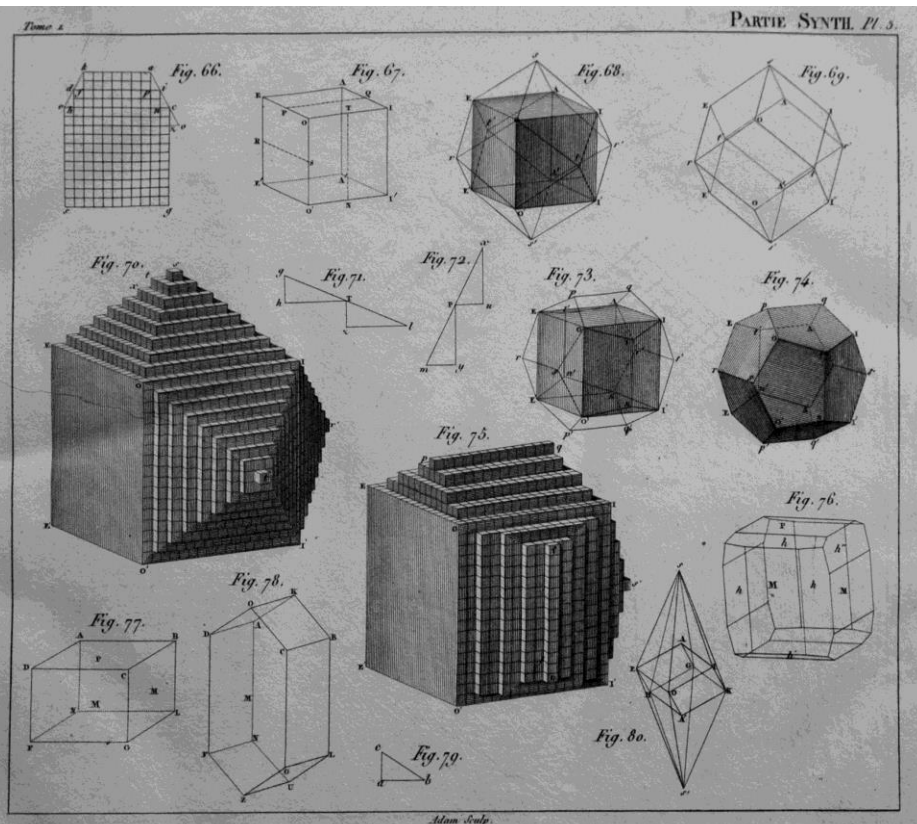
Modèle cristallographique en bois de poirier par R. J. Haüy (Quartz hyalin rhombifère). Collection Musée Teyler, Haarlem, Pays-Bas

Il en déduit que le cristal d'origine peut être décrit par un empilement de «molécules» semblables qu'il nomme «molécule intégrante» dans son « Essai d'une théorie sur la structure des cristaux » paru en 1784. Haüy définit le terme de structure comme le mode d'arrangement des molécules intégrantes. Avec cette hypothèse il explique un grand nombre de formes naturelles, retrouve la loi de Romé de L'Isle sur la constance des angles et explique du même coup la notion de clivage. Il énonça également la « loi de rationalité » : on peut exprimer l'orientation d'une face cristalline au moyen de trois nombres entiers.

Ainsi fut créée la cristallographie ; ainsi fut-il possible d'affirmer que les minéraux présentait une organisation immuable et ne provenaient pas d'une agglomération désordonnée de substance. L'un des mérites de la théorie d'Haüy est d'avoir mis en évidence le caractère périodique de l'architecture intime des cristaux.



Modèle en bois faits par Haüy pour illustrer l'empilement de « briques » identiques expliquant les formes des cristaux.



Les formes cristallines ne doivent donc rien au hasard, chacune est une caractéristique, propre à chaque corps chimique solide. Planche montrant des exemples d'empilements, Traité de cristallographie de Haüy (1822).

L' école allemande: la théorie de Weiss (1780-1856)

Les travaux d'Haüy sont repris par **Christian Samuel Weiss** qui va recenser **les faces d'un cristal par rapport à des éléments de symétrie**. Ce principe très important en physique va guider la cristallographie et conduira à une classification «allemande» basée sur la symétrie morphologique, en opposition avec une classification «française» basée sur la symétrie des réseaux .

La matière est continue

Les symétries plutôt que les molécules intégrantes

La géométrie avant tout (loi des zones)





Gabriel Delafosse (1796-1878)

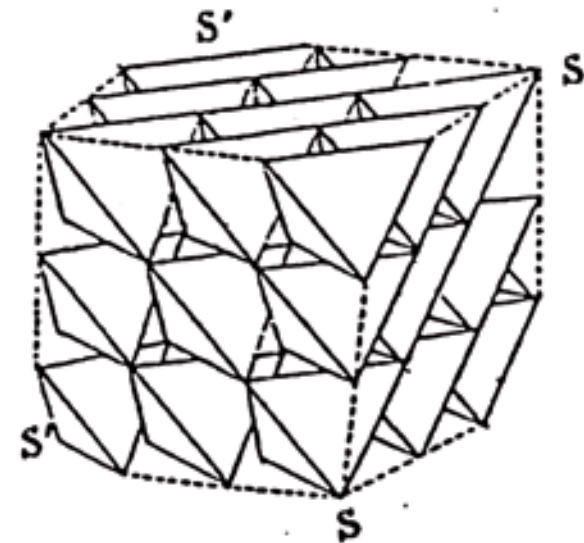
Gabriel Delafosse, le dernier élève d'Haüy, remplacera le terme de molécule intégrante par celui de « **maille élémentaire** », terme encore utilisé aujourd'hui. Ce faisant, il avait senti que **l'on pouvait dissocier organisation et composant élémentaire** : le cristal peut être décrit par **une maille élémentaire décorée par un motif atomique**.

Ses théories résolvait les difficultés qu'Haüy avait rencontré pour expliquer certaines exceptions à la loi de symétrie.

Il s'intéresse aussi à certaines propriétés physiques des cristaux, comme **la pyroélectricité ou le pouvoir rotatoire**.

Delafosse critiquait le caractère exclusivement géométrique de la théorie de l'école allemande de Weiss. Il envisageait déjà que les atomes étaient en position d'équilibre dans le réseau cristallin: "...**les molécules sont fixées aux points dont nous parlons (les noeuds du réseau), non d'une manière inébranlable, mais dans un état d'équilibre plus ou moins stable...** ».

Ceci nous amène à la définition du cristal, plus précisément du réseau cristallin, comme étant **la répétition d'une maille élémentaire** dans les trois directions de l'espace, avec la notion de pavage : **un cristal est un objet périodique**.



Modèle proposé par Delafosse

Pasteur (1822-1895) un élève de Delafosse

Acide tartrique

Acide paratartrique, racémique, thannique, des Vosges



Pasteur

Photographische Gesellschaft in Berlin



Cristaux gauches et cristaux droits
en solution dévient le plan de polarisation
à gauche et à droite respectivement (1848)

Bravais (1811-1863)

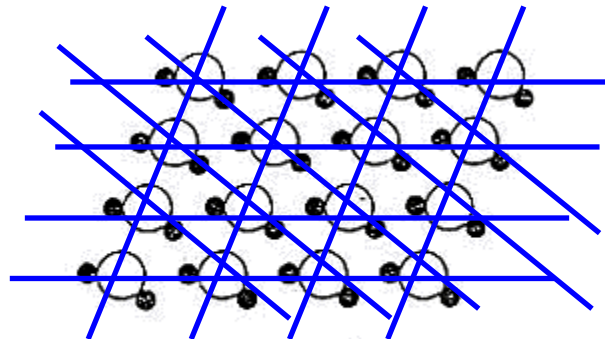
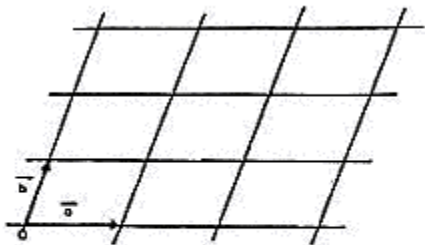
L' hypothèse réticulaire (1848-1850)

Si l'œuvre de Delafosse constitue une étape décisive dans le développement de la cristallographie au XIXème siècle, c'est Auguste Bravais qui établit les lois qui règlent les rapports entre la symétrie de la molécule cristalline et celle du réseau qu'elle s'est choisi.

« Non seulement les molécules d'un cristal sont semblables et semblablement orientées ; mais elles sont, de plus, disposées en files rectilignes, et séparées l'une de l'autre, sur chaque file, par des intervalles égaux »



A. BRAVAIS



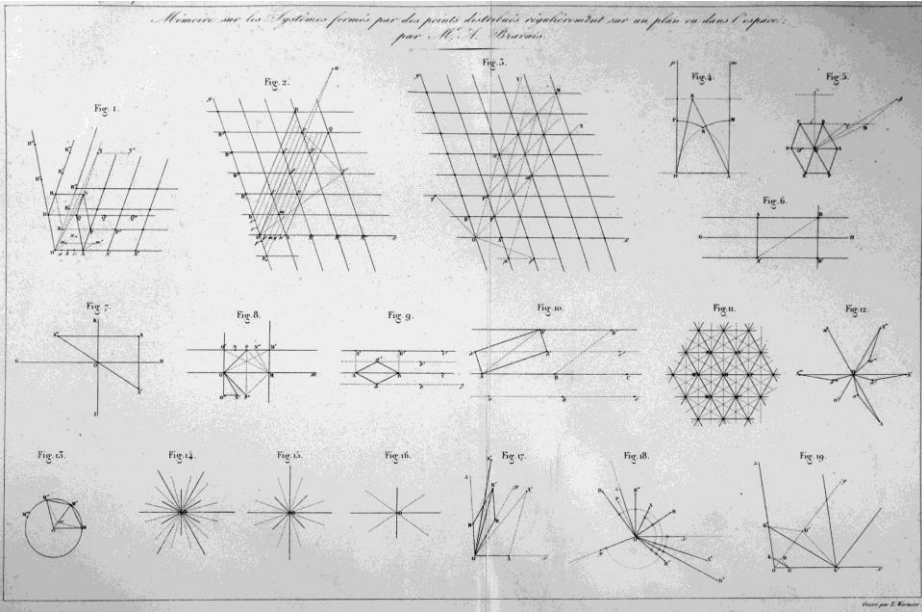
RESEAU DE NŒUDS + MOTIF



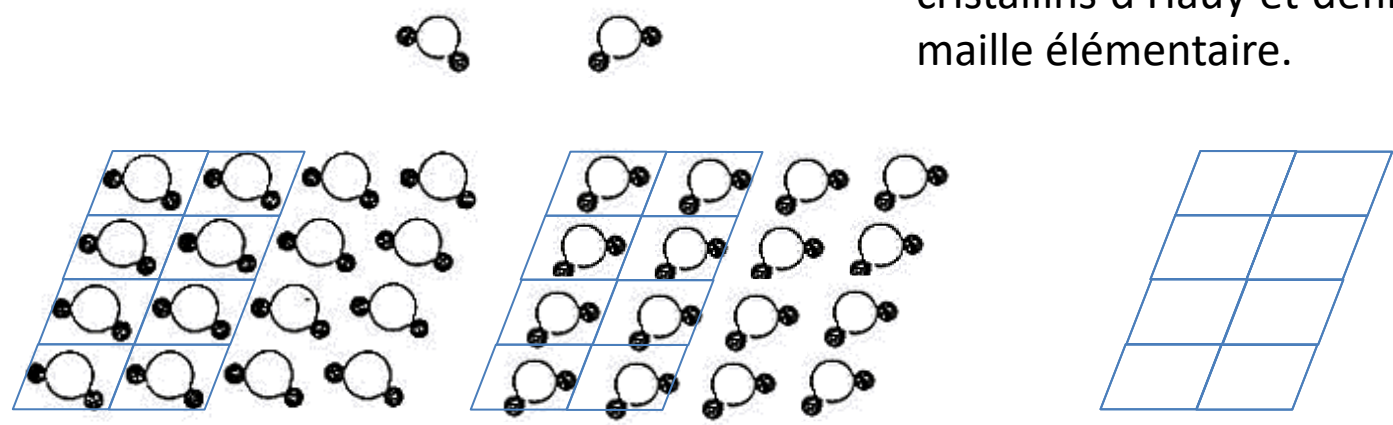
STRUCTURE CRISTALLINE

Le cristal est représenté par des points dans l'espace disposés régulièrement (un réseau).

Chaque point (nœud) localise une quantité de matière ; le motif.



En 1848, Auguste Bravais rend une étude purement mathématique sur la classification des cristaux. Il décrit l'ensemble des structures possédant des symétries d'orientation compatibles avec la triple périodicité des cristaux dans les trois directions de l'espace (symétrie de translation). Il distingue ainsi 32 classes de symétrie cristalline réparties en 14 types de réseaux et en 7 sortes d'assemblages réticulaires qui correspondent aux 7 systèmes cristallins d'Haüy et définissent les 7 sortes de maille élémentaire.



Cette classification des cristaux par la symétrie du réseau est la classification Française. Elle est précieuse pour étudier les propriétés physiques des cristaux : propriétés optiques, mécaniques ou thermiques.

Une riche moisson

Les conséquences de la théorie de Bravais

Démonstration que les seuls axes de symétrie sont d'ordre 2, 3, 4 et 6.

Découvertes des 14 réseaux de Bravais.

Découverte des 32 groupes de symétrie d'orientation.

Théorie de l'hémiédrie.

Loi de Bravais (quelles sont les faces cristallines les plus stables).

Première théorie des macles

En 1830 Johann Friedrich Christian Hessel (1796-1872) avait montré qu'il ne peut exister que 32 sortes de symétries dans les polyèdres cristallins, et que seuls les axes de symétrie 2, 3, 4 et 6 sont possibles. Mais [son travail fut ignoré à l'époque et ne fut révélé que soixante ans plus tard](#) par L. Sohnke.

La théorie de la structure cristalline était donc parvenue à un haut degré de perfection, cependant, avant d'arriver à la découverte de la diffraction des rayons X (1912) qui apportera la preuve expérimentale de la théorie réticulaire, on doit attendre la seconde moitié du XIXème siècle et les découvertes de Sohncke, von Fedorow, Schoenflies et Friedel.

La fin du 19^{ème} siècle

La Cristallographie devient une science à part entière, elle s'appuie sur l'observation et la symétrie des cristaux, de nombreux ouvrages paraissent comme celui d'Alfred Des Cloizeaux 1861 Leçons de cristallographie et celui de Moritz Frankenheim 1842 System der Krystalle.

La symétrie est enseignée à l'université à l'exemple de ce cours de Des Cloizeaux à l'Ecole Normale.

L'ère purement géométrique vient de finir, elle a permis la classification exhaustive de l'ensemble des structures, reste à savoir ce qu'est véritablement une structure réelle. En cette fin de XIXe siècle, la physique est en ébullition tant le concept d'atome bouleverse les règles établies. La théorie atomiste naissante est en partie bâtie à partir des conclusions fournies par la cristallographie.

C'est le moment de regarder ce texte avec un esprit ouvert et de le comparer aux connaissances du 19^{ème} siècle :

Les atomes sont des corpuscules solides et indivisibles, séparés par des intervalles vides, et dont la taille fait qu'ils échappent à nos sens.

Les atomes se déplacent de manière tourbillonnaire dans tout l'univers, et sont à l'origine de tous les composés (du soleil à l'âme), ce qui comprend également tous les éléments (feu, eau, air et terre). Les atomes se meuvent éternellement dans le vide infini. Ils entrent parfois en collision et rebondissent au hasard ou s'associent selon leurs formes, mais ne se confondent jamais. La génération est alors une réunion d'atomes, et la destruction, une séparation, les atomes se maintiennent ensemble jusqu'à ce qu'une force plus forte vienne les disperser de l'extérieur. C'est sous l'action des atomes et du vide que les choses s'accroissent ou se désagrègent : ces mouvements constituent les modifications des choses sensibles. Ces agglomérations et ces enchevêtrements d'atomes constituent ainsi le devenir. L'être n'est donc pas un, mais est composé de corpuscules.

Démocrite (-460; -370)



Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923)

Les rayons X : De mystérieux rayons pour voir l'invisible

Travaillant sur les rayons cathodiques produits par un tube de Crookes et découverts par Hittorf en 1869, **Röntgen découvre les rayons X en 1895**. Il est persuadé que ces rayons présentent des analogies avec la lumière visible mais malgré ses efforts il ne parvient pas à cerner leur nature. De guerre lasse, **il les baptise Rayons X**. En 1901, il obtient, pour la découverte des rayons X, **le premier prix Nobel de physique**.



Wilhelm Conrad Röntgen

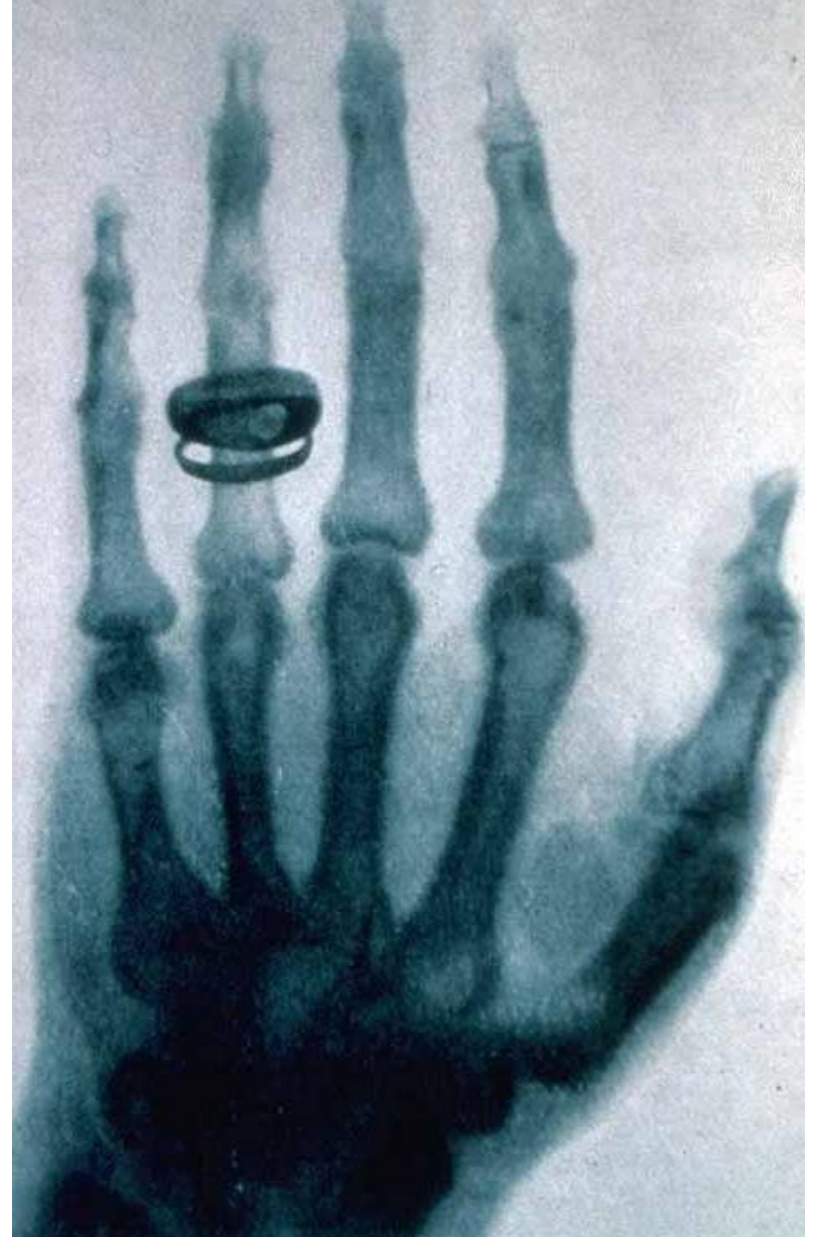


tube de Crookes

Ces rayons suscitent alors de multiples recherches. S'engage alors un travail acharné pour comprendre leur nature. Les scientifiques sont persuadés qu'il s'agit d'une onde. Les travaux de Röntgen montrent déjà que ce rayonnement possède une énergie élevée et donc une longueur d'onde très courte.



Cliché de la main d'Anna Bertha Röntgen
(22 décembre 1895, pose de 20 minutes)



Photographie de la main d'Albert
von Kolliker prise le 23 janvier 1896



Max von Laue

Max von Laue (1879-1960)

Utiliser le cristal pour comprendre les rayons X

C'est en discutant avec Paul Peter Ewald (1888-1985) que Max Von Laue a l'idée d'une expérience qu'il propose de réaliser à W. Friedrich et P. Knipping. Cette expérience consisterait à observer l'interférence de rayonnements X diffusés par les atomes d'un monocristal.



Walther Friedrich et Paul Knipping construisent donc un appareil constitué d'une source de rayons X, d'une fente et d'un film photographique. L'expérience décisive est réalisée le 21 avril 1912 sur un cristal de sulfate de cuivre et révèle la première figure de diffraction des rayons X par des cristaux.

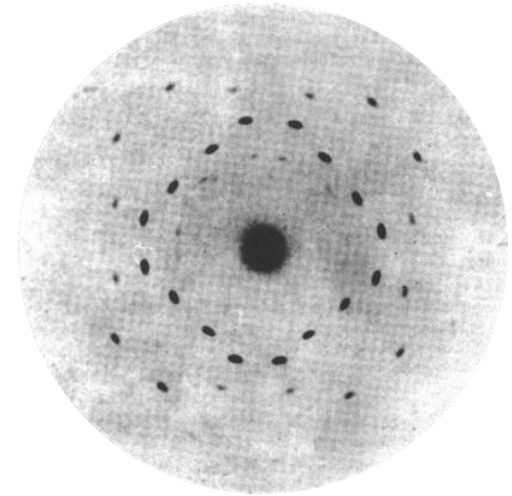


Laue interprète ces taches comme étant dues à des interférences. Lorsqu'on éclaire un cristal dans une orientation particulière, le rayonnement n'est diffracté que dans des directions spécifiques : on obtient des clichés dits de diffraction, un réseau de taches qui a les mêmes symétries que le cristal.

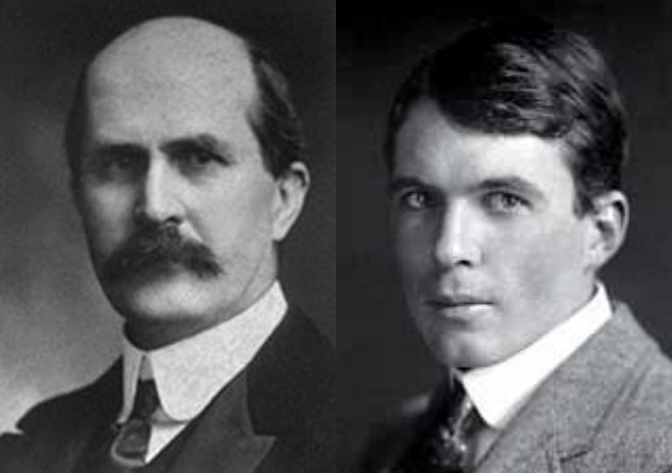
Deux résultats fondamentaux en une seule expérience.

- cette découverte démontre que les rayons X sont des ondes, comme la lumière, mais avec une longueur d'onde mille fois plus petite (de l'ordre des distances entre atomes).
- cette découverte confirme que les atomes d'un cristal sont suivant un réseau régulier périodique.

Laue obtient en 1914 le prix Nobel de physique pour cette découverte qui va ouvrir des voies nouvelles à la recherche en général et à la cristallographie en particulier.



Visualisation très claire de la symétrie d'ordre 4 dans un cristal de blende (ZnS) Source : W. Friedrich, P. Knipping



William Henry
Bragg

William Lawrence
Bragg

William Henry et William Lawrence Bragg

Utiliser les rayons X pour comprendre le cristal

Immédiatement après l'expérience de Max von Laue, W.L. Bragg comprend que ces résultats et leur interprétation sont en parfait accord avec la théorie ondulatoire de la nature des rayons X.

En novembre 1912, W.L. Bragg, après avoir analysé de façon détaillée les résultats de Laue, montre que :

- les clichés de Laue ne peuvent être interprétés que si l'on admet que le faisceau incident présente un spectre continu de longueur d'onde.
- si l'on admet que le cristal est constitué d'un ensemble de familles de plans formés d'atomes, alors le phénomène d'interférence peut s'interpréter comme correspondant à la réflexion des faisceaux X d'une longueur d'onde donnée sur les plans cristallins.

Bragg établit la loi qui porte son nom $\lambda = 2d \cos \theta$ qui donne les conditions pour avoir des interférences.

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

Les rayons X pour voyager à l'intérieur du cristal



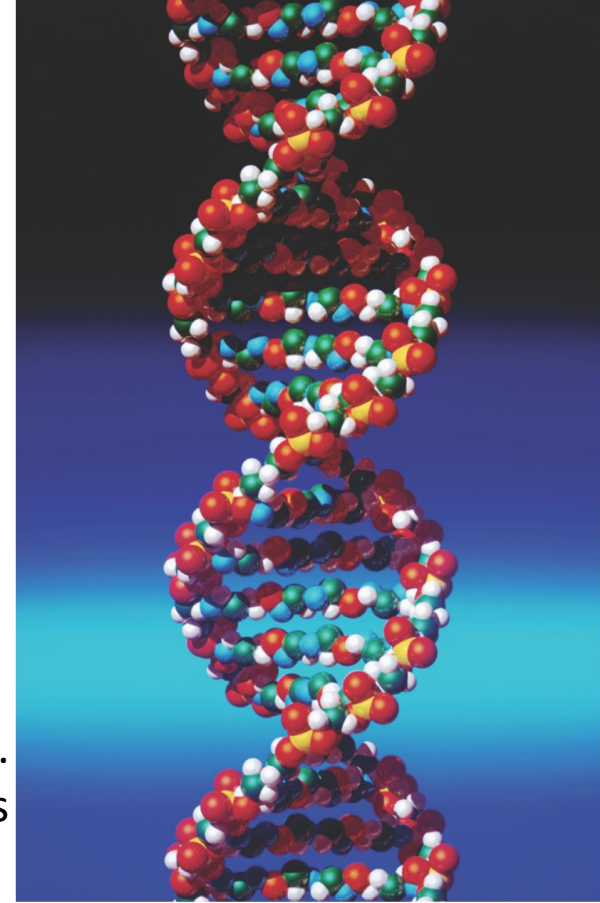
Dès 1912, les Bragg imaginent et construisent un nouvel appareil : un diffractomètre à rayons X. Ils réalisent de nombreuses mesures avec leur diffractomètre et **déterminent la structure atomique de nombreux cristaux.**

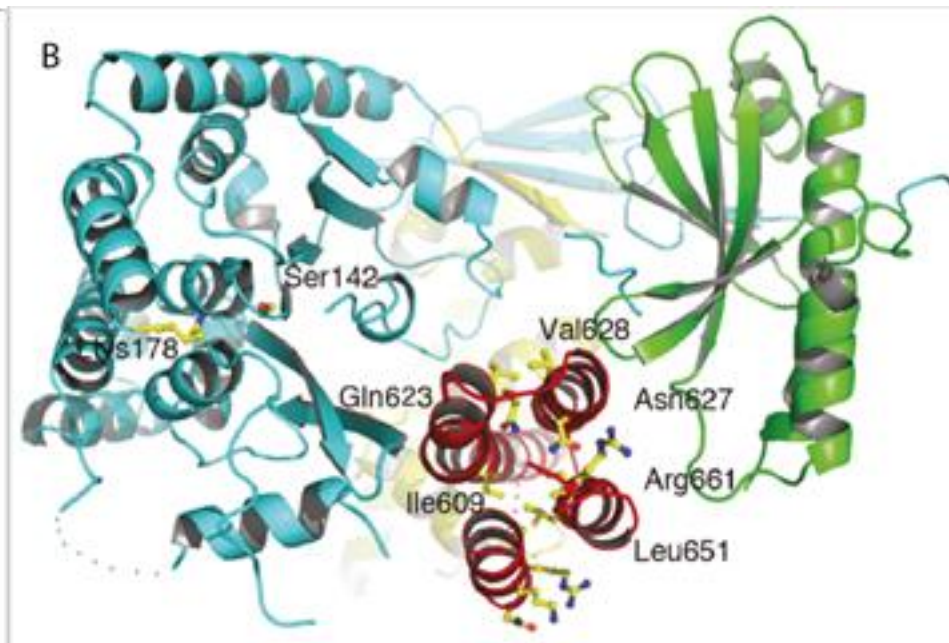
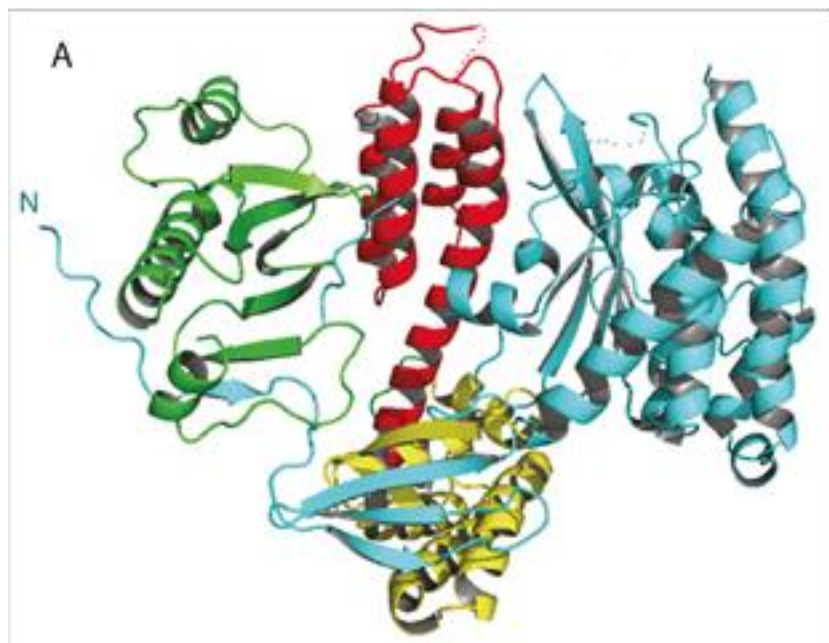
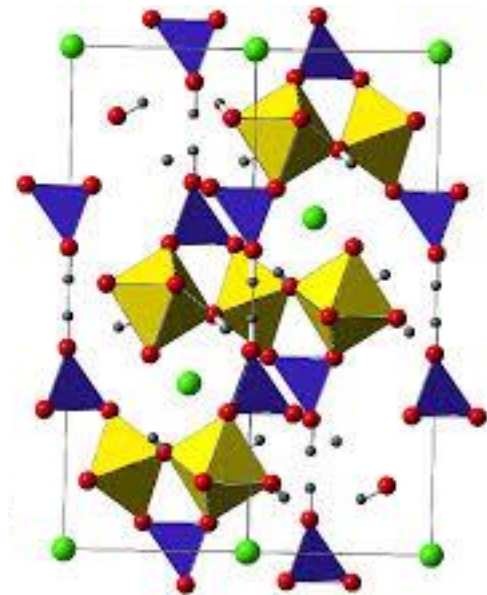
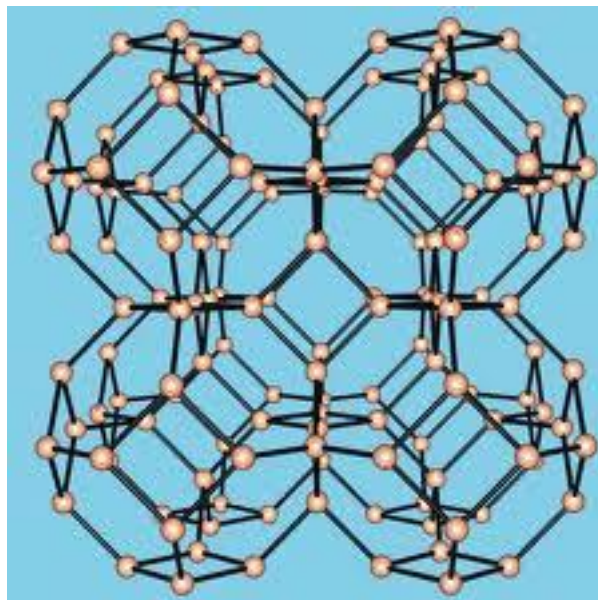
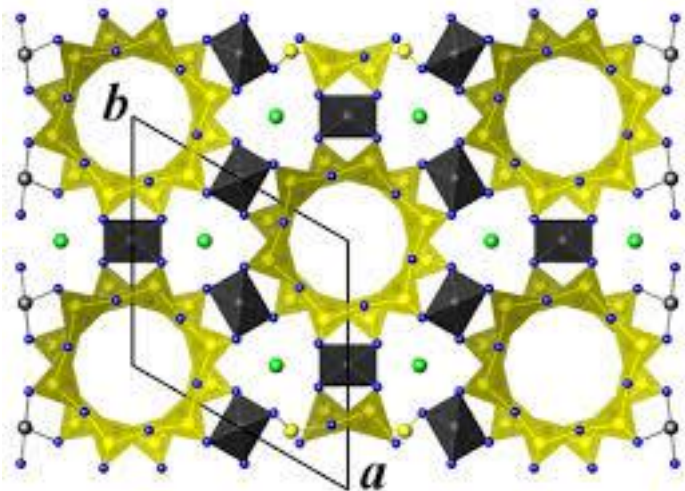
Ils obtiennent le **prix Nobel de physique en 1915.**

Il a ainsi été possible d'identifier un grand nombre de structures. D'autres substances cristallisent aussi comme par exemple les protéines, les virus.

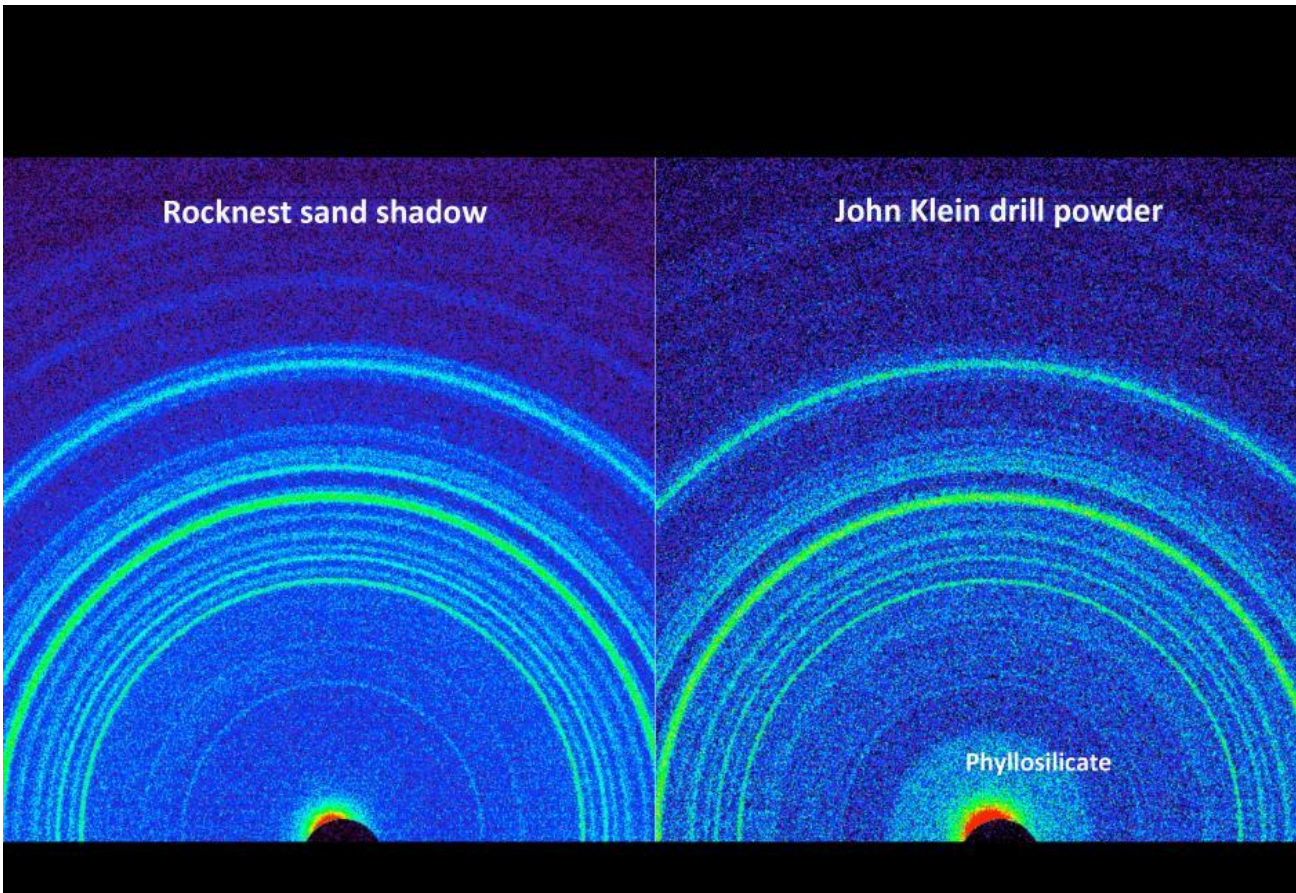
L'exemple le plus célèbre est celui de **la molécule d'ADN**, constituant élémentaire de nos cellules. En 1953, Crick, Watson et Wilkins découvrent la structure en double hélice de cette molécule grâce à l'analyse des clichés de diffraction réalisés dans l'ombre par R. Franklin de la molécule cristallisée.

Francis Crick (1916-2004) avec James Watson et Maurice Wilkins obtiennent le **Prix Nobel de physiologie ou médecine en 1962**

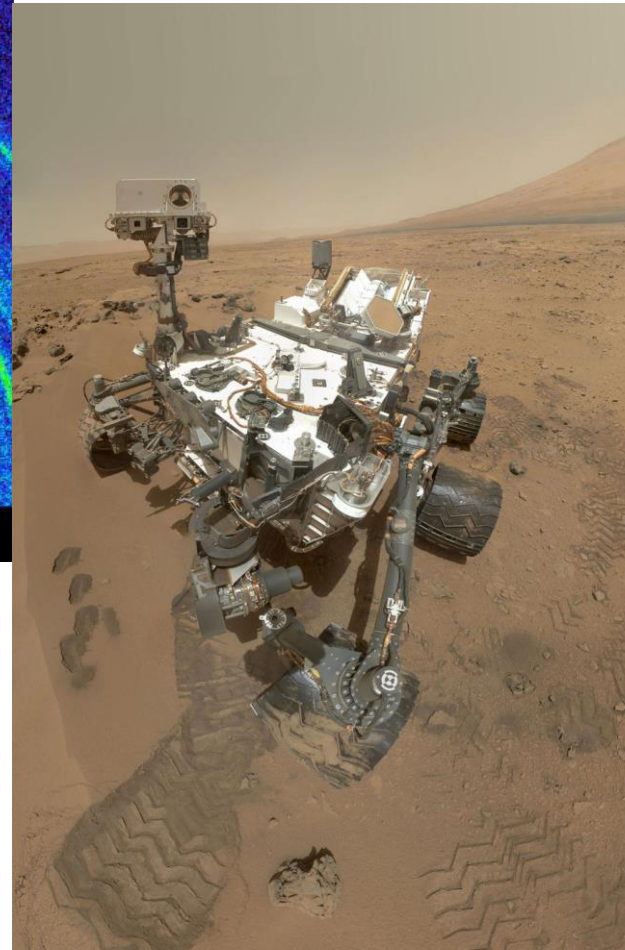




Et aujourd'hui....



Le robot Curiosity
une tonne avec six roues



Comparaison de la diffraction X de deux échantillons martiens analysés par l'instrument CheMin.

À gauche : poussière de surface de l'endroit baptisé Rocknest.
À droite : poussière provenant de la carotte prise à John Klein.

Versatile Applications

