



Voyage dans le Cristal



Cristaux de sels
© B. Le Jaffar, J.M. Piquet, C. Besson, Musée France

Cristal aux multiples facettes,

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

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



Quartz - Musée d'histoire naturelle de Genève



Pyrite ou - Or des Rois - Musée d'histoire naturelle de Genève



Galène - Musée de l'histoire naturelle de Genève



Minéral - Musée de l'histoire naturelle de Genève



IYCr2014

tionale de la Cristallographie

Le support de tous les partenaires et des éléments de la première



Le cristal, objet de questionnement



Détails des formes de croissance de cristaux de fluorite.
© Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble

La naissance de la Cristallographie

Observer et expliquer la forme des cristaux pour en comprendre la nature.

Pierres angulaires

À la Renaissance, une discussion s'engage : les cristaux sont-ils issus de la croissance de la matière inerte ou ont-ils été sculptés ? En s'appuyant sur l'observation de la forme des cristaux de quartz, Sténon, au 17^e siècle, est un des premiers à imaginer la **croissance cristalline**.

Expliquer les faces

Ce n'est qu'à partir du 18^e siècle, alors que rien ne permet de voir à l'intérieur des cristaux, que les cristallographes imaginent leur structure interne à travers l'observation de leur géométrie externe. C'était alors l'époque de la **classification** du vivant par la forme. Les savants ont donc essayé de classer les cristaux suivant leur forme, mais sans succès.

Imaginer le cristal ...

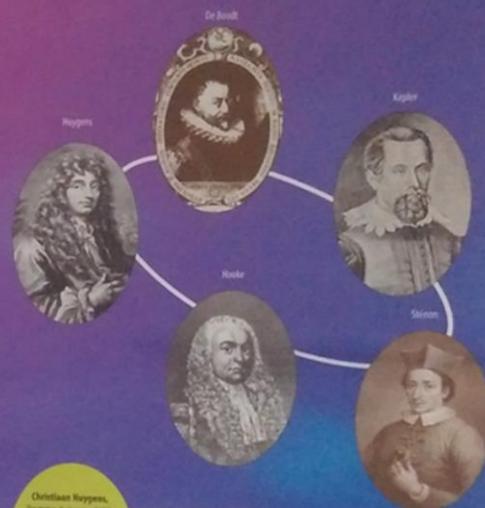
C'est la découverte de la **constance des angles** d'un même type de cristal qui conduira ces savants à proposer que le cristal soit un empilement de **briques élémentaires**. Ce modèle leur permet d'expliquer les faces des cristaux.

Ce sont les travaux de Sténon, de Romé de L'Isle, de l'abbé Haüy et de bien d'autres qui donnent naissance à une nouvelle science :

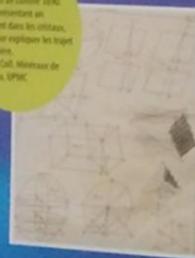
la « **cristallographie** ».

...sans le « voir »

Au 19^e siècle, des savants français et allemands inventent le concept de symétrie pour classer les cristaux. Ils utilisent les mathématiques pour formaliser ce classement. Ainsi à l'aube du 20^e siècle, sans outils pour « voir » dans le cristal, les cristallographes ont proposé la notion de répétition régulière (périodicité) et d'**ordre atomique** pour expliquer la forme des cristaux et leur symétrie.



Christian Huygens,
Traicte de la lumiere 1690.
Planche présentant un
empilement dans les cristaux,
utilisé pour expliquer les faces
de la lumiere.
Source : Coll. Muséum de
Jussieu, EPHE





Voyage d'Alice et Joseph au pays des cristaux

L'étude de la structure des cristaux ne peut pas se faire directement (comme avec un microscope) mais doit recourir à la diffraction. La géométrie de la distribution des taches de diffraction permet de représenter cette structure indirectement dans un espace virtuel que l'on appelle « espace réciproque ».



Joseph Fourier
Ingénieur, administrateur et savant.
Né le 11 mars 1768, il étudie la physique de la chaleur et la mécanique mathématiques plus particulièrement pour la chaleur.
Il découvre alors qu'une fonction périodique complexe peut être décomposée en une somme de fonctions plus simples. Constatant comme des autres, que les équations de Fourier, cette information ne vient pas de l'indépendance de Fourier, les fonctions utilisées, entre l'ensemble de Fourier pour un cas.
Distingue de l'objet complexe périodique, objet le cristal.
Source : Wikipedia

Utilisez les mathématiques pour visualiser les cristaux

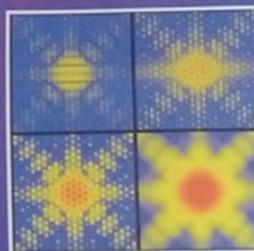
Il y a une relation mathématique rigoureuse appelée « Transformée de Fourier » entre cet « espace réciproque », observé par la diffraction, et la réalité du cristal que l'on appelle « espace direct ». Pour comprendre cet outil, nous présentons sur ce panneau en parallèle la vision d'Alice (au pays des merveilles, qui voit directement le monde du cristal et ses atomes, et celle de Joseph (Fourier), qui ne voit ceux-ci que par les taches de diffraction.

Voyagez dans l'espace réciproque

Cette observation de « l'espace réciproque » par la diffraction permet aux scientifiques de voir la symétrie d'un cristal, la dimension de sa brique de base et de « voir » les atomes : la diffraction est une empreinte digitale qui permet de distinguer chaque cristal.

Pour en savoir plus...

La diffraction paraît compliquée car elle propose une image "indirecte", on dit "réciproque", qui est quasiment l'inverse de la réalité du cristal. Ce n'est rien d'autre qu'une somme d'ondes (de sinusoides), découverte par Joseph Fourier alors qu'il est préfet de Grenoble sous Napoléon 1^{er}.



Diagrammes de diffraction obtenus au moyen des rayons X cristallins sur un cristal artificiel de cristal électronique. © 1987, Pearson.



Une image obtenue en passant la même image (les points du cristal), qui a été prise directement de son développement le monde, le cristal et les atomes dans l'espace direct, et celle de Joseph Fourier, qui ne voit ceux-ci que par diffraction dans l'espace réciproque. Pour voir dans le monde des cristaux, utiliser les données de diffraction des rayons X. Les rayons X ont une longueur d'onde qui est comparable à celle des atomes. Ils interagissent avec les électrons des atomes. Le résultat est la diffraction des rayons X et celle des cristaux.
© 1987, Pearson



Image de diffraction d'un cristal montrant les taches de cristaux de diffraction. © 1987, Pearson.



Image de Joseph Fourier montrant le développement du cristal et les atomes dans l'espace direct, et celle de Joseph Fourier, qui ne voit ceux-ci que par diffraction dans l'espace réciproque. © 1987, Pearson.



Le cristal et les rayons X, des outils complémentaires

1912, une date «clef» pour la Cristallographie

« Voir » les cristaux en cherchant à comprendre les rayons X, ou les chemins inattendus d'une découverte.

Les rayons X...

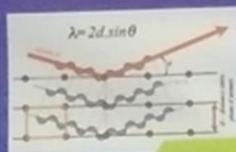
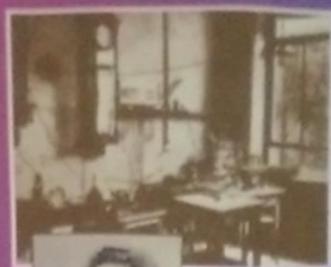
En 1895 Röntgen découvre des rayonnements dont il ne peut cerner la nature, il les baptise alors « rayons X » : invisibles et traversant la matière opaque, ils suscitent de multiples recherches. Des savants allemands et anglais ont alors l'idée d'utiliser les cristaux pour les expliquer.

En 1912, von Laue, Friedrich & Knipping irradient un cristal avec des rayons X et confirment que ces derniers sont une lumière ayant une très petite longueur d'onde. Cette expérience appelée « diffraction » fut menée pour montrer la nature de la lumière X, mais elle a aussi établi la régularité et la symétrie de l'ordre dans les cristaux. Elle ouvre la possibilité extraordinaire de déterminer leur organisation atomique.

... pour « voir » les cristaux

Il est donc possible d'utiliser les rayons X pour comprendre le cristal, pour « voir » sa structure intime. Les Bragg père et fils développent cette nouvelle science de radiocristallographie. 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 nous permettent de voyager à l'intérieur du cristal, il s'ensuit une multitude de travaux. Beaucoup de ces savants pionniers obtiendront le prix Nobel.



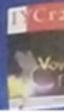
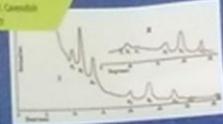
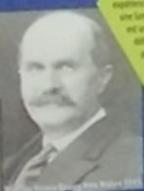
Loi de Bragg.

Source : «Voyage dans le Cristal»

William Henry Bragg, professeur de physique, est persuadé que les rayons X sont des particules appartenant aux électrons, mais ne peuvent pas de charge électrique. Avec les résultats de Laue, il comprend que cette expérience confirme l'interprétation des rayons X comme étant une lumière très une onde. Son fils, avec l'âge de 22 ans, est un supporter impétueux de la composition définitive par son père et lui de la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ qui relie la distance des plans à la distance entre les plans. Barrière par les atomes.

La diffraction de Bragg consiste une source qui irradie selon un angle connu la surface d'un cristal et un détecteur placé selon un angle égal à l'angle d'incidence qui mesure l'intensité des rayons diffractés. La diffraction résulte d'un détecteur qui permet une mesure directe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction.

Source : Cull, Cambridge Laboratory





La diffraction des cristaux : un « code barre » des matériaux

Les cristaux sont essentiels pour notre société moderne, leurs études par diffraction des rayons X, des électrons ou des neutrons ont permis la naissance de la cristallographie au début du 20^{ème} siècle. Celle-ci permet d'élucider les relations entre les propriétés, la composition chimique et l'arrangement des atomes dans les matériaux.

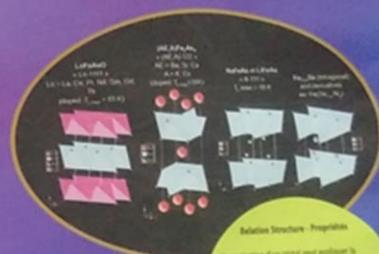


Une approche cristallographique

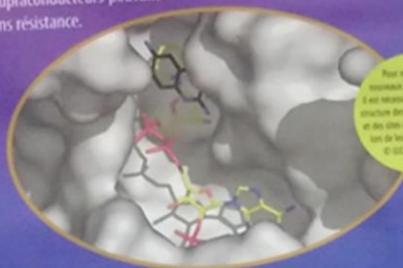
Cette approche à l'échelle atomique a constitué une véritable révolution pour les chimistes, qui ont ainsi pu visualiser l'arrangement des atomes des solides qu'ils étudiaient, leur permettant d'imaginer de nouveaux empilements d'atomes. Cette approche a permis aux chimistes de **fabriquer de nouveaux matériaux** possédant des propriétés physiques mieux adaptées et mieux ciblées ; par exemple des nouvelles générations de piles, des nouveaux composés permettant un stockage important d'hydrogène ou des fils supraconducteurs pouvant faire passer du courant sans résistance.

Ces applications existent non seulement en **science des matériaux** mais aussi dans la synthèse et la détermination de la structure de nouveaux matériaux moléculaires qui ont aussi aidé le développement de nouveaux **médicaments**.

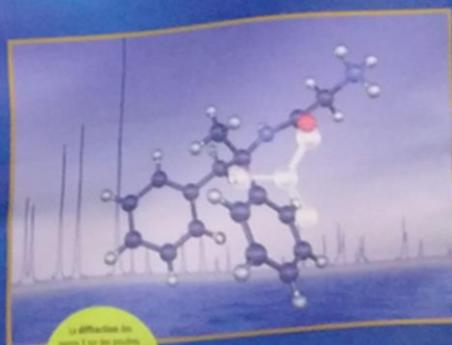
En principe, si un composé ou une substance peut être cristallisée, sa structure peut être déterminée par la cristallographie.



Comprendre l'un permet de prédire l'autre. La relation qui existe entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques. Avec les progrès de la cristallographie, les chimistes peuvent "comprendre" la réaction chimique et surtout rendre compte de nouvelles réactions, avec les propriétés souhaitées. C'est le cas des supraconducteurs à base de cuivre, mais aussi des matériaux de nouvelle génération à base de silicium.
source : Institut Max Planck



Favonites
Il s'agit d'une structure cristalline aux propriétés uniques.
Dans les matériaux, après avoir déterminé la structure à l'échelle atomique et les propriétés physiques observées, ceux-ci peuvent être conçus comme des matériaux de nouvelle génération en tenant compte de la nature chimique des points actifs des matériaux.
© ICI - Journals





Les cristaux nano-poreux les zeolites

Connaitre les cristaux de la nature pour les copier
et essayer de faire mieux... l'art de la synthèse!

La pierre qui bout : un cristal surprenant

En 1756, Cronstedt fait une découverte étonnante : alors qu'il chauffe un morceau d'un aluminosilicate naturel, la *stilbite*, celui-ci se couvre de bulles aux alentours de 150°C, comme si la pierre se mettait à bouillir. D'où le nom donné à ce minéral: « *zéolite* », du grec *zéo* ou *zein* (bouillir) et *lithos* (pierre).

Les rayons X mettent en évidence sa structure nano-poreuse

En 1930, Taylor et Pauling étudient par diffraction des rayons X les premiers cristaux de zéolites et montrent qu'à l'échelle de l'atome ces minéraux sont constitués d'une matrice nano-poreuse. La *stilbite* est un aluminosilicate de calcium et de sodium pouvant s'hydrater et se déshydrater de façon réversible, en fonction de la température. **L'eau est piégée** à l'intérieur de cavités dans la structure.

Il existe environ 50 zéolites naturelles et plus de 500 zéolites fabriquées...

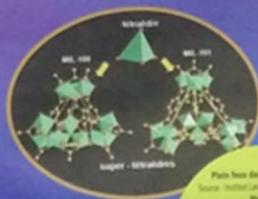
... en utilisant l'approche cristallographique qui a permis aux chercheurs de « voir » les différents arrangements des atomes et des cavités, pour en imaginer de nouveaux.



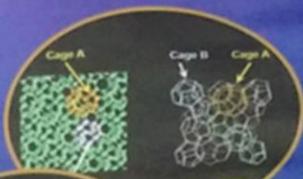
Les zéolites sont au microscope électronique (C. DREY, Rhodéenne - 2010). Elles sont très utilisées dans l'industrie pour la purification de l'eau, comme catalyseurs, pour la préparation de matériaux moléculaires. Elles sont utilisées pour l'adsorption de l'acide dans les aliments, d'augmenter son contenu en sucre et pour des buts médicaux. Elles sont aussi incontournables dans nos quotidien, utilisées comme anticatalyseur pour les appareils électroménagers ou indigestionnés pour la production et même piégée à l'intérieur des cellules à l'eau!



Les études de cristallographie permettent de voir la structure en termes de la cellule et d'y localiser l'eau. à 47° l'eau entre dans les cavités, à 102° l'eau sort de la cellule. Le chauffage évacue une partie d'eau dans les cavités. Source: 2016, Nantes.



Pain frais dans le MOF-500
Source: Institut Carasso, 2 Carasso France
Médaille d'Or CHRS 2012
C'est un apport de molécules organiques et des liquides dissolvants aux zéolites et au MOF-500. L'Institut Carasso de Barcelone est le premier fabricant mondial de pain comme à MOF-500 avec le MOF-500 avec des cages géantes, de 3 à 4 nm, plus grande que celles des zéolites, qui permettent pour le pain de résister au gel, de maintenir et même de mélanger.



C'est un apport de molécules organiques et des liquides dissolvants aux zéolites et au MOF-500. L'Institut Carasso de Barcelone est le premier fabricant mondial de pain comme à MOF-500 avec le MOF-500 avec des cages géantes, de 3 à 4 nm, plus grande que celles des zéolites, qui permettent pour le pain de résister au gel, de maintenir et même de mélanger.





Des cristaux pour comprendre le vivant

A l'interface de la chimie et de la biologie, pour mieux comprendre le fonctionnement du vivant et le rôle des différentes protéines, les scientifiques cherchent à connaître leur structure. Pour cela, la diffraction des rayons X est une technique extrêmement puissante. Mais elle présente une contrainte importante : il faut que les protéines soient sous forme de cristaux.

«Cultiver» des cristaux de protéines

Les protéines, grosses molécules (macromolécules) biologiques essentielles à la vie, sont formées d'acides aminés. Chaque protéine a une fonction spécifique, directement liée à la manière dont les acides aminés et leurs atomes sont agencés les uns par rapport aux autres dans l'espace.

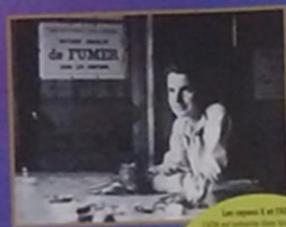
Les protéines ne forment pas naturellement des cristaux, il faut donc fabriquer ces cristaux artificiellement.

... pour les étudier

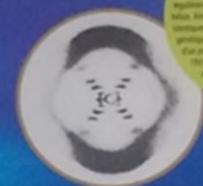
Il existe une relation très étroite entre l'arrangement atomique (la structure) d'une macromolécule biologique et sa fonction : la connaissance précise de sa forme permet de faire des hypothèses sur son rôle et la façon dont elle réalise sa fonction. Ces études concernent la recherche fondamentale, pour une compréhension fine des processus biologiques, et la recherche appliquée, en particulier pour la mise en œuvre de nouvelles thérapies.



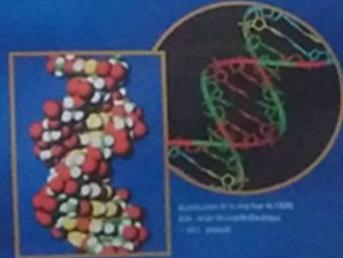
Cristaux biologiques
obtenus pour une expérience de diffraction. © 2005, Cambridge
Un cristal de protéines et ses axes cristallographiques sont représentés. L'axe est la direction dans laquelle les plans cristallins sont espacés.



Les rayons X en 1928
L'ADN est isolé dans le cristaux de sodium. C'est le support de l'ADN. Elle est constituée de deux brins complémentaires formés par deux séquences régulières de parties nucléotidiques, nommées bases. Elles sont reliées par des liaisons chimiques entre elles, donnant à la base de la génétique. Ceci se situe par diffusion des rayons X. C'est le processus de la base de l'ADN, obtenu en 1953 par Rosalind Franklin, qui a permis de déterminer la forme de cette molécule.
© Nature



Les macromolécules
Les macromolécules biologiques sont des molécules complexes de plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes.
© 2005, Pearson



Modélisation de la structure de l'ADN.
© 2005, Pearson





Les fards égyptiens, ... et la cristallographie!



Masque funéraire de la dame Sewadjet soulignant l'importance des fards.
© Coll. Musée de Genoa

Les objets retrouvés dans des contextes funéraires sont souvent constitués de composés chimiques cristallisés. Ces cristaux sont, pour ceux qui savent les lire, de véritables archives.

Les fards égyptiens, leur connaissance issue des cristaux

L'utilisation du khol, maquillage noir pour les yeux, est attestée dès l'Égypte ancienne. Des analyses physico-chimiques, effectuées sur des poudres cosmétiques prélevées dans des objets funéraires conservés au Musée du Louvre, ont permis d'identifier le composant chimique principal de ces anciens cosmétiques comme étant un minéral de plomb, la galène (PbS)... mais également la présence de cristaux beaucoup plus rares....

La première synthèse chimique d'un matériau par l'Homme ?

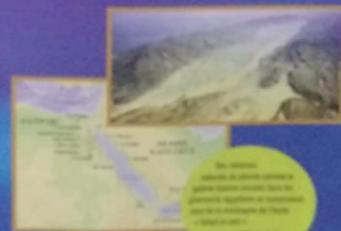
Les chercheurs ont montré que ces cristaux rares sont des composés chlorés de plomb, dont le procédé de synthèse par voie aqueuse peut être retrouvé dans des textes gréco-romains. Ces textes révèlent que ces précipités blancs artificiels étaient recherchés pour leurs vertus médicales, en particulier pour les yeux. Les anciens égyptiens ont ainsi pratiqué les premières préparations connues de chimie douce pour se doter de produits cosmétiques capables de les protéger des infections des yeux, fréquentes dans le climat chaud et humide des bords du Nil.... berceau de leur civilisation....



Les cristaux de ces fards égyptiens obtenus des tests de laboratoire.
Source : CC-BY-SA - OSM - La Science

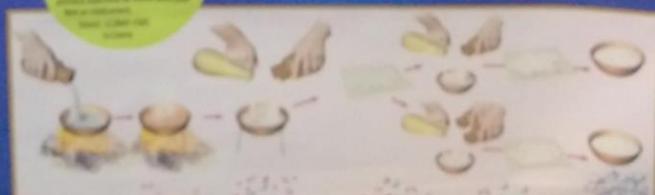


Les cristaux de ces fards égyptiens obtenus des tests de laboratoire.
Source : CC-BY-SA - OSM - La Science



Les cristaux de ces fards égyptiens obtenus des tests de laboratoire.
Source : CC-BY-SA - OSM - La Science

Les cristaux de ces fards égyptiens obtenus des tests de laboratoire.
Source : CC-BY-SA - OSM - La Science



Les cristaux

c'est aussi...

Des cristaux substitués osseux

Les études de la composition chimique des os et de l'émail dentaire ont été assez déroutantes pour les premiers chercheurs. Ces composés chimiques sont des nano-cristaux très réactifs de la famille des apatites (phosphates de calcium pouvant contenir aussi F, Cl ou OH). Par une **bio-minéralisation artificielle**, l'Homme crée des prothèses cristallines qui imitent la nature.

Des cristaux en pharmacie

Une même molécule peut cristalliser sous différentes formes tout en présentant les mêmes caractéristiques chimiques en solution. Ce **polymorphisme** résulte d'un arrangement différent des molécules. En pharmacie, il est important de contrôler la forme et la taille des cristaux qui contiennent la molécule active du médicament car ces paramètres peuvent influencer sur la **vitesse de dissolution** et donc sur l'efficacité du médicament.

Des cristaux et leurs défauts en métallurgie

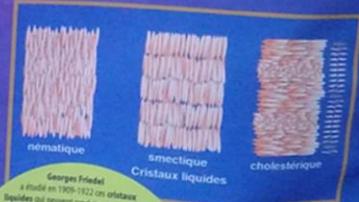
Les métaux et les alliages sont formés d'une multitude de cristaux, ce sont des solides polycristallins. Une pièce métallique est formée par l'association de petits cristaux (appelés grains) collés les uns aux autres dont la taille varie du centimètre au nanomètre (millardième de mètre). Même si la dureté peut être associée à certaines structures, ce sont souvent les **défauts qui déterminent les propriétés mécaniques des métaux et des alliages**.

Des cristaux liquides !

Un cristal liquide est un **état intermédiaire entre le liquide et le solide** : il coule comme un liquide mais a certaines propriétés des solides. Les molécules d'un cristal liquide sont très allongées et ont tendance à se ranger comme des allumettes/cigares dans une boîte. Ils doivent leur nom à des propriétés optiques similaires à celles des cristaux.



la métallurgie : de l'âge du bronze à l'âge d'or des aciers
 Cette science cherche à maîtriser la chimie des métaux et alliages, elle étudie leurs structures et leurs propriétés, elle détermine aussi les technologies de leur fabrication, traitement et mise en forme.
 Les premiers traces de la métallurgie remontent à l'utilisation du bronze il y a 5000 ans au Moyen-Orient. Vers 1200 ans, on découvre en Anatolie que le fer chauffé avec du charbon est plus dur que le bronze. Ce n'est qu'au début du 19e siècle que de nouveaux métaux comme l'aluminium sont isolés. De nombreux progrès dans le traitement des métaux furent faits de ce siècle-ci à l'âge d'or des aciers qui contiennent du fer avec un peu de carbone.
 Christian Desobry-Édouard - © Coll. Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble



Georges Friedel
 a étudié en 1909-1922 ces cristaux liquides qui peuvent produire de magnifiques images...
 Il en a classés en trois types :
 - nématique : les molécules sont allongées mais désordonnées.
 - smectique : les molécules allongées forment des couches.
 - cholesterique : l'orientation des molécules forme une hélice.
 L'orientation des molécules peut être contrôlée par un champ électrique. Cette propriété fait que les cristaux liquides sont un élément essentiel des écrans plats pour répondre à la demande croissante de la télévision numérique.
 Les cristaux liquides sont aussi présents dans la nature, sur les carapaces des coléoptères.
 Source : ICMAS-Université L. Pasteur de Strasbourg



Forme de denture
 Le remplacement des dents est difficile, aussi la chirurgie orthopédique a recours aux prothèses dentaires. Les dentures sont généralement liées aux mâchoires et les fixent généralement en cimentant les dents artificielles par les griffes dentaires (dentures au plomb). Mais certains y ont ajouté l'implantation de substituts osseux synthétiques. Les travaux récents montrent l'importance des biomatériaux qui...



Le polymorphisme de l'aspirine
 Le polymorphisme des cristaux est caractérisé par des propriétés distinctes qui peuvent être importantes en pharmacologie.
 Des distributions différentes des liaisons H, par exemple dans l'acide L-asparagine, ne sont influencées la formation d'un polymorphe et de formes particulières en fonction de leur état de cristallisation (température, concentration des molécules de cristaux, solvant) et peuvent différer avec des conséquences sur le...



Cultivez les cristaux

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

La cristallogenèse

Elle s'appuie sur un principe simple : former un composé chimique solide organisé régulièrement à l'échelle atomique, à partir d'un milieu liquide ou parfois même gazeux. La "cristallisation" est spontanée mais il faut lui **laisser le temps** de s'instaurer et ce temps est variable suivant les composés.

Pour faire de gros cristaux, prenez le temps

Un composé fondu refroidi brutalement (*trempé*) voit ses atomes figés dans la situation de désordre (*verre, amorphe*) qu'ils avaient dans le bain fondu. Si le refroidissement est suffisamment "lent" alors les atomes et molécules ont le temps de se déplacer vers les premiers "germes" formés et ainsi optimiser leur empaquetement. Ces deux facteurs conduisent à un dépôt ordonné à l'échelle atomique sur les germes. Chaque "couche" d'atomes qui se dépose sur le germe reproduit l'ordre de la couche inférieure et sert de modèle ou de "patron" pour les suivantes.

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



Cristaux biologiques
Les cristaux de protéines et des autres macromolécules biologiques sont parmi les plus difficiles à obtenir et ils ne sont jamais très gros. Ceux de ces photos font moins d'un millimètre.
© ICG - J. P. J. J.



Sulfate de calcium bivalent hydraté
Cristaux par évaporation lente à température constante, avec germes, sur gantier de quartz. Deux cristaux bien verticaux. Le sulfate de calcium est connu pour ses propriétés antibactériennes et bactéricides. Il a longtemps été utilisé en viticulture pour la correction de la maladie bactérienne dans le vigna contre les parasites.
© ICG - Schmitt - Thierry Béguet



Cristaux de quartz synthétique. Source : ICG - C. J. J. J.



Sulfate et nitrate synthétiques
Cristaux bien obtenus par le processus de fusion à la température ambiante. Les cristaux sont obtenus par évaporation lente. Au lieu de la solution, on utilise une solution saturée de sulfate de calcium. Les cristaux de sulfate de calcium sont obtenus par évaporation lente. Ils ont des propriétés antibactériennes et bactéricides.
© ICG - Schmitt - Thierry Béguet