

## Une (brève) histoire de la cristallographie

Gérard Férey

<b>Résumé</b>	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.
<b>Mots-clés</b>	<b>Cristallographie, histoire, tendances actuelles.</b>
<b>Abstract</b>	<b>A brief history of crystallography</b> 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.
<b>Keywords</b>	<b>Crystallography, history, current tendencies.</b>

« **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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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

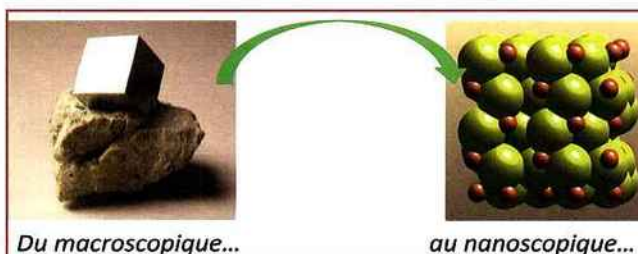


Figure 1 - Du cristal de pyrite FeS<sub>2</sub> à l'arrangement des atomes le constituant (S en jaune).

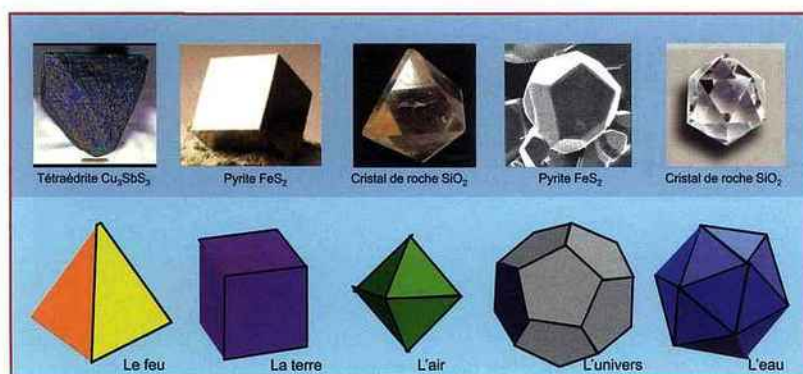


Figure 2 - Cristaux naturels et les cinq polyèdres platoniciens.

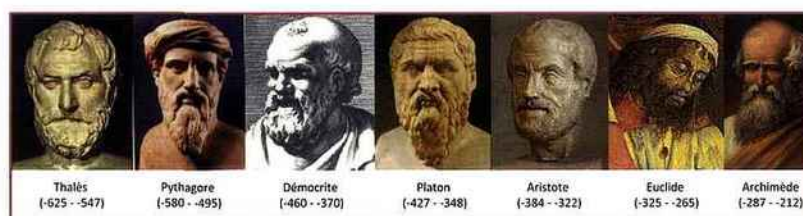


Figure 3 - La galerie de portraits des philosophes grecs fondateurs.

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.

## Puis, plus précisément...

### L'âge philosophico-géométrique ou la protocristallographie

C'est celui dont parlent A. Sevin et C. Dezarnaud Dandine dans leur article (voir p. 41). Il correspond en particulier à une fascination de la part des philosophes de l'Antiquité grecque pour les formes régulières de certains cristaux (figure 2).

Pour les platoniciens, leur origine est mystérieuse, voire divine. Elles symbolisent l'harmonie, la pureté universelle, qu'ils vont tenter au fil des siècles de quantifier (figure 3), créant ainsi la géométrie dont les architectes (Phidias et le Parthénon) et les artistes s'inspirent très vite, et pour longtemps... (Pacioli et Vinci, *De Divina Proportione* (1509); Dürer, *Melencolia* (1514)).

Au-delà de ses avancées conceptuelles et artistiques, primitivement réservées à un cercle restreint de scientifiques et d'artistes, cette longue période a un autre mérite : celui d'intéresser un beaucoup plus large public à partir du XVIII<sup>e</sup> siècle, le siècle des Lumières. La science naturelle (d'autres parlent d'histoire naturelle) devient à la mode. 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. 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.

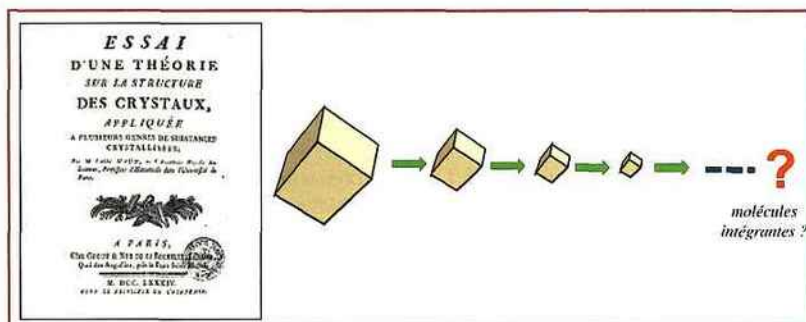


Figure 5 - L'expérience de l'abbé Haüy.

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 cristallogènes. 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 arsénates 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.

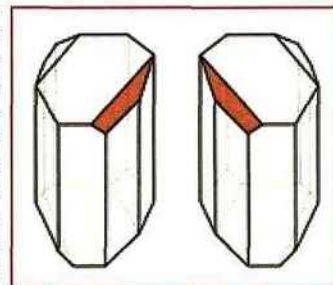


Figure 6 - Les formes droite et gauche de l'acide tartrique.

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 éreinter 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),  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X et  $\lambda$  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) :

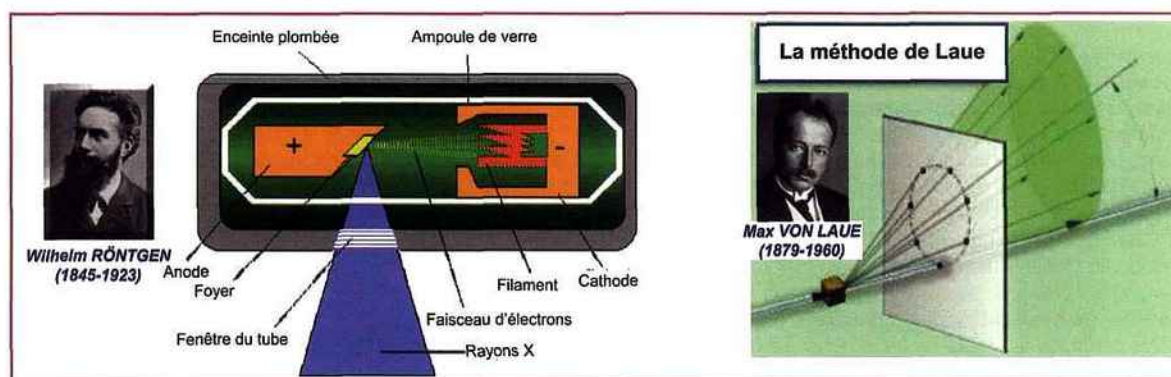


Figure 7 - Les principes de la production de rayons X et de la méthode de Laue.

- 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

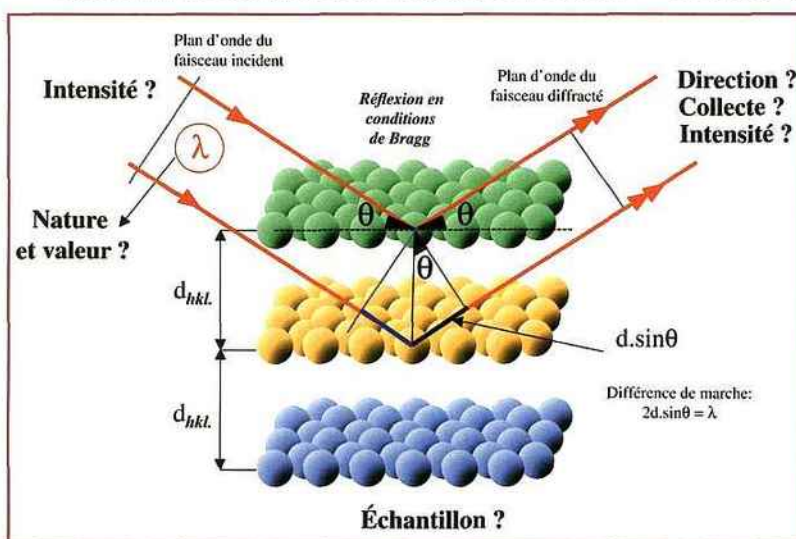


Figure 8 - La diffraction en conditions de Bragg par une famille de plans réticulaires et les problèmes qu'il a fallu résoudre.

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

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'inventivité 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

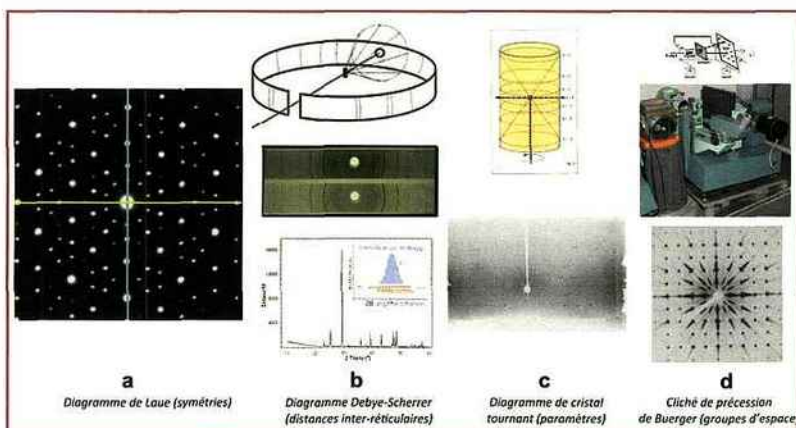


Figure 9 - Les différentes méthodes permettant l'accès à la symétrie et aux paramètres de maille des solides.

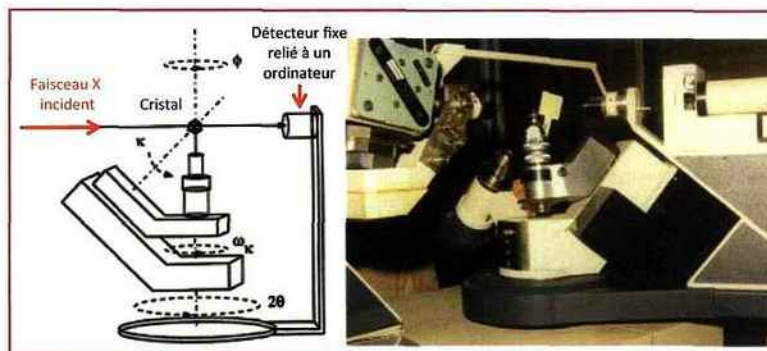


Figure 10 - Schéma de principe et image d'un diffractomètre automatique 4 cercles.

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 :

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

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

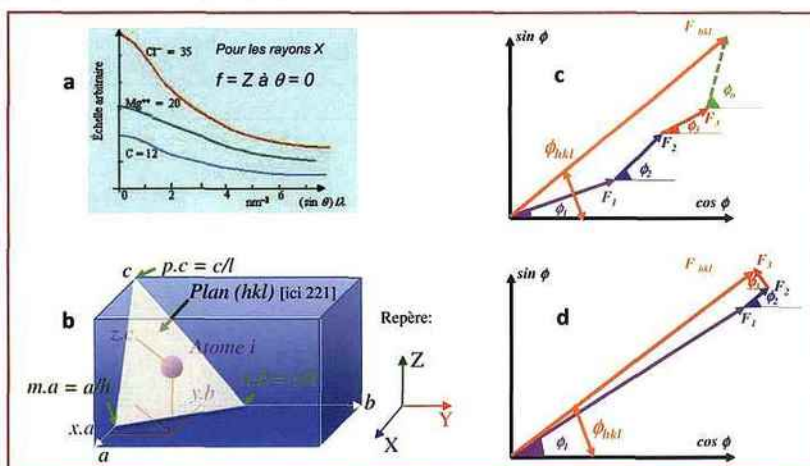


Figure 11 - a) Évolution avec  $\sin\theta/\lambda$  de la valeur du facteur de diffusion atomique pour l'atome de carbone, le cation  $Mg^{2+}$  et l'anion  $Cl^-$ . b) Illustration de la définition des indices hkl d'un plan réticulaire intersectant les axes de la maille, ainsi que la définition des 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 possèdera alors une phase  $\Phi_{hkl}$  (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 :

$$R_{wp} = \sqrt{\sum \omega_i \cdot (I_i^{exp.} - I_i^{cal.})^2} / \sqrt{\sum \omega_i \cdot (I_i^{exp.})^2}$$

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 des 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 <sup>-</sup> - 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 $\theta$	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 (<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>48</sup>Ti, <sup>55</sup>Mn, <sup>62</sup>Ni), 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

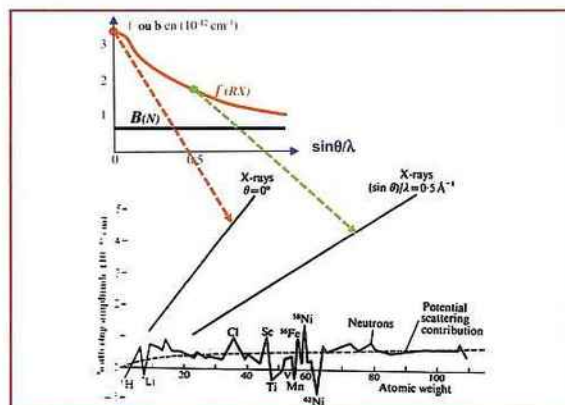


Figure 12 - Évolution avec  $\sin\theta/\lambda$  et avec Z de la valeur du facteur de diffusion aux rayons X et aux neutrons.

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 <sup>2</sup>H 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 cristalochimiste (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 œcuménique de la cristallographie (1970-...)

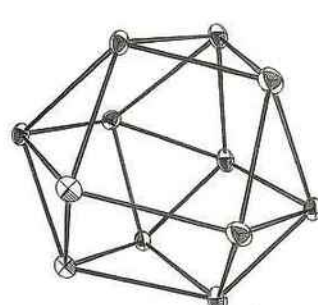
Partant d'un tableau de valeurs, les chercheurs doivent arriver à illustrer ce à quoi il correspond en termes d'organisation nanométrique. Il y faut un souci de la simplification, une certaine pédagogie et une qualité de dessin que les nouveaux programmes de dessin de structures facilitent (voir l'article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

Table 1 Experimental and crystallographic data.		Table 2 Positional parameters <sup>a)</sup> and temperature factors <sup>b)</sup> of AlPO <sub>4</sub> -C at 100°C.				
	AlPO <sub>4</sub> -C	Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
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 <sub>1</sub>	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					
No. profile parameters	9					
R <sub>wp</sub>	0.170					
R <sub>p</sub>	0.051					
R <sub>intensity expected</sub>	0.059					

<sup>a)</sup> Based on the space group Pbca.

<sup>b)</sup> Numbers in parenthesis are the e.s.d.'s in the units of the least significant digit given.



**Agitation thermique anisotrope**

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 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<sub>ij</sub> pour qualifier cette dernière (figure de droite).



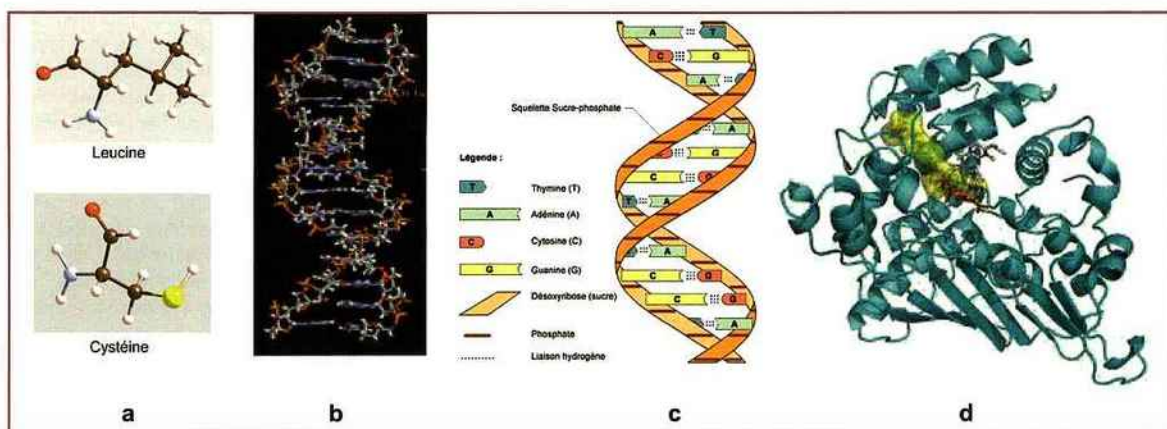


Figure 14 - Représentations diverses de la matière organique : a) molécules simples ; b-c) ADN ; d) molécules biologiques complexes.

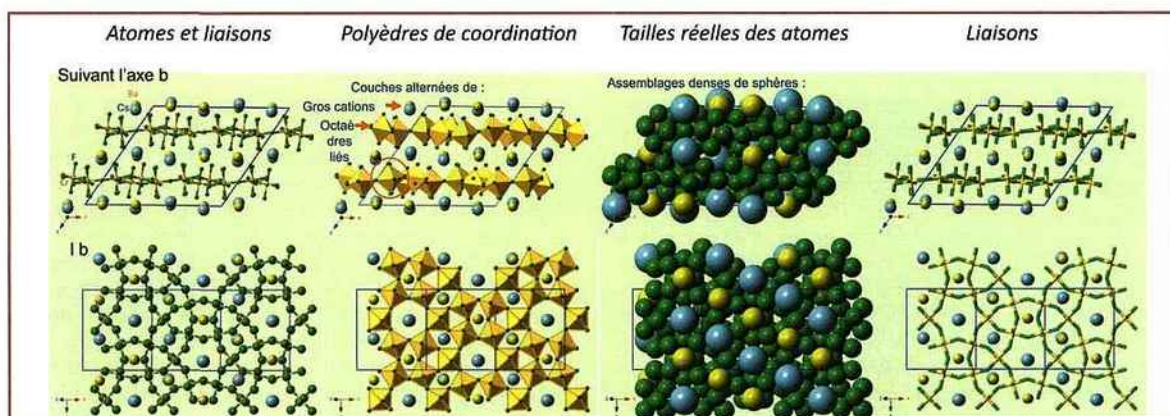


Figure 15 - Représentations diverses de la matière inorganique, soit sous forme d'atomes et de liaisons, soit sous l'aspect de connexions de polyèdres cationiques, soit celle qui respecte à l'échelle les dimensions relatives des atomes constituant, soit sous forme de liaisons.

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).

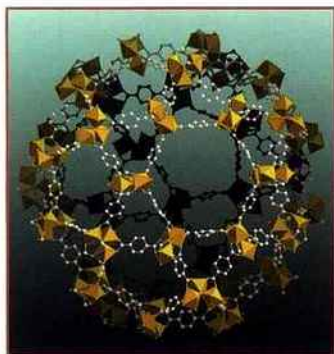


Figure 16 - Représentation habituelle de la matière hybride (ici le MIL-101).

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 CsBaCr<sub>3</sub>F<sub>12</sub> 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 hexagonaux 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<sup>e</sup> 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 restait néanmoins inconnu. 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

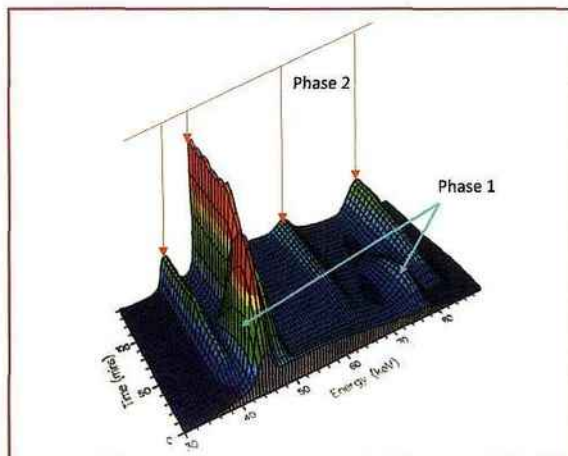


Figure 17 - Identification au début d'une réaction à température constante d'une espèce métastable (phase 1) avant l'apparition du solide final (phase 2) qui existe seul en fin de réaction. La technique utilisée ici est celle du temps de vol.

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<sup>e</sup> 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

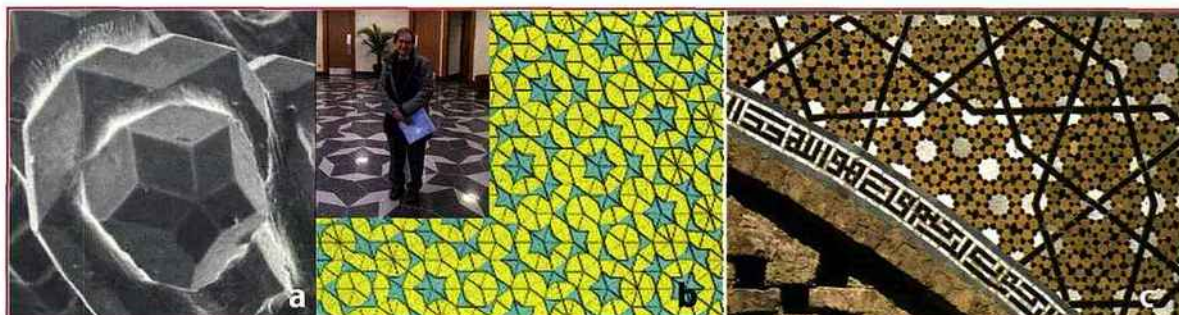


Figure 18 - a) Un quasicristal ; b) Roger Penrose au milieu de pavages auxquels il a donné son nom ; c) une mosaïque iranienne basée sur la symétrie d'ordre cinq (mosquée Darb-I Imam à Ispahan).

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](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<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.*, 1988, 23, p. 447.
- [5] Werner P.-E., On the use of Guinier-Hägg data for structural studies, *Chem. Scrip.*, 1986, A26, p. 57.
- [6] Louër D., Louër M., Crystal-structure of Nd(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>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  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](mailto:gferey@gmail.com)  
[www.gerard-ferey.org](http://www.gerard-ferey.org)