

# Cristallographie : une histoire, une exposition patrimoniale <sup>1</sup>

Par **Bernard MAITTE**

Professeur émérite des Universités

2014 a été déclarée par l'ONU « Année Internationale de la cristallographie ». L'organisation justifie ainsi cette décision : « avec 23 prix Nobel décernés dans le domaine, la cristallographie représente 'l'instrument le plus puissant d'étude de la structure de la matière'. Cette science 'est omniprésente dans la vie quotidienne, dans la production pharmaceutique moderne, la nanotechnologie et la biotechnologie et ... elle est à la base de l'élaboration de tous les nouveaux matériaux, allant du dentifrice aux éléments d'avion' ». À cette occasion, en plus du cycle de conférences organisé par le comité lillois avec la collaboration de la Société Géologique du Nord à l'Espace Culture de Lille 1, ces différents partenaires, les laboratoires concernés, le Service Commun de Documentation de Lille 1, le Musée d'Histoire Naturelle de Lille se sont impliqués dans l'organisation d'une exposition dont la commissaire est Sophie Braun, chargée du patrimoine dans notre Université.

Les premiers à étudier cristaux et minéraux furent les mineurs, forgerons, teinturiers, peintres, joailliers, médecins, alchimistes... qui les recherchaient pour leurs propriétés, mettaient en évidence leurs associations, étudiaient leurs compositions, les travaillaient pour obtenir substances ou objets. Ces savoirs, non exempts souvent de considérations symboliques, obtenus par la rationalité technique, « Le savoir de la main »<sup>2</sup>, ont précédé, et de loin, les études des philosophes et des savants essayant d'en comprendre et expliquer la nature. Dans l'Antiquité, Pythagore aurait observé des pentagono-dodécaèdres<sup>3</sup> de pyrite. Ceci lui aurait donné l'idée que le nombre est le principe des choses. Les atomistes préfèrent voir, dans les différences observées dans les corps, le résultat des formes, de l'ordre, de la position de petits corpuscules invisibles et indivisibles, les « atomes ». Platon recherche, dans les objets observés, les traces de la perfection du démiurge ; elle s'incarne pour lui dans la géométrie : il fait correspondre aux cinq éléments qui constituent le monde (Terre, Eau, Air, Feu, Éther) les cinq solides réguliers. Aristote considère les cristaux comme formés par de l'Eau, congelée par l'action des siècles. Pline l'Ancien, vers 70, fait un catalogue des cristaux connus et donne leurs propriétés d'usage, Albert le Grand (1250) reprend toutes les connaissances anciennes et y ajoute de nombreuses observations personnelles.

## La cristallographie, science géométrique

Lors de l'émergence de la science moderne, Kepler offre (1610) pour étrenne à un conseiller de l'Empereur un « rien », un

livre où il parle de « rien », d'un flocon de neige, qui, dès qu'on le prend dans la main, fond et il ne reste rien. Le livre décrit les flocons hexagonaux, ce que Kepler explique par trois séries d'arguments : ils sont faits par la jonction de petits globules sphériques indéformables ; le Créateur leur a imprimé une perfection géométrique, ils sont de l'eau congelée. Nous reconnaissons des arguments empruntés aux atomistes, à Platon, à Aristote ; et Kepler d'étendre ces explications aux cristaux, aux pépins de grenade, aux alvéoles d'abeille. Les études sont relancées. Les plus importantes du XVII<sup>ème</sup> siècle sont effectuées par Huygens (1690) : celui-ci remarque que la calcite rapportée d'Islande a des formes rhomboédriques<sup>4</sup>, qu'elle se casse (se clive) très facilement en donnant toujours des rhomboèdres, qu'un trait sur lequel elle est posée apparaît dédoublé, le dédoublement étant maximum si ce trait est bissecteur des angles aigus des faces losangiques de la calcite, nul si le trait est bissecteur des angles obtus. Il en déduit que propriétés optiques, clivages et formes cristallines sont liées et dues à une même cause : la disposition régulière de molécules dans les trois directions de l'espace. Sa conjecture lui permet, au moyen de sa théorie ondulatoire de la lumière, de prévoir, dans toutes les directions, les variations de la biréfringence de la calcite, de le vérifier par l'expérience, de prévoir et d'observer les biréfringences du quartz et du mica qui n'avaient jamais été remarquées. Cette belle construction sera, après la mort de Huygens, anéantie par l'avis de Newton (1703) : tout ceci est faux, les mesures sont inexactes.

Ce sont sur d'autres bases que les études des cristaux vont se développer. Le « siècle des Lumières » est marqué par d'importants progrès de la chimie : Lavoisier et, en ce qui concerne les cristaux, Rouelle (1744) réforment cette science, font un recours systématique à la pesée. La chimie,

<sup>1</sup> Du 17 novembre au 17 décembre 2014 à l'Espace Culture de Lille 1.

<sup>2</sup> Robert Halleux, *Le savoir de la main*, Paris, éd. Armand Colin, 2010.

<sup>3</sup> Un pentagono-dodécaèdre est un solide dont les douze faces sont pentagonales (ici irrégulières).

<sup>4</sup> Un rhomboèdre est un solide régulier dont les six faces sont des losanges.

Photo : Modèle cristallographique en bois coloré, fin du XIX<sup>ème</sup> siècle (période Gosselet-Barrois), Musée d'Histoire Naturelle de Lille

si elle permet un développement définitif de l'analyse des corps, n'est guère pratiquée par les naturalistes qui, dans les « cabinets de curiosités », exposent des cristaux. Mais comment classer ? Linné (1707-1778) découvre la sexualité des plantes : il nomme celles-ci et les classe, en recourant à des arguments de nombre et de figure des étamines et des pistils. Cette belle réussite est discutée dans toute l'Europe.

En France, Romé de l'Isle (1736-1790), lui qui dresse des catalogues de collections, prend le parti d'étendre la classification de Linné aux cristaux, de repérer donc le nombre et la nature de leurs faces, de privilégier ce critère de classement. Il publie un « Essai de cristallographie<sup>5</sup>... » (1772), orné de planches dans lesquelles il représente des cristaux idéalisés : il a donné à toutes leurs faces des développements harmonieux de manière à mettre en évidence leurs nombres et leurs figures. Pour cela, il avait confectionné pour le graveur des modèles en glaise dont les angles avaient été repérés exactement grâce à des mires découpées dans des cartes à jouer<sup>6</sup>. Un deuxième ouvrage augmente bientôt le premier : la « Cristallographie... » (1783). Le nombre de planches est plus important. Romé doit faire, pour le graveur, le travail harassant de construire des modèles en glaise, de confectionner des mires. Il s'adjoit un mécanicien, Carrangeot, qui, pour faciliter sa tâche, conçoit un goniomètre<sup>7</sup> grâce auquel il mesure les angles des cristaux. Romé et lui s'aperçoivent alors que chaque espèce minérale possède toujours les mêmes angles dièdres entre leurs faces homologues. Romé place, dans son ouvrage, une longue introduction dans laquelle il énonce cette première loi de la cristallographie, explique les cristaux par l'assemblage tridimensionnel de « molécules intégrantes » prismatiques qui emplissent l'espace, en distingue sept possibles pour expliquer l'inclinaison de toutes les faces cristallines, qui, postule-t-il, à l'échelle ultramicroscopique, sont constituées de gradins, ce qui rend compte de la constance observée.

L'œuvre est discutée dans toute l'Europe. Romé réalise des modèles en bois qu'il commercialise<sup>8</sup>.

À la même époque, à Paris également, un botaniste, R.J. Haüy, d'abord indépendamment de Romé, veut, lui aussi, étendre la classification de Linné aux minéraux. Il s'étonne de découvrir les clivages de la calcite, les explique par l'adjonction de noyaux polyédriques qui emplissent l'espace, veut déterminer ces noyaux en cassant tous les cristaux qui tombent sous son marteau, en vient à reprendre les conjectures de Romé, sans citer celui-ci, qui qualifie dédaigneusement son concurrent de « cristalloclaste ». Mais Haüy va plus loin, il étudie beaucoup plus d'espèces, leurs propriétés physiques, montre aux grands physiciens, mathématiciens et chimistes de l'époque, les Laplace, Monge, Berthollet..., que la géométrie peut s'appliquer là où on l'attend le moins : dans les sciences naturelles. Au sujet des classifications, sa pensée évolue. Il pense d'abord que la chimie est première, l'étude des formes secondaires. Dans son « Traité de minéralogie » (1801)<sup>9</sup>, où il montre que tous les cristaux peuvent s'expliquer par l'empilement de polyèdres emplissant l'espace et sont de sept catégories (différentes de celles de Romé, qu'il cite élogieusement, maintenant qu'il est mort), il en vient à dire que « chimie et géométrie doivent se donner la main ». Dans son « Traité de cristallographie » (1822), il fait de la cristallographie une science purement géométrique qui peut guider « la trop complexe chimie » ; il y démontre que l'on peut passer des sept catégories des « molécules intégrantes » à toutes les formes connues des cristaux par tronçures sur tous les côtés ou sur tous les angles<sup>10</sup>. Un seul problème retient Haüy : certains cristaux cubiques présentent la forme de tétraèdres, or pour obtenir un tétraèdre à partir d'un cube il ne faut tronquer qu'un sommet sur deux. C'est une « hémiedrie », « merveilleuse

<sup>5</sup> C'est la première fois que le terme est utilisé.

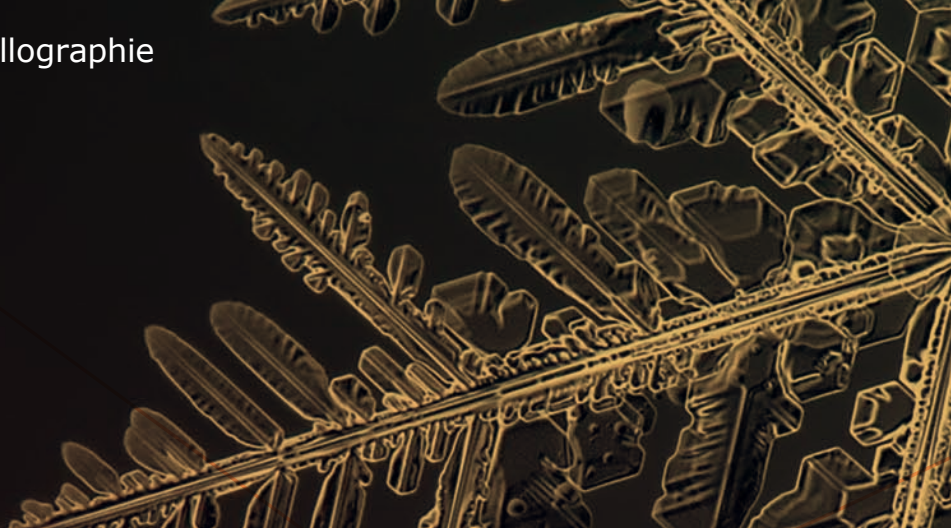
<sup>6</sup> Modèles, mires et planches sont dans l'exposition.

<sup>7</sup> Un exemplaire provenant des collections patrimoniales de Lille 1 est dans l'exposition.

<sup>8</sup> Certains, réalisés sur demande de Gosselet et de Barrois, sont dans l'exposition.

<sup>9</sup> Un exemplaire est dans l'exposition.

<sup>10</sup> Ces passages géométriques seront montrés dans l'exposition, ainsi que leur longue influence dans les cours de cristallographie et de minéralogie en France.



exception », conclue Haüy. Ces merveilleuses exceptions ne satisfont pas. En France, les continuateurs de Haüy, tel Delafosse (1840), les expliquent en donnant aux cristaux une structure en réseaux de molécules polyédriques, Bravais (1848) déterminant les 14 types de réseaux possibles<sup>11</sup>. En Allemagne, au sein de la « Naturphilosophie », les savants considèrent que la matière est divisible à l'infini, refusent l'hypothèse moléculaire, font des faces cristallines les lieux où les forces attractives et répulsives, qui se combattent dans tout l'univers, s'équilibrent. Ils représentent ces faces par leurs normales, font correspondre les faces homologues par des « axes de symétrie », notion que Weiss invente (1815). La combinaison de ces axes donne les « classes de symétrie », dont Hessel parvient à déterminer (1830) qu'elles sont au nombre de 32. En France, les cristallographes choisissent d'ignorer délibérément les travaux de leurs collègues allemands reposant sur « la philosophie idéaliste ». Sohncke (1879) combinera les classes avec les réseaux et, de manière purement mathématique et par jeu, sans application envisagée, Fedorov (1891) résoudra le problème de la partition régulière de l'espace en déterminant 230 groupes d'espace possibles.

### L'optique cristalline et la polarisation

Mais, en 1802, un autre fait avait étonné l'Europe savante : Wollaston a alors l'idée de reprendre les expériences de Huygens sur la biréfringence de la calcite. Cent ans après, il s'aperçoit que les dénégations de Newton sont fausses, que Huygens avait raison. Stupéfait, il veut vérifier plus précisément, invente un goniomètre<sup>12</sup>, avec lequel il confirme ses mesures. Sollicité, Haüy confirme à son tour. Newton n'a pas mis le soin habituel à ses expériences, conclue-t-on, il a été troublé par la théorie ondulatoire de la lumière, estimée fautive, qui enveloppait les résultats. L'Académie offre un prix à qui expliquera cette biréfringence. Malus s'attelle à la tâche et, au cours de ses travaux, redécouvre<sup>13</sup> et explique la polarisation de la lumière (1810). Un nouveau champ d'études s'ouvre. Arago découvre la polarisation chromatique puis rotatoire des cristaux. Biot (1811) en rend compte par une théorie corpusculaire de la lumière, Fresnel et Arago (1824) par une théorie ondulatoire. Étendant les travaux

de Huygens, ils parviennent à relier symétrie des cristaux et phénomènes optiques. Leurs travaux, qui donnent lieu à une violente polémique d'interprétation avec Biot – qui demeurera toute sa vie partisan de la théorie corpusculaire de la lumière – ouvre la voie à l'étude systématique des lames minces cristallines, ce qui devient, et pour longtemps, la voie la plus fréquentée pour déterminer les minéraux des roches et conduit à l'invention de dispositifs (pinces à tourmalines, microscopes polarisants, lames compensatrices) qui en viennent à équiper tous les laboratoires<sup>14</sup>. Prolongeant les travaux d'Arago et Fresnel, un élève de Biot, Pasteur, étudie la polarisation rotatoire des solutions, l'explique par la présence de sels énantiomorphes, jette des ponts entre chimie minérale et la jeune chimie organique. Pour comprendre et faire comprendre cette isométrie optique à ses étudiants, il taille, à Lille, des modèles dans des bouchons de liège<sup>15</sup>.

### La radiocristallographie

En 1895, Röntgen découvre les rayons X. On ne sait si ils sont flots de particules, comme les rayons cathodiques et l'effet photoélectrique qui viennent d'être découverts, ou ondulatoires, comme peuvent le faire penser les travaux de Maxwell sur l'électromagnétisme, qui viennent d'être confirmés par Hertz. Puisque l'on ne connaît pas cette nature, et que la nature réticulaire des cristaux est purement hypothétique, Laüe a l'idée de placer un cristal devant un faisceau de rayons X et d'enregistrer l'effet obtenu sur une plaque photographique (1912). Il obtient des taches de diffraction, confirmant ainsi à la fois que les rayons X sont de nature électromagnétique et les cristaux formés de réseaux. Les Debye parviennent à calculer précisément les distances entre les plans réticulaires d'atomes à partir de la mesure des taches de diffraction. Dès lors, une nouvelle discipline apparaît, la radiocristallographie : elle utilise abondamment les groupes de symétries dénombrés par Fedorov, dont elle constitue la première application pratique, trente ans après. Ses progrès théoriques (relier l'intensité des taches observées à la densité électronique des plans diffractants) et pratiques (mettre au point des enregistreurs performants) sont rapides<sup>16</sup>. Ils permettent aux laboratoires de cristallographie

<sup>11</sup> Les travaux de Delafosse et Bravais seront représentés dans l'exposition.

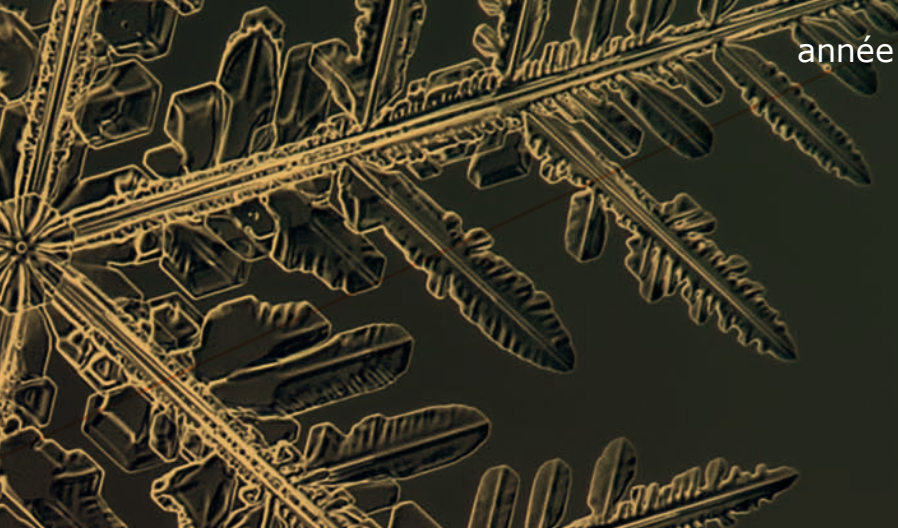
<sup>12</sup> Une copie est dans l'exposition.

<sup>13</sup> Huygens en avait, le premier, mis en évidence les effets, sans les comprendre.

<sup>14</sup> Tous ces matériels sont présentés dans l'exposition.

<sup>15</sup> Ils sont présentés dans l'exposition.

<sup>16</sup> L'exposition présente chambres de Laüe, de Debye et Scherrer, de Weissenberg...



Neon, snowflakes - Alexey Kljatov - CC BY-NC 2.0

graphie d'effectuer tout un éventail d'études nouvelles qui concernent toutes les sciences exactes et naturelles. On leur doit la détermination des structures cristallines, l'identification des composés, la découverte – entre autres – de la structure de l'hémoglobine et de l'ADN<sup>17</sup>...

### La systématisation des études sur la symétrie

L'étude de la relation entre formes cristallines et propriétés physiques, initiée par Huygens, étendue par Haüy puis, en optique, par Arago, Biot et Fresnel, aboutit à une généralisation systématique grâce à Nauman (1833). Ce travail introduit la recherche des symétries possibles du cristal à partir des propriétés physiques mesurées quand les formes extérieures ne le permettent pas, ou encore des conditions nécessaires (mais non suffisantes) à l'apparition d'une propriété. Pierre Curie va beaucoup plus loin : ayant découvert avec son frère Jacques la piézoélectricité (1880)<sup>18</sup>, ils montrent que seules vingt classes de symétrie peuvent la présenter, mais pas toutes. La raison de cette limitation n'est pas envisagée. Pierre se lance seul dans l'étude. Pour cela, il renverse le problème et n'étudie plus les propriétés physiques que manifestent les corps, mais la symétrie des phénomènes physiques eux-mêmes et l'interaction entre cristaux symétriques et propriétés physiques symétriques (1894). Il conclut : « c'est la dissymétrie qui crée le phénomène ». Avec lui, la symétrie devient outil de raisonnement et s'intègre dans une démarche mentale. Ce « Principe de Curie » constitue un outil puissant pour simplifier et systématiser les études de toutes les propriétés physiques des cristaux, mais aussi pour la Quantique, la Relativité. Plus généralement, en mathématiques, avec le « Programme d'Erlangen », Félix Klein (1873) donne un cadre général aux diverses géométries qui coexistent alors et les ramène au groupe de symétrie fondamental qui les sous-tend. L'idée de symétrie est loin d'avoir épuisé son potentiel et constitue l'un des outils intellectuels favoris des scientifiques.

En 1984, D. Schechtman, en étudiant les cristaux d'un alliage métallique aluminium-manganèse, obtient un diagramme de diffraction présentant une symétrie d'ordre cinq. Ceci émeut le monde des cristallographes : aucune

propriété cristalline possédant une telle symétrie n'ayant jamais été observée, Haüy et Bravais avaient cru pouvoir en démontrer l'impossibilité<sup>19</sup>. Schechtman justifie le diagramme obtenu par un réseau quasi-périodique intégrant des éléments pentagonaux. Ce type de réseau avait été imaginé par Penrose en 1972, mais aussi par Stevin (1600) et Dürer (1525). Il est également présent dans certains motifs décoratifs islamiques, les Girih, que l'on trouve à la mosquée de Darb-i Imam à Ispahan (1453), ainsi qu'à la tour Gonbad-e Kabud de Maragheh (1197), tout comme les 17 réseaux plans déterminés par Fedorov en 1894 sont tous présents dans les motifs décoratifs de l'Alhambra de Grenade (XIV<sup>ème</sup> siècle)<sup>20</sup>... Mais l'art des paveurs visait à emplir de manière belle et innovante un plan, pas à démontrer systématiquement une propriété : où les deux démarches se rejoignent.

L'exemple des quasi-cristaux n'est qu'un des exemples des nouvelles perspectives ouvertes aujourd'hui : les études sur les cristaux liquides, dont les applications envahissent notre quotidien par les écrans et afficheurs, en font partie également<sup>21</sup>. Symétries et ruptures de symétrie sont aujourd'hui étudiées avec gourmandise. ■

### Pour aller plus loin :

- Bernard Maitte, *Histoire des cristaux*, Paris, éd. Hermann-Adapt, 2014.

<sup>17</sup> Diagrammes obtenus et interprétés pour la première fois par Rosalind Franklin, dont les travaux sont piratés par son patron et ne sera pas citée lors de l'attribution du prix Nobel correspondant...

<sup>18</sup> Les applications de la piézoélectricité sont montrées dans l'exposition.

<sup>19</sup> B. Maitte, « Comment je ne suis pas devenu prix Nobel », *Les Nouvelles d'Archimède*, n° 60, avril - juin 2012, 16-21.

<sup>20</sup> Des exemples de ces pavages et applications sont présentés dans l'exposition.

<sup>21</sup> Présents dans l'exposition.