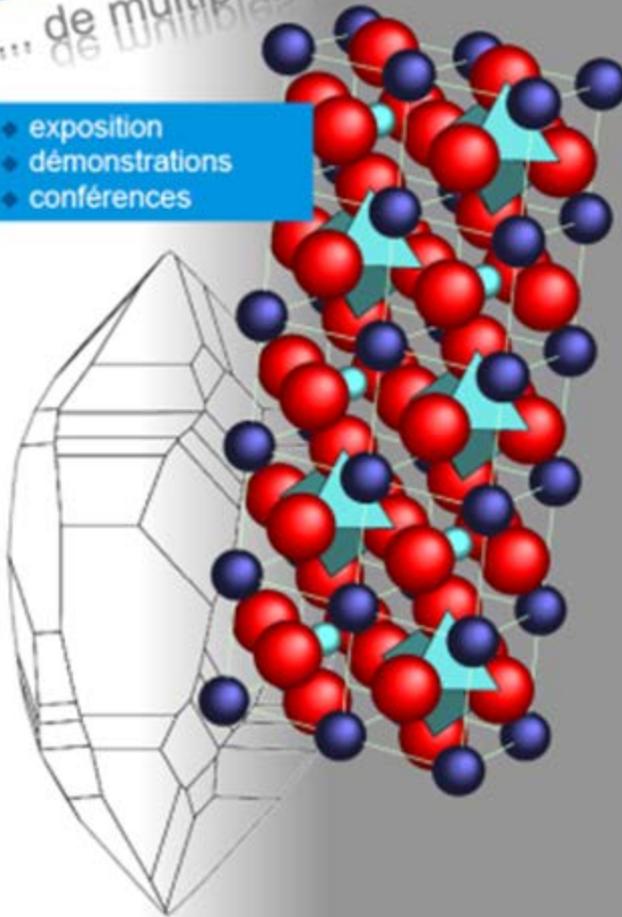


CRISTAL'Ô EN BOURGOGNE

... de multiples facettes

- exposition
- démonstrations
- conférences



Cristal'ô en Bourgogne : de multiples facettes

**Vendredi 10 octobre à 14h30
pour les élèves de l'IUT et de lycées**

Jean-Claude NIÈPCE

Professeur des Universités
au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

**« La cristallographie à la base
du génie des matériaux »**

à l'IUT de Chalon-sur-Saône

La cristallographie à la base du génie des matériaux

Jean-Claude NIEPCE

Équipe de Recherche "Matériaux Nanostructurés : Phénomènes à l'Interface"

Département Nanosciences

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

UMR 6303 CNRS/Université de Bou

rgogne

BP 47 870 21078 DIJON Cedex (France)

jcniepce@u-bourgogne.fr

2014 Année internationale de la cristallographie



Liberté • Égalité • Fraternité

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE



Qui est concerné par la cristallographie ?

L'intérêt pour cette science va du diamantaire et du lapidaire qui taillent les « pierres précieuses », au géologue de la Terre et maintenant de Mars ou de la Lune, en passant par tous ceux qui cherchent à créer des matériaux de plus en plus innovants, les cimentiers, les métallurgistes, les céramistes, les fabricants de composants électroniques, d'implants osseux, de revêtements multifonctionnels, sans oublier les physiciens et les chimistes du solide....

..... une illustration dans le domaine de la pharmacopée.....

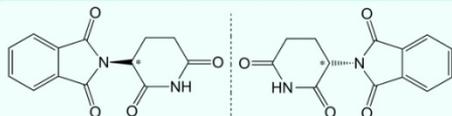
Phil le Chimiste

La diffraction des rayons X



Une molécule qui possède un carbone asymétrique (quatre substituants différents portés par un seul et même atome de carbone) peut exister sous la forme de deux énantiomères. Une telle molécule est optiquement active et peut dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée plane vers la droite ou vers la gauche.

On parle de formes (-) lévogyres ou dextrogyres (+). Leurs configurations spatiales différentes peuvent conduire à des interactions autres avec les récepteurs biologiques et parfois à des effets secondaires très prononcés.

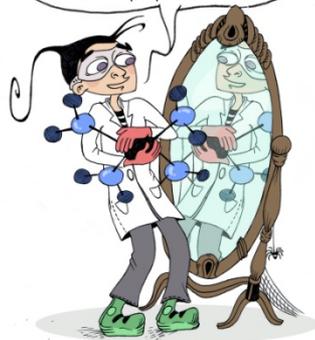


(R)-2-(2,6-dioxipiperidin-3-yl)isoindoline-1,3-dione
(-) lévogyre
anti-nauséux, sédatif léger

(S)-2-(2,6-dioxipiperidin-3-yl)isoindoline-1,3-dione
(+) dextrogyre
effets tératogènes (malformations fœtales)

Fort heureusement la cristallographie et la diffraction des rayons X peuvent nous permettre de connaître la représentation spatiale de chaque atome de carbone asymétrique (molécule droite et molécule gauche) et d'identifier le bon énantiomère.

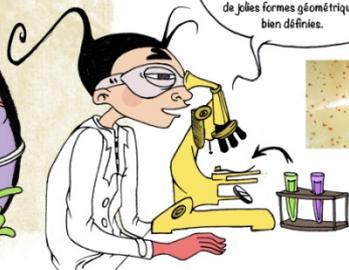
Un médicament qui possède un carbone asymétrique peut exister sous deux formes énantiomères, images l'une de l'autre dans un miroir. Dans le cas de la thalidomide, un sédatif léger administré aux femmes enceintes dans les années 1950, l'une des deux formes est un tératogène puissant qui peut conduire à de graves malformations chez le fœtus. Comment pouvons-nous vérifier la forme, droite ou gauche, d'une molécule et identifier les formes potentiellement dangereuses d'un principe actif ?



Je dispose de deux solutions de chaque des énantiomères de la thalidomide mais je ne sais pas quelle éprouvette contient l'atome de carbone Sinister (S), qu'il ne faut surtout pas avaler pour éviter tout effet secondaire grave. Essayons de faire croquer des cristaux dans chacune de ces deux fioles pour ensuite les analyser par diffraction des rayons X.



En chauffant les deux solutions (saturées) puis en les laissant refroidir doucement, je peux obtenir de très jolis cristaux avec de jolies formes géométriques bien définies.

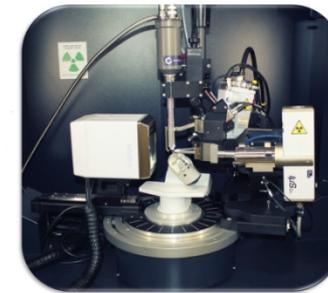
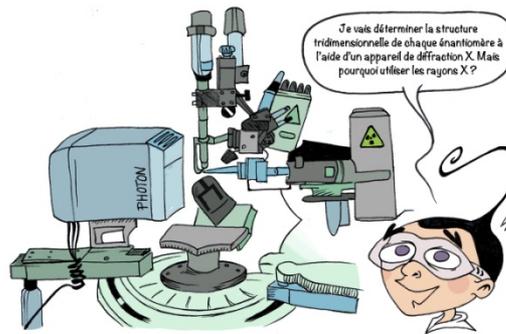
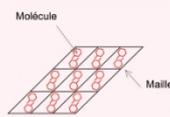


Qu'est-ce qu'un cristal ?

Un cristal est un solide dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace. Ces propriétés de symétrie conduisent, en conditions idéales, au développement de formes polyédriques limitées par des faces planes. Si on se place à l'échelle atomique, chaque molécule va se ranger de manière ordonnée dans une petite « boîte » virtuelle que l'on appelle maille. Par des translations dans les trois directions de l'espace nous allons pouvoir coller ses mailles les unes à côté des autres pour reconstruire un cristal entier. Prenons par exemple un cristal de sucre de taille moyenne 0,25 mm * 0,20 mm * 0,15 mm = 0,0075 mm³.

Les dimensions de la maille de ce composé organique représentent un volume de 0,0000000000000000000000000000740 mm ! (soit 740 Å) ce qui signifie que notre cristal contient 0,0075/0,0000000000000000000000000000740 = 10 000 000 000 000 000 mailles (soit 1.10¹⁰) sachant qu'une maille contient 2 molécules cela signifie qu'un petit cristal de cette taille contient ≈ 2.10¹⁰ molécules de sucre parfaitement ordonnées !

Le cristallographe va devoir sélectionner un de ces cristaux et le coller sur une petite tige de verre afin de pouvoir effectuer une expérience de diffraction par rayons X à l'aide d'un diffractomètre.

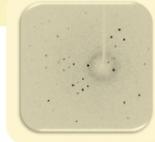


Quand on éclaire de la matière désordonnée par une « lumière », celle-ci est généralement diffusée dans toutes les directions de l'espace. Si, par contre, on éclaire un cristal constitué d'un arrangement bien régulier de motifs, il se passe alors quelque chose d'étonnant : le faisceau n'est plus diffusé que dans certaines directions de l'espace.

Ces directions dépendent de la périodicité de l'arrangement cristallin (de la forme de la maille) et de la longueur d'onde de la lumière. Pour que cela fonctionne, il faut que la longueur d'onde soit de l'ordre de grandeur de l'objet à observer. Pour nos molécules, on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angstrom. Ce phénomène s'appelle la diffraction.

La diffraction, qu'est-ce que c'est ?

Une image de diffraction sur monocristal est constituée de taches d'intensité différentes. La symétrie de ces taches, leurs positions et leurs intensités sont liées à la symétrie du réseau cristallin, les positions atomiques et le type d'atome. En théorie, il doit donc être possible de remonter à la structure de la molécule (c'est-à-dire la disposition dans l'espace et la nature des différents atomes) à partir de ces données.



Bon j'ai enregistré les images de diffractions. Je vais maintenant essayer de remonter à la structure de la molécule mais comment faire ?

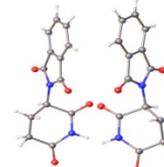


Le problème de cette technique par diffraction est que les rayons X (onde électromagnétique) possèdent une intensité et une phase. Or, les images de diffraction nous permettent de mesurer l'intensité, mais pas la phase.

Heureusement de nombreux scientifiques ont réussi à développer des outils mathématiques permettant de remonter à cette phase : méthode de Patterson (Patterson, 1934), méthodes directes (Karle et Hauptmann, 1953-56, Prix Nobel 1985), remplacement moléculaire, recuit simulé (1997), algorithme de charge flipping (2004)...

En réalité, la structure moléculaire que l'on obtient n'est pas une « photographie » de la molécule : on construit un modèle qui va nous permettre de prédire les taches de diffractions (en positions et en intensités). On modifie ensuite petit à petit ce modèle de façon à ce que les taches prédites correspondent au mieux aux taches observées.

Quand l'accord est jugé satisfaisant le modèle correspondra à la structure réelle...



Reales (gauche) / Sinister (droite)

Super ! Nous avons pu identifier la bonne structure de la thalidomide grâce à la cristallographie !!!
Attention Phil, pour les médicaments, il faut aussi regarder les interactions in vivo. Certains médicaments opèrent, en effet une conversion in vivo, il convient donc d'identifier la protéine qui va fixer le médicament et identifier le site actif. On peut de nouveau faire appel à la cristallographie !!!



Scénario : Yoann Rousselin et Philippe Richard
Marine Lecardier et Claude Gros ©

Une illustration de la cristallographie en pharmacopée :

- La forme lévogyre de la thalidomide est un anti-nauséeux et un sédatif léger. Administrée dans les années 1950 aux femmes enceintes.
- La forme dextrogyre de la thalidomide présente des effets tératogènes (malformations foétales)

La cristallographie à la base du génie des matériaux

- Première partie : Qu'est-ce qu'un cristal ? Qu'est-ce que la matière cristallisée ? Rapide historique de la cristallographie.
- Seconde partie : Application visée / Structure cristalline imposée → Seules certaines structures cristallines peuvent autoriser certaines applications

La cristallographie à la base du génie des matériaux : première partie

- Des cristaux.....
- 1^{ère} loi de la cristallographie (Romé de L'ISLE)
- Loi fondamentale de la cristallographie (René-Just HAÜY)
- Preuve de la triple périodicité (Max Von LAÜE)
- Dénombrement et description, a priori, de toutes les structures cristallines possibles... grâce à la rationalité des mathématiques.....

(A. SCHÖNFLIESS et E. FEDOROV)

Les lois régissant la géométrie des milieux cristallisés

Depuis l'origine des temps, les hommes ont été fascinés par les cristaux trouvés dans la nature.

Cristaux de quartz



Pierres précieuses



L'aigue-marine est la variété bleue et limpide du béryl, un cyclosilicate de béryllium.



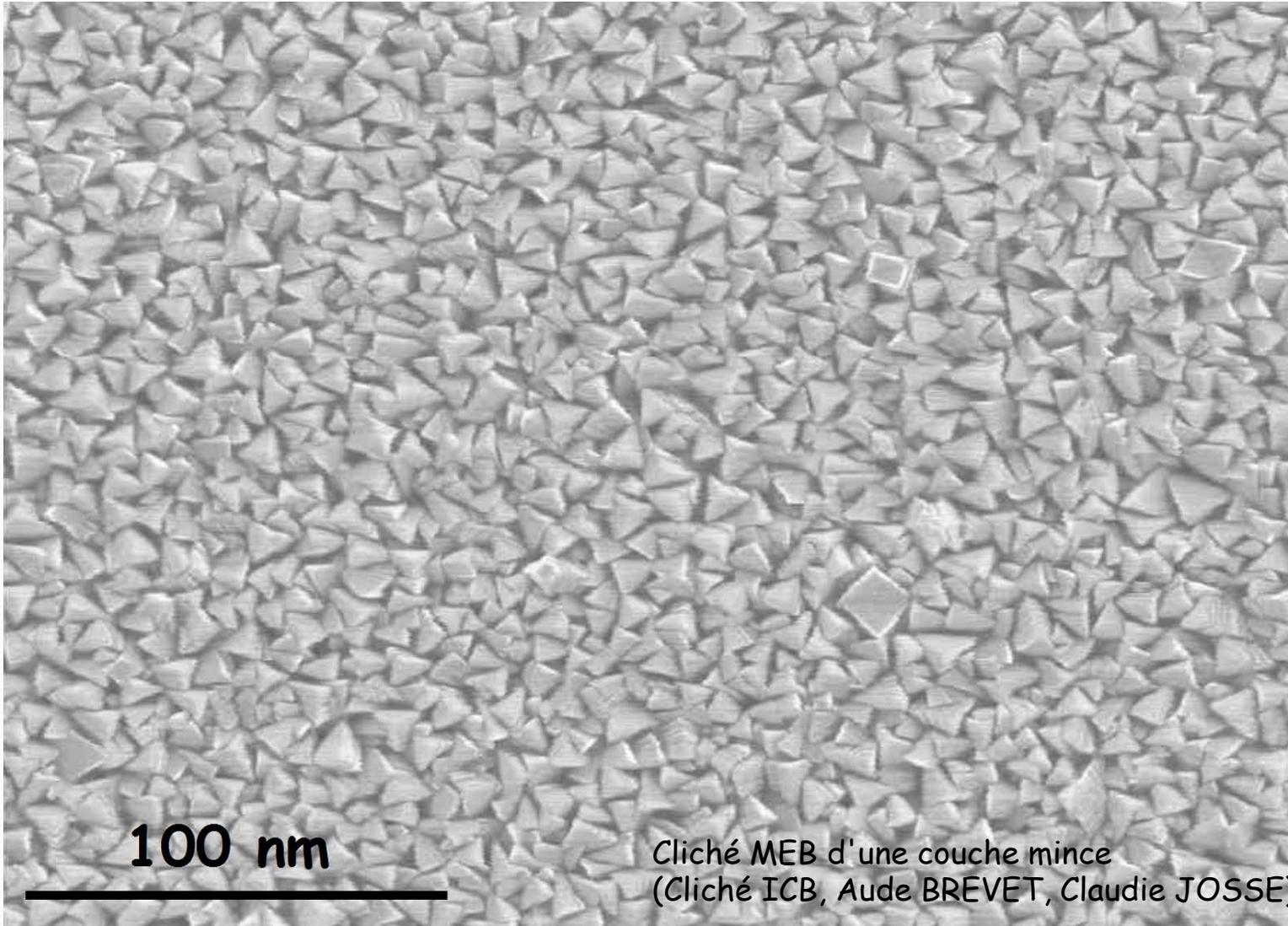
Cristaux de glace



EXTRAORDINAIRES CRISTAUX GEANTS DE LA GROTTE MEXICAINE DE NAICA



Nanocristaux de TiO_2



Les lois régissant la géométrie des milieux cristallisés

- Toutefois, la prise de conscience de ce qu'est effectivement un cristal et, d'une manière plus générale, la matière cristallisée par rapport aux autres états de la matière est relativement récente, 18^{ième}/19^{ième} siècles.
- La démonstration date de 1912.

Première étape: première loi de la cristallographie ou loi de constance des angles

- La loi de constance des angles a été entrevue en 1669 par le danois Nicolas STENON sur le prisme hexagonal du quartz. Il n'en a pas tiré une loi générale.
- En 1688 l'italien GUGLIELMINI admettant la constatation de STENON essaya de tirer des conclusions théoriques.
- C'est seulement en 1772 que le français Romé de l'ISLE généralisa cette loi sur toutes les espèces minérales connues à l'époque et fonda par le fait même la cristallographie scientifique.

Romé de l'ISLE (Gray1736-Paris1790)



Statue de Romé de L'Isle - Fontaine adossée à L'Hôtel de Ville de Gray édiflée entre 1857 et 1860



Goniomètre de Carangeot

- **Arnould Carangeot** né à Reims le 12 mars 1742 et mort en 1806.
- **Arnould Carangeot** est un naturaliste et minéralogiste français, inventeur du goniomètre vers 1780, il participe , en tant qu'assistant de Jean-Baptiste Romé de L'Isle, à la découverte en 1783 de la loi de constance des angles dièdres dans les cristaux de même espèce.

Carangeot invente en 1780 le
goniomètre d'application; il sera l'outil
favori de R.J. HAÜY



Goniomètre fabriqué par Develey le Jeune vers la fin du XVIIIe siècle

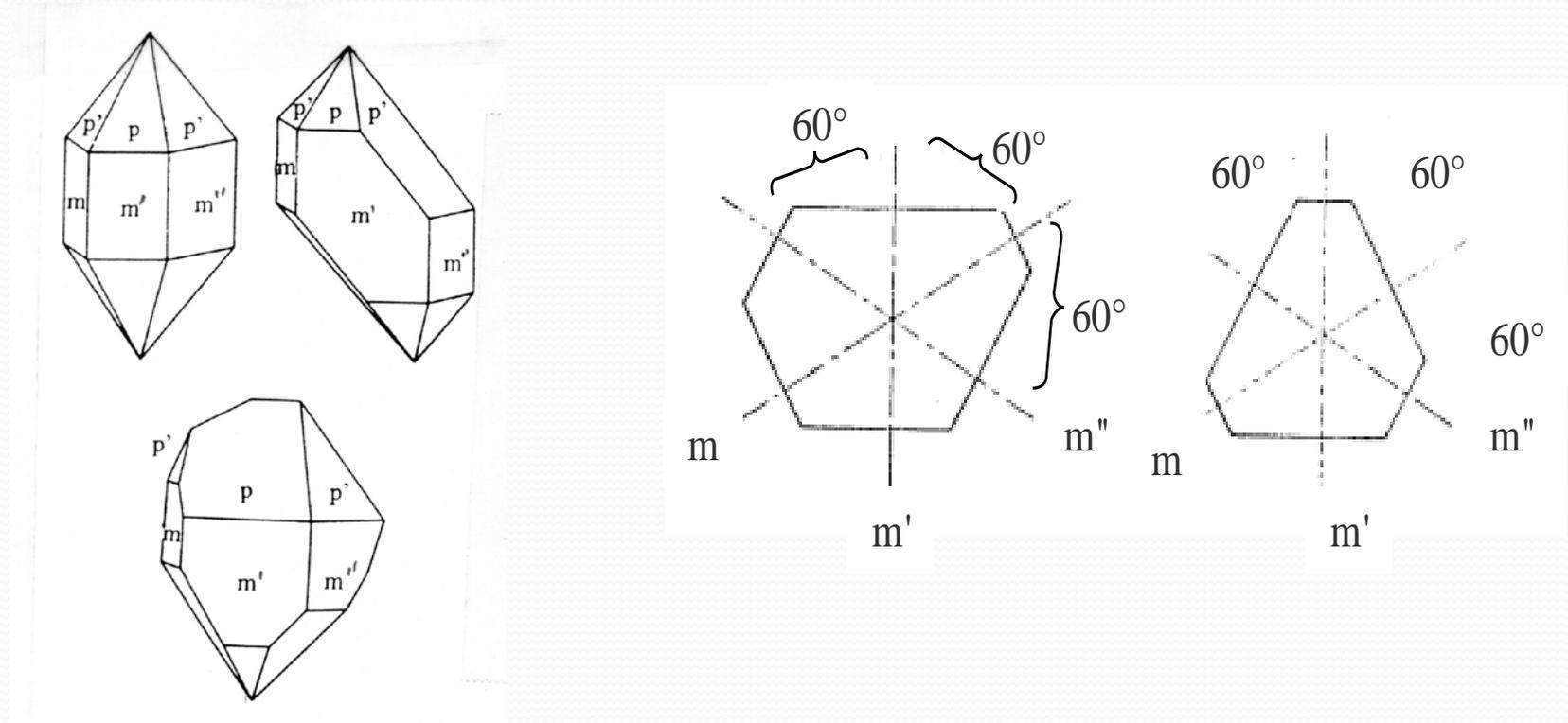


Illustration de
la loi de constance des angles
dièdres dans les cristaux de même
espèce.

Cristal de quartz



Loi de constance des angles



(a) Trois développements d'un cristal de quartz α , (b) Sections droites de ce cristal.

La loi de constance des angles est ici illustrée : pour trois faciès différents, les angles ont toujours les mêmes valeurs :
 $pm = 141^{\circ}47'$, $pp' = 133^{\circ}44'$, $mm'' = 120^{\circ}$

Loi de constance des angles

Loi de Romé de l'ISLE (1772) : Pour une même espèce cristalline, les normales aux faces font entre elles des angles qui sont indépendants du développement relatif des faces et qui sont caractéristiques de l'espèce →

Ces angles sont bien évidemment le reflet des symétries caractérisant l'espèce cristalline considérée.

Goniomètre à deux cercles coaxiaux



Goniomètre à deux cercles, à axes perpendiculaires



Seconde étape : La loi fondamentale de la cristallographie « la triple périodicité du milieu cristallin »

- Hypothèse fondamentale formulée en 1781/1782 par René-Just HAÛY (St Just En Chaussée 1743-Paris 1822).
- C'est seulement en 1912 que Max Von LAÛE (Pfaffendorf, proche de Koblenz, 1879 - Berlin 1960, Prix Nobel de physique en 1914)



René Just HAÜY : 1743-1822

- Un homme exceptionnel par ses qualités humaines
- Une destinée également exceptionnelle
- Un génie scientifique
- Nulle science n'a autant été l'œuvre d'un seul homme.



*L'abbé René-Just HAÜY,
le père de la cristallographie
1743-1822*

René Just HAÜY : 1743-1822

- Alfred LACROIX (1), parlant de la Minéralogie et de la Cristallographie, dit à son propos:

*« Nulle science n'a autant été
l'œuvre d'un seul homme »*

(1) A. Lacroix : La célébration du deuxième centenaire de la naissance de l'Abbé Haüy. Bull. Soc. Fr. Min., vol. 67, 1944.

La Calcite

- La calcite est un des minéraux les plus connus et des plus largement distribués à la surface de la Terre. Elle est le constituant principal des roches calcaires.
- Elle fut aussi, historiquement et pendant longtemps, le minéral le plus étudié, particulièrement par **RJ HAÜY** à qui nous devons la notion de maille élémentaire - « les parties insécables » - établie sur la calcite précisément parce qu'elle se clive facilement.

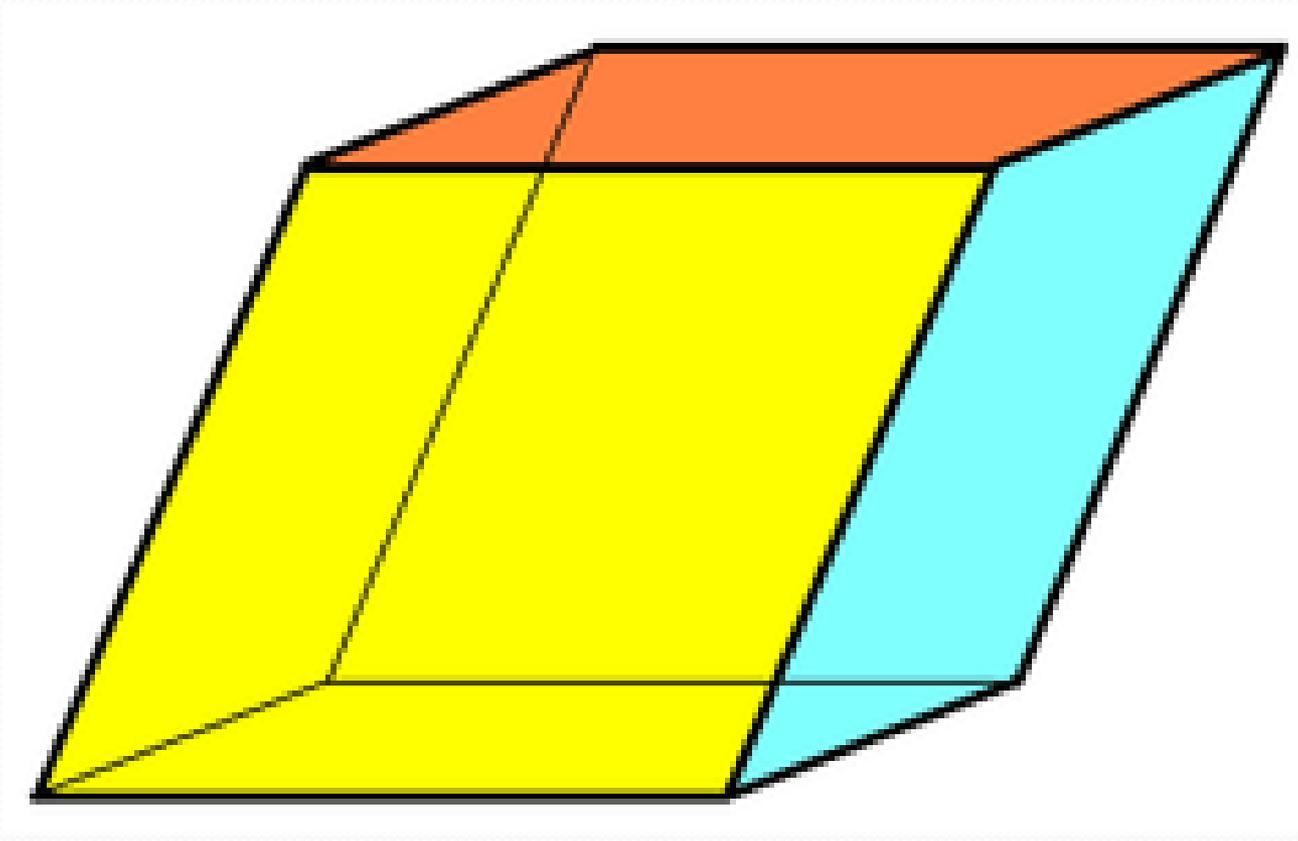
Forme rhomboédrique de la calcite : ici une petite géode contenant des rhomboèdres parfaits de calcite transparente, parfois même s'entre-pénétrant



Forme rhomboédrique de la calcite : ici encore une petite géode contenant des rhomboèdres parfaits de calcite transparente, parfois même s'entre-pénétrant



Rhomboèdre régulier



Forme plus rare de la calcite : calcite en « dent de cochon »



De la carrière de Pierre Bleue de Givet, aujourd'hui carrière Lafarge, un superbe scalénoèdre de calcite, biterminé de 35 mm de long, de couleur jaunâtre, transparent à translucide.

Photo : Joël Martin. Collection privée de minéraux et fossiles de la pointe de Givet : Joël Martin. (Aubrives 08 France) Avec l'aimable autorisation du propriétaire.



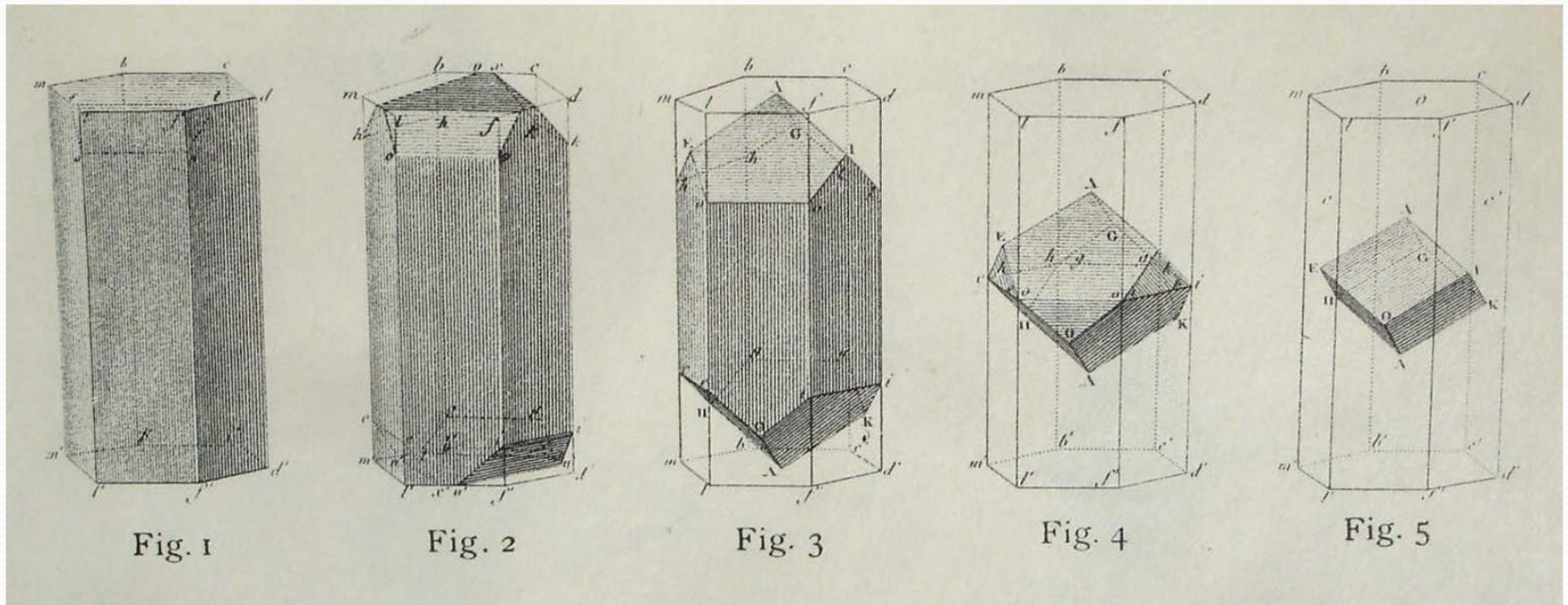
Cristaux de calcite en prismes hexagonaux



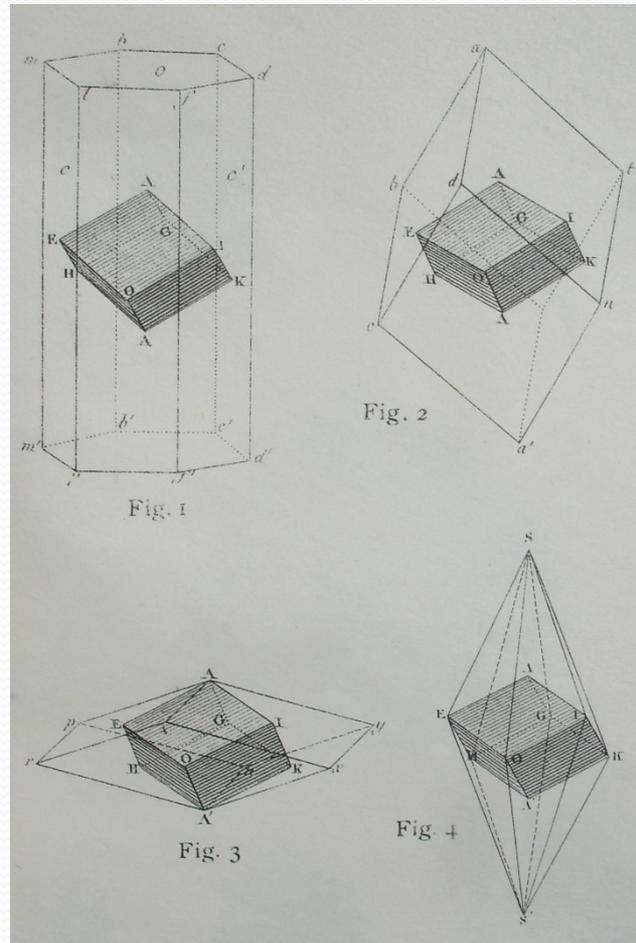
R.J. HAÜY « cristallographe »

- Selon la légende, René Just Haüy "cassait" des cristaux de calcite en morceaux de plus en plus petits. Quelque soit la forme initiale, il aboutissait toujours à un rhomboèdre.
- **Il supposa alors que cette subdivision devait s'arrêter à un certain moment et il appela le plus petit parallélépipède la "molécule intégrante".**
- Il ne se prononça pas sur le contenu de ce petit volume mais en fixa la géométrie. Ce raisonnement est tout à fait analogue de celui des grecs sur les atomes.
- Pour une espèce cristalline donnée, la molécule intégrante d'Haüy avait une forme bien déterminée (pour la calcite, un rhomboèdre) et une composition caractéristique de l'espèce (pour la calcite... Mais on le trouva bien plus tard... un ion Ca^{2+} pour un ion CO_3^{2-})

Troncature progressive du prisme hexagonal en rhomboèdre (Dessins de RJ HAÜY)



Inscription du rhomboèdre dans les différentes formes de la calcite

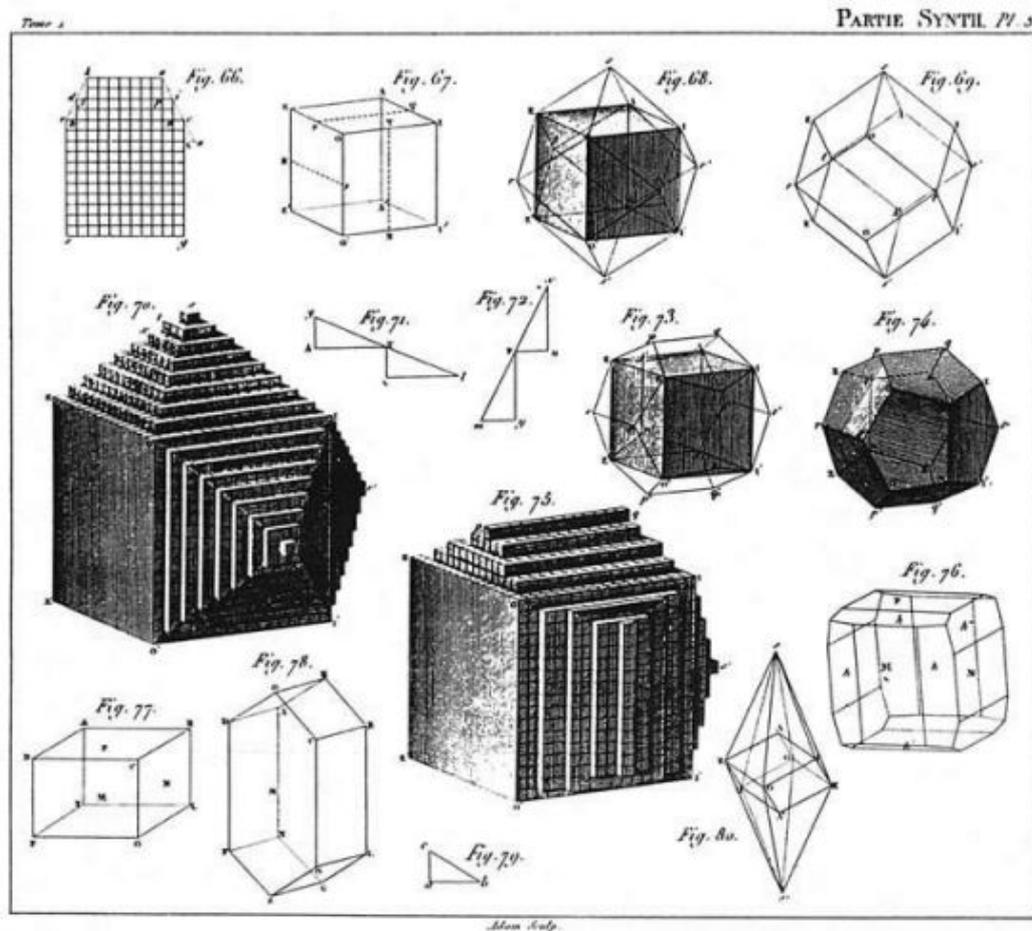


Hypothèse de René Just

Haüy :

- Un cristal d'une certaine espèce est formé, quelle que soit sa morphologie, par la juxtaposition de petits parallélépipèdes élémentaires tous égaux entre eux et caractéristiques de l'espèce. La molécule intégrante.
- → La maille élémentaire de l'espèce cristalline.

Quelques dessins originaux de R.J. Haüy expliquant comment à partir d'une même "molécule intégrante", on pourrait retrouver quelques formes classiques.



Caractère de l'état cristallin:

- De l'hypothèse d'Hauy découle la caractéristique fondamentale de la matière cristallisée :

**Un milieu cristallisé
est
un milieu spatialement périodique.**

Écriture vectorielle de la triple périodicité

- Un **vecteur** est un être mathématique qui peut représenter une **translation**. Pour écrire l'ensemble des vecteurs représentant toutes les translations qui, à partir d'un motif chimique élémentaire, vont générer tout le cristal, il faut se définir **un repère**. On choisit, en général, comme **vecteurs de base de ce repère, ceux qui correspondent aux 3 translations de plus petit module, non coplanaires**, faisant se correspondre des motifs chimiques élémentaires plus proches voisins et associées simplement aux éléments de symétrie principaux du cristal.
- On désigne **les trois vecteurs de base par \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}** .
- Dans l'espace du cristal, chaque motif élémentaire se déduit alors d'un motif chimique élémentaire dont un des points est choisi arbitrairement comme origine par une translation \vec{T}_{uvw} du type :
- $$\vec{T}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$
- où **u, v, w désignent trois entiers relatifs quelconques**.

Loi de René Just Haüy :

- Cette hypothèse dût attendre 1912 pour être vérifiée expérimentalement par Max Von LAUE qui eut l'idée d'utiliser la périodicité supposée d'un cristal comme réseau de diffraction pour prouver la nature ondulatoire des rayons X.
- L'hypothèse d'Haüy deviendra alors une loi : la seconde loi de la cristallographie géométrique.

- C'est en effet Max Von Laue qui réalisa la première expérience de diffraction des rayons X par un cristal de blende (ZnS) en 1912 et reçut le Prix Nobel de Physique en 1914.

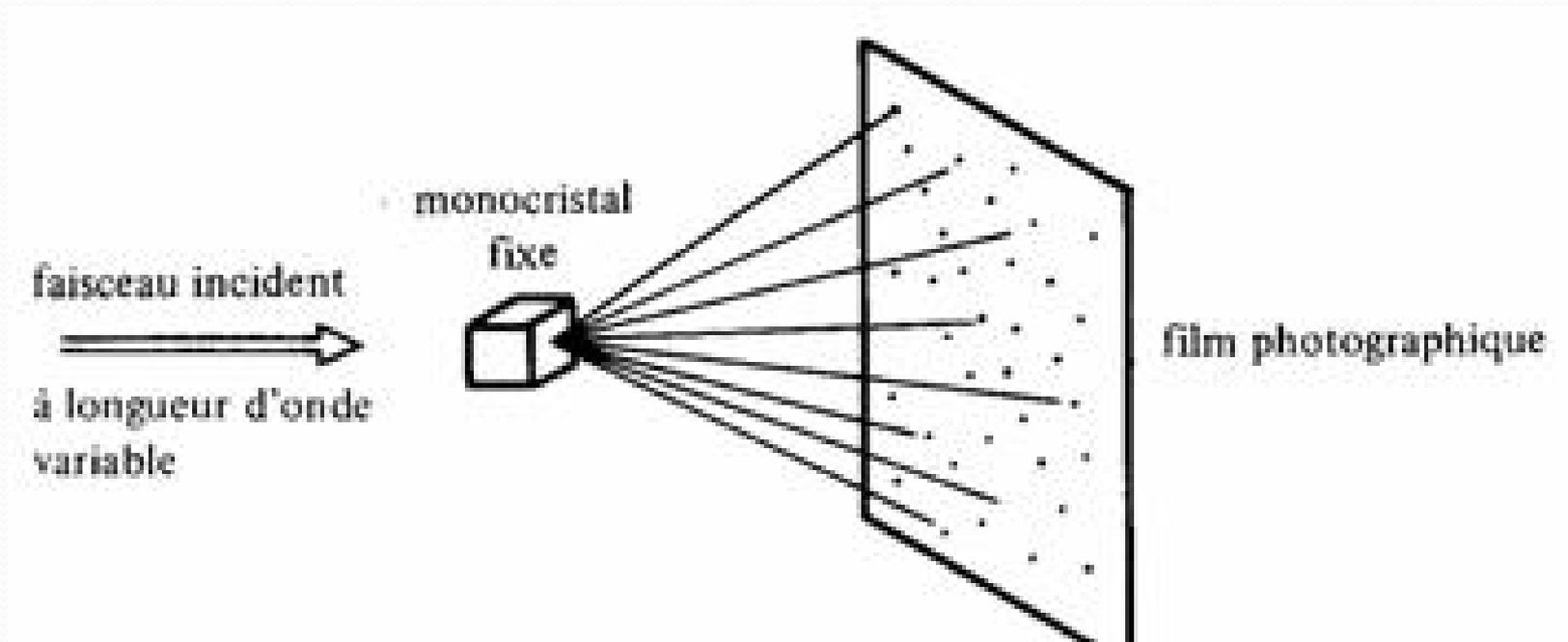
Il avait ainsi prouvé du même coup :

- *- d'une part, la périodicité de la matière cristallisée postulée par René Just Haüy en 1782,*
- *- d'autre part, le caractère ondulatoire des rayons X avec une longueur d'onde qui est de l'ordre de grandeur de la périodicité spatiale dans les cristaux.*

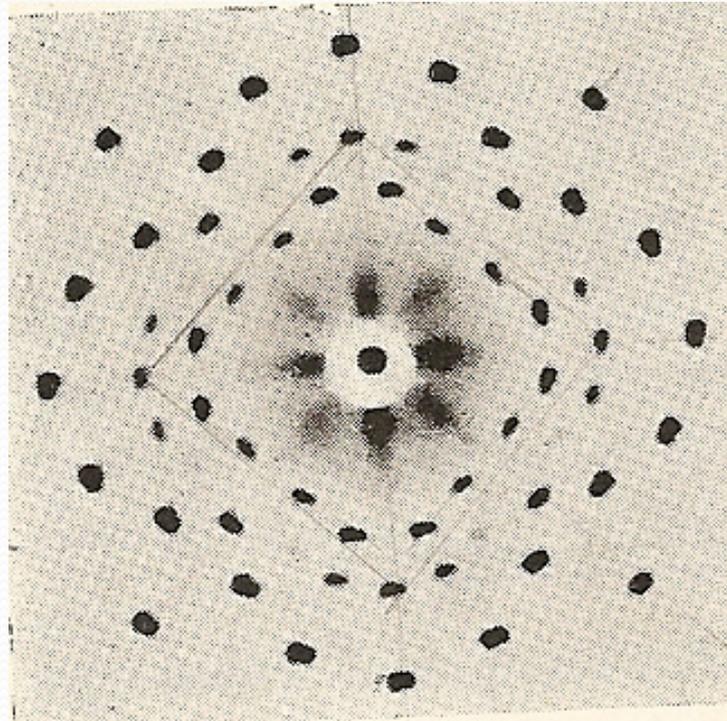
Max von LAUE (Pfaffendorf, proche de Koblenz, 1879 - Berlin 1960
Prix Nobel de physique en 1914)



Cliché de Laue :



Cliché de Laue : NaCl

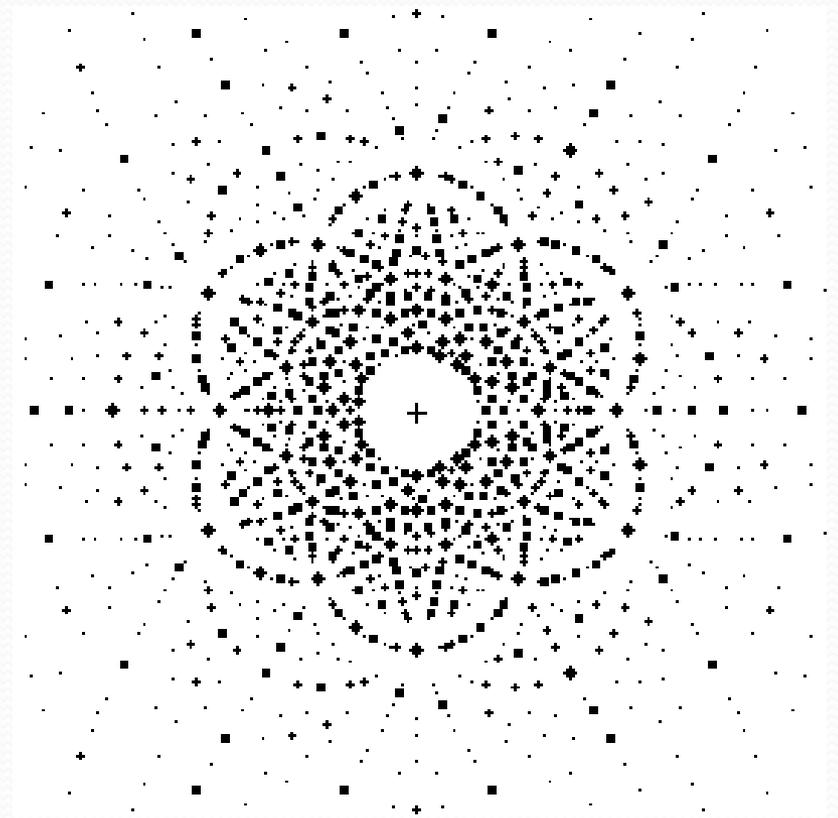


Axe [100] suivant le faisceau de RX / Rayonnement polychromatique W

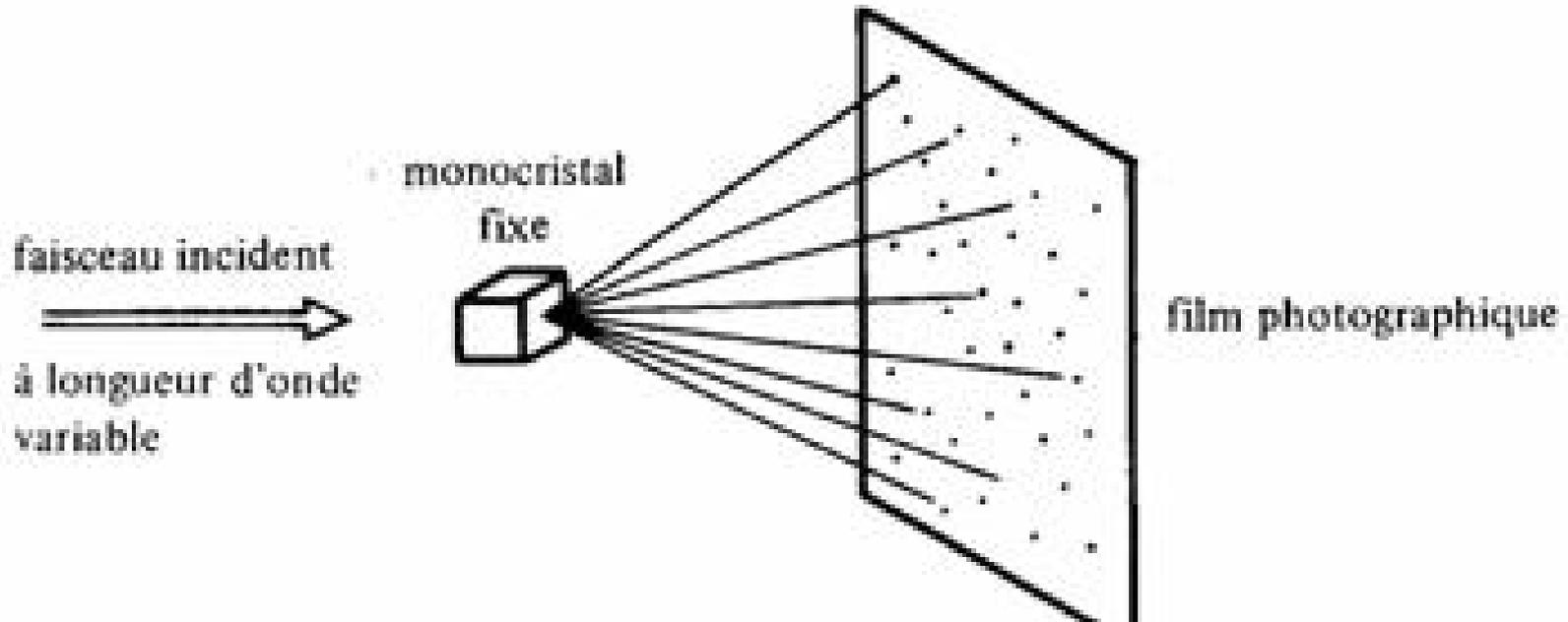
Diffraction de rayons X sur un monocristal, cliché de Laue :

on peut déduire l'organisation des atomes d'après l'organisation des taches de diffraction

- Alain Soyer
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS
Universités P. et M. Curie et D. Diderot
4, place Jussieu - tour 16
Case 115
F-75252 PARIS CEDEX 05



Il n'y a rayon diffracté par un cristal que dans certaines directions de l'espace !!!!



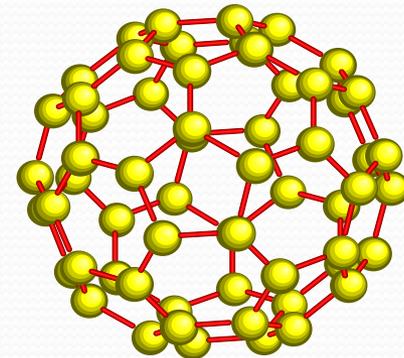
3^{ème} étape : Dénombrement et description, a priori, de toutes les structures cristallines possibles... la rationalité des mathématiques.....

(A. SCHÖNFLIESS et E. FEDOROV) ~1880

- Les opérations de symétrie d'un cristal doivent être compatibles avec la triple périodicité; elles peuvent être représentées par des opérateurs matriciels.
- Théorie des groupes et calcul matriciel.
- L'ensemble des opérations de symétrie d'un cristal constitue un groupe ; de même pour l'ensemble des matrices qui les représentent.
- Trouvent les 230 groupes d'espace (230 structures cristallines... En faisant abstraction des atomes qui les constituent)

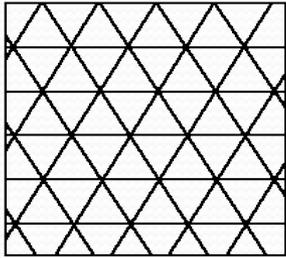
Exemple : les axes d'ordre 5 sont interdits en symétrie cristalline.

Des axes 5 sont trouvés dans le règne animal ou végétal ainsi que dans certaines molécules :

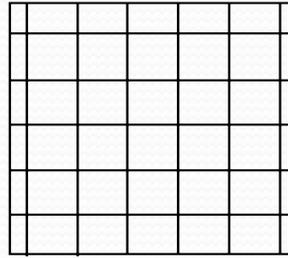


En revanche, l'axe 5 est interdit dans un milieu périodique, à 2 ou à 3 dimensions : En effet, on peut réaliser un pavage à l'aide de pavés tous identiques (la maille du pavage !) si ceux-ci sont des carrés, des rectangles, des losanges, des parallélogrammes ou des hexagones mais pas des pentagones !

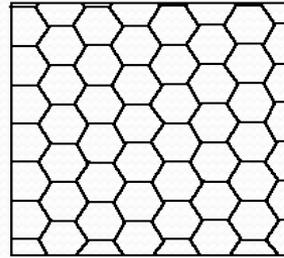
Pavages périodiques à deux dimensions



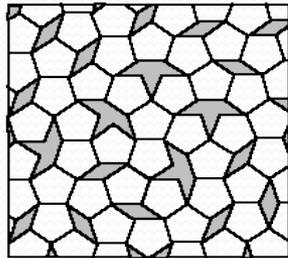
Connectivité 6



Connectivité 4



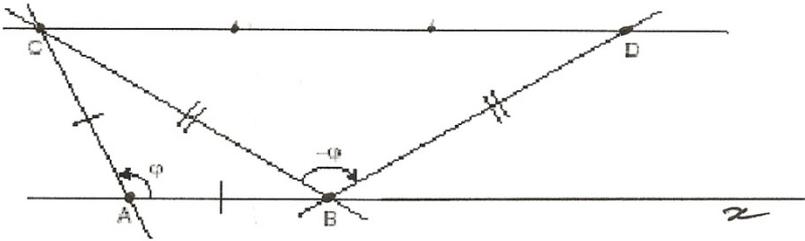
Connectivité 3



Pas de pavage périodique du plan
avec des pentagones

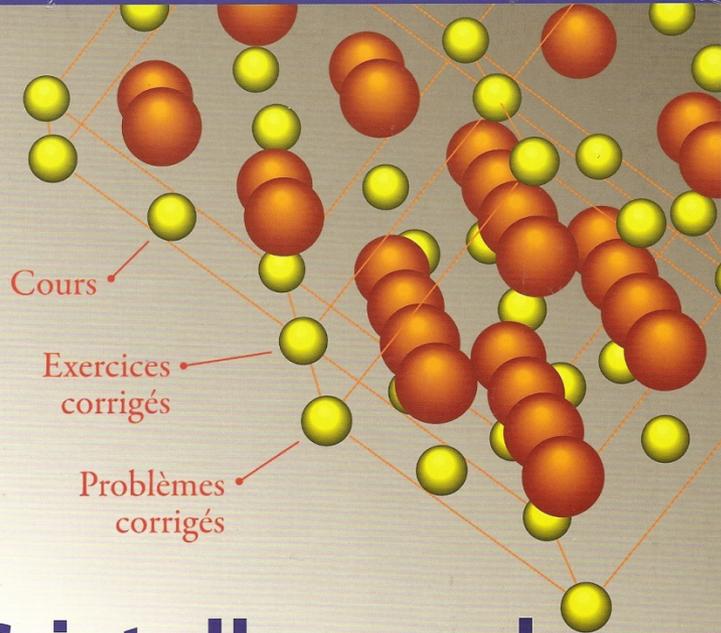
- Possibles avec des parallélogrammes, des losanges, des triangles équilatéraux, des rectangles, des carrés, des hexagones mais pas des pentagones !!!

Illustration simple : Seules les rotations $2\pi/n$, avec $n = 1, 2, 3, 4$ ou 6 sont permises



- Soient A, B, C et D des points équivalents dans des translations de type \vec{T}_{uvw}
 $\vec{AB} = \vec{t}$ avec \vec{t} plus petite translation dans la direction Ox.
 C est obtenu par rotation φ autour d'un axe $\perp \varphi = 2\pi/n$ perpendiculaire en A au plan de la feuille.
 D est obtenu par rotation ϕ autour d'un axe $-\varphi = -2\pi/n$ perpendiculaire en B au plan de la feuille.
- D'après les propriétés de la figure, on montre que $\vec{CD} \parallel \vec{AB}$
- donc $\vec{CD} = k \vec{AB}$ avec $k = \text{entier}$. En explicitant CD dans le triangle BCD, il vient :
- $1 + 2 \cos \varphi = k$
- Soit, $-1 \geq \cos \varphi = (k-1)/2 \geq -1$
 avec $\varphi = 2\pi/n$

Licence 3 • Master • Écoles d'ingénieurs
Préparations au CAPES et à l'agrégation



Cristallographie géométrique

Nadine Millot • Jean-Claude Nièpce



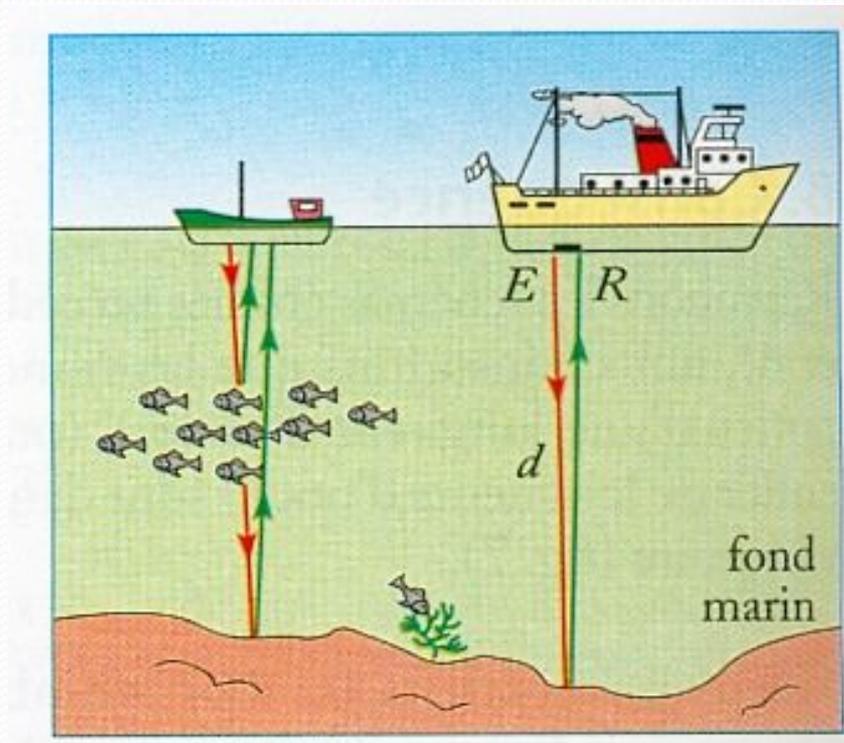
Lavoisier

La cristallographie à la base du génie des matériaux : seconde partie

- Application visée / Structure cristalline imposée
- → Seules certaines structures cristallines peuvent autoriser certaines applications
- **Exemple des cristaux piézoélectriques**

Applications des cristaux piézoélectriques

- Le sonar (développé par Paul Langevin et ses collaborateurs pendant la Première Guerre mondiale).



Applications des cristaux piézoélectriques

- L'échographie prénatale ou pour la détection de tumeurs.



Applications des cristaux piézoélectriques

- Horloges et montres « à quartz ».



Applications des cristaux piézoélectriques

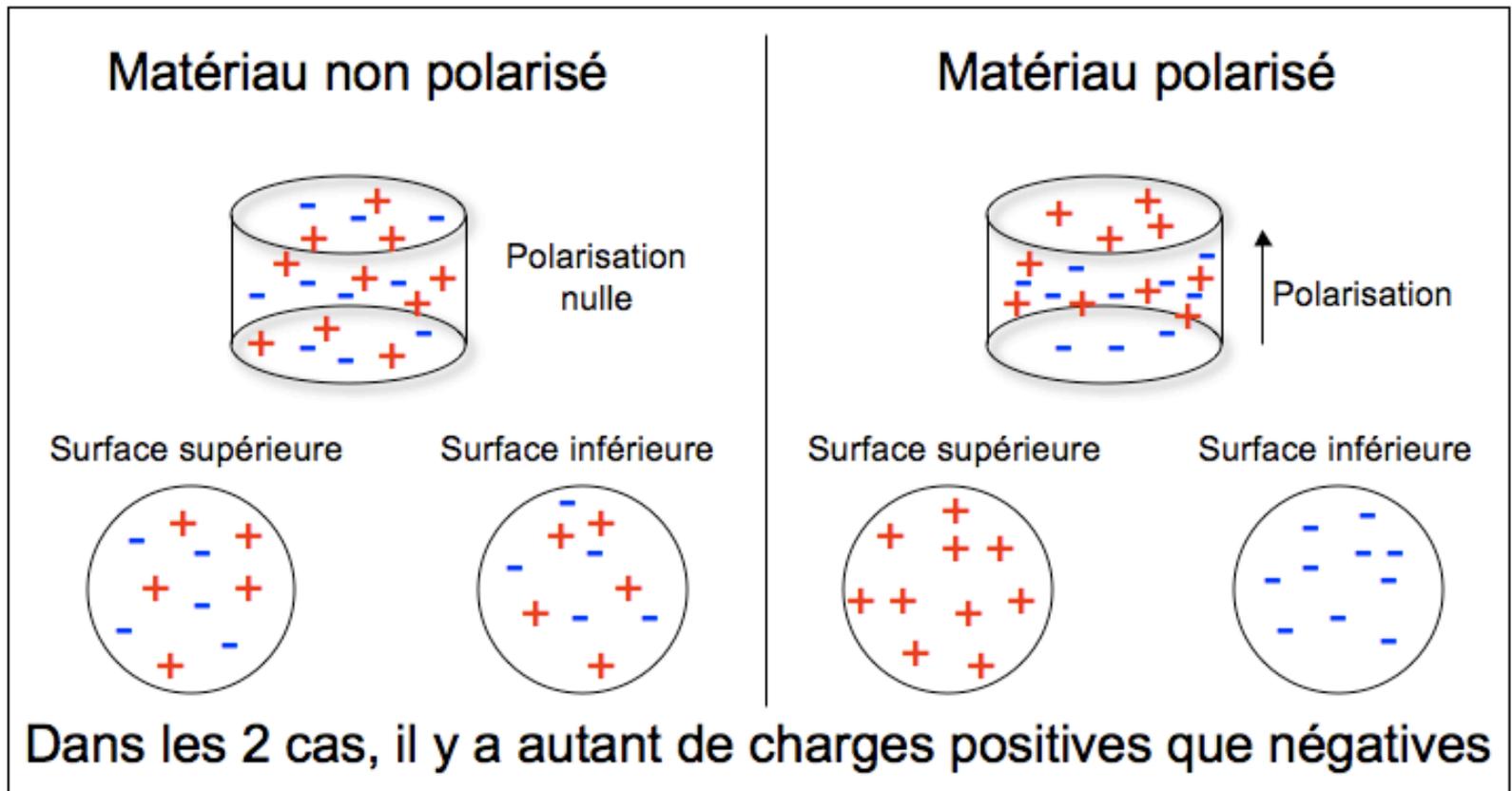
- Biquets « piézoélectriques ».



Qu'est ce que la piézoélectricité ?

- La piézoélectricité est un couplage entre propriétés électriques et mécaniques.
- Si on applique à un cristal piézoélectrique une tension électrique, il va se déformer : on parle d'effet piézoélectrique indirect.
- Inversement, une contrainte mécanique (une pression - par exemple - induite en appuyant sur le solide) crée une tension.
- Le cristal se polarise* ; il agit comme capteur détectant la contrainte.

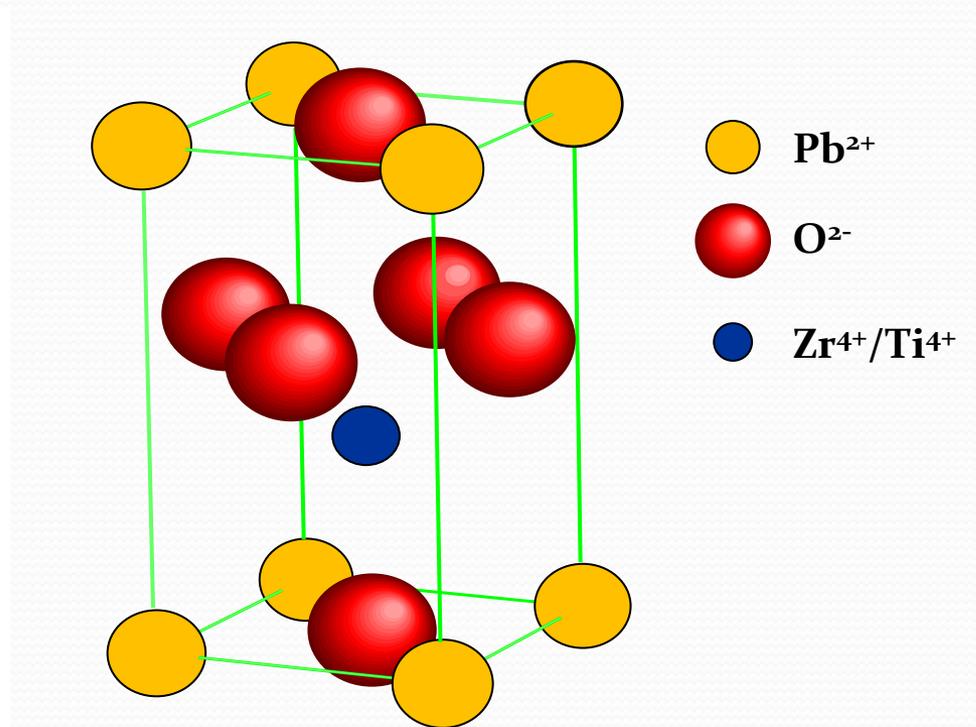
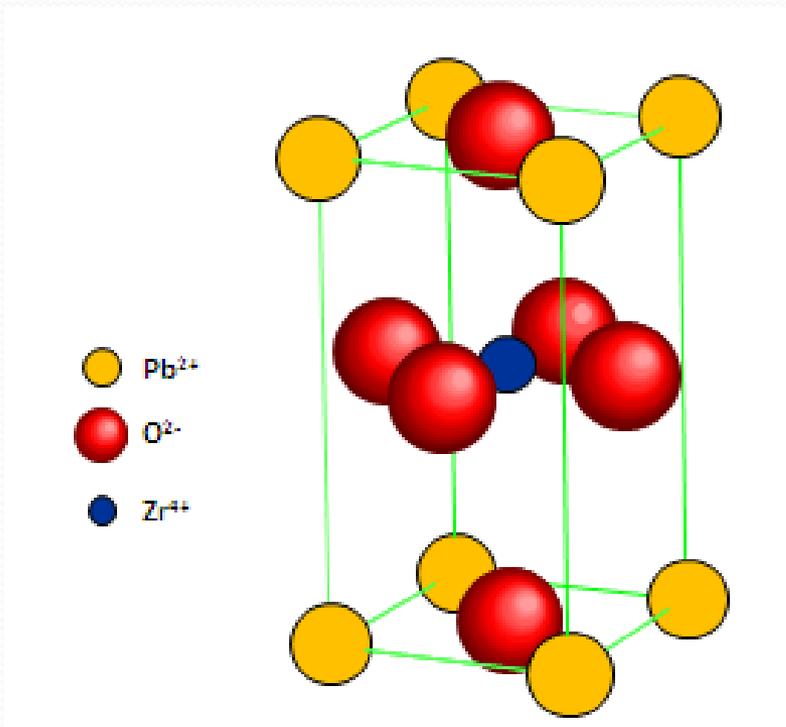
*Qu'est-ce que la Polarisation ?



Seuls certains cristaux peuvent être piézoélectriques

- D'une manière plus générale, on classe les cristaux (réels, c'est-à-dire 3D) suivant leurs symétries en 230 groupes d'espace regroupés en 32 classes cristallines.
- Il existe 21 classes non centro-symétriques parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques.
- L'existence de la piézoélectricité est liée aux symétries de la structure cristalline.
- Un cristal ne peut pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre de symétrie.

Structures cristallines présentant le phénomène : BaTiO_3 , PbZrO_3 , $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$



D'autres cristaux peuvent présenter une polarisation

- Sous l'influence d'un champ électrique : cristaux ferroélectriques (Applications : condensateurs céramiques de forte capacité sous un faible volume : électronique portable ; mémoires ferroélectriques)
- Sous l'influence de la chaleur : cristaux pyroélectriques (Applications : capteurs solaires, caméras infra-rouge,)



Merci

pour votre attention.