



Le cristal, objet d'émerveillement

Dès la préhistoire, l'Homme, dans sa quête des richesses du monde souterrain, découvre des pierres aux formes et matières très variées. Certaines, comme le cristal aux multiples facettes, provoquent l'émerveillement. A la Renaissance, elle seront parfois appelées « **les étoiles du monde inférieur** »



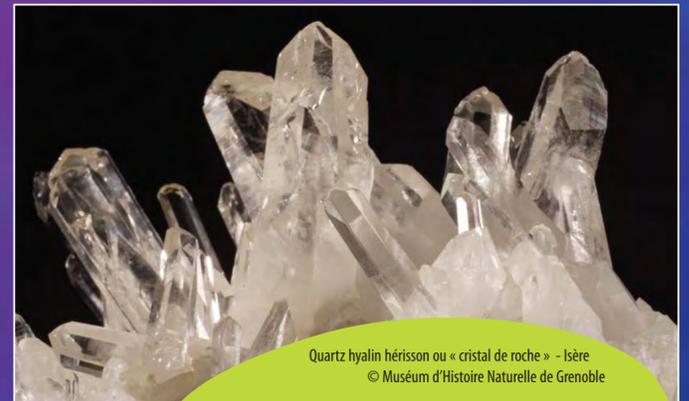
Pierres et cristaux de grottes aux formes multiples. Source : Institut Néel-CNRS

Une multitude de formes, des pierres « angulaires »

Ces pierres présentent une multitude de formes et de couleurs. Elles peuvent être des pierres parfaitement «angulaires», limitées par des faces planes, plus ou moins lisses, paraissant être comme fabriquées. Bien étrange est cette pierre transparente que l'on appelle « **Cristal de roche** ».

Une multitude de couleurs

Leurs couleurs et géométries multiples ont suscité mysticisme et fascination : les cristaux sont objets de symboles, dotés de «vertus», de pouvoirs surnaturels par des hommes avides de maîtriser le monde. Des pouvoirs censés guérir, voire protéger. . .



Quartz hyalin hérissou ou « cristal de roche » - Isère
© Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble

Cristal : un mot venu du froid

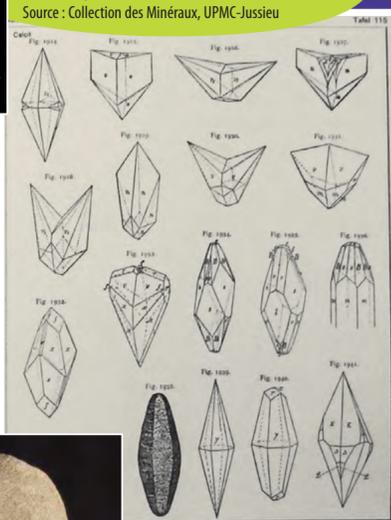
L'étymologie du mot « cristal » offre un indice de premier questionnement sur l'origine des pierres. Ce mot vient du grec « krystallos » : glace. Le cristal de roche serait-il de l'eau qui aurait subi un gel si intense que cette glace serait devenue éternelle ? Cette analogie entre le cristal de roche et d'autres matériaux transparents se retrouve dans le verre en « cristal »... qui n'est pas un cristal, mais un verre riche en plomb

Leurs couleurs, leur transparence, leur rareté en ont fait des objets précieux très rapidement utilisés dans les bijoux et joyaux. Ils sont devenus symboles de puissance et de richesse.



Calcite - Isère © Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble

Planche de l'Atlas der Kristallformen 1913-1923 (20 volumes !) où Victor Goldschmidt a dessiné 2544 formes différentes pour la calcite.
Source : Collection des Minéraux, UPMC-Jussieu



Calcite - St Marcellin Isère
© Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble



Elbaite, © Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble



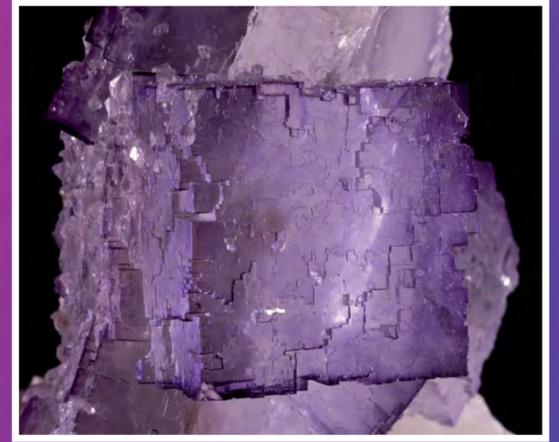
Fluorite © Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble

Cristal : une définition qui évolue au fil du temps

- Au 18e siècle, le terme cristal s'impose aux savants pour désigner toutes les pierres angulaires limitées par des faces.
- Au début du 19e siècle, le cristal désigne tous les matériaux solides homogènes limités par des faces.
- Aux 20e et 21e siècles, le cristal désigne tous les matériaux ordonnés à l'échelle atomique.



Le cristal, objet de questionnement



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

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

Pierres angulaires

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

Expliquer les faces

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

Imaginer le cristal ...

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

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

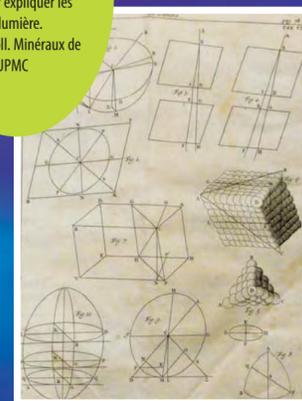
la « **cristallographie** ».

...sans le « voir »

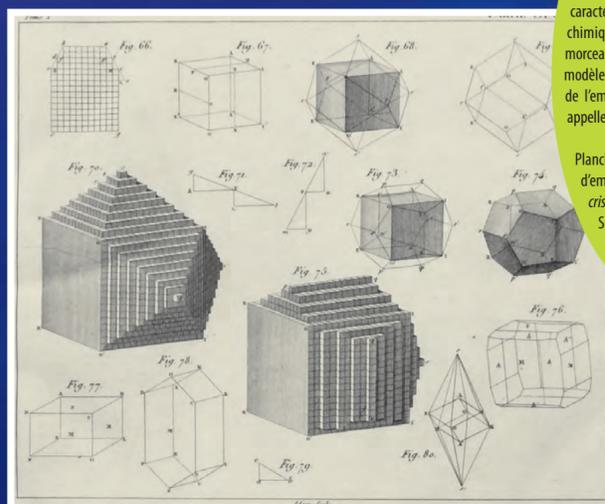
Au 19^e siècle, des savants français et allemands inventent le concept de symétrie pour classer les cristaux. Ils utilisent les mathématiques pour formaliser ce classement. Ainsi à l'aube du 20^e siècle, sans outils pour « voir » dans le cristal, les cristallographes ont proposé la notion de répétition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



Christiaan Huygens, *Tractatus de Lumine* 1690. Planche présentant un empilement dans les cristaux, utilisée pour expliquer les trajets de la lumière. Source : Coll. Minéraux de Jussieu. UPMC



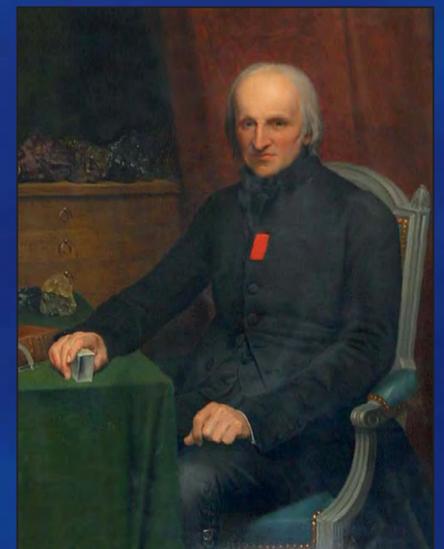
Romé de l'Isle. © Musée Baron Martin



Un empilement de briques élémentaires

Les formes cristallines ne doivent donc rien au hasard, chacune est une caractéristique propre à chaque corps chimique solide. En observant des morceaux de calcite brisée, Haüy bâtit un modèle dans lequel les cristaux résultent de l'empilement de petites **briques** qu'il appelle des **molécules intégrantes**.

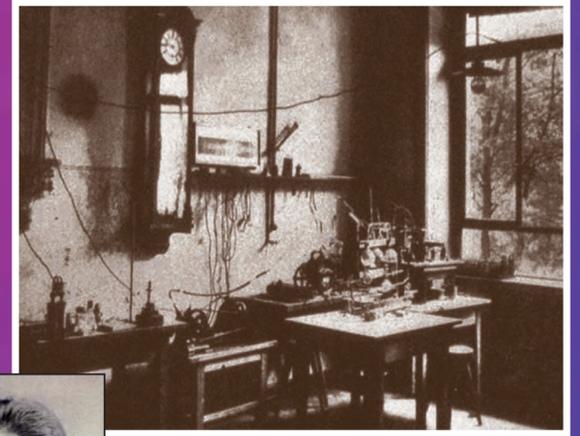
Planche montrant des exemples d'empilements, extraite du *Traité de cristallographie* de Haüy (1822). Source : Coll. Minéraux de Jussieu. UPMC



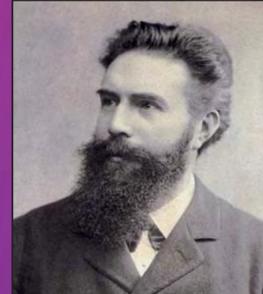
René Just Haüy. © Ecole des Mines de Paris



Le cristal et les rayons X, outils de connaissance des matériaux



Laboratoire de Wilhelm Conrad Röntgen. © Deutsches Röntgen Museum



Wilhelm Conrad Röntgen Prix Nobel 1901
© Deutsches Röntgen Museum

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

Les rayons X...

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

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

... pour « voir » les cristaux

Il est donc possible d'utiliser les rayons X pour comprendre le cristal, pour «voir» sa structure intime. Les **Bragg père et fils** développent cette nouvelle science de radiocristallographie. La «diffraction» des rayons X passe alors du statut de phénomène physique à celui d'outil d'exploration de l'organisation des atomes au sein des cristaux.

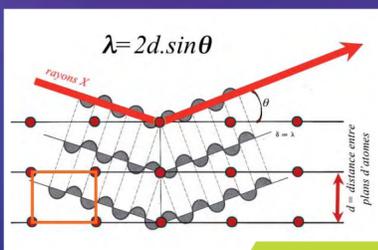
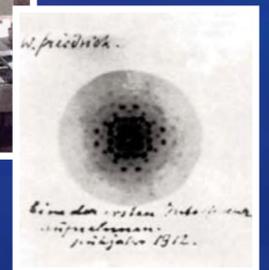
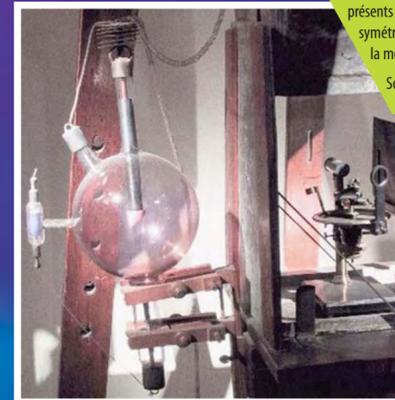
Les rayons X nous permettent de voyager à l'intérieur du cristal, il s'ensuit une multitude de travaux. Beaucoup de ces savants pionniers obtiendront le prix Nobel.



Max von Laue Prix Nobel 1914

Cliché de **diffraction des rayons X** obtenu en avril 1912 par Friedrich & Knipping, sur un appareil de leur construction, avec un cristal de sphalérite ZnS. Ces taches sont dues à une déviation et une division du faisceau de rayons X par le cristal (c'est la diffraction des rayons X par le réseau régulier périodique des atomes présents au sein du cristal). Si le cristal a une symétrie donnée, le cliché de diffraction aura la même symétrie.

Source : Friedrich & Knipping
Coll. Cavendish Laboratory

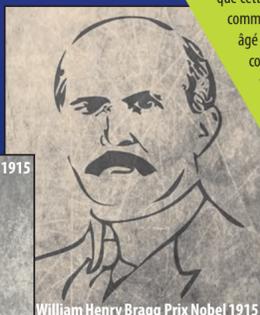


Loi de Bragg,

Source : «Voyage dans le Cristal»

William Henry Bragg, professeur de physique, est persuadé que les rayons X sont des particules identiques aux électrons, mais ne portant pas de charge électrique. Avec les résultats de Laue, il comprend que cette expérience conforte l'interprétation des rayons X comme étant une lumière (ou une onde). Son fils, alors âgé de 22 ans, est un supporter inconditionnel de la conception défendue par son père et c'est en voulant la prouver qu'il formule la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ qui relie la déviation des faisceaux à la distance entre les plans formés par les atomes.

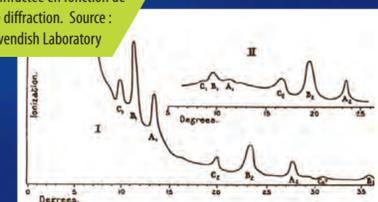
William Lawrence Bragg Prix Nobel 1915



William Henry Bragg Prix Nobel 1915

Le diffractomètre de Bragg comporte une source qui irradie selon un angle connu la surface d'un cristal clivé et un détecteur orienté selon un angle égal à l'angle d'incidence qui enregistre l'intensité des faisceaux diffractés.

Ce diffractomètre équipé d'un détecteur à gaz permet une mesure directe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Source : Coll. Cavendish Laboratory





Voyage d'Alice et Joseph au pays des cristaux



Joseph Fourier
 Egyptologue, administrateur et savant. Préfet de l'Isère en 1802, il étudie la propagation de la chaleur et il a besoin d'outils mathématiques plus performants pour la calculer. Il découvre alors qu'une fonction périodique complexe peut être décomposée en une somme de fonctions plus simples (sinusoïdales comme des ondes), que l'on appelle série de Fourier. Cette information est codée par sa Transformée de Fourier. Les chercheurs utilisent cette Transformée de Fourier pour « voir » l'intérieur de l'objet complexe périodique qu'est le cristal.
 Source : Wikipedia

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

Utilisez les mathématiques pour visualiser les cristaux

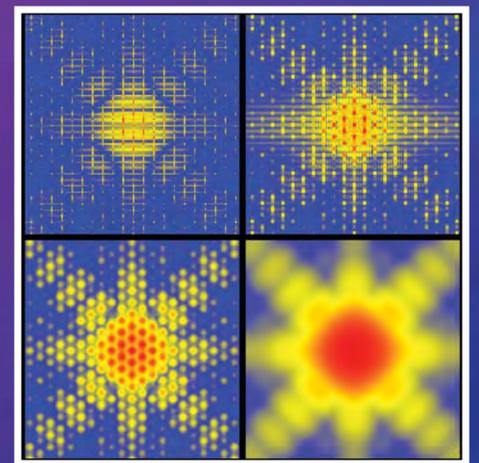
Il y a une relation mathématique rigoureuse appelée « **Transformée de Fourier** » entre cet « espace réciproque », observé par la diffraction, et la réalité du cristal que l'on appelle « espace direct ». Pour comprendre cet outil, nous présentons sur ce panneau en parallèle la vision d'Alice (au pays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

Voyagez dans « l'espace réciproque »

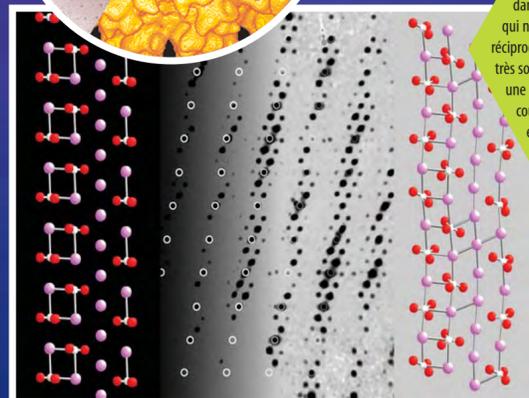
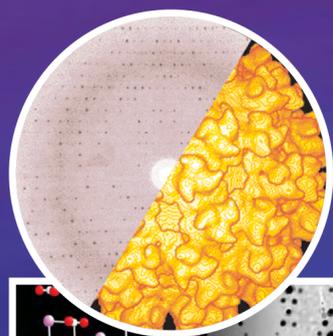
Cette observation de « l'espace réciproque » par la diffraction permet aux scientifiques de voir la symétrie d'un cristal, la dimension de sa bricole de base et de « voir » les atomes : **la diffraction est une empreinte digitale qui permet de distinguer chaque cristal.**

Pour en savoir plus...

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



Diagrammes de diffraction obtenus en envoyant des rayons X cohérents sur un cristal artificiel de circuit électronique. © IUCr - journals



Ces images présentent en parallèle la vision d'Alice (au pays des merveilles), qui a des yeux permettant de voir directement le monde, le cristal et les atomes dans « l'espace direct », et celle de Joseph (Fourier), qui ne voit ceux-ci que par diffraction dans « l'espace réciproque ». Pour voir dans le cristal les chercheurs utilisent très souvent cette diffraction des rayons X. Les rayons X sont une lumière ayant une longueur d'onde mille fois plus courte que la lumière visible, proche de la distance entre les atomes. Ils utilisent aussi la diffraction des neutrons et celle des électrons.

© IUCr - journals

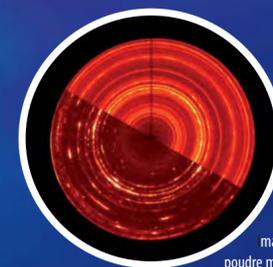
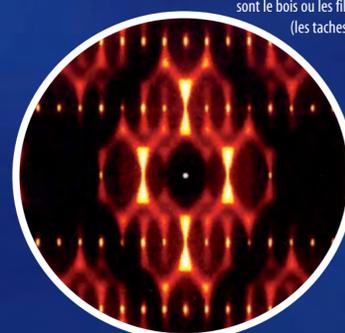


image de diffraction d'une poudre métallurgique formée de cristaux de différentes tailles. Source : G. Artioli

Vision de Joseph d'un objet partiellement désordonné comme sont le bois ou les fils d'une toile d'araignée (les taches sont diffuses et larges)
 © IUCr - journals





La cristallographie

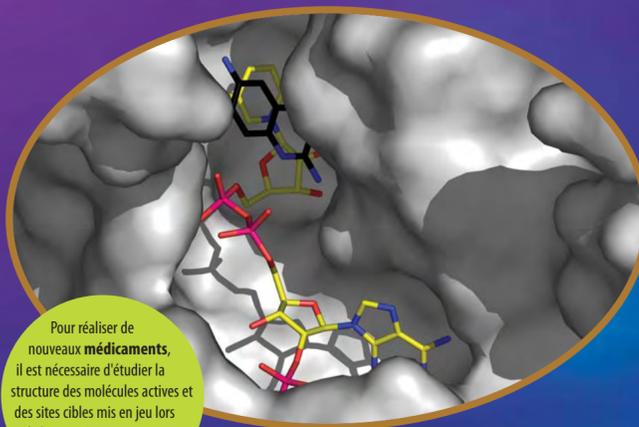
Les cristaux sont des outils précieux pour la chimie : grâce à leur étude aux rayons X, la *radiocristallographie*, ils ont permis la naissance de la cristallographie au début du 20e siècle.

Son objectif : élucider les relations entre les propriétés, la composition chimique et l'arrangement des atomes dans les cristaux.

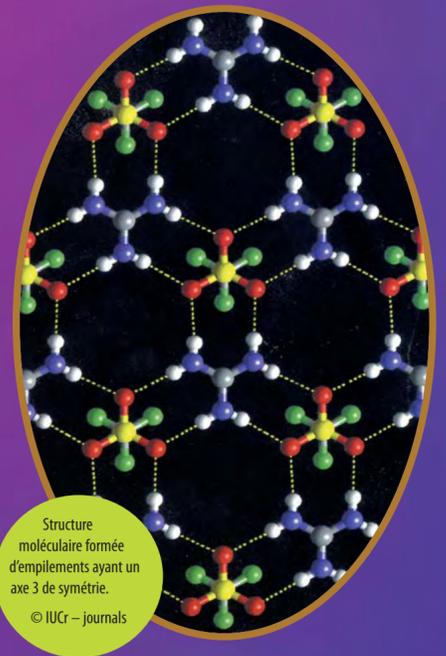
Une approche cristallographique

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

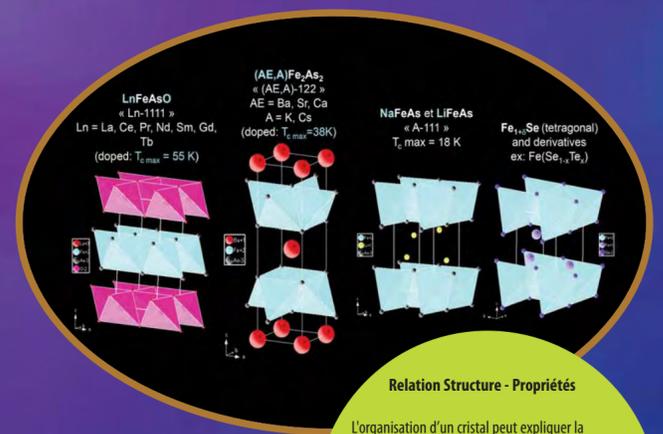
Ces applications existent non seulement en **chimie des solides** mais aussi en **chimie moléculaire**, et par conséquent dans la synthèse de nouveaux matériaux mais aussi de nouveaux médicaments.



Pour réaliser de nouveaux **médicaments**, il est nécessaire d'étudier la structure des molécules actives et des sites cibles mis en jeu lors de leurs actions.
© IUCr – journals



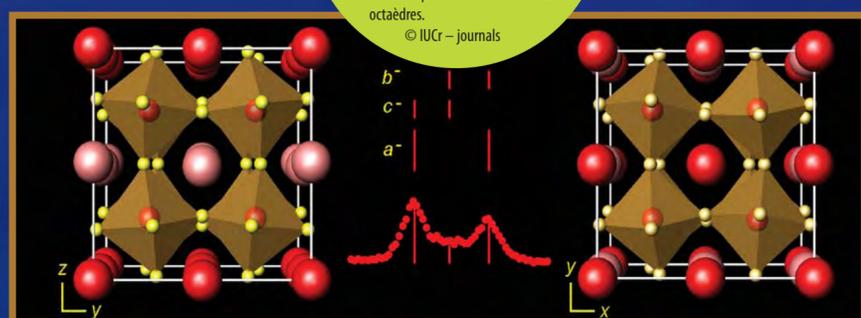
Structure moléculaire formée d'empilements ayant un axe 3 de symétrie.
© IUCr – journals



Relation Structure - Propriétés

L'organisation d'un cristal peut expliquer la relation qui existe entre sa structure à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques. Avec les progrès de la cristallographie, les chimistes peuvent "comprendre" la matière existante et surtout essayer de concevoir de nouveaux matériaux, ayant les propriétés souhaitées. C'est le cas des oxydes supraconducteurs à base de cuivre, mais aussi des derniers nés, les oxydes supraconducteurs à base de fer.

source : Institut Néel-CNRS

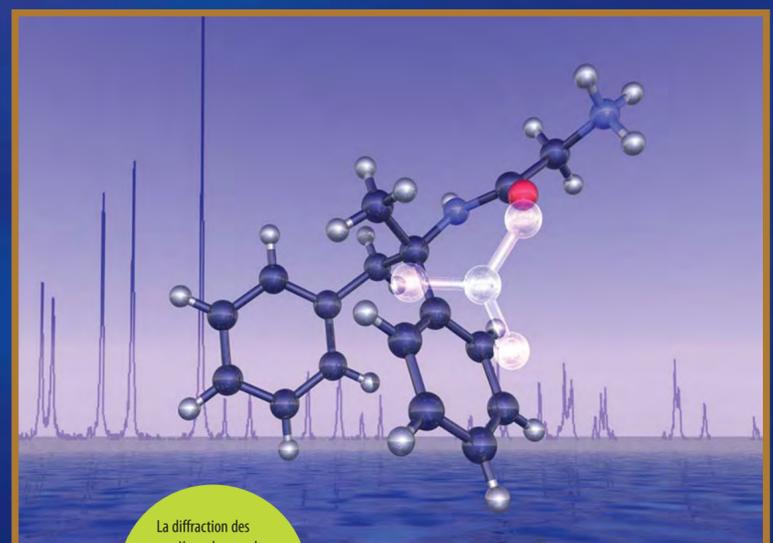


Pérovskite,

le nom d'une structure cristalline aux multiples propriétés

Dans les matériaux ayant cette structure il y a aussi une relation entre cet ordre à l'échelle atomique et les propriétés physiques observées. Leurs propriétés changent suivant les orientations des octaèdres ou suivant la nature chimique des atomes entre ces octaèdres.

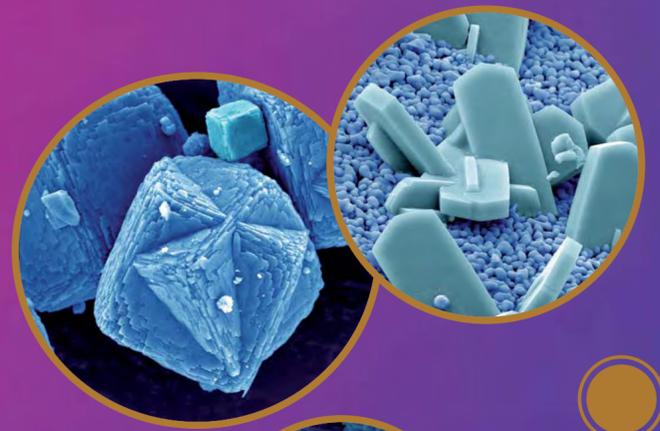
© IUCr – journals



La diffraction des rayons X sur des poudres cristallines peut être utilisée pour déterminer la structure des molécules.
© IUCr – journals



Le cristal et la chimie, les zéolites



Connaitre les cristaux de la nature pour les copier
et essayer de faire mieux...

La pierre qui bout : un cristal surprenant

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

Les rayons X mettent en évidence la structure nano-poreuse de ce cristal

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

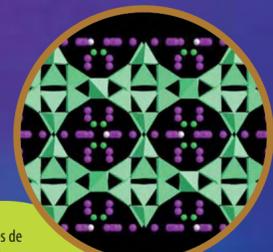
Il existe environ 50 zéolites naturelles et plus de 500 zéolites fabriquées...

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

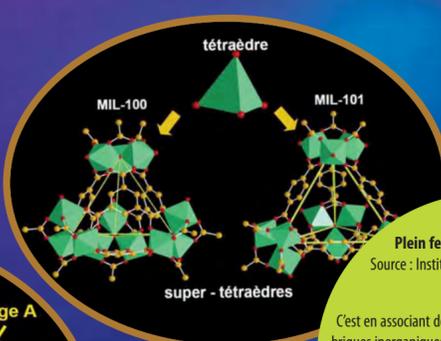
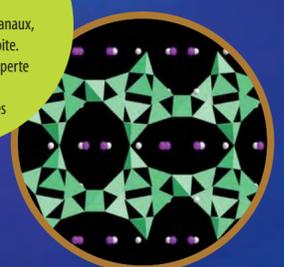
... sujets de la Médaille d'Or CNRS 2010

C'est en imaginant des super-briques pour remplacer les tétraèdres dans les empilements de différentes zéolites que **Gérard Férey** et son équipe de l'**Institut Lavoisier** ont pu synthétiser des nouveaux matériaux aux pores géants.

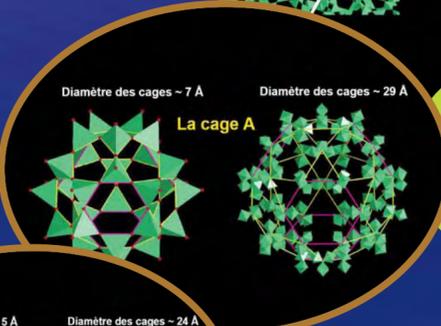
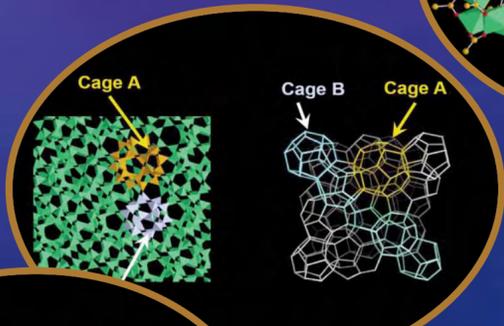
Les zéolites vues au microscope électronique
© CNRS Photothèque / D.Cot
Il existe une multitude de zéolites. Elles deviennent incontournables dans notre quotidien : utilisées comme anticalcaire pour les appareils électroménagers ou indispensables pour la pétrochimie et même pièges à odeur dans les caisses à chat !



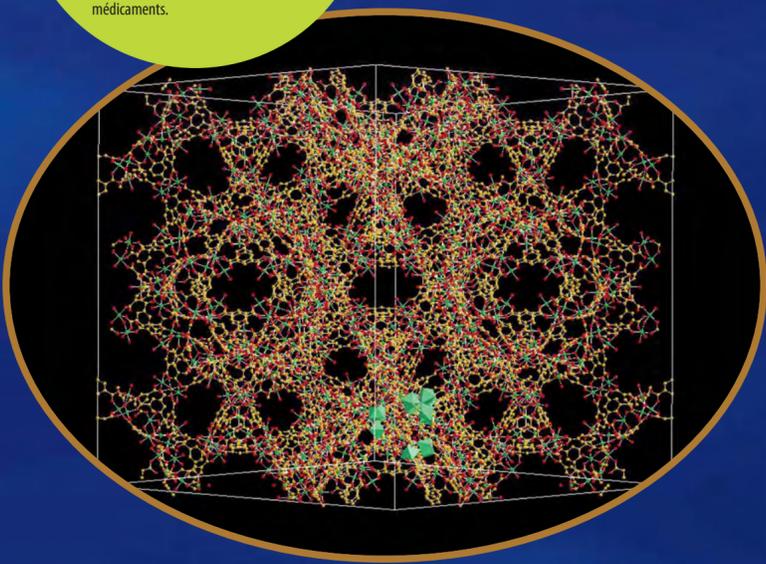
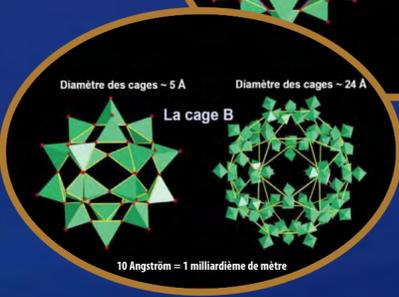
Les études de cristallographie permettent de voir la structure en canaux de la stilbite et d'y localiser l'eau :
- à 42°, l'eau entre dans les canaux,
- à 168°, l'eau sort de la stilbite.
Le chauffage entraîne une perte d'eau dans les canaux.
Source : IMN-Nantes



Plein feux dans le MIL-100
Source : Institut Lavoisier & Gerard Férey
Médaille d'Or CNRS 2010
C'est en associant des molécules organiques et des briques inorganiques que Gérard Férey et son équipe de l'Institut Lavoisier de Versailles ont pu créer de nouveaux matériaux poreux comme le MIL-100 puis le MIL-101 avec des cages géantes, dix à cent fois plus grandes que celles des zéolites, qui peuvent jouer le rôle de réservoir de gaz, de molécules et même de médicaments.



Connaitre la zéolite ZSM-39 pour créer le poreux MIL100 : les « super-tétraèdres » sont des super-briques.
Source : Institut Lavoisier

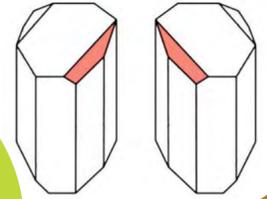
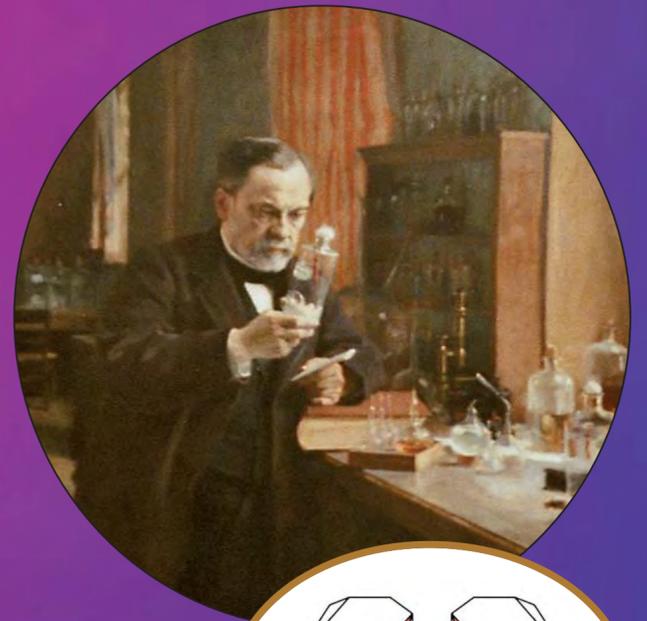


10 Angström = 1 milliardième de mètre



Le cristal, la chiralité et Pasteur

La chiralité est une notion fondamentale utilisée en chimie et en physique. Existant dans certains cristaux, elle est une réalité pour la chimie du vivant et une condition indispensable pour certaines propriétés physiques.



En examinant les cristaux d'acide tartrique, **Louis Pasteur** remarque que deux formes de cristaux, images l'une de l'autre dans un miroir, coexistent dans le même échantillon. Il sépare ces cristaux manuellement et, en les dissolvant séparément dans l'eau, il constate que les deux formes ont des propriétés optiques différentes : l'une des formes fait tourner le plan de polarisation de la lumière dans le sens opposé à l'autre. Un mélange des deux solutions ne dévie pas cette lumière. Ces deux formes sont appelées énantiomères (du grec *enantios* « opposé »).

Tableau de Albert Edelfelt 1885
© Coll. Musée d'Orsay

Chiral vient du grec *chiro* qui signifie main. Lorsque les paumes sont tournées vers le sol, la main gauche n'est pas superposable à la main droite.

Notre corps est construit avec des briques élémentaires chirales : acides aminés, sucres...

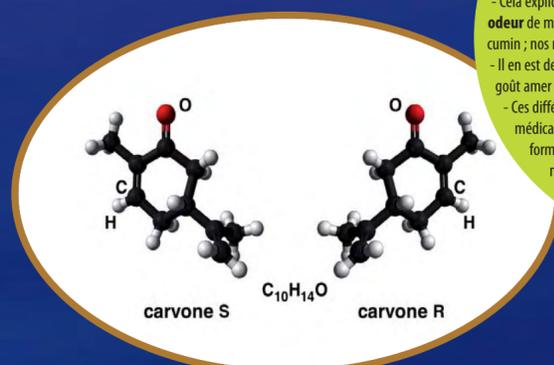
La chiralité des molécules

En 1848, Pasteur remarque que des cristaux d'acide tartrique, du type de ceux produits lors de la vinification du raisin, peuvent avoir deux formes identiques mais non superposables, images l'une de l'autre dans un miroir. Il l'interprète par l'existence de deux molécules chirales. La chiralité des cristaux est notamment due à la façon dont sont ordonnés les atomes ou les molécules qui les composent. Ces molécules sont très courantes en chimie organique et biologique où elles sont liées à la présence d'un atome de "carbone asymétrique". Les molécules asymétriques ont deux formes chirales, dans la nature en général une de ces formes est dominante.

Une molécule chirale sous l'une ou l'autre forme n'aura **pas le même effet sur notre corps**. C'est le cas pour certains médicaments, et pour la perception de certains goûts et odeurs.



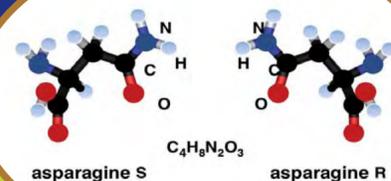
Tous les enfants ont déjà été confrontés à un problème de chiralité en mettant le pied droit dans la chaussure gauche. Tout comme une main gauche est non superposable à une main droite, une chaussure est un objet **chiral** car les deux chaussures ne sont pas superposables. Source : Institut Néel-CNRS



Deux énantiomères possèdent des propriétés physico-chimiques identiques dans un environnement symétrique. En revanche, ils sont perçus différemment par les organismes vivants. Autrement dit, selon que la molécule se trouve sous l'une ou l'autre forme elle n'aura pas le même effet.

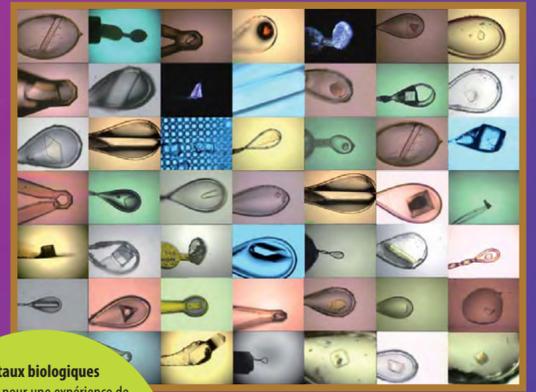
- Cela explique pourquoi une molécule de carvone-R peut avoir une **odeur** de menthe verte alors que celle de carvone-S a une odeur de cumin ; nos récepteurs olfactifs sont sensibles à la chiralité.
- Il en est de même pour le **goût** : une molécule d'asparagine-S a le goût amer des asperges alors que l'asparagine-R a un goût sucré.
- Ces différences de propriétés peuvent être dramatiques pour les médicaments : c'est le cas de la **thalidomide** dont une forme est analgésique et l'autre provoque des malformations fœtales.

Source : Institut Néel-CNRS





Des cristaux pour comprendre le vivant



Cristaux biologiques
préparés pour une expérience de diffraction. © EMBL-Grenoble
Les cristaux de protéines et des autres macromolécules biologiques sont compliqués à obtenir et ils ne sont jamais très gros. Ceux de ces photos font moins d'un millimètre!

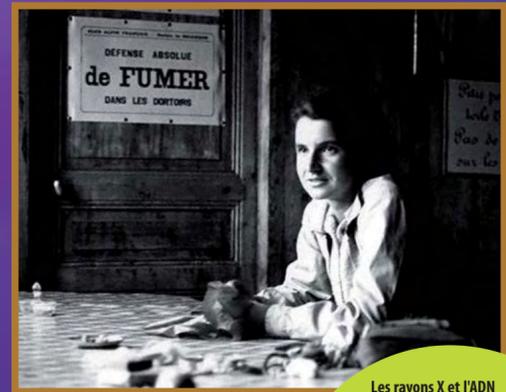
A l'interface de la chimie et de la biologie, pour mieux comprendre le fonctionnement du vivant et le rôle des différentes protéines, les scientifiques cherchent à connaître leur structure. Pour cela, la diffraction des rayons X est une technique extrêmement puissante. Mais elle présente une contrainte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

« Cultiver » des cristaux de protéines

Les protéines, grosses molécules (macromolécules) biologiques essentielles à la vie, sont formées d'acides aminés. Chaque protéine a une fonction spécifique, directement liée à la manière dont les acides aminés et leurs atomes sont agencés les uns par rapport aux autres dans l'espace. Les protéines ne forment pas naturellement des cristaux, il faut donc **fabriquer ces cristaux** artificiellement.

... pour les étudier

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

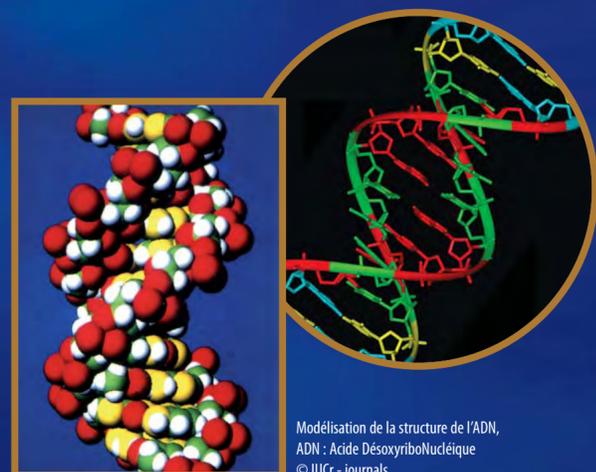
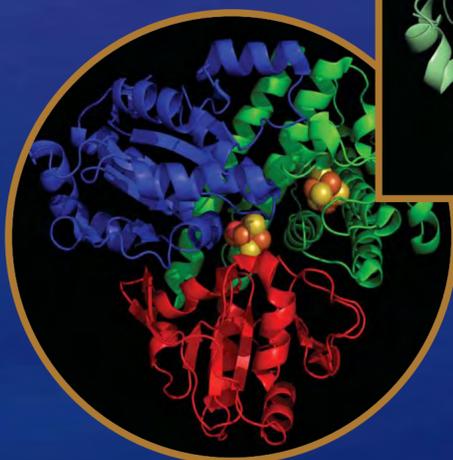
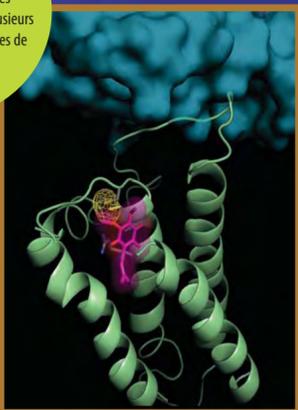


Les rayons X et l'ADN
L'ADN est présente dans toutes les cellules vivantes. C'est le support de l'hérédité. Elle est constituée de deux brins complémentaires formés par deux séquences régulières de petites molécules, enroulés en double hélice. Ainsi, elle peut se dupliquer en molécules identiques entre elles, propriété à la base de la génétique. C'est le cliché par diffraction des rayons X d'un pseudocristal fait de fibres d'ADN, obtenu en 1951 par **Rosalind Franklin**, qui a permis de déterminer la forme de cette molécule.
© Nature



Les macromolécules

Les macromolécules biologiques sont des énormes molécules composées de plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes.
© IUCr Journals



Modélisation de la structure de l'ADN,
ADN : Acide DésoxyriboNucléique
© IUCr - Journals



Les fards égyptiens, objets de la première expérience de chimie ?



Masque funéraire de la dame Tanekhtis soulignant l'importance des fards. © Coll. Musée de Grenoble

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

Les fards égyptiens, une connaissance issue des cristaux

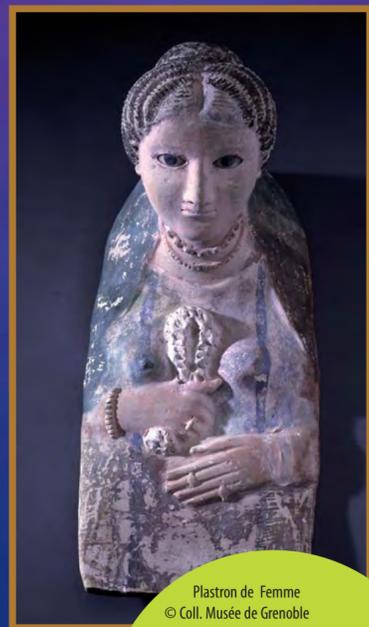
L'utilisation du khôl, maquillage noir pour les yeux, est attestée dès l'Égypte ancienne. Des analyses physico-chimiques, effectuées sur des poudres cosmétiques prélevées dans des objets funéraires conservés au Musée du Louvre, ont permis d'identifier le composant chimique principal de ces anciens cosmétiques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

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

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



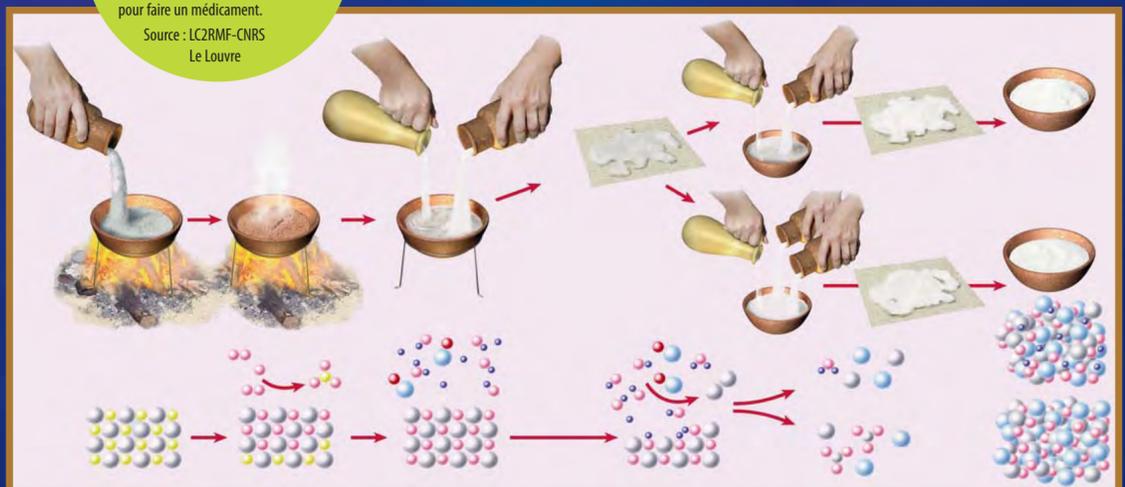
La radio de ces flacons égyptiens révèle des restes de cosmétiques. Source : LC2RMF-CNRS Le Louvre



Plastron de Femme © Coll. Musée de Grenoble

Dans ces tombes de l'Égypte des 3^e - 5^e siècles après J.-C., des objets funéraires, des objets courants et des objets de toilette ont été retrouvés. Leurs matériaux et leurs cristaux sont analysés par les chercheurs à l'aide de faisceaux de lumière, de rayons X, de neutrons et d'électrons. Ces études, confrontées aux indices et interprétations de l'archéologue, mènent à une compréhension de leur élaboration et ainsi de leurs finalités.

Des textes anciens (Discorde, Plin) décrivent un procédé de synthèse de ces précipités de laurionite $PbOHCl$ et de phosgénite $Pb_2Cl_2CO_3$, aux propriétés thérapeutiques. Ce long (3mois) processus était peut-être la première expérience de chimie douce pour faire un médicament. Source : LC2RMF-CNRS Le Louvre



Préparation reconstituée, à partir de galène (PbS) puis de litharge (PbO)+ sel gemme (NaCl) et eau (H₂O), puis de natron (Na₂CO₃), pour obtenir de la laurionite (PbOHCl) et de la phosgénite (Pb₂Cl₂CO₃) © LC2RMF-CNRS Le Louvre



Des minerais naturels de plomb comme la galène étaient extraits dans les gisements égyptiens et notamment ceux de la montagne de l'huile « Gebel el-zeit ». Source : LC2RMF-CNRS Le Louvre



Cultivez les cristaux

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

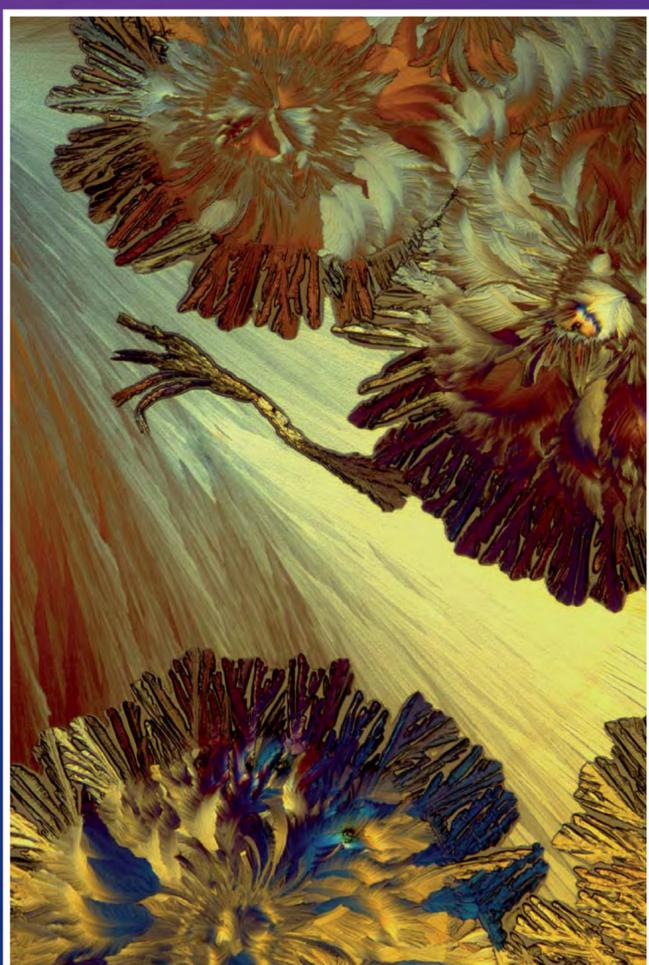
La cristallogénèse

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

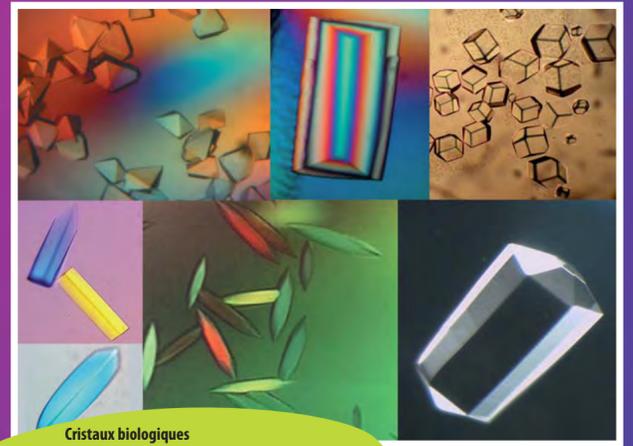
Pour faire de gros cristaux, prenez le temps

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

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



Recristallisation d'acide citrique vue en lumière polarisée.
© CNRS Photothèque / A. Jeanne-Michaud



Cristaux biologiques

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



Sulfate de cuivre bivalent hydraté

Croissance par évaporation lente à température constante, avec germes, sur gangue de quartz. Durée environ trois semaines. Le sulfate de cuivre est connu pour ses propriétés antiseptiques et bactéricides. Il a longtemps été utilisé en viticulture pour la confection de la bouillie bordelaise dans la lutte contre les parasites.
© Coll. Sofradir - Thierry Miguet



Cristaux de quartz synthétique Source : Coll. LMGP-Grenoble-INP



Surface d'un cristal biologique végétal présentant des fautes d'empilements vue par microscopie à force atomique. © IUCr - journals



Saphirs et rubis synthétiques

Ces cristaux sont réalisés par la méthode de fusion à la flamme, processus développé par Verneuil en 1902, ou par tirage. Au delà de la bijouterie, ces cristaux sont surtout utilisés pour leur dureté dans l'horlogerie (verres irrayables des montres de luxe), ainsi que pour leurs propriétés physiques et thermiques dans des applications industrielles. © Coll. RSA le Rubis



Le cristal et la chimie, c'est aussi



la métallurgie : de l'âge du bronze à l'âge d'or des aciers

Cette science cherche à maîtriser la chimie des métaux et alliages, elle étudie leurs structures et leurs propriétés, elle désigne aussi les technologies de leur fabrication, traitement et mise en forme.

Les premières traces de la métallurgie remontent à l'utilisation du bronze il y a 5000 ans au Moyen-Orient. Vers -1200 ans, on découvre en Anatolie que le fer chauffé avec du charbon est plus dur que le bronze. Ce n'est qu'au début du 19^e siècle que de nouveaux métaux comme l'aluminium sont isolés. De nombreux progrès dans le traitement des métaux ferreux font de ce siècle «l'âge d'or» des aciers qui contiennent du fer avec un peu de carbone.

Couteau Danakil Ethiopie © Coll. Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble

Des cristaux comme substituts osseux

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

Des cristaux en pharmacie

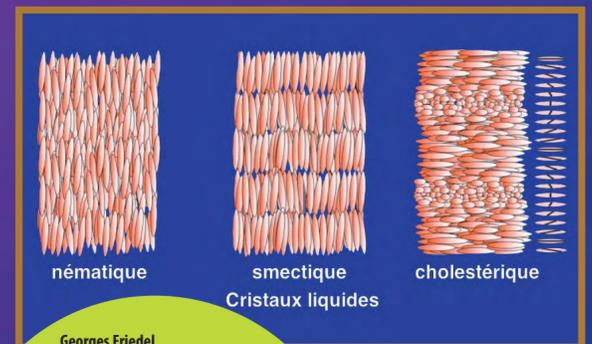
Une même molécule peut cristalliser sous différentes formes tout en présentant les mêmes caractéristiques chimiques en solution. Ce **polymorphisme** résulte d'un arrangement différent des molécules. En pharmacie, il est important de contrôler la forme et la taille des cristaux qui contiennent la molécule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

Des cristaux et leurs défauts en métallurgie

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

Des cristaux liquides !

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



Georges Friedel

a étudié en 1909-1922 ces **cristaux liquides** qui peuvent produire de magnifiques images...

il les a classés en trois types :

- **nématique** : les molécules sont alignées mais désordonnées,
- **smectique** : les molécules alignées forment des couches,
- **cholestérique** : l'orientation des molécules forme une hélice.

L'orientation des molécules peut être contrôlée par un champ électrique. Cette propriété fait que les cristaux liquides sont un élément essentiel des écrans plats pour obtenir à la demande l'image et la couleur voulues.

Les cristaux liquides sont aussi présents dans la nature, sur les carapaces des cétoines...

Source : PCMS-Université L. Pasteur de Strasbourg

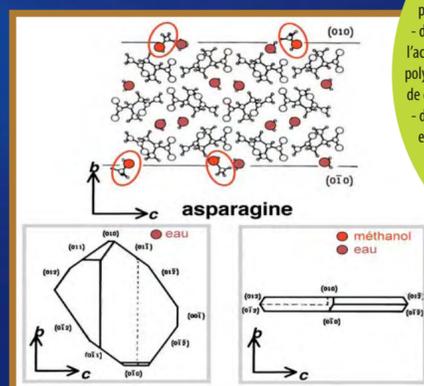


Prothèse de hanche.

© coll. Ecole des Mines de Saint-Etienne

Reconstruire les os, comment ?

La reconstruction osseuse chez l'homme est difficile, aussi la chirurgie orthopédique a recours aux greffes osseuses. Toutefois, les difficultés de prélèvement liées aux autogreffes, et les risques potentiels de transmissions virales soulevés par les greffes étrangères (humaines ou animales), nous amènent à envisager l'implantation de substituts osseux synthétiques. Les travaux récents montrent l'importance des biomatériaux qui influencent la repousse osseuse et la minéralisation.



Le polymorphisme de l'asparagine

Le polymorphisme des cristaux leur confère des propriétés distinctes qui peuvent être importantes en pharmacie :

- distributions différentes des faces des cristaux : par exemple dans l'acide L-asparagine, le solvant influence la formation d'un polymorphe et de formes particulières en s'insérant sur une des faces de croissance sans interrompre l'assemblage des molécules du cristal
- densités et porosités différentes avec des conséquences sur la mise en forme du médicament.
- solubilités et vitesses de dissolution différentes modifiant la biodisponibilité du médicament avec risque d'inefficacité (sous-dosage) ou de toxicité (sur-dosage).

Source : J. Doucet -LPS-Orsay