

**Outline: Hubert Curien au Congrès IUCr de Bordeaux 1990**

- « It is not often the case in science that steps of the intellectual process are clearly apparent as they are in crystallography ».
- « In crystallography, there is a constant alternation between considerations at the atomic scale and macroscopic observation. Observations of overall characteristics, such as crystal forms and cleavage, led Haüy to one of the earliest proofs of the discontinuous internal structure of matter ...»
- « In crystallography, there is a constant alternation between the crystal space and its associated reciprocal space, .... »,
- « the **alternation between experiment and model building** is another feature of crystallography activity..., the crystallographer relies both on his **computer** and on his **diffractometer** ...»
- « all these dualistic complementarities are responsible for the fact that crystallographers tend to waver between the description of atomic structures & the explanation of macroscopic properties of solid matter »
- « Although the seductive power of solid matter has long depended on its perfect atomic ordering, nowadays one is inclined to value the lack of such perfect periodicity.... »

**Cristallographie** : « alternation  
between experiment and model building »

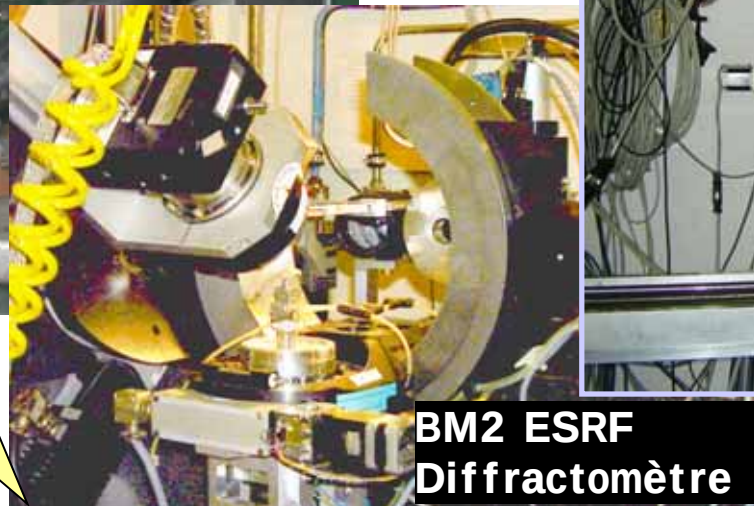
« the crystallographer relies both on his  
computer and on his **diffractometer** »



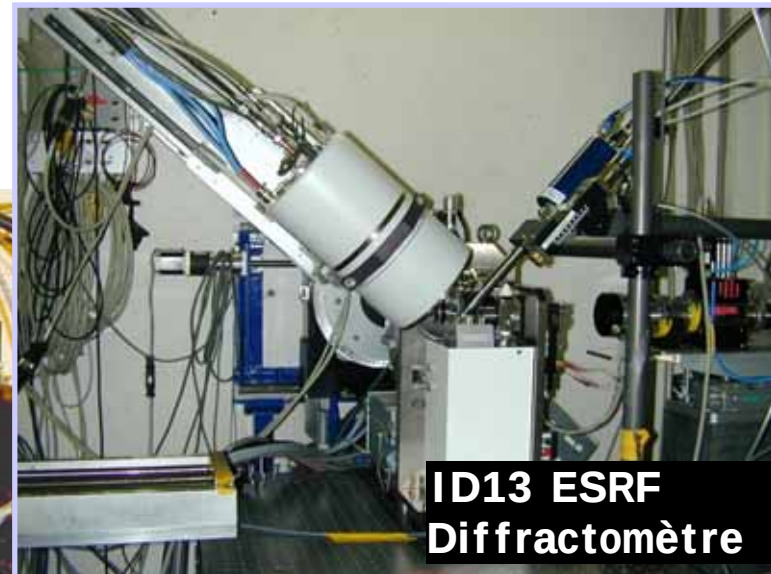
**W.H. et W.L. Bragg  
Diffractomètre**



Diffractomètres automatiques  
détecteurs 2D



**BM2 ESRF  
Diffractomètre**

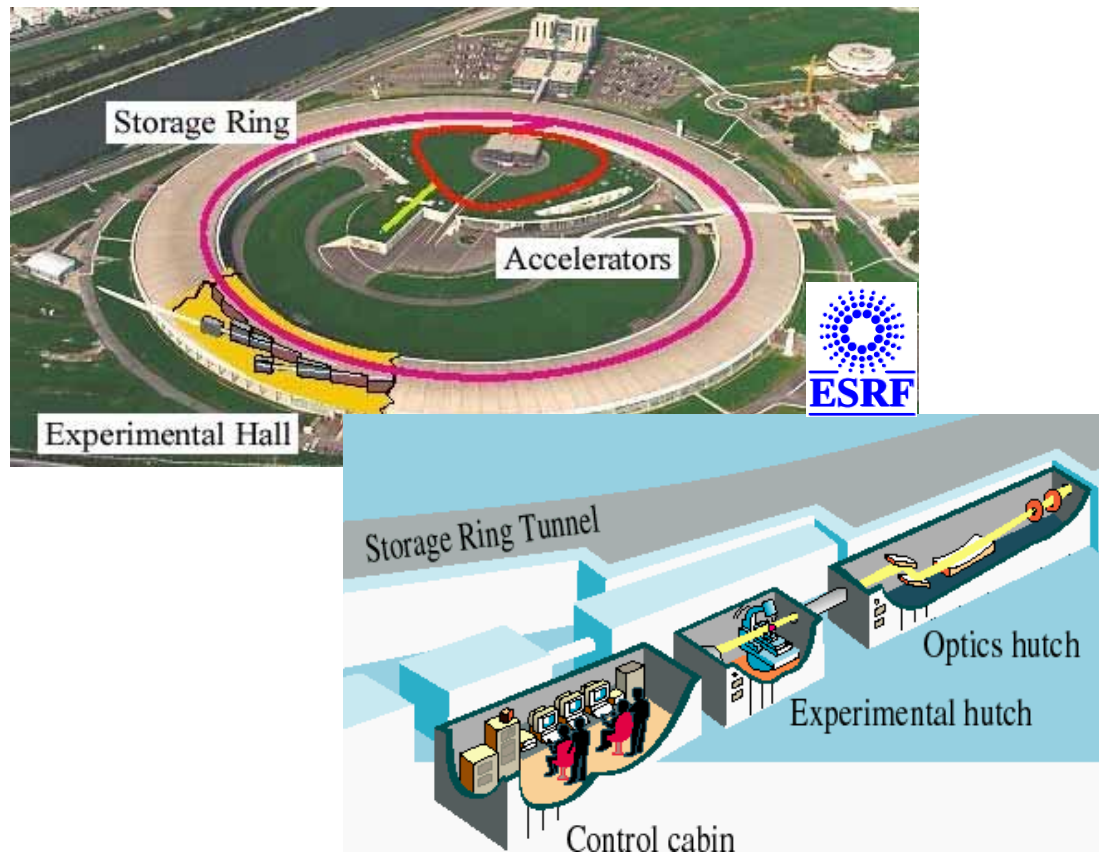


**ID13 ESRF  
Diffractomètre**

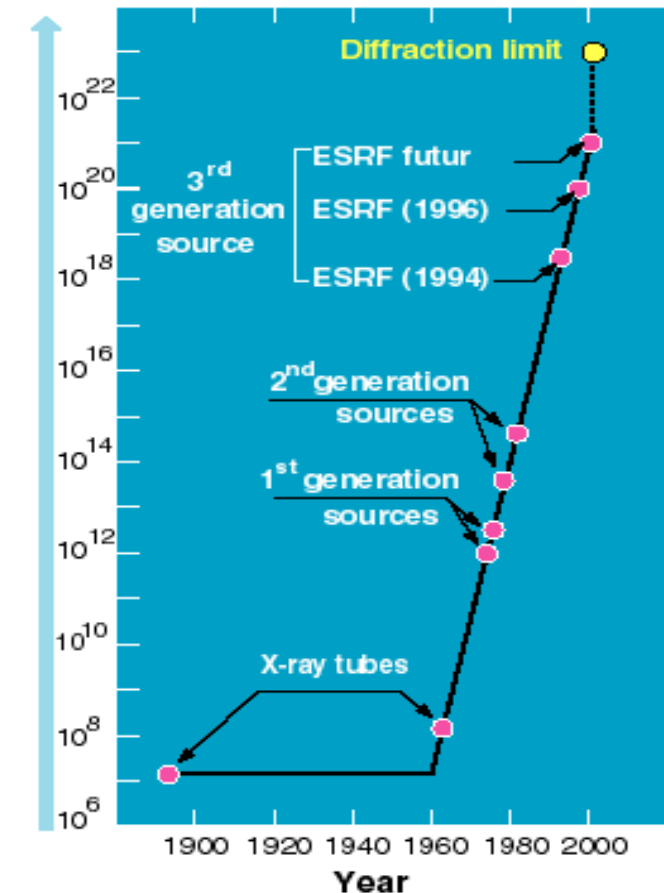
**Cristallographie** : « alternation  
between experiment and model building »

« the crystallographer relies both on his  
computer and on his **diffractometer** »

et sources **synchrotron radiation**



Brilliance of the X-ray beams  
( photons / s / mm<sup>2</sup> / mrad<sup>2</sup> / 0.1% BW )



# Cristallographie : « alternation between experiment and model building »

et sources **synchrotron radiation**

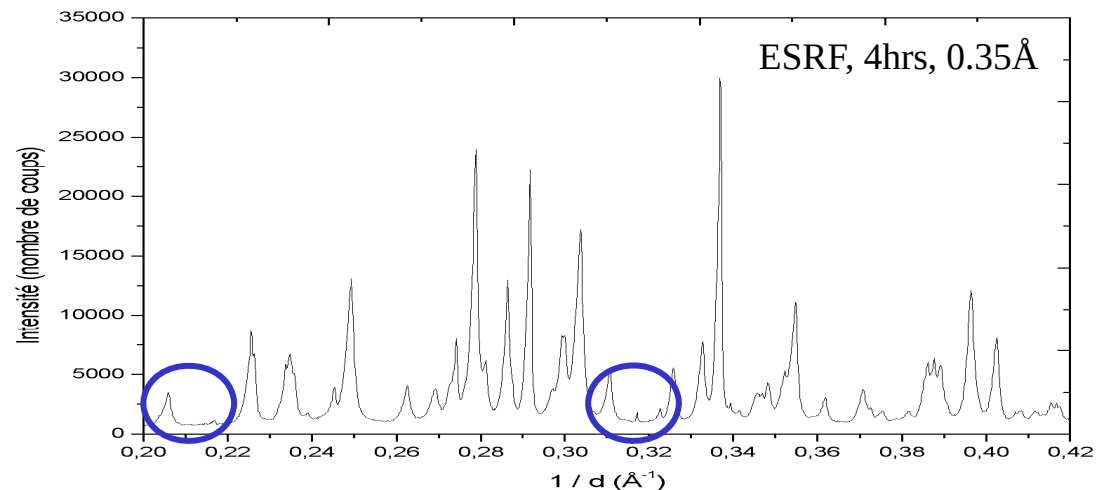
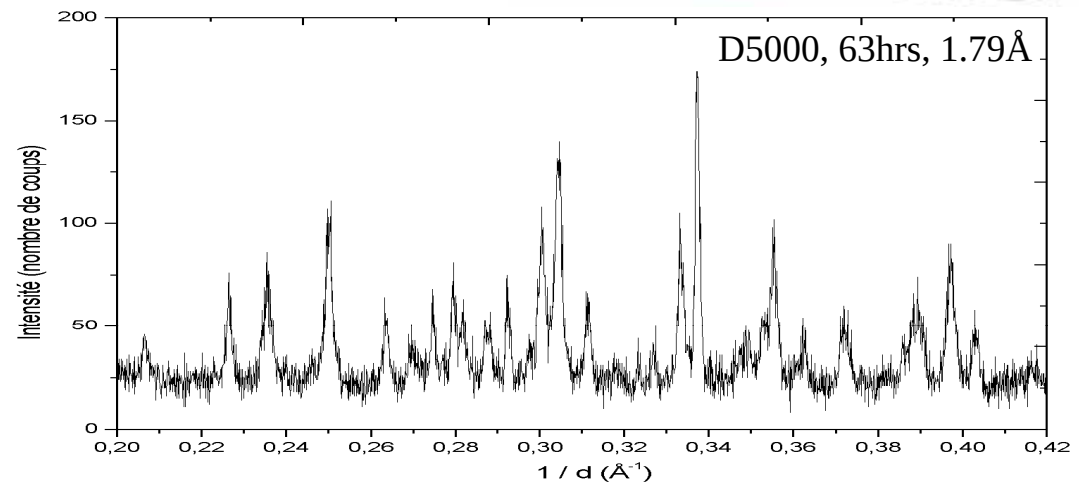


Cosmétiques Egyptiens



Philippe Walter et al. Nature 397 (1999) 483

(from P. Martinetto)



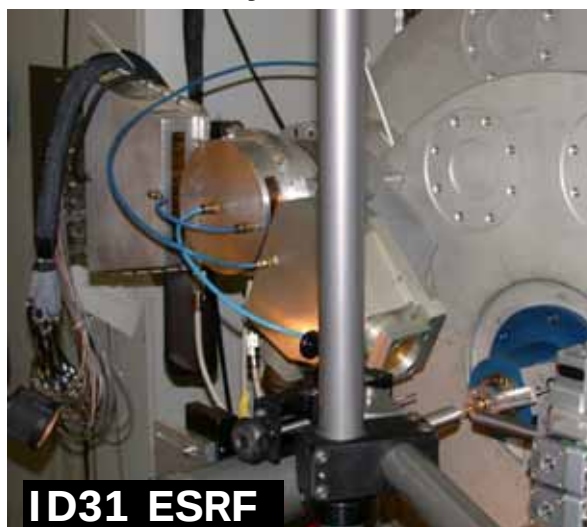


**Cristallographie** : « alternation  
between experiment and model building »

et sources **synchrotron radiation**  
+ **computer** = **collectes automatisées**



Multi-analyseurs/détecteurs



Robot pour poudres



..pour bio-cristallographie

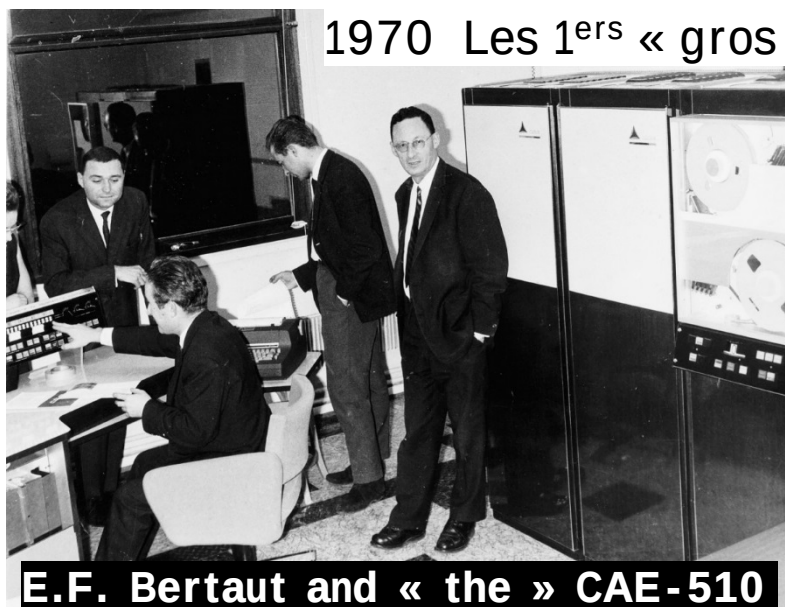
(from L. Jacquamet, A. Fitch)

**Cristallographie** : « alternation  
between experiment and model building »

« the crystallographer relies both on his  
**computer** and on his diffractometer »



1920.. Pas d'ordinateurs



1970 Les 1<sup>ers</sup> « gros » ordinateurs

E.F. Bertaut and « the » CAE-510

... et maintenant des « petits »  
ordinateurs puissants

**Model building,  
Simulated annealing  
Genetic algorithm**

**Vers des résolutions structurales automatiques...?**

**Cristallographie** : « alternation  
between experiment and model building »

**Ch. Mauguin** : an excerpt from its  
discourse of at the opening ceremony  
of the 1954 Paris IUCr Congress



« The knowledge of phases of diffracted beams would allow  
automatic solutions which could be carded out by robots.

The results, of course, will keep their interest, but one  
would no longer have

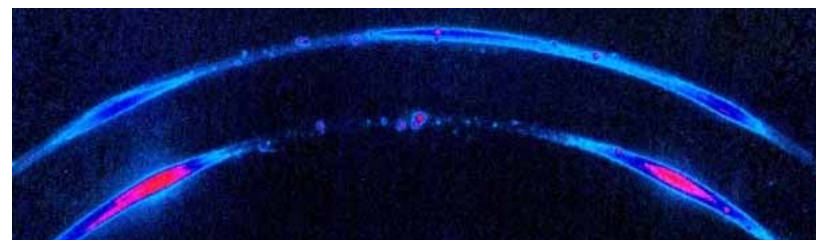
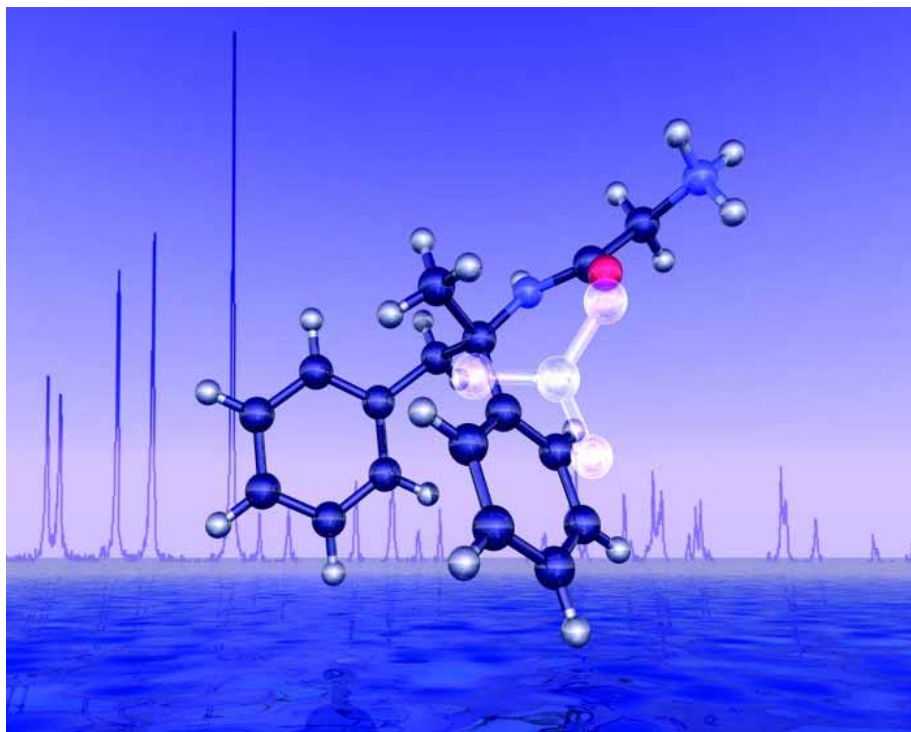
**the joy of mastering the difficulty of getting them »**

**... mais encore aujourd'hui, à condition d'avoir des cristaux**



# le cristal, objet de recherches et d'applications

## *Le cristal comme un outil de recherche*



### **Le cristal au service de la chimie, de l'archéologie**

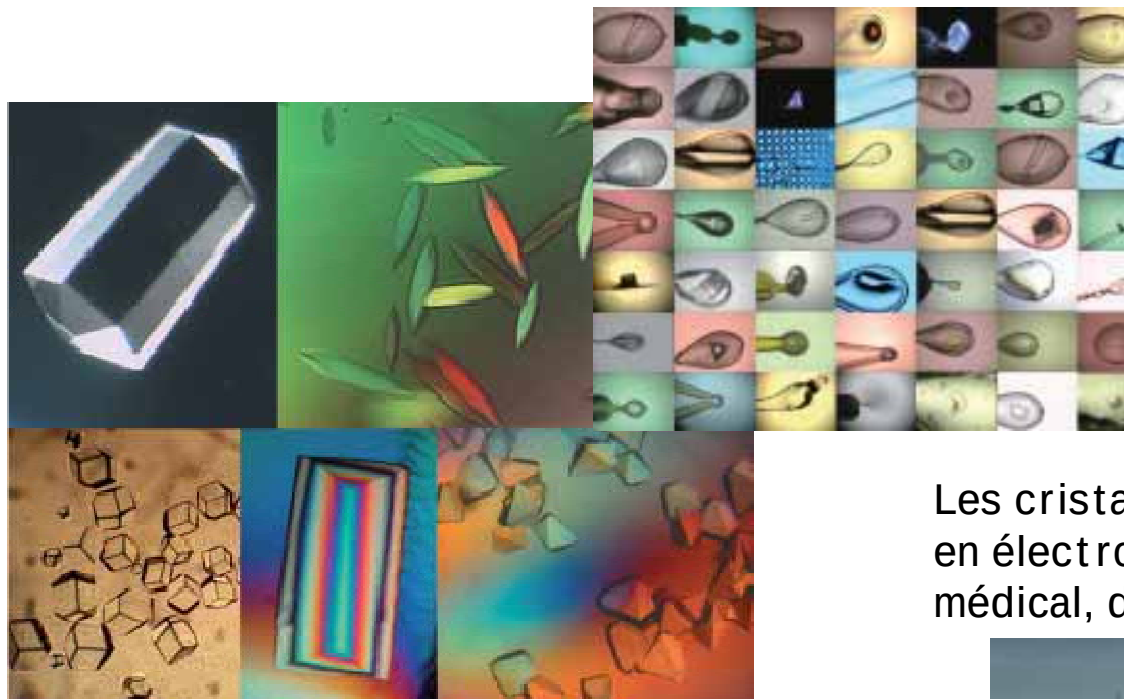
Le cristal pour découvrir les lois de la chimie : une vieille histoire.  
L'étude des transformations de phases et de nouveaux matériaux.





# le cristal, objet de recherches et d'applications

## *Le cristal comme un outil de recherche*

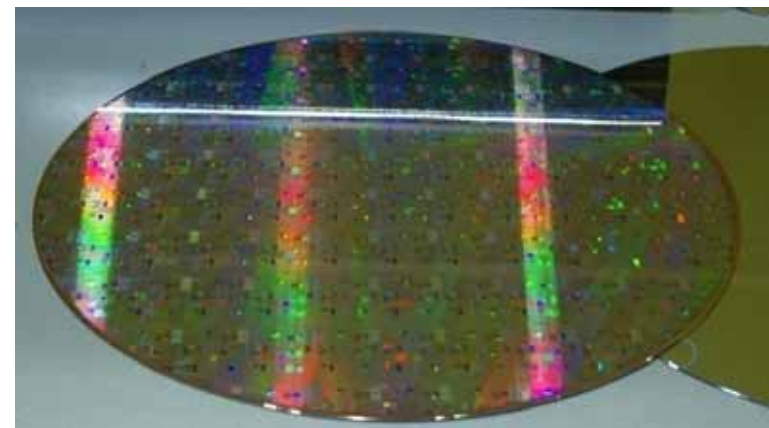


Les cristaux sont aussi des matériaux clés en électronique, communication, énergie, médical, défense, ....

### **Différents cristaux biologiques**

"cultivés" pour la détermination de leur structure. © IUCr journals

Faire « pousser » des cristaux de virus, de l'ADN, du prion, ...



# le cristal, objet de recherches et d'applications

## *Le cristal comme un outil de recherche*



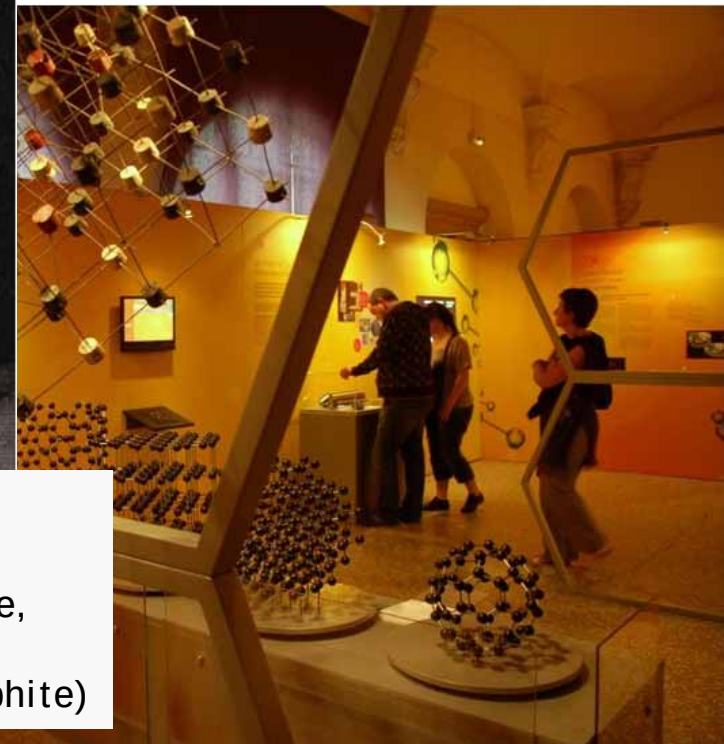
### **Les différentes facettes du diamant**

Pur... ou richesse des ses impuretés

Un cristal symbole : un cristal naturel, né au cœur de la Terre,

Un cristal synthétique important pour le monde industriel.

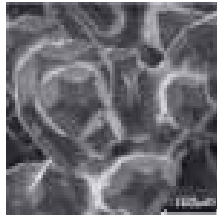
Rôle des ordres des atomes sur les propriétés (diamant, graphite)





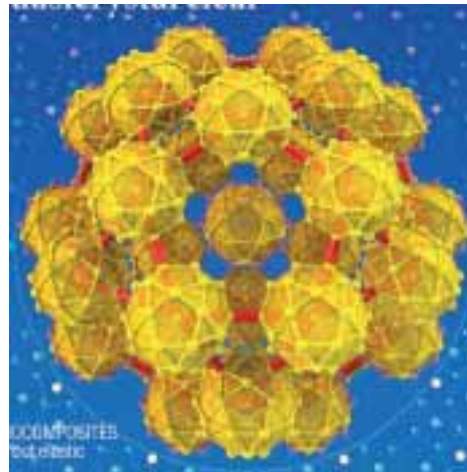
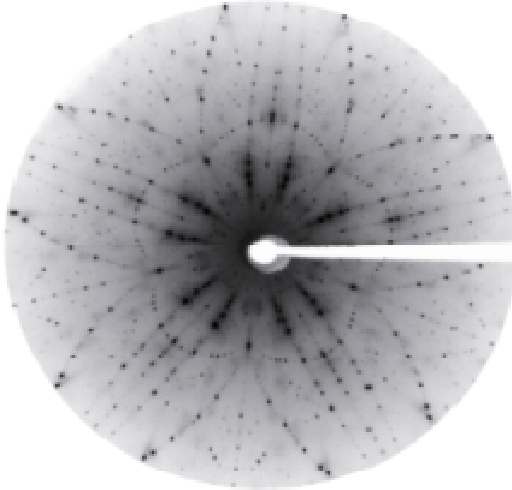
# le cristal, objet de recherches et d'applications

## *Le cristal comme un outil de recherche*



### Des quasi-cristaux avec une symétrie 5!

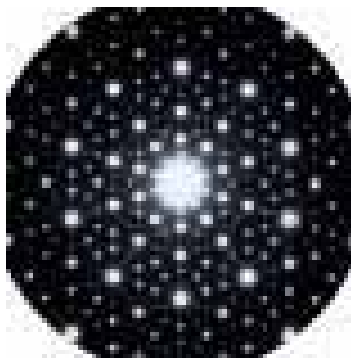
La découverte des quasi-cristaux montre l'existence d'un nouvel état ordonné de la matière ; une organisation atomique rigoureuse à longue distance mais qui ne contient pas de périodicité.



From De Boissieu, Nature



Darb-i Imam Isfahan : Mosaïque quasicristalline by Makovicky



**Cristal** : « any solid in which an atomic pattern is repeated periodically in 3 D, that is, any solid that **diffracts** an incident X-ray beam » G. & J.D.H. Donnay



**Outline: Hubert Curien au Congrès IUCr de Bordeaux 1990**

- « It is not often the case in science that steps of the intellectual process are clearly apparent as they are in crystallography ».
- « In crystallography, there is a constant alternation between considerations at the atomic scale and macroscopic observation. Observations of overall characteristics, such as crystal forms and cleavage, led Haüy to one of the earliest proofs of the discontinuous internal structure of matter ...»
- « In crystallography, there is a constant alternation between the crystal space and its associated reciprocal space, .... »,
- « the alternation between experiment and model building is another feature of crystallography activity..., the crystallographer relies both on his computer and on his diffractometer ...»
- « all these dualistic complementarities are responsible for the fact that crystallographers tend to waver between description of atomic structures & the **explanation of macroscopic properties of solid matter** »
- « Although the seductive power of solid matter has long depended on its perfect atomic ordering, nowadays one is inclined to value the lack of such perfect periodicity.... »

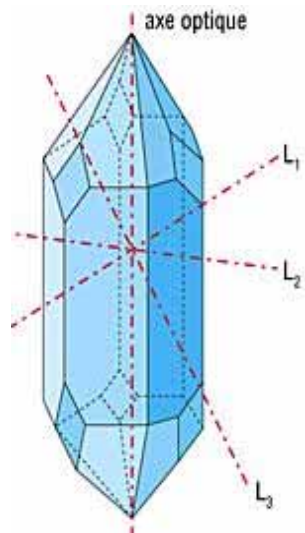
# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



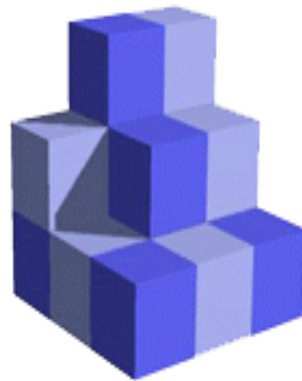
1

**Cristal**



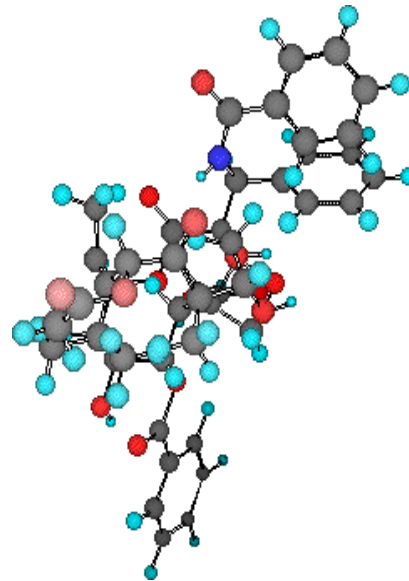
2

**Maille unitaire dans le Cristal**



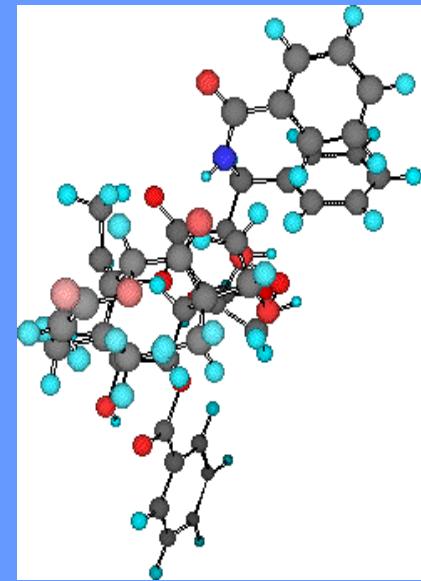
3

**Molécule dans la maille**



4

**Atomes dans la molécule**



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



## Macro-molécules

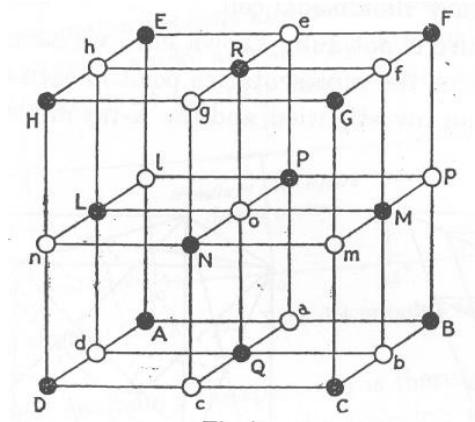
Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

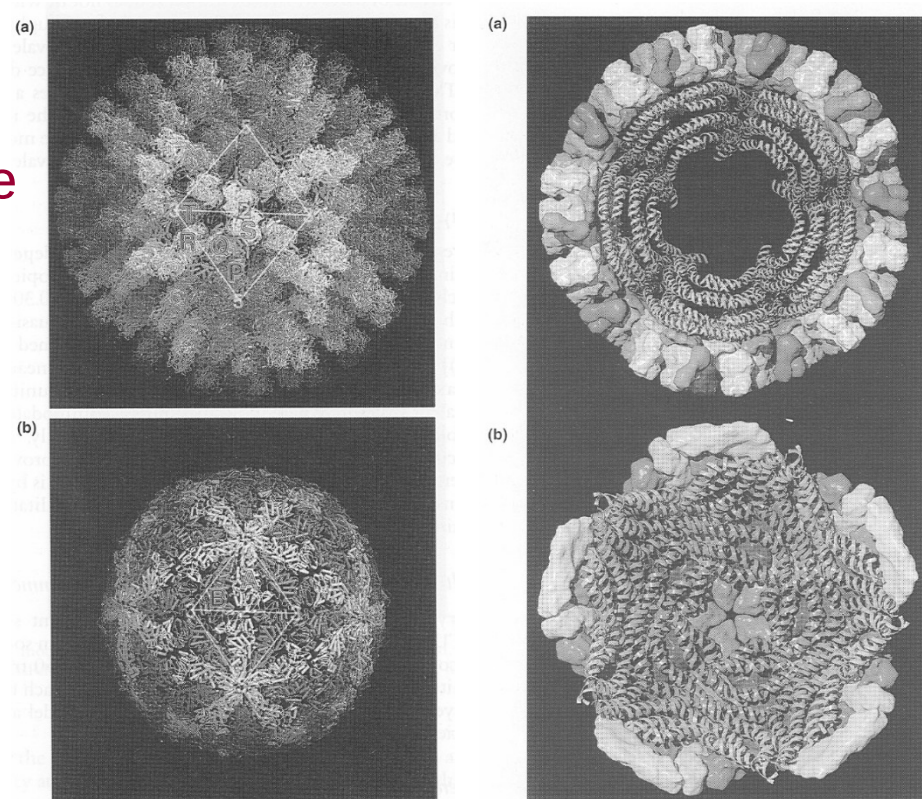
Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

Matériaux du « monde réel »



**NaCl**



**Biologie : Blue Tongue Virus & dsRNA**, D.I. Stuart,  
Structure & Dynamics of Biomolecules Oxford Press (2000)



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



## Macro-molécules

Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

Matériaux du « monde réel »



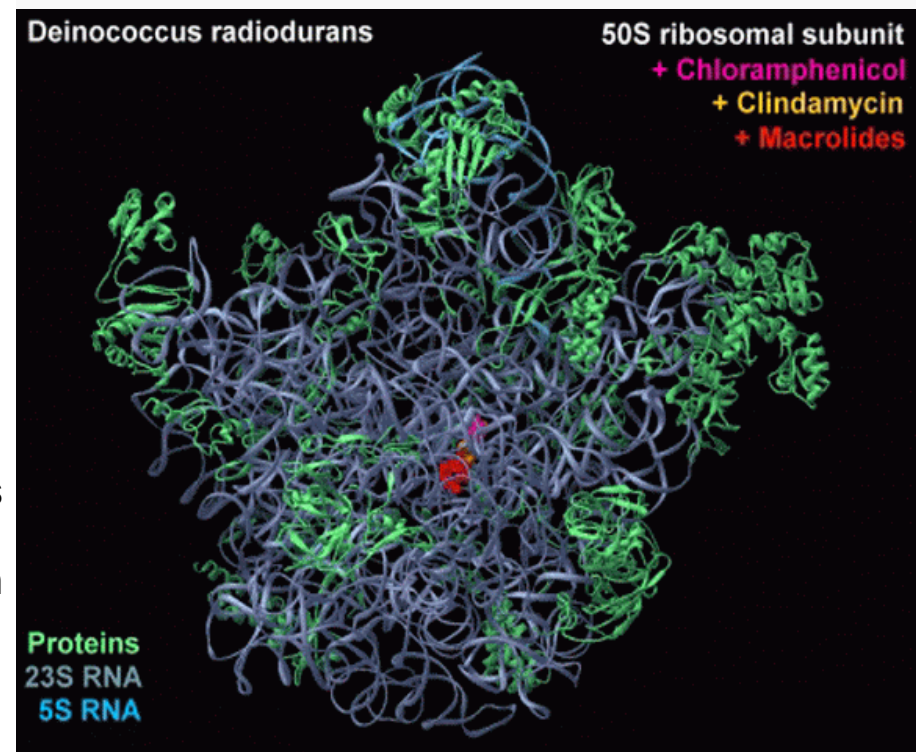
Ada Yonath

Antibiotic Agents  
Blocking the Ribosomal  
Exit Tunnel (Schluenzen  
et al Nature 2001)

**Prix Nobel Chimie, 2009**

## Le cristal et la connaissance de la Vie

Cristalliser les molécules de la matière vivante pour mieux la connaître. Faire « pousser » des cristaux de virus, de l'ADN, du prion, ...



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »

Macro-molécules

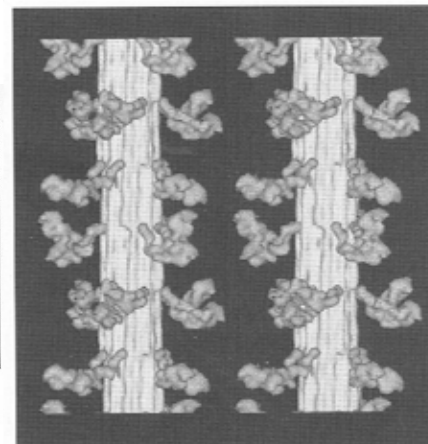
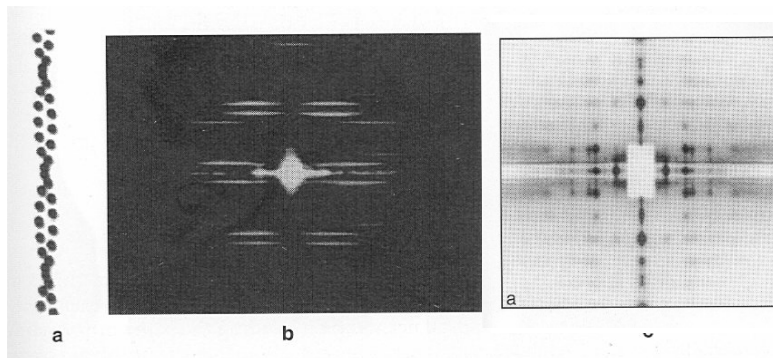
**Matériaux multi-échelles**

Défauts , systèmes désordonnés

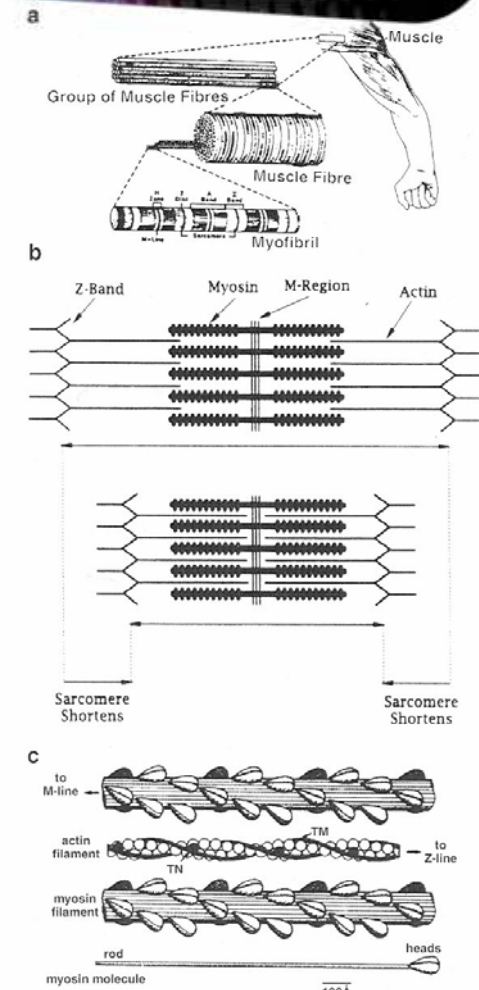
Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

Matériaux du « monde réel »



**Fiber & muscle diffraction**, J.M. Squire, Structure &  
Dynamics of Biomolecules Oxford Press (2000)



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »

Macro-molécules

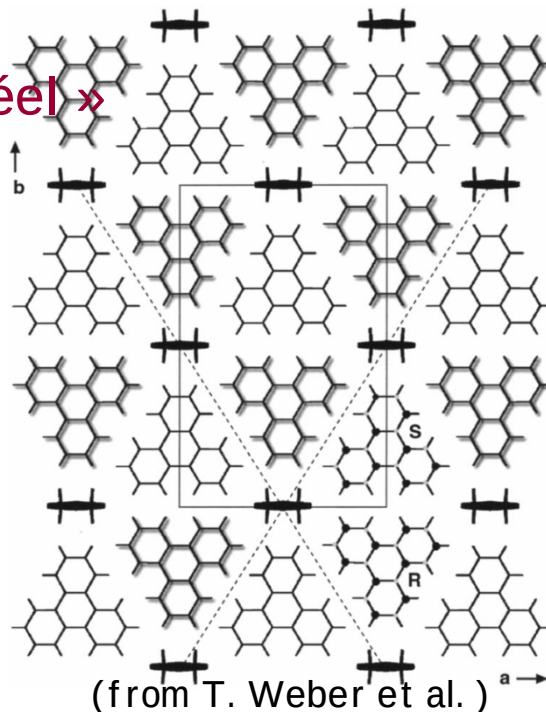
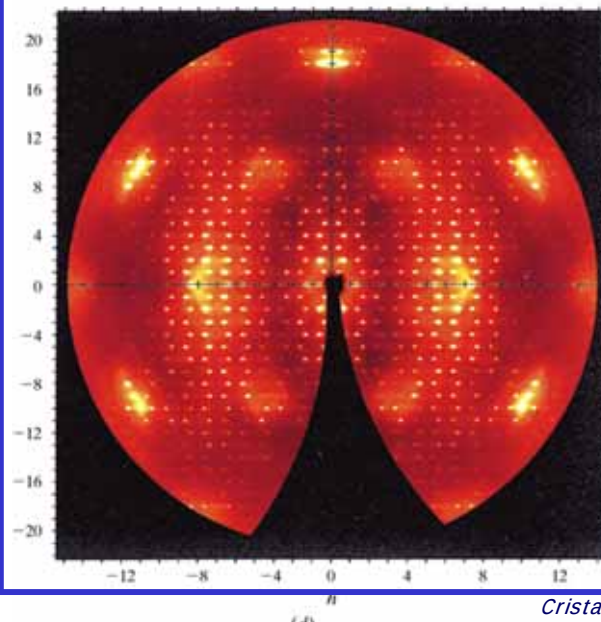
Matériaux multi-échelles

**Défauts** , **systèmes désordonnés**

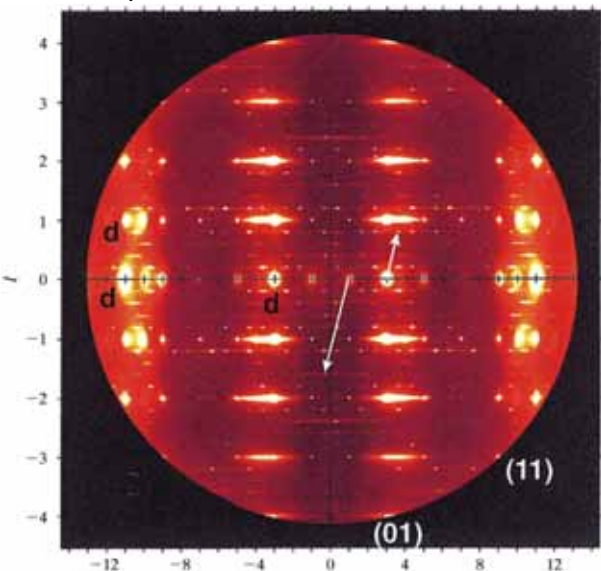
Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

Matériaux du « monde réel »



Structure of the PHTP5NPP inclusion compound as viewed down the c axis. The solid rectangle indicates the C-centered unit cell. The dashed lines indicate interfacing planes between twin domains.





# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »



Macro-molécules

Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

**Non périodique, incommensurable**

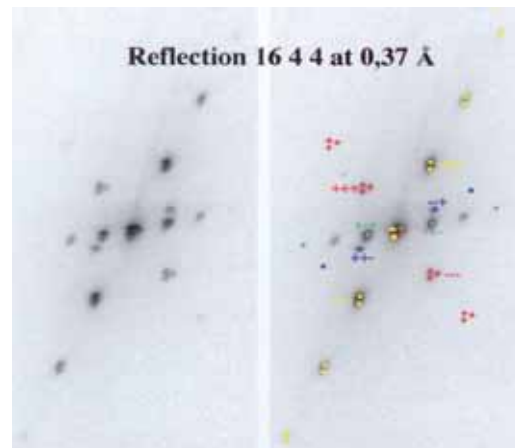
Matériaux artificiels

Matériaux du « monde réel »

## Modulation « CDW » dans $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$

➡ Transition « CDW »  
à  $T = 263\text{K}$

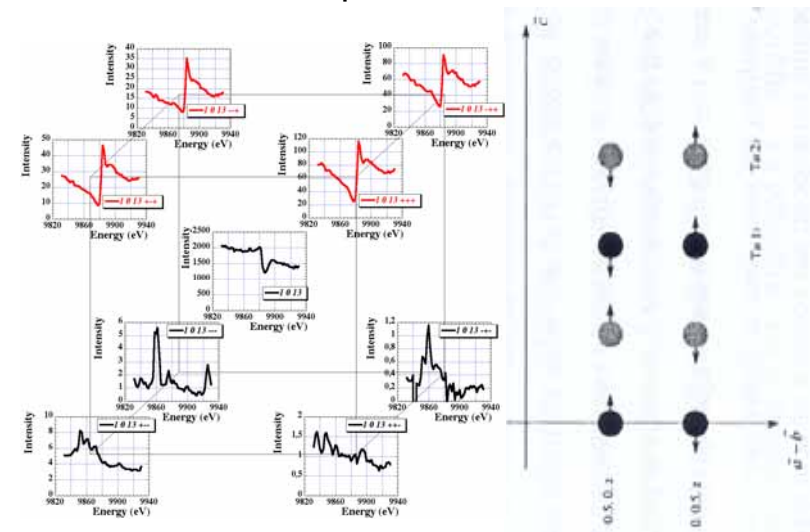
➡ 8 satellites  
incommensurables  
 $q$  (+0.05; +0.05; +0.085)



## Diffusion résonante au seuil K du Ta (1 0 13)

➡ réflexion  $l = 4n+1$

➡ contribution anormale du Ta  
des satellites  $q_c = +0.08$



## Déplacement des atomes Ta:

➡ « *tetramerisation* » des Ta le long de l'axe  $c$   
Favre-Nicolin et al PRL 87, 015502, 2001

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



Macro-molécules

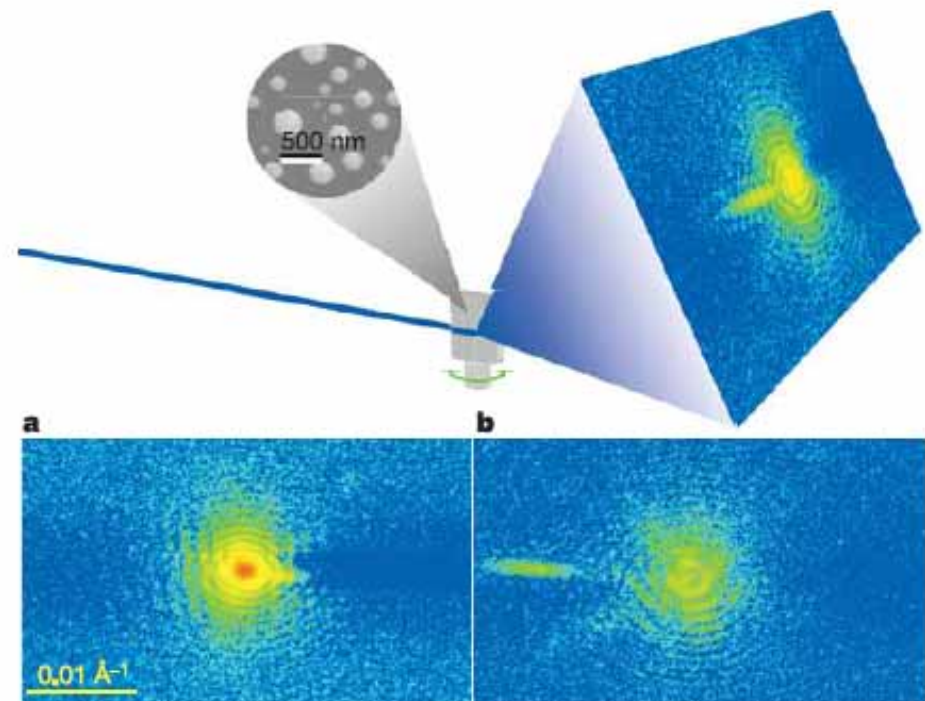
Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

**Matériaux artificiels**

Matériaux du « monde réel »



Cartographie 3D du champ de  
déformation dans un nanocristal

Pfeifer, Robinson et al. Nature 2006

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



Macro-molécules

Matériaux multi-échelles

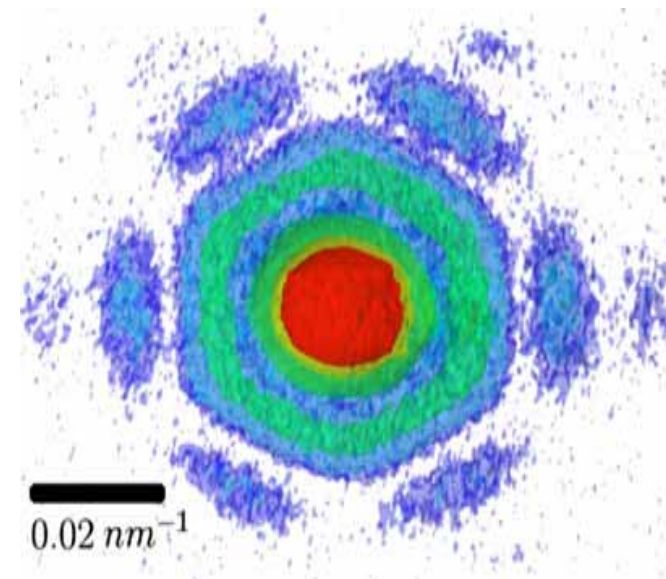
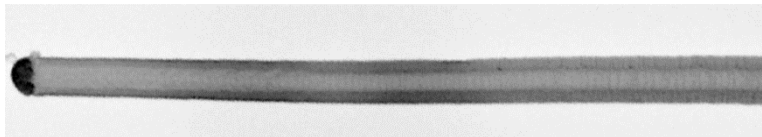
Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

**Matériaux artificiels**

Matériaux du « monde réel »

Imagerie en diffraction cohérente d'un  
seul nanofil de diamètre de 95 nanomètres



Favre-Nicolin et al. PRB 2009



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »



Macro-molécules

Matériaux multi-échelles

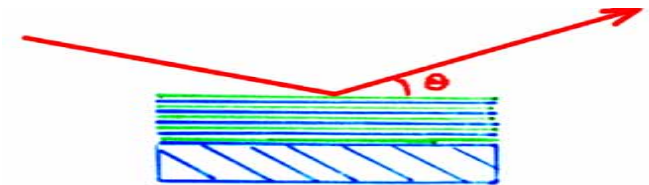
Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

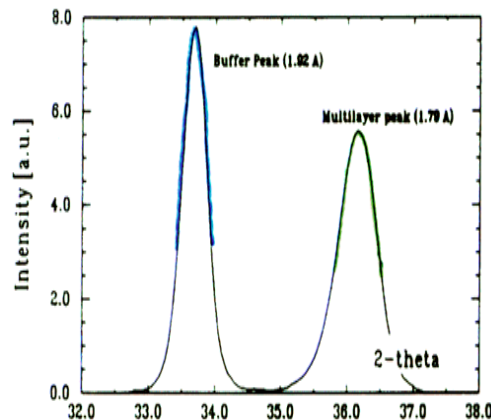
**Matériaux artificiels**

Matériaux du « monde réel »

méthode DAFS sur multicouches

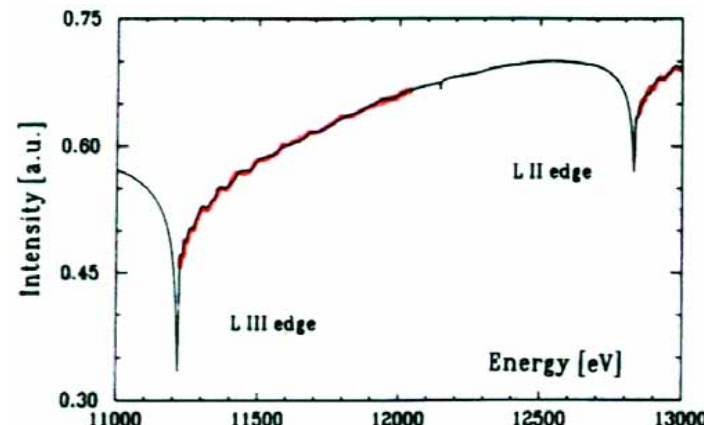


Intensité Bragg  
Ir buffer & Ir/Fe

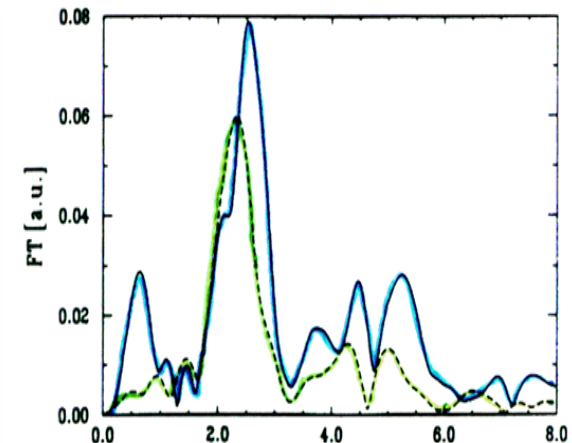


H. Renevier et al., PRL 78, 2775 (1997)

Intensité Multicouches  
au seuil Ir L<sub>III</sub>



Sélectivité du DAFS pour  
Ir buffer & Ir/Fe multicouches



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »



## Macro-molécules

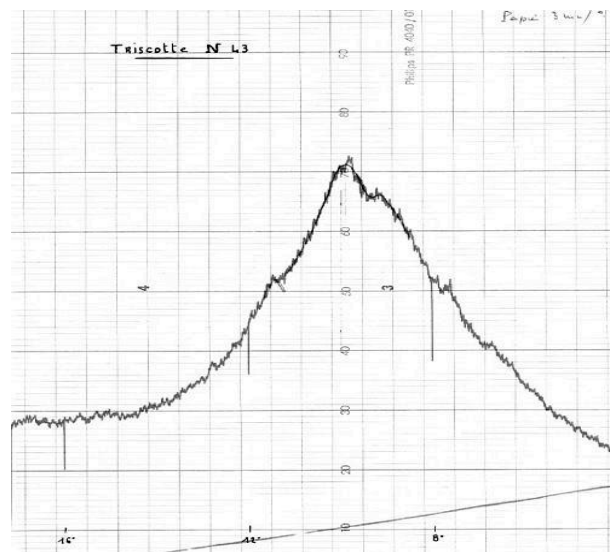
Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

**Matériaux du « monde réel »**



BISCUITERIE ALSACIENNE

Le 17/9/62

ECHANTILLONS POUR LE LABORATOIRE DES RAYONS X  
(Professeur TRILLAT)

### I. Traitement au nitrate d'argent N/2

- a) d'une farine dont les protéines sont technologiquement très faibles (Blé variété Etoile de Choisy).
- b) d'une farines dont les protéines sont technologiquement très fortes : Blé Manitoba).

### II. Etude sur les Enzymes en biscuiterie

|   |                    |                                                                      |
|---|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| × | Echantillons : xBB | Biscuit belge probablement traité par des enzymes.                   |
| " | x : BA             | Biscuit américain certainement traité par des enzymes.               |
| " | x : 1PP            | <u>Pain de mie</u> formé Triscotte avec papaïne + levure biologique. |
| " | x : 2PP            | Pain de mie formé Triscotte avec papaïne + levure biologique.        |

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



## Matériaux du « monde réel »

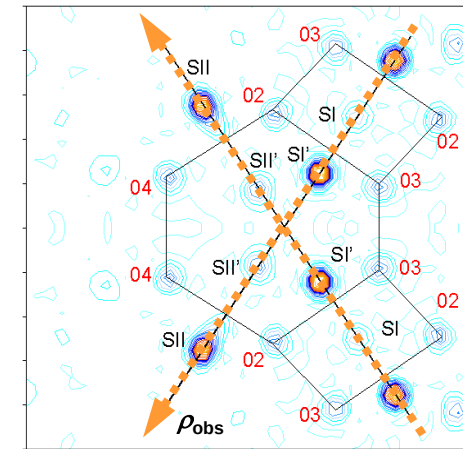
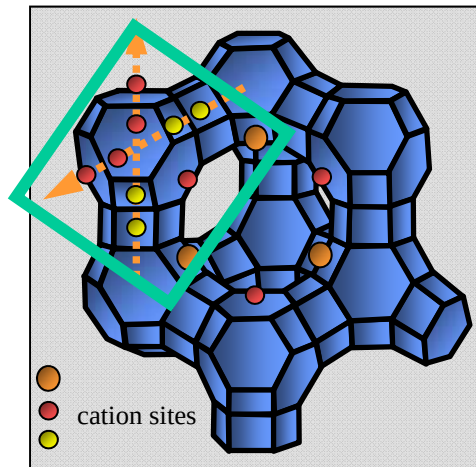
### Diffraction de poudres

pas de discrimination chimique

Ex : X or Y zeolite structure  
 $\text{Sr}_{25} \text{Rb}_{16} \text{X}$

$Z(\text{Sr}^{2+}) = Z(\text{Rb}^{1+}) = 35e^-$

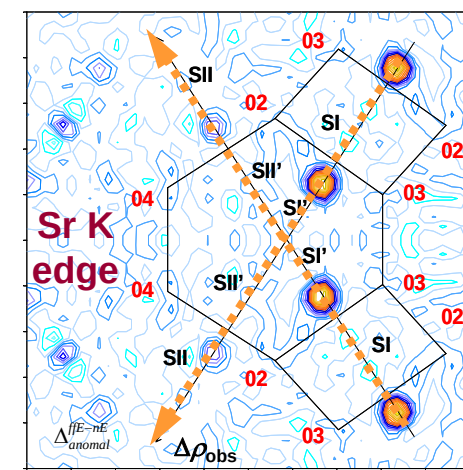
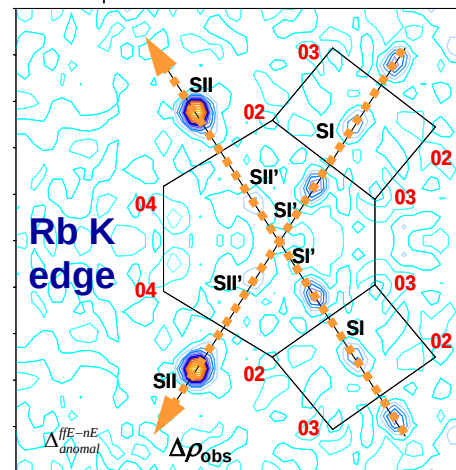
Electron density ( $\rho$ ) maps  
calculated by Fourier transform



### Diffraction Résonante chemical discrimination

“Dispersive difference maps”:

Localisation des cations  
ayant des Z proches





# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



## Macro-molécules

Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

**Matériaux du « monde réel »**

Et aussi ... pour les matériaux « réels » il faut:

« **alternation between local probes & global probes ....** »

Micro diffraction

Diffraction Résonante

DAFS

PDF

Diffraction *In-situ*

Diffraction Cohérente

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



## Macro-molécules

Matériaux multi-échelles

Défauts , systèmes désordonnés

Non périodique, incommensurable

Matériaux artificiels

**Matériaux du « monde réel »**

Et aussi ... pour les matériaux « réels » il faut:

**« alternation between different methods.... » :**

Différentes ondes : X-rays & Neutrons ,

Différentes ondes : X-rays & Electrons ,

Différentes méthodes : Diffraction & Microscopy ,

Différentes méthodes : High & Small Angle Scattering

Différentes méthodes : Diffraction & Spectroscopy ,

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »



**Différentes ondes : X-rays & Neutrons ,**

**Différentes ondes : X-rays & Electrons ,**

**Différentes méthodes : Diffraction & Microscopy ,**

**Différentes méthodes : High & Small Angle Scattering ,**

**Différentes méthodes : Diffraction & Spectroscopy**

## DIFFRACTION DES NEUTRONS PAR LES CRISTAUX

La diffraction des rayons X par les cristaux a renouvelé profondément la cristallographie. Les méthodes d'étude des cristaux par les rayons X, maintenant si diverses et si perfectionnées, ne sont pas aptes cependant à nous donner facilement la solution de tous les problèmes. (Par exemple, dans les structures cristallines, il est souvent très difficile de localiser les atomes d'hydrogène, dont le pouvoir diffusant est très faible puisqu'il ne compte qu'un électron).

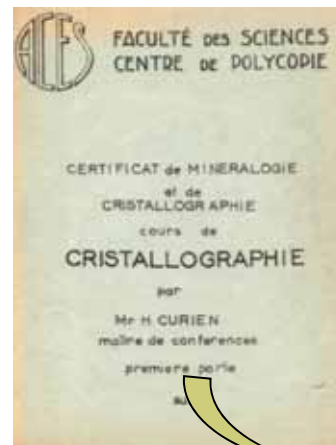
Le principe de la mécanique ondulatoire, exposé en 1924, par L. de Broglie a apporté aux cristallographes un nouvel outil. En effet, ce principe consiste à associer à une particule élémentaire, une onde. Ces ondes associées pourvu qu'elles soient de longueur d'onde convenable (de l'ordre de celle des Rayons X, c'est-à-dire l'Angström) pourront être diffractées par les cristaux.

En 1927, Davisson et Germer, démontrèrent effectivement l'existence de ces ondes associées dans le cas des électrons en faisant diffracter des électrons sur un monocristal de nickel. Depuis, les techniques de la diffraction électronique n'ont cessé de se développer et de se perfectionner.

Puisque les expériences de diffraction avaient réussi avec les électrons, rien ne devait s'opposer à leur réalisation avec d'autres particules élémentaires. C'est ainsi qu'en 1936, on a pu montrer que les neutrons pouvaient être diffractés par les cristaux. Mais les sources de neutrons dont on disposait alors (sources radioactives radium-béryllium) avaient un débit extrêmement faible en neutrons, et si le principe de la diffraction des neutrons avait bien été démontré, on ne pouvait songer à utiliser cette diffraction pour des études cristallographiques. Ce n'est qu'avec l'apparition des piles atomiques, que l'on a pu penser à utiliser la diffraction des neutrons comme technique cristallographique.

L'exposé des études sur la diffraction des neutrons des cristaux, intéressant en lui-même par la nouveauté ses applications, nous permettra en outre d'introduire quelques notions sur des phénomènes cristallographiques.

Cours de H. Curien en 1953



(from A. Authier)



# Cristallographie : une analyse multi-échelle

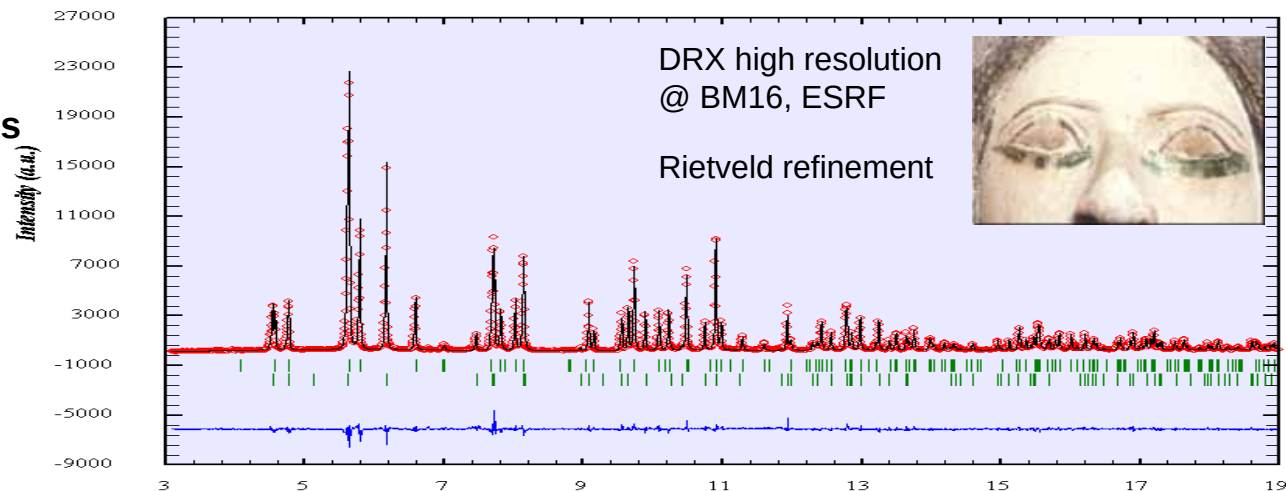
«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



## Différentes ondes : X-rays & Neutrons

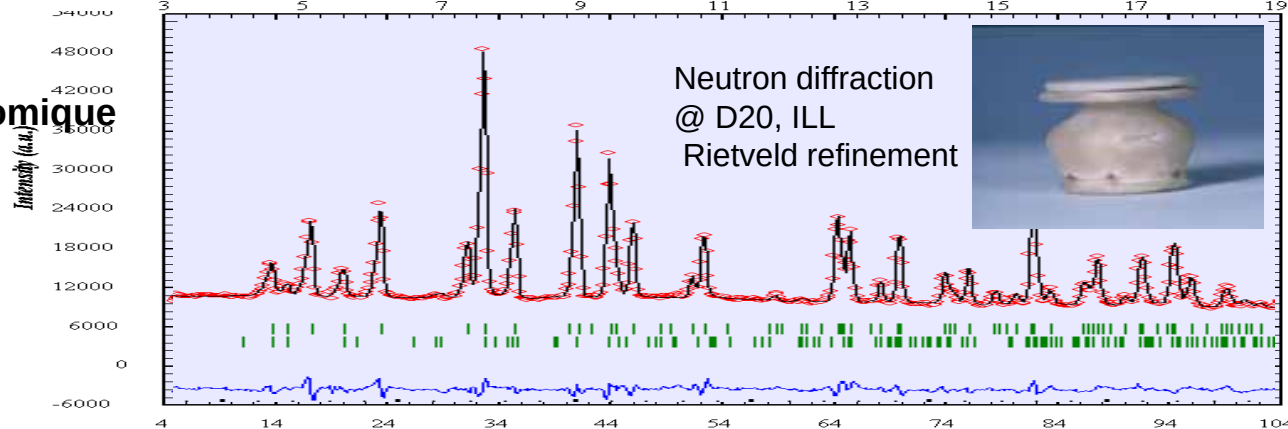
### X-rays :

$f_{0a}$  relié à la charge des atomes



### Neutrons :

$f_{0a}$  non proportionnel au n° atomique



Cosmetiques Egyptiens  
 $\text{PbCO}_3$  &  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$

(from P. Martinetto)

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
macroscopic **properties of solid matter** »



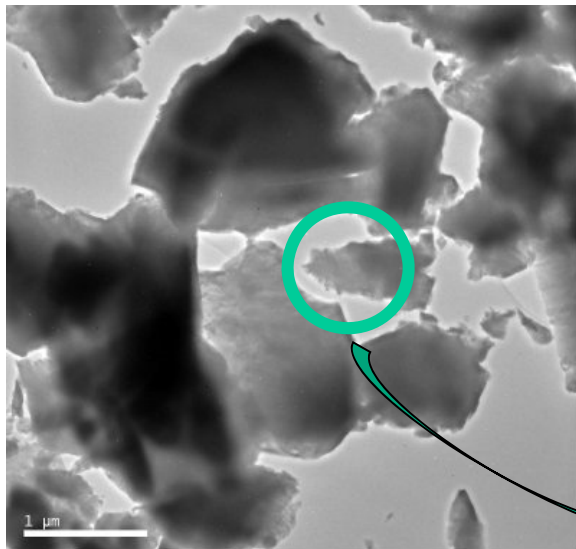
Différentes ondes : X-rays & Neutrons ,

**Différentes ondes : X-rays & Electrons ,**

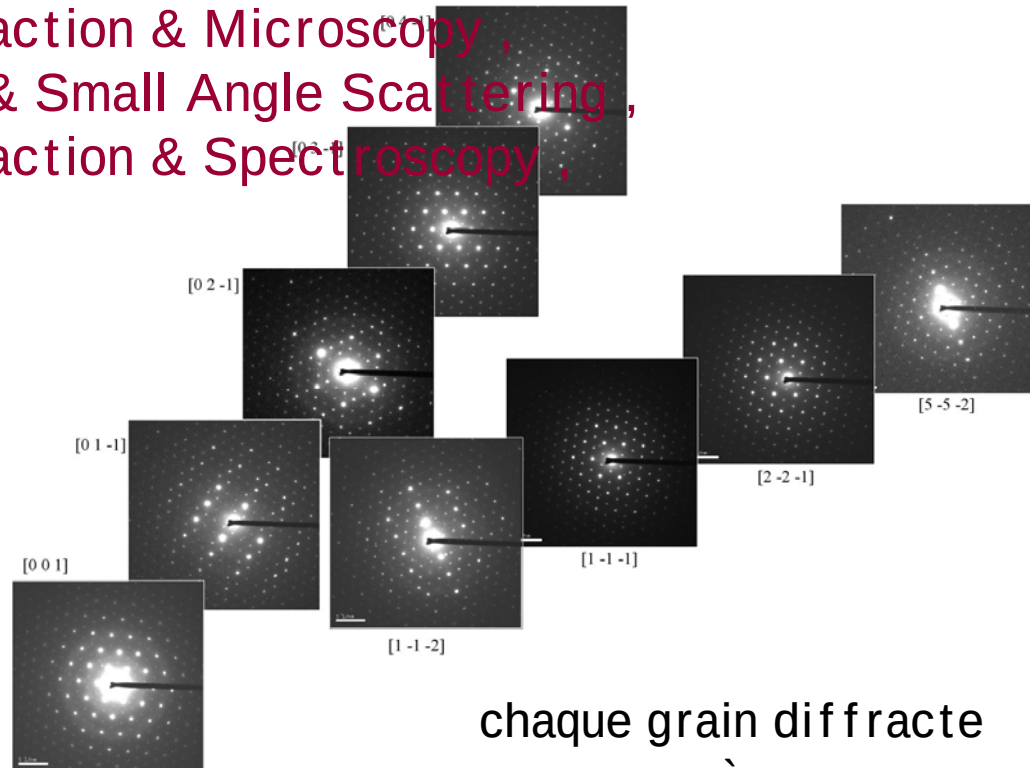
Différentes méthodes : Diffraction & Microscopy ,

Différentes méthodes : High & Small Angle Scattering ,

Différentes méthodes : Diffraction & Spectroscopy ,



(from H. Klein)



chaque grain diffracte  
un à un

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »



Différentes ondes : X-rays & Neutrons ,

Différentes ondes : X-rays & Electrons ,

**Différentes méthodes : Diffraction & Microscopy ,**

Différentes méthodes : High & Small Angle Scattering ,

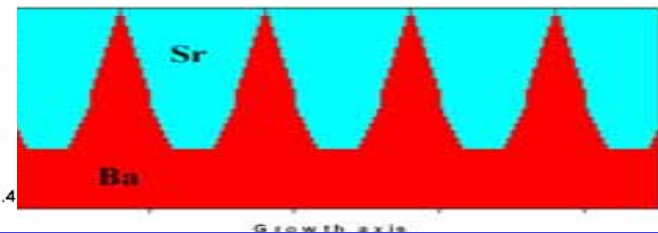
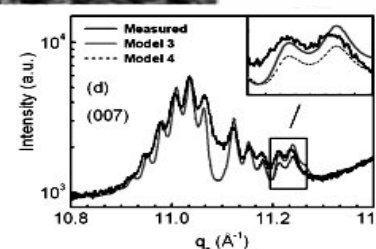
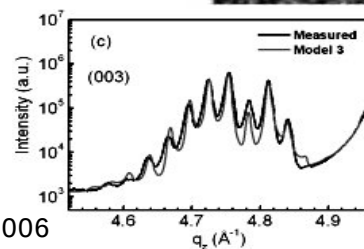
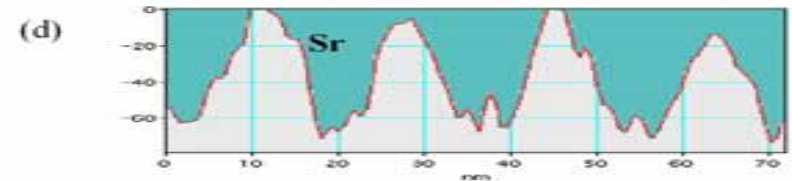
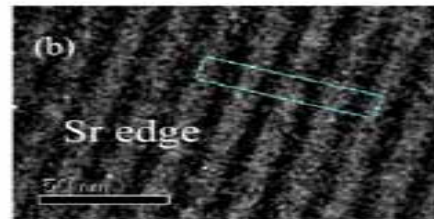
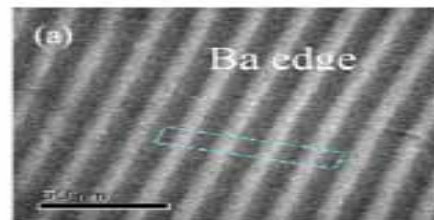
Différentes méthodes

Multicouches  
Perovskite

Microscopie  
EELS

Diffraction X

M. Nemoz *et al.* JAP, 2006





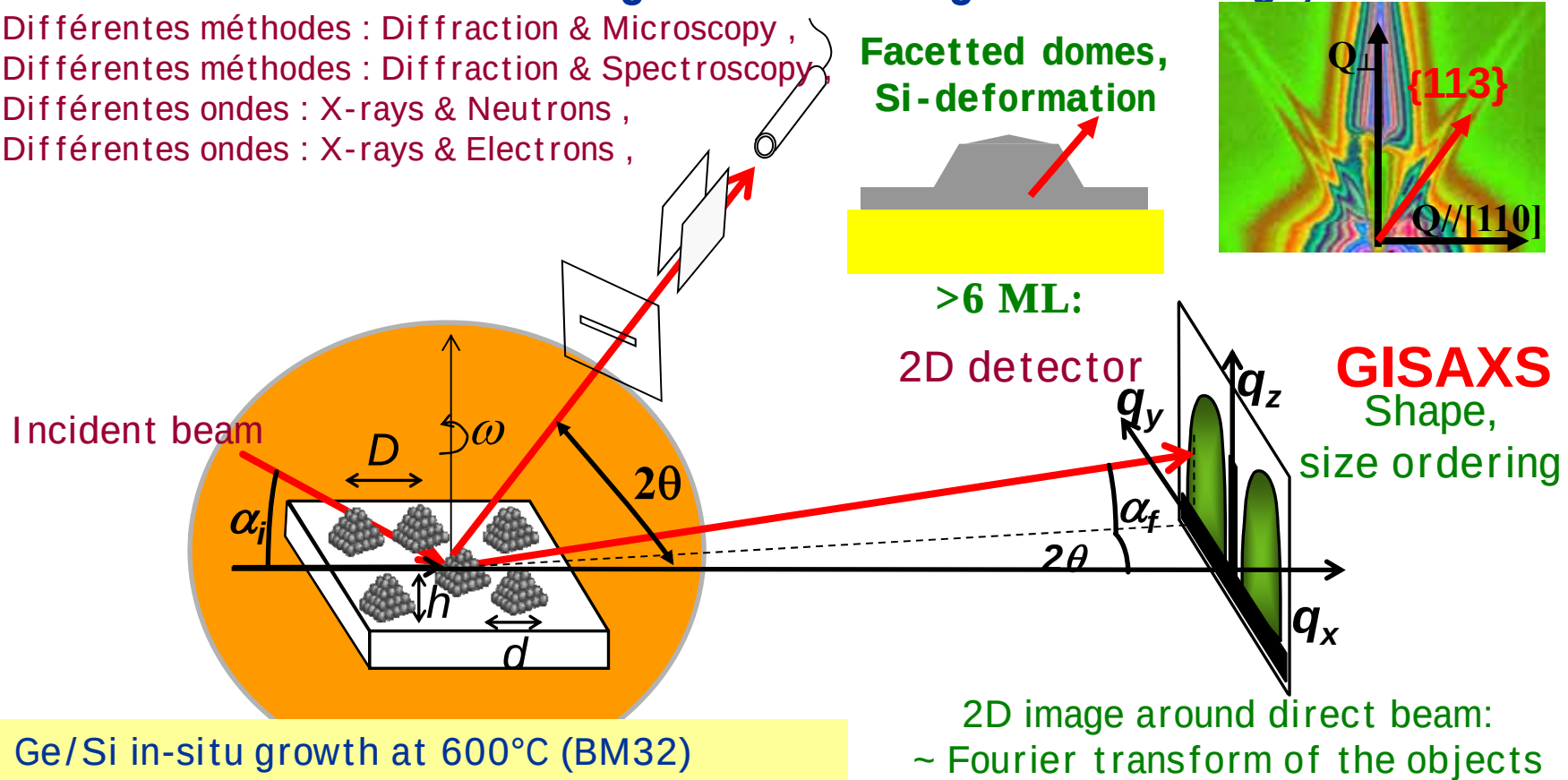
# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of **atomic structures** &  
**macroscopic properties of solid matter** »



## Différentes méthodes : High & Small Angle Scattering ,

Différentes méthodes : Diffraction & Microscopy ,  
Différentes méthodes : Diffraction & Spectroscopy ,  
Différentes ondes : X-rays & Neutrons ,  
Différentes ondes : X-rays & Electrons ,



Ge/Si in-situ growth at 600°C (BM32)

(from G. Renaud, Science, 300, 1416 (2003) & ML. Richard)

# Cristallographie : une analyse multi-échelle

«... description of atomic structures & macroscopic properties of solid matter »



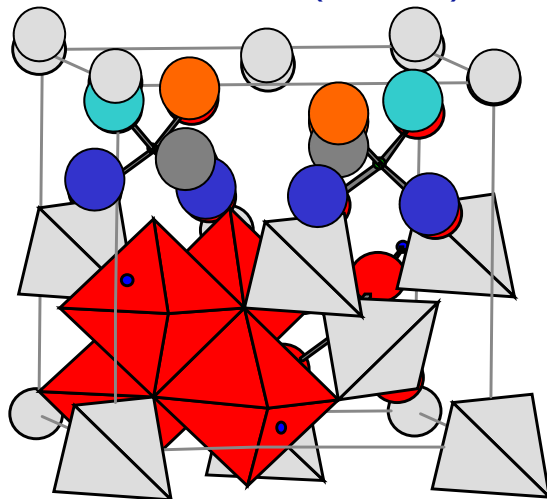
**Différentes méthodes : Diffraction & Spectroscopy ,**

## Verwey transition in Magnetite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

E.J.W. Verwey, Nature, 144, 327 (1939)

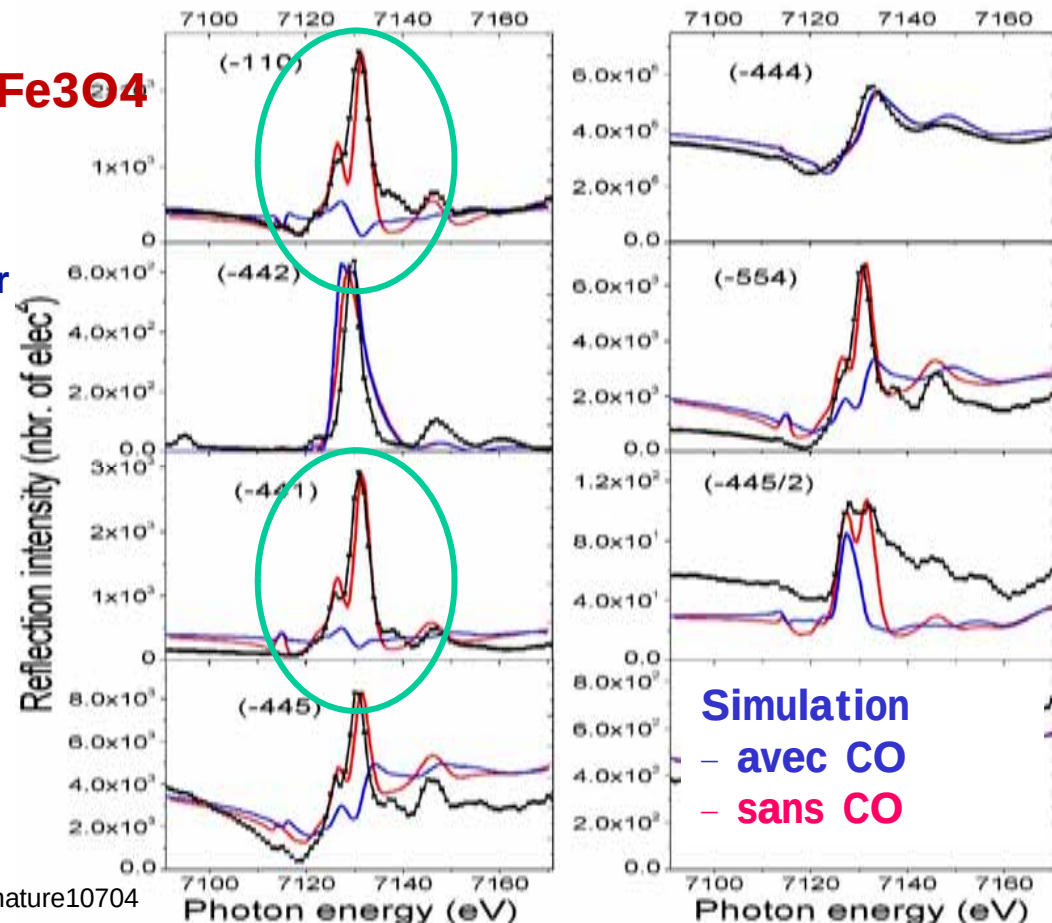
Spectres résonants de 30 reflections

- ⇒ signature distincte de **Ordre Charge Fer**
- ⇒ variation CO faible ( $\sim 0.1 e^-$ )



E. Nazarenko et al, PRL 2006 & Joly et al PRB 2008

MS.Senn, JP.Wright, JP.Attfield, Nature (2012), doi:10.1038/nature10704



**Outline: Hubert Curien au Congrès IUCr de Bordeaux 1990**

- « It is not often the case in science that steps of the intellectual process are clearly apparent as they are in crystallography ».
- « In crystallography, there is a constant alternation between considerations at the atomic scale and macroscopic observation. Observations of overall characteristics, such as crystal forms and cleavage, led Haüy to one of the earliest proofs of the discontinuous internal structure of matter ...»
- « In crystallography, there is a constant alternation between the crystal space and its associated reciprocal space, .... »,
- « the alternation between experiment and model building is another feature of crystallography activity..., the crystallographer relies both on his computer and on his diffractometer ...»
- « all these dualistic complementarities are responsible for the fact that crystallographers tend to waver between description of atomic structures & the **explanation of macroscopic properties of solid matter** »
- « Although the seductive power of solid matter has long depended on its perfect atomic ordering, nowadays one is inclined to value the lack of such perfect periodicity.... »



**Outline:** **Hubert Curien** au Congrès IUCr de Bordeaux 1990

- « It is not often the case in science that steps of the intellectual process are clearly apparent as they are in crystallography ».
- « In crystallography, there is a constant alternation between considerations at the atomic scale and macroscopic observation. Observations of overall characteristics, such as crystal forms and cleavage, led Haüy to one of the earliest proofs of the discontinuous internal structure of matter .....»
- « In crystallography, there is a constant alternation between the crystal space and its associated reciprocal space, .... »,
- « the alternation between experiment and model building is another feature of crystallography activity..., the crystallographer relies both on his computer and on his diffractometer,... »
- « all these dualistic complementarities are responsible for the fact that crystallographers tend to waver between the description of atomic structures and the explanation of macroscopic properties of solid matter ,... »
- « Although the **seductive power of solid matter** has long depended on its perfect atomic ordering, nowadays one is inclined to value the lack of such perfect periodicity.... »

Thanks to Hubert Curien

« the **seductive power of solid matter** has long depended on its perfect atomic ordering, nowadays one is inclined to value the lack of such perfect periodicity» ... **Symétrie & Cristallographie**



Darb-i Imam Isfahan : Mosaïque quasicristaline by Makovicky

# Histoire de la cristallographie : un voyage dans le cristal

**via un message de Hubert Curien (1924-2005)**

Ministre de la Recherche et de la Technologie (1984-86 et 1988-93)

*Jean-Louis HODEAU, Institut Neel, C.N.R.S., BP166 38042 GRENOBLE, FRANCE [hodeau@Grenoble.cnrs.fr](mailto:hodeau@Grenoble.cnrs.fr)*

**« It is not often the case in science that steps of  
the intellectual process are so clearly apparent as  
they are in crystallography »**

*H. Curien at the IUCr Bordeaux Congress in 1990*

***In memoriam Hubert Curien (1924-2005)***