KIOSQUE
L'actualité scientifique au Muséum

2014, année internationale de la cristallographie

UN SIÈCLE DE CRISTALLOGRAPHIE : DES FONDEMENTS AUX APPLICATIONS

Flocons de neige, grains de sel, minéraux... les cristaux sont présents partout dans la nature, y compris dans notre corps. La cristallographie étudie la structure intime de la matière, c'est à dire l'arrangement des atomes dont elle est formée. Cette connaissance approfondie permet d'expliquer les propriétés macroscopiques des matériaux qui nous entourent – minéraux, métaux, polymères ou encore matière biologique – et d'en imaginer de nouveaux. Dans le cadre de l'Année Internationale de la Cristallographie organisée conjointement par l'Union Internationale de la Cristallographie (UICr) et l'UNESCO, ce Kiosque-Actus est l'occasion de découvrir avec des scientifiques la richesse de cette discipline vitale pour la chimie, la biologie, la médecine, la minéralogie, la physique, la science des matériaux, etc.

Naissance de la cristallographie moderne

La recherche de la régularité et de l'harmonie constitue une quête très ancienne. Dès l'antiquité, Platon puis Euclide ont construit des figures géométriques répondant à des critères de symétrie. Au XIX^{e} siècle, on prend conscience que le cristal est fait d'un arrangement périodique d'unités de la matière (atomes, molécules ou macromolécules) et donc que les cristaux présentent des formes géométriques aux symétries précises. Au XX^{e} siècle, l'utilisation des rayons X renseigne sur la structure interne des cristaux. Depuis un siècle, 45 scientifiques de nombreuses nationalités ont été récompensés par le prix Nobel pour leurs travaux directement ou indirectement liés à la cristallographie. Un parcours au galop à travers les siècles.

XVIII - XIX^{e} siècles

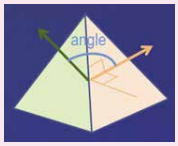
Maurice Antoine Capeller (1685-1769) introduit le terme « cristallographie ».

1743-1822

L'abbé **René-Just Haüy** découvre les lois géométriques des cristaux.
Il définit en 1781 « l'espèce minéralogique comme une collection de corps dont les molécules intégrantes sont semblables par leurs formes et composées des mêmes principes unis entre eux dans le même rapport ».

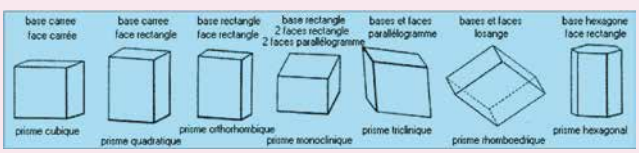
1736-1790

Jean-Baptiste Romé de L'Isle énonce la Loi de constance des angles (1783) : « Il est une chose qui ne varie point, et qui reste constamment la même dans chaque espèce ; c'est l'angle d'incidence ou l'inclinaison respective des faces entre elles».



1811-1863

Auguste Bravais formalise l'intuition de Haüy : « un cristal est constitué par la répétition, par translation, dans trois directions de base, d'un motif élémentaire ».
Bravais est célèbre pour ses réseaux cristallins dont il établit la liste en 1849.



1845-1923

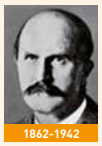
En 1895, **Wilhelm Conrad Röntgen,** physicien allemand, découvre un rayonnement encore inconnu qu'il appellera « rayons X ». Il reçoit le premier prix Nobel de physique en 1901.

Première radio : la main d'Anna Bertha Ludwig, la femme de Röntgen, prise le 22 décembre 1895.

XX - XXI^{e} siècles

1879-1960

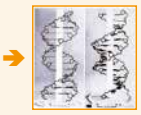
En 1912, **Max von Laue**, physicien allemand, découvre que les rayons X sont diffractés par les cristaux.
Il reçoit le prix Nobel de physique pour cette découverte dont on fête le centenaire.


1862-1942

1890-1971

Le physicien et chimiste anglais **William Henry Bragg** et son fils **William Lawrence Bragg** découvrent que les rayons X peuvent être utilisés pour déterminer avec précision la position des atomes à l'intérieur d'un cristal. En 1915, ils reçoivent le prix Nobel de physique.

1920-1958



Crick 1916-2004

Watson 1928-

En 1953, l'anglaise **Rosalind Franklin** obtient la première image de l'ADN (acide désoxyribonucléique) par diffraction aux rayons X, ce qui permettra à son compatriote **Francis Crick** et à l'américain **James Watson** de publier la structure en double hélice de l'ADN.
En 1962, **Crick, Watson** et **Maurice Wilkins** (d'origine néo-zélandaise, 1916-2004) reçoivent le prix Nobel de physiologie ou médecine.

1917-2011

1918-2013

Les américains **Herbert Aaron Hauptman**, mathématicien, et **Jerome Karle**, chimiste, obtiennent le prix Nobel de chimie en 1985 pour « leurs réalisations remarquables dans la mise au point de méthodes directes de détermination des structures cristallines ».

1926-

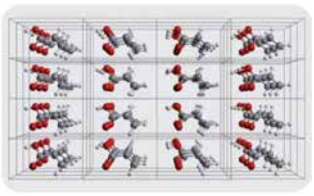
En 1982, **Aaron Klug**, physicien et chimiste anglais d'origine lithuanienne, reçoit le prix Nobel de chimie pour le développement de la cristallographie par microscopie électronique et pour l'élucidation de la structure de complexes protéine-acide nucléique d'importance biologique.

1941-

En 2011, le scientifique israélien **Dan Shechtman** reçoit le prix Nobel de chimie "pour la découverte des quasi-cristaux", dont les atomes suivent un modèle qui ne peut être strictement répété en 3 dimensions.

Qu'est-ce qu'un cristal?

Un cristal est un solide dont la structure correspond à la juxtaposition d'un même motif d'atomes répété à l'identique selon une répartition spatiale régulière.

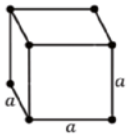
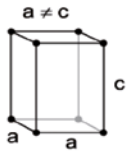
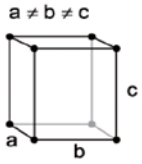
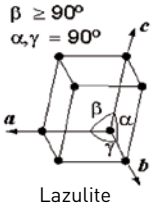
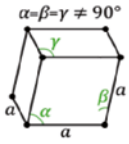
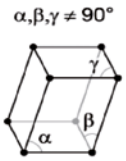
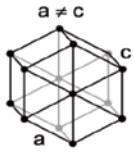
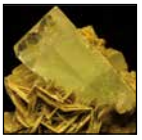


Structure cristalline en 3D

© IUCr

Les sept systèmes cristallins

Malgré leur diversité apparente, les cristaux peuvent être « classés » et seulement 7 systèmes sont suffisants pour rendent compte de leur diversité. Ci-dessous, les 7 systèmes cristallins et des exemples de pierres précieuses et de minéraux correspondants.

Cubique	Quadratique	Orthorhombique	Monoclinique	Rhomboédrique	Triclinique	Hexagonal
						
Diamant	Zircon	Topaze	Lazulite	Améthyste, rubis, saphir	Turquoise	Émeraude, aigue-marine
						
Pyrite	Scapolite	Aragonite	Staurolite	Calcite	Microcline	Beryl

La cristallogenèse ou l'art de faire des cristaux

La cristallogenèse concerne tous les processus qui amènent à la formation d'un cristal soit en milieu naturel soit de manière synthétique.

La **cristallisation** est le passage d'un état désordonné (liquide, gazeux ou solide) à un état ordonné. Différents facteurs – température, pression, concentration, temps – régissent la formation d'un cristal. Si les conditions sont favorables, une phase cristalline apparaît (la germination) et se propage dans le milieu. Les atomes ou les molécules se positionnent alors de proche en proche (croissance cristalline) suivant un arrangement géométrique qui dépend de la substance pour former un solide cristallin.

La plupart des **substances minérales** – cas des minéraux composants des roches terrestres – et des **composés organiques** de petites tailles cristallisent facilement, contrairement aux macromolécules telles que les protéines.

Recette pour fabriquer un cristal tout bleu

Matériel : un pot à confiture, une cuillère, une casserole, de l'eau, une substance à cristalliser : 200-300 g de sulfate de cuivre pur en poudre ; une cuisinière ou un camping gaz ; une pince à épiler.

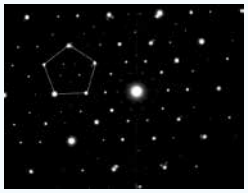
Protocole : dans la casserole faire chauffer environ 1/4 de litre d'eau à 50 - 60°C ; y dissoudre le sulfate de cuivre en remuant jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que le sulfate ne se dissolve plus. La solubilité augmente fortement quand on chauffe; verser doucement dans le bocal; laisser refroidir. Un « hérisson » de petits cristaux millimétriques va se former au fond du bocal ; tirer ce hérisson ; avec la pince à épiler, casser un des plus gros cristaux ; attacher un fil à coudre autour d'un crayon et coller l'autre extrémité avec une minuscule goutte de colle forte sur le petit cristal ; poser le crayon en travers du pot, le fil et le petit cristal trempant dans le liquide. Le petit cristal va grossir jusqu'à devenir un beau monocristal d'un bleu intense de plusieurs centimètres au bout de quelques jours.
Il faudra veiller à ce que la solution reste saturée : de temps en temps retirer le cristal et faire redissoudre du sulfate de cuivre en chauffant le liquide (microondes) et en remuant avant de replonger le cristal.

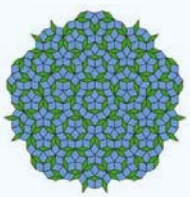
ATTENTION ! Le sulfate de cuivre est toxique par ingestion : bien rincer à l'eau chaude le matériel utilisé.

Après 5 jours

Attention, tous les cristaux ne sont pas égaux ! il y a cristal et ...quasi-cristal

Le quasi-cristal est un solide possédant un arrangement ordonné d'atomes mais qui ne possède pas de répétition périodique d'un motif dans l'espace à trois dimensions. Constitués principalement d'éléments métalliques, souvent l'aluminium, les quasi-cristaux sont en général légers et très résistants à l'usure et aux frottements. Très cassants à température ambiante, ils peuvent se déformer aisément à haute température. Ce sont de très bons isolants thermiques. Ils sont utilisés par exemple dans certaines poêles anti-adhésives.



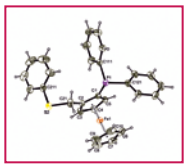


A gauche, cliché de diffraction d'un quasi-cristal (Al-Pd-Mn) montrant une symétrie d'ordre 5 qu'on retrouve dans le pavage de Penrose de droite.

© F. Mompiou, CEMES/CNRS)

Voir l'intérieur d'un cristal : une plongée dans le monde des atomes

Il n'est évidemment pas possible d'observer l'organisation interne d'un cristal à l'oeil nu. On utilise généralement les rayons X qui permettent d'étudier la structure de la matière, à l'échelle du nanomètre (10^{-9} m), sans la perturber.



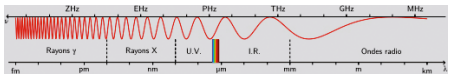
Position des atomes dans l'espace (espace direct)

Transformée de Fourier

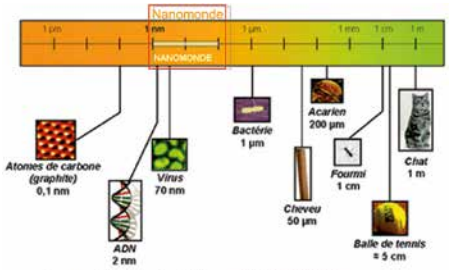
Tâches de diffraction (espace réciproque)

Lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X, chacun de ses atomes diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions. Les ondes issues des différents atomes interfèrent. Du fait de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, elles s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, elles s'additionnent (interférences constructives). Dans ce dernier cas, on observe grâce à un détecteur (un film photographique, une caméra CCD, etc.) des tâches de diffraction caractéristiques de la structure du cristal.

Les rayons X sont, tout comme la lumière visible, une forme de rayonnement, mais leur longueur d'onde est mille fois plus courte que celle de la lumière visible



Echelle des longueurs d'onde (λ) et des fréquences (ν) des rayonnements électromagnétiques.
© CC by-sa Benjamin Abel.



1 nanomètre (nm) = 10^{-9} m = 0,000 000 001m

Synchrotron Soleil © David Monniaux

La radiocristallographie aux rayons X est la méthode de référence pour l'étude de la structure atomique des cristaux. Des rayons X plus performants générés par des synchrotrons sont utilisés actuellement, de même que d'autres types de rayonnements, tels les faisceaux de neutrons ou d'électrons. Ces derniers permettent de réaliser à la fois de la diffraction et de l'imagerie grâce aux microscopes électroniques.

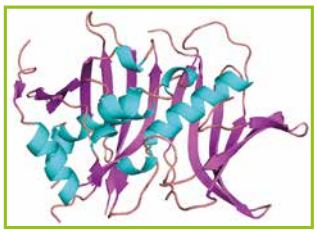
Recherche fondamentale et recherches appliquées

La cristallographie joue un rôle clef dans de très nombreuses disciplines scientifiques, comme la biologie et la médecine, la minéralogie, la chimie... Ses applications sont innombrables. La cristallographie est à la base du développement de presque tous les nouveaux matériaux, y compris les produits de consommation courante, tels que les cartes mémoire des ordinateurs, les écrans plats (cristaux liquides), les composants des véhicules, des avions...Les industries agro-alimentaires, cosmétiques, informatiques, électro-mécaniques, pharmaceutiques, minières, géothermiques... sont les bénéficiaires directs des applications de la cristallographie. Voici quelques exemples de recherches et d'applications toulousaines.

Une révolution dans le domaine de la biologie et de la médecine

Structure des molécules biologiques

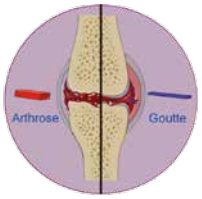
Après la découverte de la structure de l'ADN en 1953, la cristallographie aux rayons X a permis à John Kendrew et Max Perutz de décrypter pour la première fois, en 1962, la structure d'une protéine, l'hémoglobine. Depuis, la structure tridimensionnelle de près de 100 000 protéines, acides nucléiques et autres molécules biologiques a été caractérisée. Lorsqu'on connaît précisément la forme des molécules biologiques, on peut envisager leur optimisation (cas des enzymes), la conception de nouveaux médicaments ou d'autres substances actives.



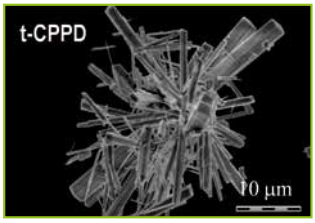
La plupart des protéines ne forme pas naturellement de cristaux. Il faut d'abord fabriquer des cristaux pour pouvoir étudier l'agencement des atomes dont elles sont constituées. Ici un cristal d'une enzyme essentielle à la viabilité de la bactérie responsable de la tuberculose : *Mycobacterium tuberculosis*. L'étude du cristal permet d'établir la structure en 3D de l'enzyme, ce qui permet de décrire son mode d'action. On peut alors concevoir des molécules inhibitrices. Elles constituent potentiellement de nouveaux médicaments antituberculeux qui manquent cruellement.
© J-D. Pedelacq, L. Mourey, IPBS/CNRS.

La biominéralisation : les minéraux du corps humain

Plusieurs familles de cristaux se forment **naturellement** dans le corps humain. Les phosphates de calcium, notamment l'apatite, forment ainsi 70% du poids d'un **os** sec, et les carbonates de calcium sont les composés de base des otolithes de l'oreille interne, les cristaux qui participent à **l'équilibre**. L'accumulation anormale des cristaux peut cependant être **néfaste**. Ainsi les cristaux d'apatite peuvent être responsables de calcification des artères, muscles, tendons... D'autres familles de cristaux sont pathologiques, tels que les pyrophosphates de calcium associés à **l'arthrose**, les cristaux d'urate de sodium responsables des crises de goutte ou les oxalates de calcium forment la partie minérale des **calculs rénaux.**



Accumulation anormale de pyrophosphate de calcium (en rouge) ou d'urate de sodium (en bleu) au niveau des articulations.



L'étude de ces cristaux permet de mieux comprendre leur formation et les effets qu'ils provoquent au sein de l'organisme. Des traitements peuvent ainsi être envisagés pour favoriser leur croissance, dans le cas de l'ostéoporose notamment, ou l'inhiber.

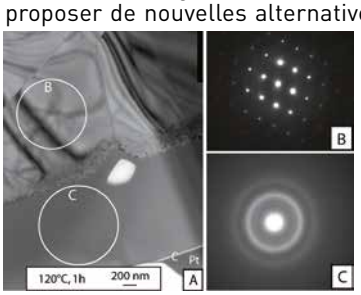
Exemple de cristaux de pyrophosphate de calcium (t-CPPD) synthétisés en laboratoire.
© P. Gras, CIRIMAT

La minéralogie

Dès 1920, la cristallographie aux rayons X a permis de déterminer la structure atomique des minéraux et des métaux. Nos connaissances sur les roches, les formations géologiques, l'histoire de la Terre et les météorites viennent de la cristallographie.

Prendre en compte les effets de la radioactivité sur la structure des minéraux

Dans la nature, de nombreuses roches sont constituées de petits minéraux qui concentrent **des éléments radioactifs,** tels que l'uranium et le thorium. Leur présence est utilisée pour **dater les roches** et différents évènements de l'histoire de la Terre. Cependant, **leur désintégration** sur le long terme peut **induire** des **perturbations** des minéraux dans lesquels ils sont incorporés. Ainsi, de nombreux minéraux deviennent **amorphes** (par exemple le zircon), c'est-à-dire que leur structure cristalline devient désordonnée. Ces perturbations doivent être prises en compte pour interpréter correctement les âges géologiques estimés. Les minéraux radioactifs sont aussi étudiés pour mieux comprendre la formation des gisements d'uranium ou pour proposer de nouvelles alternatives au stockage des déchets nucléaires.

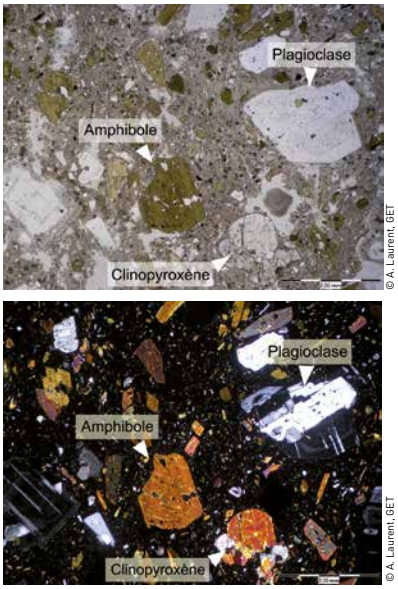


© AM Seydoux-Guillaume, GET

Image en MET de monazite irradiée artificiellement (gauche) et clichés de diffraction électronique associés; zone cristallisée (B) et amorphe. (C).

Aller au cœur des roches : observation de sections fines au microscope polarisant

Dans le domaine de la pétrologie, qui s'intéresse aux mécanismes de formation et de transformation des roches, il est indispensable de pouvoir identifier rapidement les minéraux. La technique d'identification la plus rapide est l'observation de sections fines (30 µm) de roches **au microscope polarisant,** un microscope optique grossissant de 10 à 600 fois, équipé de deux filtres polarisants. Comme chaque minéral possède un arrangement géométrique des atomes qui lui est propre, la lumière réagit différemment pour chaque minéral traversé. Les propriétés cristallographiques des minéraux permettent donc d'identifier chaque minéral via des propriétés optiques simples, par exemple le relief, la couleur, la forme, les clivages, mais aussi des données plus complexes basées sur l'anisotropie du réseau cristallin (biréfringence).



© A. Laurent, GET

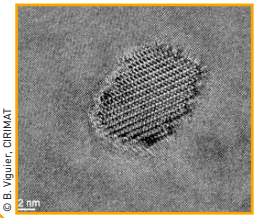
Photographies au microscope polarisant (x 20) de la même roche en lumière naturelle (en haut) et en lumière polarisée (en bas).

La métallurgie

Tous les métaux que nous utilisons dans notre vie quotidienne, dans nos vélos, voitures, bâtiments, **sont des cristaux.** Leurs propriétés, telles que la conductivité électrique ou la résistance mécanique associée à un caractère malléable, sont liées à leur structure cristalline et aux nombreux défauts qu'elle peut contenir. Les métallurgistes étudient à l'échelle atomique ces défauts pour les contrôler.

Les pièces métalliques sont formées, pour la plupart, d'une multitude de petits cristaux (grains) collés les uns aux autres dont la taille varie du centimètre au nanomètre. Ce sont des **polycristaux.**

Cependant certaines applications, par exemple les aubes de turbine utilisées pour l'aéronautique qui travaillent à près de 1 000°C ou encore les composants de la microélectronique (téléphone, ordinateurs), requièrent que la pièce soit constituée d'un seul grain, c'est à dire que tous ses atomes (environ 10^{23}) soient arrangés selon un réseau unique.



© B. Viguier, CIRIMAT

La microscopie électronique permet de visualiser les colonnes d'atomes au sein d'un alliage d'aluminium. Sur cette image, on voit que le précipité présente une structure cristalline différente de celle de la matrice.

© F. Mompiou, CEMES

Cette pale (haute d'environ 5 cm) équipant un turboréacteur aéronautique est composée d'un alliage métallique (essentiellement du nickel) résistant mécaniquement à très haute température et stable dans le temps. La pale entière correspond à un seul grain : c'est un ***monocristal****.*

La cristallographie c'est aussi l'étude de la composition chimique du fard des égyptiens retrouvé dans les objets funéraires, l'analyse des roches sur Mars grâce à l'instrument CheMin (***Chemistry & Mineralogy***) transporté par le rover Curiosity, l'observation des différentes phases du chocolat et **des milliers d'autres applications**.

© Musée de Grenoble

© NASA/JPL

KIOSQUE
L'actualité scientifique au Muséum

Le "Kiosque Actualités Scientifiques" propose une sélection de découvertes et d'événements qui font la une des journaux scientifiques. Retrouvez des compléments d'information sur le site du Muséum. N'hésitez pas à nous faire part de vos remarques pour améliorer ce journal.
http://blog.museum.toulouse.fr

Prochain Kiosque : 2 mars - cerveau et mouvements : quel remue-méninges !

Conception : Dominique Morello - Avec la participation de G. Fleury, N. Vujkovic, JP. Ulmet, JC Daran - Réalisation : Studio Pastre