

Chapitre I

QU'EST-CE QU'UN CRISTAL ?

Bien avant qu'il y eut des hommes sur ce globe, tous les cristaux poussèrent dans la croûte terrestre. Puis vint un jour où, pour la toute première fois, un être humain aperçut l'un de ces scintillants fragments de régularité, ou bien peut-être le heurta-t-il avec sa hache de pierre ; le cristal se cassa et tomba à ses pieds ; il le ramassa alors et le contempla, reposant au creux de sa main.

Et il s'émerveilla.

M.C. Escher

DEPUIS l'aube des temps, les cristaux éveillèrent la curiosité des hommes par leur forme régulière, qui augure d'un certain ordre, et furent la cible de nombreuses interrogations sur leur structure intime. En effet, la majorité des choses, dans la Nature, ont des formes arrondies ou mal définies ; lignes droites et plans, que présentent les cristaux, sont exceptions (fig. I-1).

Depuis les temps préhistoriques, les cristaux furent l'objet d'une attention spéciale comme le montre leur utilisation comme décoration ou en joaillerie dans les civilisations antiques. Cela ne doit donc pas nous surprendre que les philosophes grecs se soient intéressés aux cristaux. La forme cristalline la plus commune, au moins dans les pays où la température descend à zéro degré en hiver, est certainement la glace ou la neige. Erronément – comme fréquemment dans l'histoire des noms triviaux (ou populaires) – le mot « cristal » qui désignait le quartz signifiait en grec « glace transparente ».

Comment peut-on reconnaître macroscopiquement un cristal ? L'état solide peut se décomposer grossièrement en matériaux amorphes (c'est-à-dire non ordonnés, par exemple

les verres¹) et cristallins (ordonnés). *L'Encyclopaedia Britannica* définit un cristal de la manière suivante : « tout solide dans lequel les atomes qui le constituent sont arrangés selon un ordre défini et qui a une surface régulière qui reflète sa symétrie interne ». Cependant, à regarder un cristal, on ne peut voir comment sont arrangés ses atomes. Par son aspect macroscopique, on pourrait définir un cristal comme un objet qui présente des faces bien définies et régulières. Mais un morceau de plastique, correctement coupé, peut donner l'illusion d'un cristal, alors qu'un cristal qu'on aurait taillé en forme de sphère reste cristallin. Ce qui différencie macroscopiquement un cristal d'un solide amorphe, c'est que l'une au moins de ses propriétés dépend de la direction : un cristal a des propriétés anisotropes². Les joailliers qui taillent des diamants savent bien qu'il existe des plans préférentiels, appelés plans de clivage, pour couper un diamant. Un autre exemple de propriété anisotrope est la piézo-électricité, que présente par exemple le quartz. La piézoélectricité, découverte par Pierre Curie et son frère Paul-Jacques Curie en 1880, consiste dans le fait que pour certains cristaux, une pression exercée dans une direction bien définie produit une séparation des charges positives et négatives, et donc une différence de potentiel (une tension). À l'inverse, une différence de potentiel, appliquée dans une certaine direction, provoque une contraction ou une élongation du cristal. Si vous possédez un briquet automatique, vous utilisez régulièrement la piézoélectricité. Tous les cristaux présentent au moins une propriété anisotrope : la cohésion. C'est-à-dire qu'un cristal est plus dur dans une direction qu'une autre. Un exemple d'application de cette propriété consiste en la taille des diamants, déjà mentionnée. Les cristaux de graphite

-
1. Un verre est en fait un liquide : en effet, un verre coule. L'effet est bien connu dans les vitraux des cathédrales, qui sont plus épais à leur base ; ils coulent extrêmement lentement.
 2. Isotrope : se dit des corps dont les propriétés physiques sont identiques dans toutes les directions (*Petit Larousse*). Les liquides sont isotropes.

présentent des couches hexagonales, rappelant la structure des nids d'abeilles, dans lesquelles les forces inter-atomiques sont fortes alors que la cohésion entre couches successives est faible. Cela conduit au fait que ces couches peuvent glisser les unes par rapport aux autres. Plus généralement, on peut citer comme propriétés anisotropes (qui dépendent de la direction) des cristaux, les propriétés mécaniques (résistance à la compression ou à la traction), électriques ou thermiques (conductivité) et même chimiques¹ (vitesse de corrosion) (Guinier, 1956).

Comme toute règle qui se respecte, la définition que nous venons de donner d'un cristal, comme un état de la matière qui présente pour le moins une propriété anisotrope, souffre des exceptions. Des composés étranges, mi-cristaux, mi-liquides, sont venus perturber l'ordre rassurant. Il s'agit des cristaux liquides, découverts en 1889 par Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann. Ces composés sont des liquides qui ont envahi le terrain cristallin². Ils sont anisotropes. Ce n'est pas le thème de ce livre que de décrire les cristaux liquides. Mentionnons simplement que les cristaux liquides présentent une orientation préférentielle de leurs molécules constituantes (dans un liquide « normal », il n'y a pas d'orientation préférentielle, les molécules sont désordonnées). Cette orientation préférentielle induit une anisotropie. Les écrans de calculatrices ou de téléphones portatifs constituent une application bien connue des cristaux liquides : une tension appliquée aligne localement les molécules et la quantité de lumière réfléchie change. Ainsi l'on peut voir des caractères noirs sur un fond gris.

-
1. La résistance à la compression est toujours anisotrope, les conductibilités thermiques et électriques et la vitesse de corrosion peuvent être isotropes dans des cristaux de hautes symétrie (cubique, cf. chapitre II).
 2. Bien évidemment, cette définition traduit un sérieux *a priori* de l'auteur. D'ailleurs leur nom, « cristaux liquides », exprime en fait l'idée inverse, de cristaux prenant les prérogatives des liquides.

Revenons maintenant aux cristaux, les vrais. À quoi est due, cette fameuse anisotropie ? Reprenons l'exemple de la glace. À haute température, c'est-à-dire au-dessus de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹, l'eau est sous forme de vapeur (ou état gazeux). Les molécules sont séparées les unes des autres et animées d'un mouvement chaotique (mouvement brownien) du fait des chocs constants des molécules entre elles et avec les parois si la vapeur est dans un récipient. Lorsque l'on abaisse la température, une transition de phase a lieu (un changement d'état de la matière) et l'eau passe de l'état gazeux à l'état liquide. Les molécules n'ont plus assez d'énergie pour rebondir dans toutes les directions de manière indépendante. Leur mouvement est toujours chaotique mais elles sont maintenant en contact les unes avec les autres. La situation est comparable à celle de billes dans un sac : Si on agite le sac (et donc si on augmente l'énergie du sac et de son contenu), les billes bougent les unes par rapport aux autres mais continuent à se toucher : on a un « liquide » de billes (si l'on n'agite pas trop fort ; dans ce dernier cas, et à condition que le volume du sac soit grand devant le volume occupé par l'ensemble des billes, celles-ci se sépareront et se cogneront les unes avec les autres ; on parlera alors, de manière peu rigoureuse, d'un « gaz » de billes²). Revenons aux molécules d'eau : au fur et à mesure que l'on diminue la température, les molécules perdent de l'énergie. À zéro degré, une seconde transition de phase a lieu. L'eau passe alors de l'état liquide, amorphe, à l'état solide, cristallin (attention, il existe aussi des solides amorphes). Ce dernier se caractérise par un arrangement *régulier* et fixe des molécules. Dans le cas des billes, la

-
1. À la pression atmosphérique au niveau de la mer. En altitude, où la pression est moindre, l'eau bout en dessous de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 2. En toute rigueur, pour que l'analogie soit correcte, il nous faudrait modéliser les interactions attractives qui existent entre molécules en contact (interactions de van der Waals) par une interaction similaire : des billes enduites d'un film de graisse par exemple, qui auraient tendance à rester collées quand mises en contact.

situation est analogue à une pyramide que nous aurions construite en posant chaque bille au-dessus d'un triangle formé par trois autres billes (fig. I-2).

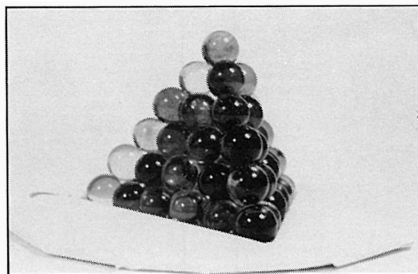


Figure I-2. Empilement compact de billes.

Nous pouvons maintenant comprendre d'où vient le fait que la cohésion d'un cristal est anisotrope. Imaginons que nous ayons mis une goutte de colle entre nos billes pour assurer un minimum de cohésion. Ces gouttes peuvent être assimilées aux forces inter-atomiques ou intermoléculaires qui assurent la cohésion d'un cristal. Si l'on essayait, avec un couteau, de couper le cristal de billes selon une direction verticale (fig. I-3a), il faudrait couper plusieurs billes, procédé qui coûterait très cher en énergie. De fait, on n'y arriverait pas et le cristal de billes se casserait en morceaux irréguliers. Le même phénomène a lieu si l'on essaie de couper un cristal selon une direction arbitraire. Maintenant, si l'on essaie de couper le cristal de billes selon la direction diagonale de la figure I-3b, la lame du couteau ne rencontrera que des gouttes de colle et l'on obtiendra deux cristaux avec des faces régulières et similaires à celles du cristal original. Il en va de même avec un cristal réel.

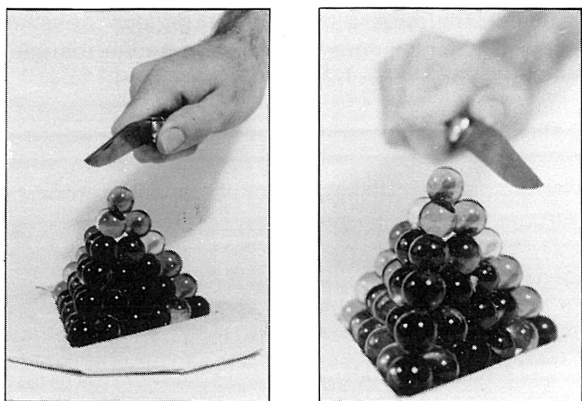


Figure I-3. (a) plan de clivage défavorable,
(b) plan de clivage favorable.

Notre cristal de billes peut nous enseigner beaucoup plus sur les cristaux réels. Si l'on examine une direction arbitraire, on se rend compte que l'on y trouve des billes à intervalles réguliers. Si l'on mesure la distance entre deux billes consécutives, on peut alors prédire la position de la dixième ou bien de la millième bille selon cette direction. *L'ordre à courte distance induit un ordre à longue distance*. Notre cristal de billes illustre donc la définition d'un cristal que nous avons donnée comme un solide où les atomes (ou molécules) sont arrangés selon un ordre bien défini. De fait nous pouvons pousser l'analogie un peu plus loin : Imaginons que vous ayez en face de vous un cristal de billes bi-dimensionnel (pour simplifier ; le raisonnement serait aussi valable en trois dimensions). Vous avez un ami au téléphone à qui vous voulez décrire votre cristal pour qu'il puisse en construire un similaire de son côté. Bien évidemment, vous pourriez, moyennant un système de référence (la table sur laquelle se trouvent les billes, par exemple),

lui donner les coordonnées x et y de chacune des billes. Cela serait très fastidieux dans le cas du cristal de billes et certainement impossible dans le cas d'un cristal réel. En effet, un diamant de 12 grammes contient 6×10^{23} atomes, c'est-à-dire 600 000 000 000 000 000 000 000 (six cent mille milliards de milliards d') atomes de carbone. Un procédé beaucoup plus efficace consiste à définir un parallélogramme de référence (un parallélépipède dans le cas de trois dimensions) et à décrire dans ce parallélogramme les positions des billes (voir fig. I-4). Avec cette seule information, du fait qu'un cristal présente un ordre à longue distance, votre ami pourra reconstruire de son côté un cristal de billes semblable. Il en va de même avec un cristal réel. Dans ce cas, le parallélogramme de référence prend le nom de maille élémentaire, mais cela nous amène au thème du second chapitre...

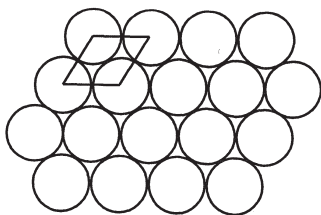


Figure I-4. Arrangement bidimensionnel de sphères.



Figure II-1. Portrait de René Just Haüy.