

Des cristaux : l'art de définir en science

Lexique de cristallographie à destination des enseignants de lycée

par Philippe GUIONNEAU

Université de Bordeaux - 33608 Pessac Cedex

philippe.guionneau@u-bordeaux.fr

LA SCIENCE des cristaux, si ancienne et si actuelle à la fois, irrigue la plupart des disciplines scientifiques en particulier au sein des Sciences de la Vie et de la Terre (SVT), de la physique et de la chimie. Qu'elle soit abordée dans le cadre de la cristallographie ou dans celui de la minéralogie, cette science fait appel à un vocabulaire précis qui rend compte de la diversité, de la profondeur et, disons-le, de la beauté de la matière cristallisée. Les définitions utilisées par les experts, souvent énoncées par des sociétés savantes animées par des chercheurs, font parfois appel à un champ lexical ardu ainsi qu'à des concepts mathématiques a priori hors de portée de l'élève de lycée. En effet, la description d'un cristal et le vocabulaire associé sont, à plus d'un titre, complexes et nécessitent précision et universalité, deux notions parfois difficilement compatibles d'autant que les usages courants, parfois abusifs, mais bien ancrés, ainsi que l'historique d'une notion peuvent faire foisonner des exceptions qui peinent alors à se caser dans une définition unique. Avec comme ambition d'être accessible à un lycéen, ce lexique est rédigé afin d'offrir non seulement un outil directement utilisable, mais aussi des pistes de réflexion pour que l'enseignant ait une longueur d'avance sur le savoir qu'il doit dispenser.

AVERTISSEMENT AU LECTEUR

Ce lexique tente de répondre à une demande de certains enseignants en lycée confrontés à l'introduction de la cristallographie dans le programme d'enseignement scientifique. Le souci d'éviter le raccourci qui choquerait le spécialiste tout en restant audible auprès de l'audience visée a conduit à des définitions où chaque mot est important. Merci de ne pas tronquer les textes lors d'une éventuelle restitution auprès d'un public tiers.

Chaque définition contient un paragraphe commençant par un énoncé en une phrase (en gras) suivi de quelques compléments indissociables. Un second paragraphe nommé *Pour aller plus loin* ouvre des pistes pour une compréhension plus approfondie qui pourrait être d'intérêt aussi pour des acteurs de l'enseignement supérieur. La liste fait apparaître des termes de difficultés très variables. Cette hétérogénéité est inhérente à la diversité du questionnement initial.

Le niveau de difficulté se réfère à la définition donnée ici et non à la notion elle-même :

- * ne doit pas poser de difficulté particulière ;
- ** nécessite une attention soutenue ;
- *** requiert une concentration certaine et un croisement des définitions.

LISTE DES VINGT-QUATRE TERMES DÉFINIS

Bravais (réseaux de)	***	Maille cristalline	**
Bravais (système de)	***	Minéral	**
Chiralité	*	Minéralogie	*
Clivage	*	Monocristal	**
Cristal	*	Motif cristallin	**
Cristal liquide	*	Nœud du réseau	***
Cristallographie	*	Polycristal	**
Cristaux isomorphes	*	Polymorphisme dans les cristaux	*
Faciès cristallin	**	Réseau cristallin	*
Gemme	*	Structure cristalline	*
Groupe d'espace	**	Système cristallin	***
Macle	**	Unité asymétrique d'un cristal	***

Bravais (réseaux de) ***

Le réseau de Bravais est le réseau infini de points (imaginaires) générés par les translations qui rendent compte de la périodicité dans les trois directions de l'espace d'un cristal. On dénombre quatorze types de réseaux de Bravais qui représentent chacun une catégorie de réseaux ayant des propriétés communes. Dans la description standard d'un cristal, le type de réseaux de Bravais auquel il appartient est l'une des premières informations renseignées.

Pour aller plus loin : le tableau ci-contre donne la correspondance entre système de Bravais, type de réseaux de Bravais et système cristallin (voir définitions). Le système triclinique est noté par la lettre a, car la lettre t est réservée au système quadratique qui peut aussi s'appeler tétragonal. Point de difficulté et sujet à de nombreuses confusions dans la littérature : le système de Bravais rhomboédrique est conventionnellement vu comme une maille multiple de type hexagonal de multiplicité 3 et associée au système cristallin trigonal (voir *Pour aller plus loin* dans la définition d'une maille cristalline). Le système cristallin trigonal s'appuie sur deux réseaux de Bravais dont l'un est partagé avec le système cristallin hexagonal, d'où son apparition à deux endroits du tableau.

Systèmes de Bravais ou systèmes réticulaires	Types de réseaux de Bravais	Systèmes cristallins
Triclinique	aP	Triclinique
Monoclinique	mP, mC	Monoclinique
Orthorhombique	mP, mC, mF, mI	Orthorhombique
Rhomboédrique	hR	Trigonal
Quadratique (ou tétragonal)	tP, tI	Quadratique (ou tétragonal)
Hexagonal	hP	Hexagonal, Trigonal
Cubique	cP, cF, cI	Cubique

Attention : pour compléter cette définition, il est indispensable d'y associer celles des termes de *système de Bravais* et *système cristallin*.

Bravais (système de) ***

Le système de Bravais fait référence à une nomenclature basée sur la symétrie du réseau de points qui décrivent la tripériodicité du cristal. Il existe sept systèmes de Bravais : *cubique*, *hexagonal*, *quadratique* (parfois appelé *tétragonal*), *rhomboédrique*, *orthorhombique*, *monoclinique* et *triclinique*. Les systèmes de Bravais correspondent aux différents types de maille cristalline (voir définition de « maille cristalline »). Le terme « système réticulaire » peut aussi être employé en parfaite correspondance.

Pour aller plus loin : en revanche, il ne faut pas confondre avec le terme « système cristallin » qui correspond à une nomenclature basée sur d'autres critères (voir définition). Ceci étant dit, seule la famille hexagonale présente des différences dans les deux systèmes d'appellation, le système cristallin trigonal pouvant être associé aux systèmes de Bravais rhomboédrique et hexagonal. Le cristallographe a donc en principe le choix d'utiliser le système de Bravais ou le système cristallin pour la description d'un cristal. Dans la pratique, c'est ce dernier qui est conventionnellement utilisé.

À noter que le terme « type cristallin » qui se trouve dans de nombreux ouvrages francophones est très ambigu, car il semble parfois renvoyer au système de Bravais et parfois au système cristallin. Ce terme serait à proscrire et à remplacer par l'un de ces deux termes selon le cas.

Attention : pour compléter cette définition il est indispensable d'y associer celles des termes *réseau de Bravais*, *maille cristalline* et *système cristallin*.

Chiralité *

La chiralité est la propriété d'un objet de ne pas être géométriquement superposable à son image par un miroir. L'exemple fréquemment cité est celui des mains : la main gauche est l'image par un miroir de la main droite, et vice-versa, or les deux mains ne

sont pas superposables (par «superposable», on entend qu'il n'est pas possible de les confondre en les posant l'une sur l'autre paume vers le bas). La main est donc un objet chiral. Dans le contexte des cristaux, on peut retrouver ce concept de chiralité dans l'agencement des atomes, à l'échelle des molécules et/ou des empilements atomiques. Il est à noter qu'à composition strictement identique, la chiralité d'un agencement atomique – type «main droite» ou type «main gauche», on parle plutôt de configuration pour désigner le type de chiralité – peut avoir une influence considérable sur les propriétés. À titre d'exemple, il est bien connu dans le domaine des médicaments que suivant la configuration dans laquelle se trouve une molécule, l'action thérapeutique peut drastiquement varier.

Pour aller plus loin : la chiralité est un concept clef dans la recherche de propriétés nouvelles. Du point de vue des symétries dans les cristaux, on distingue celles qui peuvent amener des empilements chiraux des autres, engendrant une nomenclature précise. À noter que dans certains cas, le faciès cristallin permet de mettre en évidence la chiralité, c'est d'ailleurs cette propriété que Louis Pasteur avait utilisée lors de son travail sur l'acide tartrique ouvrant alors la voie au développement d'une discipline nouvelle et capitale en chimie : la stéréochimie.

Clivage *

Le clivage d'un cristal est le résultat d'une rupture mécanique dans des directions caractéristiques qui génère des faces nouvelles et planes. Ces dernières sont appelées plan de clivage. Leur orientation dépend de la structure cristalline et notamment des symétries à l'échelle de l'empilement atomique du cristal considéré. Pour cette raison, la nature des plans de clivage est spécifique et participe à l'identification d'un cristal donné. Le clivage se distingue d'une cassure qui ne génère pas de surfaces planes et n'est pas reliée à un ordre atomique au sein du solide. La rupture mécanique générant le clivage peut être due à une contrainte extérieure ou à un choc.

Pour aller plus loin : c'est l'observation des clivages qui a conduit à des avancées cruciales sur la connaissance de l'état cristallin avant que la détermination des structures cristallines ne soit accessible par diffraction des rayonnements. Il existe une nomenclature précise des différents types de clivage dont l'observation reste un moyen rapide d'identification des minéraux.

Cristal *

Un cristal idéal est un solide constitué d'atomes ou de groupes d'atomes qui se répètent de façon périodique dans trois directions de l'espace. Le cristal est ainsi bâti par translation dans toutes les directions d'une brique de base : la maille. Pour décrire l'empilement atomique caractéristique d'un cristal il faut déterminer les caractéristiques des trois vecteurs qui décrivent la périodicité et donnent les dimensions de la maille, les

symétries qui lient les atomes au sein d'une maille et d'une maille à l'autre (l'ensemble de ces symétries est compris dans le groupe d'espace) ainsi que la nature et la position des atomes non liés par symétrie dans une maille (le motif cristallin). L'ensemble de ces informations constitue la carte d'identité d'une espèce cristalline donnée.

Pour aller plus loin : la définition pratique et usuelle énoncée ci-dessus ne permet pas, en réalité, de rendre compte des cas rencontrés dans les solides ordonnés présentant un ordre différent de la stricte tri périodicité tels que les quasi-cristaux ou les solides ayant des structures cristallines modulées. La définition officielle d'un cristal donnée par l'Union internationale de cristallographie (en anglais « IUCr » ou International Union of Crystallography) apparaît beaucoup plus large : « tout matériau est un cristal s'il possède essentiellement un diagramme de diffraction fin ». En conséquence, si la tri périodicité s'avère une composante suffisante elle n'est pas strictement nécessaire à l'ordre cristallin.

Cristal liquide *

Le cristal liquide est un état de la matière intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallin que certaines substances, principalement organiques, peuvent atteindre dans des conditions de température ou de concentration particulières. La caractéristique principale de cet état, appelé mésophase, est l'anisotropie de propriétés, c'est-à-dire qu'il y a des différences de comportements suivant les directions considérées. Par exemple, un cristal liquide peut très bien couler comme un liquide selon une direction, mais avoir selon les deux autres directions un ordre d'empilement des molécules qui rappelle un empilement cristallin. Pour d'autres cristaux liquides, il est possible que les molécules aient une liberté de mouvement (comme dans un liquide), mais dans un plan seulement, les positions relatives des plans étant figées (comme dans un solide cristallisé). Ce dualisme est à l'origine du nom de cet état qui, en réalité, regroupe une très grande diversité de situations faisant l'objet d'une nomenclature spécifique et relativement complexe.

Pour aller plus loin : les applications, nombreuses, des cristaux liquides tirent profit de l'anisotropie des propriétés physiques (par exemple les propriétés optiques) qui découlent du dualisme ordre/désordre. Parmi les plus connues, citons les écrans « LCD » (Liquid Crystal Display, en français Afficheurs à cristaux liquides) où les vitrages dont la transparence est réglable à volonté. Dans une certaine mesure, le savoir-faire en cristallographie peut aider à la compréhension des cristaux liquides, par exemple, la diffraction des rayons X, technique phare de la cristallographie, est utilisée pour déterminer le degré d'ordre et le type du cristal liquide.

Cristallographie *

La cristallographie est la science qui étudie l'état solide cristallin en tant que tel. Elle couvre tant les processus de croissance cristalline que l'étude des empilements atomiques et de leurs symétries ou que l'étude des propriétés macroscopiques (formes,

faces...) en passant par toutes les autres échelles physiques. La cristallographie s'adresse ou fait appel à des disciplines aussi variées que la chimie, la physique, la biologie, la géologie, les sciences pharmaceutiques et les mathématiques. Les propriétés physiques – au sens large – sont intimement liées aux caractéristiques structurales du cristal à toutes les échelles physiques. L'établissement de corrélations structure–propriétés, parfois très complexes, constitue donc l'un des objectifs majeurs de la cristallographie.

Pour aller plus loin : la diffraction des rayonnements est une méthode tellement puissante et incontournable que la période que nous traversons peut être appelée en cristallographie « l'ère hégémonique de la diffraction ». D'autres approches, certaines en développement actuellement, viennent renforcer l'arsenal expérimental et offrent à la cristallographie d'extraordinaires possibilités de description de la matière. D'ailleurs, lors de l'étude d'un composé nouveau le passage par l'état cristallin représente une étape incontournable pour aboutir à une compréhension de ce composé. Par exemple, dans la recherche en laboratoire de composés synthétisés par l'homme aux propriétés nouvelles en vue d'applications futures dans tous les domaines (électronique, pharmaceutique, cosmétique, aéronautique, énergétique...), il s'avère indispensable de cristalliser le composé afin de pouvoir utiliser tout le savoir et le savoir-faire de la cristallographie pour déterminer ses propriétés. Cela même si *in fine* le composé sera utilisé dans une application sous sa forme non cristalline. De plus, c'est grâce à leur cristallisation et donc à une étude cristallographique que l'on peut accéder à une description d'entités biologiques aussi complexes que des protéines ou même des virus. La connaissance des propriétés structurales de ces derniers et l'une des clés dans la recherche médicamenteuse.

Cristaux isomorphes *

Des cristaux isomorphes sont des cristaux adoptant des structures cristallines qui ne se différencient que par la substitution de quelques atomes. C'est-à-dire que des cristaux isomorphes possèdent la même maille cristalline, le même groupe d'espace (mêmes symétries) et les mêmes positions des atomes dans la maille. Seule la nature chimique de quelques atomes peut être différente.

Pour aller plus loin : le terme « isostructuraux » caractérise des cristaux plus dissemblables que des cristaux isomorphes. En effet, quoique très proches dans leurs architectures atomiques, des cristaux isostructuraux n'adoptent pas nécessairement la même maille cristalline et peuvent se révéler assez largement distincts dans leur composition chimique.

Faciès cristallin **

Le faciès d'un cristal fait référence à son aspect extérieur et désigne sa morphologie macroscopique. Le faciès se décrit essentiellement par des faces et des arêtes. Les faces des cristaux sont des plans atomiques. En conséquence, la symétrie du faciès est liée à

la symétrie de l'empilement atomique et donc de la maille cristalline. Pour un cristal donné, les angles entre les faces sont constants et caractéristiques de sa nature. Il peut ainsi être aisé et rapide d'identifier des cristaux par leur faciès. Néanmoins, les conditions thermodynamiques (pression, température) et environnementales de croissance cristalline ont une influence prépondérante sur la croissance des faces du cristal, privilégiant certaines directions à d'autres. Ainsi, pour une même espèce cristalline on peut éventuellement trouver de nombreux faciès cristallins différents. De même, si le degré de symétrie du faciès est au maximum égal à celui de la maille cristalline, il peut aussi y être inférieur. Ceci explique pourquoi certains cristaux présentant une maille cristalline très symétrique adoptent un faciès au final peu symétrique.

Pour aller plus loin : les faces d'un cristal sont construites par l'empilement tridimensionnel des mailles cristallines. Ainsi, en réalité, à l'échelle microscopique la plupart des faces d'un cristal adoptent une structure en gradin qui correspond à un empilement régulier dont la croissance s'est arrêtée à un moment donné pour différentes raisons (thermodynamiques, physiques ou chimiques). Ce n'est donc qu'à l'échelle macroscopique que les faces apparaissent planes. L'étude des relations entre les conditions de croissance et les faciès des cristaux constitue un pan entier et complexe de la cristallographie.

Gemme *

Par le terme gemme, il est compris un ensemble de matériaux d'origines diverses qui se révèlent, une fois taillés et polis, d'une valeur économique ou esthétique élevée en raison de certaines caractéristiques physiques (éclat, couleur, transparence...) et/ou de leur rareté. On distingue différents groupes selon des critères tant scientifiques que légaux (pierres précieuses, pierres fines, pierres organiques). Bien que les gemmes soient essentiellement des minéraux au sens large (*voir définition*), certaines pierres sont considérées comme des gemmes. Par exemple, le lapis-lazuli qui est une pierre constituée d'un assemblage de nombreux minéraux tels que la lazurite, la pyrite ou la calcite, est considéré comme une gemme. De même, le corail et l'ivoire, d'origines animales, ou le jais, d'origine végétale, sont aussi considérés comme des gemmes.

Pour aller plus loin : la diversité des couleurs d'une gemme telle que le diamant a pour origine majeure les défauts (notamment de composition) qui se créent dans l'empilement atomique lors du processus de croissance des cristaux. L'étude approfondie des structures cristallines peut permettre de comprendre cet aspect des gemmes.

Groupe d'espace **

Le groupe d'espace d'un cristal est l'ensemble des opérations de symétrie qui permettent de passer d'un point quelconque du cristal en un point équivalent, par exemple d'un groupe d'atomes au même groupe d'atomes ailleurs dans le cristal. Des considé-

rations purement mathématiques, validées ultérieurement par l'expérience, ont permis de dénombrer deux cent trente groupes d'espace possibles. Cela signifie que les symétries rencontrées à l'échelle de l'arrangement atomique de tout cristal sont décrites à partir de l'un de ces deux cent trente groupes d'espace. Ce dernier est donc l'une des informations nécessaires figurant sur la fiche d'identité d'un cristal. La connaissance des groupes d'espace est indispensable à tout travail en cristallographie.

Pour aller plus loin : les groupes d'espace sont intégralement décrits dans les *Tables internationales de cristallographie*, volume A, publiées par l'Union internationale de cristallographie. À noter qu'un académicien français, Charles Victor Mauguin, est à l'origine de la notation officielle des groupes d'espace utilisée par la communauté scientifique mondiale. Cette notation comprend la lettre correspondant au mode du réseau de Bravais (P, C, I, F ou R) suivi des symboles de certains des éléments de symétrie présents (voir définition de « Maille cristalline »). Par ailleurs, le groupe d'espace d'un cristal est accessible à l'expérience, notamment par diffraction des rayons X.

Macles **

Une macle est l'association d'au moins deux cristaux de la même espèce (même composé, même polymorphe) désorientés les uns par rapport aux autres, mais reliés par des opérations de symétrie. Dans une telle association, chaque cristal individuel peut être appelé un domaine. L'interpénétration des domaines résulte des conditions de croissance cristalline. Chaque domaine peut être amené en coïncidence avec un autre par une symétrie de réflexion, d'inversion ou de rotation. Il existe des lois précises permettant de décrire ces associations tant au niveau atomique que macroscopique, la théorie associée étant assez complexe. La nomenclature des différents types de macles est basée sur la nature de l'opération qu'il faut appliquer pour que les domaines coïncident. Dans les cristaux de synthèse, on évite si possible les macles qui complexifient la détermination des structures cristallines par diffraction des rayonnements. Au contraire, les formes générées par des macles dans les minéraux peuvent être recherchées, notamment pour des raisons esthétiques.

Pour aller plus loin : lorsque des cristaux d'espèces différentes croissent en une association dans laquelle les orientations des cristaux sont liées, il ne s'agit pas d'une macle, car les cristaux ne sont pas de la même espèce, on emploie alors le terme d'épitaixie.

Maille cristalline **

La maille cristalline est un parallélépipède construit sur les trois vecteurs élémentaires permettant de rendre compte de la périodicité du cristal. La maille cristalline se caractérise par six paramètres : trois longueurs notées \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} et trois angles notés α , β et γ . Les valeurs des paramètres de la maille cristalline permettent de définir son volume et sont propres à un composé donné. La maille cristalline se détermine princi-

palement par diffraction des rayons X et sa connaissance permet d'identifier la nature du cristal étudié, si celui-ci est déjà connu dans les bases de données. Il existe sept types de maille cristalline possible : *cubique*, *hexagonal*, *quadratique* (parfois appelé *tétragonal*), *rhomboédrique*, *orthorhombique*, *monoclinique* et *triclinique*. Chaque type reflète des relations spécifiques entre les paramètres de maille. Par exemple, le type cubique correspond à $\underline{a} = \underline{b} = \underline{c}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et le type monoclinique à $\underline{a} \neq \underline{b} \neq \underline{c}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta \neq 90^\circ$. Ces sept types de parallélépipèdes sont les seuls qui peuvent paver l'espace par simple juxtaposition sans créer des trous. Les appellations de ces sept types de maille correspondent exactement à celles des *systèmes de Bravais*.

Pour aller plus loin : le vocabulaire associé à la notion de maille est en réalité nécessairement un peu plus raffiné. Si la maille cristalline ne comporte au total qu'un *nœud* (voir définition) provenant des huit *nœuds* des sommets à partager par les huit mailles voisines, alors la maille est dite *simple*. Si la maille cristalline comporte aussi d'autres *nœuds* alors la maille est dite *multiple*. Dans ce cas, la maille multiple peut être une maille corps centré (*nœud* au centre de la maille), une maille faces centrées (toutes les faces du parallélépipède ont un *nœud* en leur centre) ou une maille base centrée (seules deux faces opposées comportent un *nœud*).

Si la symétrie du réseau cristallin peut être décrite par une maille simple celle-ci est appelée *maille primitive* et est symbolisée par la lettre **P**. Si, en revanche, la symétrie du réseau requiert une maille multiple pour sa description alors on utilise les symboles **I** (corps centré), **F** (faces centrées) ou **C** (base centrée, éventuellement **A** ou **B** aussi) selon le cas. Ces lettres définissent le *mode* du réseau cristallin. La *multiplicité* de la maille correspond au nombre de nœuds par maille, respectivement 1, 2, 4 et 2. À noter aussi que le terme *maille élémentaire* présent dans de nombreux ouvrages est utilisé pour nommer de façon générale la maille choisie pour décrire un réseau cristallin. Cependant, ce terme semble redondant voire une source de grande confusion, il ne semble donc pas indispensable de conserver ce terme.

Attention : pour compléter cette définition il est indispensable d'y associer celles des termes *nœuds*, *réseau* et *système de Bravais* ainsi que *système cristallin*.

Minéral **

Un minéral est un solide naturel constitutif des roches terrestres ayant une composition chimique fixe et une structure atomique ordonnée, ainsi *a priori* tous les minéraux sont des cristaux. Ceux-ci peuvent se présenter sous forme de monocristaux ou de polycristaux. Les minéraux sont produits essentiellement par des processus physico-chimiques. Par extension, certains cristaux naturels produits par des processus biologiques peuvent être inclus dans les minéraux du fait de leur proximité de composition chimique (aragonite et calcite d'origine bactérienne, perle...). Par habitude, certaines substances sont aussi incluses dans la catégorie des minéraux alors qu'elles n'obéissent

pas strictement à leur définition, notamment pour ce qui concerne la structure atomique interne. C'est le cas, parmi beaucoup d'autres, de l'opale ou de l'ambre qui ne sont pas des solides cristallins. Dans ces cas, on devrait plutôt utiliser le terme « minéraloïdes ».

Pour aller plus loin : outre les caractéristiques spécifiquement utilisées pour l'identification rapide des minéraux (couleur, éclat, trait, dureté, cassure, densité...), ce sont les propriétés cristallographiques qui permettent de dresser leur carte d'identité définitive, qu'elles soient microscopiques (dimensions et contenu de la maille cristalline, système cristallin, groupe d'espace...) ou macroscopiques (faciès). Les minéraux sont classés par grands groupes en fonction de leur composition chimique (éléments natifs, sulfures, oxydes, silicates carbonates, halogénures...). Chaque groupe peut contenir une très grande diversité cristallographique. Par exemple, tous les systèmes cristallins et une grande partie des groupes d'espace peuvent se rencontrer dans le groupe des silicates.

Minéralogie *

La minéralogie est la science qui étudie les minéraux. Il s'agit d'une discipline scientifique transdisciplinaire, par essence rattachée à la géologie, mais nécessitant aussi de solides bases en physique, en chimie, en cristallographie ou même en mathématiques.

Pour aller plus loin : une grande partie des minéraux (voir définition) étant des cristaux il est évident que minéralogie et cristallographie ont un savoir commun. La minéralogie plonge ses racines dans l'Antiquité. Les seuls cristaux accessibles alors étant des minéraux, cristallographie et minéralogie se confondent, et ce pendant des siècles. Avec l'apparition des cristaux synthétisés par l'homme, tant dans le domaine des matériaux que celui de la biologie, les deux disciplines se sont séparées. Cette séparation s'est notamment concrétisée par l'apparition de sociétés savantes et de communautés scientifiques différentes pour les deux disciplines au cours du xx^e siècle. Évoluant en parallèle, ces deux sciences développent encore de nos jours des outils partagés et se retrouvent de plus en plus sur de nombreux sujets tant, finalement, les trois mondes que constituent les minéraux, les cristaux synthétiques et le milieu biologique obéissent aux mêmes lois fondamentales.

Monocristal **

Le terme monocristal désigne un cristal fait d'un bloc unique pouvant être décrit jusqu'à son échelle macroscopique à l'aide d'un arrangement atomique et d'un réseau de translation uniques. Dans l'usage courant, le mot cristal est employé pour désigner un monocristal, ce dernier étant le mot exact. Le terme monocristal s'oppose à celui de polycristal. Par exemple, le cristal qui constitue le bijou que vous portez est très certainement un monocristal. De même, les cristaux de silicium utilisés dans les composants électroniques des ordinateurs sont des monocristaux.

Pour aller plus loin : à noter qu'une description microscopique approfondie et détaillée d'un monocristal réel peut cependant faire apparaître de petits domaines définissant des volumes cristallins très faiblement désorientés les uns par rapport aux autres, ce qui détermine le caractère mosaïque d'un monocristal.

Motif cristallin **

Le motif cristallin est le groupe d'atomes qui se répète par les translations du réseau pour constituer le cristal. Il ne faut pas confondre avec le contenu de l'unité asymétrique (voir définition) qui est le plus petit groupe d'atomes reliés par aucune symétrie au sein de la maille. Lorsque l'on applique aux atomes de l'unité asymétrique les symétries qui décrivent un objet fini présentes dans la maille étudiée, alors on obtient le motif cristallin.

Pour aller plus loin : par exemple, le dioxyde de titane qui cristallise dans le système cristallin quadratique a pour contenu de l'unité asymétrique un atome de titane (Ti) et un d'atome d'oxygène (O). La multiplicité du réseau appliquée à ces atomes (qui sont sur des positions particulières et différentes dans la maille, la multiplicité étant alors distincte pour chacun) donne un contenu de la maille cristalline de deux d'atomes de titane et quatre atomes d'oxygène. Le motif cristallin a donc pour formule Ti_2O_4 . Cette proportion d'atomes (deux fois plus d'atomes d'oxygène que de titane) n'étant pas changée par les translations appliquées au motif dans le cristal, la formule chimique du cristal de dioxyde de titane est donc TiO_2 .

Nœud du réseau ***

Les points imaginaires qui forment le réseau cristallin sont appelés des nœuds. Par exemple, les sommets de la maille cristalline sont représentés par des nœuds dans le réseau cristallin. La façon dont les nœuds se répartissent dans l'espace est appelé le mode de réseau (voir *maille cristalline*).

Pour aller plus loin : les nœuds n'ont aucune réalité physique, il s'agit d'un outil de description des symétries du cristal. En conséquence il ne faut pas confondre les nœuds et les atomes. Il n'y a aucune raison pour qu'un atome se trouve nécessairement sur un nœud. Pour des raisons pédagogiques on présente souvent dans les manuels des exemples de structures cristallines pour lesquelles des atomes se trouvent sur les sommets de la maille (donc sur un nœud), mais cela n'arrive au final que dans les composés simples, généralement les minéraux, et quasiment jamais dans les cristaux organiques et biologiques. En effet, d'une part l'origine du réseau (le nœud origine) peut être choisie en tout point du motif cristallin et d'autre part, par exemple, une molécule au sein d'un cristal ne peut se trouver entièrement sur un point (un nœud). En revanche, le passage d'une molécule à son équivalent ailleurs dans le cristal se fait par les mêmes translations qui permettent de passer d'un nœud à son équivalent. Ainsi, la présentation

dans les manuels scolaires d'une maille pour lesquelles les atomes sont sur des nœuds (par exemple sommets de la maille) permet certes de bien appréhender initialement la notion de structure cristalline, mais elle devrait s'accompagner aussi de mailles plus complexes pour lesquelles les atomes ne sont pas sur des nœuds afin d'éviter d'ultérieures confusions à ce jour répandues y compris dans l'enseignement supérieur.

Polycristal **

Un polycristal est une assemblée de nombreux cristaux de la même espèce tels qu'il n'y a aucune relation d'orientation entre eux. Les cristaux sont répartis de façon aléatoire. Cette situation est donc très différente d'une macule, pour laquelle il existe une relation de symétrie entre les différents cristaux, et du monocristal formé d'une seule entité. Des cristaux enchevêtrés ayant grandi ensemble de façon chaotique forment un polycristal. Par exemple, un morceau de géode de quartz peut être considéré comme polycristallin. Si l'assemblée est constituée de cristaux de nature différente, on ne parle plus de polycristal, mais d'agrégat cristallin.

Pour aller plus loin : par extension, on parle d'échantillon polycristallin lorsqu'un échantillon est constitué de très nombreux petits cristaux de la même espèce, ces cristaux pouvant être joints, ou pas. Par exemple, une cuillère de sel fin de cuisine est un échantillon constitué d'une même espèce (NaCl, système cristallin cubique) de très nombreux cristaux (variable, mais de l'ordre de 10^5 cristaux dans une cuillère) certains attachés, d'autres pas : il s'agit d'un échantillon polycristallin. Dans le langage courant, on utilise aussi le terme « poudre cristalline » pour qualifier cette situation et le terme cristallite pour qualifier chaque petit cristal individuel. La description morphologique des cristallites d'un échantillon polycristallin constitue un point clef dans la compréhension des relations structure–propriétés dans les solides, notamment en métallurgie. Les montages expérimentaux de diffraction X utilisés pour l'étude des poudres cristallines sont très différents de ceux utilisés pour l'étude des monocristaux. D'ailleurs, les méthodes d'analyse et les degrés de l'information accessible varient grandement au point que peu de spécialistes maîtrisent parfaitement ces deux approches.

Polymorphisme dans les cristaux *

Le polymorphisme est la possibilité pour une même entité chimique de cristalliser en adoptant différentes structures cristallines. Des polymorphes ont strictement la même formule chimique, mais se distinguent par leurs empilements atomiques et donc, potentiellement, par leurs propriétés physiques. Par exemple, la molécule de paracétamol ($C_8H_9NO_2$) peut cristalliser, suivant les conditions de température et pression, dans un système cristallin monoclinique ou dans un système cristallin orthorhombique avec un empilement des molécules très différent dans les deux cas. Seul le polymorphe monoclinique est actif du point de vue thérapeutique. La plupart des composés organiques et

de très nombreux composés inorganiques présentent du polymorphisme. À noter que dans le cas des corps simples (un seul élément), on utilise plutôt le terme d'allotropie, on dira par exemple que le diamant et le graphite sont des variétés allotropiques du carbone.

Pour aller plus loin : la diffraction des rayonnements est la technique clef qui permet de distinguer les polymorphes entre eux. Il peut se faire qu'au cours d'une même synthèse chimique, une substance cristallise dans différents polymorphes au sein du même bain de cristallisation, par exemple du fait d'une variation de température. Dans ce cas, l'examen des propriétés physiques doit impérativement s'accompagner d'une identification individuelle des polymorphes présents.

Réseau cristallin

Synonyme de réseau de Bravais (voir définition).

Structure cristalline *

La structure cristalline décrit la façon dont les atomes s'arrangent pour former le cristal. Elle est la carte d'identité d'un cristal donné. Les atomes peuvent aussi s'associer en molécules, on parlera alors préférentiellement d'empilement moléculaire plutôt que d'empilement atomique pour décrire la structure cristalline. Dans certains cas, le cristal est formé d'empilement d'ions. Tout le vocabulaire défini dans ce lexique s'applique à l'identique à ces cas de figure. La structure cristalline régit une grande partie des propriétés physiques puisque des substances de même formule chimique, mais de structures cristallines distinctes peuvent posséder des propriétés radicalement différentes. L'empilement des atomes (ou ions ou molécules) est par définition ordonné et peut entièrement se décrire à partir de la connaissance des paramètres de la *maille cristalline*, du *groupe d'espace* (qui inclut l'information du *réseau de Bravais*, donc du *système cristallin*) et du contenu de l'*unité asymétrique* (voir définitions). Ces informations sont accessibles notamment par l'analyse de la diffraction des rayons X sur le cristal.

Pour aller plus loin : des substances nouvelles sont en permanence imaginées par les chercheurs et cristallisées en grand nombre, par exemple dans le domaine des matériaux nouveaux pour le futur. De même, les structures cristallines d'entités biologiques (protéines...) sont obtenues par leur cristallisation pour leur étude cristallographique. Des cristaux naturels sont aussi encore découverts. De ce fait, le nombre de structures cristallines nouvelles connues ne cesse d'augmenter. Elles sont regroupées dans des bases de données, citons la *Cambridge Structural Data bank* (CSD) pour les matériaux moléculaires et organométalliques, la *Protein Data Bank* (PDB) pour les macromolécules biologiques et l'*Inorganic Crystal Structure Data base* (ICSD) pour les matériaux inorganiques (contient notamment une grande partie des minéraux) qui sont les bases de données les plus connues. À ce jour, plus de 1,2 million de structures cristallines distinctes ont été répertoriées.

Système cristallin ***

Le système cristallin fait référence à une nomenclature basée sur les symétries que la maille cristalline doit contenir au minimum. Si on raisonne sur les symétries qui peuvent caractériser une maille cristalline (qui est un objet fini), on aboutit à des combinaisons qui peuvent être classées en sept groupes qui se distinguent par les symétries présentes *a minima* (cela signifie qu'il peut y en avoir d'autres). Ces groupes sont appelés les systèmes cristallins. Ces derniers sont donc caractéristiques de la présence d'éléments de symétries spécifiques dans la maille. Les sept systèmes cristallins et les éléments de symétrie présents *a minima* sont : *cubique* (quatre axes de symétrie d'ordre 3), *hexagonal* (un axe de symétrie d'ordre 6), *quadratique* (un axe de symétrie d'ordre 4), *trigonal* (un axe de symétrie d'ordre 3), *orthorhombique* (trois axes de symétrie d'ordre 2), *monoclinique* (un axe de symétrie d'ordre 2) et *triclinique* (l'identité). Au regard de l'importance des symétries dans les propriétés de l'état cristallin, le système cristallin est l'une des informations capitales données pour la description d'un cristal.

Pour aller plus loin : il ne faut pas confondre le système cristallin qui se base sur la notion de symétrie avec les différents types de mailles définis uniquement sur la base des relations entre les paramètres de la maille (voir définition de « maille cristalline »). La correspondance entre les deux descriptions est en réalité complète pour les systèmes cristallins cubiques, quadratiques, orthorhombiques, monocliniques et tricliniques.

Pour aller beaucoup plus loin : les combinaisons possibles de symétries décrivant la maille cristalline évoquées dans le premier paragraphe sont au nombre de trente-deux et sont appelées les groupes ponctuels. Ceux-ci décrivent autant les symétries d'une maille cristalline que celles du cristal à l'échelle macroscopique. Parmi ces groupes ponctuels, onze groupes contiennent des centres d'inversion et définissent ce que l'on appelle les classes de Laue. Celles-ci correspondent à la symétrie d'une image de diffraction des rayons X.

Attention : pour compléter cette définition il est indispensable d'y associer celles des termes *réseaux de Bravais*, *système de Bravais* et *maille cristalline*.

Unité asymétrique d'un cristal ***

L'unité asymétrique est la plus petite partie du cristal à partir de laquelle on peut remplir tout le cristal par applications de toutes les symétries du groupe d'espace. L'unité asymétrique est donc une fraction de la maille. Ainsi, si on applique aux atomes contenus dans l'unité asymétrique toutes les symétries du groupe d'espace on peut reconstituer tout l'empilement atomique à l'échelle du monocristal. C'est ainsi que sont réalisées les images qui montrent les structures cristallines des composés dans les ouvrages.

Pour aller plus loin : le contenu de l'unité asymétrique (natures et positions des atomes) est une information cruciale recherchée lors de l'analyse des données de

diffraction des rayons X. En effet, les dimensions de la maille et le groupe d'espace étant aussi accessibles par l'analyse de ces données, tous les éléments nécessaires à la description et reconstitution de l'empilement atomique au sein d'un cristal sont ainsi obtenus. Si le groupe d'espace d'un cristal appartient nécessairement à l'un de ceux qui sont répertoriés, les dimensions de la maille et le contenu de l'unité asymétrique sont propres à une espèce donnée. Cela explique pourquoi, malgré un nombre fini de groupe d'espace (deux cent trente), malgré un nombre limité de systèmes cristallins (sept), de réseaux de Bravais (quatorze) et d'éléments chimiques, les possibilités de structures cristallines différentes paraissent infinies.

Attention : pour compléter cette définition, il est indispensable d'y associer celles des termes motif cristallin, maille cristalline, groupe d'espace et structure cristalline.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements à Roseline Primout (UdPPC) et Mauricette Mesguish (Maison pour la Science en Aquitaine) pour avoir stimulé l'écriture de ce lexique ainsi qu'à Mathieu Marchivie (Université de Bordeaux) pour d'intéressantes discussions.



Philippe GUIONNEAU

Professeur

Université de Bordeaux

CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026

Pessac (Gironde)