



**Jacques
de Certaines**
Laurence Le Moyec
**Carole
Marbeuf-Gueye**
Soraya Benderbous

Figure 2.1 Les trois états reconnus sont : solide, liquide, gazeux.
© Christophe Mésa/Omniscience.

Les états de la matière

Notre perception spontanée des états de la matière ne retient que le trio classique de l'école primaire : solide, liquide, gaz. C'est aussi l'appréhension commune que nous en avons à travers l'eau, la glace et la vapeur, parfois condensée en nuages et brouillards, tels qu'ils cohabitent dans la nature.

Mais cette approche est par trop limitée et de nombreux états intermédiaires sont devenus prioritaires pour les physiciens. Ce sont maintenant les structures mésomorphes, la « matière molle » chère au prix Nobel Pierre-Gilles de Gennes ou les matériaux composites qui tiennent le haut du pavé. C'est pourquoi nous distinguerons plutôt les états de la matière en condensé/dispersé et fluide/solide.

Nous n'épuiserons pas ce vaste domaine de la physique moderne, nous nous limiterons aux lois importantes pour comprendre certains aspects de la biologie ou de la physiologie.

2.1 La matière condensée non fluide

2.1.1 Les cristaux

Les solides forment avec les liquides la matière condensée qui se différencie des gaz par la densité. Le cristal est en quelque sorte le solide parfait qui se différencie des autres états de la matière condensée par des critères de mouvement et d'ordre.

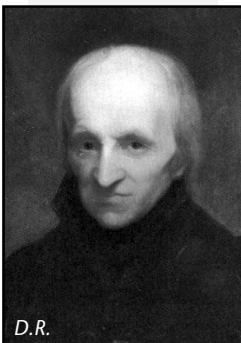
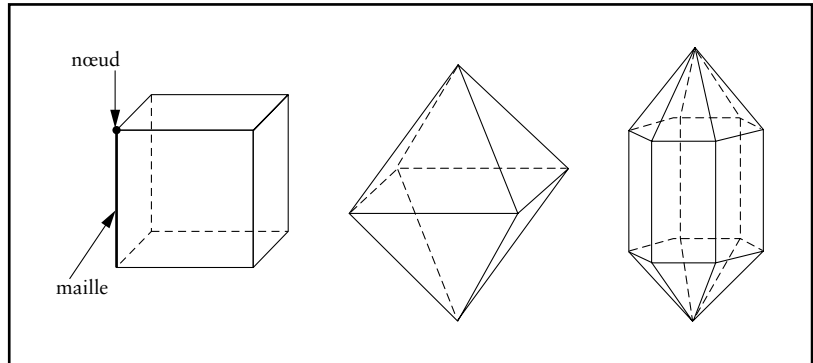


Figure 2.2 Cristal cubique de fluorure.
© Université de Rennes.

a) Définition d'un cristal

Un *cristal* se caractérise par la répétition périodique dans l'espace d'un motif atomique ou moléculaire (cf. fig. 2.2). À chaque point d'un cristal correspond donc une infinité de points analogues se déduisant les uns des autres par des translations élémentaires, un peu comme les motifs d'un papier peint. On peut donc considérer un cristal comme un réseau de points périodiquement identiques appelés *nœuds*, séparés les uns des autres par des vecteurs fondamentaux dans les trois dimensions de l'espace définissant un parallélépipède appelé *maille*. La maille élémentaire du cristal possède donc un seul motif, c'est-à-dire le nombre minimal d'atomes caractérisant le cristal (cf. fig. 2.3).

Figure 2.3
Nœud et maille dans différents types de cristaux.



D.R.
Figure 2.4 René Haüy (1743-1822).

On attribue souvent la découverte de la cristallographie à l'abbé René Haüy, élève de Daubenton au Jardin des plantes de Paris : examinant en 1781 un morceau de cristal de calcite, il découvrit la propriété optique de double réfraction et sa propriété de clivage en rhomboèdres de format identique. Il en déduisit que les cristaux étaient constitués d'unités identiques se répétant dans l'espace.

Il semble bien que René Haüy ait été devancé par son compatriote Jean-Baptiste Romé de L'Isle qui avait publié dès 1772 un essai de cristallographie où il proposait de classer les cristaux d'après leur forme caractéristique. Cependant, René Haüy était plus connu que

lui et occupa donc la première chaire de cristallographie à la Sorbonne en 1802 (cf. fig. 2.4).

b) Les réseaux de Bravais

Ce n'est qu'un peu moins d'un siècle plus tard que les différentes formes géométriques des cristaux furent inventoriées par le physicien français Auguste Bravais. Étudiant les axes et les plans de symétrie des cristaux, il constata que certains ordonnancements étaient impossibles (cf. fig. 2.5). Il montra que l'on pouvait identifier 14 réseaux fondamentaux que l'on appela par la suite réseaux de Bravais (cf. fig. 2.6).

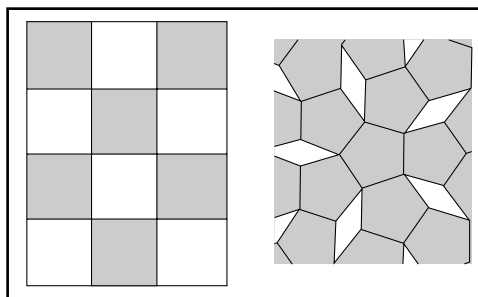


Figure 2.5 Les plans de symétrie d'un carré permettent l'existence d'un réseau (à gauche). Par contre, un axe de rotation d'ordre 5 (à droite) ne peut exister dans un réseau : c'est pourquoi les carreleurs intercalent des motifs d'appoint (en blanc à droite) quand ils veulent faire un sol avec des pentagones.

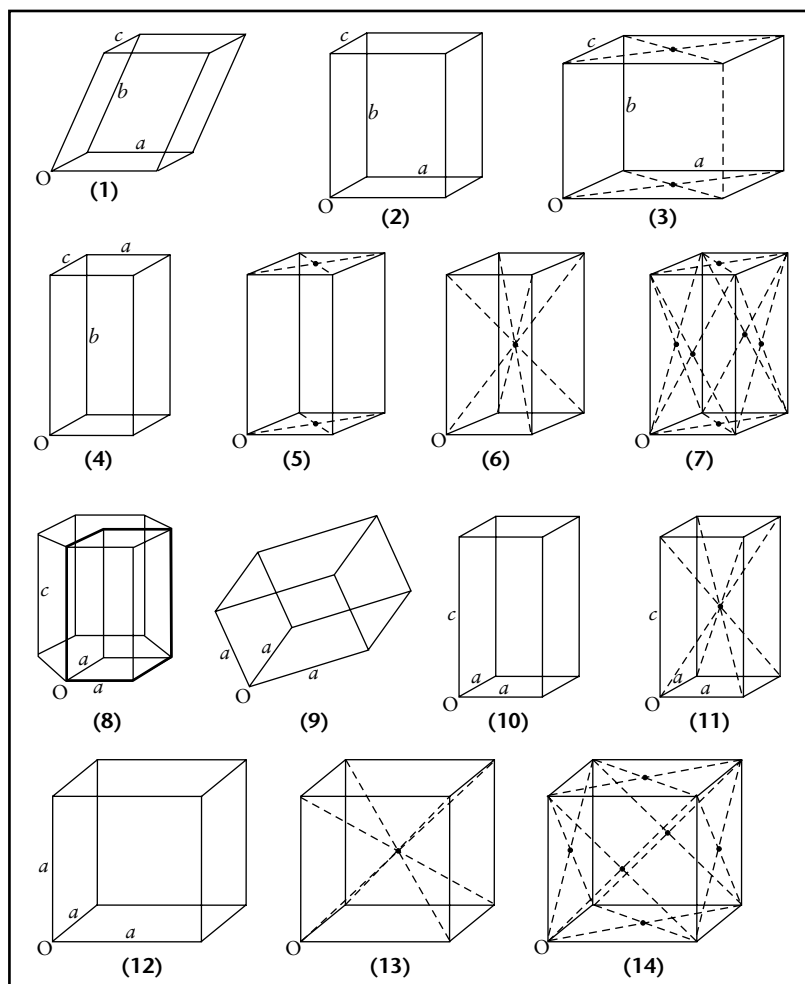


Figure 2.6 Les 14 réseaux de Bravais : (1) triclinique (3 angles non droits et différents au sommet); (2) et (3) monocliniques (2 angles droits au sommet); (4), (5), (6) et (7) orthorombiques (3 angles droits au sommet); (8) hexagonal (2 angles droits au sommet et le troisième à 120°); (9) rhomboédrique ou trigonaux (3 angles non droits et égaux au sommet); (10) et (11) quadratiques ou tétragonaux (3 angles droits au sommet); (12), (13) et (14) cubiques (3 angles droits au sommet).

c) Structure des cristaux et radiocristallographie

La structure d'un cristal peut être étudiée par *diffraction des rayons X* (radiocristallographie). On doit la méthode d'étude des cristaux par dif-

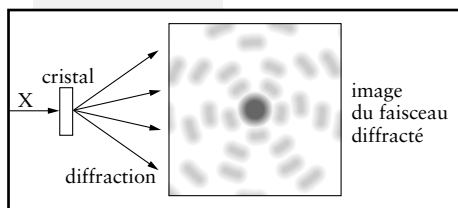


Figure 2.7 Principe de la radiocristallographie.

fraction des rayons X à Max von Laue (prix Nobel 1914), puis à William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg (prix Nobel 1915) (cf. fig. 2.7).

Le diagramme de diffraction après passage d'un faisceau de rayons X dans un cristal permet, grâce à une interprétation mathématique (*loi de Bragg*) :

- de reconnaître la symétrie du cristal;
 - de déterminer les paramètres de son réseau;
 - de déterminer sa structure, c'est-à-dire de connaître la position et la nature des atomes du motif,
- et donc d'identifier chaque cristal à partir d'un catalogue de diagrammes.

Initialement, la radiocristallographie ne pouvait se faire que sur des monocristaux et l'analyse des diagrammes se faisait manuellement. On sait maintenant travailler sur des poudres (les monocristaux étaient parfois difficiles à obtenir avec une taille suffisante) et les diagrammes de diffraction sont analysés automatiquement par ordinateur.

La radiocristallographie a été utilisée notamment par James Watson et Francis Crick pour déterminer la structure de l'ADN (prix Nobel de médecine 1962), et par Max Perutz et John Kendrew pour celle de l'hémoglobine et de la myoglobine (prix Nobel de chimie 1962). Toutefois, l'étude radiocristallographique de biomolécules suppose que la structure cristallisée anhydre soit identique à celle de la biomolécule en solution dans l'organisme. D'autre part, elle ne permet pas d'étudier les mouvements relatifs des différentes parties de ces biomolécules en solution, ce que permet aujourd'hui la spectroscopie RMN.

d) Les défauts cristallins

L'une des caractéristiques des cristaux est l'anisotropie de leurs propriétés physiques, c'est-à-dire que leurs propriétés (par exemple les plans de clivage ou les propriétés optiques) ne sont pas les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Ceci fait tout l'intérêt des cristaux dans le développement de matériaux pour les hautes technologies. Il est d'ailleurs intéressant de souligner que ce sont les *défauts cristallins* qui donnent parfois aux cristaux leurs propriétés les plus intéressantes : le physicien Hubert Curien disait que les « défauts d'un cristal sont ses grains de beauté ». Par exemple, le duralumin tire sa rigidité de quelques impuretés de cuivre dans l'aluminium. De même, la fluorose est une pathologie liée à la substitution de fluor dans le cristal de l'os, ce qui augmente le risque de fractures.

On peut classer les défauts cristallins en trois catégories : existence d'une lacune, substitution d'un motif par un autre, ajout d'un motif surnuméraire interstitiel (cf. fig. 2.8).

Le fait que, comme l'avait découvert René Haüy, les cristaux soient faits de la répétition de motifs identiques permet de comprendre que leur croissance naturelle se fait par accolement de nouveaux éléments sur un motif initial. La formation de ce motif initial, appelé germe lors de la formation d'un cristal, étant un processus aléatoire, il peut y avoir une sorte de retard lors de la cristallisation d'un liquide : c'est ce que l'on appelle le phénomène de *surfusion*.

Pour comprendre la surfusion, on peut prendre l'image d'une troupe de soldats en désordre dans une cour de caserne, si on leur demande de se mettre en ordre, sans préciser lequel, le désordre perdurera. Si on leur dit par contre de se mettre en colonnes derrière une rangée de soldats bien alignés (le *germe cristallin*), l'ordre sera vite rétabli.

Ce haut degré d'ordre dans les cristaux explique qu'il n'y ait guère de possibilités de mouvements de translation ou de rotation dans les cristaux. Seuls les mouvements de vibration, que l'on peut imaginer en remplaçant les mailles d'un cristal par de petits ressorts, sont possibles (cf. fig. 2.9).

2-1-2 Les cristaux liquides

a) Les propriétés générales des mésophases cristal liquide

Les mésophases (*meso* signifie « intermédiaire » en grec) comportent deux groupes : les cristaux liquides et les liquides plastiques. Les cristaux liquides appartiennent à la catégorie des mésophases dont l'état d'ordre est intermédiaire entre les états cristallisés et les liquides comme l'indique le nom de ce type de phase.

Comme les molécules ne sont pas fixées, on est forcé de définir une sorte de moyenne d'orientation de ces molécules.

La lécithine, les lipides de type gangliosides, les esters de cholestérol mais aussi l'ADN ou la cellulose, certains virus comme le virus de la mosaïque du tabac sont des exemples de biomolécules qui peuvent s'organiser en phase cristal liquide.

Parmi les propriétés générales des mésophases cristal liquide, on peut citer :

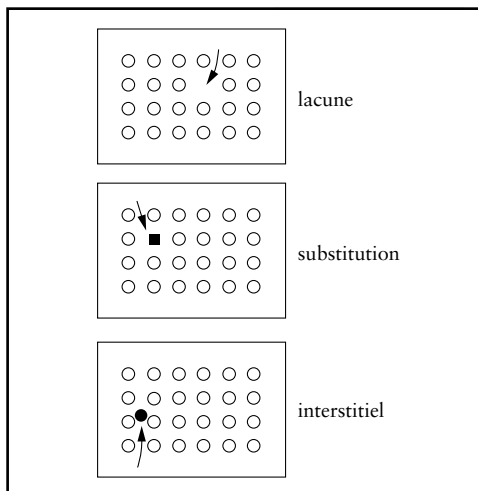


Figure 2.8 Les trois types de défauts cristallins.

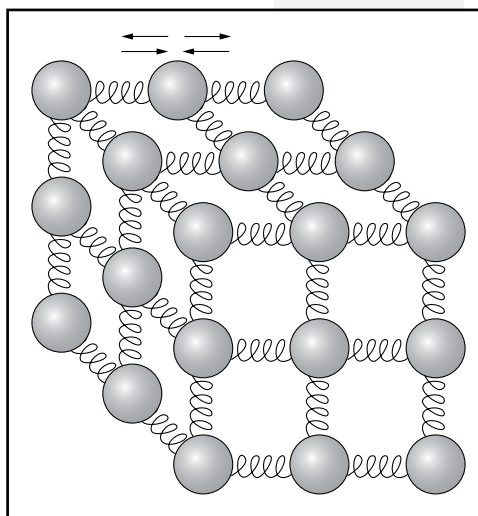


Figure 2.9 Modèle d'un cristal montrant sa limitation aux mouvements de vibration interne pour respecter sa structure.

- (1) une fluidité proche des liquides ;
- (2) des propriétés anisotropiques à l'image des cristaux.

La propriété (1) vient que cet ordre est loin d'être parfait comparativement à un cristal.

La propriété (2) provient du fait que la caractéristique générale des cristaux liquides est leur tendance à s'aligner le long d'un axe commun appelé axe directeur.

Les propriétés d'anisotropie optique, électrique et magnétique liées au degré d'ordre orientationnel trouvent maintes applications dans l'industrie. Les écrans LCD (*liquid crystal display*) en sont un exemple.

Description des structures

Il est parfois difficile de dire si la phase observée est un cristal liquide ou plus radicalement un état cristallin qui présente par définition un ordre périodique sur une longue distance et dans trois directions. La conséquence est la nécessité de paramètres de mesure de la position et de l'orientation des molécules.

La structure d'un cristal liquide peut être caractérisée à l'aide de paramètres tels que :

- l'ordre positionnel, c'est-à-dire jusqu'à quel point une molécule (ou groupe de molécule) a une symétrie de translation ;

- l'ordre d'orientation défini par le paramètre d'ordre S : $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta \rangle$ (c'est la mesure de la tendance des molécules à s'aligner sur une grande distance le long d'une direction θ par rapport à un axe directeur).

Valeurs types du paramètre d'ordre S pour des cristaux liquides, les solides cristallins et les liquides isotropiques :

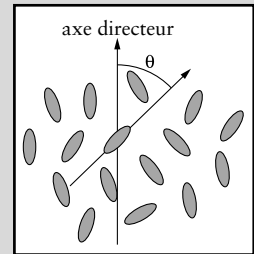


Figure 2.10 L'ordre d'orientation dans un cristal liquide.

	Solide	Cristal liquide	Liquide isotropique
S	1	0,8 à 0,3	0

Les mésophases de type plastique ont un ordre d'orientation qui prédomine alors que ceux de type cristal liquide ont majoritairement un ordre de position.

b) La classification des différents états de cristaux liquides

Il existe de nombreux états de cristaux liquides selon le degré d'ordre du matériau. Ainsi, on distingue les phases nématiques (les cas les plus nombreux) des phases smectiques (*cf.* fig. 2.11) :

- les phases *nématiques* n'ont pas d'ordre de position (les molécules sont organisées de manière aléatoire) même si elles ont tendance à avoir une orientation selon une direction (ordre directionnel) ;

- au contraire, les phases *smectiques* présentent un haut degré translationnel, absent dans les phases nématiques. Elles maintiennent en effet une certaine direction comme l'état nématique et tendent en outre à former des plans. Ce sont, pour cette raison, des états cristal liquide qui peuvent être quasi solides.