

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

Une transition de phase « géographique » - *L'étrange cas du quartz*

Imaginez d'aller faire une excursion sur une montagne hors de la France, et de ramener avec vous un beau cristal de quartz. À votre retour en France, vous observez un étrange phénomène que la science ne sait pas expliquer : au moment de franchir la frontière, le quartz change de symétrie et devient « rhomboédrique », sans avoir subi aucun changement de température ou pression. La seule cause apparente est le fait d'être entré en France. Pour cette raison, on peut parler de transition de phase « géographique ».

Bien, c'est évidemment une provocation, une transition de phase « géographique » n'existe pas. J'ai simplement décrit, avec un peu d'ironie, une confusion terminologique dans la littérature cristallographique francophone qui a du mal à disparaître. En fait, le quartz n'est pas rhomboédrique et n'a jamais été rhomboédrique. Alors, pourquoi entend-t-on souvent dire que le quartz est « rhomboédrique » et trouve-t-on même cette fausse description dans plusieurs textes français? D'où vient cette confusion et pourquoi existe-elle encore aujourd'hui, malgré l'existence d'une terminologie internationale standardisée depuis longtemps?

Pour comprendre les raisons de cette erreur que l'on a du mal à effacer de l'utilisation courante, surtout dans le milieu géologique et minéralogique francophone, il faut remonter un peu dans l'histoire de la cristallographie.

Auguste Bravais, dans son célèbre « Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace », présenté à l'Académie des Sciences le 11 décembre 1848 et publié en 1850 dans le *Journal de l'École Polytechnique* (Cahier XXXIII, Tome XIX), puis publié de nouveau dans les « Études cristallographiques » (1866) (disponibles sous forme électronique sur le site Internet de la Bibliothèque Nationale de France à l'adresse <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k96124j.r=Bravais+Etudes+cristallographiques.langFR>), analysa la symétrie des distributions régulières des points dans l'espace et introduisit les notions fondamentales de la cristallographie géométrique (rangée, paramètres, maille, réseau, élément de symétrie, etc.). Il appela « Réseau » toute distribution régulière des points dans l'espace bidimensionnel et « Assemblage » le système correspondant en trois dimensions. En d'autres termes, l'« Assemblage » de Bravais est le réseau tridimensionnel moderne. Il appela « noyau » ou « parallélépipède générateur » la maille de l'Assemblage (réseau tridimensionnel).

Bravais classa les Assemblages (réseaux tridimensionnels) en sept « classes » (page 88 des « Mémoires ») ou « systèmes » (page 95) selon le nombre d'axes sénaires, quaternaires, ternaires et binaires qui coexistent dans l'« Assemblage » (ci-dessous le tableau définissant les sept systèmes d'après Bravais, page 91) :

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

Définition de système d'après Bravais

| Assemblages | Système moderne | Nombre des axes | | | | Nombre total des axes |
|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------|-----------|----------|-----------------------|
| | | Sénares | Quaternaires | Ternaires | Binaires | |
| Terquaternaires | Cubique | 0 | 3 | 4 | 6 | 13 |
| Sénares | Hexagonal | 1 | 0 | 0 | 6 | 7 |
| Quaternaires | Tétragonal (quadratique) | 0 | 1 | 0 | 4 | 5 |
| Ternaires | Rhomboédrique | 0 | 0 | 1 | 3 | 4 |
| Terbinaires | Orthorhombique | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 |
| Binaires | Monoclinique | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| Asymétriques | Triclinique (anorthique) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Il est évident que d'après Bravais le « système » est défini par les propriétés de symétrie du **réseau**.

Ernest Mallard, dans le premier volume de son « Traité de Cristallographie géométrique et physique » (1879) (disponible sous forme électronique sur le site Internet de la Bibliothèque Nationale de France à l'adresse <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k73037g.r=Mallard+Traite+de+Cristallographie+geometrique+e+t+physique.langFR>), reprit et développa le traitement de Bravais. Il abandonna les termes « Assemblage » et « noyau » pour les réseaux tridimensionnels et il introduisit la définition explicite de « **système cristallin** » (pages 53-54) pour classer les 14 réseaux au lieu de « classe » ou « système » utilisés par Bravais. Comme dans celle de Bravais, la classification de Mallard est basée sur les propriétés de symétrie du **réseau**.

L'étape de la pleine maturité de la cristallographie géométrique arrive avec **Georges Friedel**, qui dans ses « Leçons de Cristallographie » (1926; première édition 1911) reprit la définition de Mallard de « **système cristallin** » pour classer les réseaux (page 55) :

« Il résulte de là qu'il y a 7 types de symétrie possibles pour un réseau, c'est-à-dire 7 types de symétrie holoédres. Chacun d'eux, accompagné de ses méridries, constitue un *système cristallin* ».

Le tableau ci-dessous montre une comparaison entre les définitions de Bravais, de Mallard et de Friedel. On voit bien que, mis à part quelques différences dans le nom des systèmes, le concept utilisé pour classer les symétries des cristaux est toujours le même, c'est-à-dire la **symétrie du réseau**.

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

Comparaison des nomenclatures des systèmes d'après Bravais, Mallard et Friedel

| Système d'après Bravais | Système « cristallin » d'après Mallard | Système « cristallin » d'après Friedel |
|-------------------------|--|--|
| Terquaternaire | Terquaternaire ou cubique | Cubique ou terquaternaire |
| Sénaire | Sénaire ou hexagonal | Sénaire |
| Quaternaire | Quadratique | Quaternaire ou quadratique |
| Ternaire | Ternaire ou rhomboédrique | Ternaire |
| Terbinaire | Terbinaire ou orthorhombique | Terbinaire |
| Binaire | Binaire ou clinorhombique | Binaire ou clinorhombique |
| Asymétrique | Asymétrique ou anorthique | Asymétrique ou anorthique ou triclinique |

Toutefois, la notion de « système cristallin » précède les études de Bravais : elle fut introduit par les cristallographes allemands et fit son première apparition dans une étude de **J. J. Bernhardt** (1808), qui mentionna six systèmes cristallins. **C. S. Weiss** (1809) analysa les caractéristiques géométriques des formes cristallines et peu après (1815) introduisit la notion de « *Krystallisationssysteme* » sur la base des axes de rotation d'ordre le plus élevé : les « *Krystallisationssysteme* » classent alors les cristaux sur la base de leur symétrie *morphologique*. On retrouve le même type de classement dans le traité « *Physikalische Kristallographie und Einleitung in die krystallographische Kenntniss der wichtigsten Substanzen* » (1895) de **Paul Heinrich von Groth**, où les 32 groupes ponctuels tridimensionnel sont classes dans sept **systèmes cristallins** sur la base la symétrie morphologique et non plus en fonction de la symétrie du réseau. La classification « allemande » (d'après Groth) est montrée dans le tableau ci-dessous.

Comparaison entre système cristallin d'après Groth et système cristallin moderne

| Système cristallin d'après Groth | Système cristallin moderne | Classification des groupes ponctuels d'après Groth | Classification moderne des groupes ponctuels |
|----------------------------------|----------------------------|--|---|
| Cubique | Cubique | 23 $m\bar{3}$ 432 $4\bar{3}m$ $m\bar{3}m$ | 23 $m\bar{3}$ 432 $4\bar{3}m$ $m\bar{3}m$ |
| Hexagonal | Hexagonal | 6 622 $6mm$ $6/m$ $6/mmm$ | 6 622 $6mm$ $6/m$ $6/mmm$ $\bar{6}$ $\bar{6}2m$ |
| Tétragonal (quadratique) | Tétragonal (quadratique) | 4 $\bar{4}$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/m$ $4/mmm$ | 4 $\bar{4}$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/m$ $4/mmm$ |
| Trigonal | Trigonal | 3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ $\bar{6}$ $\bar{6}2m$ | 3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ |
| Rhombique | Orthorhombique | 222 $mm2$ mmm | 222 $mm2$ mmm |
| Monoclinique | Monoclinique | 2 m $2/m$ | 2 m $2/m$ |
| Triclinique | Triclinique | 1 $\bar{1}$ | 1 $\bar{1}$ |

Il faut porter une attention particulière au système cristallin trigonal, qui contient les groupes dont le dénominateur commun est un seul axe d'ordre 3 comme axe principal. Ces groupes peuvent avoir soit un réseau rhomboédrique (holoédrie $\bar{3}m$) soit un réseau hexagonal (holoédrie $6/mmm$). À

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

remarquer la position que les groupes $\bar{6}$ et $\bar{6}2m$ occupent dans la classification de Groth, c'est-à-dire dans le système trigonal. Cette position montre clairement que la classification de Groth est basée sur la morphologie : en fait, l'axe $\bar{6}$ apparaît dans la morphologie comme $3/m$. Toutefois, cet axe est incompatible avec un réseau rhomboédrique : les cristaux ayant comme groupe ponctuel $\bar{6}$ ou $\bar{6}2m$ ont forcément un réseau hexagonal, et c'est pour cette raison qu'ils ont leur vraie place dans le système cristallin hexagonal.

On a donc deux classifications différentes de la symétrie des cristaux, une classification « française » - basée sur la symétrie des réseaux - et une classification « allemande » - basée sur la symétrie morphologique. Ces deux classifications exploitent deux critères différents, mais malheureusement le même mot de « système cristallin » fut utilisé.

Aujourd'hui, le terme « système cristallin » a été retenu dans la signification de Groth, tandis que pour la classification de Bravais, Mallard et Friedel on utilise un terme différent, « système réticulaire »¹. Nous pouvons finalement faire une comparaison entre ces deux classifications.

Comparaison entre système cristallin et système réticulaire

| Système réticulaire | Système cristallin | Classification des groupes ponctuels |
|--------------------------|--------------------------|---|
| Cubique | Cubique | $23 m\bar{3} 432 \bar{4}3m m\bar{3}m$ |
| Hexagonal | Hexagonal | $6 622 6mm 6/m 6/mmm \bar{6} \bar{6}2m$ |
| | Trigonal | $3 32 3m \bar{3} \bar{3}m$ |
| Rhomboédrique | | |
| Tétragonal (quadratique) | Tétragonal (quadratique) | $4 \bar{4} 422 4mm \bar{4}2m 4/m 4/mmm$ |
| Orthorhombique | Orthorhombique | $222 mm2 mmm$ |
| Monoclinique | Monoclinique | $2 m 2/m$ |
| Triclinique | Triclinique | $1 \bar{1}$ |

Pour cinq des sept systèmes, la classification abouti finalement au même résultat. Mais dans le cas des groupes à axe ternaire les choses sont plus compliquées. Un cristal qui a son groupe ponctuel parmi $3 32 3m \bar{3}$ et $\bar{3}m$ appartient au système cristallin trigonal. Mais son réseau peut être soit hexagonal soit rhomboédrique, d'où sa possibilité d'appartenir à deux systèmes réticulaires différents. En revanche, un cristal qui appartient au système réticulaire rhomboédrique est forcément trigonal.

Il ne nous reste qu'à voir la conséquence sur la symétrie du quartz à basse température et - pour mieux comprendre la classification - la comparer avec la symétrie de deux autres cristaux : le

¹ Le terme « système réticulaire » fut déjà utilisé par Mallard (1879, page 10) comme synonyme de « réseau ». La définition donnée ici correspond au « lattice system » des « International Tables for Crystallography ».

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

quartz à haute température et la calcite.

Classification en système réticulaire et système cristallin du quartz- α , quartz- β et calcite

| Cristal | Groupe d'espace | Groupe ponctuel | Système cristallin | Système réticulaire |
|--|---------------------------------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| Quartz de basse température (quartz α) | $P3_121$ (gauche) ou $P3_221$ (droit) | 622 | Trigonal | Hexagonal |
| Quartz de haute température (quartz β) | $P6_421$ (gauche) ou $P6_221$ (droit) | 321 | Hexagonal | Hexagonal |
| Calcite | $R\bar{3}c$ | $\bar{3}m$ | Trigonal | Rhomboédrique |

Le polymorphe de basse température est trigonal (si on considère sa symétrie morphologique) ou hexagonal (si on parle de la symétrie de son réseau) mais certainement pas rhomboédrique! Le polymorphe de haute température est hexagonal par rapport à la fois à sa symétrie morphologique et à celle de son réseau. En revanche, la calcite est trigonale si on considère sa symétrie morphologique et rhomboédrique si on parle de son réseau.

D'où vient alors l'erreur de description de la symétrie du quartz? Friedel (1926, page 432) définit le quartz- α comme « sénaire, tétrartoèdre holoaxe » : il place donc bien correctement le quartz α dans le système réticulaire (à l'époque dit « système cristallin ») hexagonal et non dans le système réticulaire rhomboédrique. Néanmoins, dans presque tous les livres de minéralogie français, y compris dans « Minéralogie de la France » de François-Antoine-Alfred Lacroix (Volume III) et dans plusieurs livres de cristallographie française, le quartz- α est décrit comme « rhomboédrique », ce qui est tout simplement *faux*.

Remarquons le cas du livre « Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie » de Jean-Jacques Rousseau où le terme « système trigonal » est utilisé mais les paramètres de maille donnés sont ceux d'un réseaux rhomboédrique : un terme a remplacé l'autre comme si les deux étaient synonymes, mais la distinction entre système réticulaire et système cristallin est toujours manquante. Pour trouver un texte francophone où cette distinction fondamentale a été introduite, il faut arriver à la troisième édition de « Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale » de Maurice Van Meerssche et Janine Feneau-Dupont, publié en Belgique en 1984 et désormais hors commerce. À ma connaissance, le seul ouvrage francophone moderne actuellement en commerce qui suit les « International Tables for Crystallography » est « Cristallographie » de Dieter Schwarzenbach et Gervais Chapuis, 2^{ème} édition revue et augmentée, publié en 2006 par les Presses Polytechniques et Universitaires Romandes². Ce qui montre bien la véridicité de la citation suivante :

² Je serai reconnaissant pour toute communication de textes francophones post-Friedel où la distinction entre système cristallin et système réticulaire est correctement donnée.

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

Il est plus difficile de désagréger une tradition ou un préjugé qu'un atome [Albert Einstein]

La situation actuelle, loin de s'améliorer, est en train d'empirer. Le livre « Cristallographie géométrique - De l'observation des cristaux aux lois des milieux cristallisés », écrit par François Mathieu et paru dans les Cépaduès-Éditions en 2004, augmente encore la confusion. L'auteur affirme que « trigonal » et « rhomboédrique » seraient synonymes, décrit un réseau « trigonal » (alors que l'adjectif trigonal ne concerne pas le réseau) et surtout décrit le quartz α comme « hémiedre holoaxe » (page 87), ce qui signifie lui attribuer un *réseau rhomboédrique* (le groupe ponctuel 32 étant une hémiedrie holoaxe dans le cas où l'holoédrie est $\bar{3}m$). Ce qui était évident en 1926 (le quartz α est tétrartoèdre holoaxe : Georges Friedel) est devenu obscur en 2004.

La notion de famille cristalline

Une classification plus grossière que le regroupement en systèmes place dans la même **famille cristalline** tous les cristaux dont les mailles conventionnelles (c'est-à-dire les mailles ayant les axes parallèles aux directions de symétrie du réseau) peuvent être transformées entre eux en ajoutant des nœuds dans le volume ou aux centres des faces. Les deux réseaux hexagonal (hP) et rhomboédrique (hR) appartiennent donc à la même famille, car la maille conventionnelle du réseau hP se transforme en celle du réseau hR en ajoutant deux nœuds le long de la diagonale. C'est le seul cas, dans l'espace tridimensionnel où, à une famille cristalline, correspondent deux systèmes réticulaires et deux systèmes cristallins. Dans l'espace bidimensionnel il n'y en a aucun : à chaque famille cristalline correspond un seul système réticulaire. Dans l'espace à quatre dimensions, on a 23 familles cristallines et 33 systèmes réticulaires et la situation se complique encore dans les espaces de dimensions supérieures. On voit donc que la séparation en deux systèmes réticulaires et deux systèmes cristallins dans le cas de la famille hexagonale tridimensionnelle n'est pas un cas isolé ou exceptionnel. Le tableau présenté ci-dessous récapitule les relations entre famille et systèmes dans l'espace tridimensionnel.

Relation entre famille et systèmes dans l'espace à trois dimensions

| Famille cristalline | Réseaux de Bravais | Système réticulaire | Système cristallin | Classification des groupes ponctuels |
|---------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|---|
| Cubique | cP, cF, cI | Cubique | Cubique | 23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$ |
| Hexagonal | hP | Hexagonal | Hexagonal | 6 622 $6mm$ $6/m$ $6/mmm$ $\bar{6}$ $\bar{6}2m$ |
| | hR | Rhomboédrique | Trigonal | 3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ |
| Tétragonale (quadratique) | tP, tI | Tétragonal (quadratique) | Tétragonal (quadratique) | 4 $\bar{4}$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/m$ $4/mmm$ |
| Orthorhombique | oP, oS^*, oF, oI | Orthorhombique | Orthorhombique | 222 $mm2$ mmm |
| Monoclinique | mP, mS^* | Monoclinique | Monoclinique | 2 m $2/m$ |

Le quartz n'est pas « rhomboédrique »

| | | | | |
|-------------|------|-------------|-------------|-------------|
| Triclinique | aP | Triclinique | Triclinique | $1 \bar{1}$ |
|-------------|------|-------------|-------------|-------------|

*« S » signifie une seule paire de faces centrées.

Bibliographie

- J. J. Bernhardt (1808) *Darstellung einer neuen Methode, Kristalle zu beschreiben*. Gehlen's J. Chem. Phys. Mineral. Berlin, **5**, 157-198; 492-564; 625-654.
- C. S. Weiss (1809) *De indagando formarum crystallinarum caractere geometrico principali dissertatio*, Leipzig. Traduction française par M. Brochant de Villiers: *Mémoire sur la Détermination du Caractère géométrique principal des formes cristallines*. Journal des Mines, 29 (1811) 349-391 et 401-444.
- C. S. Weiss (1815) *Übersichtliche Darstellung der verschiedenen natürlichen Abteilungen der Krystallisations-Systeme*. Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften, Berlin, 289-336.
- Bravais, A. (1866) *Études cristallographiques*; Gauthier-Villars, Paris.
- Mallard, E. (1879) *Traité de Cristallographie géométrique et physique*, Volume I; Dunod, Paris.
- Friedel, G. (1926) *Leçons de Cristallographie*; Berger-Levrault, Nancy, Paris, Strasbourg.
- Groth, P.H. von (1895) *Physikalische Kristallographie und Einleitung in die kristallographische Kenntniss der wichtigsten Substanzen*; Engelmann, Leipzig.
- van Meerssche M., Feneau-Dupont, J. (1984) *Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale*, 3ème édition; Peeters, Louvain.
- International Tables for Crystallography*, Volume A, 5ème édition (2002); IUCr / Kluwer, Dordrecht/Boston/London.
- Schwarzenbach, D., Chapuis, G. (2006) *Cristallographie*. 2^{ème} édition revue et augmentée. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Massimo Nespolo

Professeur à l'Université de Lorraine

http://www.crystallography.fr/crm2/fr/labo/pages_perso/Nespolo/quartz.htm