

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, beaucoup de savants ne croyaient pas aux « cristaux liquides », bien connus aujourd'hui par les écrans plats. Il fallut près de vingt ans pour que leur existence même s'impose.

# La naissance des cristaux liquides



**Michel Mitov**, physicien et directeur de recherche au CNRS, anime l'équipe cristaux liquides au Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales de Toulouse.

**D**e la montre à l'écran de télévision les cristaux liquides sont présents dans de nombreux appareils qualifiés de « LCD » (le sigle anglais pour afficheurs à cristaux liquides). Le cristal liquide de ces dispositifs évoque un banc de poissons : ses molécules sont allongées et parallèles. Il se comporte avec la lumière comme un cristal à cause de cet ordre d'orientation. La fluidité, elle, provient de la mobilité des molécules-poissons dont les positions varient. Mais au XIX<sup>e</sup> siècle, lors de la découverte de ces états de la matière, les scientifiques étaient loin d'avoir cette image en tête. Face à ce qui s'annonçait comme une révolution scientifique, les controverses étaient vives, et l'on croyait plutôt à des expériences mal menées. Comment les découvreurs pouvaient-ils prouver qu'ils observaient un nouvel état de la matière, oxymore alliant des propriétés physiques du liquide et du cristal ?

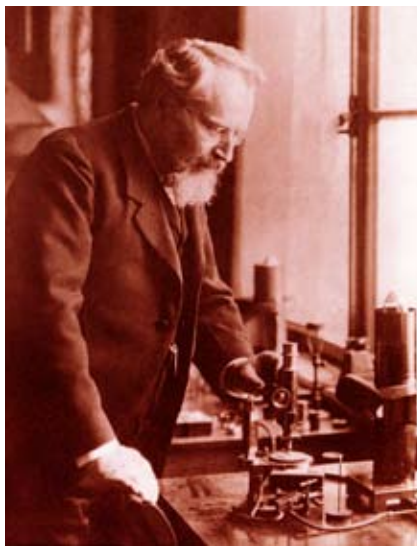
En 1888, Friedrich Reinitzer est un botaniste autrichien à Prague. Il extrait de la racine de la carotte des cristaux de « benzoate de cholestéryle » afin d'élucider leur structure. À son grand étonnement, ceux-ci présentent « deux points de fusion », comme il l'écrit le 14 mars dans une lettre de seize pages en caractères gothiques adressée à Otto Lehmann, physicien à Aix-la-

Chapelle. Le composé perd sa dureté à 145,5 °C mais conserve sa couleur, qui ne disparaît qu'à 178,5 °C. Et le phénomène est réversible. Ce comportement est surprenant : un cristal devrait perdre solidité et couleur à une seule et même température.

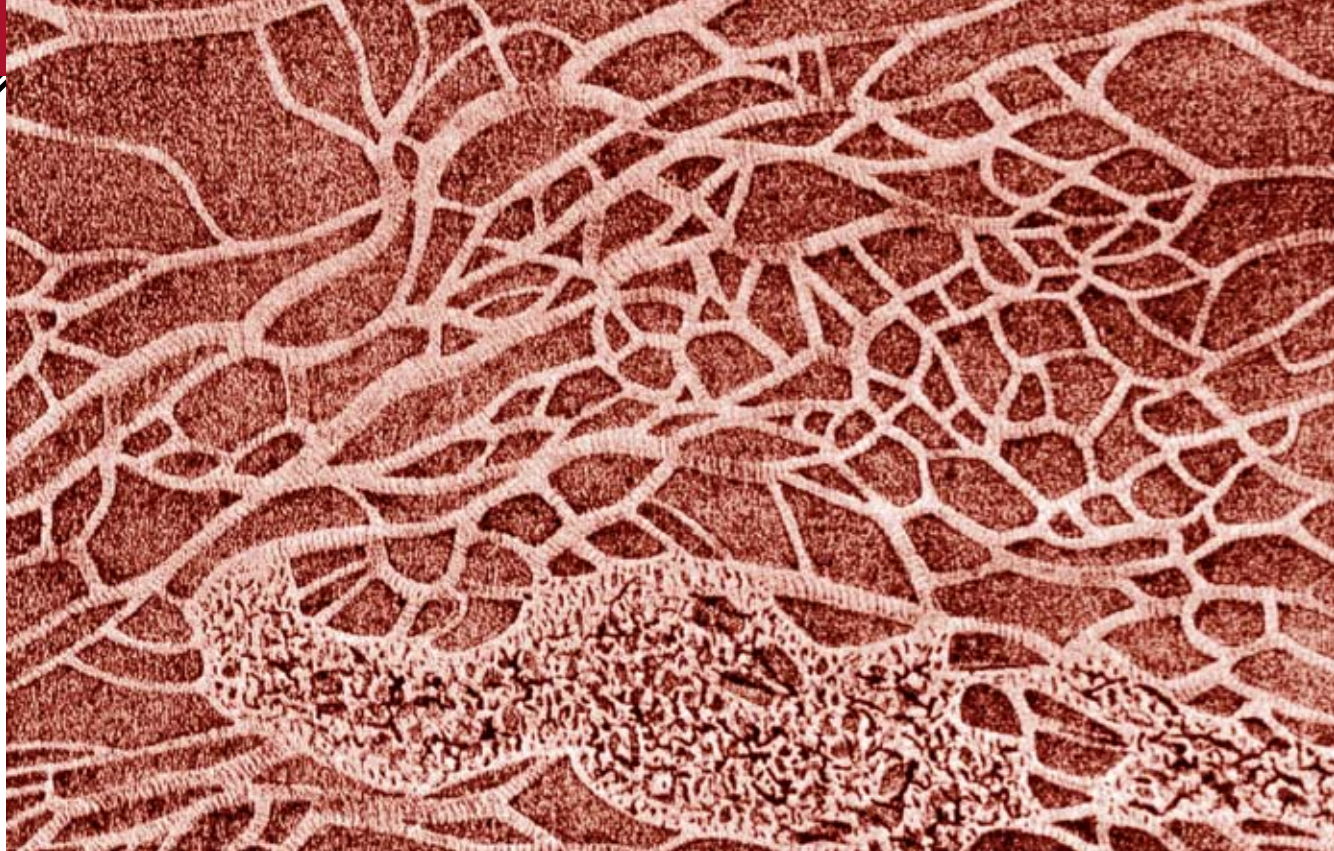
En fait, Reinitzer n'est pas le premier à observer ce phénomène. En 1855, la myéline (gaine entourant les fibres nerveuses) avait déjà été décrite se comportant comme un cristal face à la lumière tout en étant fluide. Entre 1861 et 1887, des chimistes avaient aussi reporté des phénomènes de couleur inattendus dans des esters de cholestérol à l'état liquide.

Mais la complexité de leurs observations et la difficulté à les reproduire ne les avaient pas encouragés à poursuivre. Reinitzer est le premier à reconnaître qu'il est face à un phénomène significatif, non à un biais expérimental.

Les recherches s'accélérent avec Lehmann, qui reproduit les phénomènes dans un grand nombre de substances naturelles. Cristallographe chevronné, il possède un arsenal de microscopes pour observer *in situ* des cristaux lorsque la température change. Entre 1890 et 1900, il multiplie les articles et les qualificatifs, signe de son embarras pour décrire cette matière étrange : cristal coulant, cristaux liquides visqueux, fluide cristallin, cristaux liquides formant des gouttes, et enfin cristaux liquides.



**Otto Lehmann, ici dans son laboratoire de Karlsruhe, possédait de nombreux microscopes pour observer des cristaux liquides. Embarrassé pour décrire cette matière étrange, il multiplie les qualificatifs entre 1890 et 1900.**



**La texture des cristaux extraits de la carotte par Friedrich Reinitzer en 1888 présente un treillis de lignes de défauts, des « stries huileuses ». Ce matériau fut baptisé en 1922 cristaux liquides cholestériques par le Français Georges Friedel.** © ÜBER FLIESENDE KRISTALLE, OTTO LEHMANN, ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, VOL.4 (1889).

Les deux savants se doutent dès le début que leurs observations exciteront la curiosité de leurs collègues mais pas que leur présentation des faits déclenchera autant de réactions passionnées. En effet, cristallinité et fluidité sont incompatibles : la communauté scientifique allemande trouve donc insoutenable de désigner cette matière en alliant la notion de cristal à celle de fluidité. Les théories sur les transitions de phase et le polymorphisme dans la matière ont à peine commencé à apparaître.

**L'hypothèse du mélange.** En outre, Reinitzer et Lehmann n'ont aucune connaissance de la composition moléculaire des esters de cholestérol. Bien que largement acceptée par la communauté scientifique, l'idée que la matière soit faite d'atomes et de molécules est même encore un sujet de controverse en cette fin de XIX<sup>e</sup> siècle. Le concept de maille (unité se répétant par translation dans la matière cristallisée) est répandu mais les structures cristallines ne seront élucidées que dans les années 1910, par les rayons X. Autant dire que Reinitzer et Lehmann naviguent à vue.

Une opposition se forme alors : quatre physiciens allemands, Georg Quincke, Georg Wulff, Gustav Tammann et Walther Nernst, mettent en doute la pureté de ces « cristaux liquides » qui présentent à l'œil nu un aspect laiteux bien suspect. De 1890 à 1905, ils prétendent avec obstination qu'il s'agit de mélanges, et que l'existence de plusieurs

points de fusion n'est que la contribution des différents composés. Il faut dire que ces savants sont sensibilisés à la science des colloïdes, science des mélanges contenant de la matière finement divisée, qui est un sujet en vogue depuis la moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Pour eux, ces « cristaux liquides » sont soit une solution colloïdale de petits cristaux dispersés dans un liquide, soit une émulsion de deux liquides (comme la mayonnaise est faite de gouttelettes d'huile dans de l'eau).

En 1889, les chimistes allemands Ludwig Gattermann et A. Ritschke synthétisent les premiers cristaux liquides, dont ils contrôlent la pureté, contrairement aux extraits de substances naturelles dont tout le monde ignore la formation. C'est un argument de plus contre leurs collègues qui invoquent des composés pollués ou des phases hétérogènes. C'est dans leur article de 1890 qu'apparaît la première mention du terme cristaux liquides (*flüssige kristalle*) que Lehmann va propager, contre vents et marées.

En 1903, un article du groupe du chimiste allemand Daniel Vorländer reporte incidemment la synthèse d'un composé qui présente un point de fusion dédoublé, comportement qui « rappelle les composés étranges » de Lehmann. Qu'il soit signé par des étudiants en dit long sur l'atmosphère : Vorländer préfère se garder à distance d'une controverse éventuelle.

L'année suivante, des expériences d'électrophorèse défont l'hypothèse du fluide colloïdal : >>>



## La naissance des cristaux liquides

» si des particules flottaient dans un fluide, un champ électrique devrait les en séparer. Or, il n'en est rien.

Le coup de grâce est porté en 1905 dans un congrès à Karlsruhe par Rudolf Schenck, à qui son mentor avait pourtant conseillé : « *Monsieur Schenck, laissez tomber ce sujet stupide.* » Ce physico-chimiste allemand y fait une démonstration éclatante, écartant cette fois l'idée d'une émulsion, en prouvant l'existence d'une discontinuité dans le comportement de la densité et de la viscosité des composés à la température de clarification (température de transition cristal liquide – liquide) ; et aucun procédé de purification ne change quoi que ce soit aux résultats. On raconte que le modérateur de la session, le Néerlandais Jacobus Henricus Van't Hoff, premier Prix Nobel de chimie trois ans plus tôt, dut déployer des trésors de diplomatie pour éviter un affrontement physique entre Tammann et Schenck !

Il ne reste alors plus que la raillerie aux opposants. Ils savaient que Lehmann entretenait une correspondance assidue avec Ernst Haeckel, zoologiste allemand dont les conceptions sur la théorie de l'évolution étaient plus que controversées. Haeckel considérait que la nature était animée ; il parlait de « l'âme des cristaux ». Cela contribuait à altérer la crédibilité de Lehmann, ainsi apostrophé après une conférence : « *Comment vont vos cristaux liquides ? Est-ce qu'ils peuvent se nourrir maintenant ?* » En outre, Lehmann indispose ses collègues par sa suffisance, ce qui n'aide pas lorsque l'on cherche à promouvoir des idées révolutionnaires en science.

En 1907, Vorländer accepte de cosigner, cette fois, un article qui aura une influence à long terme : la plupart des cristaux liquides sont faits de molécules allongées. La même année, le physicien allemand Emil Bose contribue à asseoir le sujet en fournissant la première théorie mathématique de l'état cristallin liquide, et le cristallographe français Frédéric Wallerant affirme sans détour : « *La découverte de M. Lehmann est certainement une des plus importantes du siècle dernier.* »

À partir de 1908, Lehmann œuvre à faire sortir les cristaux liquides de la communauté germanique. En 1909, il donne à la Sorbonne un long séminaire

accompagné d'expériences qui connaît un vif succès. Cette visite marque la naissance d'une école française des cristaux liquides, avec Georges Friedel parmi les pionniers.

En 1922, Friedel publie dans les *Annales de physique* un article fondateur de 200 pages donnant la première classification des états cristal liquide : nématique, smectique et cholestérique. Il introduit les bonnes définitions dans les travaux parfois confus de Lehmann et fustige le terme de cristal liquide. Il préconise celui d'états mésomorphes pour montrer qu'il s'agit d'états de la matière à part entière, intermédiaires (*mesos* en grec) entre les états cristallin et liquide.

Mais cet article précède de peu le déclin de la recherche dans le domaine. Des travaux, de grande qualité, continuent à être menés en Europe mais en restant rares et isolés. Certains décideurs parlent des cristaux liquides, avec dédain ou ironie, comme de « curiosités de laboratoire » qui ne serviront jamais à rien.

**Révolution industrielle.** Les polémiques sur le sujet ont fini par s'éteindre, et l'on a compris que l'état laiteux au cœur des objections provenait en fait des variations de l'orientation des molécules-poissons d'un point à l'autre du cristal liquide, constitué de nombreux domaines contigus délimités par des lignes de discontinuité. Un rayon lumineux ne peut traverser sans subir de déviations la matière dont la transparence est alors troublée.

C'est au début des années 1960 que des industriels américains prennent soudainement des brevets pour des détecteurs de température et des afficheurs. « *Les corps si curieux sur lesquels Lehmann a eu le grand mérite d'attirer l'attention, mais qu'il a eu le tort de mal nommer* », selon les mots de

Friedel, suscitent de nouveau l'intérêt. Non plus pour le débat scientifique mais parce qu'ils sont en train de donner naissance à une industrie multimillionnaire.

Si le domaine des écrans plats a rendu célèbres les cristaux liquides, il ne concerne pourtant qu'une petite partie de leurs concepts et de leur potentiel pour des applications. La cosmétologie est l'industrie la plus grosse utilisatrice de cristaux liquides. Surtout, la matière vivante a un besoin vital de l'état cristal liquide pour un grand nombre de processus biologiques. Pas de vie sans cristaux liquides ! Mais ceci est une autre histoire. ■

*Ces corps si mal nommés vont donner naissance à une industrie multimillionnaire*

### Pour en savoir plus

» M. Mitov, *Matière sensible*, Seuil, 2010.

» T. J. Sluckin, D. A. Dunmur et H. Stegemeyer, *Crystals that Flow*, Taylor and Francis, 2004.

» H. Kelker et P. M. Knoll, *Liquid Crystals*, 5, 19, 1989.