

Sur quelques aspects de l'arrière-plan hyloréaliste scientifique de la chimie des cristaux

Matias Velázquez¹

RÉSUMÉ— Dans cet article, nous essayons de comprendre comment l'hyloréalisme scientifique de Bunge peut s'accommoder avec plusieurs objets de la chimie des cristaux et leurs propriétés. Nous montrons que plusieurs d'entre eux, constituant le cœur de la discipline, soutiennent l'émergentisme ontologique. Les unités de construction, comme les lacunes, leur potentiel chimique, la non-stœchiométrie, le nombre quantique cristallographique et plusieurs aspects des propriétés spectroscopiques des électrons 4f dans les cristaux ioniques, sont présentés comme des exemples remarquables d'objets ou de propriétés émergents (ou submergents) rencontrés dans l'état cristallin. Parmi tous les types d'unités de construction, nous montrons que les lacunes s'avèrent ontologiquement réelles et matérielles.

ABSTRACT — In this paper, we try to understand how Bunge's scientific hyloréalism can fit with several crystal chemistry's objects and their properties. It is found that many of them, lying at the very core of this discipline, bring support to ontological emergentism. Building units, such as vacancies, their chemical potential, their non-stoichiometry, the crystal quantum number, and many aspects of the spectroscopic properties of 4f electrons in ionic crystals, are presented as striking examples of emergent (or submergent) objects or properties encountered in the single crystalline state. Among all the types of building units, vacancies are shown to be ontologically real and material.

Il y a un fait, ou si vous voulez, une loi, gouvernant tous les phénomènes naturels connus à ce jour. Il n'y a aucune exception connue à cette loi – elle est exacte autant que nous le sachions. La loi s'appelle la *conservation de l'énergie*. Elle énonce qu'il y a une certaine quantité, que nous appelons énergie, qui ne varie pas au cours des multiples changements que la nature subit. C'est une idée des plus abstraites, parce que c'est un principe mathé-

[1] **Matias Velázquez** est physico-chimiste des matériaux (PhD 2001 Université d'Orsay, HDR 2015 Université de Bordeaux), travaillant depuis 1997 dans le domaine de la croissance des cristaux et des caractérisations des propriétés des cristaux.

matique ; il énonce qu'il y a une quantité numérique qui ne varie pas quand quelque chose se produit. Ce n'est pas une description d'un mécanisme ni de quoi que ce soit de concret ; c'est juste un fait étrange que nous pouvons calculer un certain nombre et que lorsque nous avons fini d'observer la nature jouer ses tours et de calculer ce nombre à nouveau, il est identique. [...] Il est important de réaliser que dans la physique actuelle nous ne savons pas ce que l'énergie est. Nous n'avons pas de représentation de l'énergie arrivant par petites gouttes de quantité définie. Ce n'est pas le cas (Richard Feynman, *The Feynman Lectures on Physics*).

Si vous voulez dire que « Dieu est énergie », alors vous pouvez trouver Dieu dans un morceau de charbon (Steven Weinberg, *Dreams of a Final Theory*).

En effet, la physique ne définit pas le concept général d'énergie. C'est pourquoi Richard Feynman a affirmé que la physique ne sait pas ce qu'est l'énergie. Ce qui suggère que le concept général d'énergie, comme les concepts généraux de chose, de fait et de loi, est ontologique (Mario Bunge, *Chasing Reality*).

Malgré l'importance scientifique et technologique des cristaux pour l'espèce humaine, depuis plus de deux millénaires (Maitte 2014, Theophrastus 1956), Bunge n'a pas beaucoup écrit sur ces objets, leur formation, leur description structurale (multi-échelle) et par conséquent, sur leurs propriétés. Dans les milliers de pages de ses *Philosophy of Physics* (Bunge 1973), *Scientific Materialism* (Bunge 1981), *Treatise on Basic Philosophy* (Bunge 1974-1989), *Chasing Reality: Strife over Realism* (Bunge 2006) et *Causality and Modern Science* (Bunge [1959] 2009), l'emploi du mot « cristal » est plutôt limité, un peu anecdotique ou bien exclusivement associé à « cristal moléculaire » ou en lien avec la biologie moléculaire. Les termes « potentiel chimique » et « lacune » sont totalement absents de ces œuvres (tandis que d'autres « potentiels » et l'adjectif « chimique » sont abondamment employés, et que le concept de « quasi-particule » est évoqué dans *Philosophy of Physics* [Bunge 1973]). Dans ce dernier ouvrage, le « réseau plus le nuage d'électrons », modélisés au moyen de la théorie de Bloch dans le cadre plus général de la mécanique quantique, est simplement dit constituer « l'objet modèle [*model object*] » d'un cristal. Les clichés de diffraction des rayons X sont mentionnés comme « l'outil empirique principal d'analyse pour les biologistes moléculaires » et, voulant souligner le rôle de la théorie pour saisir la signification des

des cations Eu^{3+} (et de certains autres cations TR^{3+}) s'avère également utile pour montrer que les propriétés du groupe de symétrie de site peuvent émerger et/ou submerger pendant les processus de relaxation ionique intervenant durant leur dissolution dans la structure cristalline. Par exemple, la dissolution des cations Eu^{3+} dans les sites cristallographiques de la structure KPb_2Cl_5 qui ne possèdent que l'opérateur identité (groupe C_1) conduit à l'émergence d'opérateurs de symétrie d'ordre plus élevé, comme un axe de rotation ternaire ou un miroir vertical (groupes C_3 et C_{2v}). La même chose se produit lorsque des cations Eu^{3+} sont dissous dans les cristaux de la phase orthorhombique α' - Sr_2SiO_4 : alors que les deux sites cristallographiquement non équivalents des cations Sr^{2+} présentent un groupe de symétrie C_1 , les cations Eu^{3+} adoptent un groupe de symétrie de site C_{2v} et C_{3v} en substitution des cations Sr^{2+} à coordination 9 et 10, respectivement. *A contrario*, la dissolution de ces mêmes cations dans les phases α - et β - des cristaux NaYF_4 est accompagnée d'une perte de nombreux opérateurs de symétrie, caractérisée par la diminution de l'ordre de symétrie de O_h (forme α) ou C_{3h} (forme β), à des groupes de symétrie C_2/C_s . Dans les cristaux $\text{Ca}_2\text{La}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ et SrZrO_3 , la même réaction chimique sur des sites cristallographiques centrosymétriques conduit à la submergence de la symétrie d'inversion (tel que mis en évidence par les spectres d'émission dans le visible), comme dans CsCdBr_3 , où deux cations Eu^{3+} forment un complexe associé avec une lacune de Cd^{2+} et abaissent la symétrie de site de D_{3d} à C_{3v} (submergence du point d'inversion, des trois axes perpendiculaires de rotation binaire et d'un axe sénaire impropre).

4] Conclusion

Nous avons tenté d'établir que les unités de construction relatives et leur potentiel chimique illustrent l'irréductibilité de la chimie des cristaux à la physique atomique et à celle des leptons. Alors que l'existence des anions O^{2-} , ou bien les valeurs des paramètres de champ cristallin, sont des exemples d'effets résultants, les lacunes, et plus généralement les unités de construction relatives, constituent des exemples d'objets ontologiquement émergents, et les potentiels chimiques des unités de construction, le nombre quantique cristallographique (lui-même indéfinissable à l'échelle de description atomique ou de l'ion libre), d'autres exemples de propriétés émergentes

difficilement réductibles à la physique microscopique. Les unités de construction relatives constituant, à l'échelle de l'ångström, les bases de la non-stœchiométrie, il n'est pas difficile de conclure que cette dernière qui, pour reprendre les mots de Robert Collongues, exprime l'existence d'une variation de composition en phase unique dans un solide, en contradiction avec les lois de Proust-Dalton, est une propriété émergente des cristaux. Nous avons montré que les lacunes, incluant les lacunes électriquement neutres, sont ontologiquement aussi réelles que matérielles. Par extension, la chimie des cristaux pourrait nourrir la réflexion philosophique avec d'autres objets intéressants tels que les agrégats dissous dans les cristaux ou les réseaux de dislocations, susceptibles d'illustrer l'émergentisme ontologique à l'œuvre dans les processus de la matière condensée. Nous avons également vu que les propriétés de symétrie de site cristallographique, qui sont des propriétés (d'invariance) de propriétés (comme l'énergie, les fonctions d'onde) des choses, peuvent aussi être considérées comme des propriétés émergentes (ou submergentes). Dans cette discussion, nous avons abordé des propriétés qui sont non seulement bien définies, mais également au cœur de la thermodynamique statistique (le potentiel chimique) et de la mécanique quantique (le nombre quantique cristallographique qui libelle les fonctions propres et sur lequel agit directement l'algèbre hamiltonienne) de la chimie des cristaux, donnent plus de force à la discussion que lorsque des propriétés purement qualitatives, adimensionnelles et vagues, sont parfois utilisées dans la littérature philosophique sur la réduction et l'émergence. Peut-être qu'une stratégie pour trouver des objets et des propriétés émergents pourrait consister à rechercher des symétries qui n'apparaissent qu'à un certain niveau d'organisation, débouchant sur des principes de conservation étroitement associés, nécessaires à la définition de «propriétés fondamentales», puis à rechercher des écarts intrinsèques (et locaux) à ces symétries et à évaluer leur impact au niveau de réalité sous-jacente. Dans l'ontologie et l'épistémologie de la chimie des cristaux, ceci conduit par exemple à la distinction entre composant et constituant, et à la reconnaissance de la lacune comme un objet remarquablement émergent.

Remerciements

Nous tenons à remercier Alexandru Manafu pour avoir suscité notre intérêt pour la philosophie de la chimie, en partageant ses idées sur le sujet lors de discussions (notamment à l'école d'été SoPhA 2014) et pour sa lecture bienveillante et critique des versions préliminaires de ce texte. François Maurice a également fait un excellent travail de lecture et de correction de la première ébauche du manuscrit.

Références

- Antic-Fidancev E., Hölsä J. & Lastusaari M. (2002), «Crystal field strength in C-type cubic rare earth oxides», *Journal of Alloys and Compounds*, 341(1-2), p. 82-86.
- Bunge M. (1973), *Philosophy of Physics*, Reidel.
- Bunge M. (1974-1989), *Treatise on Basic Philosophy*, Reidel.
- Bunge M. (1979), *Treatise on Basic Philosophy: Ontology II, a World of Systems*, Reidel.
- Bunge M. (1981), *Scientific Materialism*, Reidel.
- Bunge M. (1982), «Is chemistry a branch of physics?», *Zeitschrift für allgemeine Wissenschaftstheorie/Journal for General Philosophy of Science*, 13(2), p. 209-223.
- Bunge M. (1983), *Treatise on Basic Philosophy: Epistemology and Methodology II, Understanding the World*, Reidel.
- Bunge M. (1985), *Treatise on Basic Philosophy: Epistemology and Methodology III, Philosophy of Science and Technology, Part II, Life Science, Social Science and Technology*, Reidel.
- Bunge M. (2003), *Philosophical Dictionary*, Prometheus Books.
- Bunge M. (2006), *Chasing Reality: Strife Over Realism*, University of Toronto Press.
- Bunge M. ([1959] 2009), *Causality and Modern Science*, Transaction Publishers.
- Collongues R. (1973), *Le solide cristallin*, Presses universitaires de France.
- Debuisschert T. (2021), «Quantum sensing with nitrogen-vacancy colour centers in diamond», *Photoniques* (107), p. 50-54.
- Gravereau P. (2012), *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux 1, <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294>.
- Gunkel F., Christensen D.V., Chen Y.Z. & Pryds N. (2020), «Oxygen vacancies. The (in)visible friend of oxide electronics», *Applied Physics Letters*, 116(12), p. 120505.
- Hellwege H.K. (1948), «Elektronenterme und Strahlung von Atomen in Kristallen. I. Termaufspaltung und elektrische Dipolstrahlung», *Annalen der Physik*, 439(3-4), p. 95-126.
- Hove L. van (1955), «Quantum-mechanical perturbations giving rise to a statistical transport equation», *Physica*, 21(1-5), p. 517-540.
- Kistler M. (2013), «La réduction, l'émergence, l'unité de la science et les niveaux de réalité», in M. Silberstein (dir.), *Matériaux philosophiques et scientifiques pour un matérialisme contemporain*, Éditions Matériologiques, p. 179-212.

- Kröger F.A. (1964), *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing.
- Kröger F.A. (1980), «Chemical potentials of individual structure elements of compounds and face or dislocation specificity of thermodynamic parameters», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 41(7), p. 741-746.
- Kröger F.A., Stieltjes F.H. & Vink H.J. (1959), «Thermodynamics and formulation of reactions involving imperfections in solids», *Philips Research Reports*, 14, p. 557-601.
- Krupke W.F. (1966), «Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped Y_2O_3 and LaF_3 Single Crystals», *Physical Review*, 145(1), p. 325-337.
- Linarès C. (1968), «Spectre optique et champ cristallin de l'ion Eu^{3+} dans quelques oxydes de terres rares», *Journal de physique*, 29(10), p. 917-925.
- Maitte B. (2014), *Histoire des cristaux*, Hermann.
- Margerie J. (1965), «Champ cristallin et spectre optique des ions dans les cristaux», *Journal de physique*, 26(5), p. 268-288.
- Rickert H. (1982), *Electrochemistry of Solids. An Introduction*, Springer-Verlag.
- Schmalzried H. (1976), «Chemical aspects of defect crystals», *Le Journal de physique Colloques*, 37(C7), p. 55-62.
- Schmalzried H. (1995), *Chemical Kinetics of Solids*, Wiley-VCH.
- Schottky W., Ulich H. & Wagner C. (1929), *Thermodynamik*, Springer.
- Seiden J. (1957), «Réversibilité et irréversibilité en résonance nucléaire. I Théorie de la relaxation nucléaire dans les liquides», *Journal de physique et le radium*, 18(3), p. 173-192.
- Teissier P. (2014), *Une histoire de la chimie du solide. Synthèses, formes, identités*, Hermann.
- Theophrastus (1956), in *On Stones*, Earle Radcliffe Caley & John F. C. Richards (eds.), Ohio State University.
- Wagner C. & Schottky W. (1930), «Theorie der geordneten Mischphasen», *Z. Physik. Chem. B*, 11, p. 163.
- Weissbluth M. (1978), *Atoms And Molecules*, Academic Press.