

Atomes et cristaux

XAVIER OUDET

Fondation Louis de Broglie, 23 rue Marsoulan, 75012 Paris, France
Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de l'Université de Versailles
C.N.R.S., 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France
E-mail: Xavier.Oudet@physique.uvsq.fr

RÉSUMÉ. L'interprétation de quelques structures cristallines est basée sur l'atome de Dirac dans une approche corpusculaire. Cette conception permet de compléter l'approche de Bohr-Sommerfeld avec la compréhension des doublets. Elle montre l'existence de fenêtres sur le noyau qui avec les électrons des atomes voisins donnent naissance aux liaisons. Il en résulte un éclairage de la notion de valence qui permet de décrire les liaisons interatomiques, chaque atome ayant un rôle attracteur par le noyau et ses électrons les plus externes.

ABSTRACT. The interpretation of some crystal structures is based on Dirac's atom in a corpuscular approach. This conception allows completing the Bohr-Sommerfeld approach with the comprehension of the doublets. It exhibits the existence of windows open on the nucleus allowing bonds with the electrons of the neighbour atoms. As a result this sheds light on the valence notion which allows describing the interatomic bonds, each atom having an attracting role with the nucleus and its outermost electrons.

1 Introduction

La diffraction des rayons-X, des neutrons et des électrons nous a permis de connaître un grand nombre de structures cristallines, par contre l'absence d'une interprétation claire de la mécanique quantique en particulier des doublets nous a privé de la compréhension de ces structures à partir de celle de l'atome. L'interprétation des moments magnétiques de nombreux métaux et

composés dans le cadre du modèle de Dirac et en supposant que chaque électron a un comportement hydrogénoïde, permet d'identifier l'état magnétique de chaque électron additionnel des couches 3d ou 4f, [1]. Cette identification conduit à la répartition des états entre les deux sous-couches d'une même couche à l'origine des doublets ; soit 2ℓ pour la première et $2(\ell + 1)$ pour la deuxième. Nous retrouvons ainsi ce que la loi de Runge avait établi en 1907 en interprétant l'effet Zeeman anormal pour des métaux à l'état gazeux comme le sodium et le zinc [2].

Ces résultats suggèrent la possibilité d'attribuer la différence de niveaux des doublets à une faible différence de la masse inerte hypothèse suggérée par l'émission et l'absorption de photon lors des transitions entre deux niveaux. Dans ce but la matière du proton et de l'électron est supposée constituée de grains de dimensions beaucoup plus petites. Avec cette hypothèse nous avons proposé d'interpréter la fonction d'onde de Dirac comme représentative de la densité de matière de manière dont les différentes dérivées représentent l'action mécanique engendrée par le mouvement de l'électron au sens de la mécanique classique [3]. Cette interprétation montre alors la valeur du modèle de Bohr-Sommerfeld ; pour le rendre plus complet il faut considérer que le quantum d'action traditionnellement associé à la rotation de l'électron sur lui-même, inclue également une translation parallèle à celle de l'axe de rotation. En supposant l'équipartition de l'énergie, donc de la masse, ces deux degrés de liberté sont supposés se partager en deux quantités égales le quantum d'action qui les génèrent entraînant ce qui fut appelé la quantification de l'espace et entraînant les valeurs demi entières des moments magnétiques souvent observées.

Cette approche de l'atome d'hydrogène permet de décrire le mouvement de l'électron autour du proton, puis pour l'atome à plusieurs électrons la structure de l'espace atomique. Avec la connaissance de l'espace atomique il est alors possible de comprendre la construction de l'espace cristallin. Par structure de l'espace il faut entendre les relations spatio-temporelles des électrons de l'atome puis les relations spatio-temporelles inter-atomiques qui donnent accès à l'espace cristallin.

Pour aborder ce sujet nous nous appuyerons sur l'étude "Structures cristallines et liaisons" publiée en 1983 [4] confirmée par différents travaux. La découverte des supraconducteurs à température critique élevée a rapidement été suivie de celle de trous 2p sur des ions de l'oxygène venant confirmer l'hypothèse d'un défaut d'ionité sur certains atomes d'oxygène prise dans ce premier travail avec l'étude de la structure de La_2O_3 . Cette découverte des trous 2p sur l'oxygène et celle plus ancienne des composés de gaz rares nous ont conduit finalement à proposer un modèle d'atomes neutres [5] pour tous

les composés ioniques. Il importe donc de comprendre la liaison chimique elle-même avec des atomes neutres. La clef se trouve dans la distribution spatiale des électrons d'une même couche ns , np , nd et nf . Le but de cette étude est de montrer que cette distribution permet à tous les atomes de pouvoir attirer les électrons externes des atomes voisins avec un pouvoir plus marqué pour les métaux que pour les métalloïdes. Il en résulte une compréhension de diverses propriétés de liaisons dans les cristaux.

La position d'un atome dans la classification périodique des éléments étant le reflet d'un grand nombre de leurs propriétés nous commencerons par rappeler au paragraphe 2 quelques propriétés quantiques. Le paragraphe 3 sera consacré à la description de la distribution spatiale des électrons contribuant aux liaisons d'un atome avec ses voisins. Le paragraphe 4 rappellera la liaison synchrone attachée au mouvement périodique des électrons. Le paragraphe 5 introduira le désordre comme composante de l'état cristallin, et abordera la notion de valence. Le paragraphe 6 abordera l'interprétation proprement dite de quelques structures cristallines. Le paragraphe 7 proposera quelques remarques en guise de conclusion.

2 Le tableau périodique et les nombres quantiques

C'est en 1869, le 17 février, que Mendeleev distribuait à de nombreux chimistes son système de classification des éléments [6]. Il fallut attendre la découverte des propriétés quantiques des électrons dans les atomes pour en comprendre l'organisation. Ce furent d'abord les travaux de Moseley qui, par l'étude de la fréquence des rayons X, apporta des résultats importants en faveur du numéro atomique. Un exposé très complet sur la spectroscopie et la mécanique quantique se trouve dans l'ouvrage de White « Introduction to Atomic Spectra » qui donne un très grand nombre de résultats et de références concernant les raies spectrales, la mécanique quantique et le tableau périodique [2]. Après le numéro atomique ce fut la découverte des nombreuses séries spectrales de Balmer (1885), Rydberg, Paschen pour ne citer que les plus connus. Ces chercheurs montraient le rôle d'un nombre entier dans la variation de la fréquence des raies correspondantes. Grâce aux travaux de Bohr (1913) ce nombre allait devenir le nombre quantique principal n qui a un rapport étroit avec les différentes lignes du tableau périodique. Puis les travaux de Sommerfeld (1916) ont permis de comprendre la classification des séries spectrales en sharps s , principales p , diffuses d et fondamentales f qui correspondent aux nombres quantiques secondaire ℓ appelé aussi orbital qui est associé au moment cinétique de l'état quantique. Ces nombres expliquaient du même coup les différentes colonnes de la classification. Excepté les couches ns , ces couches se divisent en deux sous-couches comme

l'indiquent les raies spectrales doubles et le rappellent les tableaux 1 et 2. L'approche de Sommerfeld ne permettait pas de comprendre l'origine de cette division. Ce fut l'approche de Dirac qui permit de résoudre cette difficulté, elle montre qu'il y a en fait deux types d'états légèrement différents pour un même nombre de quanta de rotation. Finalement chaque élément correspond à un proton et un électron additionnel par rapport à l'élément précédent. A chaque électron additionnel correspond un état magnétique distinct caractérisé par le nombre quantique m qui est par suite spécifique de l'élément [1].

Tableau 1. Les différents nombres quantiques dans le modèle de Dirac, leurs relations d'ordre et v le nombre d'état de la sous-couche ; le type II correspond à la première sous-couche et le type I à la seconde. Le nombre quantique principal n , orbital ℓ , radial r , magnétique m ; le nombre ρ est introduit dans le degré des polynômes définissant les fonctions radiales composantes des solutions de l'équation de Dirac. Pour éviter toute confusion avec les couches n donnant des doublets nous utilisons la lettre grecque ρ plutôt que la lettre p utilisée par Louis de Broglie [8], [3]. Les bornes du nombre m résulte de l'étude des solutions de l'équation de Dirac et sont vérifiées expérimentalement par les mesure de moments magnétiques [1].

| $n \geq 1$ | $\ell \leq n-1$ | $r \leq n-1$ | $n = \ell + r + 1$ | v |
|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------------|
| Type II ; première sous-couche | $k = \ell$ | $\rho = r + 1$ | $-(\ell-1) \leq m \leq \ell$ | $2(\ell-1)$ |
| Type I ; deuxième sous-couche | $k = -\ell - 1$ | $\rho = r$ | $-\ell \leq m \leq \ell + 1$ | 2ℓ |

Il importe toutefois de souligner le renversement de situation avec le cas des éléments des terres rares, c'est à dire ceux qui correspondent au remplissage de la couche $4f$. En effet si la classification périodique a précédé la découverte des différents états quantiques et conforté celle-ci, ce sont principalement les travaux théoriques de Sommerfeld et de Dirac qui ont permis de ranger les éléments $4f$. Sans ces travaux nous serions bien en peine pour ranger les éléments $4f$ sur la base de leurs propriétés chimiques, comme le fit Mendeleev pour les autres éléments. Rappelons qu'à l'époque de la publication du tableau périodique en 1869 très peu des éléments des terres rares avaient été isolés, voir par exemple l'arbre généalogique de leur découverte [7]. Cet état de fait vient de ce que leurs propriétés chimiques sont très voisines rendant leur séparation très difficile. Nous verrons (5.2) grâce aux propriétés particulières des électrons $4f$, comment et pourquoi ces éléments ont une grande similitude de propriétés chimiques.

Tableau 2. Les couches s, p, d, f et les sous-couches correspondantes.

| $s; \ell=0$ | $p; \ell=1$ | | $d; \ell=2$ | | $f; \ell=3$ | |
|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| $s_{1/2}$ $k=-1$ | $p_{1/2}$ $k=1$ | $p_{3/2}$ $k=-2$ | $d_{3/2};$ $k=2$ | $d_{5/2}$ $k=-3$ | $f_{5/2}$ $k=3$ | $f_{7/2}$ $k=-4$ |

Qu'en est-il maintenant de la division en sous-couches des couches np, nd et nf . Nous savons qu'elle explique les doublets de certaines séries spectrales. La division en sous-couches des couches $3d$ et $4f$ est clairement mise en évidence par les propriétés magnétiques de ces éléments [1], [9]. Par analogie de position dans la classification elle est transposée aux autres couches. Quant aux éléments ns ils correspondent à une seule sous-couche qui est la deuxième, la première dans leur cas n'existe pas.

3 La distribution spatiale des couches ns, np, nd et nf .

Pour comprendre le rôle des sous-couches dans la liaison chimique considérons d'abord chaque électron dans un atome hydrogénoïde et définissons

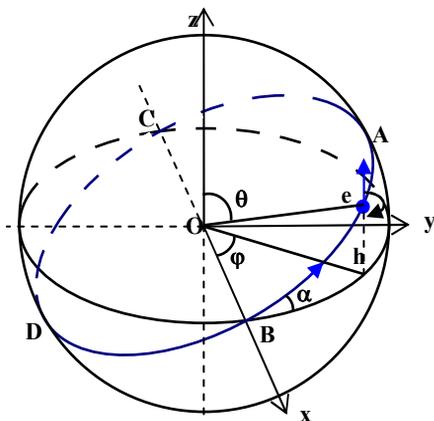


Figure 1. Le mouvement de l'électron. Le point O est le centre du potentiel, le plan du mouvement ABCD, le plan équatorial Ox,Oy. En e l'électron sur sa trajectoire

l'espace atomique. Soit le système de référence Ox, Oy, Oz, où O est le noyau atomique centre du potentiel. Pour introduire la symétrie de la rotation intrinsèque nous supposons l'axe correspondant parallèle à l'axe Oz. Soit G le plan du mouvement de l'électron qui contient l'axe Ox par construction et E le plan équatorial qui contient les axes Ox et Oy. Soit E l'énergie et p la quantité de mouvement de l'électron sur un intervalle de temps dt et d'espace dl le long de la trajectoire ; l'action $pdl = Edt$ associée au mouvement sur cet intervalle dt, dl a deux de ses

composantes Ox et Oy parallèles au plan équatorial E et la troisième suivant Oz. Le plan du mouvement G coupe le plan équatorial suivant Ox. Le point B est l'un des deux points où la trajectoire perce le plan E (Figure 2). Les pro-

priétés de l'espace atomique sont définies par celles du proton et de l'électron. Le proton étant beaucoup plus lourd que l'électron, c'est le mouvement de l'électron par rapport au proton supposé fixe qu'il y a lieu de décrire. Soit l'angle α entre le plan du mouvement G et le plan équatorial E perpendiculaire à l'axe Oz et à celui de la rotation intrinsèque, il joue un rôle important dans la structure de l'espace atomique.

Les propriétés magnétiques de l'atome dans un solide montrent un moment pour chaque électron égal à celui qu'il aurait dans un atome d'hydrogène [1]. Pour un gaz dans un champ magnétique la même propriété se manifeste au travers de la loi de Runge [2]. Il en résulte que l'angle α entre un plan du mouvement et le plan équatorial reste le même quel que soit le nombre des électrons de l'atome. Cet angle ne dépend que de l'état quantique. Par ailleurs l'action radiale $p_r dr$ ne modifie pas l'orientation de la trajectoire circulaire de base. Il suffit donc de déterminer α pour ces états. Considérons un petit déplacement $d\ell$ le long de la trajectoire. Il lui correspond pour la rotation un accroissement $rd\varphi$. La composante $p_\varphi rd\varphi$ de l'action parallèle au plan équatorial E est le produit des projections du déplacement et de la quantité de mouvement.

$$\text{On a donc :} \quad \cos^2 \alpha = \frac{p_\varphi rd\varphi}{pd\ell} \quad (3.1)$$

Sur une période l'on a $\int p_\varphi rd\varphi = u$ où u est le moment atomique par rapport à Oz , on a $u = m^{-1/2}$. En théorie de Dirac l'opérateur intégrale première qui correspond au moment de rotation autour de Oz n'est pas le moment classique Mz mais le moment $Nz = Mz + Sz$ où Sz est l'opérateur qui introduit la rotation propre et les valeurs demi-entières [8]. L'étude des solutions de l'équation de Dirac montre que le maximum de u donc de $m^{-1/2}$ pour la première sous-couche est inférieur d'une unité à celui de la deuxième sous-couche, par ailleurs les états quantiques vont par deux à chaque état de valeur $u(m)$ correspond un autre état de valeur de $u = -u(m)$; il manque donc deux états sur la première sous-couche par rapport à la deuxième, l'interprétation des moments magnétiques expérimentaux confirme ces valeurs.

C'est cet aspect de la mécanique quantique qui est essentiel. Pour l'interpréter considérons la masse au repos m_0 de l'électron et distinguons la masse active m_a qui représente, en valeur absolue, l'énergie cinétique du mouvement et la masse inerte m_i tel que $m_a + m_i = m_0$ [3]. Soit W l'énergie du mouvement, nous avons:

$$m_i = Wc^{-2} \quad \text{avec} \quad E = W - m_0c^2 \quad \text{il vient} \quad m_a = -Ec^{-2} \quad (3.2)$$

Pourquoi manque-t-il les deux états sur la première sous-couche ? Si nous admettons que la masse inerte de l'électron en mouvement est variable alors l'absence de deux états dans la première des deux sous-couches peut correspondre à un quantum d'action engendrée par une légère variation de la masse active. En effet attribuons la masse active la plus élevée aux états de la première sous-couche, l'électron en mouvement avec une masse active légèrement supérieure à celle des états de la deuxième sous-couche génère un nombre de quanta ρ supérieur d'une unité à ceux de la seconde [10]. Pour le même nombre quantique orbital ℓ , il ne peut plus se stabiliser sur l'un des deux états correspondants au moment angulaire maximum qu'il prend sur la deuxième sous-couche.

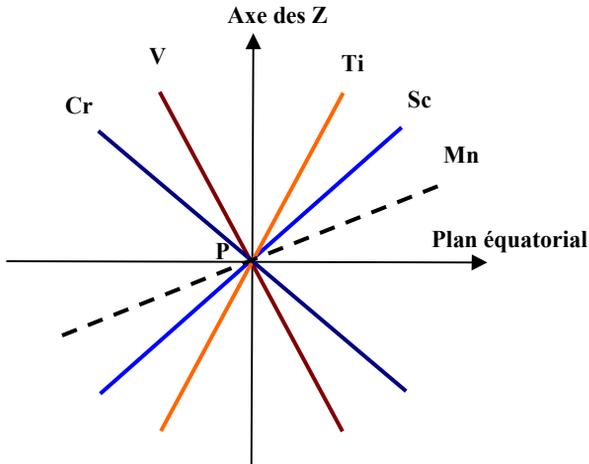


Figure 2 La répartition spatiale des électrons $3d_{3/2}$ et la position angulaire azimutale de l'électron supplémentaire du manganèse qui occupe le premier état de $3d_{5/2}$. Les électrons sont supposés graviter dans des plans perpendiculaires à celui de la figure. L'angle entre le plan équatorial E et le plan de gravitation G est celui donné par la relation (3.3), son signe est celui de u .

Considérons l'action orbitale de rotation A_{Or} sur une période. A l'unité d'action associée à la rotation intrinsèque, il peut s'ajouter ℓ unités d'action de rotation la somme de ces deux quantités donnant l'action orbitale de rotation $A_{Or} = (\ell + 1)$. La rotation est assurée par la rotation intrinsèque le nombre ℓ peut prendre la valeur zéro, ces états correspondent à ceux de la deuxième sous couche. Avec l'action orbitale $A_{Or} = (\ell + 1)$ mais pour une masse active

très légèrement supérieur a celle des états de la deuxième sous-couche [9], lorsque ℓ est supérieur à zéro l'unité de rotation intrinsèque peut être incluse dans ces quanta ℓ . Ce sont les états de la première sous-couche.

Tableau 3 Les éléments jumeaux pour les états circulaires, l'angle azimutal ou d'inclinaison α du plan du mouvement sur le plan équatorial et l'angle polaire β entre l'axe Pz et les états les plus proches de cet axe.

| Couches | 1s | 2p | | 3d | | | 4f | | | |
|-----------------------|---------|--------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 ^{ière} s-c | | | B C | | Sc Cr | Ti V | | La Sm | Ce Pm | Pr Nd |
| 2 ^{ième} s-c | H He | N O | F Ne | Mn Zn | Fe Cu | Ni Co | Eu Yb | Gd Tm | Tb Er | Dy Ho |
| α | 45 | 30 | 60 | 24.1 | 45.0 | 65.9 | 20.7 | 37.8 | 52.2 | 69.3 |
| β | 45 | 30 | | 24,1 | | | 20,7 | | | |

Ces remarques montrent que les valeurs de $\cos^2\alpha$ (3.1) sont données pour les deux sous-couches par la même expression, il vient :

$$\cos^2\alpha \left| \frac{u}{\ell + 1} \right| = \left| \frac{m - \frac{1}{2}}{\ell + 1} \right| \quad (3.3)$$

L'interprétation des moments magnétiques montre que le premier état quantique occupé d'une sous-couche est celui ayant la plus grande contribution orbitale de rotation $m = |k|$, soit $m = |k| = \ell$ pour la première sous-couche et $m = |k| = (\ell + 1)$ pour la deuxième [1]. Nous retrouvons la différence d'une unité entre les deux maximums de m . C'est cette différence qui vient, par hypothèse, de ce que pour la première sous-couche l'augmentation de un quantum par rapport à la couche précédente est obtenu par une unité qui affecte la masse de l'électron tandis que pour la deuxième sous-couche l'augmentation affecte le nombre quantique cinétique k . Ainsi les orientations des plans des orbites des différents états quantiques sur chacune des sous-couches ayant même valeur de u sont les mêmes mais il manque dans la première sous-couche les deux états correspondants aux valeurs $u(\ell + 1)$ et $u(-\ell) = -u(\ell + 1)$ (voir annexe de [3]). Par ailleurs comme nous l'avons souligné à tout électron

de moment u correspond un autre électron de moment $-u$. Nous dirons qu'ils forment un couple de jumeaux.

Cette différence entre la première et la deuxième sous-couche est fondamentale car c'est elle qui permet d'expliquer la liaison ionique avec des atomes neutres que nous aborderons au paragraphe 3.3. La Figure 2 symbolise cette situation pour la couche 3d où le manganèse est l'élément avec le premier électron $3d_{5/2}$. Le Tableau 3 donne la répartition des éléments 1s, 2p, 3d et 4f dans les deux sous-couches correspondantes. La division donnant cette répartition se fait à la même position du tableau périodique pour les éléments des couches de nombre quantique principal plus élevé.

3.1 Orientation spatiale intra-atomique.

Pour compléter cette analyse il y a lieu de discuter, pour une sous-couche pleine, l'orientation des différents couples de jumeaux les uns par rapport aux autres. Sur la Figure 2 nous avons porté l'orientation angulaire azimutale ou position azimutale des différents électrons de la sous-couche $3d_{3/2}$. Pour la

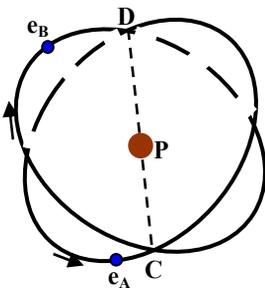


Figure 3. Les plans de gravitation de deux électrons ayant des moments magnétiques égaux et opposés.

simplicité cette représentation est donnée comme si tous les plans de gravitations d'un couple se coupaient dans le plan équatorial suivant la même droite perpendiculaire au plan de la figure 3 et passant par le centre P du potentiel. Considérons par exemple le couple scandium, chrome soit {Sc, Cr} sur la Figure 2. Les deux plans de gravitation des électrons $3d_{3/2}$ d'un tel couple se coupent suivant une droite CD dans le plan équatorial (Figure 3). Pour les plans de gravitation des électrons $3d_{3/2}$ du couple titane, vanadium soit {Ti, V} dans la

sous-couche $3d_{3/2}$ les interactions de répulsion font qu'ils se coupent, dans le plan équatorial ou dans son voisinage, suivant une droite perpendiculaire à la droite CD des électrons $3d_{3/2}$ du couple {Sc, Cr}. Il y a là une notion utile pour discuter des interactions, nous parlerons de position équatoriale. D'une manière générale les plans de gravitations des couples d'électrons jumeaux se coupent suivant des droites ayant entre deux droites successives l'angle maximum possible. Soit 90° pour deux couples 60° pour trois couples et ainsi de suite. De même, entre deux électrons jumeaux la différence de position angulaire sur leur trajectoire respective est de 180° , celle entre couples de

jumeaux divise cet angle en fonction du nombre des couples de la sous-couche.

3.2 *Le cœur de l'atome et ses électrons externes.*

Appelons ns et np les électrons de la couche externe électronique du gaz rare qui précède l'élément considéré et $(n+1)s$ et $(n+1)p$ les électrons les plus externes. L'interprétation des structures cristallines des métaux montre qu'au cours du remplissage des différentes couches électroniques dans une rangée d'éléments du tableau périodique, les électrons $(n+1)s$ et $(n+1)p$ les plus externes jouent un rôle différent des électrons déjà présents à partir du gaz rare qui précède l'élément considéré. Leur rôle différent vient de leur extension et de leur période différentes. En particulier pour les métaux n'ayant pas d'électrons $(n+1)p$, le ou les deux électrons $(n+1)s$ développent moins de liaisons que les huit électrons ns et np . Ce sont ces derniers qui entrent en liaison avec les plus proches voisins. Les électrons $(n+1)s$ quant à eux se trouvent repoussés dans les directions moins encombrées, ils entrent de ce fait en liaison avec les deuxièmes voisins. Par ailleurs avec des périodes différentes la possibilité de liaisons synchrones (voire paragraphe 4) est réduite ce qui favorise le désordre dans l'orientation de l'atome par rapport à ses voisins. Pour cette raison nous appellerons cœur de l'atome le noyau et les électrons des couches de nombre quantique principal inférieures à celui des couches $(n+1)s$ et $(n+1)p$ les plus externes.

3.3 *Les fenêtres sur le noyau, covalence, ionicité et liaisons imbriquées.*

Les couches électroniques np , nd et $4f$ du cœur de l'atome laissent voir de façon différente la couche $(n-1)$ au travers d'une zone que nous appellerons fenêtre¹ (n repère ici la couche la plus externe du cœur de l'atome ou une couche plus profonde). Pour la compréhension des structures cristallines il est utile de caractériser ces différences. En effet, c'est au travers de ces fenêtres que les atomes voisins sont attirés et construisent le site considéré. Pour les couches np du fait du faible nombre d'électrons les fenêtres sont larges, ce qui permet différents sites dont les plus courants sont les sites tétraédrique et octaédrique. Comme les couches np externe du cœur des atomes sont pleines elles jouent un rôle important dans les interactions entre atomes.

Au début du remplissage des couches nd ou $4f$, les fenêtres au travers de la couche np ne sont que peu modifiées et elles laissent voir la charge addition-

¹ Nous considérons uniquement les quatorze éléments qui vont du lanthane à l'ytterbium appelés $4f$, nous laissons le soin de prolonger cette étude aux spécialistes des quatorze éléments qui suivent le radium appelés $5f$.

nelle du noyau. En suite durant le remplissage des couches nd ou $4f$, la distribution intra-atomique des électrons de la première sous-couche montre, en simplifiant un peu, une fenêtre conique centrée sur le plan équatorial qui, dans les directions concernées entre les cercle AC et BD sur la Figure 4, laisse le noyau moins écranté que dans les autres directions nous l'appellerons fenêtre équatoriale. Cette distribution fait également apparaître une deuxième fenêtre dans les deux sens de la droite Pz, nous l'appellerons fenêtre polaire. Par ailleurs la distribution électronique d'un atome a une structure hétéropolaire qui favorise les liaisons imbriquées entre forte densité électronique et fenêtre sur le noyau. Par structure hétéropolaire il faut entendre que les électrons par leur mouvement définissent des plans de plus forte densité électronique et dans ces plans pour les trajectoires elliptiques suivant le grand axe de l'ellipse une direction de plus forte densité électronique. Il en résulte entre ces plans et ces directions des creux ou fenêtres sur le noyau, que nous appellerons secondaires, qui attirent un électron dans sa direction de plus faible densité électronique. C'est cette imbrication interatomique qui donne la covalence plus ou moins forte suivant les atomes et le site dans la molécule ou le cristal.

La fenêtre équatoriale nd ou $4f$ apparaît pleinement dès que la première sous-couche est complète. Elle persiste et sa capacité d'attraction varie en intensité durant le remplissage de la deuxième sous-couche. La capacité d'attraction de la fenêtre polaire varie également en intensité, son angle d'ouverture diminue lorsque la deuxième sous-couche finit de se remplir. De nombreuses conséquences de valence c'est-à-dire de liaisons en découlent. Notons tout d'abord l'éclairage nouveau apporté sur les complexes de coordination. Au travers de ces fenêtres c'est une charge positive qui est visible ; de ce fait les atomes ayant un grand nombre d'électrons comme les métalloïdes sont facilement attirés. Il y a lieu de voir là un facteur important dans le choix du site octaédrique par les atomes de nombreux composés métalliques ou dans la formation des complexes octaédriques comme ceux du fer du cobalt par exemple dans les ferrocyanures du type $K_4Fe(CN)_6$. De même le site octaédrique de nombreux composés, en particulier des métaux $3d$, est construit par la capacité du métal à avoir la coordinance octaédrique. Lorsque le nombre des électrons $3d$ augmente, l'ouverture angulaire de la fenêtre polaire diminue ; la coordination octaédrique a tendance à céder la place à la coordination plan carré observée avec divers composés ou complexes du cuivre.

La découverte des composés de gaz rares montre que la liaison chimique au moins dans ces corps n'est pas gouvernée par les transferts d'électrons. Un atome comme celui du fluor ou de l'oxygène est attiré par le xénon. Il faut comprendre cette possibilité comme le résultat de l'interaction de deux ato-

mes différents chacun présentant des fenêtres sur le noyau positif et des directions de gravitation électronique qui favorisent des liaisons imbriquées chaque atome étant à la fois positif et négatif suivant la direction considérée. Nous avons là la liaison covalente.

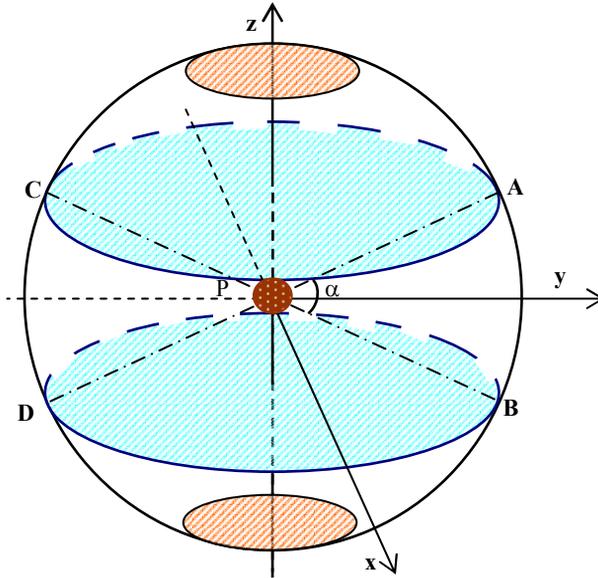


Figure 4. Fenêtres sur le noyau. La fenêtre équatoriale centrée sur le plan correspondant est délimitée par les cercles AC et BD en bleu vert sur la figure en version électronique. La fenêtre polaire centrée sur l'axe Pz, représenté par les petits cercles sur la figure.

Pour la couche $3d$, le cuivre manifeste bien, dans les supraconducteurs à Tc élevée tel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, la fenêtre équatoriale avec sa coordination plan carré. Quant à la fenêtre polaire dans tous les composés supraconducteurs à base de Cu, Tl et Hg l'oxygène apical qui correspond à cette fenêtre montre des distances plus importantes que la distance classique [5].

Considérons maintenant la liaison dite ionique. Avec des atomes neutres il y a lieu de concevoir toutes liaisons comme plus ou moins covalentes. Une liaison sera fortement covalente si l'interaction: électron-fenêtre sur le noyau est forte ; elle sera ionique dans le cas inverse. Une première indication de cet

état de fait concerne les distances métal-métalloïde. Par exemple dans un cristal un cation sera d'autant plus ionique que le volume du site cristallographique est important; sous cet angle les monochalcogénures alcalins se classe comme plus ionique que les oxyde des alcalinoterreux et ainsi de suite [4].

Maintenant le caractère plus ou moins covalent ou ionique d'une liaison n'est pas réservé aux cations ; un même anion présente différentes intensités de son caractère covalent. Dans cette approche la structure La_2O_3 apporte un élément important : l'oxygène du site octaédrique est plus ionique que celui du site tétraédrique ce qui va dans les sens des distances, les distances les plus faibles correspondent aux liaisons les plus covalentes [4]. De plus l'oxygène du site octaédrique est assez facilement substitué par du soufre, du sélénium ou du tellure ce qui montre que l'oxygène est moins covalent que les autres chalcogènes. Il y a lieu de voir là le rôle de l'excentricité de la trajectoire des électrons $(n+1)s$ et $(n+1)p$ les plus externes qui croît en allant de l'oxygène au tellure.

4 La liaison synchrone

Il y a dans les solides un mécanisme d'ordre désordre qui est une clé importante pour comprendre les structures cristallines. Pour la simplicité considérons d'abord un solide cristallisé. Dans son site cristallographique l'atome prend une position ordonnée à basse température liée aux mouvements synchrones des électrons externes entre atomes voisins. Nous dirons qu'il forme avec ses voisins des liaisons synchrones qui sont directionnelles. Lorsque la température croît les atomes sont supposés vibrer dans leur site.

4.1 La synchronisation des mouvements électroniques

Pour caractériser la synchronisation des mouvements, considérons dans un cristal une chaîne d'atomes d'une même espèce chimique et d'un même site cristallographique. Considérons de plus sur deux atomes voisins un électron dans un même état quantique. Pour simplifier les figures nous supposons leurs mouvements fermés et périodiques mais les raisonnements qui suivent restent valables avec des mouvements presque fermés. Pour chacun de ces électrons la période du mouvement associé est donc la même. Soit dans cette chaîne A et B deux atomes voisins et sur chacun d'eux un électron e_A et e_B (Figure 5).

Il y a deux cas de figure à considérer suivant que, par rapport à un plan de référence, les deux électrons tournent en sens opposés (Figure 5 a) couplage antiferromagnétique ou qu'ils tournent dans le même sens (Figure 5 b) couplage ferromagnétique. En l'absence de désordre à zéro degré Kelvin il y

a corrélation entre les mouvements des électrons de liaison de manière à ce que l'énergie de cohésion soit maximum. Par exemple l'électron e_A passe entre A et B lorsque e_B est le plus éloigné possible de e_A . L'électron e_A est par suite attiré par le cœur de l'atome B mais la présence de e_B lui interdit de quitter son atome. De même pour e_B par rapport à son autre voisin dans cette chaîne et ainsi de suite.

Ainsi chaque électron de liaison est plus attiré par le cœur de son propre atome que par celui d'un atome voisin. Il en est de même pour l'ensemble des directions où il y a des chaînes d'atomes identiques. Il y a synchronisation du mouvement des électrons qui se trouvent dans le même état quantique sur un atome d'une même espèce chimique situé dans même site cristallographique. Notons que cette notion de synchronisation reste valable, de proche en proche par voisinages successifs, dans les solides non cristallisés tels les verres et les solides amorphes en général.

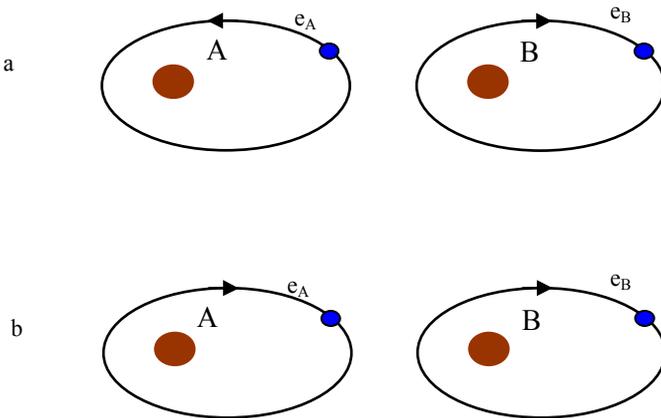


Figure 5. Le mouvement synchrone : a) couplage antiferromagnétique, b) couplage ferromagnétique

4.2 Synchronisation, transfert d'énergie thermique et désordre

Considérons alors le solide à température suffisamment basse pour que l'énergie absorbée conserve la synchronisation entre le plus grand nombre d'électrons homologues. La synchronisation a un rôle dans le transfert de l'énergie. En effet lors de l'interaction d'un atome de gaz avec la paroi du solide une partie de l'énergie de translation de l'atome du gaz est transférée sur

un ou plusieurs électrons de un ou plusieurs atomes du solide. Considérons un électron e_A qui a absorbé de l'énergie. L'énergie de liaison E_l à son atome a varié. La synchronisation avec ses voisins n'est plus respectée. L'électron e_A a tendance, après un certain nombre de révolutions, à passer entre les atomes A et B à la même époque que e_B . Cette tendance a pour effet de modifier la période de l'électron e_B par transfert d'énergie. De proche en proche les électrons homologues d'un même site tendent à conserver la synchronisation. C'est ce que montre l'étude de la chaleur spécifique des solides à basse température [11]. Pour que la tendance à conserver la synchronisation ait lieu, il faut toutefois que l'énergie transférée pour une direction reste faible par rapport à l'énergie de liaison à son atome E_l . Il y a de telles liaisons avec l'ensemble des électrons les plus externes dans les différentes directions de l'espace, les énergies correspondantes n'étant pas a priori les mêmes. Considérons alors un atome, lorsque l'énergie thermique est supérieure à une barrière de potentielle E_g inférieur à E_l , nous supposons que les liaisons synchrones sont brisées et que l'atome bascule dans un état désordonné.

4.3 *Synchronisation et désordre chimique*

Soulignons que la synchronisation est une hypothèse renforcée par l'interprétation récente de la théorie de Dirac basée sur la trajectoire de l'électron [3]. De nombreux faits d'expériences viennent la corroborer : parmi eux l'abaissement de la température d'ordre désordre avec l'introduction d'impuretés comme la température de fusion des métaux en présence d'une faible quantité d'un autre métal. Par rapport aux électrons analogues à ceux du métal principal, ceux de l'impureté ont des périodes différentes et la synchronisation disparaît entraînant une moindre cohésion et l'abaissement de la température d'ordre désordre dans ce cas: la température de fusion. Nous reconnaissons là les lois de Raoult bien connues des chimistes [12].

4.4 *Les limites de la notion d'ionicité.*

Le mouvement périodique des électrons permet d'éclairer la notion d'ionicité. Les lois de la mécanique nous apprennent que la vitesse de l'électron diminue lorsqu'il s'écarte du noyau. Il en résulte que lorsqu'il y a peu d'électrons externes tels les électrons ns des métaux, ceux-ci étant attirés dans les directions positives résultant de la présence des atomes voisins, ils passent plus de temps dans ce voisinage que sur leur propre atome, mais le fait de tourner autour du noyau de ce dernier permet de dire qu'ils appartiennent bien à leur atome. De ce fait l'étude de la densité électronique pour étudier le caractère ionique d'un cristal peut facilement laisser croire à la validité

de l'hypothèse ionique tout en nous cachant le mouvement périodique nécessaire pour comprendre l'atome et ses interactions.

Notons par ailleurs que le caractère métallique des monochalcogénures des terres rares est simple à comprendre avec la liaison synchrone comme pour les nombreux composés métalliques ou supraconducteurs.

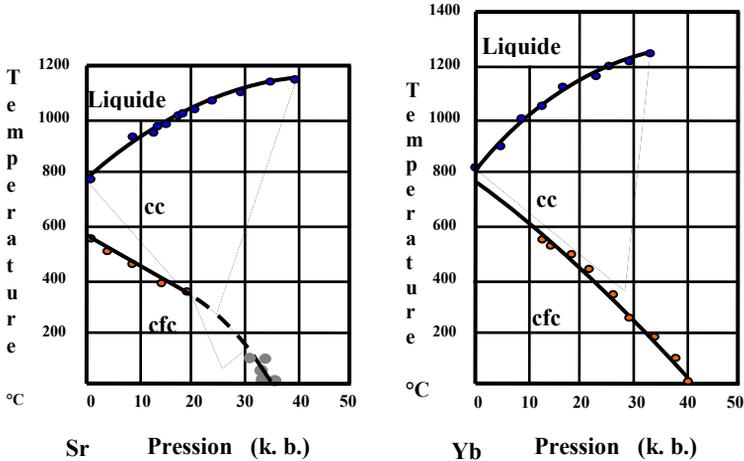


Figure 6. Les diagrammes de phases pression température du strontium et de l'ytterbium [16], [16].

5 Le cristal et l'atome

Si les cristaux manifestent clairement des propriétés anisotropes, néanmoins l'interprétation de leurs structures a été largement guidée par l'approche sphérique de l'atome. Kittel dans son livre "Introduction to Solid State Physics" résume bien cet état de fait dans le début du chapitre sur le sujet [13]. Wyckoff dans son encyclopédie "Crystal Structure" donne des développements substantiels sur l'interprétation des cristaux à partir de l'approximation sphérique des atomes ou des ions [14]. Parmi les acquis des premières interprétations il faut souligner l'approximation sphériques des atomes qui donne une compréhension simple des structures cubique faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hc) observées pour un grands nombres de métaux. Notons de plus que la structure (cfc) est également celle des éléments des gaz rares à l'état solide. Ces deux structures correspondant à l'empilement le plus compact possible entre des sphères identiques il y a là

une interprétation convaincante pour une approche où l'atome est assimilé à une sphère.

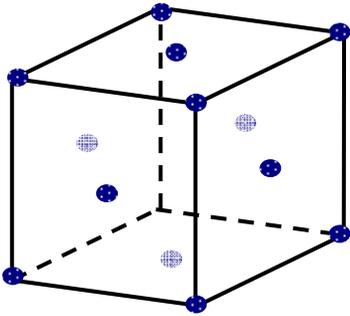


Figure 7. La structure cfc

Il y a toutefois plusieurs difficultés à restreindre l'interprétation de ces deux structures à un empilement de sphères. Pour être plus convaincant le modèle devrait expliquer ce qui conduit à la *structure cfc ou hc*. Par ailleurs il existe un fait d'expérience qui contredit ce modèle. Les métaux strontium et ytterbium cristallisent à la pression atmosphérique avec la structure cfc et prennent la structure cubique centrée (cc), théoriquement moins compact,

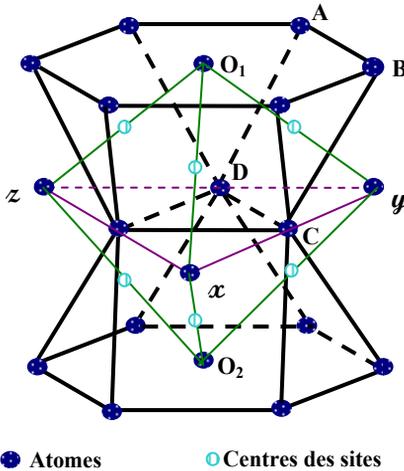
sous des pressions de l'ordre de 40 à 50 Kilobars à la température ordinaire [15], [16], Figure 6. La difficulté vient de ce que l'état solide ne peut pas exister sans liaisons directionnelles. Cette approche est en fait sous-jacente dans les travaux de Torben Bergman en 1773 et René Just Haüy en 1782 qui supposent l'existence de blocs élémentaires [17]. Sur le plan expérimental il est important de souligner que le seul élément qui reste liquide à la pression atmosphérique est l'hélium qui est également le seul élément dont les trajectoires électroniques sont toutes circulaires [18]. En fait les atomes sont essentiellement dissymétriques, par suite comprendre les structures cristallines c'est, parmi de nombreux aspects, comprendre comment malgré leur dissymétrie les atomes peuvent dans bien des cas être assimilés à des sphères.

5.1 Désordre et symétrie cristalline

Nous savons que certaines des propriétés des cristaux sont liées à la présence d'impuretés tel le caractère semiconducteur ou la couleur de différents gemmes en bijouterie : le bleu du cobalt dans le saphir, le rouge du chrome dans le rubis pour ne citer que ces deux là. Malgré la présence des impuretés le cristal dans ces cas, garde sa structure. Il existe par ailleurs différents défauts possibles en dehors des impuretés comme les dislocations, les fautes d'empilements par exemple. L'étude des structures cfc et hc conduit à mettre en évidence un défaut de périodicité qui ne semble pas avoir été exploité pour leur compréhension et qu'il nous faut aborder maintenant.

Les structures cristallines sont déterminées à partir de leurs diagrammes de diffraction de rayons X, d'électrons ou de neutrons. L'interprétation de ces

diagrammes utilise la symétrie des groupes ponctuels où les positions atomiques sont assimilées à des points. Sous cet angle la dissymétrie atomique est ignorée. Mais sur le plan de la géométrie pure avec des atomes dissymétriques, il est utile de souligner que le cube ne devrait pas se manifester comme structure cristalline. En effet dans un cube il y a quatre diagonales qui joignent deux à deux, deux sommets opposés. Or il n'existe pas de réseau strictement périodique construit avec des objets non sphériques qui puissent rendre les quatre diagonales d'un hexaèdre identiques. Supposons par exemple que l'on cherche à construire un arrangement avec trois directions équivalentes ; dans un premier temps nous assemblerons les atomes dans des plans puis nous les empilerons, nous pouvons ainsi construire trois des diagonales du cube mais la quatrième se trouve déterminée par les propriétés des trois autres. Ce sera par exemple l'axe de facile aimantation dans certains corps cubiques magnétiques, une différence difficile à détecter sur un aspect non magnétique. Si malgré tout nous observons des structures cubiques cela vient du désordre qui tout en restant faible est suffisant pour maintenir la structure cubique, la dissymétrie atomique étant trop faible pour engendrer une structure correspondante. Sur le plan expérimental le désordre se manifeste dans la structure mosaïque des cristaux ; Guinier conclut ainsi une discussion sur la perfection cristalline « Dans la grande majorité des cas, le cristal idéalement imparfait est une bien meilleure approximation que le cristal parfait » [19].



● Atomes ○ Centres des sites

Figure 8. L'empilement hc

En fait la symétrie atomique est toujours plus basse que celle de la sphère et c'est presque toujours une symétrie plus grande que celle des atomes constitutifs qui est observée dans le cristal. C'est par exemple les interactions résultantes de la présence des fenêtres équatoriale et azimutale qui construisent l'espace sans que les liaisons synchrones du cœur de l'atome imposent d'autres liaisons. L'étude de l'empilement hexagonal compact, Figure 8, permet de mettre en évidence cet aspect de structure. Les deux atomes O_1 et

O_2 sont équivalents. Les droites qui joignent trois des centres des sites octaédriques voisins de chacun de ces atomes forment un système d'axes orthogonaux. Mais on constate que le système associés à O_1 et celui associé à O_2 représentés sur la figure ne sont pas les mêmes. Il y a ainsi une dissymétrie de part et d'autre du plan compact auquel appartient l'atome et chaque atome peut se positionner par rapport à l'un de ces deux systèmes.

Pourtant, pour les éléments qui cristallisent avec la structure hc, rien dans les diagrammes de diffraction ne révèle l'existence de ces deux systèmes d'axes. Il faut en conclure que le désordre masque cet aspect de la structure hc. Il existe toute fois une structure double hexagonale compacte, dans laquelle cristallisent quelque métaux tel le lanthane, que ces deux types de systèmes d'axes permettent d'interpréter. L'interprétation classique de cette structure suppose l'empilement ABACABA... des trois types de plans compacts A, B, C si bien que dans un plan sur deux les atomes sont dans un voisinage soit hc soit cfc. Pris isolément, tous les atomes sont identiques, de ce fait nous supposons qu'ils doivent occuper un même site cristallographique et nous ne retenons pas cette structure pour le lanthane [20]. Pour rendre identiques tous les sites atomiques il suffit de supposer que dans un plan sur deux les atomes prennent les uns par rapport aux autres une orientation précise dans l'un des systèmes d'axes et la même dans le plan suivant mais dans l'autre système d'axes. Dans la succession des plans compacte cela conduit à distinguer les plans A_1 B_1 et A_2 B_2 l'empilement à considérer est alors $A_1B_1A_2B_2A_1$.

5.2 Le cristal et la valence

Au dix-neuvième siècle il est apparu que dans un composé défini, il existait une règle relativement précise entre les proportions de ses différents éléments constitutifs. Cette règle qui est connue sous le nom de valence peut s'énoncée comme « *La capacité de combinaison ou de substitution d'un élément avec ou à l'hydrogène* ». L'interprétation de la notion de valence et celle d'ion ont conduit à la règle de l'octet : les atomes tendent à perdre ou gagner des électrons pour que leur couche la plus externe ait la configuration de celle d'un gaz rare qui fut longtemps supposé inerte. La règle de l'octet vient de ce que c'est soit le nombre d'électrons manquant par rapport au gaz rare qui suit l'élément, soit le nombre d'électrons supplémentaires après un gaz rare qui détermine la charge susceptible de déterminer la valence. Toutefois à l'état cristallin la compréhension de la valence nécessite de prendre en compte l'existence de liaisons qui se manifestent par une contraction du volume comme le montre par exemple, l'étude des monochalcogénures [4]. Cette propriété se retrouve pour les premiers éléments de la classification pé-

riodique dans les différentes lignes. Pour ces métaux, l'étude des cristaux et de leur volume correspondant met également en évidence des liaisons qui sont le reflet de la charge additionnelle après le gaz rare qui les précède Figure 9. Les données numériques sont tirées de [21] et [22].

Cette variation du volume atomique des métaux montre un parallèle avec leur valence. Les métaux alcalins sont monovalents et conduisent à des composés de type ionique. Cette propriété s'interprète en attribuant cette valence à l'électron $(n + 1)s$, où n est le numéro de la couche la plus externe du gaz rare qui le précède. Avec une bonne approximation, le cœur de l'atome est équivalent à une charge positive qui retient cet électron. Celui-ci gravite relativement loin de du cœur de l'atome comme le montre l'augmentation importante du volume atomique par rapport à celui du gaz rare qui le précède. Il laisse toutefois le cœur de l'atome avec une charge attractive de l'ordre de l'unité dans un grand nombre de directions conduisant à des liaisons entre : électron de valence d'un atome et cœur d'un voisins.

Avec deux électrons $(n + 1)s$ on observe une contraction importante du volume atomique. La charge du cœur de l'atome est de l'ordre de deux et visible dans un grand nombre de directions. Il y a donc lieu d'attribuer la contraction du volume atomique à l'augmentation de la charge du cœur permettant, à l'état cristallin, des liaisons entre : les deux électrons de valence d'un atome et les cœurs deux autres atomes proches voisins. Il existe par suite un parallèle avec la valence deux des métaux alcalinoterreux et leur volume atomique comparé à celui des métaux alcalins. Soulignons par ailleurs que ces éléments cristallisent avec la structure hc, cfc ou cc sans qu'il soit possible d'associer un volume caractéristique de la structure.

Avec deux électrons $(n + 1)s$ mais en plus un troisième électron sur une couche $(n + 1)p$ ou nd ou encore sur la couche $4f$ pour le lanthane on observe une nouvelle contraction mais pas plus d'influence caractéristique de la structure cristalline qui est hexagonale pour l'une des structure du bore, cfc pour l'aluminium, hc pour le scandium et l'yttrium et double hc pour le lanthane. Dans « structures cristallines et liaisons » nous avons déjà observé le peu d'influence de la structure sur le volume moléculaire des monochalcogénures des éléments $3d$, il en résulte que ce qui différencie deux structures est avant tout la direction des liaisons possibles. Le troisième électron nd gravite dans le voisinage de la surface du cœur de l'atome, la charge additionnelle du noyau reste visible depuis l'extérieur du cœur dans la plus part des directions. Il y a donc encore lieu d'attribuer la contraction du volume atomique à l'augmentation de la charge du cœur.

Ainsi il existe encore un parallèle avec la valence trois de ces métaux et leur volume atomique. La position profonde de l'électron $4f$ dans le cœur de

l'atome nécessite de comprendre le mécanisme de liaison. Les deux électrons 6s sont attirés par le cœur d'un ou plusieurs voisins. Cette attraction est renforcée par la forte excentricité des électrons 6s. Pour la troisième charge du noyau de l'atome, elle est neutralisée par l'électron 4f excepté dans les directions des fenêtres polaires ou équatoriales car stabilisée par synchronisation sur un même site cristallin. Par contre pour les autres électrons 4f, ils sont également profond et gravitent dans des directions de plans s'écartant du plan équatorial. Par suite leur nombre et leur profondeur ne laissent pas de fenêtre sur le noyau. Le cœur de l'atome est donc sans pouvoir additionnel d'attraction et le premier électron 4f est le plus souvent le seul à contribuer à des liaisons grâce à la charge apparente du cœur de l'atome.

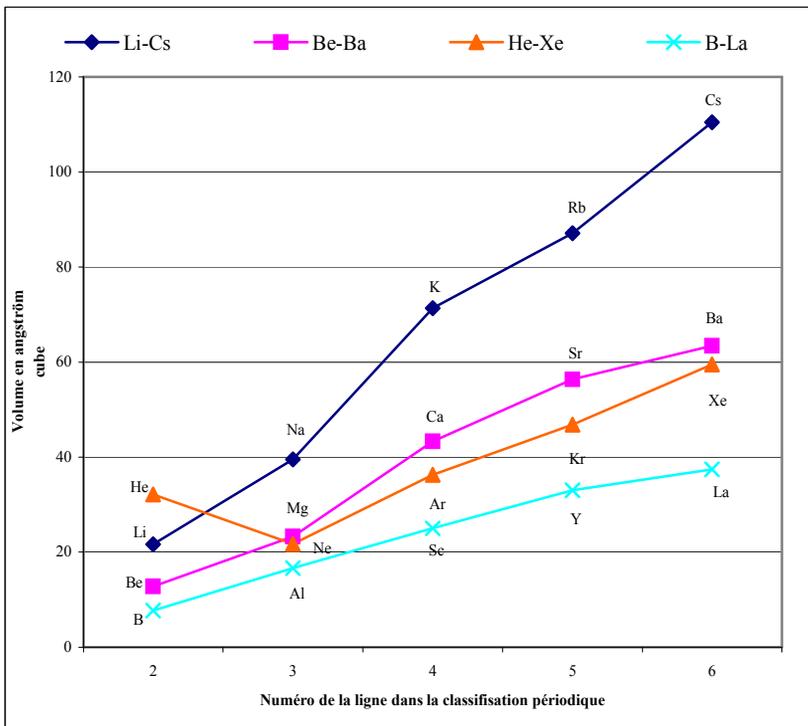


Figure 9. Le volume en Å³ des premiers, deuxièmes et troisièmes éléments, de la deuxième à la sixième ligne de la classification périodique, comparés à celui du gaz rare qui les précède.

Il existe donc un parallèle entre le volume atomique des métaux et leur valence tout comme entre le volume moléculaire des monochalcogénures et la valence du métal correspondant. Toutefois avec un modèle d'atomes neutres dans les composés ioniques comme dans les autres la compréhension de la valence dans les cristaux nécessite un éclairage nouveau. Nous savons que le gaz rare xénon le plus étudié donne de nombreux composés [21], [23], [24]. Cette propriété conduit à supposer que la couche xénon dans les éléments des terres rares et le baryum ou celle de la couche krypton du strontium ont un rôle de valence [25], [26]. Par rôle de valence il faut en fait entendre rôle de liaison, les électrons np ou ns d'un atome pouvant être attiré par le cœur positif d'un atome voisin. Par suite ce rôle de liaisons des couches xénon ou krypton suggère qu'il doit en être de même de la couche $3p,s$ vis-à-vis des éléments $3d$, $4p,s$ vis-à-vis des éléments $4d$ et ainsi de suite. Cette contribution de valence de la couche nps d'un atome de métal pour un métalloïde comme l'oxygène peut être de une ou deux unités suivant le site de chacun des atomes considérés. L'étude de la structure spinelle proposera un exemple de cette possibilité.

Lorsque la couche nd ou nf tend à être complète le nombre important des électrons de la couche tend à écranter complètement la charge additionnelle du noyau sauf éventuellement dans la direction de la fenêtre équatoriale, ce qui est attesté entre autre par la valence III de l'ytterbium.

6 Structures cristallines et liaisons

Les faits d'expériences que constitue notre connaissance de l'état cristallin, renvoient à la notion d'espace. L'espace n'existe pas en soi, ce sont les corps qui le constituent. Cela est vrai des molécules et tout particulièrement des cristaux qui sont dans une certaine mesure des molécules aux dimensions infinies. Mais les atomes ne peuvent pas se combiner dans n'importe quelles proportions. En effet les voisins d'un atome ne peuvent pas se mettre dans n'importe quelles positions au tour de cet atome. Leurs propriétés respectives leur imposent des règles de cohabitation. Par suite l'organisation des atomes d'un cristal doit résulter des propriétés des atomes et non pas de celles de l'espace défini par la périodicité de la disposition des atomes. Les propriétés périodiques observées dans les cristaux sont le résultat des liaisons possibles entre les atomes en présence. C'est cette approche qui fut à la base de l'interprétation de la structure La_2O_3 [4]. Elle ressort également dans l'étude structurale des composés supraconducteurs à base de cuivre où la coordination plan carré du cuivre joue un rôle important [5]. Nous l'avons vu en 3.3, cette coordination du cuivre est le reflet de la fenêtre équatoriale $3d$, de même la valence trois des terres rares discutée en 5.2 est le reflet de la fenêtre

équatoriale 4f. Ces résultats parmi d'autre caractérisent l'atome tout autant que l'état quantique, ils conduisent par suite à parler de plan équatorial de l'atome même si de fait le plan équatorial est une propriété quantique des électrons d'une même couche.

Ainsi comprendre la construction de l'espace cristallin c'est percevoir la forme et les propriétés des atomes et comprendre leur organisation dans les cristaux. Dans cette optique cherchons maintenant ce qui conduit les atomes à construire les structures cristallines cfc, cc et hc. Le volume n'étant pas la caractéristique importante il y a lieu de se tourner vers l'orientation de l'espace de l'atome par rapport à celui de la structure. Cette orientation est déterminée par les liaisons possibles au regard des atomes voisins. Dans une première approximation, l'espace de l'atome peut se décrire comme son cœur relativement sphérique avec un ou deux électrons $(n + 1)s$ qui gravite au tour en s'en écartant plus ou moins fortement. Cette dissymétrie de l'atome est une clef importante pour comprendre le cristal.

6.1 La structure cubique centrée des métaux.

De nombreux métaux cristallisent avec la structure cc. L'interprétation classique pour les métaux alcalins suppose que le plus grand volume de l'encombrement sphérique de l'atome impose un plus petit nombre de voisins que dans la structure cfc des gaz rares. Pour ces métaux l'augmentation du volume atomique par rapport au gaz rare qui précède chacun d'eux, vient de la grande distance de gravitation entre l'électron $(n+1)s$ et le cœur de l'atome. En effet, le facteur d'écran du noyau pour le niveau $(n+1)s$ est plus important que celui des états ns ou np ; par suite les électrons des couches ns ou np voient une charge de huit à neuf

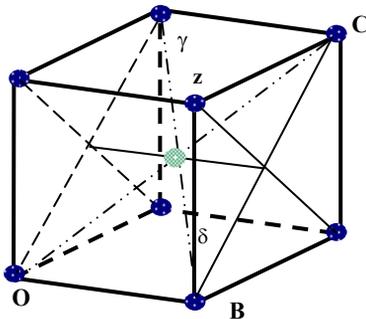


Figure10. La structure cc

unités environ supérieure à celle de l'ordre de l'unité vue par l'électron $(n+1)s$ des métaux alcalins (voir annexe). Il en résulte que l'extension spatiale de l'électron $(n+1)s$ par rapport à ceux du cœur de l'atome est plus importante que la seule influence de l'excentricité, d'où l'augmentation importante du volume atomique.

Cette différence d'extension spatiale conduit les atomes à développer des liaisons qui offrent à l'électron le plus externe $(n+1)s$ une plus grande place

que celle dévolue aux cœur de l'atome. En d'autres termes l'encombrement cristallin respecte cet aspect de la dissymétrie atomique. Ce résultat est obtenu si les électrons $(n+1)s$ développent leur trajectoire en direction de leurs deuxièmes voisins, ils jouent ainsi un rôle de ciment entre les cœurs des atomes les plus proches voisins.

Pour chaque métal alcalin l'on peut supposer que le diamètre d'occupation du cœur de l'atome est pratiquement le même que celui du gaz rare qui le précède. Les gaz rares cristallisent dans la structure cfc ce qui permet de comparer les deux structures. La grande diagonale du cube est égale à $a\sqrt{3} \approx 1,732a$ si a est le paramètre de la maille ; celle d'une face est égale à $a\sqrt{2} \approx 1,414a$. Comparons alors les distances interatomiques du néon qui cristallise cfc et du sodium qui cristallise cc. Leur rapport est 0,843. Par hypothèse nous supposons que les cœurs des atomes sont en contact et ont un diamètre peu différent de celui de l'atome de gaz rare qui précède le métal alcalin. Comparons la distance $0,843a(\text{Na})$ aux deux diagonales, il vient :

$$a(\text{Na})\sqrt{2} < 2 \times 0,843a(\text{Ne}) = 1,686a(\text{Ne}) < a(\text{Na})\sqrt{3} \quad (6.1)$$

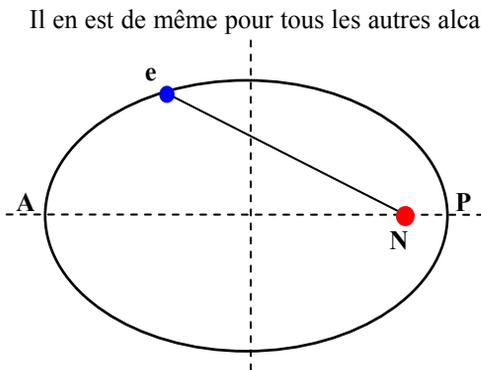


Figure 11. Orbite elliptique. En N le noyau et en e l'électron. En A l'aphélie de la trajectoire.

Il en est de même pour tous les autres alcalins allant de Na à Cs comparé aux gaz rare qui les précèdent. Pour Li comparé à He les charges respectives étant faibles c'est le lithium qui a un plus faible volume que He, mais le volume du cœur de Li varie également très fortement la charge du noyau passant de deux à trois. Nous supposons donc que les conclusions pour les autres alcalins restent valables pour Li.

Cette comparaison permet de dire que les interactions développées par l'électron $(n+1)s$ ne sont pas suffisantes pour conserver la structure cfc des gaz rares. Pour aller plus loin il est utile, dans la mesure du possible, de déterminer l'orientation du plan équatorial de l'atome considéré par rapport à l'espace cristallin. En déterminant ainsi cette orientation dans différentes

structures cristallines nous pourrions alors mieux comprendre ce qui les distingue et permet une transformation de phase.

Cette orientation est déterminée par les interactions avec les proches voisins. Elles prennent place avec les fenêtres sur le noyau qui attirent les électrons np et ns des atomes voisins avec une charge apparente de l'ordre de l'unité. L'angle du plan du mouvement des électrons s avec le plan équatorial étant le même quelque soit le niveau n , les trajectoires des électrons ns se trouvent orienté également vers un deuxième voisins mais différent de celui de l'électron $(n+1)$.

La charge apparente entre les cœurs des atomes voisins étant faible pour les métaux alcalins il y a lieu de supposer que l'attraction se développe essentiellement entre une fenêtre équatoriale ou polaire et un électron du cœur d'un voisin ceci pour le plus grand nombre possible de voisins. Dans la structure cc l'angle δ entre une des directions des huit plus proches voisins, soit une diagonale du cube et une diagonale d'une face du cube est de $35^{\circ},26$ Figure10. Il est voisin de l'angle de 30° de deux des électrons np avec le plan équatorial. Une orientation stable du plan équatorial d'un atome est par suite perpendiculaire à une diagonale d'une des faces du cube. Par ailleurs avec cette orientation l'électron $(n+1)s$ et les deux électrons ns peuvent développer des liaisons avec leurs deuxièmes voisins le long d'une arête du cube. Ainsi éclairée la structure cubique centrée des métaux alcalins trouve une certaine compréhension par comparaison à la structure cubique faces centrées des gaz rares qui reste à comprendre.

6.2 La structure cubique faces centrées

De par leur configuration électronique les éléments qui cristallisent avec la structure cfc se divisent en deux groupes : les éléments des gaz rares et les autres. Pour les premiers leurs électrons externes forment les couches ns^2 , np^6 . Pour les autres ils possèdent toujours les couches ns^2 , np^6 pleines et la couche $(n+1)s$ avec le plus souvent deux électrons. Par ailleurs le lithium avec la configuration $2s^1$, $1s^2$ manifeste à 78°K la structure cfc [14].

La structure cfc et les éléments des gaz rares

Pour les éléments des gaz rares leur température de solidification est faible comparée au domaine de stabilité de la structure cc des métaux alcalins, les liaisons développées par leurs différents électrons sont donc faibles. La différence d'excentricité entre les électrons ns et np et le plus grand nombre d'électrons np impose un arrangement permettant aux électrons ns , qui ont la plus forte excentricité, de graviter dans une direction leurs laissant une place suffisante. La relation (6.2) donne l'excentricité en fonction des nombres

quantiques n et ℓ , le Tableau 4 en donne les valeurs avec les éléments correspondants. Elle croit avec n de même que leur température de fusion. L'excentricité croissante favorise l'imbrication des trajectoires entre atomes voisins et par suite la stabilité de la structure, ce qui conduit à supposer que l'augmentation de leur point de fusion est lié à celle de l'excentricité.

$$\varepsilon_{n\ell} = \left(1 - \frac{(\ell+1)^2}{n^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

Tableau 4. L'excentricité des différentes trajectoires électroniques s , p , d et f suivant la couches n .

| | | | | | | |
|---------------|-------|----------------|-------|----------------|--------------|----|
| He, Li, Be | | Ne, Na, Mg, Al | | | A, K, Ca, Sc | |
| 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 4s | 3d |
| 0 | 0,866 | 0 | 0,943 | 0,745 | 0,968 | 0 |
| Kr, Rb, Sr, Y | | | | Xe, Cs, Ba, La | | |
| 4p | | 5s | 4d | 5p | 6s | 4f |
| 0,866 | | 0,980 | 0,661 | 0,917 | 0,986 | 0 |

Voyons dans quelle mesure les dimensions respectives a du grand axe et b petit axe des trajectoires ns et np permettent la structure cfc. Leur rapport est donné par la relation [2] :

$$\frac{b}{a} = \frac{\ell+1}{n} \quad (6.3)$$

Appelons $\delta_s = NA$ la distance d'encombrement des électrons ns Figure 11. Il vient :

$$\delta_s = a(1 + \varepsilon) \quad (6.4)$$

Soit $\rho_b = \frac{\delta_s}{b}$ le rapport d'encombrement. Il vient :

$$\rho_b = \frac{n(1 + \varepsilon)}{(\ell + 1)} \tag{6.5}$$

Pour $n > 1$ ce rapport est toujours supérieur à $\sqrt{2}$. Si le petit axe est orienté dans une direction voisine d'un ou plusieurs plus proche voisin l'encombrement de la trajectoire est compatible avec la structure compacte cfc. Le grand axe sera par suite orienté de telle sorte que la trajectoire de l'électron concerné puisse se développer dans une direction voisine de celle d'un deuxième voisin. Avec ces considérations il reste encore un nombre important d'orientations du plan de gravitation qui de ce fait fluctue plus ou moins.

Dans la structure cfc les deux atomes d'une arête (Figure 7) placés au sommet du cube sont chacun un deuxième voisin de l'autre, ceux du centre

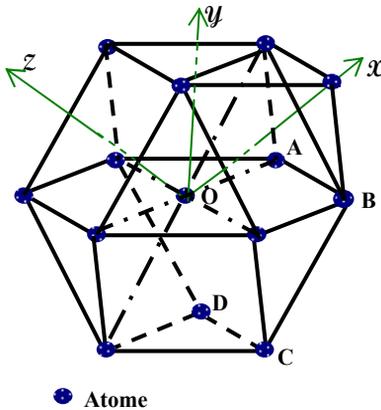


Figure 12 L'empilement compacte dans la structure cfc.

d'une face sont leurs plus proches voisins. Considérons l'angle α des plans du mouvement des trajectoires np avec le plan équatorial tableau 3. Il y a quatre trajectoires avec $\alpha = 60^\circ$ et deux avec $\alpha = 30^\circ$. Supposons que le plan équatorial d'un atome soit voisin d'une face du cube ; compte tenu du désordre engendré par l'absence de synchronisation entre les états ns et np , les orbitales np avec $\alpha = 60^\circ$ peuvent s'orienter dans une direction voisine de celle d'un plus proche voisin ayant sa fenêtre équatoriale dans la direction correspondante. La diagonale du cube fait un angle de $54,74^\circ$ avec une arête

Figure10; si le grand axe de la trajectoire d'un électron np prend cette orientation il se trouve orienté vers trois plus proches voisins. Si de plus le plan équatorial est perpendiculaire à l'une des faces du cube, les quatre électrons np peuvent prendre la même propriété. Remarquons qu'ainsi l'atome avec

quatre électrons np développe des liaisons avec ses douze plus proches voisins (Figure 12). Par ailleurs l'aphélie des trajectoires ns peut alors être orienté vers l'un des plus proches voisins. Nous supposons que ce sont de telles liaisons qui permettent à l'atome de gaz rare de stabiliser la structure cfc.

La structure cfc de Ca et Sr

Les métaux de la colonne du béryllium ont des volumes voisins de ceux du gaz rare qui les précèdent Figure 9. L'analyse qui vient d'être faite pour les gaz rares reste valable pour la structure cfc de Sr et Ca. L'extension de chacune des deux trajectoires $(n+1)s$ par rapport au cœur de l'atome avec une charge apparente voisine de deux est moins marquée que pour les alcalins. Par ailleurs les liaisons avec les voisins sont plus intenses du fait du supplément de deux charges sur noyau ce que corrobore l'accroissement du point de fusion.

6.3 La transformation cfc \rightarrow cc.

Le passage de cc à cfc entre alcalins et alcalinoterreux est lié à l'accroissement du nombre des liaisons $(n+1)s$ qui double et à la contraction du volume atomique consécutive à l'accroissement de la charge du noyau qui fait passer celle du cœur vu par les électrons $(n+1)s$ de une à deux.

Pour comprendre la transformation de phase cfc \rightarrow cc sous pression observée avec Sr il y a lieu de souligner deux aspects qui la favorise : d'une part il semble naturel de supposer que l'excentricité croissante des trajectoires $(n+1)s$ et np a un rôle important, d'autre part il importe également de noter que pour le strontium et l'ytterbium la fenêtre équatorial s'ouvre sur un noyau avec respectivement dix ou quatorze charges additionnelles qui sont moins écartées que dans les autres directions. Ces deux aspects favorisent des liaisons entre deuxièmes voisins qui sont ainsi susceptibles de s'imposer. Par ailleurs le nombre des plus proches voisins change, ce fait conduit à supposer un changement dans l'orientation des plans équatoriaux qui prend celle proposée pour la structure cc des métaux alcalins. Dans les deux structures chaque électron $(n+1)s$, du fait de l'excentricité de sa trajectoire, s'oriente vers un deuxième voisin lorsqu'il s'écarte du cœur de son atome.

La pression rapproche les atomes; l'intensité des liaisons entre deuxièmes voisins augment mais le cœur des atomes avec un nombre important d'électrons ne peut pas se contracter. Il apparaît par suite sous pression des interactions de répulsion d'autant plus importante que l'excentricité est plus forte : en particulier dans cfc les liaisons entre les électrons np et les plus proches voisins sur la diagonale du cube. Par contre le changement de l'orientation de l'espace de l'atome par rapport à celui des voisins permet une

meilleure imbrication des liaisons qui stabilise la structure cc. C'est ainsi semble-t-il qu'il y a lieu de comprendre ce changement de structure.

Considérons maintenant le baryum, il cristallise dans la structure cc [21] [22]. Le baryum est positionné sous le strontium dans la classification périodique. L'excentricité des trajectoires est plus marquée pour tous les électrons ns , np et $(n+1)s$ avec $n = 5$. Le résultat est d'entraîner des liaisons plus intenses ce qui revient à l'effet de la pression. Nous avons donc pour des raisons équivalentes la structure cc de Sr sous pression.

Considérons maintenant l'ytterbium qui cristallise avec la structure cfc. Cet élément a sa couche 4f complète avec quatorze électrons. Son volume par atome dans la structure cfc est légèrement plus faible que celui du calcium cfc soit : $V(\text{Ca}) = 43,34\text{\AA}^3$ et $V(\text{Yb}) = 41,28\text{\AA}^3$. La différence par rapport au calcium vient de ce que les électrons ns , np et $(n+1)s$ avec $n = 5$ sont les mêmes que ceux du baryum. La différence par rapport au baryum vient de la contraction du cœur due à la présence des quatorze électrons 4f. Ces remarques montrent pour cet élément sa proximité sous l'angle des propriétés cristallines avec Ca et Ba, ce qui permet de comprendre sa transformation de phase cfc \rightarrow cc sous pression.

6.4 Les structures CICs et CINa

Avec des atomes neutres les composés dits ioniques correspondent à un ensemble d'atomes d'encombrement parfois voisin si non relativement proche ou inversé par rapport à l'encombrement des ions [5]. Par ailleurs la structure CICs est intéressante sous l'angle de la neutralité puisque de nombreux composés intermétalliques cristallisent avec cette structure et corroborent par là l'hypothèse de la neutralité.

Considérons alors la structure cc, elle peut se décrire comme un double réseau cubique simple. Soulignons que même avec des atomes neutres la notion d'ions garde une certaine valeur ; en effet l'atome de césium reste dans un grand nombre de directions une charge voisine de l'unité, quant à l'atome de chlore avec sept électrons ($n + 1$) sur les couches s et p il est négatif dans un grand nombre de directions et par suite attiré par le césium. Considérons d'abord les atomes de césium et supposons la même orientation des plans équatoriaux que pour la structure cc, Figure 10. Les trajectoires $(n+1)s$ des atomes de césium sont très excentrées, le long d'une arête du cube ils peuvent ainsi développer des liaisons synchrones entre elles. Par contre pour les cœurs des atomes en position de plus proche voisins ils sont d'espèces chimiques différentes ils ne peuvent développer de liaison synchrones. De ce fait c'est l'attraction coulombienne avec les différentes fenêtres sur le noyau qui attire les cœurs entre eux indépendamment de leur nature chimique. Considé-

rons maintenant les atomes de chlore, il y a lieu de supposer la même orientation de leurs plans équatoriaux comme pour la structure cc. Les trajectoire $(n+1)s$ sont moins excentrées que les correspondantes des atomes de césium, les liaisons correspondantes moins cohésives. Ainsi la structure CICs dérive simplement de la structure cc. La nature $(n+1)s$ des électrons de conduction dans les supraconducteurs à Tc élevé [27] corrobore cette approche. En effet la structure cristalline de ces composés dérive de la structure pérovskite qui elle-même dérive de la structure CICs.

Pour la structure CINa elle est comme pour CICs un double réseau de chaque espèce chimique. Les atomes de sodium occupent les sites octaédriques du réseau cfc des atomes de chlore et réciproquement. Considérons la transformation de phase CINa \rightarrow CICs par élévation de pression observée sur les halogénures alcalins [28]-[35] et la transformation inverse par élévation de température [22]. Si l'on suppose pour le réseau métallique le même arrangement entre les atomes que pour le réseau cfc du métal pure, la transformation s'interprète comme la transformation cfc \rightarrow cc de Sr et Yb sous pression. Pour le métalloïde les plans équatoriaux peuvent être parallèles à ceux du métal. L'orientation angulaire respective des cœurs des deux espèces est déterminée par les trajectoires np, par rapport au réseau cristallin elles doivent être différentes de manière à permettre une plus grande cohésion.

6.5 La structure hexagonale compacte.

De nombreux métaux cristallisent avec la structure hc. La différence par rapport à la structure cfc est à attribuer à la dissymétrie axiale du cœur de l'atome. Plusieurs faits d'expérience permettent de corroborer cette approche.

Le tableau 5 rappelle les structures de quelques métaux. Le premier résultat intéressant concerne le passage de la structure cfc à la structure hc en allant du calcium au scandium et également du strontium à l'yttrium. Il correspond à l'occupation du premier état $3d$ ou $4d$.

Cette occupation correspond à une charge supplémentaire sur le noyau visible par les électrons nd des atomes voisins au travers des fenêtres équatoriale ou azimutale, visibilité renforcée par leur synchronisation. En effet cette charge supplémentaire n'est pas écranté par les électrons du cœur de l'atome. Ce changement s'observe également avec les terres rares en allant de Ba à La avec le premier électron $4f$ puis entre Yb et Lu. L'augmentation de la charge du noyau est équivalente à une très forte pression. Cela conduit à discuter le passage de la structure cc type Sr ou Yb sous pression à la structure hc. Dans cette structure cc nous avons retenu la diagonale du cube comme droite perpendiculaire au plan équatorial. L'augmentation de la charge visible au travers des fenêtres permet de la considérer comme responsable du pas-

sage à douze voisins tout en gardant la même orientation du plan équatorial. Mais la forte dissymétrie engendrée par la charge supplémentaire au niveau *nd* et visible au travers des fenêtres réduit le désordre de la structure cubique et conduit à la structure hc.

Tableau 5. Quelques structures cristallines des métaux dans le tableau périodique et le rapport $\rho = c/a$ pour la structure hc.

| | | | | |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Li cc | Be Hc 1,567 | | | |
| Na cc | Mg Hc 1,624 | | | |
| K cc | Ca cfc | Sc hc 1,594 | Ti hc 1,588 | Zn hc 1,856 |
| Rb cc | Sr cfc | Y hc 1,571 | Zr hc 1,593 | Cd hc 1,886 |

Par ailleurs l'augmentation de la charge du noyau entraîne une contraction globale du cœur qui rapproche les atomes et accroît l'intensité des liaisons. Ce dernier point est moins sensible pour les cas de Sc, Y, Lu et La mais important dans les cas de la structure hc de Be et Mg comparée à la structure cc de Li et Na. En effet l'augmentation relative de la charge du noyau est importante dans ces deux cas : elle passe de une pour trois à une pour quatre entre Li et Be et de une pour onze à une pour douze entre Na et Mg. Elle permet une forte augmentation de l'intensité des liaisons et le

passage de huit à douze plus proches voisins. Il y a donc lieu de garder la même approche pour comprendre la structure hc de Be et Mg.

Le tableau 5 donne également le rapport $\rho = c/a$ des deux paramètres de la maille. Il montre le plus souvent une contraction du paramètre *c* par rapport à comparé à la compacité parfaite avec des sphères qui donne $\rho = 1,633$. A l'inverse les cas de Zn et Cd montre une dilatation. La contraction montre pour les six plus proches voisins dans la direction du plan équatorial une attraction un peu plus faible au travers de la fenêtre équatoriale que l'attraction entre les six autres plus proches voisins au travers de la fenêtre azimutale. L'attraction a lieu en grande partie entre les électrons *np* et les différentes fenêtres des voisins. Comme il y a plus d'électrons *np* qui gravite dans le voisinage de l'axe équatorial que dans celui du plan équatorial il y a lieu d'attribuer la contraction de ρ à cet aspect de la dissymétrie atomique. Les cas de Zn et Cd se comprennent car les dix électrons *nd* étant présents il y en a deux qui gravitent dans le voisinage de l'axe azimutal. De ce fait ils obtiennent partiellement les fenêtres azimutales et l'attraction interatomique dans cette direction est plus faible que perpendiculairement.

Finalement pour compléter l'interprétation de la structure dhc du lanthane métal proposée en 5.1, supposons une liaison synchrone pour les électrons 6s le long de deux des axes du système O_1 ou O_2 Figure 8. Pour donner à tous les atomes une même occupation de l'espace une possibilité est de supposer que dans ces liaisons les aphélie soient pointées d'un même coté du plan compact auquel l'atome appartient vers le périhélie de l'autre trajectoire.

6.6 La structure La_2O_3 et la covalence

Considérons la structure type de l'oxyde La_2O_3 , Figure 13, étudiée initialement dans "Structures cristallines et liaisons". Elle est également la structure thermodynamiquement stable pour le sesquioxyde de Ce, Pr et Nd. Elle est caractérisée par l'empilement hc des atomes de lanthane. Dans cet empilement un atome d'oxygène occupe le site octaédrique et deux autres le site tétraédrique.

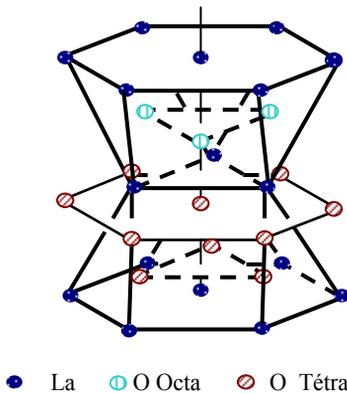


Figure 13. La structure La_2O_3

montré le rôle de liaison de la couche xénon des terres rares [25] aussi c'est à cette contribution plus qu'à la seule profondeur des électrons $4f$ qu'il y a lieu d'attribuer la forte covalence de l'oxygène du site tétraédrique. De plus il est permis de supposer que la contribution de la couche xénon est liée à l'excentricité de la trajectoire des électrons $5p,5s$, ces électrons étant attirés par les fenêtres sur le noyau de l'atome d'oxygène, ce que l'on peut noter: $La \rightarrow O$; le sens de la flèche indique que ce sont les électrons de l'atome de lanthane qui sont attirés par l'atome d'oxygène. Les liaisons correspondantes seront par suite plus courtes que celles pouvant prendre naissance à l'opposé dans le voisinage des périhélie; par suite ces distances favorisent la construction des

L'atome d'oxygène du site octaédrique est facilement remplacé par S, Se, Te, SO_4 etc., celui du site tétraédrique est stable et fortement covalent caractérisé en spectroscopie d'absorption des terres rares par un fort déplacement vers le rouge [31] et [32] dans La_2O_3 et La_2O_2S . Par ailleurs l'importance du groupe (LnO) ou (Ln₂O₂) où la distance Ln-O est stable voisine de 2,30Å a été soulignée [33] indiquant une liaison La—O importante.

Depuis l'étude "Structures cristallines et liaisons" nous avons

deux sites tétraédrique et octaédrique. Par ailleurs la plus grande stabilité des composés $\text{La}_2\text{O}_2\text{X}$ avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te par rapport à l'oxyde La_2O_3 conduit à supposer une contribution semblable entre les électrons np, ns du chalcogène et les fenêtres sur le noyau de l'atome de terres rares que l'on peut symboliser par l'écriture: $\text{La} \leftarrow \text{X}$. L'excentricité croissante avec n des trajectoires np, ns conduit à des liaisons de plus en plus fortes en allant de O à Te , d'où le remplacement de l'oxygène par les autres chalcogènes. Cette approche de la covalence ouvre une piste pour plusieurs autres structures covalentes comme: $\text{ZnS}, \text{ZnO}, \text{CaF}_2$ en discutant la charge du cœur des différents atomes et l'excentricité des trajectoires des électrons susceptibles d'entrer en liaison avec le cœur d'un voisins. L'étude de la magnétite qui suit en est un autre exemple.

6.7 La magnétite Fe_3O_4 , la structure spinelle et la notion de valence

Un nombre important de composés de formule RM_2O_4 cristallisent avec la structure spinelle. Dans cette structure les atomes d'oxygène occupent les position d'un arrangement cubique faces centrées presque parfait. Notons que dans l'approche ionique l'ion oxygène est le plus volumineux et le réseau semble construit sur l'empilement de ces ions. Dans ce réseau cfc les atomes de métal occupent deux sites : un atome en site tétraédrique A et deux atomes en site octaédriques B. La construction de l'espace cristallin à partir d'atomes neutres apporte un éclairage nouveau pour la magnétite Fe_3O_4 où le fer occupe les deux sites des métaux. Notons que dans cette approche ce sont les atomes de fer qui sont les plus volumineux le diamètre du fer est de l'ordre du double de celui de l'oxygène.

Lors des premières tentatives pour interpréter la structure spinelle le plus simple semblait d'attribuer le site tétraédrique au métal R et octaédrique au métal M. Il est toutefois assez rapidement apparu des difficultés concernant la taille de l'occupant des deux sites métalliques. Dans cette éventualité pour MgFe_2O_4 et MgAl_2O_4 le magnésium le plus gros des deux atomes ou ions métallique occuperait le plus petit des sites [36]. L'étude de l'intensité des raies de diffraction a montrée qu'il fallait supposer que le magnésium occupe la moitié du site B pour ces deux spinelles. Par suite lorsque l'atome R occupe le site tétraédrique A, le spinelle est appelé normal et inverse si R occupe le site octaédrique B avec un des deux atomes M.

Dans le cas de la magnétite Fe_3O_4 , l'équilibre des valences conduit à distinguer deux types d'atome de fer: deux fer trivalents Fe(III) et un fer divalent Fe(II) . Dans l'approche ionique le fer ferreux étant plus volumineux que le fer ferrique il est plausible de proposer une structure spinelle inverse. Avec des atomes neutres les critères du volume pour ces deux types d'atome ou de l'intensité des raies de diffraction ne permettent pas de décider du caractère

inverse ou normal du spinelle. Il y a lieu de chercher une autre approche. Par ailleurs il nous faut comprendre comment l'espace cristallin se construit avec la structure spinelle pour ce corps.

Dans « Structures cristalline et liaisons » [4] la comparaison des volumes des monochalcogénures des terres rares et des métaux $3d$ montre le caractère tétravalent de différents métaux dont le fer et l'existence de liaisons métal-métal responsable de cette valence. Ce résultat indique que les métaux avec des liaisons métal-métal jouent un rôle important dans la construction de l'espace. Du fait des distances métal métalloïde courtes, la coordination tétraédrique peut être considérée comme plus stable que la coordination octaédrique avec des distances métal métalloïde plus grandes. L'existence de nombreux radicaux avec la coordinance tétraédrique tels PO_4 , SO_4 , VO_4 permet également d'aller dans ce sens. Considérons alors le spinelle inverse $NiFe_2O_4$, le fer avec deux électrons $3d$ de moins que le nickel a des fenêtres sur le noyau plus attractives qui imposent sa coordination tétraédrique laissant au nickel et à l'autre moitié du fer le site octaédrique. Il y a donc lieu de supposer que ce sont les groupes $[FeO_4]$ qui construisent l'espace et entre lesquels les autres atomes de métal forment un ciment. Dans cette perspective il est nécessaire de considérer la magnétite comme un spinelle normale. L'interprétation de sa constante de Curie est cohérente avec cette approche [37]; elle conduit en unité Kemu/gat à deux fois la valeurs $C(Fe) = 5,55$ et une fois la valeur $C(Fe) = 3,12$ donnant $C(Fe_3O_4) = 14,22$ pour une valeur expérimentale de 14,2 et une valeur spin only de 11,76 pour le modèle classique.

Le calcul du moment magnétique μ à saturation à zéro degré Kelvin est également compatible avec cette approche; en supposant avec Néel [38] un couplage antiparallèle entre les sites A et B il vient:

$$\mu_{th} = 2\mu(Fe_B) - \mu(Fe_A) \quad (6.6)$$

Tableau 6. Moments magnétiques

| RFe_2O_4 | μ_{th} | μ_{exp} | $\mu_{th-Néel}$ |
|-------------|------------|-------------|-----------------|
| Fe_3O_4 | 4.2 | 4,118 | 4 |
| $NiFe_2O_4$ | 2.2 | 2,22 | 2 |
| $MgFe_2O_4$ | 0.8 | 0,86 | 0 |

Le moment magnétique du fer dans les oxydes peut varier suivant les électrons qui apportent leur contribution [37]. Pour la magnétite et le ferrite de nickel spinelle inverse, les moments à considérer sont $\mu(Fe_B) = 4,6\mu_B$ et $\mu(Fe_A) = 5\mu_B$. Pour celui de magnésium il faut prendre $\mu(Fe_B) = 4,2\mu_B$ et $\mu(Ni_B) = 2,6\mu_B$. Chacune des différences de $0,4\mu_B$ entre deux moments du fer correspondent à la contribution d'un des deux électrons $3d_{3/2}$.

Pour $\mu(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ la valeur expérimentale de $4,118 \mu_B$ est celle obtenue par Pauthenet en 1983 sur monocristal dans la direction de facile aimantation et dans des champs allant jusqu'à 180Koe [39]. Les autres valeurs expérimentales sont celles de la thèse de Pauthenet [40]. D'autres valeurs d'aimantation des ferrites sont données par Goodenough [42]. Le moment μ_{th} du modèle de Néel est la contribution de un magnéton de Bohr par électron non apparié.

Il reste à préciser la valence des atomes suivant le site. L'hypothèse d'une valence quatre du fer dans les monochalcogénures est associée à une ou plusieurs liaisons métal-métal. Ces liaisons prennent place grâce aux électrons $(n+1)s$ et ne contribuent pas à l'équilibre des valences avec les atomes du métalloïde. Si nous associons deux de ces liaisons aux atomes de fer du site tétraédrique, il contribue alors à deux unités de valence des atomes d'oxygène ; par exemple comme nous l'avons supposé au paragraphe 5.2 la couche np,s de l'atome de fer tétraédrique équilibre pour deux unités de valence d'un ou deux des quatre atomes d'oxygène du site. Dans cette interprétation le fer du site octaédrique contribue alors à trois unités de valence des atomes d'oxygène du site.

Ainsi il apparaît nécessaire de distinguer deux contributions à la valence : une qui détermine la composition des corps énoncée comme « *La capacité de combinaison ou de substitution d'un élément avec ou à l'hydrogène* », une autre qui détermine le nombre de liaisons métal-métal. Or une contribution entre atomes identiques si elle fournit des informations sur le volume ne fournit pas d'indication sur la composition chimique. Quant au rôle de l'ionicité il semble qu'à l'état solide il ne soit pas primordial dans nombre de cas. Cette approche permet ainsi de mieux comprendre la notion de valence déduite de la composition des corps et qui fut très précieuse dans toute la construction de nos connaissances tant pour la composition des composés que pour la constitution de l'atome.

7 Conclusion

Ainsi le modèle quantique de Bohr-Sommerfeld complété par l'interprétation des doublets sur la base de l'équation de Dirac permet de décrire l'espace atomique et par suite de proposer un début de compréhension de nombreuses des structures cristallines. La porte est ouverte, il reste à poursuivre l'exploration. C'est toujours une joie profonde de progresser après avoir été arrêté par des difficultés dont le dépassement semble nous échapper. Ce fut pendant longtemps le cas avec la magnétite où la logique impose que deux atomes initialement identiques conservent les mêmes propriétés si l'espace dans lequel ils se trouvent le permet.

Remerciements

Il m'est agréable en terminant ce travail de remercier le Professeur Daniel Fargue qui m'a encouragé à exprimer ma compréhension de l'état cristallin. Je tiens de même à exprimer ma reconnaissance au Directeur de recherche Krishnan avec qui j'ai discuté sur de nombreux sujets depuis bientôt quarante ans.

8 Annexe

Pour discuter de l'extension spatiale des différents électrons considérons leurs niveaux d'énergie ; ils sont donnés par la relation suivante :

$$\frac{E_{n,k}}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z_{eff}^2}{\left[\rho + \sqrt{k^2 - \alpha^2} \right]^2} \right]^{-1/2} - 1 \quad (8.1)$$

où Z_{eff} est la charge nucléaire effective c'est-à-dire le nombre atomique Z diminué de la constante d'écran correspondant à l'électron considéré et α est la constante de structure fine :

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{ch} \quad (8.2)$$

En introduisant la constante R de Rydberg :

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \quad (8.3)$$

Le développement limité de (8.1) donne :

$$T_{n,k} = -\frac{E_{n,k}}{hc} = \frac{RZ_{eff}^2}{n^2} + \frac{R\alpha^2 Z_{eff}^4}{n^4} \left[\frac{n}{|k|} - \frac{3}{4} \right] + \dots \quad (8.4)$$

En fonction du numéro atomique Z on a $Z_{eff} = (Z - \sigma)$ où σ est le facteur d'écran. Ainsi plus le facteur d'écran est important plus l'énergie du niveau est faible et plus l'électron gravite loin du cœur de l'atome.

9 Références

- [1] Oudet X. et G. Lochak, J. Magn. Mater. 65, 99-122 (1987).

- [2] White H.E., Introduction to atomic spectra, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London, (1934). For Runge's law see page 153.
- [3] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, **29** 493 -512, (2004). <http://www.ensmp.fr/aflb/AFLB-293/table293.htm>
- [4] Oudet X., , Ann. Chim. Fr., **8**, 483 - 507, (1983).
- [5] Oudet X., , Chim. Papers **51**, 304 309 (1997).
- [6] Voir la note de Prévot A.R., C.R. Acad. Sci., **268**, (1969).
- [7] Svabadváry F., "The History of the Discovery and Separation of the Rare Earths" in "Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 11- Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science" Editor: Gschneidner K. A. Jr and Eyring Leroy, North-Holland, (1988), tableau 1 page 53.
- [8] Broglie de L., "L'Électron magnétique", (Théorie de Dirac), Hermann et Cie (1934). Pour le calcul des différentes projection du moment cinétique voir pages 237 à 240.
- [9] Oudet X., J. Magn. Mater. **98**, 298 331(1991).
- [10] Oudet X., Ann. Fond. Ann. Fondation Louis de Broglie, **20**, 473-490, (1995)
- [11] X. Oudet, Ann. Fond. Ann. Fondation Louis de Broglie, **26** 639 -651, (2001) <http://www.ensmp.fr/aflb/AFLB-264/aflb264p639.htm> Français and in English.
- [12] Gallais F., « Chimie minérale théorique et expérimentale (chimie électronique) », Masson, (1950).
- [13] Kittel C., Introduction to Solid State physics 3rd edition, John Wiley and son, (1967).
- [14] Wyckoff, W. G., "Crystal Structures" Volume 4, second edition, Interscience Publishers (1968).
- [15] Jayaraman A., Klement W., Jr and Kennedy G.C. Phys. Rev., **132**, 4, 1620, (1963).
- [16] Jayaraman A., Physics of Solids at high pressures, Ed. CT. Tomizuka, R.M. Emerick, 1965, Academic Press N.Y. and L., Rare Earth Metals at High Pressures and Temperatures
- [17] von Laue M., In : the introduction to "International Table for X-Ray Crystallography" Volume I, 1-5, The international Union of Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England (1969).
- [18] Oudet X., "Le Point sur le Quantique" Publié dans "Courants, amers, écueils en microphysique; Direction in Microphysics", 299-310, 1994, édité par Christian Cormier-Delanoue, Georges Lochak and Pierre Lochak, Bibliothèque des Annales de la Fondation Louis de Broglie, 23 quai de Conti, 75006 Paris, France.
- [19] Guinier A., « Théorie et technique de la radiocristallographie, page 141, Dunod (1956).
- [20] Oudet X., Thèse n° 853, Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay, 10 novembre 1971.

- [21] Chemistry: WebElements Periodic Table: <http://www.webelements.com/>
- [22] Wykoff, W. G., "Crystal Structures" Volume 1, second dition, Interscience Publishers (1969).
- [23] Chernick C.L., et al., Science 138, 136-8, (1968).
- [24] Anderson S., Acta. Chryst. B 35, 1321-4, (1979).
- [25] Oudet X., « Theoretical and experimental aspect of the valence fluctuation and heavy fermion », Editors : L.C. Gupta and S.K. Malik, Plenum Publishing Corporation, 637-640, (1987).
- [26] Mishra N.C., Oudet X., Physica, C212, 465-9, (1993).
- [27] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 22, 409-421 , (1997).
- [28] Bridgman P.W., Z. Kristall., 67, 363-376, (1928).
- [29] Jacobs, Phys. Rev., 54, 468 474, (1938).
- [30] Pistorius C.W.F.T., Snyman H. C., Z. Physk. Chem., 43, 1-10, (1964).
- [31] Pistorius C.W.F.T., Nature, 204, 467-8, (1964).
- [32] Jorgensen C.K., Progress. Inorg. Chem. 1962, 4, 73.
- [33] Caro P. and Derouet J., C.R. Acad. Sci., 1970, 271-C, 1370-3.
- [34] Caro P., C.R. Acad. Sci., 1966, 262-C, 992-5.
- [35] Evdokinova V.V., Vereshshagin L.F., Fiz. Tverd. Tela, 4, 1965-6, (1962); Translation in Sov. Phys. Solid State, 4, 1438-9, (1962/3).
- [36] Barth T.F.W. and Posnjak E. J., J Washington Acad. Sci., 21, 255-8, (1931), and Z. Kristallogr., 82, 325-341, (1932).
- [37] Oudet X., J. Phys. IV France, C1-177-C1-178, (1997). En consultant ce travail je constate une erreur pour Fe ce n'est pas $C(Fe_B) = 5.45$ qu'il correspond à un moment $\mu(Fe) = 3.2\mu_B$, mais $C(Fe_B) = 5.55$ ce qui donne $C(Fe_3O_4)_{th} = 14.22$ au lieu de 14.02.
- [38] Oudet X., J. Mag. Mag. Mat. Vol 272-276P1 pp 562-564, proceeding of ICM-2003, 2004, Edited by D. Fiorani and L. Pareti ou en français Ann. Fondation Louis de Broglie, 26, 353-366, (2001).
- [39] Néel L., Ann. de Phys., 3, 137-198, (1948).
- [40] Pauthenet R., High Field Magnetism, M. Date (editor), North-Holland Publishing Company, 77-86, (1983).
- [41] Pauthenet R., Ann. de Phys., 7, 710-747, (1952).
- [42] Goodenough J., "Magnetism and the Chemical Bond", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, (1963)

Reçu le 3 avril 2007, modifié le 25 juin 2007 et le 30 septembre 2007.