

# CHAPITRE I

## LE SOLIDE CRISTALLISE

### 1 - LES ETATS DE LA MATIERE

Tout corps pur peut se présenter sous trois états physiques différents : solide, liquide et gaz. On situe leur domaine d'existence en fonction des variables thermodynamiques pression et température sur un diagramme d'états. Sur l'ensemble du diagramme, la composition chimique reste invariante. Dans les cas les plus simples (fig. I-1), le diagramme est séparé en quatre portions délimitées par les trois courbes de changement d'état.

Ces transformations physiques réversibles sont : la fusion/solidification (transformation solide  $\leftrightarrow$  liquide), la vaporisation/liquéfaction (transformation liquide  $\leftrightarrow$  gaz) et la sublimation/condensation (transformation solide  $\leftrightarrow$  gaz).

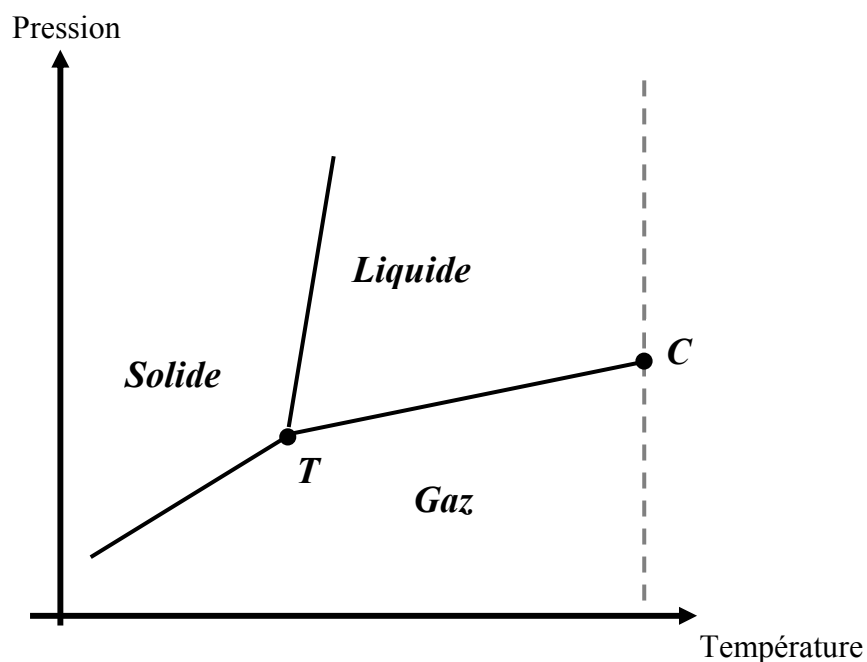


Figure I-1 : Exemple simple de diagramme d'états d'un corps pur.

Plusieurs zones remarquables apparaissent sur ce type de diagramme que l'on peut analyser en terme de variance  $v$ , cette grandeur exprimant le nombre de degrés de liberté du système. Elle se calcule par la relation  $v = C + 2 - \varphi$  où  $C$  représente le nombre de constituants (un seul pour un corps pur), 2 le nombre de paramètres thermodynamiques (température et pression) et  $\varphi$  le nombre de phases non miscibles. Sur chaque courbe de changement d'état, il y a équilibre entre deux états physiques ( $\varphi = 2$ ) et la variance est égale à un : à pression fixée, la température de changement

d'état est fixée (et vice-versa). Au point T, appelé point triple, coexistent les trois états physiques en équilibre d'un même corps ( $\varphi = 3$ ) et la variance est alors nulle. On dit qu'il s'agit d'un point invariant, ses coordonnées sont propres à chaque corps pur. Enfin, il faut considérer le point C, appelé point critique, il délimite le domaine au-delà duquel ne peuvent coexister les phases gaz et liquide, on considère alors un état fluide de la matière. Des exemples de points invariants de quelques corps purs sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	<i>Point triple</i>		<i>Point critique</i>	
	<i>T (°K)</i>	<i>P (kPa)</i>	<i>T (°K)</i>	<i>P (MPa)</i>
<i>eau H<sub>2</sub>O</i>	273,16	0,611	647,14	22,06
<i>dioxygène O<sub>2</sub></i>	54,36	0,146	154,581	5,043
<i>méthane CH<sub>4</sub></i>	90,69	11,696	190,56	4,592
<i>dioxyde de carbone CO<sub>2</sub></i>	216,58	518	304,14	7,375
<i>argon Ar</i>	83,81	68,9	150,87	4,898

D'un point de vue structural, qui décrit à l'échelle atomique l'arrangement dans l'espace des entités chimiques (atomes, ions, molécules ou unités plus compliquées), les trois états de la matière se distinguent par leur degré d'organisation.

*L'état gazeux* est le plus désordonné. Pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler qu'un gaz est expansible : il occupe tout le volume dont il dispose. Ceci résulte d'interactions entre entités gazeuses suffisamment faibles pour leur permettre de divaguer librement à travers tout le volume disponible. Un modèle simple de l'état gazeux (*cf* théorie cinétique des gaz) peut se décrire par des entités indépendantes en mouvement aléatoire incessant dans un volume donné et subissant des chocs entre elles et contre les parois du récipient.

*L'état liquide* est un état ordonné à courte distance. Il comporte en son sein des motifs de composition et de géométrie parfaitement définies, mettant en jeu des interactions fortes. Cependant, ces motifs ne s'organisent pas entre eux au-delà de quelques longueurs inter-atomiques.

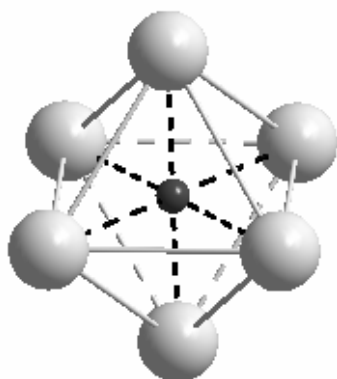


Figure I-2 : Schéma du complexe octaédrique  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

*Le cercle gris foncé figure le cation  $\text{Fe}^{2+}$ , les cercles clairs les molécules d'eau. Les traits noirs représentent les liaisons covalentes  $\text{Fe}-\text{OH}_2$ , les traits clairs entre cercles identiques décrivent la géométrie octaédrique du complexe.*

Pour illustrer cet état, prenons l'exemple du cation ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  qui en milieu aqueux acide forme un cation complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (Fig. I-2), 'objet' parfaitement organisé de géométrie octaédrique. Etant chargé électriquement, le cation complexe hexa aquafer(II) organise la solution aqueuse dans son voisinage proche du fait des propriétés dipolaires des molécules d'eau. Cependant, on ne trouve pas à travers la solution un réseau organisé de ces cations complexes. Ceci nécessiterait des interactions à longue distance qui n'existent pas en phase liquide.

Ce sont ces interactions fortes à longue distance qui autorisent l'existence de *l'état solide* cristallisé, état de la matière parfaitement organisé. A travers tout le volume d'un solide cristallisé, on retrouve les mêmes séquences atomiques, toujours orientées de la même façon. Le degré d'organisation des atomes dans l'espace y est tel que le solide cristallisé est périodique : si l'on fixe arbitrairement une origine dans le cristal, quelle que soit la direction dans laquelle on observe l'arrangement atomique, on retrouve toujours de façon périodique les mêmes séquences. Par contre, cette périodicité n'est pas identique selon toutes les directions.

Même si cet ouvrage ne s'intéresse qu'aux composés solides cristallisés, il ne faut cependant pas oublier les solides vitreux qui trouvent de nombreuses applications dans la vie courante pour leurs propriétés mécaniques (objets en verre) ou physiques (transport de l'information par les fibres optiques). Les solides vitreux présentent des structures proches de celles des liquides. Ils sont d'ailleurs synthétisés par refroidissement brutal (appelé trempe en synthèse des solides) d'un bain fondu résultant de la fusion à haute température d'un mélange solide. En imposant ainsi une cinétique de refroidissement ultra-rapide, on empêche la réorganisation des espèces et on fige l'état de désordre partiel du liquide à température ambiante à l'état solide.

D'un point de vue thermodynamique, le degré d'organisation d'un système est mesuré par une grandeur appelée entropie et notée  $S$  (unité =  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). Tout corps pur possède une entropie molaire correspondant à chacun de ses états physiques solide, liquide et gazeux. Le gaz, qui correspond à un milieu totalement désordonné, présente toujours une entropie très supérieure à celle des phases condensées liquide et solide. Cependant, dans le liquide l'ordre n'est que partiel et son entropie est plus faible que celle du solide correspondant. Dans le cas de l'eau, l'entropie molaire de l'eau gazeuse est égale à  $188,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , elle passe à 70 puis  $38 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  pour l'eau liquide puis la glace. Si cet ordre est toujours observé pour tout corps pur, il n'est néanmoins pas possible de comparer les entropies de phases solides ou liquides de composés différents. Par exemple, l'entropie molaire du trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$  solide est égale à  $70,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , valeur très similaire à celle observée pour l'eau dans l'état liquide. Par contre, l'évolution de l'entropie en fonction de l'état physique reste respectée puisque les entropies de  $\text{SO}_3$  solide et de  $\text{SO}_3$  gazeux sont respectivement de  $113,8$  et  $256,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

## 2 - LA PERIODICITE CRISTALLINE

Le solide cristallisé se présentant comme un objet périodique, il s'étudie un peu comme une fonction mathématique périodique : il est nécessaire de décrire soigneusement le motif périodique, l'objet global n'étant que la reproduction de ce

motif à l'infini. Néanmoins, en cristallographie, les variables diffèrent des variables mathématiques et la comparaison ne va pas plus loin.

Le solide est un objet tridimensionnel, le motif périodique est donc bâti sur un volume appelé *maille*. Cette maille est caractérisée par ses dimensions et sa symétrie. La maille (fig. I-3) est définie par trois paramètres linéaires  $a$ ,  $b$ , et  $c$  qui sont les normes des vecteurs de base d'un repère mettant en jeu trois directions quelconques faisant entre elles des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Par convention,  $\alpha$  est l'angle inscrit entre les vecteurs  $b$  et  $c$ ,  $\beta$  l'angle entre  $a$  et  $c$  et  $\gamma$  l'angle entre  $a$  et  $b$ .

Les angles sont usuellement exprimés en degrés alors que les paramètres linéaires sont exprimés en unités de longueur, l'angström (noté  $\text{\AA}$ ) est une unité en bonne adéquation avec les dimensions de l'objet à décrire. On rappelle qu'un angström est égal à  $10^{-10}$  mètre et que les rayons atomiques ou ioniques ont des valeurs de l'ordre de grandeur de l'angström (rayons ioniques en  $\text{\AA}$  :  $\text{Li}^+$  /0,68 ;  $\text{Na}^+$  /0,97 ;  $\text{O}^{2-}$  /1,40 ;  $\text{F}^-$  /1,33 ;  $\text{Si}^{4+}$  /0,42 ;  $\text{Fe}^{3+}$  /0,64 ;  $\text{W}^{6+}$  /0,62 ;  $\text{La}^{3+}$  /1,14 ;  $\text{U}^{4+}$  /0,97 ; extrait de R. D. Shannon, *Acta Cryst. A32 (1976) 751-767*).

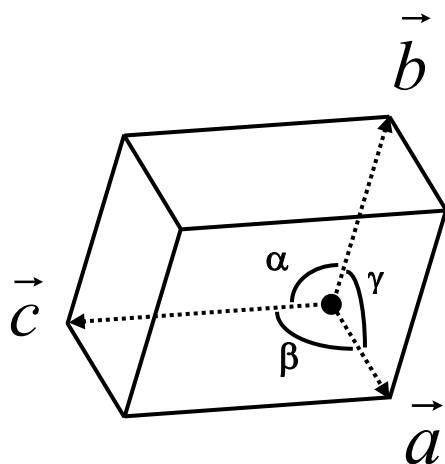


Figure I-3 : Représentation d'une maille cristalline quelconque. Le point noir représente l'origine du repère.

Sept systèmes cristallins se déduisent à partir des paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils possèdent des symétries différentes liées aux relations existant entre les paramètres linéaires, et aux valeurs particulières prises par les angles.

Ces sept systèmes cristallins sont définis comme suit :

• Système triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
• Système monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
• Système rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
• Système hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
• Système orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
• Système quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
• Système cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Pour terminer la description du motif périodique, il faut maintenant placer des atomes dans la maille. La position de chaque atome dans la maille est précisée par un jeu de *coordonnées réduites* ( $x y z$ ). La figure I-4 explique dans un repère plan quelconque comment est positionné un atome M ( $x y$ ). Le point  $O_x$  correspond à la projection du

point  $M$  sur  $a$  selon une direction parallèle à  $b$ . On définit ainsi un segment  $OO_x$ , ce segment a une certaine longueur. La coordonnée  $x$  du point  $M$  selon  $a$  est définie par le rapport des longueurs  $OO_x / a$  où  $a$  est la norme du vecteur  $a$  (= paramètre de la maille selon cette direction). Le même raisonnement doit être tenu pour accéder aux autres coordonnées ( $y = OO_y / b$ ).

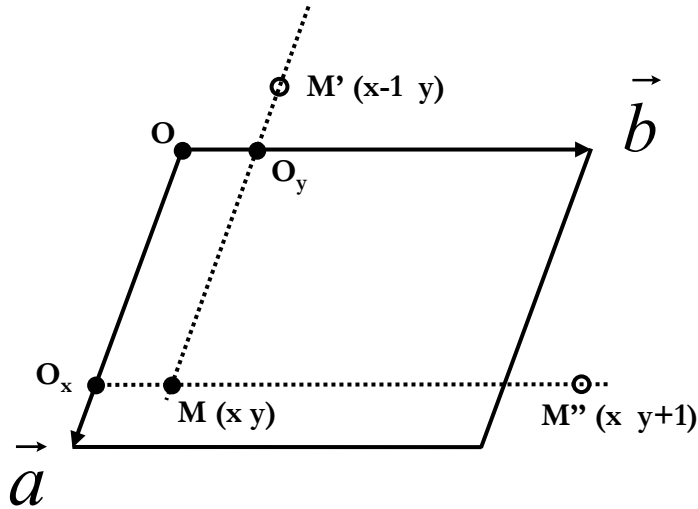


Figure I-4 : Coordonnées réduites d'un atome  $M$  et de deux atomes correspondant  $M'$  et  $M''$  dans deux mailles voisines.

Plusieurs conséquences s'imposent. Une coordonnée réduite est un rapport de deux longueurs et n'a donc pas de dimension, c'est une fraction d'un paramètre de maille. Tout point situé à l'intérieur de la maille a des coordonnées comprises entre 0 (si  $OO_x = 0$  et/ou  $OO_y = 0$ , soit  $O_x$  et/ou  $O_y$  confondus avec  $O$ ) et 1 (si  $OO_x = a$  et/ou  $OO_y = b$ ). Le point origine du repère a toujours toutes ses coordonnées nulles. Du fait de la périodicité, tout point situé en  $(x, y, z)$  dans la maille se retrouvera exactement dans la même position dans la maille voisine, ou  $n$  mailles plus loin, ou  $n$  mailles en deçà ( $n$  entier). On peut donc toujours ajouter ou retrancher un nombre entier à une coordonnée, c'est le cas des points  $M'$  et  $M''$  sur la figure I-4 :  $M'$  est translaté de moins une période selon  $a$  par rapport à  $M$  tandis que  $M''$  est translaté de plus une période selon  $b$  par rapport à  $M$ .

Enfin, une description plus complète de la maille nécessiterait à ce point de décrire les *éléments de symétrie* existant dans les solides. Dans la maille, les atomes de même nature chimique se déduisent souvent les uns des autres par des opérations de symétrie (translations de réseau, rotations, réflexions, inversions), sinon ces atomes de même nature chimique sont dits indépendants. Les différents éléments de symétrie (systèmes cristallins, miroirs et axes de rotation divers, centres de symétrie) peuvent se combiner de 232 façons différentes, à chacune correspondant un groupe d'espace. Ces 232 groupes d'espace sont répertoriés dans les *International Tables for Crystallography* (Kluwer Academic Publishers (1996)), ils passent en revue toutes les classes de symétrie possibles dans lesquelles se décrivent les structures des solides cristallisés. Cet aspect plus complexe relève de la cristallographie et n'est pas développé dans ce livre, car il n'est pas essentiel à la construction et la compréhension des empilements compacts

(pour approfondissement, consulter l'ouvrage de référence *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* par J. J. Rousseau, Ed. Dunod). Il est néanmoins important de se rappeler qu'un centre de symétrie (ou centre d'inversion) placé à l'origine de la maille fait correspondre à tout atome  $M(x \ y \ z)$  un atome chimiquement identique de coordonnées  $(\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z})$ . On écrit alors les coordonnées des deux points comme suit :  $M \pm(x \ y \ z)$ . Dans le chapitre II seront décrits quelques réseaux caractéristiques avec les translations qui leur sont associées.

Il est également indispensable dans un solide de savoir identifier des plans et des directions appelées des rangées (fig. I-5). Une *rangée* se note  $[uvw]$ , elle correspond à la direction soutenue par le vecteur  $u.a + v.b + w.c$ . Les rangées de base  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la maille s'indexent donc respectivement  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ .

Les plans cristallins ou plans réticulaires sont repérés par leurs indices de Miller  $(hkl)$ , un plan  $(hkl)$  passe par les trois points  $a/h$ ,  $b/k$  et  $c/l$ . On note que si une ou plusieurs directions de base du repère sont parallèles au plan  $(hkl)$ , ils leur correspond des indices de Miller nuls.

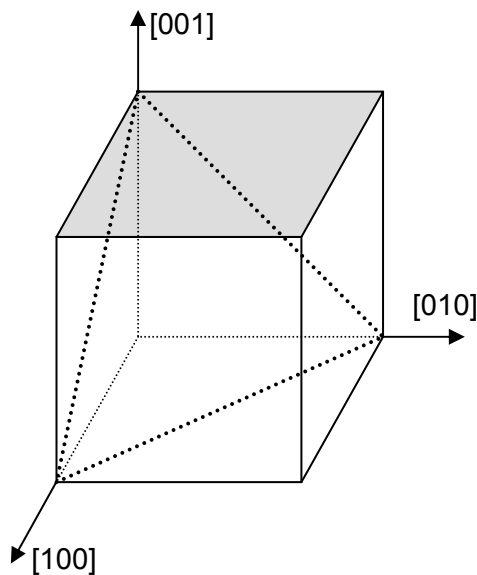


Figure I-5 : Indices de Miller de plans réticulaires. En gris le plan (001) ; délimité par des pointillés, le plan (111).

Le solide étant constitué par la juxtaposition à l'infini de mailles identiques, il n'existe pas dans le cristal un plan  $(hkl)$  unique, mais une famille de plans  $(hkl)$  tous parallèles. La distance la plus courte  $d_{hkl}$  entre deux plans  $(hkl)$  successifs est appelée *distance inter-réticulaire*, elle est caractéristique du type structural et évidemment des indices  $(hkl)$  de la famille de plans considérée. Elle se calcule par la relation suivante dans les trois systèmes orthogonaux (orthorhombique, quadratique et cubique) :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Cette relation devient beaucoup plus lourde dans les autres systèmes où s'ajoutent des termes mettant en jeu les angles différents de  $90^\circ$ . Par exemple, l'expression suivante s'applique à tout solide de symétrie rhomboédrique :

$$d_{hkl} = \frac{a \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \alpha + 2 \cdot \cos^3 \alpha)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2 \cdot (h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}}$$

### 3 - LA DESCRIPTION STRUCTURALE

Le but de ce paragraphe est d'établir une démarche logique qui permette d'aboutir, étape par étape, à la description du solide au niveau atomique -c'est-à-dire à l'organisation dans l'espace des espèces qui le composent- connaissant sa symétrie, ses paramètres de maille et les coordonnées réduites des atomes qui le composent.

Il faut tout d'abord dessiner une représentation à l'échelle de la maille cristalline. Le problème consiste à représenter sur un support plan un objet tridimensionnel. L'unique solution exacte au problème passe par l'élaboration d'une *projection* de la maille sur un plan, selon une direction perpendiculaire. La projection devra toujours comporter le tracé de la maille et son orientation, la position précise de tous les atomes de la maille sur le plan de projection ainsi que leur cote selon l'axe de projection. Ne pas oublier qu'un atome de coordonnée nulle se retrouve dans la même maille une période plus loin avec une coordonnée égale à un. La figure I-6 représente la projection sur le plan (010) d'un composé monoclinique comportant un atome A en (0 0 0), un atome B en (0  $y_B$  1/2) et deux atomes C en  $\pm(x_C y_C z_C)$ .

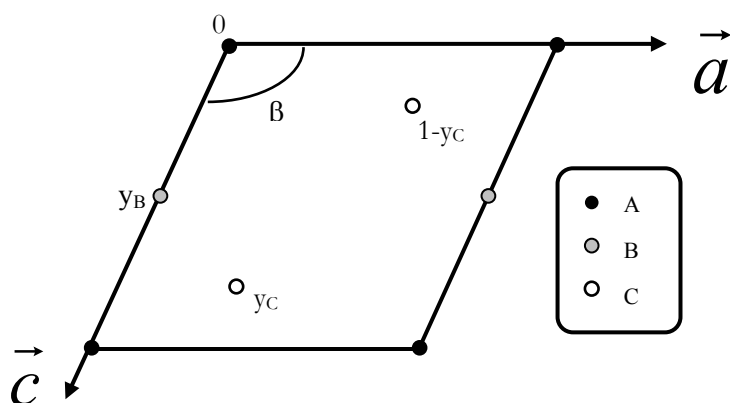


Figure I-6 : Projection selon  $b$  d'un composé monoclinique.

Il est impératif de donner toutes les cotes indispensables à la compréhension de la projection. Dans l'exemple ci-dessus, les deux atomes C ne se déduisent pas l'un de l'autre par la périodicité du réseau, il est nécessaire d'indiquer la cote de chacun. Par contre un seul atome A et un seul atome B portent une cote car les autres atomes de même type sont rigoureusement identiques, étant juste translatés d'une période.

A partir de la projection, il est facile de calculer le nombre d'atomes de chaque type chimique par maille. Il faut cependant considérer que le solide est continu, et qu'un atome situé en position particulière en bordure de maille appartient autant à la maille dessinée qu'à une ou plusieurs mailles voisines. Ainsi, un atome situé sur une face (en  $0 y z$ ,  $x 0 z$  ou  $x y 0$ ) est partagé entre deux mailles et compte pour 1/2 dans chaque maille. Un atome situé sur une arête (en  $x 0 0$ ,  $0 y 0$  ou  $0 0 z$ ) est partagé entre quatre mailles et compte pour 1/4 dans chacune. Enfin, l'atome situé à l'origine de la maille en (0 0 0) se retrouve aux huit sommets de la maille, correspondant à l'origine du repère, ces huit atomes comptent globalement pour un dans la maille. Tout atome

situé dans la maille (aucune coordonnée nulle) appartient à part entière à cette maille et compte pour un. Ayant déterminé les nombres d'atomes de chaque type chimique par maille, on peut ainsi accéder au *nombre Z de motifs par maille*. Le motif correspond à la formule chimique du solide. Dans le cas d'un solide constitué d'un seul type de molécules, le motif a la même formule chimique que la molécule. Sinon, le motif se déduit du nombre d'atomes indépendants de chaque type. Ainsi, si un composé présente un atome A indépendant et deux atomes B indépendants, le motif s'exprime  $AB_2$ . Si l'on trouve quatre A et huit B par maille, alors il y a  $Z = 4$  motifs  $AB_2$  par maille.

A ce stade, on réalise généralement un calcul de *masse volumique*. Cette dernière, notée  $\rho$ , correspond au rapport d'une masse sur un volume et s'exprime souvent en  $g.cm^{-3}$ . C'est une grandeur facilement accessible, dont la mesure à l'échelle macroscopique (par des méthodes pycnométriques) est directement corrélée à la structure du solide à l'échelle atomique. C'est pourquoi elle est très utilisée, notamment pour confirmer la validité d'un modèle lors d'un processus de résolution structurale. On obtient  $\rho_{exp}$  par pesée d'un  $cm^3$  de solide ; à l'échelle atomique, cette valeur est le rapport de la masse  $m$  des atomes contenus dans la maille de volume  $V$ . La masse volumique se calcule comme suit :

$$\rho = \frac{Z.M(\text{motif})}{V_{\text{maille}}.N_0} \quad \text{où } Z \text{ est le nombre de motifs par maille, } M(\text{motif})$$

sa masse molaire,  $V_{\text{maille}}$  le volume de la maille et  $N_0 = 6,02.10^{23}$  le nombre d'Avogadro.

Garder en mémoire qu'une masse volumique indique si un solide est plutôt lourd ou plutôt léger, que les éléments les plus lourds connus appartiennent à la troisième série d'éléments de transition et que leur masse volumique n'excède pas  $23 g.cm^{-3}$ . Plus couramment, on observe des valeurs comprises entre environ 1 (solides organiques ou à structure très poreuse) et 10 (solides inorganiques denses). Se rappeler également qu'une densité correspond au rapport de deux masses volumiques justifiant ainsi son absence d'unité. On définit toujours une densité par rapport à un produit de référence à une température donnée.

Le calcul du volume de maille est le résultat du produit mixte  $V = a.(b \wedge c)$ . Il se réduit à l'expression  $a.b.c$  exprimée en  $\text{Å}^3$  pour les trois systèmes orthogonaux, mais se complique pour les systèmes à angles quelconques. Pour les systèmes monoclinique et hexagonal, il suffit de multiplier l'expression précédente par  $\sin\beta$  ou  $\sin\gamma$ . En rhomboédrique et en triclinique, l'expression mathématique est complexe et plus difficile à démontrer :  $V = a.b.c.[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha.\cos\beta.\cos\gamma]^{1/2}$ .

L'étape suivante consiste à caractériser la *coordinnence des atomes*. Il s'agit de déterminer le nombre d'atomes plus proches voisins d'un atome donné, ainsi que les distances inter-atomiques afférentes. Il faut également préciser quelle figure géométrique décrivent les atomes participant à la coordinnence de l'atome étudié. On décrit alors le polyèdre de coordination de cet atome (fig. I-7) parfois improprement appelé sphère de coordination bien que la géométrie sphérique ne soit jamais rencontrée pour une coordinnence. En quelque sorte, on recense le nombre et la disposition dans l'espace des atomes liés à un atome donné. Dans les composés