

La physique est donc l'ensemble des modèles proposés et validés expérimentalement par les physiciens. Elle se présente concrètement sous la forme des articles originaux publiés dans les grandes revues scientifiques internationales telles que : «Journal de Physique», «Physical Review», «Zeischrift für Physik», «Nuovo Cimento», etc., et l'on trouve des collections de ces revues dans les bibliothèques des laboratoires ; en bref, la physique, c'est tout d'abord une très grande quantité de papier imprimé. Il est intéressant, ensuite, de suivre le parcours de cette connaissance, depuis la découverte par les chercheurs, jusqu'à la prise en charge par les enseignants.

Après les articles originaux vient l'article de synthèse publié au bout de quelques années par un spécialiste du domaine. Souvent, et peu après, le même spécialiste transforme cet article de synthèse en un livre de synthèse et cet ouvrage devient alors une référence pour les chercheurs et les étudiants de troisième cycle. Plus tard, ces connaissances figureront dans des ouvrages de formation, pour les étudiants du deuxième et du premier cycle universitaire. Enfin, elles apparaîtront dans les ouvrages d'initiation pour les élèves des lycées et collèges (figure 2).

<u>SCIENCE</u>		<u>PEDAGOGIE</u>
	* * *	
<u>Publication originale</u>	* * *	
	* * *	
	* * *	
	* * *	<u>Chercheurs</u>
	* * *	
<u>Article de synthèse</u>	* * *	
	* * *	
	* * *	
	* * *	
<u>Livre de synthèse</u>	* * *	<u>Etudiants 3 ème cycle</u>
	* * *	
	* * *	
	* *	
<u>Livre de formation</u>	* *	<u>Etudiants</u>
	* *	(maîtrise et deug)
	* *	
	*	
<u>Livre d'initiation</u>	*	<u>Elèves</u>
	*	(lycées et collèges)
	*	

Figure 2 : Le parcours du laboratoire à l'enseignement.

Quelle est la durée de ce parcours ? Tout dépend de l'enjeu :

– s'il s'agit d'une découverte de physique expérimentale, ne remettant en cause aucun principe de base, ce parcours peut être très rapide : un

professeur de terminale C, qui consulte bien régulièrement des revues de vulgarisation scientifique telles que «La Recherche» ou «Pour la Science», pourra parler à ses élèves des nouveaux supraconducteurs, un mois à peine après l'annonce de leur découverte dans la presse ;

– s'il s'agit, en revanche, d'une découverte à la fois expérimentale et théorique telle que la radioactivité, qui correspond à une véritable révolution conceptuelle parce qu'elle introduit l'idée de la transmutation, alors, le cheminement est beaucoup plus long. Ainsi jusqu'en 1950, des lycéens étudiaient la chimie, en France, sur des livres où l'atome était qualifié «d'indestructible», et ceci se passait, cinquante ans après Becquerel et cinq ans après Hiroshima. Cette réticence à l'acceptation des concepts de la physique nucléaire ne doit pas nous surprendre parce qu'elle exige, à toutes les étapes, une révolution dans les esprits.

Le parcours qui va du laboratoire au lycée est donc difficile, semé d'embûches, parce qu'il faut **simplifier sans déformer** les modèles proposés par les physiciens. Ce travail pédagogique fondamental a été identifié comme tel par les didacticiens sous le nom de transposition didactique. L'objet du présent article est donc un exercice de transposition didactique sur le thème de la structure des corps purs.

ORDRE ET DÉSORDRE

Dès l'école primaire, on apprend qu'un corps pur peut exister sous trois états : solide, liquide, et gazeux. Cette vision macroscopique des propriétés de la matière est très fructueuse puisqu'elle est au cœur du développement de la thermodynamique classique, mais elle ne nous apprend rien sur les relations entre les propriétés macroscopiques et la structure microscopique de ces corps purs. Pour progresser dans cette direction, il nous faut faire appel à deux nouveaux concepts : l'ordre et le désordre. Sur cette voie, les physiciens ont tout d'abord identifié l'ordre parfait et le désordre parfait, puis, par un savant dosage d'ordre et de désordre, ils ont pu décrire les différents aspects de la matière telle qu'elle apparaît dans la multiplicité des formes proposées par la nature. Nous allons donc les suivre dans cette démarche en proposant des modèles à la fois légitimes et suffisamment simples pour être utilisables devant des élèves de l'enseignement secondaire.

LE MONOCRISTAL

En examinant de la neige fraîche avec une forte loupe ou un microscope à faible grossissement on observe des cristaux de glace. La forme en étoile à six branches est à la fois très esthétique et très caractéristique. On trouve toujours un angle de 60° entre deux branches contiguës, qu'elles soient principales ou secondaires. Cette organisation de la matière est spontanée ; elle ne résulte d'aucune intervention humaine (figure 3).



Figure 3 : Un cristal de glace.

Depuis des siècles, les minéralogistes s'intéressent aux cristaux que l'on trouve dans la nature. Tous ont des formes géométriques caractérisables par les angles : 60° pour le quartz, 90° pour le sel de mer, etc. Ces observations patientes ont débouché finalement sur une branche nouvelle de la physique : la cristallographie. Nous allons présenter ici une brève histoire de la cristallographie en nous limitant aux expériences cruciales : ce sont celles qui, à un moment donné, font basculer la communauté des physiciens vers un nouveau concept. Par cette voie, nous pourrions suivre les étapes de la construction du modèle de cristal parfait.

RENÉ-JUST HAÛY ET LA MAILLE CRISTALLINE

La cristallographie commence en 1784 par une maladresse expérimentale. L'abbé Haüy, minéralogiste reconnu, est en visite chez un collectionneur qui lui présente un échantillon de calcite¹. Haüy tourne et retourne le cristal dans ses mains tant et si bien qu'il finit par lui échapper et tomber sur le sol où il se brise en mille morceaux. Ce hasard malencontreux va profiter à celui qui est capable de le saisir car Haüy va remarquer que tous les morceaux ont une grande parenté de forme ; en particulier, les angles des faces au niveau des cassures sont toujours les mêmes. Rentré chez lui, Haüy s'arme d'un marteau et brise consciencieusement tous les beaux échantillons de sa collection personnelle ; il constate bien la même propriété et s'écrit : « Tout est trouvé ! ». Il vient d'imaginer que si l'on cherchait à casser un cristal de calcite en morceaux de plus en plus petits, on finirait par aboutir à une unité limite, de forme rhomboédrique, qu'il baptise alors « molécule intégrante », et que nous appelons aujourd'hui maille élémentaire. C'est l'empilement de ces mailles élémentaires dans trois directions de l'espace qui permet d'expliquer les formes géométriques des cristaux de calcite que l'on observe à notre échelle. Il explique également ainsi l'existence des plans de clivage, parallèles aux faces de la maille élémentaire, et qui représentent des régions de moindre résistance le long desquelles se feront les cassures.

Pour la cristallographie, la mésaventure bénéfique de l'abbé Haüy joue le même rôle que l'histoire de la baignoire d'Archimède pour l'hydrostatique, ou l'histoire de la pomme de Newton pour la gravitation. Racontée par Haüy lui-même, elle est peut être quelque peu apocryphe, mais son caractère pédagogique est indéniable, et l'on peut la répéter facilement devant un petit groupe d'élèves.

Un autre exemple pédagogique, limité à deux dimensions, est également facile à réaliser pour introduire les notions de maille élémentaire, d'ordre, et de direction de clivage. Si l'on examine une plaque de timbres, on constate que le timbre unique représente une maille élémentaire rectangulaire qui se répète périodiquement dans les deux directions principale définies par les côtés du rectangle. De ce fait, deux timbres consécutifs se déduisent l'un de l'autre par translation, c'est l'ordre à courte distance, et deux timbres éloignés se déduisent

1. Carbonate de calcium ; mode de réseau : rhomboédrique.

également l'un de l'autre par translation, c'est l'ordre à longue distance (figure 4a).

On découpe ensuite la plaque de timbres en surfaces plus petites, en suivant les perforations car celles-ci représentent des régions de moindre résistance, et l'on obtient ainsi des figures plus petites, de formes variées, mais qui sont toutes limitées par des angles droits. De découpage en découpage on aboutit finalement à un rectangle irréductible (sans déchirure) qui représente la maille élémentaire, c'est-à-dire le timbre unique (figure 4b).

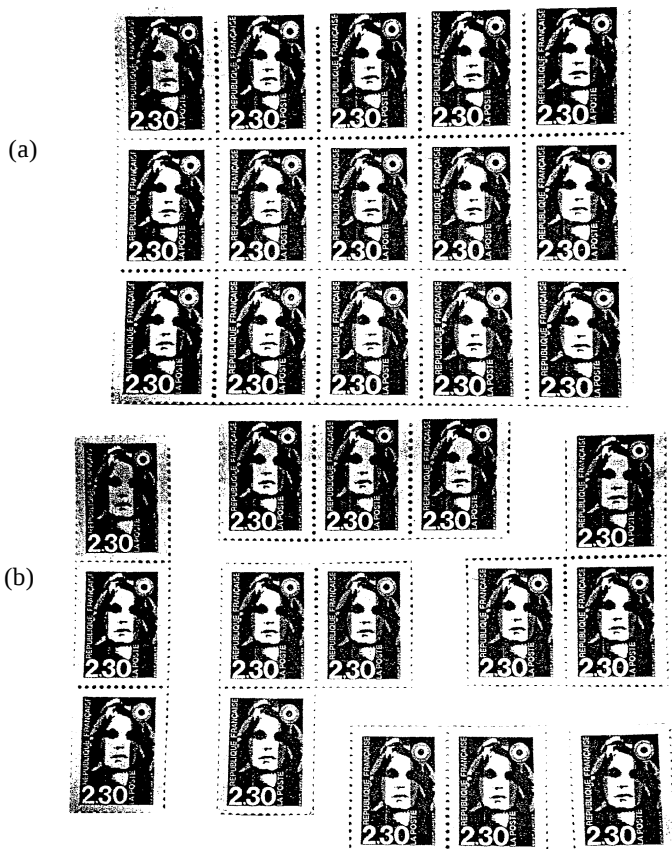


Figure 4 : Simulation à deux dimensions de l'expérience d'Haüy :

- a) Un réseau plan et sa maille élémentaire,
- b) L'opération de clivage.

Pour en revenir à l'abbé Haüy, nous citerons en particulier son remarquable «Traité de cristallographie» édité en 1822. On y trouve par exemple la structure du sel de mer² qui résulte d'une maille élémentaire cubique dont les empilements créent, à notre échelle, la forme pyramidale bien connue sous le nom de trémie (figure 5).

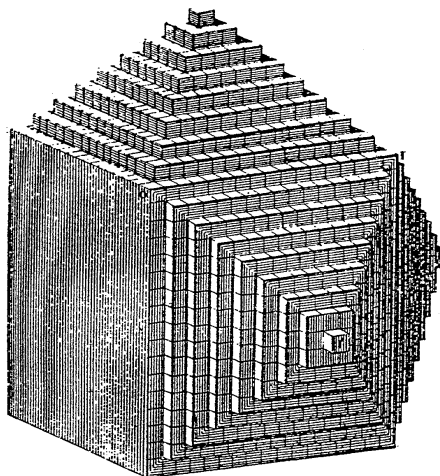


Figure 5 : La structure d'un cristal de sel de mer d'après Haüy.

Ainsi, la première étape s'achève avec l'identification de la maille élémentaire, mais on ne parle pas encore d'atomes et l'expression molécule intégrante n'a rien à voir avec le concept de molécule qui sera utilisé plus tard par les chimistes.

LES QUATORZE RÉSEAUX DE BRAVAIS

La deuxième étape est purement mathématique et va caractériser une propriété fondamentale des figures à trois dimensions. Elle est découverte en 1848 par Auguste Bravais et ses résultats sont publiés en 1850 dans le journal de l'école polytechnique sous le titre : «Les systèmes formés par des points». Le titre en lui-même est révélateur : il ne s'agit pas d'atomes mais simplement de points. La maille élémentaire proposée par Haüy se répète par empilement, de façon périodique, dans trois directions de l'espace, et l'on doit se demander

2. Chlorure de sodium ; mode de réseau : cubique.

quels sont les modèles de maille qui satisferont à cette propriété. La réponse donnée par Bravais est claire : il y a quatorze solutions exactes et quatorze seulement (figure 6)³.

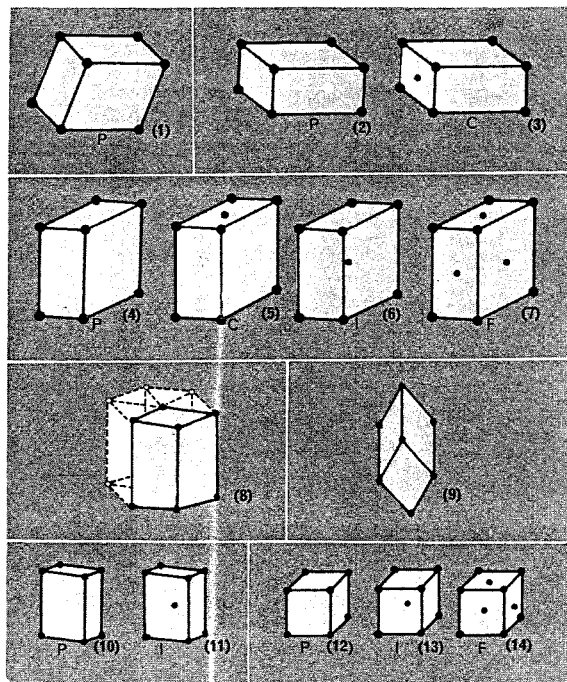


Figure 6 : Les quatorze réseaux de Bravais.

3. Les cristallographes distinguent :

- Les systèmes cristallins, au nombre de sept : cubique, quadratique, hexagonal, rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique, et triclinique ;
- Les modes de réseaux correspondant à chaque système :
 - système cubique : trois modes,
 - système quadratique : deux modes,
 - système hexagonal : un mode,
 - système rhomboédrique : un mode,
 - système orthorhombique : quatre modes,
 - système monoclinique : deux modes,
 - système triclinique : un mode.

Au total il y a quatorze modes de réseaux.

Dans cet article nous nous limiterons à l'étude des trois modes du système cubique (cubique simple, cubique centré, cubique faces centrées).

Cette découverte fixe un cadre précis aux travaux des cristallographes en leur indiquant les possibilités et les limites de leur recherche sur la structure des cristaux. En particulier elle fixe le type et le nombre de symétries qui sont caractéristiques de chacun de ces réseaux. En même temps, elle introduit la définition du monocristal, c'est-à-dire d'un cristal dont la structure est rigoureusement périodique, et qui, de ce fait, présente bien toutes les symétries qui sont attendues⁴. Par exemple, le réseau cubique présente les symétries suivantes :

- un centre de symétrie,
- trois plans de symétrie parallèles aux faces,
- six plans de symétrie diagonaux,
- trois axes de symétrie quaternaire,
- quatre axes de symétrie ternaire,
- six axes de symétrie binaire.

LES DIAGRAMMES DE LAUE

La troisième étape correspond à une communication présentée en 1912, devant l'académie des sciences de Bavière, par Max von Laue sur le thème suivant : «Effets d'interférence des rayons de Roentgen». En effet, Roentgen a découvert en 1895 des rayons très pénétrants qu'il a baptisé rayon X ; mais on ignore encore leur nature. L'expérience de Laue a le grand mérite de montrer les propriétés ondulatoires des rayons X et de permettre d'accéder à la structure microscopique des cristaux. En voici le principe :

Un faisceau de rayon X, émis par une anticathode⁵, puis collimaté par des diaphragmes de plomb, arrive sur un monocristal de fluorine⁶ (figure 7). Au-delà de la cible, on observe que le faisceau initial s'est divisé en plusieurs faisceaux :

- un faisceau axial, intense, qui est le prolongement du faisceau incident.

4. Tous les modes de réseaux, sauf le triclinique, présentent des symétries variées par rapport à un point, un axe, ou un plan ; mais tous les réseaux, y compris le triclinique, sont symétriques par translation (périodicité de la maille).

5. L'anticathode émet un spectre continu de rayons X.

6. Fluorure de calcium ; mode de réseau : cubique faces centrées.

– des faisceaux obliques, plus faibles, en nombre limité, et dont la répartition dans l'espace est caractéristique.

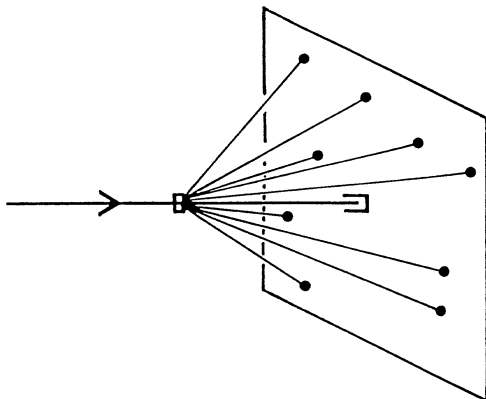


Figure 7 : Principe de l'expérience de Laue.

Une plaque photographique recueille l'ensemble des rayons émergents et les points d'impacts dessinent une très belle figure géométrique : le diagramme de Laue (figure 8).

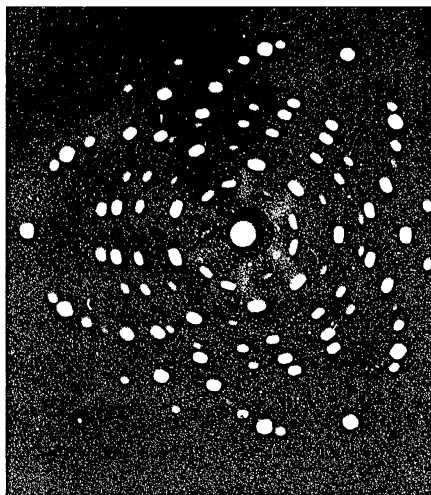


Figure 8 : Diagramme de Laue de la fluorine.

L'analyse du diagramme de Laue conduit nécessairement à deux conclusions :

- l'existence d'une figure géométrique présentant des zones brillantes et des zones obscures évoque inévitablement le phénomène d'interférence et donc les propriétés ondulatoires des rayons X. En effet, si ce n'était pas le cas, on devrait plutôt s'attendre à une tache de diffusion qu'à une figure géométrique ordonnée ;
- les symétries observables sur le diagramme sont celles présentées à notre échelle par le cristal. Par exemple, la fluorine présente une symétrie ternaire ; elle était déjà bien connue du temps des minéralogistes, et elle est retrouvée de façon très évidente sur le diagramme. C'est la confirmation a posteriori des idées de Haüy et de Bravais car les rayons X explorent la structure microscopique et montrent sa parenté avec la structure macroscopique.

La notion de maille élémentaire est donc définitivement établie mais avec une précision supplémentaire. En effet, nous sommes en 1912, après les expériences de Jean Perrin sur le mouvement brownien, la mesure du nombre d'Avogadro, et la communauté des physiciens admet enfin l'existence des atomes.

La maille élémentaire est donc un assemblage d'atomes et sa forme géométrique est due à la géométrie de cet assemblage. Tout est prêt pour l'étape suivante qui va suivre très vite.

LES MODÈLES CRISTALLINS DE WILLIAM BRAGG

Dès l'année suivante, William Bragg propose une méthode d'analyse des diagrammes de Laue et en déduit les structures des quatre halogénures alcalins les plus classiques : $Cl\ Na$, $Cl\ K$, $Br\ Na$, $Br\ K$. Ces résultats sont publiés dans les «Proceedings of the Royal Society» (1913).

L'analyse de Bragg repose sur la notion de plan réticulaire. Si les atomes ont une disposition régulière périodique, on peut construire une infinité de familles de plans parallèles passant par les centres de ces atomes. Les familles les plus importantes sont celles qui sont parallèles aux faces de la maille élémentaire et qui correspondent aux plans de clivage du cristal. Ces plans vont jouer le rôle de réflecteurs et si l'on envoie sur un monocristal un faisceau parallèle de rayons X, on aura, après réflexion, des directions de faisceaux réfléchis qui donnent lieu à

des interférences constructives. Les angles correspondants sont donnés par une relation devenue célèbre sous le nom de relation de Bragg :

$$2 d \sin \theta = k \lambda$$

d : distance entre deux plans réticulaires,

θ : angle entre le rayon incident et le plan réticulaire,

k : nombre entier.

La connaissance de la distance d est une information capitale car elle permet de «placer» les atomes⁷ et l'on aboutit ainsi à des modèles cristallins très concrets tels que celui du chlorure de sodium (figure 9).

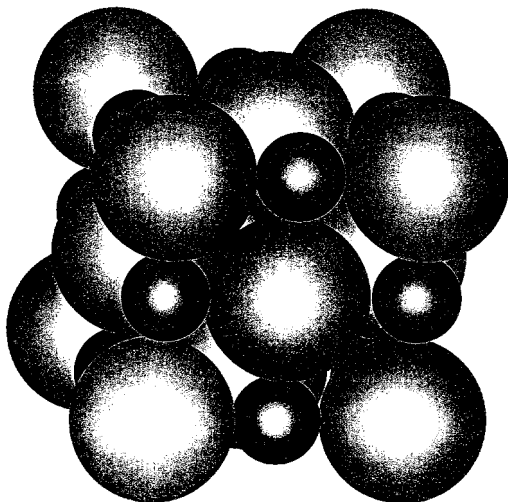


Figure 9 : La structure du cristal de chlorure de sodium d'après William Bragg.

Sur la base des idées de Bragg, la méthode s'est largement perfectionnée :

- utilisation de rayonnements variés (rayons X, neutrons, électrons),
- automatisation de l'enregistrement des spectres,
- informatisation du traitement des données.

7. La mesure absolue de d suppose une mesure absolue préalable de λ . Celle-ci est réalisée avec un réseau optique classique utilisé sous incidence rasante.

Aujourd'hui on peut obtenir, en une semaine, la structure d'un cristal assez complexe tel que celui de naphthalène ; elle sort sur un listing sous la forme de deux vues stéréoscopiques. Il suffit alors de regarder ces images avec des lunettes appropriées pour voir immédiatement, et en relief, la maille élémentaire recherchée (figure 10).

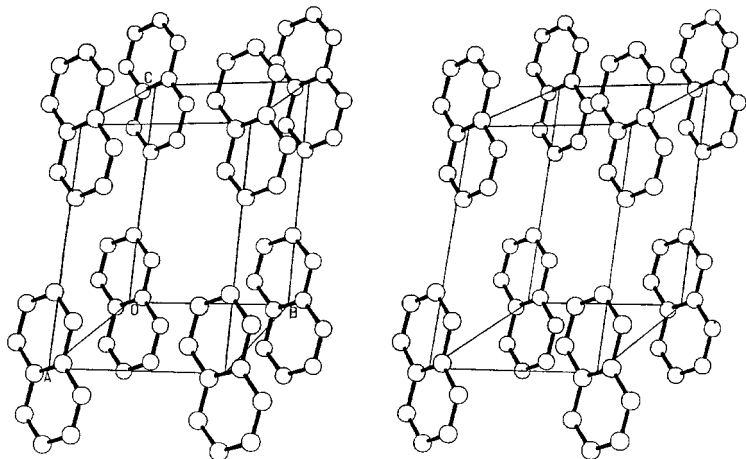


Figure 10 : La maille élémentaire du cristal de naphthalène, en vue stéréoscopique, telle qu'elle sort de l'analyse informatisée des spectres (Laboratoire de cristallographie de Madame Perrin, Université de Lyon).

LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Nous venons de voir comment, par un cheminement subtil, les physiciens étaient parvenus dès 1913 à une conviction fondamentale : **la forme régulière du cristal à l'échelle macroscopique a pour origine la disposition régulière périodique des atomes à l'échelle microscopique**. Mais le pédagogue peut souhaiter parvenir à ce concept par une chemin plus rapide et cela est possible aujourd'hui avec les images de microscopie électronique à très haute résolution.

Cette très haute résolution correspond à des tensions d'accélération supérieures au Mégavolt⁸. Dans ce cas, la longueur d'onde associée aux

8. La haute tension présente un avantage très appréciable car elle accélère les électrons à une vitesse suffisante pour qu'ils puissent traverser l'échantillon à observer sans être trop perturbés par les phénomènes de diffusion.

électrons accélérés est inférieur à $0,1 \text{ \AA}$, c'est-à-dire nettement plus faible que les dimensions des atomes, et ceci minimise les phénomènes de diffraction. Si, d'autre part, on parvient à minimiser également les aberrations géométriques, on atteint effectivement la très haute résolution qui permet d'obtenir des images directes des atomes (figure 11).

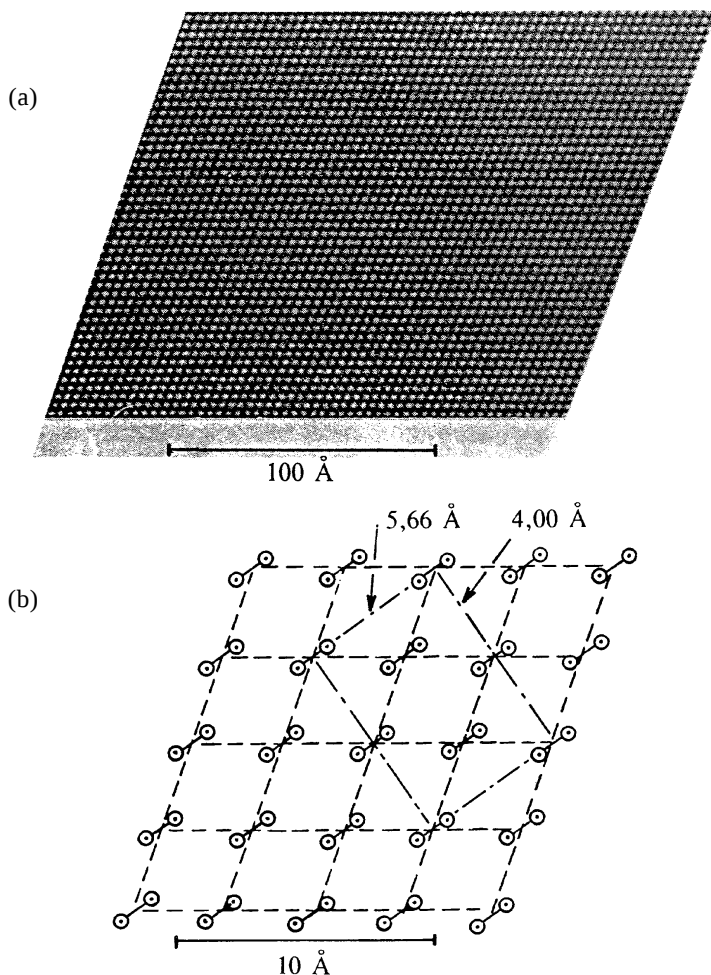


Figure 11 : La microscopie électronique à haute résolution :

- a) Image d'un cristal de germanium,
- b) Interprétation de l'image obtenue.

La figure 11a représente l'image d'un cristal de germanium avec une résolution de 2,5 Å. Chaque point correspond à un ensemble de deux atomes distants en projection de 1,41 Å. Ces points ont une disposition régulière caractérisée par un losange élémentaire dont les diagonales ont des longueurs de 4,00 et 5,66 Å (figure 11b). Tous ces éléments correspondent à l'un des plans réticulaires de la structure diamant, qui est aussi celle du germanium (cubique faces centrées). De nombreuses images de ce type sont aujourd'hui disponibles et elles permettent aux élèves d'accéder facilement à la notion de disposition régulière périodique des atomes.

Pour en terminer sur ce point avec l'aspect pédagogique il nous reste maintenant à proposer un modèle atomique à trois dimensions pour représenter le monocristal. On imagine facilement de représenter les atomes par des boules et les liaisons par des tiges mais il nous faut, au préalable, valider ces représentations en réfléchissant aux notions de liaison chimique et de rayon atomique.

LA LIAISON CHIMIQUE

Pour décrire la force attractive qui assure la cohésion des édifices atomiques les théoriciens de la liaison chimique ont caractérisé quelques types fondamentaux que nous allons présenter succinctement :

– *la liaison ionique* : elle a pour origine l'attraction électrostatique entre les ions positifs et les ions négatifs. C'est le cas, par exemple, du chlorure de sodium. L'énergie des liaisons de ce type est de l'ordre de 5 ev/atome ;

– *la liaison covalente* : elle a pour origine l'effet quantique d'indiscernabilité ; de ce fait, deux atomes voisins mettent en commun deux électrons, créant ainsi une paire qui assure la liaison. C'est le cas, par exemple, de la molécule d'hydrogène. L'énergie des liaisons de ce type est également de l'ordre de 5 ev/atome ;

– *la liaison métallique* : elle a pour origine l'existence des électrons libres dans les métaux à l'état cristallin. Chaque atome s'ionise spontanément libérant dans le volume du cristal un (ou plusieurs) électrons, et c'est ce gaz d'électrons libres, de charge négative, qui assure la cohésion de l'ensemble des ions métalliques positifs. L'énergie des liaisons de ce type est de l'ordre de 1 ev/atome ;

– *la liaison de Van der Waals* : elle a pour origine une attraction électrostatique dipolaire instantanée entre les atomes (car la symétrie sphérique que l'on attribue à tous les atomes est un effet de moyenne

temporelle). C'est le cas, par exemple, de tous les cristaux des gaz inertes (Ne, Ar, Kr, Xe). L'énergie des liaisons de ce type et de l'ordre de 0,1 eV/atome ;

– *la liaison hydrogène* : c'est un cas particulier de la liaison ionique que l'on traite en général séparément en raison de sa faible énergie de liaison (0,1 eV/atome). Elle joue un rôle très important en chimie organique en créant des ponts entre les molécules.

Pour un élément donné, l'atome correspondant ne donne pas lieu nécessairement à tous les types de liaison mais il en donne très souvent plus d'un. C'est ainsi que le sodium est en liaison métallique à l'état de corps pur cristallin et en liaison ionique dans le cristal de chlorure de sodium Cl Na ; le chlore est également en liaison ionique dans le chlorure de sodium mais il est en liaison covalente dans le tétrachlorure de carbone C Cl_4 ; seuls, les gaz rares sont limités à une seule liaison : la liaison de Van der Waals.

Avec cette parenthèse, nous pouvons clore notre brève revue des différentes liaisons et nous focaliserons notre attention sur l'une d'entre-elles, la liaison métallique, pour avancer vers notre objectif, qui est la représentation d'un modèle atomique de maille cristalline.

LE RAYON ATOMIQUE

Le fer à la température ordinaire est cristallisé dans le système cubique centré et porte le nom de fer α . La spectrométrie de rayons X permet de mesurer l'arête a_α de la maille qui est de 2,86 Å. La distance d_α entre les centres de deux plus proches voisins correspond à la distance entre l'atome central et l'un quelconque des huit atomes disposés aux sommets. Un calcul élémentaire de géométrie donne alors :

$$d_\alpha = 3^{1/2} a_\alpha / 2 = 2,48 \text{ Å}$$

Il est ensuite assez naturel d'imaginer un modèle de maille élémentaire formé de sphères dures en contact et le rayon de ces sphères sera nécessairement :

$$r_\alpha = d_\alpha / 2 = 1,24 \text{ Å}$$

Le modèle est alors facilement représentable avec des balles de ping-pong (figure 12).

Mais il reste encore à se poser une question fondamentale : ou bien ce modèle est strictement limité à la représentation de fer α , et dans ce cas son intérêt est très réduit, ou bien ce modèle définit un rayon atomique utilisable pour toutes les variétés cristallines du fer, et dans ce cas son intérêt est grand car il devient opérationnel. Nous allons le vérifier en étudiant la transition de phase du fer α en fer γ qui se produit à 910°C (figure 12).

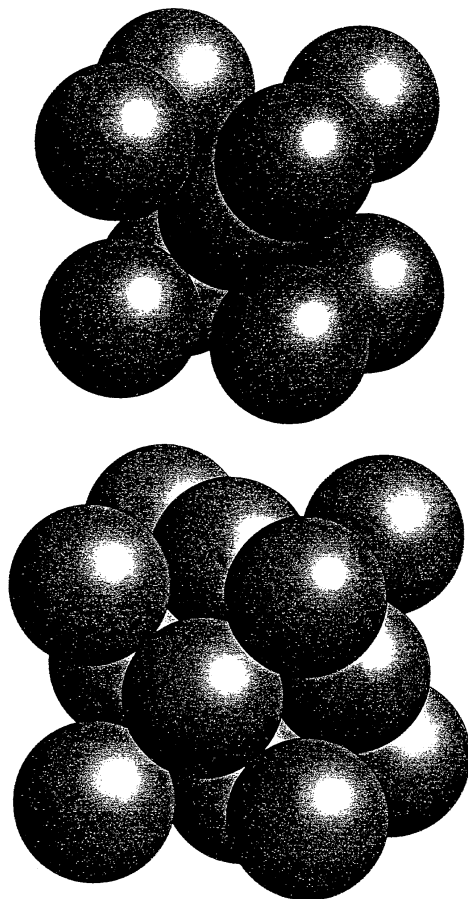


Figure 12 : La transition de phase de fer α en fer γ à 910°C :

- en haut, la maille élémentaire du fer α (cubique centré),
- en bas, la maille élémentaire de fer γ (cubique faces centrées).

La transition se fait par réarrangement sans modification du rayon atomique.

Analysons les différentes étapes :

1 - A l'état initial, à 25°C, l'arête de la maille élémentaire est $a_\alpha = 2,86 \text{ \AA}$, et le rayon atomique est $r_\alpha = 1,24 \text{ \AA}$;

2 - En passant de 25°C à 910°C le fer se dilate et l'arête de la maille élémentaire atteint la valeur $a_\alpha = 2,95 \text{ \AA}$. On en déduit que le rayon atomique est maintenant $r_\alpha = 1,28 \text{ \AA}$. Cela revient à dire que les atomes «gonflent» quand on chauffe et cette idée ne doit pas nous choquer car elle résulte naturellement de la définition que nous venons de donner du rayon atomique (demi-distance entre deux plus proches voisins).

3 - La transition de phase de fer α en fer γ correspond à un réarrangement des atomes qui vont passer d'une maille cubique centrée à une maille cubique faces centrées. Nous admettrons par hypothèse que le rayon atomique ne change pas ce qui s'écrit :

$$r_\alpha = r_\gamma = 1,28 \text{ \AA}$$

La connaissance de r_γ nous permet le calcul de l'arête de la nouvelle maille :

$$a_\gamma = (2)^{3/2} r_\gamma = 3,62 \text{ \AA}$$

Notre modèle élémentaire nous fait donc prévoir à 910°C une maille élémentaire d'arête $a_\gamma = 3,62 \text{ \AA}$.

A cette même température, la mesure par spectrométrie de rayons X donne comme valeur $a_\gamma = 3,685 \text{ \AA}$.

L'écart relatif entre les deux valeurs est de 1,8 % ce qui est tout à fait remarquable avec un modèle aussi élémentaire. Ce type d'analyse est donc une validation ; cette validation est généralisable, et elle nous permet d'affirmer que pour **chaque métal on peut définir un rayon atomique**. Cette définition est pertinente car elle est opérationnelle. On peut exprimer encore mieux cette idée en disant simplement que le **modèle atomique de sphères dures en contact est un bon modèle**.

Signalons enfin pour conclure qu'il est possible, par des méthodes analogues, de définir un rayon ionique, un rayon de covalence et un rayon de Van der Waals. Pour le même atome ces rayons sont tous différents⁹.

9. Les atomes des gaz rares, qui n'ont qu'un seul type de liaison, n'ont qu'un seul rayon : le rayon de Van der Waals. Pour les autres éléments, plusieurs types de liaison, et donc de rayon, sont possibles.

L'ORIGINE DES SYMÉTRIES

Nous venons de valider la notion de rayon atomique R^{10} dans une situation correspondant à deux sphères dures en contact, et ce succès nous donne une information sur la force qui s'exerce entre deux atomes : nulle à l'infini, cette force est attractive si la distance entre les centres des deux atomes est supérieure à $2R$, et fortement répulsive si cette distance est inférieure à $2R$. On peut donc se donner une représentation simple de l'énergie potentielle d'un ensemble de deux

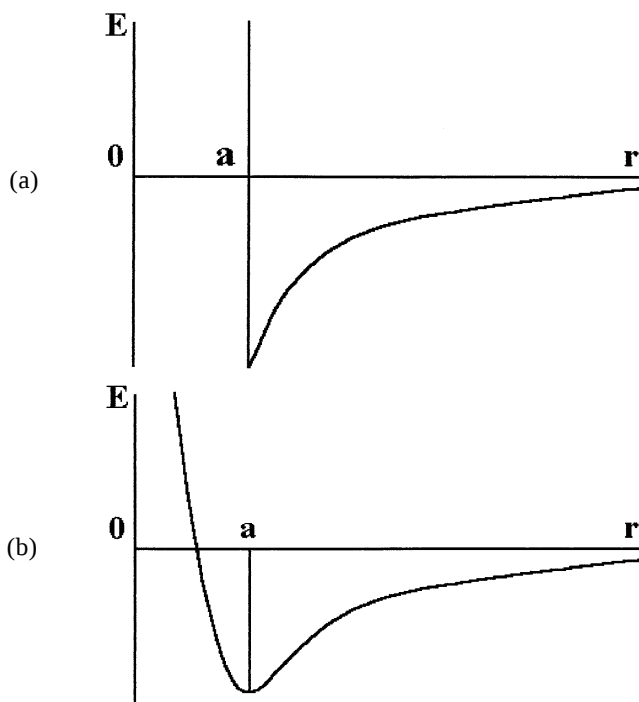


Figure 13 : Loi de variation de l'énergie potentielle de deux atomes en fonction de la distance qui les sépare.

- a) Loi élémentaire utilisable à des fins pédagogiques.
- b) Loi élaborée utilisée par les chercheurs.

10. Nous désignons maintenant le rayon par R pour bien montrer qu'il ne s'agit plus d'une distance variable r mais d'une caractéristique atomique R .

atomes (figure 13a). Les chercheurs utilisent aujourd'hui une représentation plus élaborée (figure 13b) mais en fait très proche de la précédente. Le modèle de sphères dures, que nous allons utiliser à des fins pédagogiques, est donc une simplification légitime du modèle des chercheurs.

La connaissance de cette loi de force permet de comprendre comment s'édifient les structures cristallines. En effet, les atomes vont tendre à se rapprocher les uns des autres jusqu'à ce qu'ils arrivent en contact, occupant ainsi le plus d'espace possible et laissant le moins de vide possible. On peut résumer cela en disant qu'il existe **un principe de compacité maximale**¹¹.

La géométrie permet le calcul du taux d'occupation de l'espace, dans le modèle de sphères dures en contact, pour les différents types de maille cristalline. On trouve ainsi :

– cubique simple	0,52
– cubique centré.....	0,68
– cubique faces centrées	0,74
– hexagonal compact.....	0,74

Regardons maintenant ce qu'il en est pour trente-deux métaux usuels :

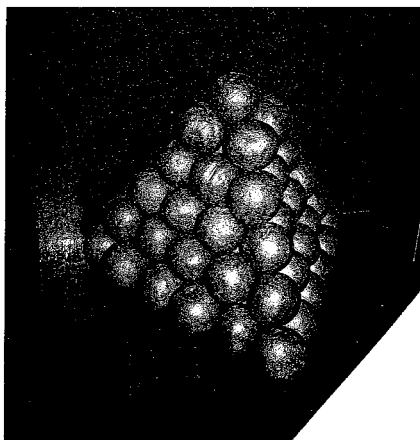
– cubique simple	0
– cubique centré.....	14
(Ba, Cs, Cr, Fe, Li, Mo, K, Rb, Na, Ta, W, V, Zr)	
– cubique faces centrées	12
(Al, Ca, Ce, Cu, Au, La, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Sr)	
– hexagonal compact.....	6
(Cd, Co, Gd, Mg, Ti, Zn)	

On remarquera que les mailles correspondant à un taux élevé d'occupation de l'espace sont les plus favorisées et ceci correspond bien aux prévisions du modèle, mais son plus grand succès est l'explication des symétries observées et nous pouvons l'illustrer en construisant des

11. Les esprits facétieux ne manqueront pas de remarquer que cela revient à dire que la nature a horreur du vide, mais l'analyse que nous venons d'en donner à partir de la loi de force est un peu plus convainquante dans la mesure où la notion de force est bien reconnue par les physiciens.

modèles concrets par empilement d'oranges. Par exemple, la disposition régulière de ces oranges à partir d'une base triangulaire, permet à volonté de retrouver les géométries du système cubique faces centrées (figure 14a) ou du système hexagonal compact (figure 14b). **C'est donc bien l'empilement régulier des atomes qui est à l'origine des symétries des cristaux.**

(a)



(b)

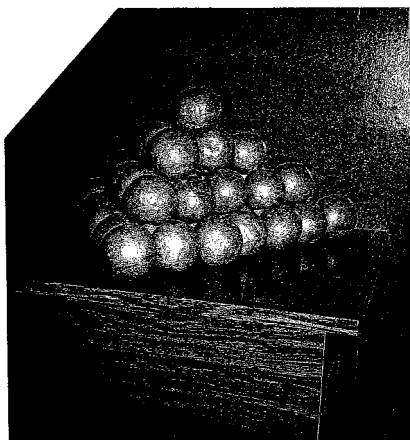


Figure 14 : Modélisation de la structure cristalline par un tas d'oranges.

a) Système cubique faces centrées.

b) Système hexagonal compact.

Nous pouvons clore ici la description du monocristal. Sa structure est parfaite par sa régularité, par ses symétries, aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique. **Le monocristal représente l'ordre parfait.**

Nous allons passer maintenant à l'autre extrême en décrivant le désordre parfait et nous allons, là aussi, présenter les étapes fondamentales de la construction de ce concept.

BROWN ET LE MOUVEMENT BROWNIEN

Les biologistes sont des grands utilisateurs du microscope et c'est ainsi qu'en 1827 le biologiste anglais Brown découvre un phénomène très troublant : à l'intérieur d'un liquide les grains de poussière très petits (dimensions de l'ordre du micromètre) sont agités d'un mouvement désordonné et permanent. En bon expérimentateur, il s'assure que ce mouvement n'est pas provoqué par des phénomènes parasites tels que des vibrations de la platine du microscope ou bien des tourbillons d'origine thermique venant de l'éclairage de la préparation, et il peut finalement conclure à l'origine profonde et intrinsèque du mouvement découvert. La communauté scientifique lui rend hommage en qualifiant de «brownien» ce mystérieux mouvement ; il reste à l'expliquer.

Le contexte historique est favorable car la découverte des lois pondérales de la chimie accrédite progressivement la notion d'atomes et de molécules. Les physiciens qui s'intéressent à la dilatation et à la compression des gaz penchent également vers cette notion et ils vont considérer le mouvement brownien comme la signature de l'agitation moléculaire.

Un raisonnement par analogie va nous permettre de mieux comprendre :

– si l'on observe la mer, du haut d'une falaise, les petits bateaux nous paraissent très agités, alors qu'un gros paquebot reste bien stable¹². Ces bateaux jouent le rôle de corps d'épreuve pour nous révéler l'état de la mer : si leurs dimensions sont faibles par rapport à la longueur d'onde

12. Si la houle est très forte et très régulière le gros paquebot peut entrer en résonance et dans ce cas il bouge beaucoup ; ceci prouve que toute analogie a ses limites dès qu'intervient un autre phénomène que celui initialement envisagé.

de la houle, ils sont très agités ; si, au contraire, leurs dimensions sont grandes, ils ne bougent pas (figure 15a).

– il en est de même dans le cas du mouvement brownien. Les molécules du liquide s'agitent dans tous les sens et percutent les corps étrangers qui s'y trouvent. S'il s'agit d'un grain de sable dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre, le nombre de chocs par seconde est extrêmement grand, et ceci dans toutes les directions, si bien que l'effet global est nul. Au contraire, pour une poussière de l'ordre du micromètre, cet équilibre statistique est rompu ; à chaque instant, les chocs venant d'une direction l'emportent sur les autres ; à l'instant suivant ce sera une autre direction qui l'emportera ; et c'est ainsi que se crée ce mouvement désordonné qu'est le mouvement brownien (figure 15b).

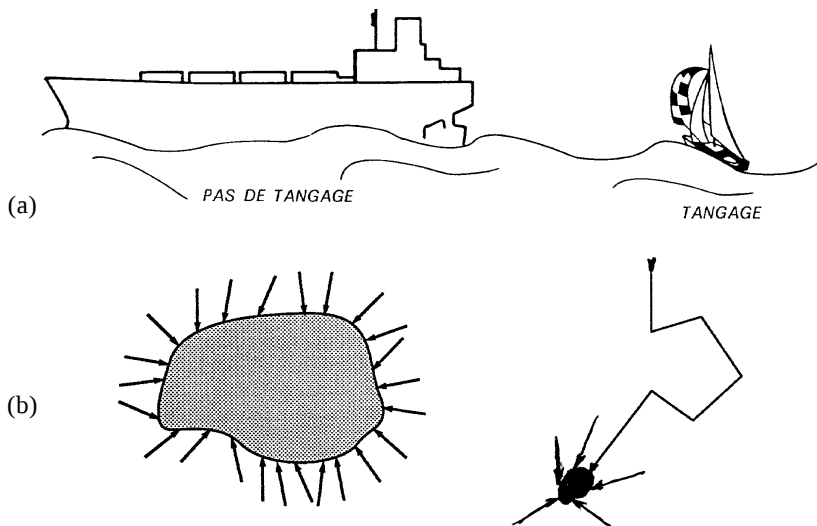


Figure 15 : L'explication du mouvement brownien.

a) Sur la mer, le gros paquebot est stable, mais l'agitation du petit bateau révèle l'existence de la houle.

b) Dans un liquide, un grain de sable ne bouge pas, mais un grain de poussière est balotté par l'agitation moléculaire.

Pour en terminer avec le mouvement brownien nous allons préciser, sans les développer, les étapes ultérieures :

– en 1905, Albert Einstein calcule la distance parcourue par un grain de poussière en mouvement brownien.

- en 1908, la formule théorique proposée par Albert Einstein est vérifiée expérimentalement par Jean Perrin (figure 16),
- en 1908 également, Maurice de Broglie découvre le mouvement brownien dans les gaz.

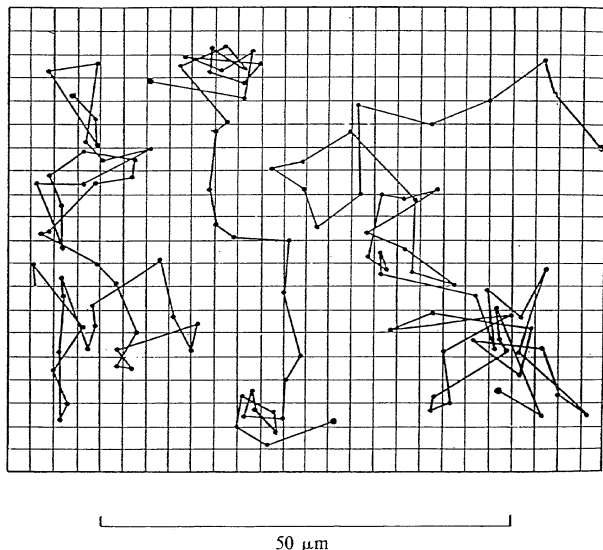


Figure 16 : Le mouvement brownien d'un grain de diamètre $0,5\ \mu\text{m}$ tel qu'il a été observé par Jean Perrin. Dans trois expériences successives l'auteur a fait des pointages toutes les trente secondes. L'aspect désordonné des trajectoires est caractéristique.

Plus personne après ces résultats n'osera douter de la validité du modèle d'agitation moléculaire. Mais les atomistes du XIX^e siècle n'ont pas attendu cela pour passer à l'étape suivante : dans la lignée d'Avogadro, d'Ampère et de Clausius, le physicien écossais Maxwell propose dès 1859 la théorie cinétique des gaz, introduisant ainsi la notion de désordre parfait.

MAXWELL ET LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

Pour expliquer les propriétés macroscopiques des gaz Maxwell propose un modèle microscopique et statistique qui repose sur les bases suivantes :

- les molécules (ou les atomes) sont des sphères dures,

- ces sphères se déplacent en ligne droite d'un mouvement uniforme et rebondissent élastiquement en cas de chocs entre elles ou sur les parois,
- les positions et les vitesses de ces molécules sont réparties au hasard¹³.

Cette dernière hypothèse est très novatrice puisqu'elle introduit le hasard en physique. Elle est validée par son efficacité car elle permet, d'une part, de retrouver des lois déjà connues comme l'équation d'état des gaz parfaits, et d'autre part, d'apporter des résultats nouveaux comme la fameuse loi de distribution des vitesses connue aujourd'hui sous le nom de maxwellienne (figure 17).

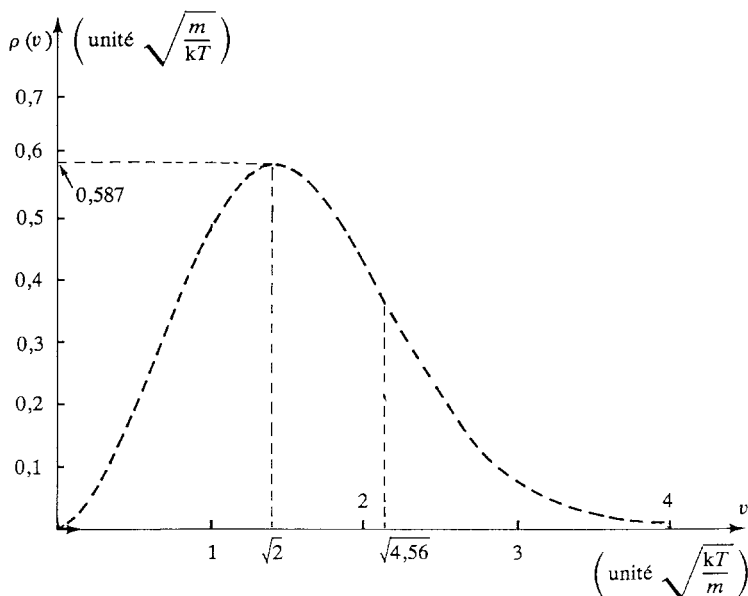


Figure 17 : La loi de distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait proposée par Maxwell en 1859. Elle porte aujourd'hui le nom de maxwellienne.

-
13. Cette caractéristique doit être explicitée car elle implique un choix des probabilités a priori pour chaque molécule :
- la densité de probabilité attachée au vecteur position est uniforme dans l'espace,
 - la distribution des directions des vitesses est isotrope,
 - les trois composantes d'une même vitesse sont indépendantes.

La maxwellienne met en évidence la relation entre les vitesses et la température qui s'exprime sous la forme suivante :

$$u = \sqrt{3 k T / m}$$

u : vitesse quadratique moyenne d'une molécule,

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Joule.Kelvin $^{-1}$),

T : température absolue,

m : masse d'une molécule.

Cette relation permet ainsi de se faire une bonne représentation microscopique du gaz parfait (figure 17 bis) :

- à basse température les positions et les vitesses des molécules sont désordonnées ; la valeur moyenne du module des vitesses est faible.
- à haute température les position et les vitesses des molécules sont désordonnées ; la valeur moyenne du module des vitesses est grande.

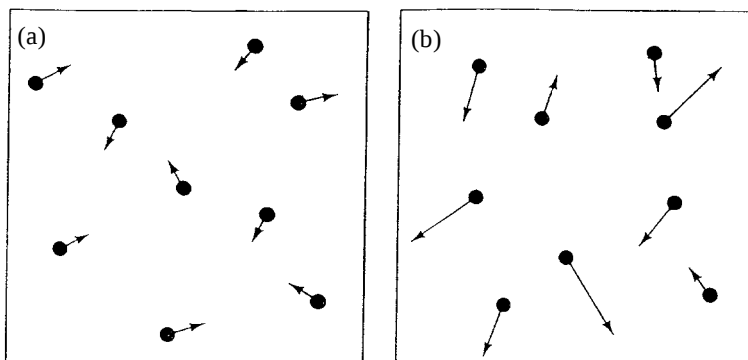


Figure 17 bis : Représentation microscopique du gaz parfait.

a) A basse température.

b) A haute température.

Le modèle du gaz parfait que nous venons de décrire correspond à un cas limite simple mais réaliste car il représente bien les gaz usuels à la température ordinaire ; l'approximation est encore meilleure pour un gaz rare léger tels que l'hélium. La structure microscopique est caractérisée par le désordre total aussi bien pour les vitesses que pour les positions des molécules. Nous pouvons donc clore ce chapitre en disant que **le gaz parfait représente le désordre parfait**.

BILAN PROVISOIRE

Par cette première approche, nous venons d'analyser en détail deux cas limites qui correspondent à l'ordre parfait ou au désordre parfait. Il nous reste maintenant à utiliser simultanément ces deux concepts pour caractériser les multiples structures de la matière.

DE L'ORDRE VERS LE DÉSORDRE

Les métaux usuels sont polycristallins. Ceci veut dire qu'un bloc métallique n'est pas formé d'un monocristal unique mais au contraire d'un conglomérat de microcristaux dont les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de micromètre et qui sont imbriqués les uns dans les autres. Cette structure est bien visible au microscope sur une surface métallique bien polie (figure 18). Quant à l'interface entre deux microcristaux, on peut l'observer au microscope électronique ; on met ainsi en évidence le «joint de grain», zone frontière entre deux séries de lignes d'atomes d'orientations différentes (figure 19). En bref, chaque microcristal représente toujours l'ordre parfait, mais, en revanche, la disposition relative des microcristaux est parfaitement désordonnée.

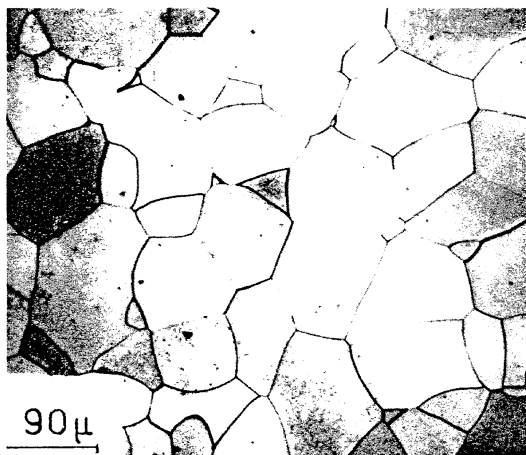


Figure 18 : La structure polycristalline de l'aluminium observée au microscope optique.

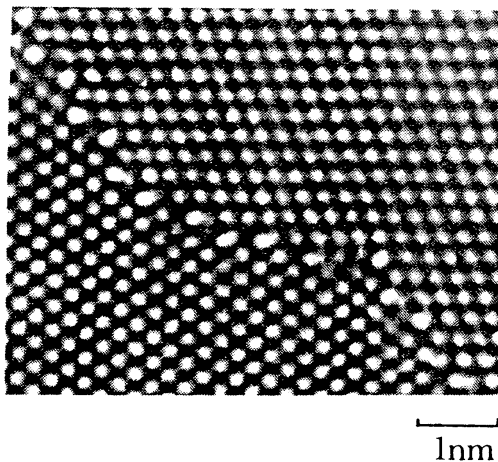


Figure 19 : Un joint de grain observé au microscope électronique.

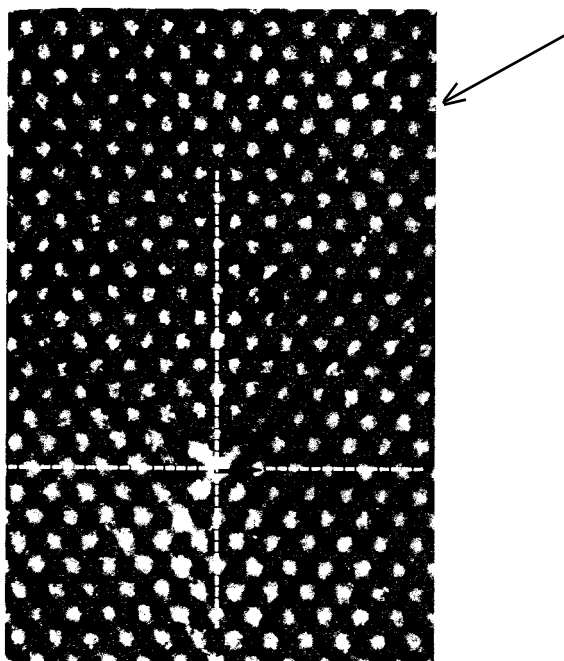


Figure 20 : Une dislocation dans un cristal de germanium observée au microscope électronique (la ligne d'atomes indiquée par une flèche s'interrompt brusquement).

Cette première entorse à la perfection appelle une remarque importante. Le monocristal représente la structure la plus simple et la plus élégante mais il est fragile le long des plans de clivage. En revanche, le polycristal est beaucoup plus résistant, car la disposition désordonnée des microcristaux interdit le clivage et c'est ce qui fait la qualité mécanique des métaux. Ainsi, un défaut au sens conceptuel peut être une qualité au sens pratique.

Les dislocations dans un cristal représentent une deuxième entorse à la perfection. L'observation au microscope électronique révèle l'existence de lignes d'atomes interrompues créant ainsi une déformation locale du réseau cristallin (figure 20). Le long de ces dislocations, les rangées d'atomes peuvent glisser les unes sur les autres et c'est pourquoi les métaux sont malléables. En revanche, ces dislocations sont aussi des amorces de rupture qui fragilisent les métaux. En résumé, les dislocations sont utiles si elles sont rares et nuisibles si elles sont nombreuses.

Comme dans le cas précédent, nous devons donc disjoindre la notion de défaut, au sens conceptuel, et celle de qualité, au sens pratique.

DU DÉSORDRE VERS L'ORDRE

Le modèle moléculaire représentant le gaz parfait conduit tout naturellement à un modèle moléculaire des liquides :

- pour un gaz, les molécules sont éloignées les unes des autres, si bien qu'il existe un grand volume vide disponible. C'est pour cela qu'un gaz est compressible parce que l'on peut réduire ce volume en appuyant sur un piston (figure 21a) ;
- la compression ne peut pas se poursuivre indéfiniment. Le volume vide disponible se réduit progressivement et lorsque les molécules arrivent au contact, on atteint une limite : le gaz s'est liquéfié¹⁴ et le liquide est incompressible (figure 21b) ;
- pour un liquide, les molécules sont en contact mais elles peuvent glisser les unes sur les autres comme les grains de sable d'un sablier. C'est pour cela que les liquides sont fluides (figures 21c et d) ;

14. Sous réserve que l'on soit en dessous de la température critique.

– l'agitation des molécules dans un liquide reste désordonnée, ainsi qu'en témoigne le mouvement brownien.

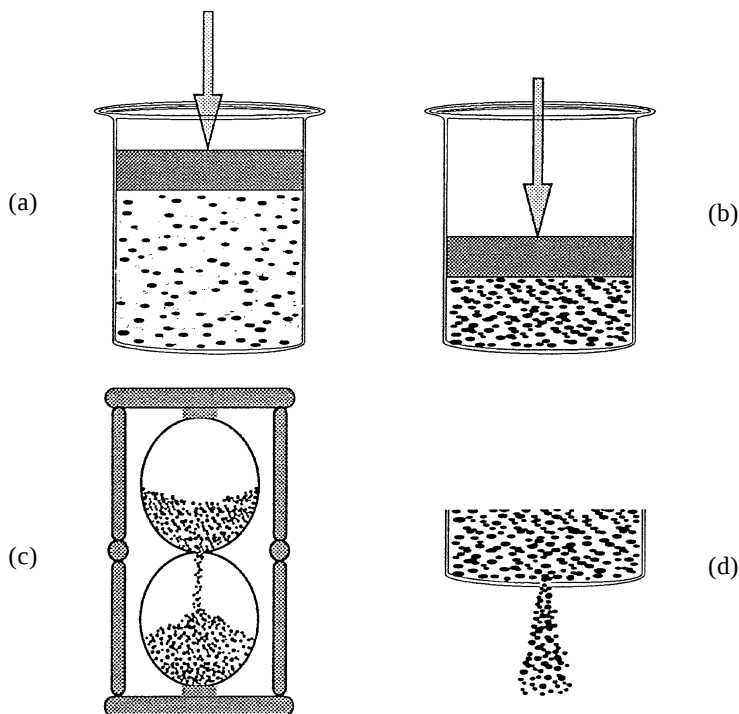


Figure 21 : Le modèle moléculaire permet d'expliquer les propriétés des gaz et des liquides.

- a) Un gaz est compressible.
- b) Un liquide est incompressible.
- c) Les grains de sable d'un sablier peuvent s'écouler.
- d) Les molécules d'un liquide peuvent s'écouler.

Toutefois, il reste une question à poser : le désordre des liquides est-il tout aussi parfait que celui des gaz ? La réponse est donnée par l'analyse aux rayons X.

Les diagrammes de rayons X des liquides ne révèlent pas ces symétries très marquées que l'on observe avec les monocristaux mais elles font apparaître néanmoins une certaine forme d'ordre. Pour cela, il faut présenter les résultats sous une forme appropriée : la variation

de la densité moléculaire moyenne en fonction de la distance moyenne entre les molécules (figure 22). L'exemple du mercure, monoatomique à l'état liquide, est très révélateur : on constate que les régions de forte densité sont celles qui correspondent, dans le cristal, aux distances des voisins les plus proches d'un atome donné.

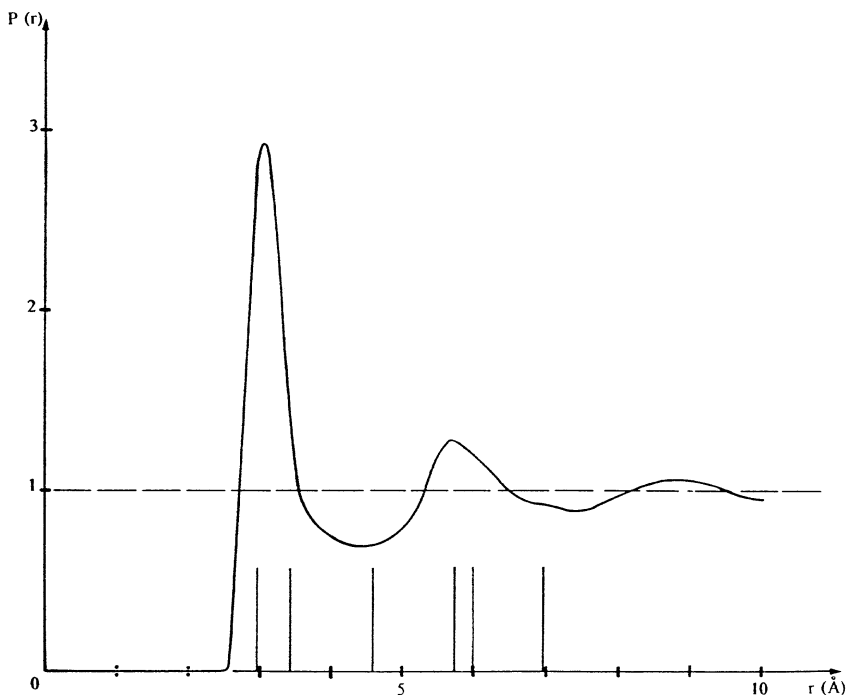


Figure 22 : Variation de la densité moléculaire moyenne en fonction de la distance intermoléculaire moyenne pour un liquide monoatomique (mercure).

Ce résultat nous conduit à un modèle élémentaire pour représenter la structure microscopique d'un liquide monoatomique. Chaque atome est représenté par une sphère entourée de sphères identiques au contact. Dans ce cas la géométrie euclidienne nous enseigne que l'on peut placer au maximum douze sphères tangentes à la sphère centrale et douze seulement. Il ne reste plus assez de place pour une treizième en raison de l'empêchement stérique.

Les physiciens qui étudient les corps purs à l'état liquide auront donc comme premier objectif de mesurer la coordinence, c'est-à-dire le

nombre moyen d'atomes qui entourent un atome donné. Ce nombre peut être fractionnaire, et il est nécessairement compris entre zéro et douze. Sans entrer dans les cas d'espèce, nous dirons simplement que ce nombre est suffisamment grand pour que l'on puisse dire que dans un corps pur liquide chaque atome est encagé par les atomes voisins. Cette cage est en perpétuel renouvellement mais son existence est indiscutable. Il y a donc un ordre local, à courte distance, alors que le désordre à longue distance est total.

L'ASSOCIATION DE L'ORDRE ET DU DÉSORDRE

Ce dernier paragraphe, consacré aux cristaux liquides, va représenter la limite ultime d'utilisation de notre modèle de structure, puisqu'il s'agit du cas hybride où les concepts d'ordre et de désordre vont intervenir avec une égale importance.

C'est en 1888 qu'un botaniste autrichien, Reinitzer, s'est intéressé aux propriétés particulières du benzoate de cholestérol, qu'il venait de synthétiser. Il a constaté que ce nouveau composé était solide et cristallisé en-dessous d'une température de 145°C, liquide, transparent et isotrope, au-dessus d'une température de 179°C. Entre ces deux limites de température, il a identifié une phase particulière où ce composé est d'une part, optiquement anisotrope, ce qui l'apparente aux cristaux, et d'autre part fluide, ce qui l'apparente aux liquides ; il venait ainsi de découvrir le premier des cristaux liquides. On en connaît d'autres depuis.

Par la spectrométrie des rayons X, on a pu décrire leurs structures : ce sont des composés organiques, formés de molécules allongées, et qui occupent une place bien précise entre les cristaux, qui sont ordonnés, et les liquides, qui sont désordonnés (figure 23).

On distingue essentiellement trois types de cristaux liquides :

- nématique (figure 23c),
- cholestérique (figure 23d),
- smectique (figure 23e).

Par exemple, dans un cristal nématique, il n'y a pas d'ordre à courte distance, car la position relative de deux molécules voisines est arbitraire, mais il y a un ordre à longue distance, car deux molécules quelconques ont la même orientation, même si elles sont très éloignées

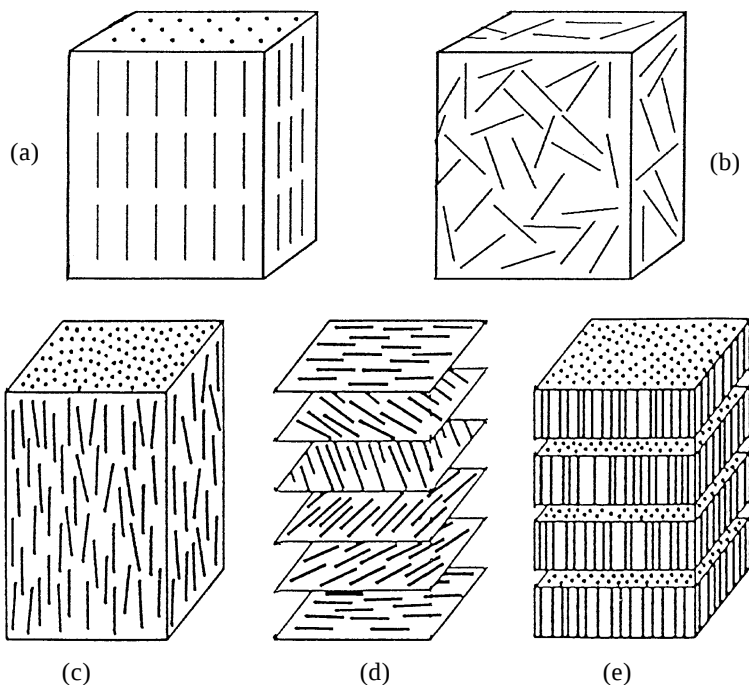


Figure 23 : Modèles de structure.

- a) structure ordonnée : le cristal.
- b) structure désordonnée : le liquide.
- c) structure hybride : le cristal liquide nématique.
- d) structure hybride : le cristal liquide cholestérique.
- e) structure hybride : le cristal liquide smectique.

l'une de l'autre (figure 23c). Un des cas les plus simples de cristal nématique correspond au para-azoxyanisole : la structure allongée de sa molécule apparaît bien sur sa formule développée (figure 24).

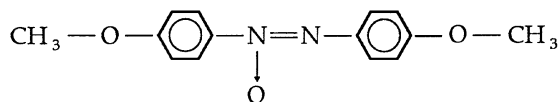


Figure 24 : Formule développée du para-azoxyanisole (cristal liquide nématique).

Pendant très longtemps, les cristaux liquides ont été considérés comme de simples curiosités de laboratoire jusqu'au jour où l'on a

découvert que leurs propriétés optiques étaient très sensibles à l'action des champs électriques. Avec une différence de potentiel de 1,5 V on peut rendre opaque une mince couche d'un cristal nématique placée entre polariseur et analyseur croisés. Si les électrodes appliquant cette différence de potentiel ont la forme de chiffres, toutes les conditions sont réunies pour obtenir un affichage numérique. Les applications de cet affichage sont multiples ainsi qu'en témoignent nos bracelets-montres (figure 25). En bref, l'aventure des cristaux liquides est un très belle illustration du chemin qui conduit de la science fondamentale à la science appliquée.

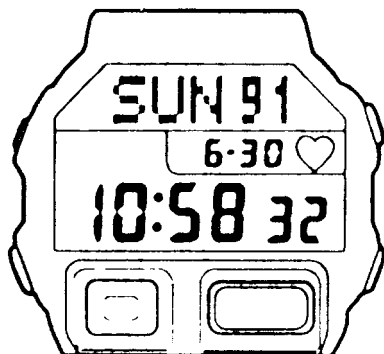
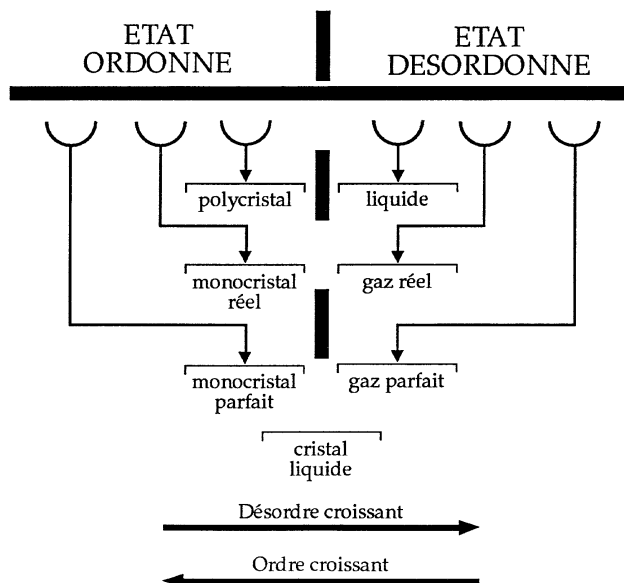


Figure 25 : L'affichage numérique d'une montre-bracelet est une très belle application des propriétés des cristaux liquides.

CONCLUSION

Au terme de ce vaste panorama qui nous a conduit progressivement des structures simples aux structures complexes nous pouvons illustrer la fécondité des concepts d'ordre et de désordre en un seul tableau.



Il ne nous reste plus qu'à conclure en citant un humoriste célèbre, Pierre Dac, qui disait : «Pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué». Paraphrasant largement cet aphorisme de Pierre Dac nous dirons que **les physiciens ont fait simple d'abord, pour pouvoir faire compliqué ensuite.**

BIBLIOGRAPHIE

- A. GUINIER : «*La structure de la matière*», collection «Liaisons scientifiques», Éditions Hachette CNRS, Paris 1980.
- C. KITTEL : «*Introduction à la physique de l'état solide*», Éditions Hachette CNRS, Paris 1970.
- Y. QUERE : «*Physique des matériaux*», Éditions Éllipses, Paris 1988.
- Ch. RUHLA : «*La physique du hasard*», collection «Liaisons scientifiques», Éditions Hachette CNRS, Paris 1989.