

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Étude expérimentale de l'atome par l'analyse directe multipolaire :

CAS DE CRISTAUX INORGANQUES

par Geneviève VIDAL-VALAT et Jean-Pierre VIDAL,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier Cedex.

*Nous dédions ce travail à la mémoire de Pierre VIDAL,
Professeur honoraire, agrégé de l'Université,
Docteur ès Sciences, officier des palmes académiques,
ancien correspondant académique du B.U.P. de 1950 à 1961,
lecteur assidu du B.U.P. depuis 1936.*

INTRODUCTION.

Le cristal est un système de mécanique quantique très complexe, composé de noyaux et d'électrons. Il n'est pas sûr que l'idée d'imaginer le solide sous la forme d'un ensemble d'atomes s'accorde avec cette définition. Pourtant, notre connaissance de la structure et des phénomènes de l'état cristallin est largement basée sur notre capacité à les décrire à partir de la notion d'atomes. Mais pour cela il faut définir l'atome et cette définition n'est pas unique.

Généralement, on s'appuie sur des concepts théoriques qui décrivent arbitrairement l'atome au moyen de paramètres ajustables souvent dénués de signification physique.

Une autre démarche peut être envisagée. C'est donner une définition de l'atome basée sur les mesures précises de diffraction X. L'analyse de ces données met alors en évidence des quantités expérimentales caractéristiques de la réalité cristalline.

Cette façon d'aborder le problème constitue la base de notre analyse qui prend le nom d'analyse directe puisque nous n'avons pas besoin de modèle théorique pour exploiter les mesures.

L'emploi d'une méthode directe a l'avantage de garder intacte l'information contenue dans les données.

Certes, la méthode d'analyse directe met en jeu un appareil mathématique assez complexe. Néanmoins, les concepts fondamentaux et les résultats principaux peuvent être présentés simplement.

Cet écrit se divise en deux parties :

* la première concerne les principes et concepts de base. Elle nous conduira à une définition originale de l'atome et à l'analyse des conséquences de cette définition. En particulier, nous montrons qu'il est possible de connaître l'état ionique d'un atome dans le cristal ainsi que la forme de son nuage électronique ;

* la deuxième rapporte divers exemples concrets obtenus avec des cristaux inorganiques. Les exemples choisis sont des études de plus en plus complexes. Cette progression est destinée à faire apparaître les diverses possibilités de l'analyse.

Nous avons volontairement omis tous les calculs nécessaires à l'obtention des différents résultats présentés. Notre propos n'est pas de démontrer mais de décrire, par des illustrations, le comportement réel de l'atome dans un cristal. Nous avons gardé le souci constant d'être clairs, simples et accessibles à tous, sans toutefois oublier les impératifs de la rigueur scientifique.

A. PRINCIPES ET CONCEPTS DE BASE

I. BASE EXPERIMENTALE : LA DIFFRACTION PAR RAYONNEMENT X (RX).

Le cristal se présente sous la forme d'un arrangement parfaitement ordonné triplement périodique. Un cristal constitue donc un réseau optique à 3 dimensions. Nous allons nous servir de cette propriété et faire diffracter le cristal lui-même. Nous enregistrons les intensités diffractées dans les différentes directions de l'espace. Il reste à choisir la longueur d'onde à employer.

Si l'on considère que les distances entre atomes sont de l'ordre de quelques Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), il est nécessaire d'utiliser des ondes électromagnétiques de longueurs d'onde analogues, c'est-à-dire des rayons X. Les quantités expérimentales enregis-

trées sont alors les intensités diffractées I_{hkl} par l'ensemble des atomes d'un plan réticulaire d'indices hkl . hkl sont des nombres entiers tels que 2 plans consécutifs interceptent les longueurs

$\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ sur les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de la maille cristalline.

Mais en fait que représente exactement cette intensité diffractée I_{hkl} ? Nous savons qu'un atome libre est constitué d'un noyau très petit de charge positive et d'électrons gravitant autour de celui-ci, l'ensemble étant électriquement neutre. Dans un cristal, si la notion de noyau atomique subsiste et indique la position atomique, le concept corpusculaire de l'électron doit être remplacé par une distribution ou densité électronique $\rho(r)$ occupant tout ou partie de l'espace entre les noyaux. Il est évident que le cristal reste électriquement neutre dans son ensemble, mais il est le plus souvent composé d'ions et non plus d'atomes. La densité électronique $\rho(r)$ s'exprime en $e/\text{\AA}^3$. Cette grandeur présente des maximums sur les positions atomiques et interagit avec les rayons X. Elle donne les grandeurs expérimentales I_{hkl} .

Le rôle du noyau dans le cadre de la diffraction X est de préciser les pas du réseau optique et de communiquer à la distribution électronique qui l'entoure son mouvement d'agitation thermique (approximation adiabatique).

Nous travaillons sur le facteur de structure F_{hkl} de chaque plan réticulaire : amplitude de l'intensité diffractée I_{hkl} . Ce choix est conditionné par leurs propriétés de réciprocity — par transformation de Fourier — entre les facteurs de structure F_{hkl} et la densité électronique $\rho(r)$. Les facteurs de structure dépendent : des positions atomiques, de l'agitation thermique (ou vibrations thermiques) de chaque atome, du facteur de diffusion atomique f_{hkl} qui rend compte du pouvoir diffractant de l'atome considéré. Un traitement mathématique de ces données nous permet d'obtenir les positions atomiques, les coefficients d'agitation thermique de chaque atome. Une série de Fourier dont les coefficients sont les facteurs de structure, fournit la densité électronique du cristal calculable en chacun de ses points.

Que l'on considère la série des facteurs de structure F_{hkl} ou la distribution électronique $\rho(r)$ obtenue par transformation de Fourier des précédents facteurs, ces deux quantités expérimentales fournissent en fait la même information. Seuls les espaces des représentations diffèrent. Pour F_{hkl} , l'espace est dit « réciproque » : c'est l'espace dans lequel on fait les mesures. Pour $\rho(r)$ l'espace est dit « direct » : c'est l'espace cristallin lui-même.

Pour une mise en évidence de l'effet du champ cristallin, imaginons d'abord notre cristal comme constitué par la super-

position d'atomes libres, sans contraintes. Evidemment ces atomes ne sont soumis à aucun champ cristallin et leurs nuages électroniques sont parfaitement sphériques. Si nous imposons à notre image les conditions d'agitation thermique du cristal réel, nous pouvons alors comparer le cristal réel à une référence dont nous connaissons avec précision les propriétés. Cette comparaison est alors révélatrice des interactions entre les électrons des atomes du solide ou effets du champ cristallin.

Pour les problèmes qui nous intéressent : nature de la liaison chimique et forme des nuages électroniques à l'intérieur de la matière, l'atome libre est trop éloigné de la réalité. Il nous faut donc introduire une définition expérimentale de l'atome qui tienne compte de l'effet du champ cristallin (*cf.* III).

II. BASE MATHÉMATIQUE : ANALYSE DIRECTE MULTIPOLAIRE.

L'information expérimentale est sous une forme plurale. Nous la transcrivons en une autre expression qui répond plus spécifiquement aux grandeurs physiques que nous voulons analyser. Cette transcription est par définition l'analyse et l'interprétation des données. Il s'agit alors de trouver des quantités qui décrivent les faits que nous voulons étudier et qui se déduisent des mesures. Pour mettre en évidence les propriétés d'un atome soumis aux effets du champ cristallin, c'est-à-dire subissant l'influence de ses voisins, nous utilisons l'analyse directe multipolaire mise au point par KURKI-SUONIO [1, 2] avec qui nous coopérons.

Le développement multipolaire.

Pour trouver les quantités adéquates à notre analyse, il est indispensable d'avoir un support mathématique. Dans le cas particulier de la diffraction X, le théorème de réciprocité entre l'espace direct et l'espace réciproque ainsi que l'allure des pics de distribution électronique centrés sur chaque position atomique vont jouer un rôle essentiel pour la formulation mathématique la mieux adaptée à notre problème. Nous employons un développement multipolaire de la densité électronique dans l'espace direct :

$$\rho(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_{nmp}(r) \mathcal{Y}_{nmp}(\theta, \varphi) = \rho_0(r) + \dots$$

$$\dots \sum_{n=1}^{\infty} \rho_{nmp}(r) \mathcal{Y}_{nmp}(\theta, \varphi) = \rho_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \Delta \rho_n(r)$$

- r, θ, φ sont les coordonnées sphériques par rapport à un référentiel initialement choisi,
- n, m, p caractérisent chaque terme du développement,

- le terme sphérique $n = 0$ est séparable des termes non sphériques $n \neq 0$,
- $\mathcal{O}_{n m p}^j(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques réels,
- r représente les coordonnées d'un point quelconque du cristal.

Chaque terme de ce développement est l'association d'une fonction radiale $q_{n m p}(r)$ et d'une fonction angulaire $\mathcal{O}_{n m p}^j(\theta, \varphi)$. La dépendance angulaire est imposée par les éléments de symétrie de la structure cristalline. Contrairement aux méthodes de calcul de type LCAO déjà exposées dans le B.U.P. [3, 4], notre fonction radiale associée est fournie par les mesures et n'est donc pas choisie arbitrairement.

Le terme sphérique $n = 0$ joue un rôle prépondérant. La forme réelle des nuages électroniques comporte des écarts par rapport à la sphéricité. Ces écarts sont décrits par les termes non sphériques $n \neq 0$.

C'est pour cette raison qu'il est commode, dans un premier temps, d'étudier le terme sphérique, puis d'analyser les termes non sphériques.

III. DEFINITION EXPERIMENTALE DE L'ATOME DANS LE CONTEXTE DE LA DIFFRACTION DES RX.

Si nous pouvons définir l'atome, nous avons immédiatement tous les paramètres atomiques. Inversement, si nous pouvons déterminer de tels paramètres, nous sommes conduits à une définition de l'atome. La compréhension des résultats dépend de la validité de cette définition.

Du point de vue de la diffraction X, la définition d'un atome doit être basée, en premier lieu, sur la densité électronique :

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_j F_j \exp(-2\pi i \vec{b}_j \cdot \vec{r}) \quad (1)$$

où : j = plan réticulaire (hkl), V = volume de la maille

\vec{r} = vecteur du réseau direct

\vec{b}_j = vecteur du réseau réciproque

puisque l'expérience donne directement les coefficients (facteurs de structure F_j) de la série de Fourier de la distribution électronique $\rho(r)$.

1. Principe de localisation.

Pour être significative, la définition d'un atome du cristal doit posséder une certaine localisation. On sait que la distribution

électronique $\rho(r)$ présente des pics (ou maximums) sur les positions atomiques. Le volume centré sur le pic de la distribution électronique d'un atome constituera essentiellement le « contenu » de cet atome. En effet, on attribue ce contenu à l'atome puisque le recouvrement des nuages électroniques des atomes, dû à l'agitation thermique, est normalement très faible. Ce principe de base s'appelle principe de localisation et sera utilisé pour la définition expérimentale de l'atome.

2. Choix des régions atomiques.

Le choix des régions atomiques doit correspondre au volume des pics atomiques donné par la distribution électronique. Il faut alors définir la région atomique pour chaque atome indépendamment, en cherchant le moyen le plus naturel de la séparer de son environnement. Une solution qui semble séduisante est de prendre la surface de la région correspondant à la densité électronique minimale dans toutes les directions. Ceci conduit à un processus mathématique difficile et inutile. Il est beaucoup plus pratique de prendre des régions de forme régulière et de déterminer leurs tailles de telle sorte que la surface suive les minimums aussi bien que possible. Une sphère est certainement la forme la plus naturelle à utiliser pour n'importe quelle structure, car elle tient compte du principe de localisation de façon isotrope.

Notre choix des régions atomiques est basé sur les densités radiales de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)$ autour de chaque position atomique. $\rho_0(r)$ est le terme sphérique du développement multipolaire de la densité électronique centrée sur l'atome considéré. En effet, si l'on calcule les charges électriques totales contenues dans des sphères centrées sur les pics de distribution de charge, ces quantités sont données par :

$$Z(r) = \int_0^r 4\pi r^2 \rho_0(r) dr \quad (2)$$

$$= \frac{4\pi r^3}{V} \sum_i F_j \frac{J_1(2\pi b_j r)}{2\pi b_j r} \quad (3)$$

J_1 = fonction de Bessel sphérique d'ordre 1.

Elles représentent l'évaluation de l'aire sous la courbe $4\pi r^2 \rho_0(r)$ comprise entre 0 et r .

En pratique, l'évaluation de l'aire ne se réduit pas au seul intervalle $[0, r]$ mais s'effectue pour des intervalles de la forme $[0, r \pm k dr]$, k étant un entier. Remarquons que $Z(r)$ est une grandeur expérimentale puisqu'elle s'exprime directement en fonction des facteurs de structure F_j . Elle représente une charge élec-

trique. Nous l'exprimons en nombre d'électrons, l'électron étant considéré ici comme une quantité d'électricité et non une particule. Nous retrouverons cette utilisation dans les valeurs des charges décrivant les écarts par rapport à la sphéricité (termes non sphériques du développement multipolaire).

Donc, toutes les conditions pour définir expérimentalement un atome à l'intérieur du cristal sont réunies. L'atome est local, il représente un certain volume de densité électronique donc une certaine charge électronique. Cette charge est contenue dans l'ensemble des termes du développement multipolaire de l'atome. Parce que le terme sphérique $q_0(r)$ est prépondérant et pour considérer le principe de localisation de façon isotrope, la forme approchée de l'atome sera une sphère dont le rayon reste à déterminer (cf. A. III.3). Insistons sur le fait que la sphère considérée n'est pas la forme réelle de l'atome dans le cristal. Mais les écarts par rapport à cette sphère, pris en compte par les termes non sphériques du développement multipolaire, sont suffisamment petits pour permettre une définition de l'atome comme une entité locale. La justification d'une telle division de la distribution de charge en atomes provient de son succès à décrire la situation en termes simples.

3. Le rayon de meilleure séparation.

Pour une meilleure compréhension de notre définition d'un atome, nous avons tracé les courbes expérimentales des densités radiales de charge $4\pi r^2 q_0(r)$ dans le cas de NaCl à partir des données de SCHOKNECHT [5] fig. 1. Chaque courbe est centrée sur la position atomique correspondante. Si l'on veut juger de la séparabilité d'un atome par rapport à son entourage, il est essentiel de pouvoir détailler la région se trouvant entre les atomes. Cette région est souvent appelée région de valence car elle correspond à la zone des électrons périphériques des atomes. Elle est mise en évidence ici car pour $r = 0$, la densité radiale de charge est nulle sur le pic atomique. La courbe $4\pi r^2 q_0(r)$ en fonction de r va tenir compte, lorsque r croît dans toutes les directions à la fois, de tous les voisins de l'atome placé en $r = 0$. Par conséquent, la densité radiale de charge montre clairement l'atome dans son entourage et elle donne la possibilité de définir l'atome dans le cristal comme une entité indépendante. Elle rend compte aussi de l'accumulation de charge électronique autour des positions atomiques. La distance du minimum de charge de $4\pi r^2 q_0(r)$ à la position atomique est appelée « rayon de meilleure séparation » de l'atome par rapport à son environnement. La distribution de charge à l'intérieur de ce rayon se comporte comme une distribution centrée sur la position du noyau atomique : il est donc naturel de la prendre comme la définition expérimentale de base de l'atome dans le contexte de la diffraction X. Ce rayon

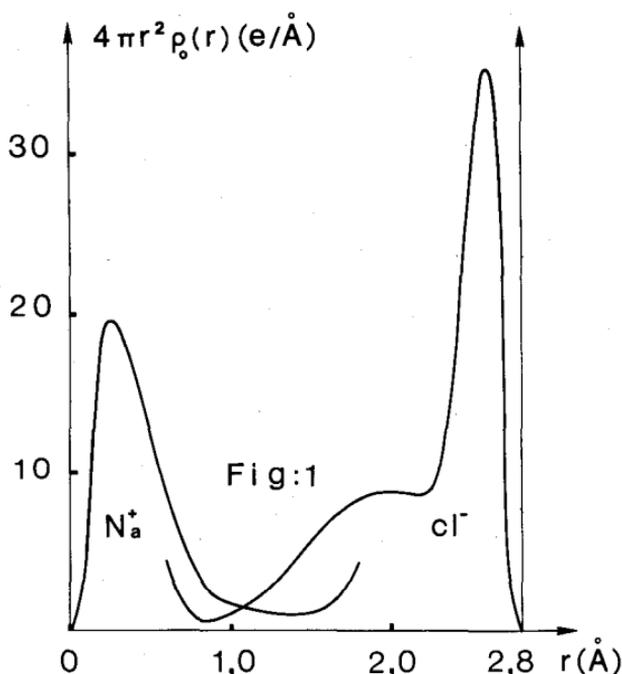


Fig. 1. — Densités radiales de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)$ centrées sur Na^+ et Cl^- respectivement. $\rho_0(r)$: terme sphérique de la densité de charge de l'ion considéré.

— réseau cubique à faces centrées de maille $\vec{a} = 5,628 \text{ \AA}$.

de meilleure séparation est différent du rayon ionique usuel. La somme des rayons ioniques est égale à la distance entre 2 ions suivant la direction du plus proche voisin. Le rayon de meilleure séparation est le rayon optimal pour définir l'atome ou l'ion considéré dans son espace environnant. Sa taille subit l'empreinte de cet environnement. Aucune comparaison n'est à faire entre le rayon ionique et le rayon de meilleure séparation. Chacun a sa propre définition. Pour avoir un aperçu concret de ces remarques, le tableau 1 donne les valeurs respectives de ces rayons dans divers composés. Nous verrons, par des exemples, que la densité radiale de charge de l'atome et son rayon de meilleure séparation jouent un rôle important dans l'identification des divers types de liaison chimique dans le cristal.

A l'aide des courbes $4\pi r^2 \rho_0(r)$, il est également possible de suivre le comportement électronique d'un même ion dans divers composés. La comparaison de cet ion dans ces composés montre

que les densités proches des noyaux des atomes ne présentent pas de différences notables. Seules, les couches électroniques externes sont affectées par l'effet du champ cristallin.

TABLEAU 1 :

RAYONS IONIQUES [16]
RAYONS DE MEILLEURE SEPARATION DES COMPOSES CHOISIS

	RAYONS IONIQUES (Å)				RAYONS DE MEILLEURE SÉPARATION (Å)
	1	2	3	4	
Be ²⁺		0,34	0,31	0,39	0,52 (BeO)
Mg ²⁺	0,75	0,78	0,65	0,71	1,03 (MgO) 0,90 (MgF ₂)
F ⁻	1,33	1,33	1,36	1,33	1,25 (MgF ₂)
O ²⁻	1,32	1,32	1,40	1,40	1,28 (MgO) 1,22 (BeO)

1 — WASASTJERNE.

2 — GOLDSCHMIDT.

3 — PAULING.

4 — ZACHARIASEN.

IV. CONSEQUENCE DE LA DEFINITION DE L'ATOME.

1. Etat ionique.

La diffraction X donne une information sur les distributions de charge et elle est un des moyens les plus directs pour étudier l'état ionique des atomes dans le solide.

Nous venons de voir que la distribution de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)$ montre directement le degré de séparation des atomes. On peut également utiliser la grandeur expérimentale $Z(r)$ qui détermine le nombre d'électrons contenus dans des sphères centrées sur le pic atomique. La courbe $Z(r)$ en fonction de r présente un point d'inflexion pour $r = R$ rayon de meilleure séparation. La valeur $Z(R)$ est la base principale de la définition de la charge expérimentale de l'ion dans le cristal pour l'ordre sphérique. On compare la valeur expérimentale $Z(R)$ avec les différentes valeurs des charges des atomes dans leurs divers états ioniques.

A ce stade, nous trouvons deux possibilités :

- a) la charge électrique donnée par $Z(R)$, aux erreurs d'expérience près, correspond à un état ionique bien déterminé de l'atome considéré. Dans ce cas, l'étude seule du terme sphérique donne une bonne approche de l'état ionique réel de l'atome. Nous en verrons des exemples précis ;
- b) la charge électrique donnée par $Z(R)$ ne correspond pas exactement à un état ionique bien déterminé. Il y a alors ambiguïté sur l'interprétation de l'état ionique basée sur le seul terme sphérique. Nous devons faire une étude détaillée des termes non sphériques qui vont nous renseigner sur les écarts par rapport à la sphéricité des nuages électroniques de chaque atome, sur leurs directions et sur leur importance relative.

L'ensemble des termes du développement multipolaire est alors nécessaire pour connaître l'état ionique réel des atomes dans le cristal. Nous traiterons ce cas avec l'oxyde de magnésium.

Donc, expérimentalement, il est possible de déterminer l'état ionique des atomes dans le cristal. Ceci prouve que les concepts de base de l'analyse multipolaire conduisent à une description réelle de la situation à l'intérieur du cristal.

2. Les écarts par rapport à la sphéricité.

Supposer que la densité électronique d'un atome est sphérique, c'est négliger le double fait qu'elle doit obéir aux propriétés de symétrie de la position atomique (ou symétrie de site) et qu'elle est soumise aux contraintes de son environnement. La conséquence de ces faits est que le nuage électronique d'un atome présente des propriétés différentes selon la direction considérée. Le comportement expérimental non sphérique de l'atome a pour mesure ses écarts à la sphéricité. La dépendance angulaire de ces écarts est très bien analysée par les harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{n m p}(\vartheta, \varphi)$.

L'ensemble de ces harmoniques est restreint au nombre correspondant de $\mathcal{Y}_{n m p}(\vartheta, \varphi)$ obéissant aux conditions imposées par la symétrie de chaque site atomique. Pour chaque atome du cristal, il y a alors un ensemble complet d'harmoniques sphériques orthogonaux. Cette décomposition en termes distincts signifie un développement simultané de la densité de charge d'un atome et facteur de diffusion atomique en séries orthogonales. Si des termes non sphériques existent, ils sont contenus dans les facteurs de structure que nous mesurons.

Pour les mettre en évidence, nous nous servons du développement en série soit de la densité de charge de l'atome i : $q^i(r)$ (espace direct), soit du facteur de diffusion atomique $f^i(b)$ (espace réciproque) après séparation de l'espace en contributions atomiques.

$$q^i(r) = \sum_{n m p} q_{n m p}^i(r) \mathcal{O}_l^i(\theta, \varphi) \quad (4)$$

$$f^i(b) = \sum_{n m p} f_{n m p}^i(b) \mathcal{O}_l^i(\theta_b, \varphi_b). \quad (5)$$

Les coefficients $q_{n m p}^i(r)$ ou $f_{n m p}^i(b)$ sont les quantités expérimentales que nous extrayons des données. Le terme $n = 0$ est le terme sphérique de l'atome i . Les termes $n \neq 0$ sont les écarts à la sphéricité de l'atome i . Ces écarts à la sphéricité sont très importants pour analyser la formation des liaisons dans le cristal.

Cette analyse multipolaire présente des avantages :

- dès que l'on connaît les quantités radiales atomiques $q^i(r)$ ou $f^i(b)$, on a immédiatement le comportement de celles-ci dans tout l'espace grâce à la connaissance des harmoniques sphériques ;
- les effets sphériques sont clairement séparés des effets non sphériques. Ceci permet de connaître l'effet moyen du champ cristallin et de montrer la forme des atomes et les effets de formation des liaisons ;
- l'analyse donne directement les résultats expérimentaux en ce qui concerne les écarts à la sphéricité.

L'analyse multipolaire est un outil puissant pour étudier les phénomènes physiques extraits par la diffraction X. Nous traiterons quelques exemples.

3. Comparaison des courbes $q(r)$ et $4\pi r^2 q_0(r)$ et détermination de l'état ionique.

* Pour une illustration : cas de NaCl.

La fig. 2 représente une courbe déjà publiée par A. GUINIER [6, 7]. Cette courbe est celle de la densité électronique $q(r)$ en fonction de la distance entre les deux plus proches voisins Na^+ et Cl^- . Cette figure montre très clairement la grande séparabilité des ions entre eux. Pour les écarts à la sphéricité, qui se localisent dans la zone entre les 2 ions, la courbe $q(r)$ est insuffisante pour révéler ces faits expérimentaux. En effet, la densité électronique n'est que le 1/1 000^e de la densité électronique sur

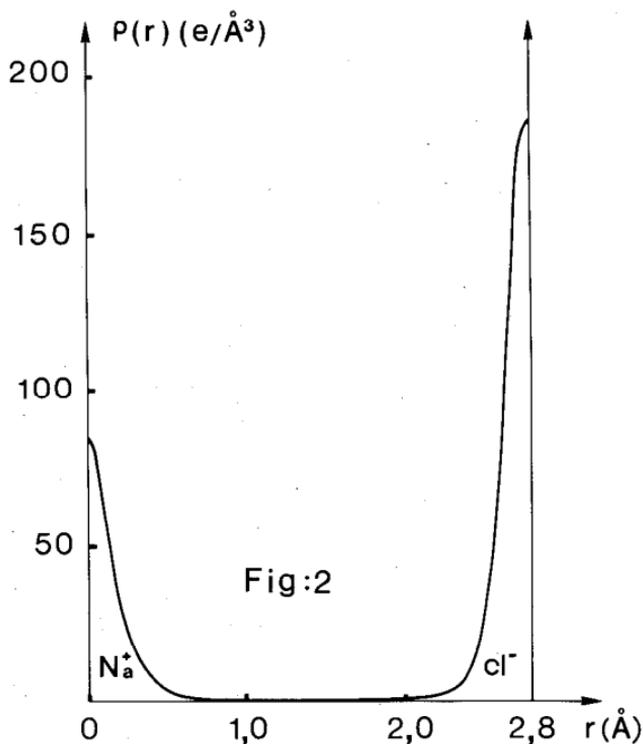


Fig. 2. — Densité électronique $\rho(r)$ du réseau NaCl dans la direction entre plus proches voisins.

le pic de Na^+ . Donc la courbe $\rho(r)$ peut laisser penser que Na^+ et Cl^- sont des entités absolument sans interaction réciproque.

La fig. 1 montre les densités radiales de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)$ de ces mêmes ions en fonction de la distance à partir de leurs noyaux respectifs. Ces courbes $4\pi r^2 \rho_0(r)$ se caractérisent par :

- l'élimination de la densité électronique au centre du pic atomique,
- un fort maximum proche de la position du noyau atomique ($r = 0$) correspondant aux électrons dits « du cœur » c'est-à-dire suffisamment attirés par le noyau positif pour faire corps avec lui,
- un minimum plus ou moins marqué correspondant aux électrons externes (ou de valence), ce minimum n'apparaît plus négligeable comparé au maximum de la courbe.

Dans le cas de NaCl, les minimums des 2 courbes sont suffisamment bas pour prouver que les ions sont des entités sépa-

rables, mais ils sont suffisamment élevés pour révéler que les ions ne sont pas tout à fait sphériques. Les rayons de meilleure séparation ou minimums de $4\pi r^2 \rho_0(r)$ pour Na^+ et Cl^- se trouvent à 1,45 Å et 1,95 Å de la position atomique. Pour les 2 ions, les minimums de $4\pi r^2 \rho_0(r)$ sont différents de zéro, ils indiquent la présence de termes non sphériques.

Ainsi, pour obtenir une information plus fine dans la région de valence, il faut aller plus loin dans l'étude expérimentale de l'atome et utiliser les courbes $4\pi r^2 \rho_0(r)$.

Le nombre d'électrons $Z(R)$ compris dans une sphère centrée sur le sodium dont le rayon est le rayon de meilleure séparation $R_{\text{Na}} = 1,45$ Å donne 10,125 électrons. Aux erreurs expérimentales près, $Z(R_{\text{Na}})$ indique sans ambiguïté l'état ionique du sodium : Na^+ . La valeur correspondante de $Z(R_{\text{Cl}})$ pour le chlore est 18,35 électrons, valeur également proche de l'état ionique Cl^- .

Rappelons que, par définition, la valeur du rayon de meilleure séparation tient déjà compte des effets du champ cristallin et optimise le volume atomique sous une forme sphérique. Les effets directionnels dus à ce champ sont contenus dans les termes non sphériques qui, suivant les directions, viennent ajouter ou retrancher une certaine densité électronique $\Delta\rho(r)$ au terme sphérique $\rho_0(r)$. La valeur de 18,35 électrons pour Cl^- indique que le nuage électronique de Cl^- présente plus d'écart à la sphéricité que celui de l'atome de sodium. Dans ce terme sphérique, nous observons déjà l'influence du champ cristallin. Mais les valeurs de $Z(R)$ sont suffisamment explicites pour connaître immédiatement les états ioniques de chaque atome sans avoir recours à l'étude des asphéricités.

B. EXEMPLES

I. ASPECT EXPERIMENTAL DE LA LIAISON CHIMIQUE DANS LES CRISTAUX INORGANIQUEES.

Les divers types de liaisons chimiques existant dans les cristaux sont principalement : la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison métallique. Elles sont suffisamment caractéristiques du cristal considéré pour que le seul tracé du terme sphérique soit suffisant pour les différencier.

1. La liaison ionique.

Avec NaCl , nous avons déjà vu le cas d'un cristal très ionique.

Nous allons prendre un autre exemple pour montrer que les liaisons ioniques peuvent se présenter sous divers aspects sui-

vant le cristal étudié. Les fig. 3 et 4 représentent les densités radiales de charge, de Mg^{+2} et O^{2-} dans le cristal cubique MgO

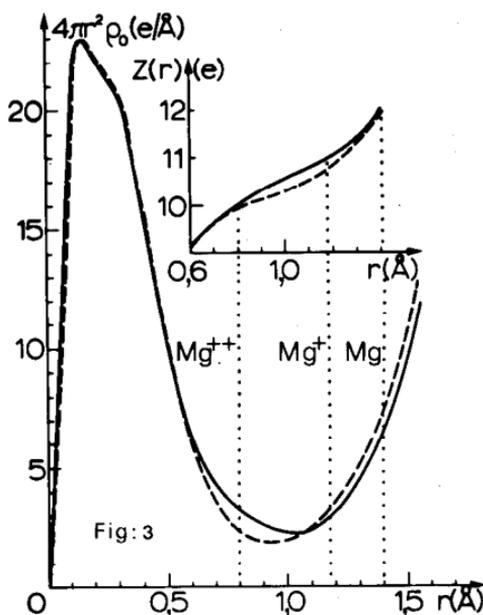


Fig. 3. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de Mg^{2+} dans MgO . Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin ———.

— réseau cubique à faces centrées de maille $\vec{a} = 4,2147 \text{ \AA}$.

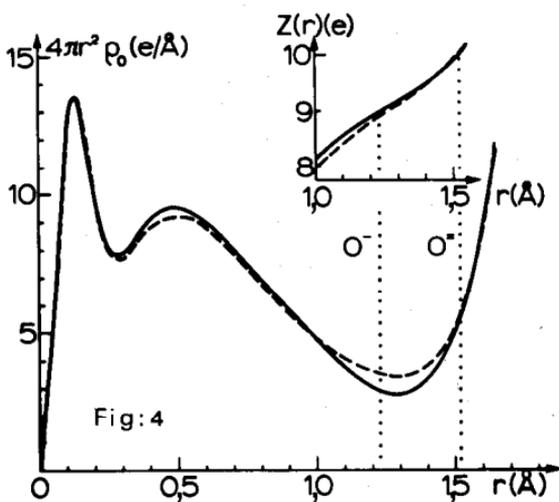


Fig. 4. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de O^{2-} dans MgO . Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin ———.

(données de SANGER [8] analysées par [9]). Les formes de ces courbes sont tout à fait analogues à celles de NaCl et typiques d'un cristal ionique, c'est-à-dire, un minimum bien défini suivi d'un fort redressement dû aux ions avoisinants. Sur ces figures, nous avons aussi indiqué en pointillé le comportement d'une superposition d'ions sphériques à qui l'on impose l'agitation thermique des ions réels. Les différences observées entre courbe expérimentale et courbe en pointillé nous permettent de déduire les effets moyens du champ cristallin. Ainsi, l'oxygène dans le réseau montre qu'il subit une légère compression due aux effets de réseau. Le magnésium s'étale davantage dans la région de valence.

Les fig. 3 et 4 comportent les courbes $Z(r)$ qui doivent nous donner une indication sur les états ioniques des atomes dans le cristal. Pour les rayons de meilleure séparation $R_{Mg^{2+}} = 1,03 \text{ \AA}$ et $R_{O^{2-}} = 1,28 \text{ \AA}$, la charge électrique du magnésium est 10,64 électrons et celle de l'oxygène est 9,14 électrons. A première vue, ces valeurs expérimentales font penser à des états ioniques Mg^+ et O^- . Toutefois, les déformations déjà observées dans les courbes $4\pi r^2 \rho_0(r)$ laissent penser que les nuages atomiques doivent présenter des composantes sphériques non négligeables. Dans ce cas, nous devons faire l'étude des termes non sphériques de chaque ion avant de pouvoir déterminer les états ioniques réels. Nous n'indiquons, ici, que les résultats de cette étude. Nous avons trouvé que l'oxygène présentait une forte déformation de son nuage électronique et venait partiellement recouvrir le nuage du magnésium dans la direction de $O-Mg$. Par conséquent, le rayon de meilleure séparation du magnésium reflète ce recouvrement par les oxygènes et la valeur de $Z(R_{Mg^{2+}})$ prend en compte ce recouvrement. Par voie de conséquence, le terme sphérique $Z(R_{O^{2-}})$ voit sa valeur amoindrie. L'étude des termes non sphériques établit que les états ioniques du magnésium et de l'oxygène sont respectivement Mg^{2+} et O^{2-} . Cette étude nous indique que l'oxyde de magnésium a un comportement légèrement covalent, mais l'importance du transfert électronique de recouvrement est suffisamment faible pour ne pas détruire le caractère global ionique de la liaison $Mg-O$.

Les études de MgO et NaCl montrent la nécessité d'introduire un concept de degré d'ionicté à l'intérieur même des cristaux ioniques.

2. La liaison covalente.

Parmi les cristaux covalents, le diamant et le silicium fournissent des exemples typiques. La fig. 5 de KURKI-SUONIO et RUUSKANEN [10] montre les densités radiales de charge pour un monocristal de diamant et un de silicium. Pour le diamant, les données de diffraction X proviennent de GOTTLICHER et

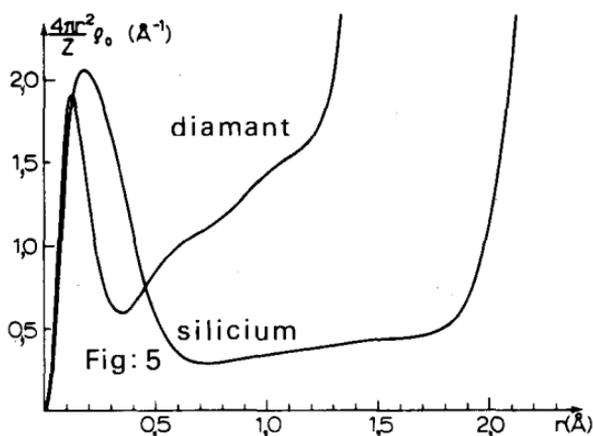


Fig. 5. — Densité radiale de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)/Z$ du diamant et du silicium [10]. Z : numéro atomique de l'atome considéré.

— diamant : réseau cubique à faces centrées de maille $\vec{a} = 3,566 \text{ \AA}$

— silicium : réseau cubique à faces centrées de maille $\vec{a} = 5,432 \text{ \AA}$

— distance entre plus proches voisins dans un même plan :

$$\text{C} - \text{C} = 1,544 \text{ \AA} ; \quad \text{Si} - \text{Si} = 2,352 \text{ \AA}.$$

WOLFEL [11], pour le silicium ce sont les données de HATTORI, KURIYAMA, KATAGAWA et KATO [12].

La différence avec les courbes déjà présentées est évidente. Considérons les zones de valence : r supérieur à $0,5 \text{ \AA}$. Cette zone ne comporte pas de minimum caractéristique de la liaison ionique. Par contre, l'influence des atomes voisins se traduit également par une forte pente de $4\pi r^2 \rho_0(r)$ pour r élevé. Dans le cas du diamant, le minimum que l'on observe ne correspond pas à des électrons de valence car il appartient encore au cœur de l'atome. Pour le silicium, il n'y a pas de minimum dans la région interatomique. Mais la distribution radiale de charge devient une fonction légèrement croissante de r avant de rencontrer l'influence des atomes avoisinants.

Par conséquent les courbes des cristaux covalents sont fondamentalement différentes de celles des cristaux ioniques. Les fortes interactions entre ions dans les cristaux covalents rendent difficile l'évaluation du rayon de meilleure séparation dans l'espace direct. Par contre, l'analyse dans l'espace réciproque, que nous n'aborderons pas ici, permet d'accéder à la valeur de ce rayon.

3. La liaison métallique.

Les propriétés spécifiques des métaux en ont fait des matériaux privilégiés. Les calculs de grandeurs physiques ont été élaborés à partir de la notion d'électrons libres pouvant se déplacer à l'intérieur du cristal. L'analyse multipolaire peut-elle mettre en évidence une telle hypothèse ? La fig. 6 représente la densité

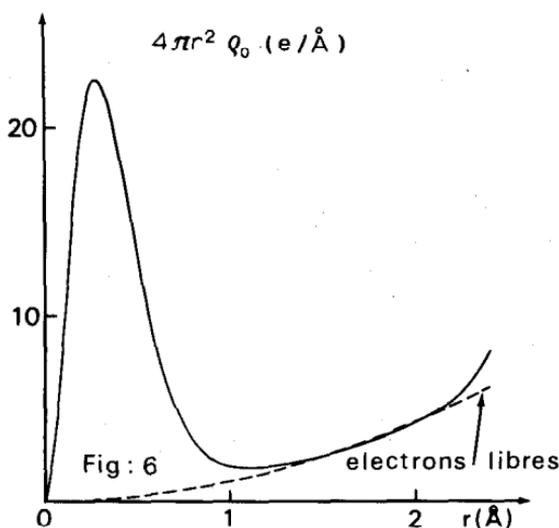


Fig. 6. — Densité radiale de charge du magnésium métallique [13].

— réseau hexagonal compact de maille $\vec{a} = \vec{b} = 3,2094 \text{ \AA}$,
 $\vec{c} = 5,2103 \text{ \AA}$.

radiale de charge du magnésium métallique de structure hexagonale compacte (PESONEN [13]). Comparée aux autres courbes (fig. 3-5), cette courbe (fig. 6) montre un maximum bien défini correspondant aux électrons du cœur c'est-à-dire proches du noyau. Dans la zone de valence, il apparaît une courbe régulière sans fort redressement immédiat dû à l'influence des atomes voisins. L'allure parabolique de $4\pi r^2 q_0(r)$ dans la région de valence montre que la densité de charge atomique ne dépend plus de r . Cette observation signifie que loin de la position atomique, la densité de charge du magnésium peut se mouvoir indépendamment du noyau atomique. Sur la fig. 6, un calcul basé sur une charge de 2 électrons libres par atome est donné en comparaison avec la courbe expérimentale. L'accord dans la région interatomique entre le calcul et le résultat expérimental est parfait et prouve la présence d'électrons libres dans le cristal.

Il est donc facile de vérifier rapidement si le cristal considéré est métallique ou pas.

En conclusion, la diffraction X associée à une méthode d'analyse bien adaptée permet de connaître les types de liaison dans les cristaux. Les densités radiales de charge des atomes sont suffisamment caractéristiques des diverses liaisons. L'étude de la densité électronique $\rho(r)$ n'offre pas de tels avantages car la valeur de la densité électronique sur les pics atomiques a un poids trop important dans la représentation graphique de $\rho(r)$.

II. ANALYSE SPHERIQUE ET NON SPHERIQUE D'UN CRISTAL IONIQUE : DIFLUORURE DE MAGNESIUM [13].

Nous venons de voir les différents aspects de la densité radiale de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)$ dans différents types de cristaux. Mais nous avons surtout utilisé la partie sphérique du développement multipolaire de la densité de charge de l'atome. Nous allons considérer maintenant l'influence des termes non sphériques de ce développement. Nous avons choisi de prendre le composé quadratique MgF_2 , tout d'abord parce qu'il est réputé plus ionique que MgO et aussi parce qu'il va nous permettre de faire une comparaison de l'ion Mg^{2+} dans les deux réseaux respectifs.

1. Analyse du terme sphérique.

Comme précédemment, nous avons tracé les densités radiales de charge des atomes et le nombre d'électrons dans les volumes sphériques (fig. 7-8). Ces figures sont comparables aux fig. (1, 3, 4) caractéristiques d'un ion appartenant à un cristal ionique.

Dans la fig. 7, l'ion magnésium est plus compact que dans la fig. 3. Son rayon de meilleure séparation est de 0,90 Å (dans MgO , $R_{Mg^{2+}} = 1,03$ Å). Le nombre d'électrons sous le pic atomique donne $10,08 \pm 0,05$ électrons, ce qui indique un magnésium sous la forme Mg^{2+} bien défini et localisé dans le cristal. Comparé au magnésium de MgO , le magnésium de MgF_2 peut se définir comme une entité vraiment indépendante avec la totalité de ses 10 électrons contenus dans son volume sphérique. Déjà, on voit dans cette étude parallèle, la possibilité de suivre le comportement des ions dans diverses familles de composés. Pour terminer la comparaison entre les deux magnésiums, on peut voir sur les courbes 3 et 7 que les électrons internes de Mg^{2+} montrent le même comportement jusqu'à environ 0,5 Å à partir du noyau. Les seules différences décelables sont dues à des vibrations thermiques différentes selon le composé considéré.

Pour le fluor (fig. 8), le nombre d'électrons contenus dans la sphère de rayon $R_F^- = 1,25$ Å (rayon de meilleure séparation)

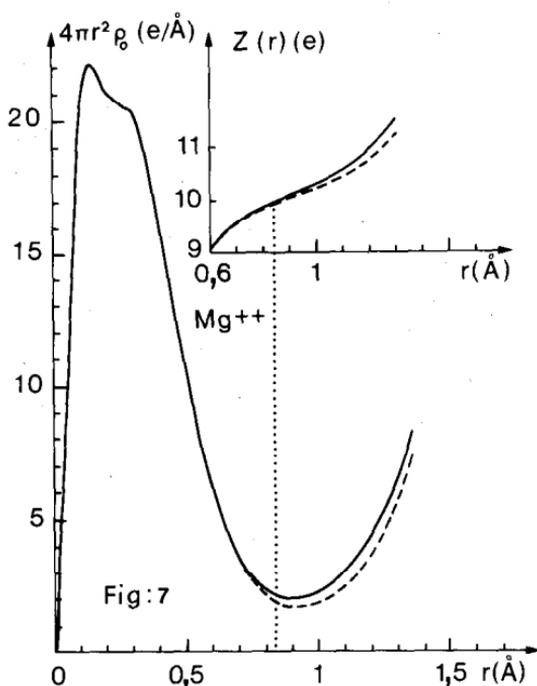


Fig. 7. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de Mg^{2+} dans MgF_2 . Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin — — —.

— réseau quadratique de maille $\vec{a} = \vec{b} = 4,628 \text{ \AA}$
 $\vec{c} = 3,045 \text{ \AA}$.

est de $9,50 \pm 0,06$ électrons. Cette valeur de $Z(R_F^-)$ pourrait introduire un doute sur l'état ionique du fluor et requérir l'étude détaillée des écarts à la sphéricité pour déterminer cet état. Mais l'expérience nous montre un magnésium indiscutablement sous sa forme ionique Mg^{2+} . Le respect du principe de neutralité électrique du cristal impose alors la présence de l'ion F^- . La charge de 0,5 électron manquant dans la sphère de rayon R_F^- du fluor donne une mesure globale de l'importance de ses écarts à la sphéricité.

Avant de passer à l'illustration de ces asphéricités, signalons que l'ion F^- est isoélectronique de O^{2-} . La différence entre le comportement des 2 ions est surtout visible dans la région 0,3—1 Å (fig. 4 et 8).

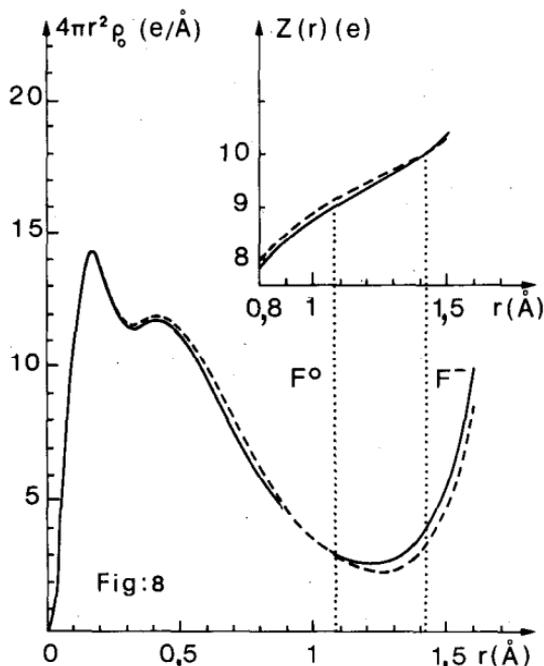


Fig. 8. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de F^- dans MgF_2 . Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin — — —.

2. Illustration de l'influence des termes non sphériques.

Nous ne donnerons ici que les résultats obtenus dans l'espace cristallin : l'espace direct.

D'abord définissons l'environnement de chaque ion à l'intérieur du réseau. Les axes de référence X, Y, Z portent les vecteurs $\vec{a} = \vec{b}, \vec{c}$ de la maille cristalline (fig. 9-10).

Dans la fig. 9, les axes 1, 2, 3 sont utilisés pour décrire la symétrie du site de Mg^{2+} . L'origine du référentiel 1, 2, 3 est la position moyenne du noyau de l'ion Mg^{2+} , c'est-à-dire le point autour duquel s'effectuent ses vibrations thermiques. L'angle α donne la position d'un fluor par rapport à l'axe 1 du système 1, 2, 3. Les atomes ombrés représentent les premiers voisins F^- (A, B) et les deuxièmes voisins F^- (C, D, E, F).

Dans la fig. 10, les axes 1, 2, 3 se rapportent ici au site du fluor. Les atomes ombrés représentent le premier voisin Mg^{2+} (P), les deuxièmes voisins Mg^{2+} (Q, R) et le troisième voisin F^- (S).

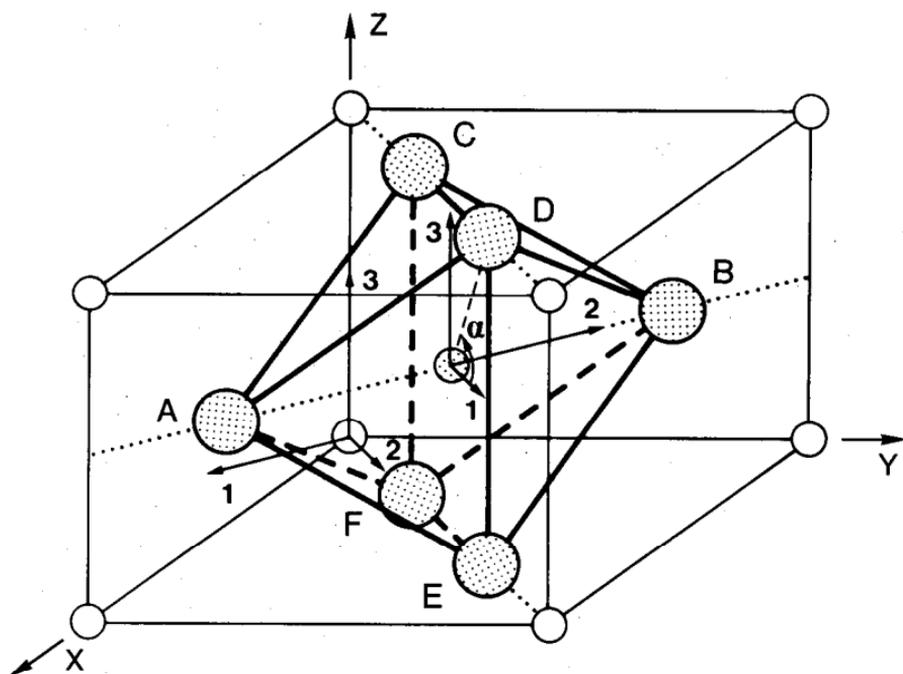


Fig. 9. — Axes locaux de référence (1, 2, 3) autour de l'ion Mg^{2+} dans MgF_2 ; (A, B) premiers voisins F^- [1,984 Å]; (C, D, E, F) deuxièmes voisins F^- [1,995 Å].

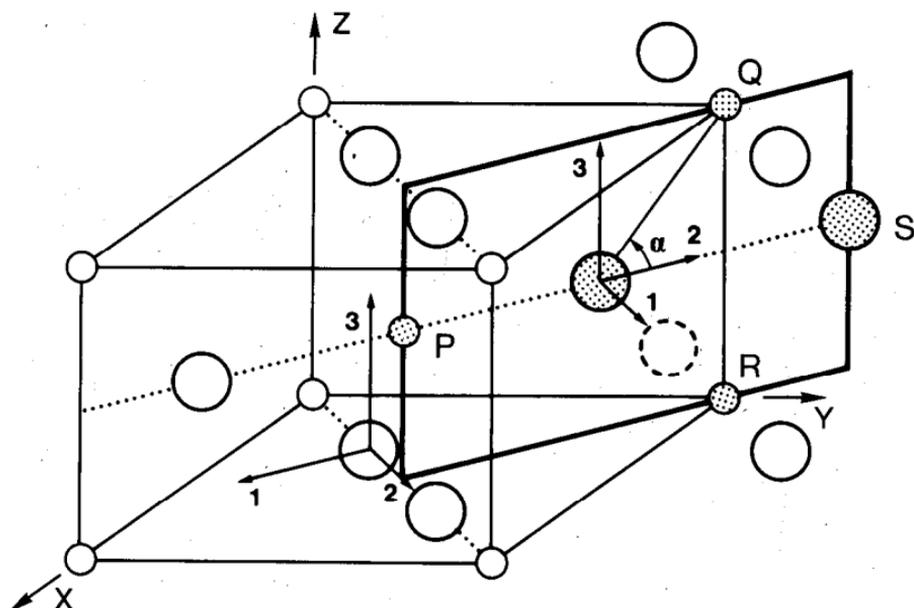


Fig. 10. — Axes locaux de référence (1, 2, 3) autour de l'ion F^- dans MgF_2 ; (P) premier voisin Mg^{2+} [1,984 Å]; (Q, R) deuxièmes voisins Mg^{2+} [1,995 Å]; (S) troisième voisin F^- [2,575 Å].

Sur les fig. 9 et 10, on a indiqué en pointillé l'alignement formé par une suite de motifs (F, Mg, F) pour chaque plan d'atomes parallèle au plan XY. Afin de conserver la spécificité donnée à chaque axe de référence 1, 2, 3, l'axe 2 coïncide toujours avec un alignement de motifs. Pour un même plan, ces alignements s'ordonnent parallèlement entre eux. Suivant deux plans successifs d'atomes, cette répartition est orthogonale.

Les différentes courbes expérimentales des fig. 11 et 12 correspondent à diverses directions de l'espace. En abscisse, nous

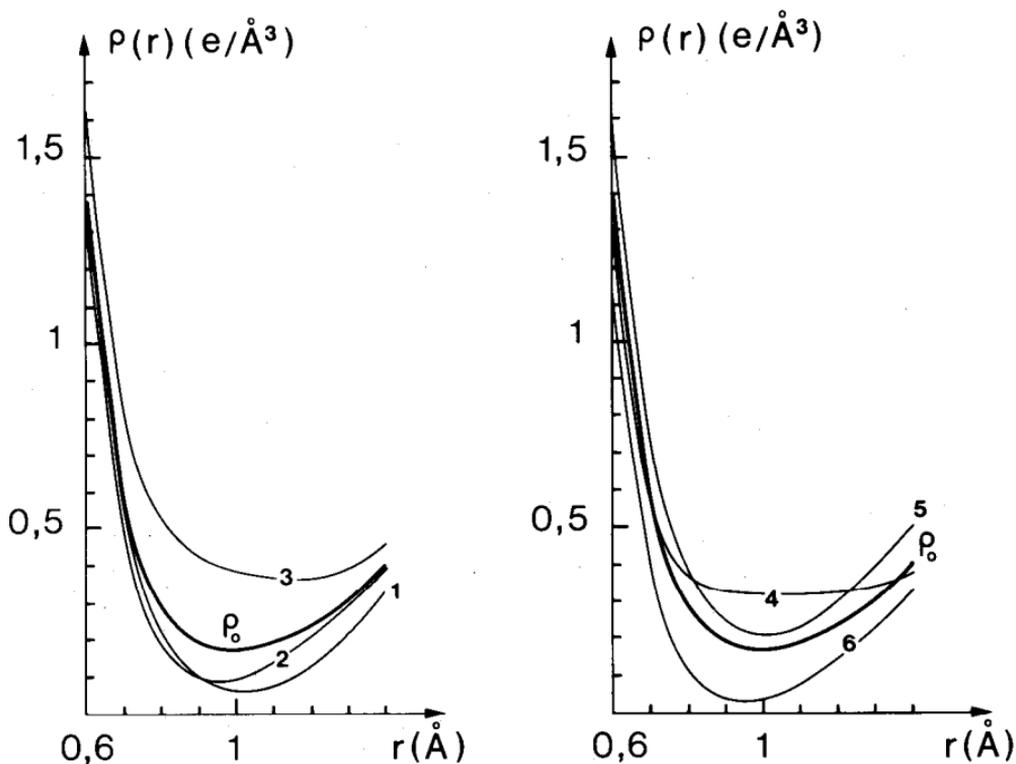


Fig. 11. — Densité électronique de Mg^{2+} autour de sa position dans MgF_2 . Chaque courbe est obtenue à partir des seules composantes expérimentales significatives du développement multipolaire de $\rho(r)$ de Mg^{2+} .

Les courbes 1 à 6 se réfèrent aux 6 directions suivantes :

1. vers le 1^{er} voisin F^- (A, B),
2. vers le 2^e voisin F^- (C, D, E, F),
3. suivant la direction x (ou y) du cristal,
4. suivant la direction z du cristal,
5. parallèle à l'axe 2 du plan XOY,
6. vers le minimum de l'espace vide d'atomes voisins.

Le tracé de $\rho_0(r)$, terme sphérique du développement de $\rho(r)$ de Mg^{2+} est donné en comparaison.

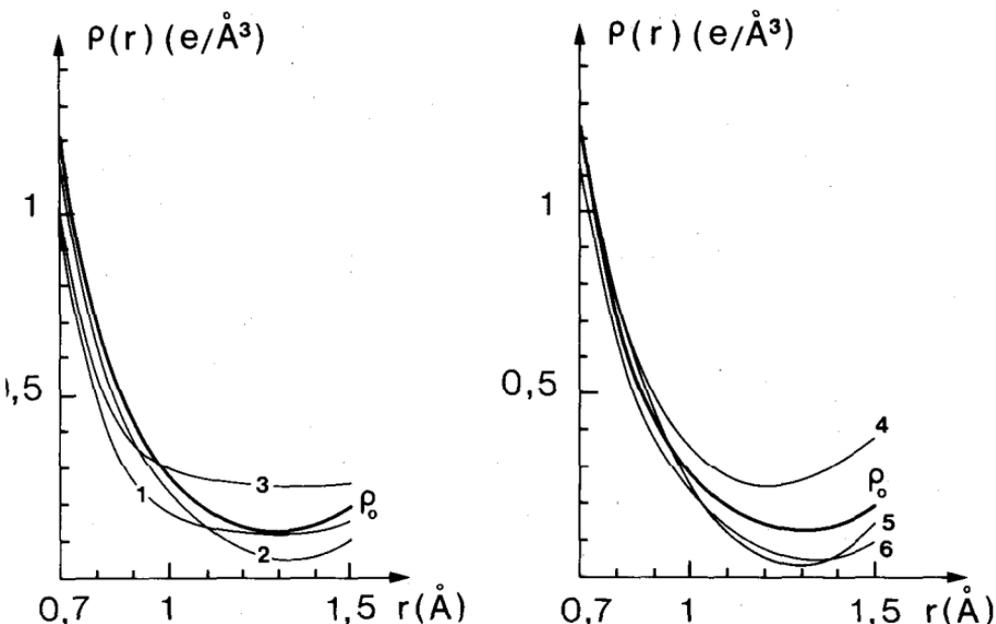


Fig. 12. — Densité électronique de F^- autour de sa position dans MgF_2 .

L'obtention des courbes est analogue à celle de la fig. 11.

Les courbes 1 à 6 se réfèrent aux 6 directions suivantes :

1. vers le 1^{er} voisin Mg^{2+} (P),
2. vers le 2^e voisin Mg^{2+} (Q, R),
3. vers le 3^e voisin F^- (S),
4. suivant la direction z du cristal,
5. parallèle à l'axe 2 du plan XOY,
6. suivant la direction faisant θ par rapport à z dans l'espace vide d'atomes voisins.

$\rho_0(r)$ est le terme sphérique du développement de $\rho(r)$ de F^- .

avons porté la distance r à partir du noyau de l'atome pris comme origine. En ordonnée, on a porté la densité de charge $\rho^i(r)$ de l'atome i (cf. A. IV. 2) qui montre la forme exacte de son nuage électronique dans ces directions. Les écarts à la sphéricité de chaque ion apparaissent alors comme les différences entre les courbes $\rho^i(r)$ et la courbe $\rho_0^i(r)$ décrivant la partie sphérique de la distribution de charge de l'atome i . L'ensemble de ces courbes ne sont données que dans la région où les valeurs des termes non sphériques affectent le terme sphérique, c'est-à-dire loin de la position atomique (région de valence). Nous avons choisi des directions qui caractérisent chacun des sites atomiques.

Sur la fig. 11, la densité de charge atomique autour de Mg^{2+} est très peu élevée lorsque la direction est pointée vers un fluor (courbes 1-2). Par contre, on a des densités plus élevées que $\rho_0(r)$ suivant les axes X, Y, Z du réseau (courbes 3-4), ce qui donne 6 maximums de la densité. La direction 5 est parallèle à la direction 2 du plan X O Y. Dans cette direction, la densité de charge atomique de Mg^{2+} reste plus élevée que celle du terme sphérique. La direction 6 est une des 8 directions d'un minimum de la densité de charge atomique, chacun pointant au milieu de chaque octant (système XYZ, fig. 9) d'une sphère centrée sur Mg^{2+} . Quatre d'entre elles sont des directions très proches des deuxièmes voisins F- (C, D, E, F), les 4 autres directions sont dirigées vers « l'espace vide » d'atomes voisins. L'ensemble des écarts à la sphéricité de l'ion Mg^{2+} donne une description de l'ion sous la forme d'un octaèdre déformé (courbes 3, 4, 6) avec une légère élongation suivant l'axe 1 (courbe 5). Le nuage électronique du magnésium suit la symétrie du réseau et non la symétrie des premiers voisins.

Pour le fluor, la fig. 12 montre que la densité de charge de l'ion F^- est minimale suivant la direction des magnésiums premier (P) et deuxième (Q, R) voisins (courbes 1-2). Par contre, on voit qu'il y a un recouvrement des ions fluors (S) (courbe 3) ainsi qu'un important déplacement de la densité de charge du fluor suivant l'axe Z du cristal (courbe 4). La direction 5 parallèle à la direction 2 du plan X O Y correspond à une direction de l'espace qui ne rencontre pas de position atomique. La densité de charge atomique dans cette direction est très faible et peu différente de zéro. La direction 6, pointe dans la direction faisant l'angle $\theta = 40,23^\circ$ par rapport à Z dans l'espace vide d'atomes voisins, elle montre une densité de charge très faible. L'ion fluor reflète lui aussi davantage la symétrie du cristal que la symétrie locale des premiers voisins.

En conclusion, il est facile de reconstituer la distribution électronique de chaque atome. On voit que la base du pic atomique révèle un relief très tourmenté. C'est ce relief qui permet de connaître les propriétés du cristal considéré. Ces variations sont claires et significatives, leur connaissance est indispensable pour comprendre le mécanisme des liaisons chimiques.

Nous venons de voir en analysant les données X qu'un des principes fondamentaux de la chimie donnant les directions des plus proches voisins comme directions de « liaison » n'est pas toujours vrai dans le cas des cristaux ioniques.

III. CAS DE L'OXYDE DE BERYLLIUM : ANALYSE MULTIPOLAIRE ET SON ILLUSTRATION DANS L'ESPACE DIRECT [14].

Ce nouvel exemple va nous permettre d'illustrer différemment les résultats. D'abord, présentons le composé choisi. BeO est un membre exceptionnel dans la série des oxydes alcalino-terreux. Tandis que les autres ont une structure cubique type NaCl, BeO a une structure hexagonale type wurtzite. Il possède des propriétés physiques hors du commun : presque aussi dur que le diamant (9 dans l'échelle de Mohs) et matériau très réfractaire, utilisé pour ses propriétés céramiques. L'oxyde de béryllium appartient à un groupe de symétrie non centré c'est-à-dire polaire, ce qui accentue ses différences avec les autres oxydes alcalino-terreux et rend son analyse plus complexe. Nous laisserons de côté tous les changements imposés par la présence de facteurs de structures complexes dans nos calculs.

Précisons l'environnement du site d'un oxygène. La fig. 13 montre le site. L'oxygène central O_1 sert d'origine au référentiel XYZ. Les positions des oxygènes forment des hexagones dans le plan XOY. On a 2 sortes de béryllium : Be_1 sur l'axe OZ, Be_2 dans un plan parallèle à XOY à la cote + 0,5358 Å. Par symétrie, nous avons trois Be_2 équivalents. La distance joignant l'oxygène central à l'un de ces Be_2 : $O_1 - Be_2$ a pour longueur 1,6478 Å alors que la distance $O_1 - Be_1 = 1,6567$ Å est légèrement plus longue. Le plan ZOY est marqué par une ligne plus épaisse.

Il est aisé de remarquer qu'un ion Be^{2+} par exemple Be_1 (en Z négatif) est entouré par 4 oxygènes (O_1 : centre du référentiel XYZ et 3 O_2 dans le plan inférieur à Be_1). Bien que les atomes d'oxygène entourant le béryllium se situent suivant les sommets d'un tétraèdre déformé, le site du Be^{2+} n'est pas tétraédrique.

Il en est de même pour un oxygène, par exemple O_1 cité précédemment, entouré par 4 bérylliums (1 sur l'axe O_1Z : Be_1 et 3 Be_2).

1. Etude de la densité radiale de charge des atomes.

Les fig. 14 et 15 présentent toutes les caractéristiques d'un cristal ionique.

La fig. 14 donne la densité radiale de charge du béryllium. L'ion Be^{2+} est très compact et son rayon de meilleure séparation $R_{Be^{2+}} = 0,52$ Å. Le nombre d'électrons dans la sphère de rayon $R_{Be^{2+}}$ est de $2,12 \pm 0,05$ électrons. Donc Be^{2+} est bien défini, localisé à l'intérieur du réseau et présente un état doublement ionisé.

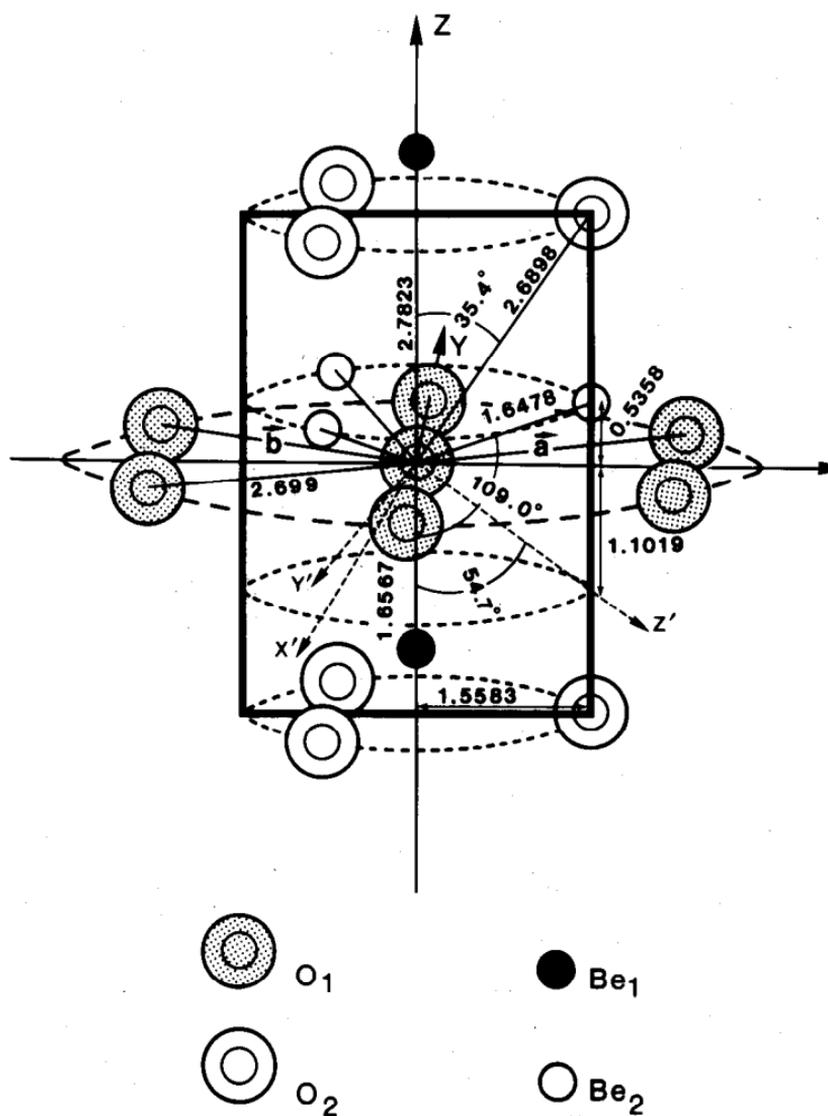


Fig. 13. — Géométrie de l'environnement d'un atome d'oxygène dans BeO. L'origine du système d'axes locaux XYZ correspond à la position de l'oxygène central O₁ :

— réseau hexagonal de maille $\vec{a} = \vec{b} = 2,699 \text{ \AA}$,
 $\vec{c} = 4,385 \text{ \AA}$.

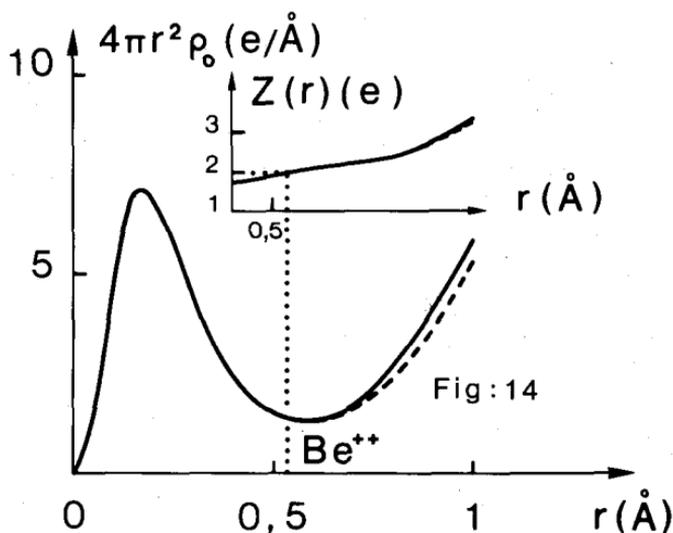


Fig. 14. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de Be^{2+} dans BeO . Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin - - - -.

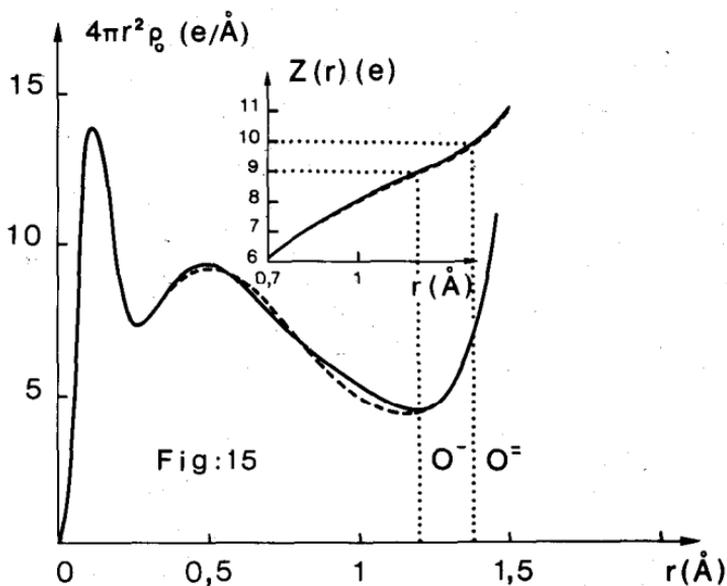


Fig. 15. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de O^{2-} dans BeO . Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin - - - -.

La fig. 15 donne la densité radiale de charge de l'oxygène. Elle est comparable à la fig. 4. Par rapport au comportement de l'atome libre qui nous sert de référence, l'oxygène présente une légère contraction. Son rayon de meilleure séparation $R_{O^{2-}}$ est de 1,22 Å. La hauteur du minimum de $4\pi r^2 \rho_0(r)$ est élevée. Cette valeur indique que l'oxygène est fortement déformé à l'intérieur du réseau cristallin. Le nombre d'électrons dans la sphère de rayon $R_{O^{2-}}$ est de $9,00 \pm 0,05$ électrons. Parce que l'ion Be^{2+} est doublement ionisé, pour garder la neutralité électrique, l'oxygène est obligatoirement sous la forme O^{2-} . Une charge d'environ un électron participera aux transferts de charge dus aux écarts à la sphéricité.

2. Contribution expérimentale de l'ion oxygène dans le réseau.

Notre méthode permet d'accéder directement à la contribution expérimentale de chaque ion à l'intérieur du réseau cristallin. Pour l'oxyde de béryllium, l'ion béryllium présente peu de déformations. Nous avons alors déterminé la contribution apportée par le béryllium à la densité électronique du réseau. Nous avons, par la suite, déduit la distribution électronique due à l'atome d'oxygène.

La densité radiale de charge de O^{2-} seul est présentée par la fig. 16. On voit immédiatement que l'oxygène s'est étalé parce qu'on observe sa seule contribution. Dans le réseau des oxygènes seuls, la hauteur du minimum de $4\pi r^2 \rho_0(r)$ reste relativement

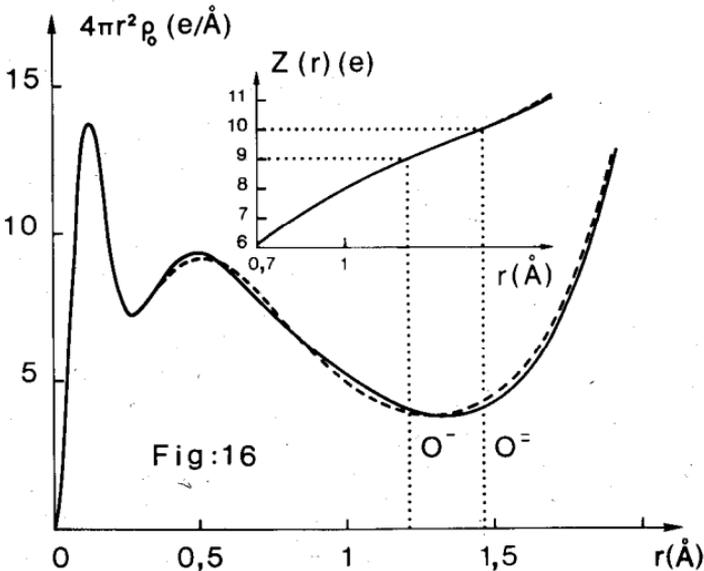


Fig. 16. — Densité radiale de charge et nombre d'électrons autour de O^{2-} seul. Courbe expérimentale —, l'ion sphérique sans l'effet du champ cristallin — — — —.

élevée, ce qui indique déjà un recouvrement des ions oxygènes. L'état ionique O^{2-} correspond à un rayon $R = 1,46 \text{ \AA}$.

3. Résultats sous forme de cartes en courbes de niveau.

Les cartes de densité électronique peuvent se présenter sous 2 formes :

- soit des cartes en courbes de niveau traçant $\rho(r)$ du cristal,
- soit des cartes similaires dites « cartes différence » donnant la différence entre $\rho(r)$ expérimentale et $\rho(r)$ calculée à partir d'atomes libres.

Nous avons opté pour la deuxième représentation que nous allons illustrer à partir de deux formulations différentes. Une formulation utilise le calcul de la densité électronique du réseau par série de Fourier. L'autre résulte du calcul du développement multipolaire de chaque atome du réseau.

La fig. 17 représente les « cartes différence » du développement multipolaire de l'oxygène dans les plans XZ et XY respectivement et correspond au réseau complet de BeO. Dans la fig. 17 a, le maximum positif près de la position de Be_2 dans le plan XZ est une section d'un des 3 lobes positifs de la fig. 17 b.

La fig. 18 montre en comparaison les « cartes différence de Fourier » correspondant au réseau seul de O^{2-} . Cette figure permet une comparaison directe avec la fig. 17 puisqu'elle ne concerne que l'ion O^{2-} . Toutefois, si la fig. 17 ne décrit que le comportement d'un seul atome d'oxygène, la fig. 18 s'intéresse à la totalité des atomes d'oxygène du réseau, atomes de béryllium exclus. Dans la fig. 18 b, les anneaux positifs sont formés par la superposition des lobes positifs de 3 ions oxygènes placés symétriquement par rapport à la position de l'ion Be_2 légèrement au-dessus du plan XOY. La position de l'ion Be_2 se projette en H, au centre du triangle équilatéral formé par 3 oxygènes.

La fig. 19 est la « carte différence de Fourier » dans le plan XZ de l'ensemble des ions oxygènes et bérylliums du réseau. En comparant les fig. 18 a et 19, la non-sphéricité de Be^{2+} est clairement visible le long de $O_1 - Be_1$ mettant en évidence un transfert de charge entre O_1 et Be_1 (maximum positif le plus proche de Be_1 (fig. 19).

Pour les fig. 17 a, 18 a et 19, les maximums positifs près du centre (O_1) le long de l'axe Z correspondent à des effets de mouvements anharmoniques de la vibration thermique de l'ion oxygène.

La différence essentielle entre les 2 types de cartes proposées est que la carte « multipolaire » ne concerne que les faits

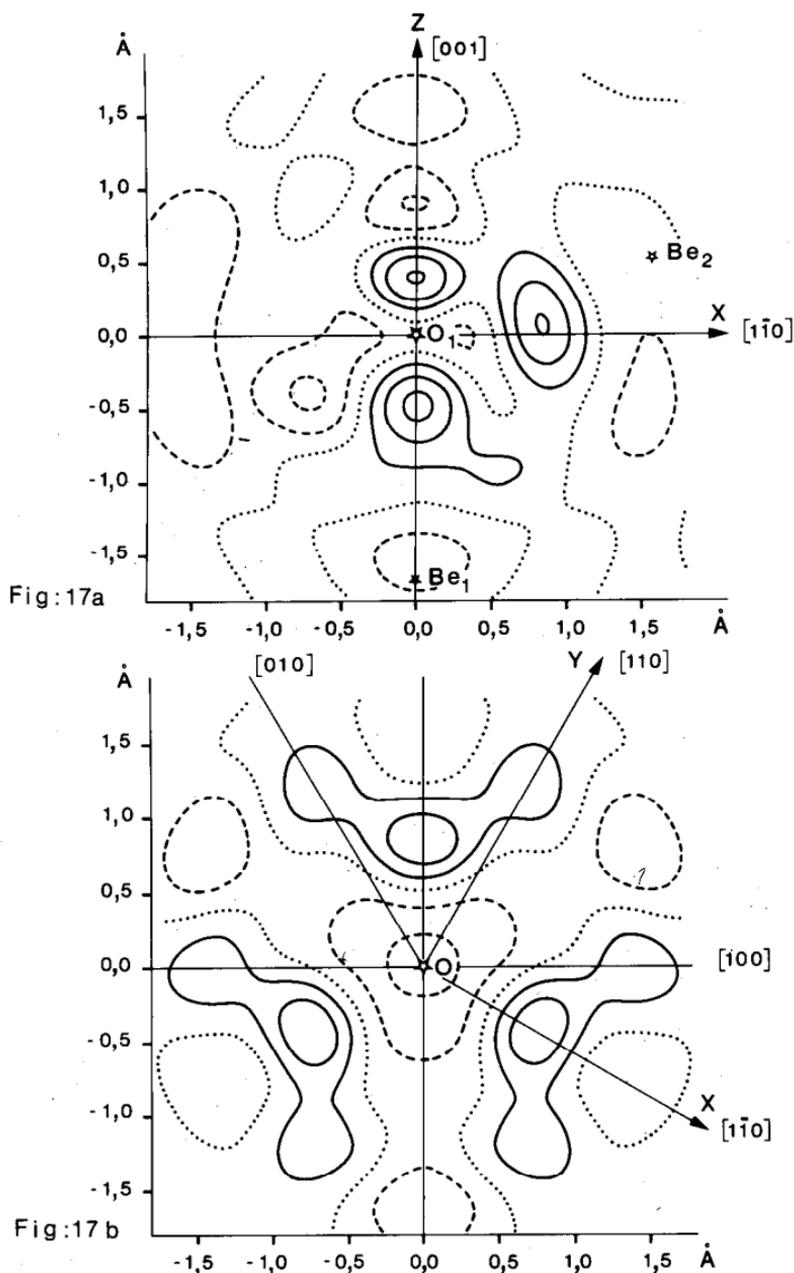


Fig. 17. — Cartes « différence » obtenues par un développement multipolaire centré sur la position de O_1^{2-} :

a) plan XZ, b) plan XY

- intervalle des contours $0,05 e/\text{\AA}^3$,
- niveaux positifs : traits pleins,
- niveaux nuls : pointillés,
- niveaux négatifs : tirets.

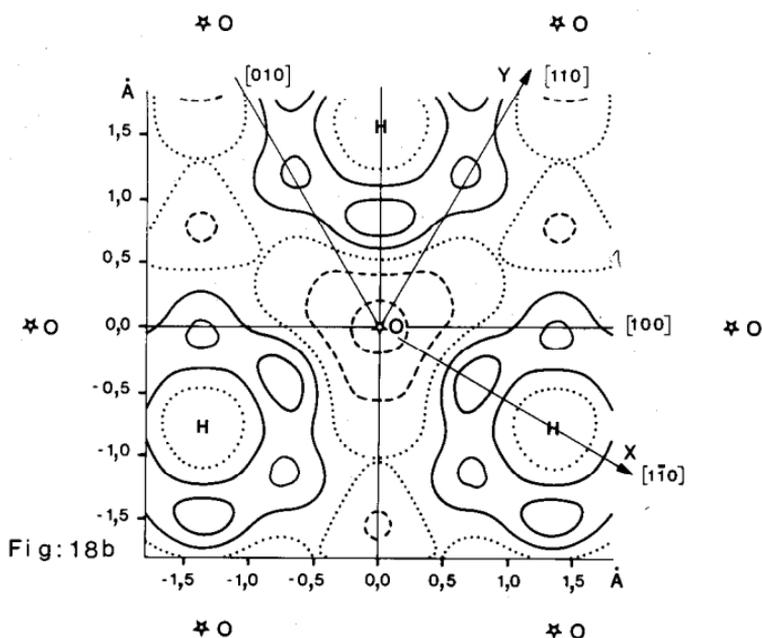
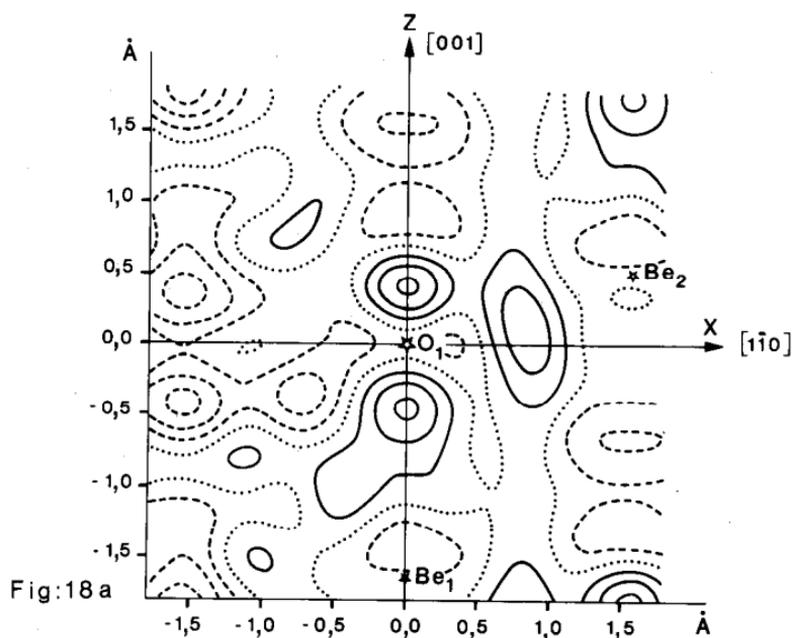


Fig. 18. — Cartes « différence » obtenues par série de Fourier avec le réseau constitué exclusivement d'ions O_2^- :

a) plan XZ, b) plan XY.

L'origine des axes est l'oxygène O_1 .

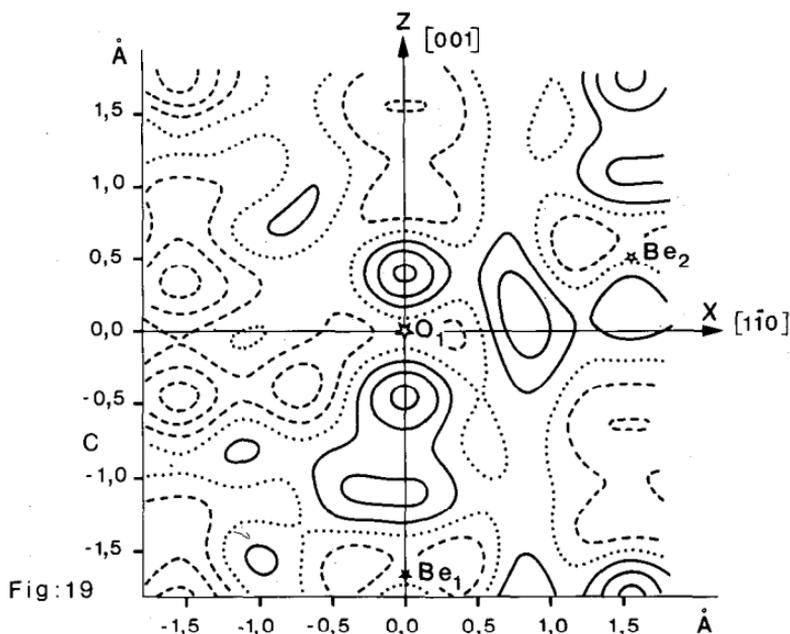


Fig. 19. — Carte « différence » obtenue par série de Fourier avec tout le réseau des ions O^{2-} et Be^{2+} dans le plan XZ. L'origine des axes est l'oxygène O_1 .

due à un seul atome dans le réseau alors que la carte de Fourier concerne l'ensemble des atomes du réseau. Remarquons qu'une carte de Fourier donne une image de la distribution électronique en tranche à 2 dimensions montrant les détails sans aucune référence quant à leurs origines, tandis que la carte « multipolaire » associée aux harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{n m p}(\vartheta, \varphi)$ construit une vue à 3 dimensions de chaque atome.

Ce n'est que sur la base de la représentation multipolaire qu'il est possible de caractériser les contributions de chaque atome individuellement. Par exemple, dans la fig. 19, le deuxième maximum positif entre l'oxygène central O_1 et Be_1 se trouve dans la région pouvant appartenir aux 2 atomes. O_1 a pour rayon 1,46 Å et Be_1 , 0,7 Å, il y a donc recouvrement des densités électroniques des ions puisque la distance $Be_1 - O_1 = 1,656$ Å. Si l'on étudie l'ion oxygène dans la fig. 17 a, on constate qu'il n'y a aucune indication de ce deuxième maximum et que ce dernier provient uniquement de Be_1 . BeO correspond à un assemblage construit à partir de plans d'oxygènes sous forme d'hexagones créant des filets. Il y a une très grande quantité de liaisons formant des ponts entre les ions oxygènes dans chaque plan XY. Ces liaisons $O_1 - O_1$ et $O_2 - O_2$ (fig. 13) sont seulement déformées vers

les ions Be^{2+} se trouvant dans le plan supérieur (fig. 17 a, 18 a, 19) car les maximums des lobes sont déplacés vers les Z positifs. Dans ces mêmes figures, il doit être noté qu'on ne remarque aucune indication dans le comportement de l'ion Be^{2+} pour une formation de liaison entre Be_1-O_2 ou Be_2-O_1 . Nous voyons donc que BeO n'est ni complètement covalent ni complètement ionique. Il admet à l'intérieur de son réseau plusieurs types de liaisons. S'il est dur, c'est parce qu'il possède des liaisons covalentes très fortes dans le plan des oxygènes et une liaison légèrement covalente suivant Z perpendiculaire à celle des oxygènes. Cette dernière liaison empêche les plans d'oxygène de glisser entre eux et sert d'étau à l'édifice cristallin. La direction de l'axe Z, axe polaire, est une direction privilégiée.

Une nouvelle fois, les résultats expérimentaux montrent que la densité de charge ne se trouve pas forcément le long des directions reliant les 2 atomes les plus proches voisins. Là encore, le concept théorique d'imposer arbitrairement une direction privilégiée à la densité de charge n'est pas justifié puisque l'expérience permet d'obtenir la configuration exacte de la distribution de charge de chaque site atomique.

CONCLUSION.

Nous venons de voir par différents exemples les possibilités de l'analyse multipolaire.

D'abord, elle permet de donner une définition expérimentale de l'atome à l'intérieur du réseau cristallin dans le contexte de la diffraction X et de déterminer des grandeurs expérimentales caractéristiques de l'atome étudié.

Le deuxième point est qu'elle nous permet de reconnaître plusieurs types de cristaux, et parmi les cristaux appelés ioniques, elle indique le degré d'ionité par une étude de grandeurs expérimentales définies en cours d'analyse. Ce point est important car il nuance la classification existante des liaisons dans les cristaux et assouplit les définitions habituellement utilisées.

Le troisième point est qu'elle met en évidence la non-sphéricité de l'atome à l'intérieur du réseau cristallin. Le concept de sphères dures juxtaposées utilisé pour les composés dits « ioniques » est certes une hypothèse qui reste valable en première approximation, mais elle n'est pas réelle. Des quantités expérimentales de base peuvent déceler aisément la limite à ce concept. Ces quantités sont suffisamment significatives et par conséquent mesurables si l'on considère les densités radiales de charge des atomes. Elles sont difficilement observables si l'on considère la densité électronique du cristal, la densité de charge centrée sur le pic ato-

mique étant beaucoup trop élevée pour déceler les détails de la région de valence.

Le quatrième point est qu'elle donne un accès direct et quantitatif aux écarts à la sphéricité, c'est-à-dire à la forme des nuages électroniques des atomes. Ces grandeurs deviennent des quantités expérimentales observables et nous permettent de préciser dans quelles directions se trouvent les densités de charge les plus élevées. Ces directions sont très importantes à connaître car elles donnent des indications précieuses sur les mécanismes de formation des liaisons.

Le cinquième point est que cette analyse peut être illustrée sous diverses formes : courbes $\rho(r)$ dans différentes directions, cartes multipolaires représentatives de plans intéressants.

Le sixième point est qu'elle permet, par l'étude des cartes multipolaires, de connaître les atomes responsables des formations des liaisons dans les diverses directions de l'espace.

Tous ces points font que l'analyse multipolaire est un outil privilégié, indispensable dans l'interprétation des données de diffraction X.

Parmi les grandeurs expérimentales introduites en cours d'analyse, le rayon de meilleure séparation est sûrement une notion très importante. En effet, il « rivalise », en quelque sorte, avec le rayon ionique en usage depuis de nombreuses années. A l'encontre du rayon ionique, on peut voir (tableau 1) que le rayon de meilleure séparation d'un même ion varie suivant le composé dans lequel il se trouve car il est empreint de l'environnement de l'atome dans son site. En plus, la valeur du minimum de la densité radiale de charge $4\pi r^2 \rho_0(r)$ de l'atome indique la présence d'écarts à la sphéricité. Cette valeur est une indication de l'importance de ces écarts. Le rayon ionique n'a pas un tel rôle. Il indique *a priori* dans la direction des proches voisins quel devrait être le volume respectif attribuable à chacun des ions. Il joue plutôt un rôle de « découpage entre ions » plutôt qu'un rôle de « définition expérimentale d'un ion ». Le rayon ionique est utilisé pour représenter le modèle cristallin comme une superposition d'atomes sphériques séparables et impénétrables. Le rayon de meilleure séparation démontre au contraire que le modèle précité n'est qu'une approximation et ne peut plus être considéré comme valable si l'on veut étudier le rôle de la distribution électronique d'un atome dans la région de valence.

Alors quand faut-il utiliser l'un ou l'autre rayon ? Il faut savoir au départ ce que l'on se propose de calculer. Tous les calculs théoriques se contentant en première approximation de grandeurs liées à l'atome sphérique utilisent le concept de rayon

ionique. Mais si l'on veut décrire les mécanismes des liaisons chimiques ou les mécanismes des propriétés physiques à l'intérieur de la matière, il est utile d'avoir un support expérimental solide et le rayon de meilleure séparation est indispensable. Trop souvent les calculs théoriques utilisent des paramètres auxquels on attribue des valeurs arbitraires. Il est par conséquent souhaitable de pouvoir introduire à leur place des quantités expérimentales.

Il est à remarquer que l'appareillage technique faisant des progrès importants, les résultats expérimentaux deviennent de plus en plus précis. En conséquence, des détails de plus en plus fins sont à notre portée. Dans le cadre de la diffraction X, les densités radiales de charge de l'atome, le rayon de meilleure séparation, les écarts par rapport à la sphéricité, toutes ces quantités étant expérimentales contribuent à reconstituer atome par atome la réalité cristalline.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KURKI-SUONIO, K. (1968). — *Acta Cryst.* A 24, 379-390.
- [2] KURKI-SUONIO, K. (1977). — *Isr. J. Chem.* 16, 115-123, 132-136.
- [3] TROPIS, M. (1983). — *B.U.P.* n° 658, 239-257.
- [4] DUCASSE, A., LALANNE, J. R., LALANNE, P. et RAYEZ, J. C. (1985). — *B.U.P.* n° 678, 129-221.
- [5] SCHOKNECHT, G. (1957). — *Naturforsch.* 12 a, 983.
- [6] GUINIER, A. (1980). — *B.U.P.* n° 620, 439-449.
- [7] GUINIER, A. (1980). — *La structure de la matière du ciel bleu à la matière plastique* E. Hachette.
- [8] SANGER, P. L., (1969). — *Acta Cryst.* A 25, 694-702.
- [9] VIDAL-VALAT, G., VIDAL, J.-P., et KURKI-SUONIO, K. (1978). — *Acta Cryst.* A 34, 594-602.
- [10] KURKI-SUONIO, K. et RUUSKANEN, A. (1971). — *Ann. Acad. Sci. Fennicae.* A VI, n° 358.

- [11] GÖTLICHER, S., et WÖLFEL, E. (1959). — *Zeit Electronichemie* 63, 891.
 - [12] HATTORI, H., KURIYAMA, H., KATAGAWA, T. et KATO, N. (1965). — *J. Phys. Soc. Japan* 20, 988.
 - [13] PESONEN, A. — *Physica Fennicae* (1974). — 9, 121-128.
 - [14] VIDAL, J. P., VIDAL-VALAT, G., GALTIER, M. et KURKI-SUONIO, K. (1981). — *Acta Cryst. A* 37, 826-837.
 - [15] VIDAL-VALAT G., VIDAL, J. P., KURKI-SUONIO, K., KURKI-SUONIO, R. (1987). — *Acta Cryst. A* 43, 540-550.
 - [16] SLATER, J. C. (1964). — *J. Chem. Phys.* 41, 3199-3204.
-