

Description des structures à partir d'unités polyédriques (« briques »)

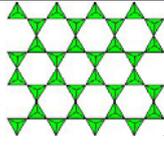
1 – Connectivité

C'est une vue générale sur la connexion d'un système de points ; ces points peuvent représenter un atome ou des polyèdres (tétraèdres, octaèdres, cubes, ...). Soit p la connectivité :

- si $p = 0$ le point est isolé (ex : atome isolé)
- si $p = 1$ le point est lié à un autre point (ex : paire d'atomes donc une molécule (O_2 , Cl_2 ...))
- si $p = 2$ chaque point est lié à 2 autres points. On obtient alors soit une chaîne infinie d'atomes ou un cycle (S_8 ou S_n).
- si $p = 3$ chaque point est lié à 3 autres points. On peut avoir un groupement fini comme le tétraèdre (ex : P_4) ou la « sphère » (C_{60}) ou des couches comme dans le carbone graphite.
- si $p = 4$ chaque point est partagé avec 4 autres points. L'enchaînement conduit à un réseau tridimensionnel dont le représentant le plus simple, à partir d'atomes, est le carbone diamant.

Cette notion de connectivité appliquée à un polyèdre permet de mettre en évidence des structures présentant une dimensionnalité qui va de 0D (polyèdre isolé) à 3D (agencement tridimensionnel de polyèdres).

En prenant l'exemple de l'octaèdre et du tétraèdre la dimensionnalité en fonction de p évolue de la manière présentée au tableau suivant :

p	Octaèdre		Tétraèdre	
	Arrangement	Dimensionnalité	Arrangement	Dimensionnalité
0	 MX_6	0 D	 MX_4	0 D
1	 M_2X_{11}	0 D	 M_2X_7	0 D
2	 MX_5	1 D	 M_6X_{18}	0 D
			 MX_3	1 D
3			 M_2X_5	2 D
4	 MX_4	2 D	Structure 3 D : MX_2	3 D
6	Structure 3 D : MX_3	3 D		

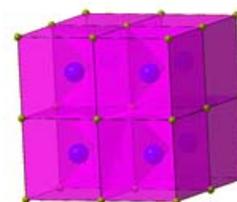
On peut facilement imaginer que la dimensionnalité augmente suivant la manière dont les files ou les plans se raccordent entre eux pour donner des structures plus complexes..

2 – description d'une structure à partir d'un polyèdre de base

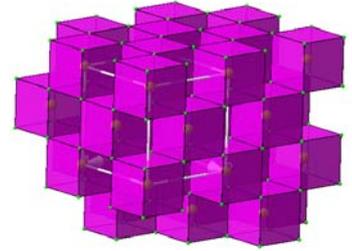
L'objectif est de trouver la formulation du réseau formé à partir de la « brique » élémentaire et d'établir des filiations simples entre structures de dimensionnalité différente.

Description de structures basées sur le cube

- La structure CsCl est constituée par un assemblage de cubes $[CsCl_8]^{7-}$ qui partagent leurs faces avec un autre cube. Le « pavage » de l'espace est alors complet (aucun vide n'apparaît). Le réseau 3 D formé à partir des cubes a pour formulation CsCl puisque chaque sommet du cube est commun à 8 autres cubes ; il compte pour 1/8 dans le cube de référence : $[CsCl_{8/8}] \equiv [CsCl]$.



- La structure fluorine (CaF_2) est basée sur le cube $[\text{CaF}_8]^{6-}$. Cette structure dérive de la structure CsCl avec seulement la moitié des cubes qui sont occupés ; il existe donc autant de cubes vides que de cubes occupés (le taux d'occupation des cubes est $\tau = \frac{1}{2}$). La manière dont sont distribués les cubes par rapport aux « lacunes » définit le type structural. Dans CaF_2 les cubes sont liés par arêtes ; donc un cube de référence possède 12 cubes voisins (car 12 arêtes). Chaque sommet du cube est alors commun à 4 cubes et le **réseau 3 D** formé correspond bien à la formule $\text{CaF}_2 \equiv [\text{CaF}_{8/4}]$.



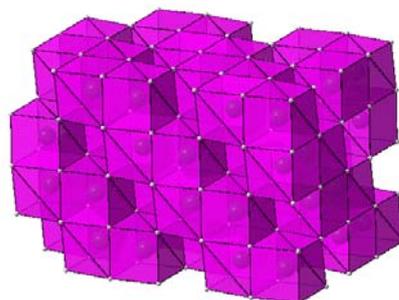
Pour un taux d'occupation des sites cubiques égal à $\frac{1}{2}$, d'autres structures sont possibles ; elles correspondent à des composés semi-métallique pour lesquels la coordinence cubique peut être déformée.

<i>Structure $\alpha\text{-FeSi}_2$</i>	<i>Structure PtHg_2</i>
<p>On observe des cubes $[\text{FeSi}_8]$ formant des plans par partage de faces et un plan sur deux est absent dans la direction perpendiculaire ; on crée ainsi des plans de cubes vides « $\square \text{Si}_8$ ». Dans un plan chaque cube possède 8 voisins et chaque sommet de cube est commun à 4 cubes ; la formulation du réseau 2 D reste $\text{AX}_2 = [\text{FeSi}_2] \equiv [\text{FeSi}_{8/4}]$. La moitié de l'espace est occupé par les cubes, mais d'une manière différente de celle de la structure fluorine.</p>	<p>Les cubes $[\text{PtHg}_8]$ partagent des faces selon l'axe z pour former des colonnes qui sont ensuite connectées entre elles par des arêtes ; il existe alors des files de « cubes vides ». Chaque cube $[\text{PtHg}_8]$ possède 2 cubes voisins par faces, 4 cubes voisins par arêtes et 8 cubes voisins par sommets (4 au dessus et 4 en dessous). Chaque sommet d'un cube est partagé entre 4 cubes pour former le réseau 3 D : $\text{AX}_2 = [\text{PtHg}_{8/4}] \equiv [\text{PtHg}_2]$.</p>

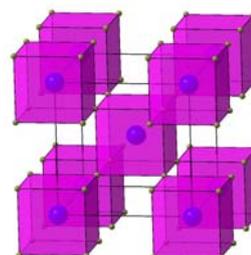
Conclusion sur la filiation des structures basée sur des cubes $[\text{AX}_8]$

- si tous les sites cubiques sont occupés, c'est la structure AX de type CsCl
- si la moitié des sites cubiques sont occupés plusieurs structures AX_2 (non exhaustif) sont possibles :
 - réseau 3 D de type CaF_2
 - réseau 3 D de type PtHg_2
 - réseau 2 D de type $\alpha\text{-FeSi}_2$

Additif : On peut facilement concevoir que si le taux d'occupation des sites cubiques change, la formule du réseau de « cubes » sera différente. Ainsi, si **2/3 des sites** cubiques sont occupés on aura une formulation A_2X_3 (cas du composé Ni_2Al_3) et si **1/4 des sites** cubiques sont occupés on aura une formulation AX_4 (cas de PtHg_4).



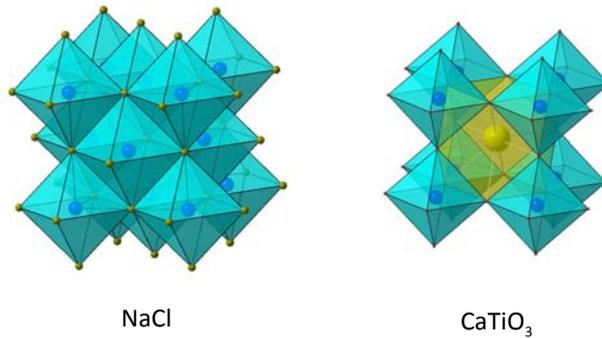
Ni_2Al_3



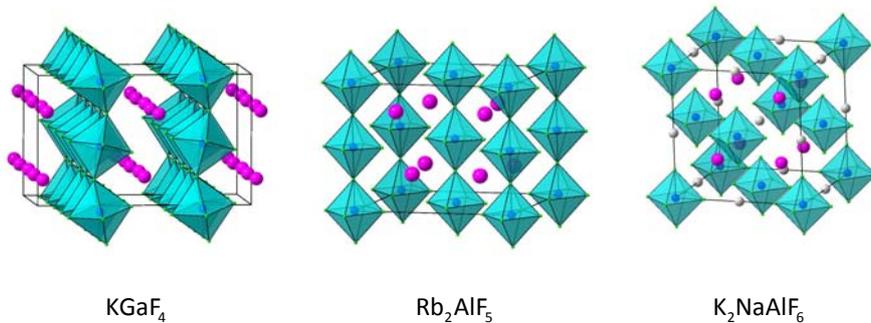
PtHg_4

3 - Description de structures basées sur l'octaèdre

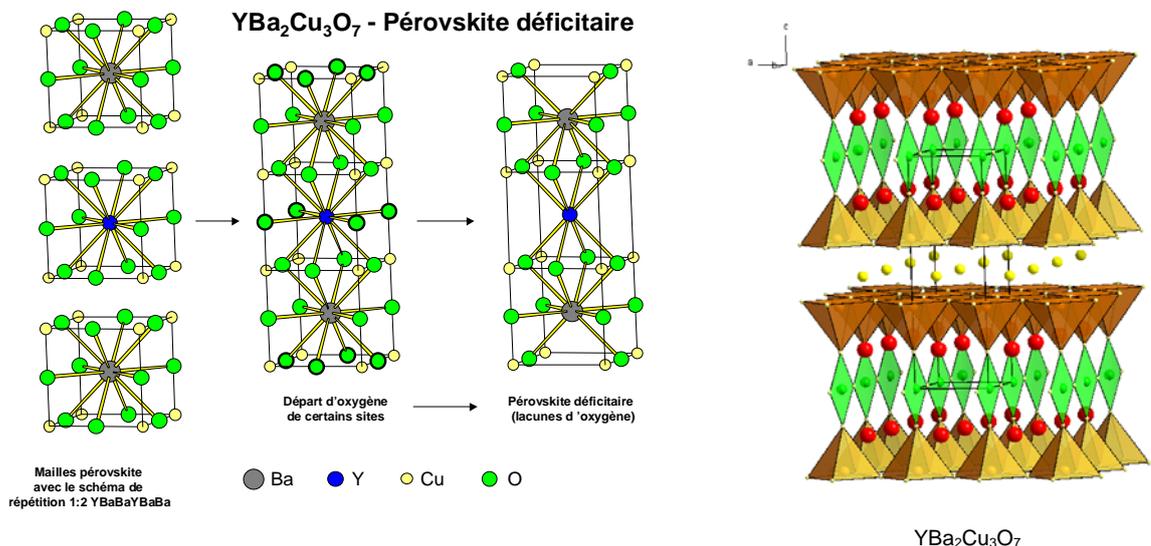
- La structure NaCl correspond à une structure 3 D basée sur l'octaèdre $[\text{NaCl}_6]^{5-}$. Dans cette structure, chaque octaèdre possède 12 voisins liés par arêtes (tous les sites octaédriques sont occupés); chaque sommet d'octaèdre appartient à l'octaèdre de référence pour 1/6 (Cl^- est commun à 6 octaèdres) et forme ainsi un réseau AX 3D : $[\text{NaCl}_{6/6}] \equiv [\text{NaCl}]$.
- La structure ReO_3 dérive de la structure NaCl en enlevant les octaèdres situés au milieu des faces (3 octaèdres sur 4); on obtient un réseau 3D d'octaèdres qui partagent tous leurs sommets. Chaque octaèdre possède 6 voisins donc chaque sommet de l'octaèdre de référence compte pour $1/2$ et conduit au réseau neutre $[\text{ReO}_{6/2}] \equiv [\text{ReO}_3] \equiv [\text{MX}_3]$. Si M est un cation tétravalent (Ti^{4+}) et $\text{X} = \text{O}^{2-}$, alors la formule du réseau est $[\text{TiO}_3]^{2-}$ et pour compenser la charge il faudra introduire (au centre de la maille) un cation divalent comme Ca^{2+} ; on obtient ainsi la structure perovskite AMX_3 (ou ABX_3).



- La structure pérovskite est le point de départ de structures 2 D constituées de plan d'octaèdres (formulation MX_4) comme KGaF_4 et de structure 1 D constituées de files d'octaèdres (formulation MX_5) comme Rb_2AlF_5 . Evidemment on peut arriver à une structure 0 D constituée d'octaèdres isolés (formulation MX_6) comme K_2NaAlF_6 .



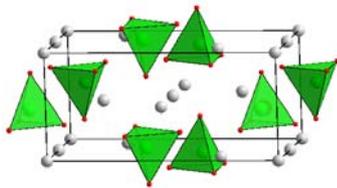
- La structure perovskite est aussi le point de départ de la compréhension de la structure des supraconducteurs haute-température comme $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (composé 123). En effet, le réseau des cations est identique à celui observé dans la perovskite : $\text{Cu} \equiv \text{B}$; Ba et $\text{Y} \equiv \text{A}$. La maille est triplée selon l'axe c ; on trouve la séquence $\text{YBaBaYBaBaY} \dots$



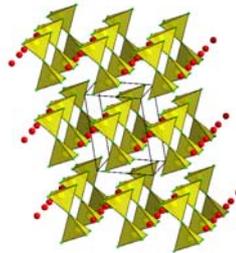
Pour les anions, c'est une perovskite déficitaire puisqu'on observe une formule $A_3B_3X_7$ ($YBa_2Cu_3O_7$) au lieu de $A_3B_3X_9$. Deux oxygènes sont enlevés au réseau anionique ; la conséquence est une perte de la coordinence octaédrique pour le cuivre (passe en [5] et [4]) et une diminution de la dimensionnalité du réseau qui passe de 3 D à 2 D.

4 - Description de structures basées sur le tétraèdre

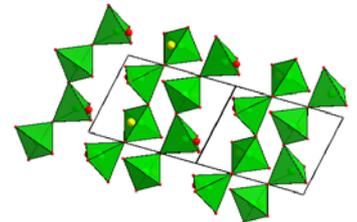
Les silicates constituent un très bon exemple de structures basées sur des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Lorsque les tétraèdres mettent en commun tous leurs sommets, on obtient un réseau 3 D de formulation $[\text{SiO}_{4/2}] \equiv [\text{SiO}_2]$ dont la structure la plus simple correspond à la β -cristobalite. Les exemples ci-dessous montrent quelques structures de minéraux dans lesquels la dimensionnalité du réseau est reliée à la connectivité entre tétraèdres.



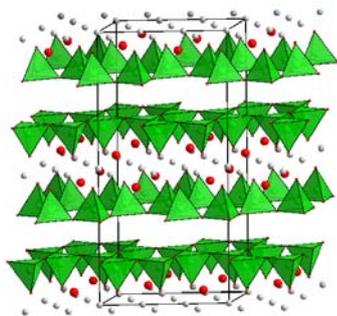
$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ forsterite



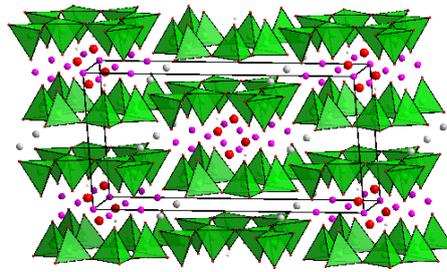
$\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ thortveitite



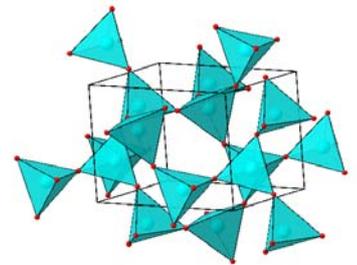
$\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ diopside



$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ talc



$\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ tremolite



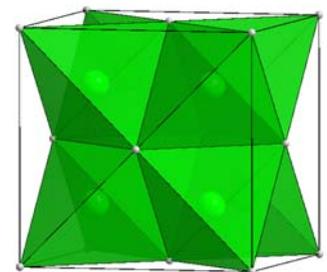
β - $[\text{SiO}_2]$ β -cristobalite

5 – Autre mode de description des structures : recherche de filiation

Au travers de quelques exemples simples nous allons montrer comment on peut trouver des filiations entre structures apparemment différentes.

▪ Les anti-structures

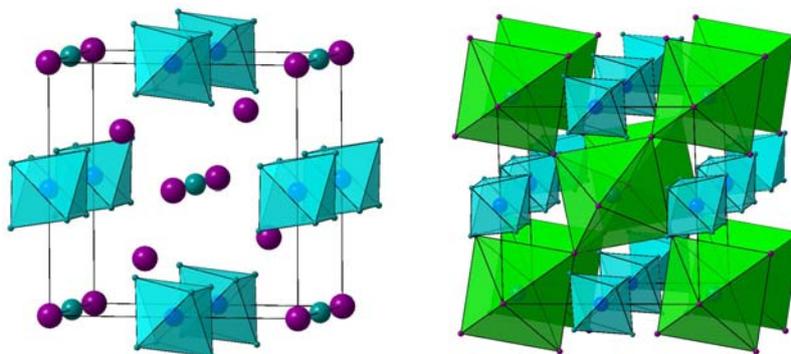
On appelle anti-structure une structure dans laquelle les cations occupent les positions des anions et inversement. L'exemple le plus simple correspond à la structure **anti-fluorine** adoptée par les oxydes alcalins comme Li_2O : Li occupe les sites du fluor (même nombre) et O occupe les sites du calcium. En conséquence le polyèdre de coordination du cation Li^+ est le tétraèdre et non le cube. On décrit alors la structure à partir de tétraèdre $[\text{LiO}_4]^{7-}$ qui partagent des arêtes pour former un réseau 3 D de formulation A_2X ; chaque sommet du tétraèdre de référence est commun à 8 tétraèdres : $[\text{LiO}_{4/8}] \equiv [\text{LiO}_{1/2}] \equiv [\text{Li}_2\text{O}]$.



On pourrait aussi décrire cette structure à partir d'anti-cubes $[\text{OLi}_8]^{6+}$, qui partagent leurs sommets comme dans la fluorine, conduisent à un réseau 3 D de formulation $[\text{OLi}_{8/4}] \equiv [\text{OLi}_2]$. On perçoit donc la notion d'**anti-polyèdre** (un anion au centre du polyèdre) qui permet de décrire des structures « complexes » comme dérivant de types structuraux simples.

▪ Structures à « anions indépendants »

Ces structures correspondent à la présence d'anions supplémentaires (ne participant pas au polyèdre cationique) qu'on appelle « anions indépendants » ; ce cas se rencontre facilement avec les composés fluorés. Nous prendrons l'exemple du composé K_3SiF_7 (maille quadratique).

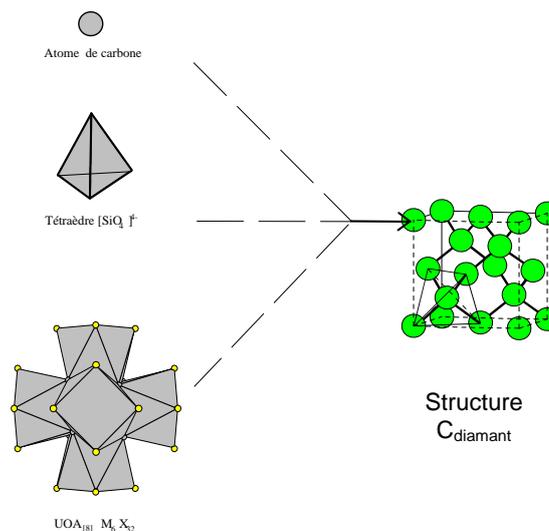


K_3SiF_7

Dans cette structure il existe des octaèdres isolés $[SiF_6]^{2-}$ à la cote $z = 0$ et un fluor « indépendant » avec 3 potassiums. En observant la structure on aperçoit facilement que le fluor est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont les potassiums. On peut alors décrire cette structure à partir d'anti-octaèdres $[FK_6]^{5+}$ (en vert, à droite) qui partagent tous leurs sommets pour former un réseau 3 D de type $ReO_3 - [FK_{6/2}]^{2-} \equiv [FK_3]^{2-}$ - dont la charge est compensée par les octaèdres isolés $[SiF_6]^{2-}$. Par l'utilisation d'anti-octaèdres on s'aperçoit que cette structure présente une filiation avec la structure perovskite.

▪ Structures complexes

Les composés de formulation générale AlN_3F_{10}, H_2O , ou A est un alcalin comme K et Ln un ion trivalent des lanthanides lourds (famille 4 f) comme Yb, sont cubiques ($a \approx 15.3 \text{ \AA}$). Dans cette structure les ions Yb^{3+} possèdent une coordinence 8 (de type anti-prisme d'Archimède) ; ces unités de base se regroupent pour former une entité plus complexe $[Yb_6F_{32}]$ ressemblant à une unité octaédrique d'anti-prismes nommée $UOA_{[8]}$. Ces UOA partagent leurs sommets libres et conduisent à la formation d'un réseau 3 D de formulation $[Yb_6F_{20}]^{2-}$ dont la charge est compensée par 2 ions K^+ . La disposition des entités $[Yb_6F_{32}]$ correspond exactement à celle des atomes de carbone de la structure carbone diamant ou des tétraèdres de la structure $\beta - SiO_2$.



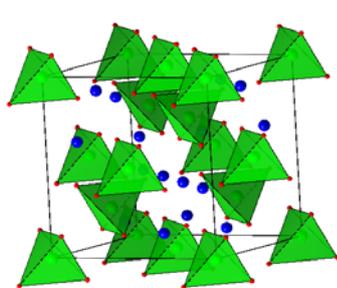
Ces trois structures sont donc identiques, seule l'unité de base change : on passe de l'atome au tétraèdre puis à l' $UOA_{[8]}$ et parallèlement le paramètre de la maille cubique augmente en passant respectivement de 3.57 \AA à 7.16 \AA puis 15.35 \AA .

Une structure complexe peut parfois se décrire simplement en « assimilant » une entité polyédrique à un atome.

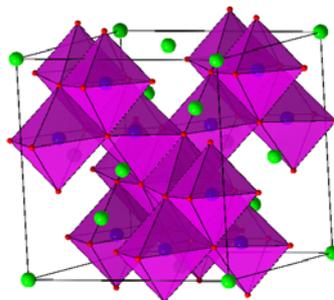
III – Une structure importante pour ses propriétés : la structure spinelle

La structure spinelle à pour formulation générale AB_2X_4 ; elle se rencontre essentiellement avec $X = O$ mais on trouve quelques composés fluorés comme Li_2NiF_4 . Cette structure cubique ($a \approx 8.4 \text{ \AA}$ et $Z = 8$) peut se décrire simplement à partir d'un empilement de type cubique F d'ions O^{2-} dans lequel la moitié des sites octaédriques sont occupés par les cations B (16 ions B) et le quart des sites tétraédriques occupés par les cations A (8 cations A) ; on a alors affaire à un **spinelle direct** comme $[Mg](Al_2)O_4$ (la notation [] se rapporte au site tétraédrique et la notation () au site octaédrique).

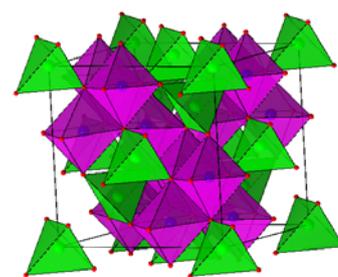
Dans cette structure, les tétraèdres partagent des sommets avec les octaèdres alors que les octaèdres partagent des arêtes entre eux.



Sites [4]



Sites [6]



Sites [4] et [6]

L'intérêt de cette structure est lié aux propriétés magnétiques présentées par les ferrites spinelles AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, \dots$). En effet ces composés présentent un ordre magnétique à grande distance conduisant à l'antiferromagnétisme (AF) pour $ZnFe_2O_4$ et au ferrimagnétisme pour les autres. Nous prendrons deux exemples pour illustrer la relation structure-propriété magnétique dans le spinelle.

- $ZnFe_2O_4$ est un **spinelle direct** présentant la distribution cationique $[Zn](FeFe)O_4$. Ce composé est AF pour $T_N < 15K$: les moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} sont opposés d'un octaèdre à l'autre et aucune aimantation macroscopique existe (rappelons que Zn^{2+} est diamagnétique).
- Fe_3O_4 (magnétite) est un **spinelle inverse** présentant la distribution cationique $[Fe^{III}](Fe^{II})O_4$. Ce composé présente une aimantation à température ambiante (c'est un aimant) ; il faut chauffer au-dessus de $T_c = 585^\circ C$ pour faire disparaître l'aimantation donc passer d'un caractère ferrimagnétique à paramagnétique. Le ferrimagnétisme résulte d'un couplage AF entre les moments portés par les ions des sites octaédriques et les ions des sites tétraédriques. Ici, les moments sont colinéaires et de même sens pour les ions situés dans les octaèdres mais opposés aux moments des ions situés dans les tétraèdres. Il en résulte que l'aimantation théorique correspond à $M = \sigma_{[6]} - \sigma_{[4]}$ soit $M = \sigma_{(Fe^{2+})} = 4\mu_B$ puisque Fe^{2+} est un ion d^6 (donc $2S = 4$). On peut facilement prévoir que pour $NiFe_2O_4$ (spinelle inverse) le moment magnétique attendu est $2\mu_B$. Ces valeurs, en bon accord avec les valeurs expérimentales, montrent tout l'intérêt de la connaissance de la structure spinelle pour comprendre, et au-delà prévoir, les propriétés.

IV – Conclusion

La connaissance des structures élémentaires des métaux, des solides ioniques et covalents constitue une référence indispensable à la compréhension de structures plus complexes. Des filiations, souvent simples, peuvent être établies entre des structures, apparemment complexes, et des modèles élémentaires par l'utilisation d'entités polyédriques « assimilables » à un atome ou par l'utilisation d'anti-polyèdres.

La description d'une structure en termes simples est toujours la première étape du chimiste de l'état solide ; la deuxième étape consiste à modifier la structure (substitution de cations, ...) pour essayer de faire apparaître des propriétés physiques (magnétique, électrique, conduction ionique, optique, ...).