

Energie de cohésion des composés MAX ($M \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$; $A \equiv \text{H, F}$; $X \equiv \text{Cl, Br, I}$) de structure PbFCl

MANUEL SIESKIND ET MOHAMED AYADI

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide Associé au CNRS No. 232, Université Louis Pasteur 5, rue de l'Université, 67000 Strasbourg, France

Received January 21, 1983, and in revised form May 2, 1983

On calcule la constante de Madelung, l'énergie électrostatique et l'énergie de répulsion de composés MAX de structure PbFCl (D_{4h}^7), que l'on compare à l'énergie de cohésion expérimentale. On obtient une estimation qualitative de l'énergie de Van der Waals. Le cas particulier de CaHBr est mis en évidence.

The Madelung constant, the electrostatic and repulsive energies of the compounds MAX , with the PbFCl structure (D_{4h}^7), are calculated and compared with the experimental cohesive energy. This calculation yields a crude estimate of the Van der Waals energy. The special case of CaHBr is discussed.

Introduction

Depuis quelques années, les calculs de l'énergie de cohésion des cristaux ioniques (1) connaissent un regain d'intérêt. En particulier, les récents travaux de Narayan et Ramaseshan (N et R) (2) permettent non seulement des calculs corrects de l'énergie de répulsion W_R mais encore de prévoir, par exemple, les pressions nécessaires à des transitions de phase de tous les halogénures alcalins.

La confiance que l'on peut porter à cette théorie est encore renforcée par le bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion des halogénures alcalins.

Il a semblé intéressant d'étendre ce type de calculs à d'autres cristaux ioniques, en particulier à des familles de composés de

structure analogue mais dont les liaisons chimiques ne soient pas toujours purement ioniques ou qui peuvent présenter d'éventuelles transitions de phase. La famille des cristaux du type PbFCl , de symétrie spatiale D_{4h}^7 semble un bon exemple pour ce genre d'étude (3).

On se contentera dans ce mémoire d'étudier la stabilité de composés ioniques du type MAX ($M \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$; $A \equiv \text{H, F}$; $X \equiv \text{Cl, Br, I}$). Après un bref résumé de la méthode de calcul de l'énergie de cohésion W_{coh} utilisé, on compare les résultats théoriques obtenus aux données expérimentales, pour les cristaux MHX . On prédit les valeurs de W_{coh} pour les cristaux MFX et on remarque la grande similitude des composés MHX et MFX (4). On estime l'énergie de Van der Waals W_{vw} pour les composés MHX , que l'on relie aux propriétés

lamellaires des composés. Enfin, on discute brièvement le problème de la stabilité des cristaux MAX et on examine plus particulièrement le cas de CaHCl.

Méthode de calcul de l'énergie de cohésion W_{coh}

D'une manière générale, l'énergie de cohésion W_{coh} d'un cristal ionique est la somme de quatre termes (5):

$$W_{\text{coh}} = W_{\text{M}} - W_{\text{R}} + W_{\text{vw}} - W_{\text{ph}} \quad (1)$$

où W_{M} , W_{R} , W_{vw} , et W_{ph} désignent les énergies électrostatique, répulsive, de Van der Waals (interactions dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle) et du point zéro, respectivement. Dans ce travail, on calcule plus particulièrement W_{M} et W_{R} . La comparaison de la différence de ces énergies, soit $W_{\text{M}} - W_{\text{R}}$, avec l'énergie de cohésion ($W_{\text{coh}})_{\text{exp}}$ mesurée fournit une estimation de l'énergie W_{vw} , en négligeant W_{ph} ainsi que toute énergie due à la covalence.

L'énergie électrostatique W_{M} peut s'exprimer à l'aide de la constante de Madelung α_{R} :

$$W_{\text{M}} = -\frac{(Ze)^2\alpha_{\text{R}}}{R} \quad (2)$$

où R est la plus petite distance interatomique. D'après Tosi (1), il est préférable d'utiliser la constante de Madelung réduite α :

$$\alpha = \frac{2\alpha_{\text{R}}}{\sum_p \xi_p^2} \quad (3)$$

avec $\xi_p = z_p/z$.

z_p désigne la charge ionique portée par le $p^{\text{ième}}$ ion de l'unité formulaire MAX et z est le plus grand facteur commun des z_p . Pour une structure donnée, α doit demeurer constant.

L'énergie de répulsion W_{R} a été évaluée

par la méthode des ions compressibles de Narayan et Ramaseshan (N et R) (2). Ces auteurs admettent que l'énergie de répulsion W_{R} entre deux ions du cristal est liée uniquement à leur réaction à la compression; très généralement, W_{R} peut s'exprimer sous la forme d'une somme de deux termes, chacun d'eux représentant la partie de l'énergie emmagasinée par l'ion correspondant

$$W_{\text{R}} = W_{+}(r_{+}) + W_{-}(r_{-}) \quad (4)$$

où W_{+} et W_{-} ne dépendent que des dimensions des ions, pour une structure donnée et r_{+} et r_{-} sont les rayons des deux ions. Lorsqu'on passe d'une structure à une autre, N et R admettent que la fonction W_{\pm} est proportionnelle au nombre n d'ions proches voisins.

$$W_{\pm}(r_{\pm}) = nh_{\pm}(r_{\pm}) \quad (5)$$

où h_{\pm} est une fonction indépendante de la structure, qui ne dépend que de la dimension des ions et dont la forme a été choisie empiriquement:

$$h_{\pm}(r_{\pm}) = A_{\pm} \exp(-r_{\pm}/\rho) \quad (6)$$

Les paramètres A et ρ ont été ajustés par N.R. à partir de données sur les distances entre ions plus proches voisins et de la compressibilité, dans des cristaux d'halogénures ou d'hydrures alcalins ou de composés alcalino-terreux, par exemple.

N et R admettent d'une part l'additivité des rayons ioniques r_{+} et r_{-} . D'autre part, ces rayons sont déterminés en minimisant l'énergie par rapport à la distance interionique r , pour l'état d'équilibre. Tous calculs faits, pour chaque paire d'ions (i, j) on a les relations

$$r_{ij}^{+} + r_{ji}^{-} = r \quad (7)$$

$$\frac{r_{ij}^{+}}{\rho_i} - \frac{r_{ji}^{-}}{\rho_j} = \log \frac{A_i \rho_j}{A_j \rho_i} \quad (8)$$

qui permettent le calcul des r_{ij} .

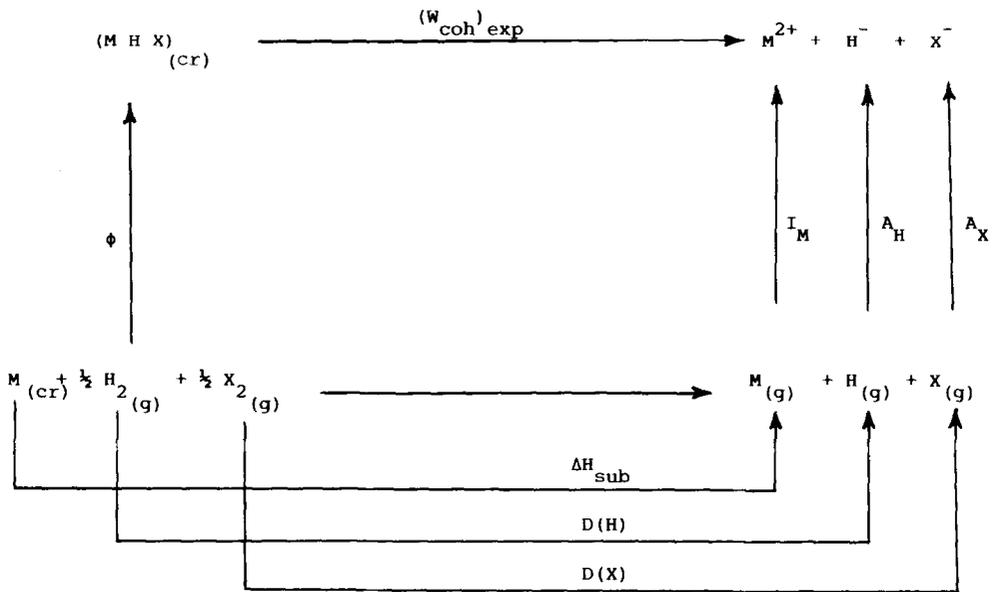


FIG. 1. Cycle de Born Haber: g, état gazeux; cr, état cristallin; ϕ , enthalpie standard de formation de MHX cristallisé à 298,15 K; ΔH_{sub} , enthalpie standard de sublimation de M métallique à 298,15 K; D , énergie de dissociation en gaz monoatomique à 298,15 K; I , potentiel d'ionisation à 298,15 K; A , affinité électronique à 298,15 K; E_c , enthalpie standard de formation du cristal MHX à partir des ions M^{2+} , H^{-} , et X^{-} à l'état gazeux à 298,15 K; $M = Ca, Ba, Sr$; $X = Cl, Br, I$.

TABLEAU I
DONNÉES THERMOCHEMISTIQUES (10) ET POUR LA FAMILLE MHX (6)

	W_R (kJ/mole)	ΔH_{sub} (kJ/mole)	$D(X)$ (kJ/mole)	$D(H)$ (kJ/mole)	I_M (kJ/mole)	$A(H^{-})$ (kJ/mole)	$A(X)$ (kJ/mole)
BaHBr	-485,72	180	111,86	218	1468,16	-72,76	-324,5
BaHCl	-535,46	180	121,30	218	1468,16	-72,76	-348,7
BaHI	-410,89	180	106,76	218	1468,16	-72,76	-295,3
CaHBr	-445,59	177,8	111,86	218	1735,2	-72,76	-324,5
CaHCl	-503,69	177,8	121,30	218	1735,2	-72,76	-348,7
CaHI	-368,68	177,8	106,76	218	1735,2	-72,76	-295,3
SrHBr	-463,14	164,5	111,86	218	1613,8	-72,76	-324,5
SrHCl	-524,59	164,5	121,30	218	1613,8	-72,76	-348,7
SrHI	-385,81	164,5	106,76	218	1613,8	-72,76	-295,3

N et R ont calculé les paramètres A et ρ d'un certain nombre d'ions. Pour les composés MHX , l'énergie ainsi calculée, plus précisément $W_M - W_R$, est ensuite compa-

rée à l'énergie de cohésion expérimentale $(W_{coh})_{exp}$ qui a été évaluée à partir des données thermochemistiques de Ehrlich et coll. (6) dans un cycle de Born-Haber (Fig. 1).

La différence $(W_{\text{coh}})_{\text{exp}} - [W_{\text{M}} - W_{\text{R}}]$ fournit une estimation grossière de l'énergie de Van der Waals W_{VW} .

Application: energie de cohesion de MAX

Pour chacun des cristaux de la famille MAX, les énergies électrostatique W_{M} et de répulsion W_{R} ont été calculées.

L'énergie W_{M} et la constante de Madelung α ont été calculées à partir d'un programme basé sur la méthode de Bertaut (7). Les résultats sont consignés dans les Tableaux II et III. La valeur moyenne $\bar{\alpha}$ de α , égale à¹

$$\bar{\alpha} = 1,507\ 091 \quad (9)$$

se situe bien dans l'intervalle (1,48–1,76) indiqué par Tosi (1) comme caractéristique des composés ioniques. L'écart entre α et $\bar{\alpha}$ est toujours inférieur à 3%.

Compte-tenu de la structure cristalline, l'énergie de répulsion W_{R} est évaluée par la formule

$$W_{\text{R}} = 4A_1[\exp(-r_{12}/\rho_1) + \exp(-r_{13}/\rho_1) + \exp(-r_{14}/\rho_1) + 4A_3[\exp(-r_{31}/\rho_3) + \exp(-r_{36}/\rho_3)] + 4A_5[\exp(-r_{51}/\rho_5) + \exp(-r_{54}/\rho_5)] \quad (10)$$

qui prend en compte les ions plus proches voisins de la maille élémentaire. Cette approximation semble justifiée par les travaux de RPE (8) qui montrent l'interaction prépondérante des ions plus proches voisins. Les indices (1,2), (3,4), et (5,6) se rapportent aux ions A, M, et X, respectivement. Les valeurs numériques de A et de ρ ont été calculées par N et R (2) [Tableau IV].

Les relations (7) et (8) permettent de calculer les différents rayons ioniques r_{ij} . Ceux-ci sont tabulés [Tableau V] pour les composés MX. Les valeurs numériques de W_{R} , des différences $(W_{\text{M}} - W_{\text{R}})$ et de $(W_{\text{coh}})_{\text{exp}}$ sont indiquées dans le tableau III. La figures 1 et le tableau I rassemblent les

¹ Dans le calcul de $\bar{\alpha}$ et dans la suite du travail, on n'a pas tenu compte des valeurs trouvées pour CaHBr.

TABLEAU II
CONSTANTES DE MADELUNG DE MAX

Substance	α	$\frac{ \alpha - \bar{\alpha} }{\bar{\alpha}}$
CaHCl	1,460653	0,03
CaFCl	1,522527	0,01
CaHBr	0,815263 (?)	?
CaFBr	1,478378	0,02
CaHI	1,458431	0,03
SrHCl	1,530764	0,01
SrFCl	1,533546	0,02
SrHBr	1,468297	0,02
SrFBr	1,505650	0
SrHI	1,540874	0,02
BaHCl	1,554797	0,03
BaFCl	1,540181	0,02
BaHBr	1,497999	0
BaFBr	1,518119	0
BaHI	1,519272	0
BaFI	1,480094	0,01

données thermochimiques (10) et pour la famille MX (6).

Discussion

Mis à part le cas particulier de CaHBr sur lequel on reviendra plus tard, on note tout d'abord le bon accord entre $(W_{\text{M}} - W_{\text{R}})$ calculé et $(W_{\text{coh}})_{\text{exp}}$, pour les composés MX, avec un écart inférieur à 5% (Tableau III). Par ailleurs, la valeur expérimentale est toujours supérieure à la valeur calculée. La différence entre ces deux valeurs peut être attribuée, au moins pour partie, à l'énergie de Van der Waals W_{VW} . Cependant, cette estimation ne peut être que grossière, car elle ne tient compte ni de l'énergie du point zéro ni de l'énergie liée au caractère de covalence partielle des liaisons. C'est pourquoi il n'est pas étonnant que la corrélation à laquelle on pourrait s'attendre entre W_{VW} et la caractère lamellaire des composés, matérialisé par la distance r_{13} ne soit que partielle. Une corrélation qualitative s'observe pour les

TABLEAU III
ENERGIES DE MADELUNG (W_{Mad}) ET DE COHÉSION (W_{coh}) EN $\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$

Substance	W_{Mad}	W_{R}	$(W_{\text{coh}})_{\text{calc}}$ $= W_{\text{Mad}} - W_{\text{R}}$	$(W_{\text{coh}})_{\text{exp}}$	$\Delta W_{\text{coh}} = (W_{\text{coh}})_{\text{exp}}$ $- (W_{\text{coh}})_{\text{calc}}$	d_{X-X} (\AA)	$\Delta W_{\text{coh}} / (W_{\text{coh}})_{\text{exp}}$
CaHCl	2805	528	2277	2319	42	3,82	1,8%
CaFCl	2686	320	2366	—	—	—	—
CaHBr	3068 (?)	431 (?)	2637 (?)	2281	?	3,83	?
CaFBr	2599	326	2273	—	—	—	—
CaHI	2443	303	2140	2242	102	4,25	4,5%
SrHCl	2578	374	2204	2203	0	3,65	0%
SrFCl	2562	301	2261	—	—	—	—
SrHBr	2540	407	2133	2165	32	3,99	1,4%
SrFBr	2498	298	2200	—	—	—	—
SrHI	2322	341	1981	2126	45	4,58	2,1%
BaHCl	2403	326	2077	2088	11	3,79	0,5%
BaFCl	2423	307	2116	—	—	—	—
BaHBr	2377	360	2017	2049	32	4,09	1,5%
BaFBr	2374	306	2068	—	—	—	—
BaHI	2230	292	1938	2010	72	4,43	3,5%
BaFI	2290	290	2000	—	—	—	—

chlorures et les iodures dans les séries isomorphes par substitution de l'atome d'halogène, mais non par substitution de l'atome alcalino-terreux. Cette corrélation partielle milite en faveur de la théorie de N et R qui fournit probablement une première estimation de l'énergie W_{vw} .

D'après les remarques de Beck (4), la stabilité du cristal doit croître avec la compression des ions, donc avec la diminution

du volume qu'ils occupent. A cause de la déformation anisotropique des ions introduite par la théorie de N et R, leur volume est difficile à évaluer. Nous avons tenté une estimation de l'extension ε de l'ion H^- —qui est le plus polarisable—en supposant que le volume d'extension de l'ion est ellipsoïdal, à partir des distances calculées r_{12} et

TABLEAU IV
PARAMÈTRES A ET ρ POUR QUELQUES IONS
D'APRÈS NARAYAN ET AL. (2)

Ion	A(erg)	$\rho(\text{\AA})$
Ca^{2+}	$0,1471 \times 10^{-4}$	0,07017
Sr^{2+}	$0,3483 \times 10^{-4}$	0,07441
Ba^{2+}	$0,1997 \times 10^{-5}$	0,09919
Cl^-	$0,2958 \times 10^{-9}$	0,2240
Br^-	$0,3724 \times 10^{-9}$	0,2352
I^-	$0,4407 \times 10^{-9}$	0,2538
H^-	$0,1604 \times 10^{-10}$	0,3150
F^-	$0,7506 \times 10^{-10}$	0,2152

TABLEAU V
VALEURS CALCULÉES DU "RAYON" IONIQUE DE H^-

Substance	H-H	H-M	H-X	H-H	M-H
	r_{12}	r_{13}	r_{15}	r_{11}	r_{31}
CaHCl	1,361	0,901	1,249	1,925	1,259
SrHCl	1,449	1,036	1,403	2,05	1,434
BaHCl	1,558	1,076	1,530	2,204	1,614
CaHBr	1,363	0,945	1,395	1,929	1,275
SrHBr	1,503	1,034	1,379	2,127	1,376
BaHBr	1,613	1,025	1,454	2,282	1,595
CaHI	1,439	1,160	1,468	2,035	1,33
SrHI	1,545	1,269	1,357	2,185	1,401
BaHI	1,706	1,187	1,435	2,414	1,643

TABLEAU VI
EXTENSION DE L'ION H^- DANS LES COMPOSÉS MHX

Substance	Extension $\bar{\epsilon}$ (Å) ³	Volume de la maille
CaHCl	6,99	101,7
CaHBr	7,35	117,7
CaHI	10,06	148,1
SrHCl	9,11	117
SrHBr	13,04	131,9
SrHI	12,68	161,4
BaHCl	10,94	139,9
BaHBr	11,17	154,7
BaHI	14,47	183,3

r_{13} (Tableau VI):

$$\epsilon(H^-) = \frac{4}{3}\pi r_{12}^2 r_{13} \quad (11)$$

Une telle corrélation n'a pu être mise en évidence dans nos calculs (Tableau VI).

On constate aussi que les énergies de cohésion des composés fluorés et hydrogénés sont très voisines, avec une tendance à une stabilité plus grande pour les composés MFX , en relation probable avec l'affinité électronique plus élevée du fluor.

Dans la série MFX , W_M décroît de CaFCl à BaFI, mais W_{coh} décroît corrélativement, à la fois dans chaque série et entre les termes homologues des séries.

De même, dans la série de MHX , les $(W_{coh})_{exp}$ décroissent régulièrement de Ca vers Ba et de Cl vers I.

Finalement, malgré toutes les approximations effectuées, le calcul de l'énergie de Madelung et de l'énergie de répulsion permettent de rendre compte d'une manière assez satisfaisante des énergies de cohésion déterminées expérimentalement de la série MHX . L'attribution de l'énergie résiduelle (Eq. (1)) à l'énergie de Van der Waals ne doit être considérée que comme une première estimation. Un calcul plus précis de cette énergie doit être entrepris pour assurer une corrélation avec le caractère lamellaire des composés MAX .

Remarques sur CaHBr

L'ensemble des données numériques (Tableau III) montre la grande homogénéité des résultats aussi bien pour la constante de Madelung que pour l'énergie de cohésion, sauf pour CaHBr. Par exemple, on remarque la constance de α à travers la série et les valeurs analogues des paramètres a , c , u de CaHBr et CaFBr; au contraire, les valeurs de u' : $u' = 0,140$ pour CaHBr (9) et $u' = 0,169$ de CaFBr (4), sont très différentes. C'est pourquoi, à titre d'essai, nous avons calculé l'énergie électrostatique et la constante de Madelung de CaHBr pour deux autres valeurs de u' :

$$u' = 0,170 \quad W_M = 2713 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \alpha = 0,87$$

$$u' = 0,200 \quad W_M = 2378 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \alpha = 0,90$$

Bien que la valeur de W_M se rapproche de celle de CaFBr, la valeur de α reste très éloignée de la valeur moyenne $\bar{\alpha}$. Il semble donc nécessaire de vérifier expérimentalement les paramètres cristallographiques a , c , u , u' de ce composé, avant de tirer des conclusions quant à son caractère exceptionnel dans la série MHX .

Stabilité de CaHCl

L'énergie de cohésion d'un réseau est donnée par Eq. (1). Son calcul exige, par suite, la connaissance du groupe spatial (ici D_{4h}^7), de la nature chimique des liaisons (supposées purement ioniques), des atomes constituant l'unité formulaire (M , A , et X) et du spectre de phonons. Alors, les paramètres fixant les atomes dans la maille, à savoir a , c , u , et u' , peuvent se déterminer par les conditions de stabilité du réseau (5), à savoir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial W_{coh}}{\partial a}\right)_{c,u,u'} &= \left(\frac{\partial W_{coh}}{\partial c}\right)_{a,u,u'} \\ &= \left(\frac{\partial W_{coh}}{\partial u}\right)_{a,c,u'} = \left(\frac{\partial W_{coh}}{\partial u'}\right)_{a,c,u} = 0 \quad (12) \end{aligned}$$

et par l'équation d'état de Hildebrand

$$\left(\frac{\partial W_{\text{coh}}}{\partial V}\right)_{0^\circ\text{K}} = 0 \quad (13)$$

à pression et température nulles.

Le problème se ramène ainsi à savoir:

1. s'il existe des domaines pour les paramètres où les relations (12) et (13) soient satisfaites;

2. s'il existe une seule valeur maximale de l'énergie et par suite une géométrie unique. Remarquons qu'il y a autant d'équations que d'inconnues.

Nous n'avons pas tenté de résoudre analytiquement ce problème, mais plutôt de vérifier numériquement pour CaHCl que l'énergie de cohésion est effectivement maximale au voisinage des paramètres cristallographiques. Cette étude ne peut être qu'approchée parce que les paramètres ne sont pas connus pour $T = 0^\circ\text{K}$, qu'on ne tient pas compte de l'énergie d'origine phononique, ni de l'énergie de Van der Waals, ni éventuellement des effets de covalence.

On a calculé W_M , W_R , et $W_M - W_R$ en variant a , c , u , et u' autour des valeurs expérimentales. D'une manière générale, on constate des variations concomitantes de W_M et de W_R qui entraînent des compensations partielles de leurs différences. Par ailleurs, W_M et W_R apparaissent plus sensibles aux variations de a et de u qu'à celles des deux autres paramètres. A titre d'exemple, si u varie de 0,55 à 0,75 et u' de 0,13 à 0,21 (avec un pas de 0,01), on observe effectivement une zone de maxima pour $W_M - W_R$ pour $0,67 \leq u \leq 0,73$ et $u' \leq 0,17$ qui en-

globes les valeurs expérimentales $u = 0,695$ et $u' = 0,146$.

Avant d'entreprendre une étude systématique du domaine de stabilité des composés de la famille *MHX*, il semble cependant préférable d'attendre de posséder les renseignements complémentaires sur l'énergie de Van der Waals et le spectre de phonons.

Remerciement

Nous remercions Monsieur le Professeur P. Besançon (Paris) pour ses remarques pertinentes.

Références

1. M. P. TOSI, *Solid State Phys.* **16**, 1 (1964); R. EGGENHOFFNER, C. S. N. MURTHY, ET F. G. FUMI, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 1295 (1978); V. P. GUPTA ET S. K. SIPANI, *Phys. Status Solidi B* **111**, 295 (1982).
2. R. NARAYAN ET S. RAMASESHAN, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 395 (1976) et **39**, 1287 (1978).
3. J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **9**, 124 (1974).
4. H. P. BECK, *J. Solid State Chem.* **17**, 275 (1976) et **23**, 213 (1978); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451**, 73 (1979).
5. P. HERZIG, *J. Phys. Chem. Sol.* **43**, 5, 449 (1982).
6. P. EHRLICH, K. PEIK, ET E. KOCH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 3-4, 113 (1963).
7. E. F. BERTAUT, *J. Phys. Radium* **13**, 499 (1952).
8. D. NICOLLIN ET H. BILL, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4803 (1978).
9. P. EHRLICH ET H. GÖRTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 148 (1956).
10. M. BERNARD ET F. BUSNOT, "Aide-Mémoire Dunod," Chimie Générale Minérale, Bordas, Paris (1978).