

Cristallographie et hautes pressions

Alain Polian

- Résumé** Les hautes pressions permettent de faire varier fortement les distances interatomiques, ce qui induit de nombreux phénomènes, comme la métallisation, l'amorphisation ou la polymérisation, et dans tous les cas, des transitions structurales. Dans ce domaine, la donnée la plus fondamentale est la structure cristallographique déterminée par diffraction X ou de neutrons. Cet article présente brièvement les instruments permettant d'atteindre des hautes pressions, puis donne quelques exemples illustrant la richesse du domaine.
- Mots-clés** **Cristallographie, haute pression, diffraction, absorption X.**
- Abstract** **Crystallography and high pressures**
The application of high static pressures modifies strongly the interatomic distances and induces therefore many phenomena like metallization, amorphization or polymerization, and in all cases structural transitions. The most fundamental data to acquire is the crystal structure, obtained by X-ray or neutrons diffraction. This article presents shortly the instruments used to obtain high pressures and gives some examples to illustrate the richness of the field.
- Keywords** **Crystallography, high pressure, diffraction, X-ray absorption.**

Les conditions thermodynamiques régnant à la surface de la Terre, dites « conditions normales de température et de pression », ne représentent qu'un point particulier de l'espace des phases. La pression est la variable que l'on peut rencontrer dans le plus vaste domaine de variation, depuis des valeurs de l'ordre de 10^{-28} GPa dans l'espace intergalactique, jusqu'au point singulier dans les trous noirs.

L'effet de la pression est de rapprocher les atomes entre eux, et donc de modifier la densité de la matière, la faisant passer de l'état gazeux au fluide, puis au solide. Ceci entraîne une modification des interactions entre les atomes et/ou molécules soumis à cette pression. Les solides, tant cristallins qu'amorphes (ou vitreux), peuvent alors subir des transitions structurales : les solides sans ordre à grande distance subissent des transitions « locales » où l'environnement d'une espèce atomique donnée est modifiée, par exemple par un changement de coordinence. Les solides cristallins, eux, peuvent subir plusieurs transitions structurales successives en fonction de la pression appliquée. Ces différentes structures sont importantes à étudier pour comprendre l'évolution des potentiels interatomiques, pour essayer de découvrir de nouveaux composés métastables dans les conditions normales, comme le diamant, pour comprendre la structure des planètes, et en particulier de la Terre, que l'on arrive de mieux en mieux à modéliser en étudiant les minéraux *in situ*, c'est-à-dire dans les conditions de pression-température où ils existent dans les profondeurs de la Terre.

De nombreuses études sous haute pression ont été menées dans la première moitié du XX^e siècle, en particulier grâce aux travaux précurseurs de P.W. Bridgman, ce qui lui valut d'ailleurs le prix Nobel de physique en 1946. Cependant, les études cristallographiques sous pression n'ont vraiment débuté qu'avec l'invention des cellules à enclumes de diamant (CED) à la fin des années 1950 [1-2] et ne se sont développées qu'avec l'avènement des centres de

rayonnement synchrotron à partir des années 1970. Les mesures étaient réalisées d'abord en dispersion d'énergie, puis, avec le développement des « plaques images » à la fin des années 1980, en dispersion angulaire, technique qui permet les déterminations structurales complètes par affinement de Rietveld. À partir de là, le nombre de travaux de cristallographie sous haute pression a explosé et il est apparu que les structures haute pression de nombreux composés étaient erronées.

Dans l'espace limité de cet article, j'ai sélectionné quelques résultats illustrant les avancées scientifiques permises par l'utilisation de la cristallographie et des hautes pressions. Une première partie sera dédiée à une brève présentation des appareillages permettant l'obtention de hautes pressions statiques à haute ou basse température, la seconde partie étant dédiée à quelques exemples.

Appareillages

Les équipements pour les hautes pressions se répartissent en deux grandes classes, suivant le volume utile pour l'échantillon : les cellules à enclumes de diamant (CED), dont le volume utile est inférieur à quelques centaines de μm^3 , et les presses dites « gros volume » pour lesquelles l'échantillon peut atteindre plusieurs mm^3 . Du point de vue de la cristallographie, les premières sont adaptées spécifiquement aux mesures par diffraction X, tandis que les secondes permettent aussi les mesures par diffraction de neutrons.

La cellule à enclumes de diamant

Les CED, dont le développement date d'une cinquantaine d'années [3], sont schématiquement composées de deux enclumes en diamant, de forme « brillant » modifiée, dans

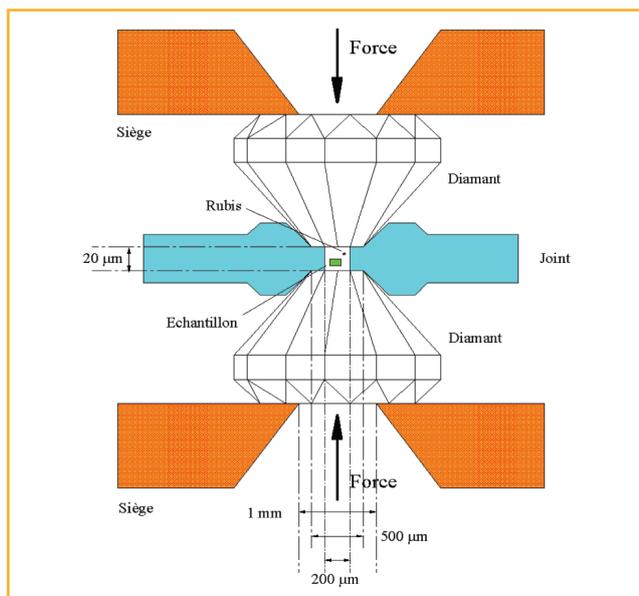


Figure 1 - Schéma d'une cellule à enclumes de diamant.

laquelle les pointes du brillant sont tronquées et se font face (figure 1). La petite surface (la culasse) a typiquement un diamètre entre $600\ \mu\text{m}$ ($P_{\text{max}} \sim 30\ \text{GPa}$) et $10\ \mu\text{m}$ ($P_{\text{max}} > 400\ \text{GPa}$). Une feuille métallique en inox ou en rhénium est placée entre les enclumes. Un trou percé au centre de l'empreinte de la culasse, dont le diamètre fait environ la moitié de celui de la culasse, forme le volume expérimental dans lequel sont placés l'échantillon, la jaugue de pression (une bille de rubis dont la luminescence est étalonnée, ou un métal dont l'équation d'état est connue) et un fluide transmetteur de pression dont le rôle est de rendre la pression aussi hydrostatique que possible.

Le petit volume des CED (figure 2) permet aisément de combiner les hautes pressions avec les basses ou les hautes températures. Les basses températures sont atteintes grâce à un cryostat, par exemple à circulation d'hélium. Pour les hautes températures, on peut utiliser un manchon chauffant autour de la CED, associé à un four autour des diamants (figure 2) pour atteindre des températures de l'ordre de



Figure 2 - Cellule à enclumes de diamant chauffante (diamètre 60 mm). Le petit cylindre gris en dessous de la cellule est le four placé autour des diamants. C'est la membrane déformable (à gauche) qui permet d'appliquer la force sur le piston.

1 000 K. Pour les plus hautes températures, la transparence des diamants dans un grand domaine de longueur d'onde permet d'utiliser des lasers, soit YAG, soit CO_2 , pour des températures de plusieurs milliers de degrés.

Les presses « gros volume »

Comme leur nom l'indique, le volume utile dans ce genre de presse est beaucoup plus important que dans les CED. Plus encore que pour ces dernières, il existe de nombreux types de telles presses, de toutes dimensions, depuis la presse géante de l'Institut de Physique des Hautes Pressions de Troïtsk, près de Moscou (dont un autre exemplaire se trouve à Clermont-Ferrand) jusqu'aux Presses Paris-Edinburgh [4] (figure 3), conçues à l'origine pour la diffraction de neutrons à la source à spallation d'ISIS (R.-U.), mais qui sont maintenant utilisées couramment, entre autres dans les centres de rayonnement synchrotron.

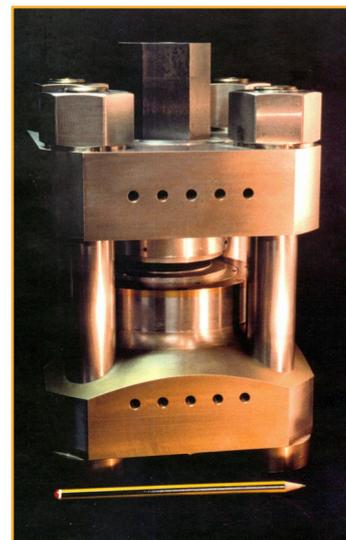


Figure 3 - Presse Paris-Edinburgh, conçue à l'origine pour la diffraction de neutrons.

Les presses multi-enclumes ont bénéficié ces dernières années d'améliorations considérables [5-6], qui ont permis d'atteindre des pressions supérieures à 100 GPa sur des échantillons de l'ordre du mm^3 , et ceci à haute température (figure 4).

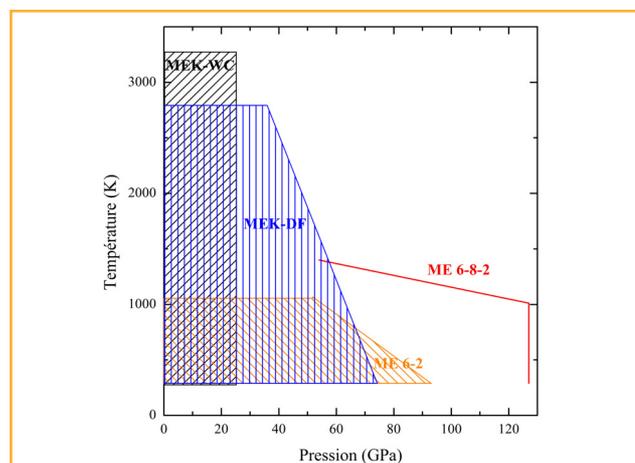


Figure 4 - Domaine pression-température accessible en presse multi-enclumes.

MEK/WC : presse type Kawai, enclumes en WC ; MEK/DF : id. en diamant fritté ; ME 6-2 : multi-enclume type 6-2 ; ME 6-8-2 : multi-enclume type 6-8-2. D'après [4].

Quelques exemples

Parmi l'énorme quantité de données accessibles dans la littérature scientifique, j'ai choisi de me concentrer sur trois exemples permettant de montrer l'intérêt des mesures cristallographiques sous haute pression. On débutera par un cas simple, le fer, qui a l'avantage de présenter un intérêt

tant pour les physiciens que pour les géophysiciens. Le deuxième exemple sera consacré aux métaux alcalins, qui permettront de constater que comprimer un composé simple (ils sont cubiques centrés) avec une seule espèce atomique, ayant un seul électron périphérique, peut conduire à des structures très compliquées et totalement inattendues. Finalement, je présenterai un des exemples permettant de réaliser les possibilités offertes par ce type de mesure pour les chimistes, et qui concerne la synthèse à haute pression et haute température de composés désirés, sans procéder par la technique « essais-erreurs ».

Le fer

Le fer présente un intérêt technologique évident. C'est de plus le constituant principal du noyau terrestre, dans lequel on distingue le noyau interne ou graine, solide, dans un domaine P-T de 365 GPa, 6 000 K – 330 GPa, 5 000 K, et le noyau externe fluide, jusqu'à 135 GPa, 4 000 K. Ces deux raisons suffisent à expliquer que cet élément a été (et continue à être) très abondamment étudié, pur et sous forme d'alliage, à haute pression et haute ou basse température. De plus, ses propriétés magnétiques ont aussi suscité de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Dans les conditions normales, le fer cristallise dans une structure cubique centrée (cc) : le fer α , qui est ferromagnétique. C'est sa seule phase magnétique. La figure 5 représente le diagramme de phase du fer [7]. À température ambiante, le fer transite aux alentours de 14 GPa vers une structure hexagonale compacte non magnétique, le fer ϵ . Aucune transition de phase n'apparaît lorsque la pression est élevée à 300 K, au moins jusqu'à 300 GPa [8]. À pression ambiante, le fer transite à 1 173 K (point de Curie) vers une structure cubique faces centrées, (cfc) paramagnétique : le fer γ . À plus haute température, on trouve une nouvelle phase cubique centrée, le fer δ . On a donc un diagramme de phase très simple, avec seulement quatre structures différentes. Deux points ont particulièrement attiré l'attention dans les dernières décennies : d'une part la détermination de la courbe de fusion à très haute pression et température, avec des retombées évidentes sur la géophysique interne, et d'autre part le mécanisme de la transition α - ϵ . Dans ce dernier cas, la question posée était de savoir si la transition ferromagnétique \rightarrow non magnétique précédait ou succédait à la transition structurale ou, en d'autres termes, si la perte du magnétisme déstabilisait la structure cc ou le contraire. Seule une technique permettant de mesurer simultanément

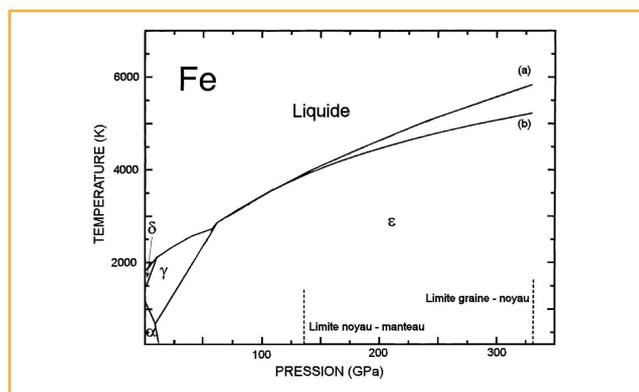


Figure 5 - Diagramme de phase du fer.

Les courbes (a) et (b) représentent deux courbes de fusion calculées. La phase α est cc, γ cfc, δ cc et ϵ hc (d'après [7]).

les propriétés structurales et magnétiques était à même d'y répondre. La technique utilisée est le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (acronyme anglais XMCD), qui est la différence d'absorption entre un faisceau X polarisé circulairement à droite et à gauche. Le signal d'absorption X est relié aux distances des premiers voisins et donne donc une information structurale, tandis que le signal de XMCD n'est différent de zéro que pour un composé ferromagnétique.

La figure 6 regroupe les résultats obtenus par absorption et XMCD [9] et montre que la transition magnétique précède la transition structurale. La très faible différence de position entre les deux courbes montre qu'il eût été vain d'espérer obtenir un résultat significatif par des mesures non simultanées, exactement dans les mêmes conditions thermodynamiques. Ces mesures ont été confirmées très récemment par des calculs *ab initio* de structure électronique qui démontrent que le désordre de spin dans un système augmente l'amplitude des déplacements atomiques [10]. De plus, les paramètres du couplage d'échange diminuent fortement pour les grandes amplitudes de distorsion de réseau. Il y a donc une interrelation des degrés de liberté structuraux et magnétiques qui provoque l'instabilité de la phase cubique centrée.

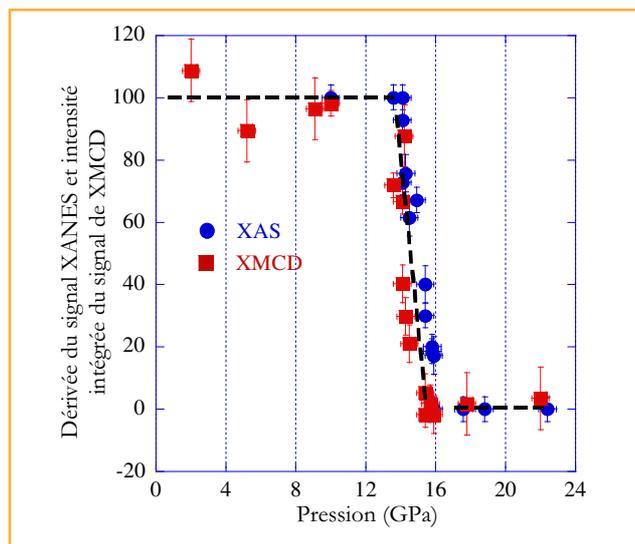


Figure 6 - Variation d'amplitude de la dérivée du signal XANES (points bleus) et de l'intensité intégrée du signal de XMCD (carrés rouges) en fonction de la pression.

Les métaux alcalins

Les métaux alcalins sont des corps particulièrement intéressants à étudier en fonction de la pression. En effet, leur faible point de fusion les a désignés pour être utilisés comme fluide réfrigérant dans les réacteurs nucléaires. Cette utilisation a provoqué de nombreuses études en fonction de la pression et de la température. Leur structure électronique avec un seul électron périphérique rend de plus la comparaison avec les modèles théoriques particulièrement fructueuse.

À l'ambiante, ils cristallisent dans une structure cubique centrée et transitent sous pression vers une structure cfc à 6,9 (Li [11]), 65 (Na [12]), 11,6 (K [13]), 7 (Rb [12]) et 2,25 GPa (Cs [14]), respectivement.

Ce qui est remarquable dans cette série de composés est d'une part la richesse du diagramme de phase et d'autre

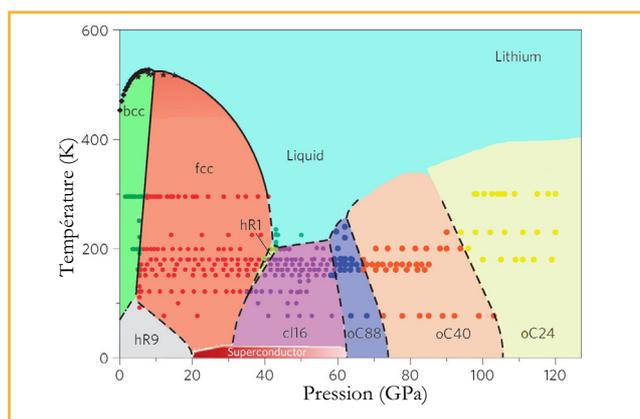


Figure 7 - Diagramme de phase du lithium.

Les structures sont nommées par leur symbole de Pearson. Les points colorés sont les points expérimentaux (d'après [15]).

part la courbe de fusion qui présente un maximum très marqué, pour descendre jusqu'à la température ambiante à 40 GPa pour le lithium [15] et même en dessous de 190 K à 50 GPa (voir figure 7). Cette dernière propriété, que l'on retrouve aussi pour le sodium par exemple, est attribuée au transfert $s \rightarrow p$ (ou $s \rightarrow d$ dans le cas des alcalins plus lourds) qui correspond au fait que la bande p (d) se peuple au détriment de la bande s .

Comme représentant de la famille des alcalins, nous allons prendre le rubidium. Il est donc cc à l'ambiante et transite vers une structure cfc à 7 GPa. À plus haute pression, plusieurs transitions de phase sont rencontrées. La première étude dans le domaine des 35 GPa, réalisée en dispersion d'énergie, observe trois nouvelles phases : Rb III à 13,5 GPa, Rb IV à 17 GPa et Rb V à 20 GPa, cette dernière étant identifiée à la phase IV du césium, soit $tI4$. Une nouvelle phase, Rb VI, est découverte au-dessus de 46 GPa [16], mais sa structure est non résolue. Il a fallu attendre le développement des plaques images pour que la diffraction en dispersion angulaire permette la détermination de structures (figure 8) [17]. Rb III n'a toujours pas été identifiée, mais par contre la structure de la phase Rb IV a été affinée dans le groupe d'espace $I4/mcm$, avec vingt atomes par maille. Ces structures « composites » avec un réseau « hôte » et des chaînes incommensurables dans les cavités du réseau ont été retrouvées dans plusieurs composés sous haute pression, comme les phases Sc II, Ba IV, Sr V [18]. Pratiquement simultanément, la structure de la phase Rb VI a été résolue (figure 8) [19]. C'est de nouveau une structure

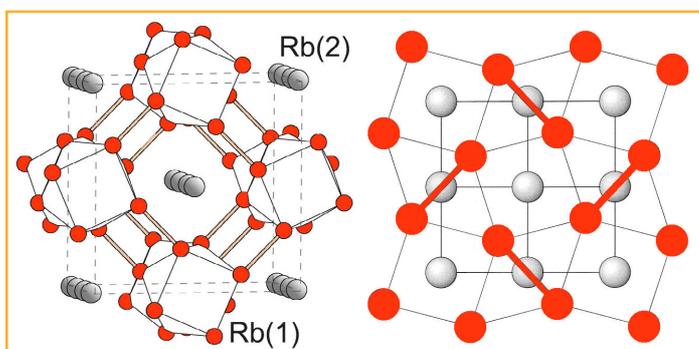


Figure 8 - À gauche : structure de Rb IV où des chaînes d'atomes (Rb(2) en gris) sont déconnectées à ceux du réseau rigide (Rb(1) en rouge) (d'après [17]). À droite : Rb VI (d'après [19]).

complexe, orthorhombique avec seize atomes par maille. Cette structure est similaire à celle de Cs V, ou à Si VI. Elle apparaît lorsque la transition électronique $s \rightarrow d$ est pratiquement complète.

Synthèse sous haute pression et nouveaux matériaux à propriétés remarquables

De nombreux procédés de synthèse sont utilisés de nos jours. La température est depuis le début de la chimie du solide le paramètre thermodynamique central pour la synthèse de nouveaux matériaux. Son association aux hautes pressions n'est apparue que relativement récemment, typiquement au milieu du siècle dernier. Cependant, comme on l'a vu plus haut, les hautes pressions, associées aux hautes températures, permettent d'accéder à des matériaux dans des structures impossibles à obtenir par d'autres méthodes. Une difficulté toutefois demeurait jusqu'à l'ouverture des centres de rayonnement synchrotron : les conditions optimales pression-température de synthèse étaient déterminées par la méthode « essais-erreurs » dans laquelle c'était à l'ambiante que l'on constatait si le composé répondait bien ou non aux espérances. Les techniques d'analyse cristallographique *in situ* permettent de déterminer en temps réel l'état d'avancement d'une réaction, et donc de déterminer les conditions optimales d'obtention d'un composé donné. Le but est de réduire le volume des réactifs, et donc d'accroître la réactivité chimique, de stabiliser des phases denses, et de récupérer à l'ambiante des phases stables ou métastables.

Là encore, et bien que ce domaine soit relativement nouveau, les exemples sont nombreux [20]. On peut citer les composés ultra durs, en général à base d'espèces atomiques légères (bore, carbone, azote, oxygène), les clathrates de silicium, dans l'optique de synthétiser des clathrates de carbone aux propriétés exceptionnelles, ou encore les supraconducteurs à haute température critique...

Nous allons illustrer les possibilités offertes par ces techniques avec les résultats obtenus pour la synthèse sous haute pression du composé BC_5 . Comme indiqué plus haut, les composés du bore et du carbone sont supposés pouvoir être ultra durs, c'est-à-dire pouvoir remplacer le diamant pour certaines applications spécifiques. L'idée de départ venait justement de la synthèse du diamant, obtenu en transformant du graphite sous haute pression et haute température. De la même manière, il pouvait être possible de partir de composés BC_x de structure graphitique. Une étude préliminaire en cellule diamant et chauffage laser a permis de montrer qu'à 20 GPa et des températures jusqu'à 2 200 K, les composés BC_x ($1 \leq x \leq 4$) se décomposent, et du diamant dopé au bore est obtenu. Dans toutes les conditions explorées, la trop forte concentration en bore déstabilisait les composés à haute température. Par contre, en utilisant du BC_5 turbostratique (graphite sans ordre le long de l'axe c), un composé de type diamant a été obtenu [21]. Sur la figure 9, les spectres de diffraction *in situ* obtenus à 24 GPa en fonction

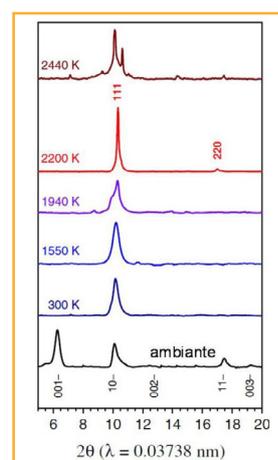


Figure 9 - Spectres de diffraction X de $t-BC_5$ à différentes températures à 24 GPa (les pics du milieu transmetteur de pression, NaCl, ont été soustraits) (d'après [20]).

de la température démontrent que BC₅ diamant est synthétisé à 2 200 K, alors que ce n'est pas le cas à 1 940 K, et que ce n'est plus le cas à 2 440 K. Cette étude a donc eu pour résultat la détermination des conditions optimales pour l'obtention de BC₅. Ceci a permis de synthétiser un plus gros volume en utilisant une presse gros volume, type Paris-Edinburgh, de récupérer à l'ambiante une quantité macroscopique de l'échantillon et de faire divers types de mesures qui ont confirmé ses propriétés exceptionnelles, sauf une, la prédiction qu'il devait devenir supraconducteur avec une T_c de 45 K [22].

Conclusion

L'utilisation conjointe des paramètres pression et température a ouvert un vaste domaine de recherche en cristallographie, qui concerne l'ensemble des sciences exactes – physique, chimie, biologie ou sciences de la Terre. Un des sujets qui n'a pas été abordé ici concerne la prédiction des structures rencontrées et/ou prévisibles dans les conditions extrêmes de pression et de température, par exemple en utilisant des programmes « évolutionnistes » [23], c'est-à-dire dans lesquels les programmes opèrent sur des populations de structures, partant de « parents » et trouvant finalement les structures les plus probables en suivant des règles d'« hérédité », éliminant les moins bonnes (énergétiquement parlant), et passant ainsi de génération en génération jusqu'à la génération finale. L'interaction des études théoriques et expérimentales a permis de nombreuses avancées récemment.

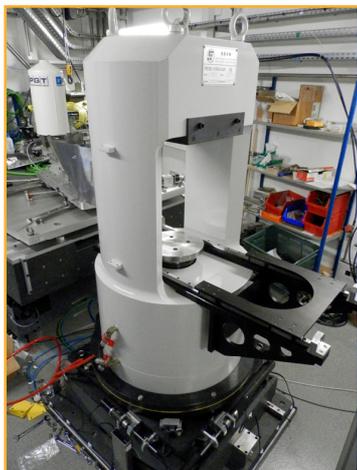


Figure 10 - La presse 1200 t de SOLEIL sur la ligne de diffraction X PSICHE.

Ces dernières années ont vu des développements techniques au niveau des appareillages haute pression-haute ou basse température, tant dans le domaine des cellules à enclumes de diamant que dans les « gros volumes » (voir la figure 10 qui présente la nouvelle presse accessible sur la ligne de diffraction X haute pression de SOLEIL) pour lesquels on a cité plus haut les domaines de pression-température accessibles maintenant avec les presses multi-enclumes, et au niveau des centres de rayonnement synchrotron, en particulier les sources de quatrième génération, ou laser à électrons

libres, et des sources de neutrons, principalement les sources à spallation. Ces développements, finalisés ou en cours, l'interaction théorie-expérience et l'utilisation de hautes pressions et hautes températures montrent que la cristallographie est encore une science vivante qui va permettre de nombreux progrès dans tous les domaines et qui mériterait d'attirer de nombreux jeunes scientifiques.

L'auteur remercie Christophe Bellin pour la relecture critique de cet article.

Références

- [1] Jamieson J.C., Lawson A.W., Nachtrieb N.D., New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure, *Rev. Sci. Instrum.*, **1959**, *30*, p. 1016.
- [2] Weir C.E., Lippincot E.R., Van Valkenburg A., Bunting E.N., Infrared studies in the 1- to 15 micron region to 30,000 atmospheres, *J. Res. Natl. Bureau Stand.*, **1959**, *A63*, p. 55.
- [3] Voir l'article de revue écrit pour le 50^e anniversaire des cellules à enclumes de diamant : Bassett W.A., Diamond anvil cell, 50th birthday, *High Pressure Res.*, **2009**, *29*, p. 163.
- [4] Besson J.M., Nelmes R.J., Loveday J.S., Hamel G., Pruzan P., Hull S., Neutron diffraction by time-of-flight spectroscopy on powder samples up to 15 GPa, *High Pressure Res.*, **1992**, *9*, p. 179.
- [5] Liebermann R.C., Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress, *High Pressure Res.*, **2011**, *31*, p. 493.
- [6] Kunimoto T., Irifune T., Pressure generation to 125 GPa using a 6-8-2 type multi-anvil apparatus with nano-polycrystalline diamond anvils, *J. Phys. Conf. Series*, **2010**, *215*, p. 012190.
- [7] Ma Y., Somayazulu M., Shen G., Mao H.K., Shu J., Hemley R.J., In situ X-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **2004**, *143*, p. 455.
- [8] Mao H.K., Wu Y., Chen L.C., Shu J.F., Hemley R.J., Pressure calibration to 304 GPa on the basis of X-ray diffraction measurements of Pt, Fe and Csl, *High Pressure Res.*, **1990**, *5*, p. 773.
- [9] Mathon O. et al., Dynamics of the magnetic and structural α - ϵ phase transition in iron, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, p. 255503.
- [10] Mankovsky S. et al., Pressure induced bcc to hcp transition in Fe: magnetism-driven structure transformation, *Phys. Rev. B*, **2013**, *88*, p. 184108.
- [11] Olinger B., Shaner J.W., Lithium, compression and high pressure structure, *Science*, **1983**, *219*, p. 1071.
- [12] Hanfland M., Loa I., Syassen K., Sodium under pressure: bcc to fcc structural transition and pressure-volume relation to 100 GPa, *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, p. 184109.
- [13] Olijnyk H., Holzapfel W.B., Phase transitions in K and Rb under pressure, *Phys. Lett. A*, **1983**, *99*, p. 381.
- [14] Hall H.T., Barnett J.D., Merrill L., High pressure polymorphism in cesium, *Science*, **1964**, *146*, p. 1297.
- [15] Guillaume C.L. et al., Cold melting and solid structures of dense lithium, *Nature Physics*, **2011**, *7*, p. 211.
- [16] Winzenick M., Vijayakumar V., Holzapfel W.B., High-pressure X-ray diffraction on potassium and rubidium up to 50 GPa, *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, p. 12381.
- [17] Schwarz U., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M., Rubidium-IV: a high pressure phase with complex crystal structure, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, p. 4085.
- [18] Voir McMahon M.I., High-pressure crystallography, *Top. Curr. Chem.*, **2012**, *315*, p. 69 et réf. citées.
- [19] Schwarz U., Syassen K., Grzechnik A., Hanfland M., The crystal structure of rubidium-VI near 50 GPa, *Solid State Commun.*, **1999**, *112*, p. 319.
- [20] Pour une bibliographie récente, on peut consulter l'article de revue : Le Godec Y., Toulemonde P., Synthèse de nouveaux matériaux à propriétés remarquables sous conditions extrêmes, in *Hautes Pressions : les nouveaux enjeux*, Publications MRCT, Paris, **2012**, p. 57.
- [21] Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Andraut D., Le Godec Y., Mezouar M., Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike BC₅, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, p. 015506.
- [22] Calandra M., Mauri F., High-Tc superconductivity in superhard diamondlike BC₅, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*, p. 016401.
- [23] Voir par exemple : Oganov A.R., Glass C.W., Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 244704.



Alain Polian

est directeur de recherche à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UPMC Paris 6*.

* Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, IMPMC, UMR CNRS 7590, 4 place Jussieu, F-75005, Paris.
Courriel : alain.polian@impmc.upmc.fr