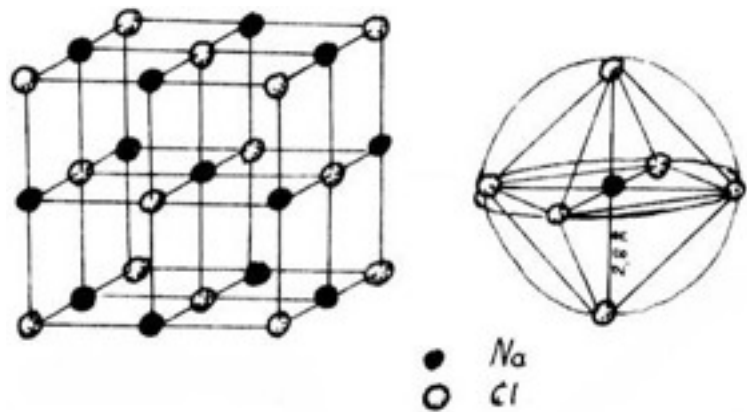


Un peu de cristallographie

(Extrait de «Introduction à la cristallographie»)

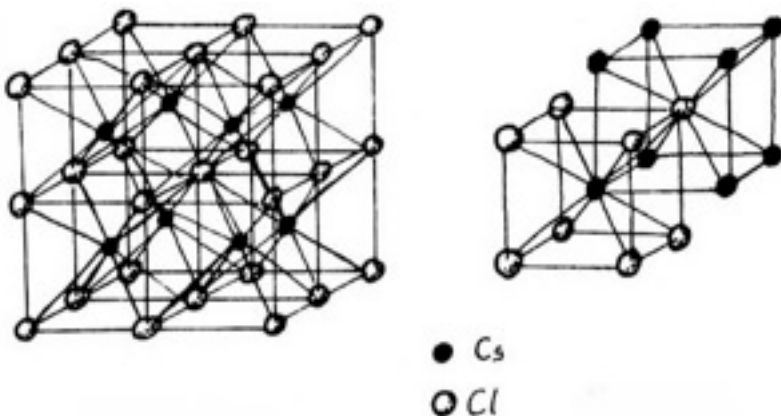
La cristallographie est une science qui a pris naissance au début du XXe siècle avec la découverte des rayons X. Elle a pour but d'élucider la relation entre la composition chimique et l'arrangement des atomes dans les cristaux. Dans un sens plus large, elle examine les relations entre les arrangements atomiques et les propriétés physiques des substances cristallisées.

Reprenons la configuration de la halite. Nous pouvons décrire la relation entre les atomes en disant que chaque atome de sodium est entouré de six atomes de chlore situés à égale distance. On dit que sur la première sphère de coordination de rayon 2.8 \AA , il y a six atomes de chlore¹.



Configuration atomique de NaCl,

On définit les droites de coordination que l'on obtient en reliant l'atome considéré (ici le sodium) avec ses plus proches voisins. On appelle encore polyèdre de coordination le polyèdre qu'on obtiendrait en faisant passer des plans par les atomes coordonnés. Dans le cas de la halite, le polyèdre de coordination est un octaèdre. Remarquons encore que chaque atome de chlore est également entouré de six atomes de sodium en coordination octaédrique.



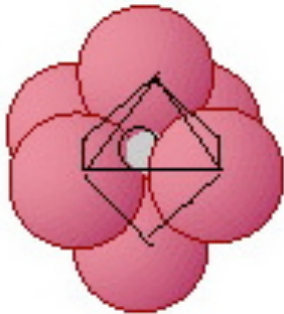
Examinons maintenant la configuration du chlorure de césium : on voit que chaque atome de césium est entouré de huit atomes de chlore.

Structure de CsCl et polyèdre de coordination

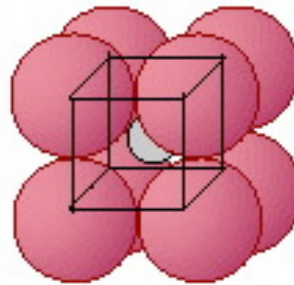
¹ On pourrait compléter cette image en ajoutant qu'il y a une deuxième sphère de coordination de rayon $2.8\sqrt{2} \text{ \AA}$ sur laquelle on trouve 12 atomes de sodium.

Le polyèdre de coordination est un cube. Pourquoi alors NaCl et CsCl, tous deux chlorures d'un métal alcalin dont les liaisons chimiques sont semblables, présentent une différence de structure?

On s'est rapidement rendu compte que la taille des atomes était un facteur prépondérant de l'arrangement structural. Ainsi, dans le cas de la halite, l'atome de sodium est suffisamment petit pour pouvoir se loger entre six atomes de chlore. Dans le cas du césium, dont le rayon ionique est plus grand que celui du sodium, il faut un interstice plus grand, celui qui existe entre 8 atomes en coordination cubique.



Atome de Na à l'intérieur d'un polyèdre octaédrique défini par 6 atomes de Cl.

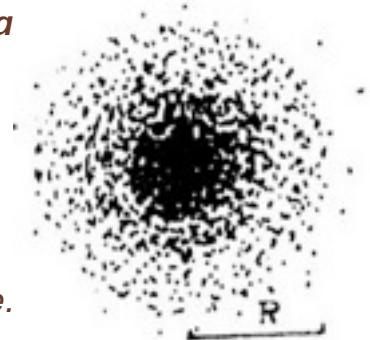


Atome de Cs à l'intérieur d'un polyèdre cubique défini par 8 atomes de Cl.

La taille des atomes

On sait qu'un atome est constitué d'un noyau formé de particules lourdes, protons et neutrons, autour duquel gravitent un nombre plus ou moins grand d'électrons. D'une manière un peu simpliste, on peut considérer l'atome comme un noyau entouré d'un brouillard électronique dont la densité décroît rapidement à partir d'une certaine distance du noyau. On peut considérer le rayon atomique comme étant la distance, depuis le centre de l'atome, à partir de laquelle la densité électronique devient négligeable. Les facteurs qui conditionnent la taille d'un atome sont de trois types et dépendent :

- 1. du nombre d'enveloppes électroniques et de la charge nucléaire de l'atome;*
- 2. de l'état neutre ou excité de l'atome ;*
- 3. de diverses causes externes à l'atome.*



Densité électronique et rayon de l'atome.

Si on considère une colonne verticale du tableau périodique, on remarque que la taille des atomes augmente du haut vers le bas. Par contre elle diminue de gauche à droite sur une même rangée.

Li 1.56							
Na 1.91	Mg 1.60	Al 1.43	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99	
K 2.34							
Rb 2.5							
Cs 2.71							

Variation du rayon atomique le long d'une rangée et le long d'une colonne

	Li	Na	K	Rb	Cs
état neutre	1.56	1.91	2.34	2.50	2.71
une charge +	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65

Rayon électronique de divers atomes en fonction de leur degré d'ionisation.

On explique facilement ce phénomène : dans une même colonne le nombre d'enveloppes électroniques augmente du haut vers le bas. Sur une même rangée le nombre d'enveloppes électroniques est constant, mais la charge du noyau augmente de gauche à droite (rangée), entraînant la contraction du nuage électronique.

La taille de l'atome est aussi fortement influencée par son état d'excitation. La perte d'un ou plusieurs électrons contracte le nuage électronique, entraînant la diminution du rayon de l'atome. Inversement, le gain d'un ou deux électrons entraîne l'augmentation du rayon atomique. Le type de liaison influence aussi la taille de l'atome. On parle de rayon ionique dans les composés ioniques, de rayon covalent dans les composés covalents, de rayon métallique dans les métaux et les alliages.

Encombrement des constituants structuraux

Les structures des métaux sont intéressantes, car les liaisons métalliques ne sont pas dirigées et on peut considérer les atomes comme des sphères soumises à un champ d'attraction isotrope. Ces dernières cherchent à s'assembler en réalisant un remplissage maximum de l'espace. Il y a deux manières de réaliser un tel remplissage. Tout d'abord, dans un plan, la manière d'assembler des sphères de la façon la plus serrée possible consiste à entourer chaque sphère de six autres. On réalise ainsi un assemblage hexagonal qui rappelle la disposition des nids d'abeilles.

Remarquons que chaque sphère est entourée de six interstices alors que chaque interstice n'est entouré que de trois sphères. Il y a donc deux fois plus d'interstices que d'atomes.



Oranges disposées selon un assemblage compact dans le plan. La symétrie est

La manière la plus rationnelle d'adjoindre à cette couche d'atomes une deuxième couche, consiste à disposer les atomes de la couche supérieure exactement au-dessus des interstices de la

première, de telle manière qu'un atome repose toujours sur trois atomes de la couche inférieure. La troisième couche se dispose de la même manière. Deux possibilités peuvent alors se présenter :

1. les atomes de la troisième couche sont exactement à l'aplomb des atomes de la première couche, ce qui détermine un empilement de type ABABA.
2. les atomes de la troisième couche sont exactement au-dessus des interstices de la première couche, non couverts par les atomes de la deuxième couche, ce qui détermine un empilement de type ABCABC.

On voit ci-dessous ces deux configurations. Le type ABABA entraîne une symétrie hexagonale, le second type une symétrie cubique avec réseau cubique à faces centrées. On parle d'assemblage cubique compact ou d'assemblage hexagonal compact. Dans les deux cas le taux de remplissage de l'espace est maximum, soit 74% du volume total. Chaque atome est entouré de 12 autres atomes : le nombre de coordination est 12.

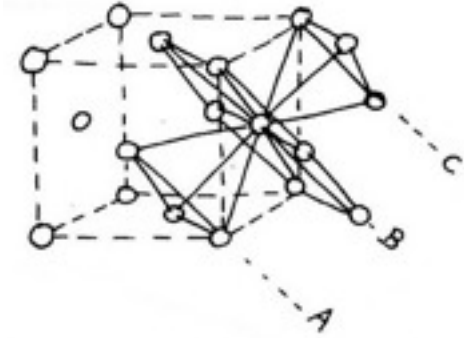


Assemblage hexagonal compact



Assemblage cubique compact

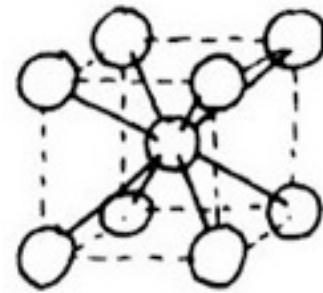
Il existe un troisième type d'assemblage métallique, caractérisé par un nombre de coordination de 8. Il s'agit de la structure du type tungstène à l'intérieur de laquelle chaque atome est entouré de huit autres situés au sommets d'un cube. L'assemblage n'est plus tout à fait compact et le taux de remplissage n'est plus que de 68 %. La structure est cubique, avec un réseau centré.



Assemblage cubique compact avec sa maille cubique à faces centrées



L'atomium de Bruxelles, un modèle d'assemblage cubique centré



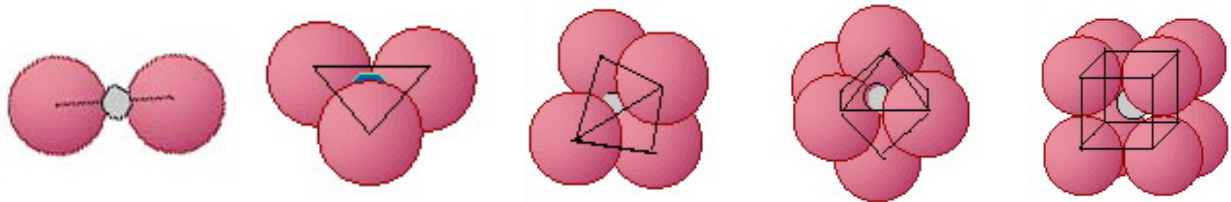
Assemblage cubique centré.

Structure cristalline des divers métaux usuels		
remplissage	réseau	m é t a l
compact, 74 %	hexagonal	Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Co
compact, 74 %	cubique à faces centrées	Ca, Sr, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Al, Pb
68 %	cubique centré	Cs, Ba, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe

Composés de type AB

Nous avons vu, avec les exemples de NaCl et CsCl, que la taille des atomes était responsable, pour une grande part, de la structure des composés de type AB. Si le rayon de l'atome A est très petit vis-à-vis de celui de l'atome B, il ne peut être entouré que de 2 atomes B si on veut qu'ils soient en contact

l'un avec l'autre. Si la taille de l'atome A augmente, il arrive un stade où il a juste la taille convenable pour s'insérer entre trois atomes B situés aux sommets d'un triangle équilatéral; le nombre de coordination vaut 3. Si la taille de l'atome A croît encore, on arrive à la coordination 4 dans laquelle il occupe tout l'espace laissé libre par 4 atomes B situés aux sommets d'un tétraèdre. En augmentant encore de taille, on passera successivement à la coordination 6 (octaèdre), 8 (cube) et finalement à une structure de type métallique, si les rayons des atomes A et B sont identiques.



coordinance 2 coordinance 3 coordinance 4 coordinance 6 coordinance 8

Les polyèdres de coordination dépendent des tailles relatives des atomes liés.

*Polyèdre de coordination en fonction des
tailles relatives des atomes*

<i>Nb. de coord.</i>	<i>Disposition des atomes B</i>	<i>$\frac{\text{rayon de A}}{\text{rayon de B}}$</i>
2	<i>sur une ligne avec A</i>	<i>< 0.15</i>
3	<i>sommets d'un triangle</i>	<i>0.155 → 0.285</i>
4	<i>sommets d'un tétraèdre</i>	<i>0.285 → 0.414</i>
6	<i>sommets d'un octaèdre</i>	<i>0.414 → 0.732</i>
8	<i>sommets d'un cube</i>	<i>0.732 → 1</i>

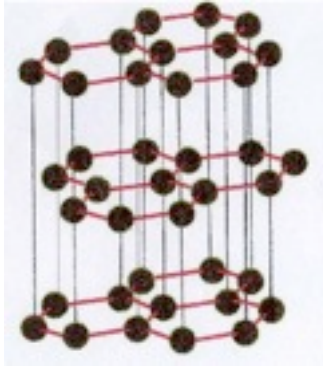
Si nous appliquons cette règle à NaCl et CsCl, nous trouvons :

<i>NaCl :</i>	$\frac{R_{Na}}{R_{Cl}} = \frac{0.98}{1.81} = 0.54$	<i>coordinance 6 (octaèdre)</i>
<i>CsCl :</i>	$\frac{R_{Cs}}{R_{Cl}} = \frac{1.65}{1.81} = 0.91$	<i>coordinance 8 (cube)</i>

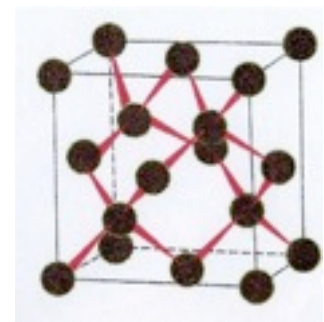
Influence des liaisons

*Nous n'avons examiné que des exemples se rapportant à un seul type de liaison, soit métallique, soit ionique. Cependant, au sein d'un même cristal, on peut observer plusieurs types de liaison. Un exemple intéressant est celui du graphite. Nous observons une structure dite **en couches**. A l'intérieur*

d'une même couche, chaque atome de carbone est entouré de trois autres atomes à des distances de 1.42 Å. La liaison est de type **covalent**. Chaque couche est éloignée de la suivante d'une distance de 3,4 Å. Les liaisons entre les couches est de type "**van der Waals**". C'est une liaison très faible. Cela explique la très faible résistance du graphite aux contraintes mécaniques et sa faible dureté. Les liaisons covalentes ont une influence importante sur les structures car elles sont directionnelles. Ainsi, pour le diamant, une autre forme cristallisée du carbone, les atomes C présentent 4 liaisons orientées, faisant entre elles un angle de 109° 28'. Malgré que les atomes aient tous un rayon identique, le nombre de coordination est 4. Le polyèdre de coordination est le tétraèdre. Chaque atome est à 1.54 Å de son voisin immédiat. Les liaisons sont très fortes et il n'y a pas de zones de faiblesse comme c'est le cas pour le graphite. La cristallisation du carbone dans l'une ou l'autre de ces structures (polymorphisme du carbone), dépend des conditions de pression et de température lors de la formation du minéral. La structure du diamant, plus dense, implique des pressions de formation très élevées.



Structure du graphite

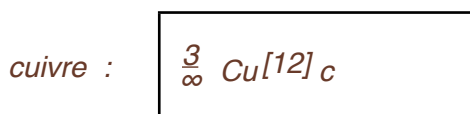


Structure du diamant

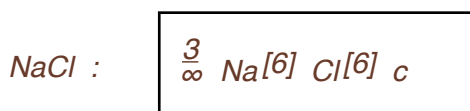
Les formules cristallographiques

La description d'une structure au moyen du motif, de la maille élémentaire et du groupe de symétrie est importante, mais elle ne permet pas de "visualiser" les relations intimes entre atomes voisins. Aussi emploie-t-on parfois une notation particulière dite "notation de Machatchki".

On utilise la formule chimique du corps considéré en indiquant à côté de chaque atome, en exposant et entre parenthèses crochets, la coordinence. On fait précéder la formule des symboles $1/\infty$, $2/\infty$ ou $3/\infty$, qui précisent s'il s'agit d'une structure en chaîne, en couche ou à trois directions d'extension. La formule se termine par une lettre qui indique le système cristallin. Les formules des diverses structures que nous avons déjà mentionnées s'écrivent :

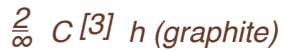


ce qui se lit : structure cellulaire, chaque atome de Cu est entouré de 12 autres; système hexagonal.



structure cellulaire, chaque atome de Na est entouré de six autres et réciproquement; système cubique.

Graphite :



structure en couches; à l'intérieur d'une couche, chaque atome de C est entouré de trois autres atomes; système hexagonal, structure de type graphite.

Si encore, dans une formule, on veut distinguer plusieurs sphères de coordination, on peut l'exprimer aisément dans l'exposant. Ainsi l'arrangement atomique du tungstène peut s'écrire :



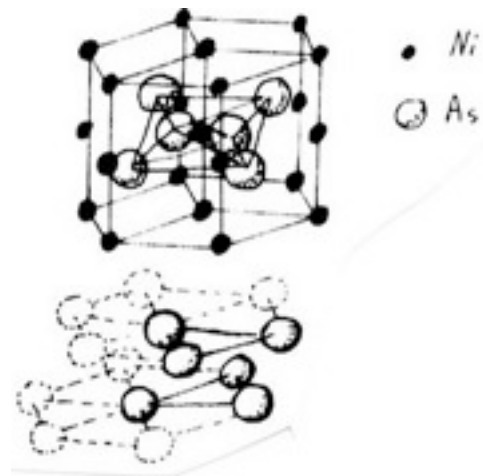
De cette manière on indique qu'au-delà de la première sphère de coordination qui comprend 8 atomes, on trouve encore 6 atomes immédiatement voisins (à une distance de 15% plus grande).

Quelques structures classiques

Nickeline $Ni [6] As [6] h$

Tout atome de Ni possède un entourage octaédrique (un peu déformé) d'atomes d'As.

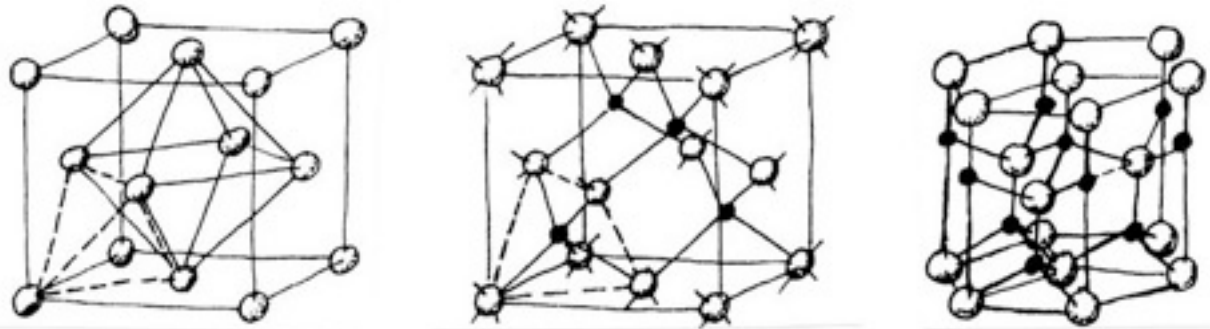
Chaque atome d'As est entouré de six atomes de Ni situés aux sommets d'un prisme trigonal. D'une autre manière on peut considérer cette structure comme un assemblage compact hexagonal de gros atomes d'As. Dans les interstices octaédriques de cet assemblage prennent place les petits atomes de Ni. On trouve de nombreux composés qui cristallisent avec cette structure : NiSb, CoS, CoSe, CoTe, etc...



Structure de la Nickéline

Il est intéressant de constater qu'on retrouve souvent le schéma d'un assemblage compact de gros atomes (généralement les anions) entre les interstices desquels se logent des atomes plus petits (les cations). Examinons l'assemblage cubique compact qui détermine un réseau cubique à faces centrées. Nous observons qu'entre les atomes il y a des lacunes octaédriques et des lacunes tétraédriques. Notons que ces dernières sont deux fois plus nombreuses que les précédentes. En nous reportant à la structure de NaCl, nous découvrons qu'elle est constituée d'un assemblage cubique compact de gros atomes de Cl et que les petits atomes de Na prennent place dans les interstices octaédriques.

De même, dans la structure de la blende, $Zn^{[4]} S^{[4]}_c$, est un assemblage cubique compact de gros atomes de S, les petits atomes de Zn occupant la moitié des lacunes tétraédriques. Un autre forme de sulfure de zinc, la wurtzite, $Zn^{[4]} S^{[4]}_h$, est un assemblage hexagonal compact d'atomes de S, les atomes de Zn occupant également la moitié des lacunes



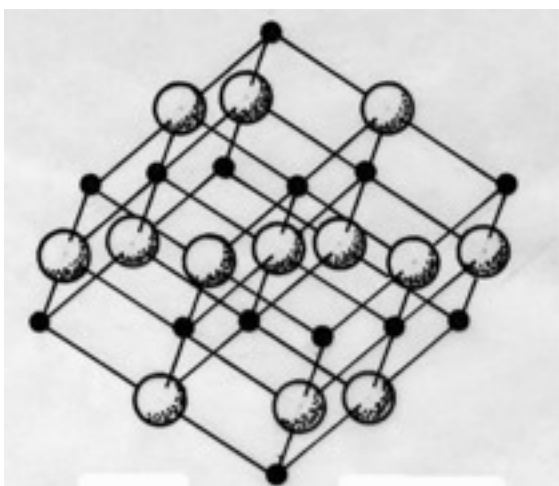
tétraédriques.

Assemblage cubique compact

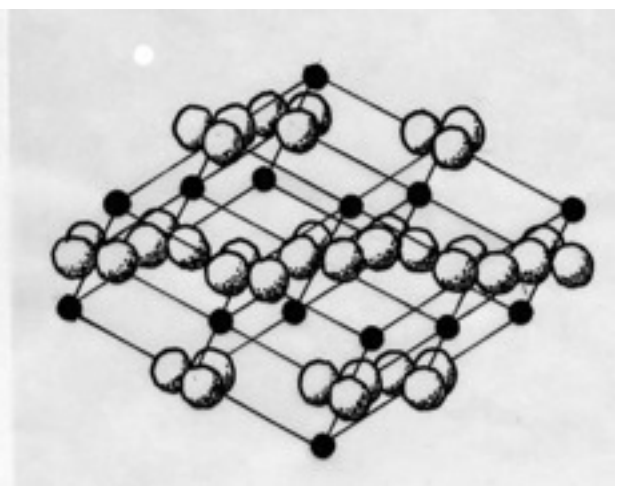
Structure de la blende, ZnS

Structure de la wurtzite, ZnS

Dans de nombreux cas, les cations sont trop gros pour occuper exactement les interstices d'un assemblage compact et les structures sont alors déformées. Beaucoup de structures peuvent se rapporter à des modèles de type assemblage compact. Par exemple, on peut "simplifier" certaines structures en considérant les radicaux anioniques comme de gros cations. Par exemple, la structure de la calcite peut être comparée à un assemblage cubique compact de radicaux CO_3 . Les atomes de Ca prennent place dans les interstices octaédriques. Cet assemblage est imparfait et il est un peu déformé dans le sens d'un aplatissement dans la direction de l'axe ternaire.



Structure de la halite, NaCl



Structure de la calcite, $CaCO_3$

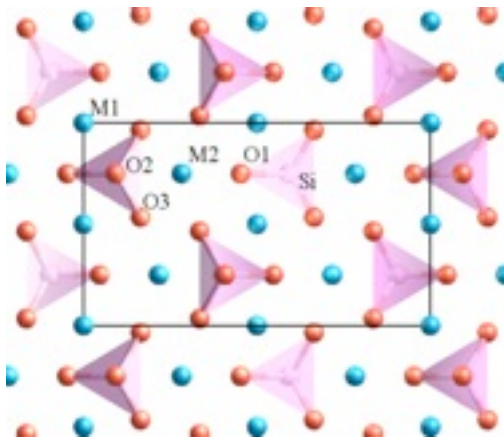
Structures des minéraux silicatés

L'oxygène et le silicium s'unissent pour former un ion complexe (ou radical anionique), constitué d'un atome central de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène situés aux 4 sommets d'un tétraèdre. Ces atomes sont liés par des liaisons covalentes qui les unissent très fermement. A cause de sa forme, ce radical porte le nom de tétraèdre SiO_4 .



Le tétraèdre SiO_4

Chaque atome d'oxygène possède une valence libre qui lui permet de se lier soit avec un cation, soit avec un atome de silicium d'un autre tétraèdre. Ce dernier cas permet la polymérisation des radicaux SiO_4 . Le mode d'association des tétraèdres permet de classer les silicates, minéraux qui constituent plus de 80% de l'écorce terrestre. Nous trouvons successivement :

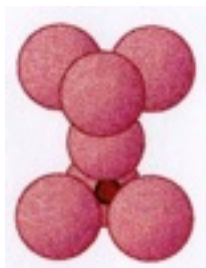


Structure de l'olivine

Les nésosilicates, dont les tétraèdres SiO_4 sont complètement isolés les uns des autres, formant des sortes d'îlots. On parle parfois de configuration insulaire.

L'olivine est un exemple de nésosilicate de formule $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$. Les groupes SiO_4 sont isolés les uns des autres. Les atomes d'oxygène constituent grossièrement un assemblage hexagonal compact. Les atomes de Fe et Mg se situent dans les lacunes tétraédriques.

Dans les **sorosilicates** et les **cyclosilicates**, les radicaux SiO_4 sont polymérisés par groupes de deux pour les premiers, de trois, quatre ou six pour les seconds.



Si_2O_7



Si_3O_9



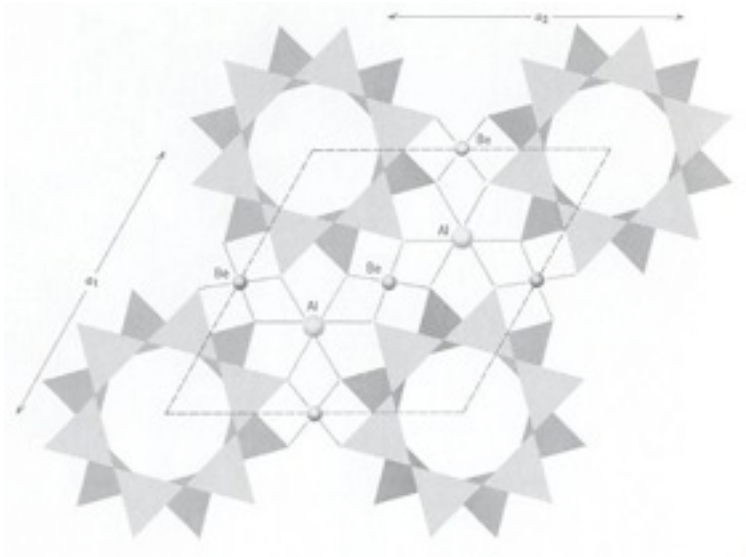
Si_4O_{12}



Si_6O_{18}

Soro- et cyclosilicates : polymérisation des tétraèdres SiO_4 par groupes de 2, 3, 4 ou 6.

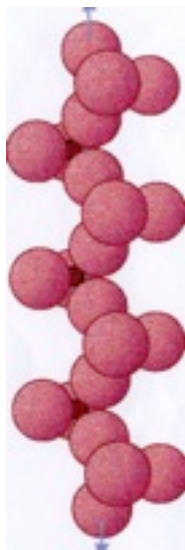
Le béryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, est un sorosilicate caractérisé par la présence d'anneaux Si_6O_{18} . Ceux-ci sont empilés les uns au-dessus des autres, reliés entre eux par l'intermédiaire d'atomes de Be liés chacun à 4 oxygènes et d'atomes Al, liés à 6 atomes d'oxygène. Il est intéressant de noter que les canaux verticaux, qui ne sont occupés par aucun atome, peuvent héberger quelques atomes étrangers à la structure, tels Na, K, Cs ou même des gaz rares.



Structure du Béryl :
projection sur le plan (100).

Dans les *inosilicates*, ou *silicates en chaînes*, les tétraèdres polymérisent en chaînes simples ou complexes. Ces chaînes "anioniques" ont respectivement des formules SiO_3 ou Si_4O_{11} , avec respectivement 2 et 6 charges négatives.

Les chaînes constituent les squelettes de deux importantes familles de minéraux : les *pyroxènes*, caractérisés par des chaînes simples SiO_3 , et les *amphiboles*, caractérisées par des chaînes doubles Si_4O_{11} .



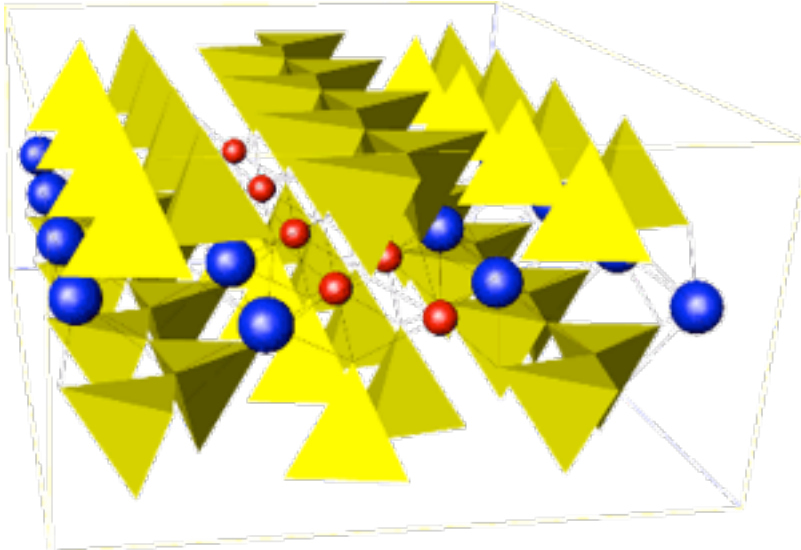
Chaîne simple : SiO_3



Chaîne double : Si_4O_{11}

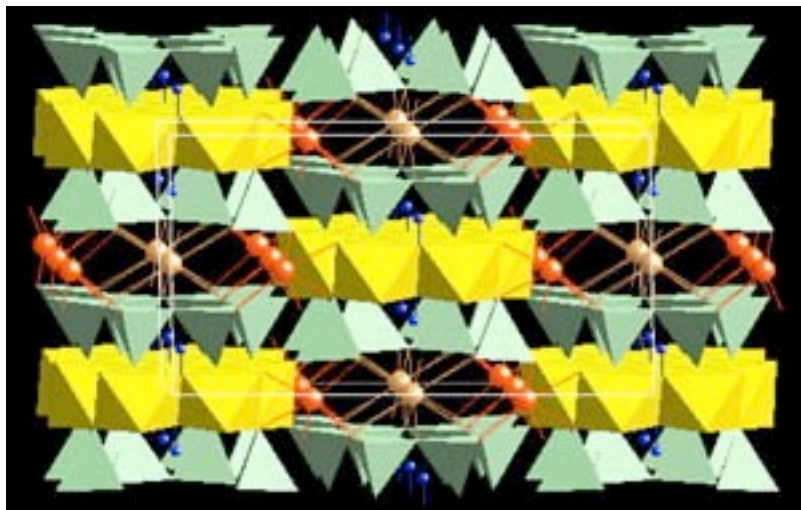
Inosilicates ou silicates en chaînes.

Sur la structure du diopside, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, un pyroxène, les chaînes simples de tétraèdres liés par leurs sommets sont vues en bout. Elles portent 2 charges négatives pour chaque SiO_3 . Elles sont unies par des cations Mg hexacoordinés (en rouge) à des atomes d'oxygène et des cations Ca (en bleu) entourés de 8 atomes d'oxygène.



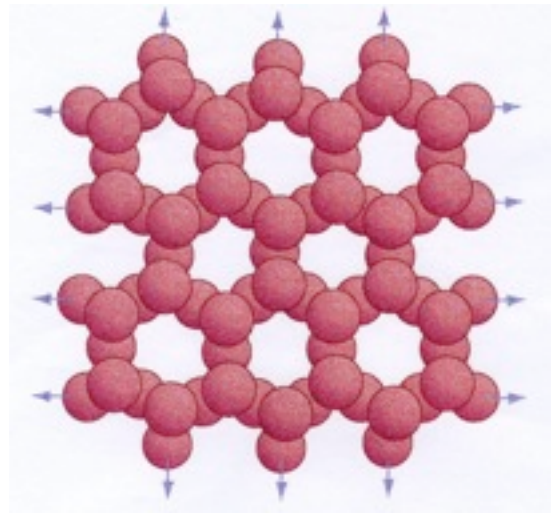
Structure du diopside

La structure de la trémolite, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{S}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, est caractérisée par la chaîne double des amphiboles. Sur le dessin, les chaînes sont vues en bout. Entre les chaînes on voit les atomes de Mg situés au centre d'octaèdres (en jaune) dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène des tétraèdres SiO_4 ou par des groupes OH. Le calcium (en rouge) est coordonné à 8 atomes d'oxygène.



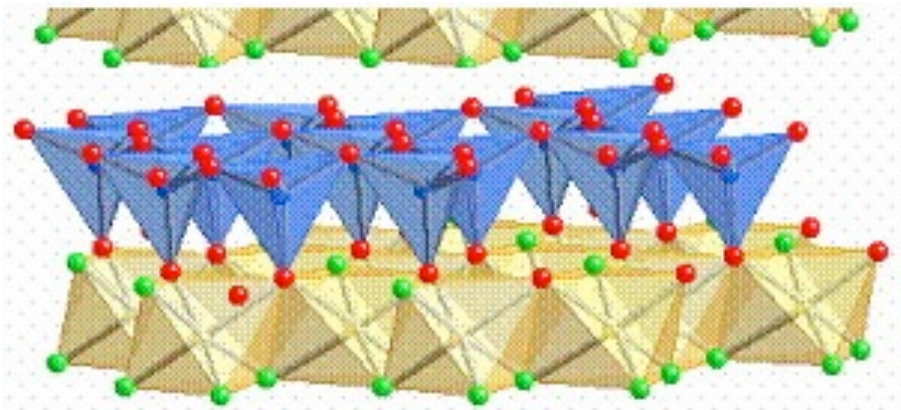
Structure de la trémolite

Dans les *phyllosilicates*, ou *silicates en couches*, les tétraèdres sont polymérisés dans deux directions d'extension pour former de véritables couches anioniques Si_2O_5 . Les phyllosilicates ressemblent donc à des sandwichs, et ils se subdivisent en plusieurs types structuraux suivant la manière dont les couches se superposent.



Polymérisation des tétraèdres SiO_4 dans 2 directions d'extension.

Parmi ces types, mentionnons celui de la kaolinite, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_8$. La couche de tétraèdres est fortement liée à une couche octaédrique constituée d'un atome central d'Al lié à deux atomes d'oxygène (les atomes libres du tétraèdre) et à 4 groupes OH. Ces couches sont électriquement neutres et ne sont maintenues ensemble que par des liaisons de van der Waals. Les propriétés mécaniques de ces minéraux sont très faibles et le clivage parallèle au plan des couches est extrêmement aisé.



Structure de la kaolinite

La muscovite, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, montre une structure un peu plus complexe. Une couche d'octaèdres est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques SiO_4 . On trouve un atome d'aluminium au centre des octaèdres, lié à deux atomes d'oxygène (communs aux tétraèdres) et 4 groupes OH. Les sommets des tétraèdres sont dirigés vers les octaèdres. Ces couches mixtes octaèdres/tétraèdres ne sont pas neutres car il y a substitution partielle de Si^{+4} par Al^{+3} dans les couches tétraédriques dans la proportion de

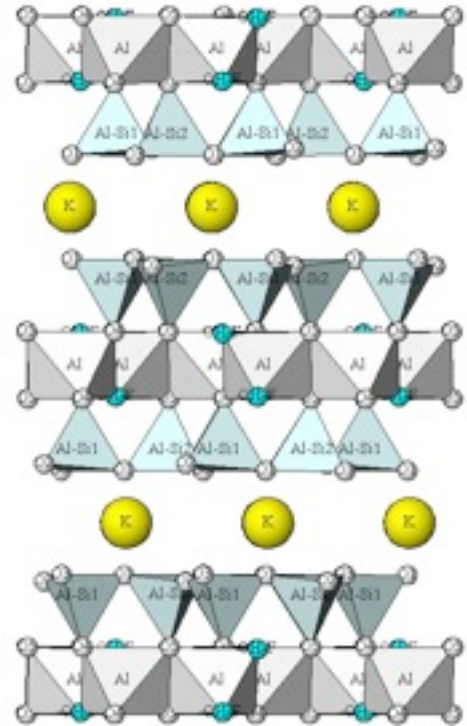
un tétraèdre AlO_4 pour 3 tétraèdres SiO_4 . C'est pour cela que la couche tétraédrique est désignée par $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$. Pour lier ces couches entre elles (et compenser l'excès de charges négatives) on trouve une couche intermédiaire de cations K. La faible liaison au niveau des atomes de potassium est responsable du plan de clivage caractéristique des micas.

Dans les tectosilicates, les tétraèdres sont polymérisés dans les trois directions de l'espace. Chaque tétraèdre partage ses 4 atomes d'oxygène avec 4 tétraèdres voisins. La proportion est théoriquement alors SiO_2 , formule électriquement neutre qui correspond à celle du quartz et de ses diverses formes polymorphes (tridymite, cristobalite..).

Là aussi, le remplacement partiel du silicium par l'aluminium au centre des tétraèdres, permet d'admettre divers cations dans la structure. Ainsi, dans l'importante famille des feldspaths, on trouve l'orthose K (AlSi_3O_8), l'albite $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, dans lesquels la substitution d'un atome de Si par un atome d'Aluminium dans un tétraèdre sur quatre, permet l'introduction d'un atome monovalent dans la structure (K, Na). Il faut un taux de substitution plus élevé (1:2), pour permettre l'arrivée de cations bivalents. C'est le cas de l'anorthite, $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.

La sodalite montre une structure cellulaire de tétraèdres SiO_4 . Un remplacement de la moitié des atomes de Si par des atomes d'Al permet d'incorporer dans la structure des atomes Na et de Cl, aboutissant alors à la structure de la sodalite $\text{Na}_4\text{Cl}(\text{SiAlO}_4)_3$. Les atomes de Cl prennent alors place aux sommets et au centre du cube, les atomes de Na sur les diagonales internes du cube, à diverses hauteurs.

Disposition des tétraèdres SiO_4
dans la structure de la sodalite



Structure de la muscovite

