

---

# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

---

## *Application du logiciel CRISTAL aux notions de Coordinnence et de Polyèdre de coordination*

par B. DIAWARA

Laboratoire d'Informatique Chimique, ENS de Chimie de Paris  
11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05

et M. LALLEMANT, J.-P. LARPIN

Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des solides, UA 23 CNRS  
Université de Bourgogne, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex

---

### 1. LE LOGICIEL CRISTAL

Le logiciel CRISTAL permet, à partir d'un réseau et d'un motif décrits par l'utilisateur, de générer une représentation en 3D de la structure cristallographique correspondante (modèle éclaté ou compact). La structure obtenue peut être visualisée sous n'importe quel angle ou modifiée par suppression d'atomes ou tracé de liaisons supplémentaires. De plus les plans réticulaires et les rangées peuvent être matérialisés à partir de leurs indices ou de la désignation d'atomes. Les structures engendrées peuvent être enregistrées sur fichier.

CRISTAL a été présenté au cours des différentes éditions des journées MIEC (Pau - 1989 ; Mulhouse - 1991 ; Paris - 1993). Une

nouvelle version profondément remaniée fonctionnant à la fois sur PC sous Windows et sur Macintosh est maintenant disponible. Elle est livrée, avec un Manuel de l'utilisateur et un Guide Pédagogique en couleurs, soit en français soit en anglais\*.

Cet article se propose de montrer les potentialités du logiciel CRISTAL dans le domaine de la coordinence des atomes et des ions, ainsi que dans celui de la description des polyèdres de coordination et de leurs enchaînements.

## 2. STRUCTURES MÉTALLIQUES ET POLYÈDRES DE COORDINATION

En première approximation, la structure des métaux peut se réduire au problème géométrique de l'assemblage compact de sphères. Dans un métal pur, tous les atomes sont assimilables à des sphères identiques et la liaison métallique n'étant ni dirigée, ni saturable, la structure de plus basse énergie sera celle où la distance entre atomes est la plus petite possible, c'est-à-dire celle correspondant à l'assemblage de sphères contraintes à occuper un espace minimum.

En réalité, pour les métaux purs, on observe principalement deux successions très simples de couches compactes de sphères notées (1), (2), (3) ;

$$\dots(1) - (2) - (1) - (2) - (1)\dots \quad \text{(a)}$$

$$\dots(1) - (2) - (3) - (1) - (2) - (3) - (1)\dots \quad \text{(b)}$$

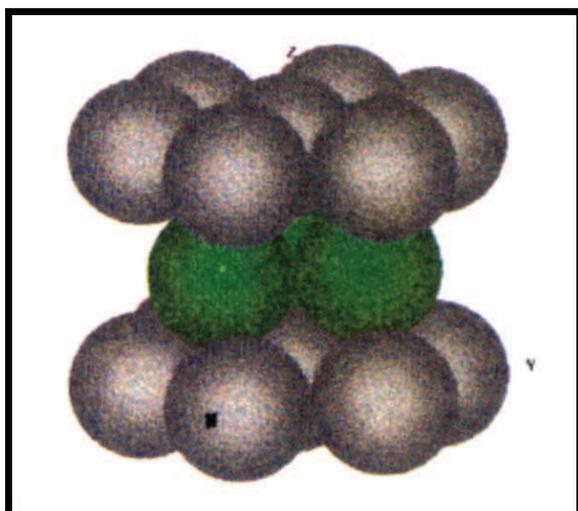
la première (a) produisant un édifice de symétrie hexagonale (figure 1a), la seconde (b) étant cubique (figure 1b).

Dans ces deux structures métalliques, hexagonale compacte (a) et cubique faces centrées (b), le nombre de coordinence c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins (à même distance) d'un atome donné, est de 12.

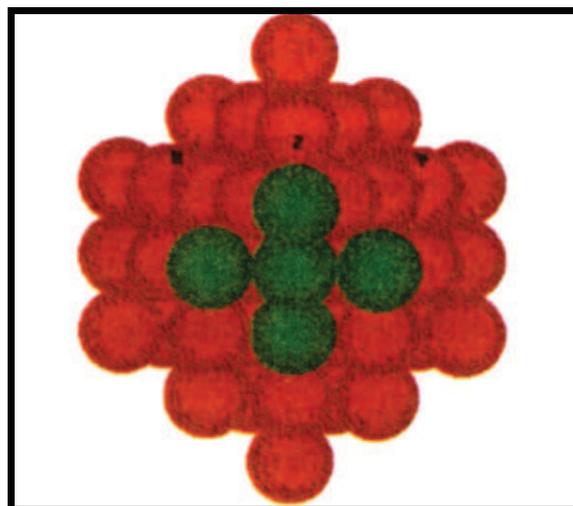
On peut montrer facilement à l'aide du logiciel CRISTAL que les deux polyèdres de coordination d'un atome, édifice géométrique formé

---

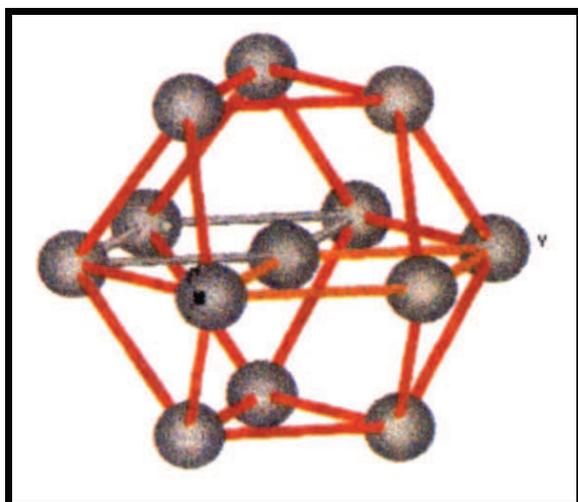
\* CRISTAL est distribué par la Société INOVASYS - 12, rue du Cap Vert - 21800 QUETIGNY - France - Tél. : 80.71.92.02.



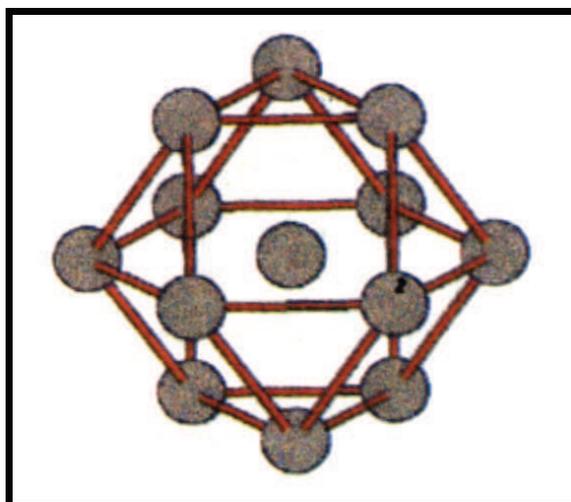
**Figure 1a** : Structure hexagonale compacte.



**Figure 1b** : Structure cubique faces centrées.



**Figure 2a** : Polyèdre de coordination (icosaèdre) dans l'empilement hexagonal compact.



**Figure 2b** : Polyèdre de coordination (cuboc-taèdre) dans l'empilement cubique faces centrées.

par les 12 plus proches voisins d'un atome donné, n'ont en fait pas la même géométrie :

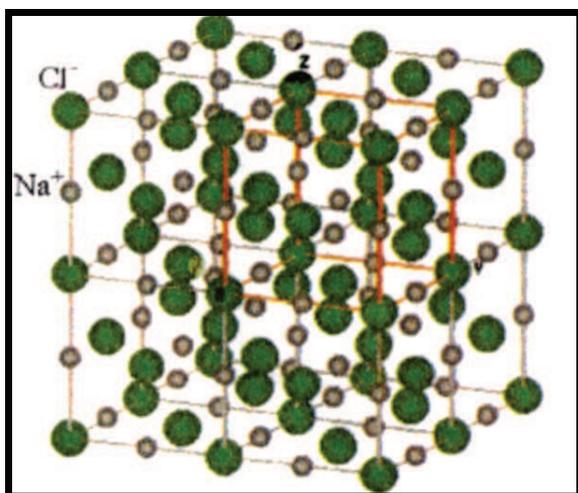
– la coordination est dite icosaédrique dans l'empilement hexagonal compact : l'atome considéré a six voisins aux sommets de l'hexagone dont il occupe le centre ; il possède six autres voisins à raison de trois respectivement dans les deux plans supérieurs et inférieurs formant un prisme trigonal (figure 2a),

– alors que le polyèdre de coordination d'un atome dans la structure cubique faces centrées est un cubo-octaèdre (figure 2b) ; Dans ce cas les six atomes des couches compactes de part et d'autre du plan de l'exagone, forment un anti-prisme trigonal.

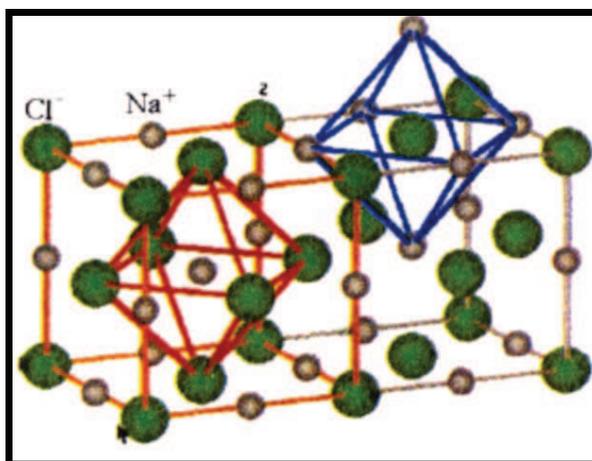
### 3. STRUCTURES IONIQUES

#### 3.1. Coordinence et polyèdre de coordination

Les cristaux ioniques sont formés de l'assemblage d'ions de signes contraires. Les molécules que l'on serait tenté de faire correspondre à l'unité de formule n'ont pas d'individualité propre et l'ensemble des ions ne forment qu'une immense molécule (figure 3).

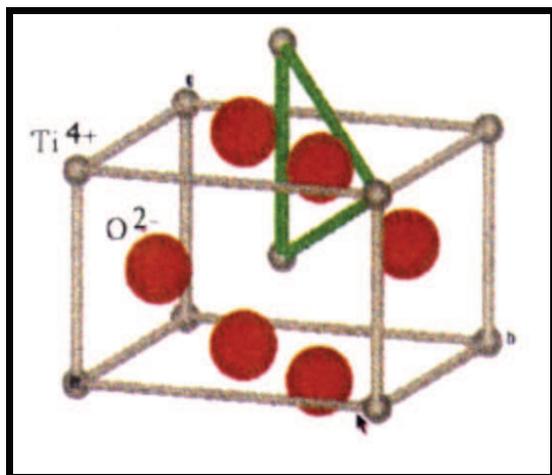


**Figure 3** : Structure type chlorure de sodium NaCl ; affichage de huit mailles.

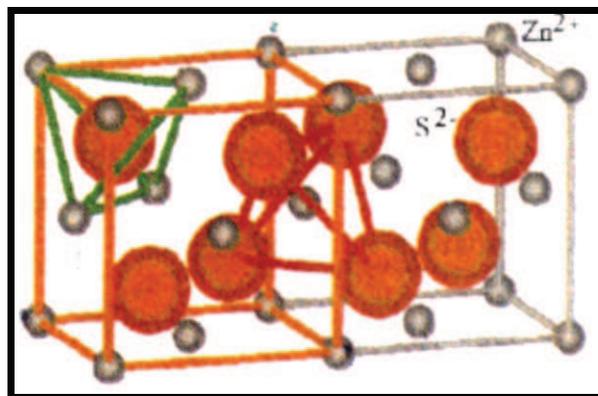


**Figure 4** : Structure type chlorure de sodium NaCl ; polyèdres de coordination (octaèdres) du cation et de l'anion.

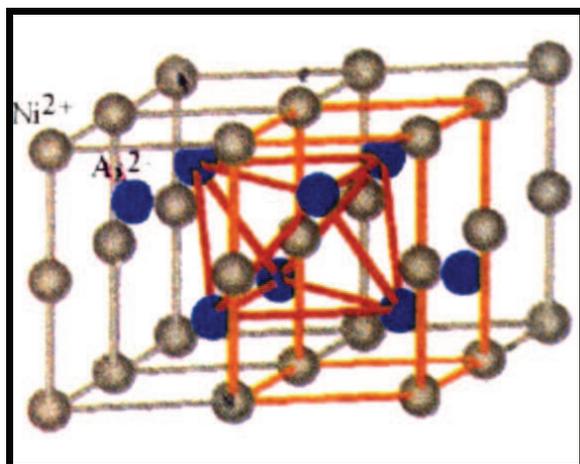
Ici, comme pour les autres types structuraux, les structures tendent à réaliser des configurations possédant le minimum d'énergie ; considérant les structures ioniques comme formées par l'empilement d'ions



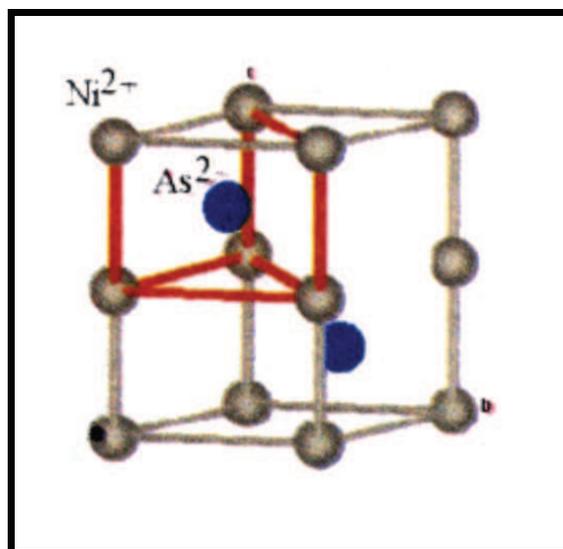
**Figure 5a** : Structure type rutile  $\text{TiO}_2$  ; polyèdre de coordination (triangulaire) de l'anion.



**Figure 5b** : Structure type blende  $\text{ZnS}$  ; polyèdres de coordination (tétraèdres) de l'anion et du cation.



**Figure 5c** : Structure type arsénure de Nickel  $\text{NiAs}$  ; polyèdre de coordination (octaèdre) du cation.



**Figure 5d** : Structure type arsénure de Nickel ; polyèdre de coordination (prisme à base triangulaire) de l'anion.

sphériques ayant un volume propre et électriquement chargés, le critère d'énergie minimale est satisfait si :

- l'empilement des ions tend à être aussi compact que possible, sans que la distance entre deux ions puisse être inférieure à la somme de leurs rayons,
- les charges des ions sont autant que possible neutralisées par leurs voisins immédiats ; les plus proches voisins d'un ion négatif seront des ions positifs et inversement.

Ces règles se justifient facilement à partir du calcul de l'énergie potentielle électrostatique de l'ensemble des charges électriques auxquelles on peut assimiler le cristal ionique.

Dans ces conditions, la coordinence d'un ion se définit comme le nombre de plus proches voisins de signe opposé d'un ion donné. Ces derniers forment un édifice géométrique appelé polyèdre de coordination (figure 4), par exemple :

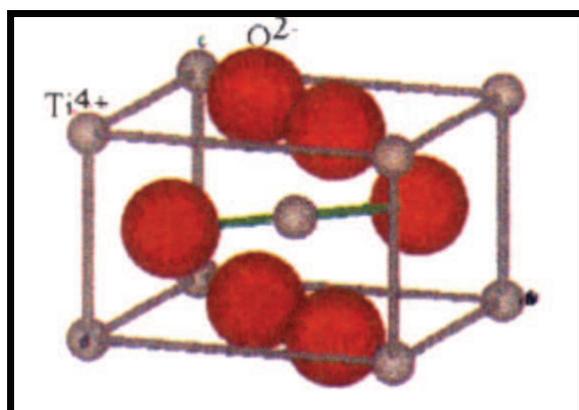
- des anions  $\text{Cl}^-$  autour du cation  $\text{Na}^+$ ,
- ou des cations  $\text{Na}^+$  autour d'un anion  $\text{Cl}^-$ ,

dans la structure type NaCl. De manière similaire, on dira que le cation se trouve situé dans le site, ici de géométrie octaédrique, formé par les anions.

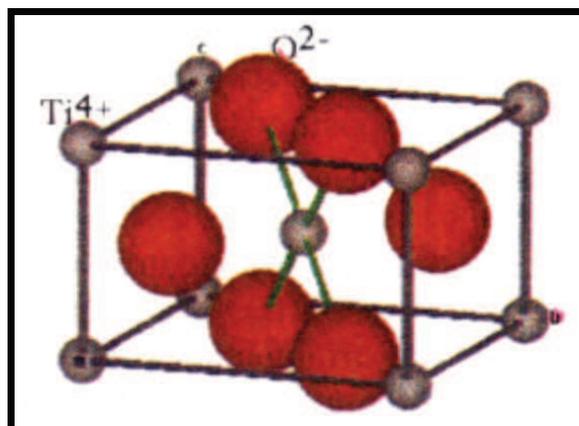
Les géométries des polyèdres de coordination sont nombreuses et variées ; citons les coordinences 3 : plane (figure 5a) - 4 : quadratique - 4 : tétraédrique (figure 5b) - 5 : ternaire pyramidale - 6 : octaédrique (figure 5c) - 6 : ternaire prismatique (figure 5d) - 8 : cubique (figure 8a).

Remarquons que dans la structure NaCl les polyèdres sont réguliers (6 distances identiques) et de géométries identiques pour l'anion et le cation (figure 4) ; d'autres situations peuvent exister que les fonctionnalités du logiciel CRISTAL permettent d'analyser. Par exemple :

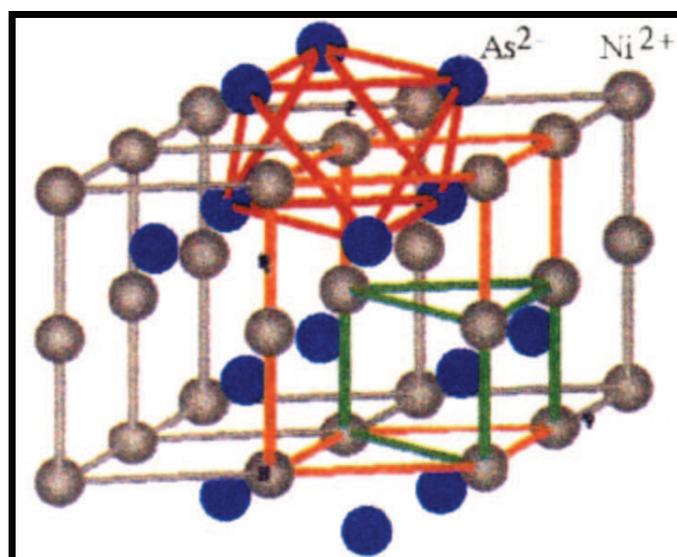
- le polyèdre de coordination est irrégulier (cas de  $\text{TiO}_2$  structure rutile - (figures 6). Dans ce cas on relève 2 distances courtes (figure 6a) et 4 distances longues (figure 6b),
- les polyèdres de coordination ne sont pas les mêmes pour le cation et pour l'anion (cas de NiAs - figure 7) : le polyèdre de coordination des ions Nickel est un octaèdre de six ions arsenic ; mais six nickel (même nombre de coordination) forment un prisme à base triangulaire autour d'un arsenic.



**Figure 6a** : Structure type rutile  $\text{TiO}_2$  ; polyèdre de coordination irrégulier autour du titane : les deux premiers voisins.



**Figure 6b** : Structure type rutile  $\text{TiO}_2$  ; polyèdre de coordination irrégulier autour du titane : les quatre seconds voisins.



**Figure 7** : Structure type arsénure de Nickel  $\text{NiAs}$  ; polyèdre de coordination de l'anion et du cation.

### 3.2. Règles de Pauling

Chaque type structural peut être décrit et représenté à partir de la nature et de l'enchaînement des polyèdres de coordination (des cations et/ou des anions) dans la structure, en lieu et place d'une description en terme de positions individuelles des ions, conformément à des règles proposées en 1929 par PAULING.

Au nombre de quatre, ces règles reposent sur les conditions nécessaires et suffisantes pour obtenir la plus grande stabilité électrostatique des arrangements ioniques. Nous ne rappellerons ici que trois règles sur les quatre, sans faire allusion à la seconde règle concernant les forces de liaison à l'intérieur même des polyèdres de coordination.

#### *a - Première règle de PAULING*

Cette première règle comprend trois propositions et établit conformément à certaines remarques antérieures que :

- *les cations s'entourent d'un polyèdre d'anions (et réciproquement),*
- *la plus petite distance anion - cation est égale à la somme de leurs rayons ioniques (compte tenu de leurs coordinences),*
- *le rapport des rayons fixe la coordinence :*

Coordinence 8 : 8  
(figure 8a)

Cs Cl

$$\frac{r^+}{r^-} = 0.93$$

Coordinence 4 : 4  
(figure 8b)

Blende ZnS

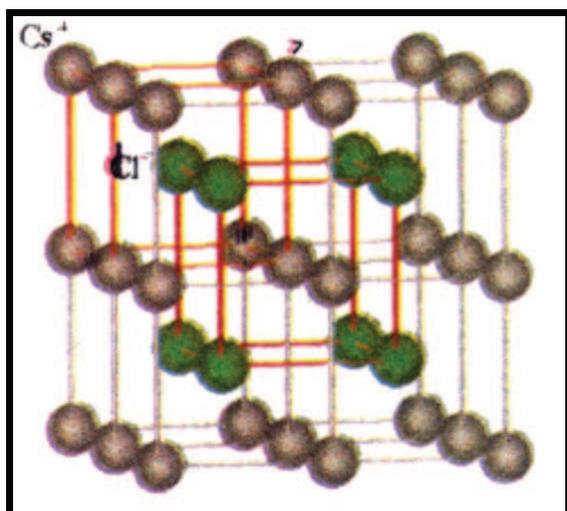
$$\frac{r^+}{r^-} = 0.42$$

On passe à un coordinence inférieure dès que le rayon du cation est plus petit que le rayon de la cavité (site) au centre du polyèdre des anions. Le cation doit assurer le contact avec les anions en les empêchant de se toucher. On sait aussi que cette diminution de la coordinence s'accompagne d'une tendance à la covalence de la liaison !

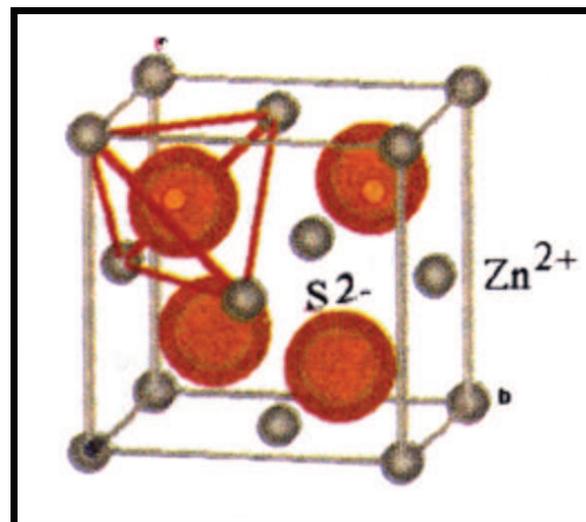
#### *b - Enchaînement de polyèdres et troisième règle de PAULING*

Suivant les structures, les polyèdres de coordination mettent en commun des sommets, des arêtes ou des faces. Le logiciel CRISTAL permet de visualiser l'enchaînement des polyèdres de coordination.

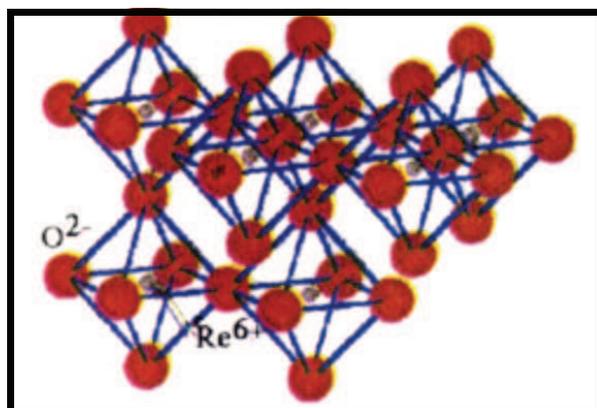
Ainsi, dans la structure type  $\text{ReO}_3$ , (figure 9a) les octaèdres d'oxygène autour du rhénium se tiennent uniquement par des sommets.



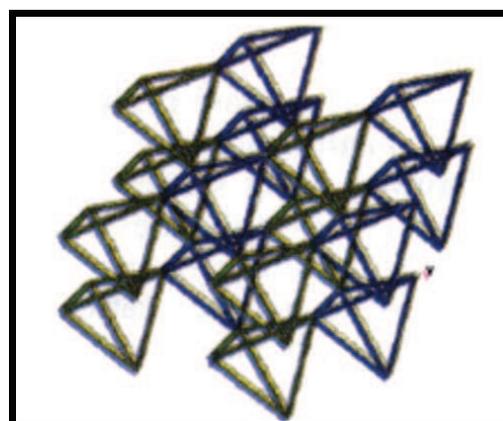
**Figure 8a** : Structure type chlorure de césium CsCl ; environnement cubique des ions  $\text{Cl}^-$ .



**Figure 8b** : Structure type blende ZnS ; environnement tétraédrique des ions  $\text{S}^{2-}$ .



**Figure 9a** : Structure type oxyde de rhénium  $\text{ReO}_3$  ; enchaînement des polyèdres de coordination.



**Figure 9b** : Structure type blende ZnS ; enchaînement des polyèdres de coordination (mode squelette).

De même, dans la structure blende ZnS (figure 9b) ( $Zn^{2+}$ ), les tétraèdres de coordination du Zn par exemple, se lient uniquement par des sommets.

Dans toutes ces structures, les polyèdres de coordination, octaèdres ou tétraèdres, n'ont donc en commun que des sommets. Il n'en est pas toujours ainsi.

Dans la structure type  $Li_2O$  ( $Li^+$ ) par exemple, les polyèdres de coordination des ions  $Li^+$ , de géométrie tétraédrique se lient par des arêtes comme le montre la figure 10a ; de même dans la structure NaCl, si les polyèdres autour des ions  $Na^+$  par exemple se lient dans une couche par des sommets, ils sont liés d'une couche de polyèdres à l'autre par des arêtes (figure 10b). Deux autres exemples de structures peuvent illustrer cette notion d'enchaînement de polyèdres :

– *exemple 1* : la structure type NiAs, structure dans laquelle les octaèdres de coordination des ions Nickel par six ions arsenic, se tiennent par des faces dans la direction perpendiculaire aux couches de polyèdres et par des arêtes dans une couche (figures 11a et 11b).

– *exemple 2* : la structure type rutile  $TiO_2$ , dans laquelle les octaèdres de coordination des ions titane se lient par des arêtes suivant une direction (formant des chaînes de polyèdres) (figure 12a) et par des sommets entre chaînes (figure 12b).

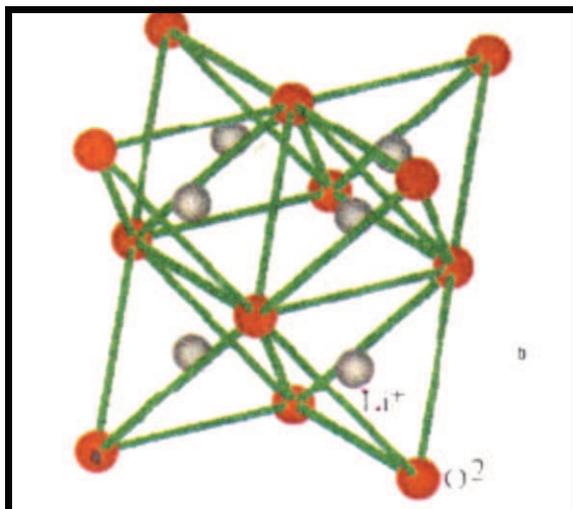
**La troisième règle de Pauling établit que lorsque les polyèdres de coordination mettent en commun des arêtes ou des faces, la stabilité de la structure s'en trouve diminuée ; c'est la raison pour laquelle ces polyèdres s'associent en général par des sommets, ce qui est facile à comprendre puisque la mise en commun de faces ou d'arêtes rapproche plus les cations des polyèdres liés et de ce fait augmente l'énergie potentielle de répulsion, particulièrement pour les cations de charge élevée et de coordinence faible.**

- les octaèdres mettent généralement les arêtes en commun alors que les tétraèdres (coordinence faible) se lient plutôt par les sommets.

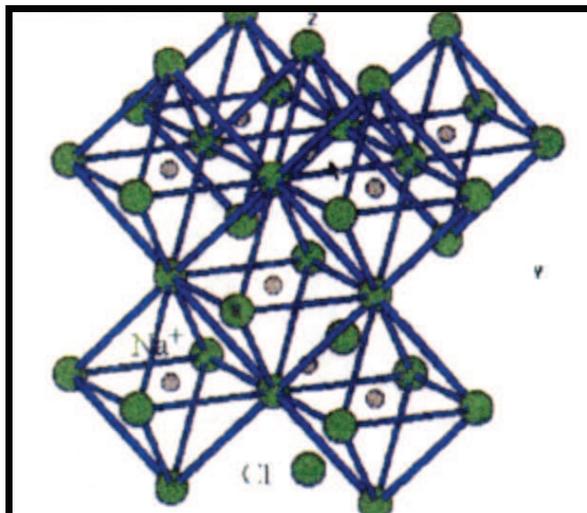
- les octaèdres se lient plutôt par les arêtes que par les faces et la situation de deux faces communes se rencontre très rarement. Cette association pourrait provenir :

- d'une liaison à caractère covalent,

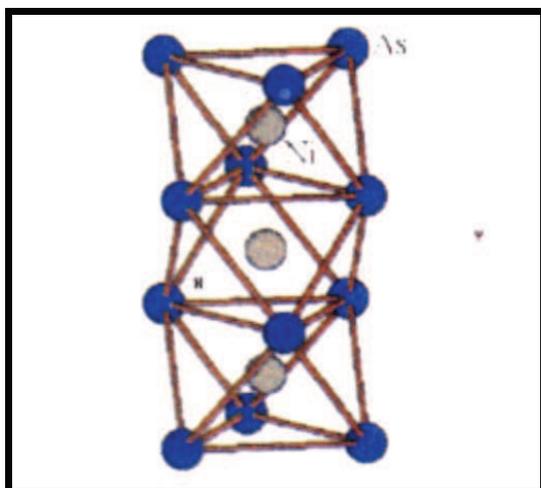
- ou de l'existence d'une liaison particulière (cas NiAs : liaison métal-métal - figure 11a).



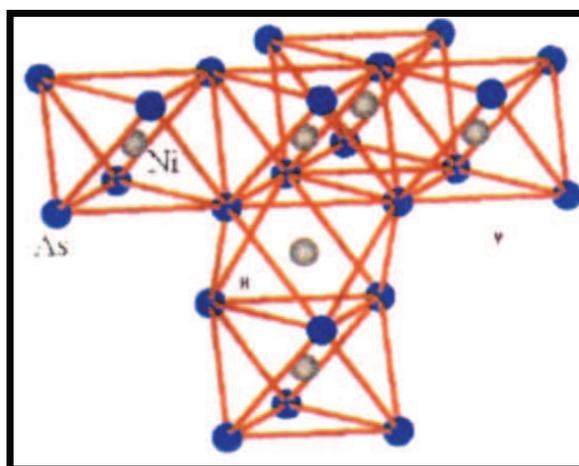
**Figure 10a** : Structure type oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  ; enchaînement des tétraèdres de coordination des ions  $\text{Li}^+$ .



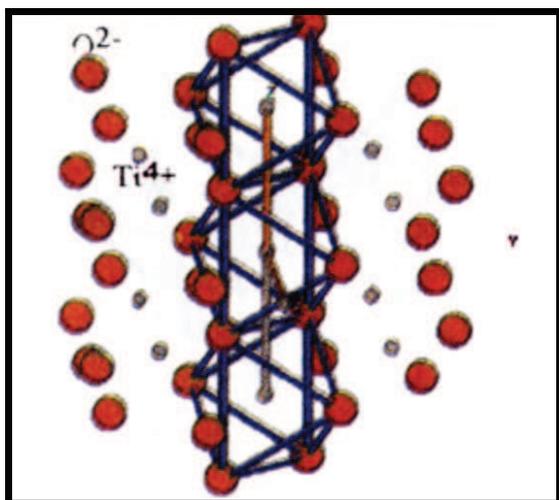
**Figure 10b** : Structure type chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  ; enchaînement des octaèdres de coordination du cation et/ou de l'anion.



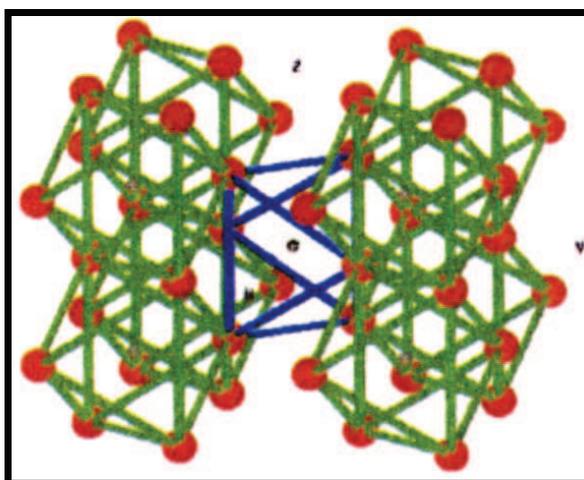
**Figure 11a** : Structure type arsénure de Nickel  $\text{NiAs}$  ; enchaînement des octaèdres de coordination du cation dans la direction perpendiculaire aux plans compacts de l'empilement des ions  $\text{S}^{2-}$ .



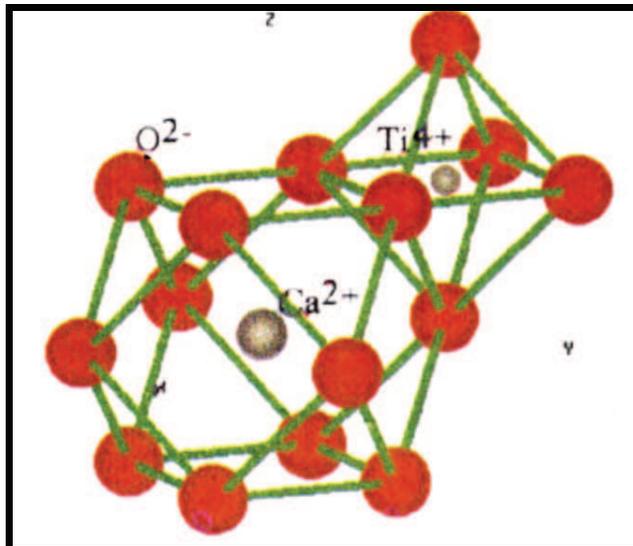
**Figure 11b** : Structure type arsénure de Nickel  $\text{NiAs}$  ; enchaînement des octaèdres de coordination du cation parallèlement aux plans compacts de l'empilement des ions  $\text{S}^{2-}$ .



**Figure 12a** : Structure type rutile TiO<sub>2</sub> ; formation de chaînes par enchaînements des octaèdres de coordination autour du titane dans la direction de l'axe c de la maille.



**Figure 12b** : Structure type rutile TiO<sub>2</sub> ; enchaînement des polyèdres de coordination autour du titane et liaisons entre les chaînes.



**Figure 13** : Structure type perovskite CaTiO<sub>3</sub> ; position relatives des polyèdres de coordination entourant le titane (octaèdre) et le calcium (cuboctaèdre).

*c - Quatrième règle de PAULING*

Enfin, la quatrième règle de Pauling énonce que dans un cristal contenant des cations différents, (exemple  $\text{CaTiO}_3$ , perovskite) les polyèdres de ceux qui ont une charge élevée et une coordinence faible, tendent à se lier entre eux aussi peu que possible.

Ainsi dans  $\text{CaTiO}_3$  l'octaèdre entourant  $\text{Ti}^{4+}$  ne se lie aux autres octaèdres que par les sommets. Par contre il se lie au cubo-octaèdre entourant  $\text{Ca}^{2+}$  par une face (figure 13).

**4. PERSPECTIVES**

Le projet de développement consiste à intégrer le logiciel CRISTAL dans un ensemble multimédia destiné à l'auto-formation des étudiants à la cristallographie structurale. Cet ensemble comprendra trois modules :

*a - Le module Hypertexte*

Il s'agit d'un module de rappels des notions de cristallographie nécessaires et minimales pour l'utilisation des autres modules.

*b - Le module de synthèse d'images*

Il s'agit de la version actuelle de CRISTAL dont les fonctionnalités seront étendues (prise en compte des groupes d'espace, polyèdres sous forme de facettes, prise en compte des contraintes géométriques, filiation structurale, etc...).

*c - Le module séquences animées*

Il s'agit de coupler aux deux modules précédents des séquences animées, qui seront réalisées, soit par transposition après numérisation de diapositives (montages diapo-son existants), soit directement à partir du module de synthèse d'images.

Une fois finalisées et évaluées, les séquences animées seront transcrites sur CD-ROM, qui est le support idéal pour la diffusion.

**REMERCIEMENTS**

Les auteurs remercient la société APPLE FRANCE pour le soutien matériel qu'elle apporte au développement du logiciel CRISTAL.

**BIBLIOGRAPHIE**

B. DIAWARA, M. LALLEMANT, J.-P. LARPIN  
*CRISTAL : logiciel de représentation en 3D de structures cristallo-*  
*graphiques pour l'autoformation des étudiants de premier et second*  
*cycles universitaires.*

4<sup>èmes</sup> Journées sur les Méthodes Informatiques dans l'Enseignement de  
la Chimie, Pau, septembre 1989.

B. DIAWARA, M. LALLEMANT, J.-P. LARPIN

*Le logiciel CRISTAL.*

4<sup>èmes</sup> Journées Nationales Informatique et Pédagogie des Sciences Phy-  
siques, Toulouse, mars 1990.

B. DIAWARA, M. LALLEMANT, J.-P. LARPIN

*Évolution du logiciel CRISTAL et aperçu de ses applications péda-*  
*gogiques.*

5<sup>èmes</sup> Journées sur les Méthodes Informatiques dans l'Enseignement de  
la Chimie, Mulhouse, septembre 1991.

M. VAN MEERSCHE et J. FENEAU-DUPONT

*Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale.*

Éditions Peeters, Louvain La Neuve (Belgique), 1984.