

$l=2n+1$ are weak, because there are pairs of calcium atoms nearly coinciding in (x,y) projection and differing in their z parameters by $\frac{1}{2}$. Therefore it was not possible to determine the signs of $F(hkl)$ ($l=2n+1$) by calculating the contributions of the calcium atoms. But by using a system of linear equations, the signs of these $F(hkl)$ were obtained directly and also the z_j parameters of the oxygen atoms, which had been found without difficulty in the (x,y) projection.

The authors wish to thank Prof. Dr. K. Dornberger-Schiff for valuable discussions and for a critical reading of the manuscript.

References

- AVRAMI, M. (1938). *Phys. Rev.* **54**, 300.
 HOHNE, E. *Z. anorg. Chem.* In the press.
 KUTSCHABSKY, L. (1965). *Mber. dtsh. Akad. Wissenschaften*, **7**, 95.
 OTT, H. (1927). *Z. Kristallogr.* **66**, 136.

Acta Cryst. (1965). **19**, 750

Structure et Mécanisme de Croissance du Gypse

PAR B. SIMON ET M. BIENFAIT

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Nancy, France

(Reçu le 2 mars 1965)

The theory of crystal growth by deposition of growth units in equivalent steps (Kossel, Stranski, Volmer, Frank) is applied to gypsum. This proposed mechanism is interesting even in such a complex structure. The periodic bond chain theory based upon the assumption of the forces between nearest neighbours only, allows the possible growth layers and the structure of the growth unit to be found easily. A few thermodynamical quantities, which are relevant to crystal growth, are calculated. A theoretical habit of gypsum can be then derived; the agreement with the observed habit is not particularly good, and this is shown to be the consequence of the adsorption of the solvent on faces and edges of the crystal.

1. Introduction

Le mécanisme de croissance d'un cristal est compris dans son principe depuis les études de base de Kossel (1927), Stranski (1928), Volmer (1939) et Frank (Burton, Cabrera & Frank, 1951). Pour les faces stables du cristal, le trait fondamental est la croissance périodique, rangée après rangée, couche après couche, par incorporation d'unités de croissance dans les sites de pas répétable (wiederholbarer Schritt). Les deux schémas de la Fig. 1 rappellent ces séquences fondamentales dans le cas d'une germination bidimensionnelle et dans le cas de l'avancement d'un gradin d'une dislocation à composante vis. Ces schémas simples ont peu touché les cristallographes car l'application de la théorie à la réputation d'être peu efficace quand il s'agit d'une structure autre que cubique simple, cubique centrée, c.f.c., ou hexagonale compacte. Pourtant la généralité de ce modèle ne doit faire aucun doute. Notre but ici est de montrer que l'établissement d'un tel modèle de croissance pour un cristal de complexité moyenne (gypse), ainsi que les calculs énergétiques que cela exige, ne rencontrent aucune difficulté de principe pour le cristallographe.

Nous allons procéder en deux temps. Au paragraphe 2, en nous appuyant sur la méthode des P.B.C. de Hartman & Perdok (Hartman, 1953; Hartman & Perdok, 1955), nous rechercherons les séquences cristallographiques possibles de la croissance: rangées de croissance (P.B.C.) et couches de croissance (tranches des faces F).

Ces résultats purement qualitatifs seront précisés et corrigés au paragraphe 3, où nous effectuons les calculs énergétiques qui nous permettront d'établir définitivement pour le gypse les mécanismes de croissance généralisés de Kossel, Stranski, Volmer, Frank.

2. Étude géométrique

Dans la théorie de Hartman & Perdok (1955), la connaissance des chaînes périodiques de liaisons entre atomes (P.B.C.) permet de trouver les faces qui croissent par couches de croissance, c'est à dire par le mécanisme décrit en 1 (faces F). Certaines conditions doivent être réalisées (Hartman, 1963):

- (i) Une couche de croissance a une épaisseur minimum d_{hkl} correspondant à la symétrie de position du cristal.
- (ii) Elle contient au moins deux P.B.C. non parallèles.
- (iii) Elle n'a pas de moment dipolaire qui lui soit perpendiculaire.

On procède par approximations successives, en cherchant d'abord par des considérations simples les directions des P.B.C.

2.1. *Détermination des directions des P.B.C. du gypse dans l'hypothèse des liaisons entre premiers voisins*

La structure du gypse (Wooster, 1936; Pake, 1948) est constituée de doubles feuillettes SO_4Ca parallèles à (010), unis entre eux par des molécules d'eau. Dans un premier examen de cette structure à l'aide d'un modèle la matérialisant, on considère les liaisons entre

premiers voisins seulement: $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ et des liaisons $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes de molécules d'eau (Pake, 1948). On reconnaît ainsi les directions de P.B.C. suivantes $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle \langle 211 \rangle \langle 0\bar{1}1 \rangle \langle 101 \rangle \langle 201 \rangle^*$ (Fig. 2). Si la structure de l'unité de croissance était connue, nous pourrions vérifier que ces chaînes sont des P.B.C., en calculant l'attraction qu'elles exercent sur l'unité de croissance à leur extrémité. Ce calcul, qui n'est possible qu'à la fin de l'étude géométrique, sera effectué au paragraphe 3. Il nous montrera que les chaînes $\langle 101 \rangle$ et $\langle 201 \rangle$, exerçant une répulsion sur l'unité de croissance, ne sont pas des P.B.C. Les seules directions de P.B.C. du gypse que nous retenons sont donc $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle \langle 211 \rangle \langle 0\bar{1}1 \rangle$. La structure de ces P.B.C. est précisée au cours de l'étude des couches de croissance.

2.2. Détermination des couches de croissance

Sur une projection de la structure le long d'un P.B.C., on considère des tranches d'épaisseur minimum d_{hkl} , et l'on cherche si ces tranches peuvent jouer le rôle de couches de croissance, compte tenu des conditions (ii)

* Nous utilisons ici la maille de De Jong & Bouman (1938), de notation $A2/a$. Cette maille de multiplicité 2 contient quatre molécules ($\text{SO}_4\text{Ca}2\text{H}_2\text{O}$).

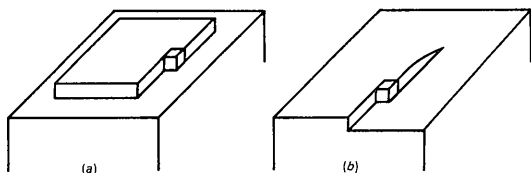


Fig. 1. Croissance par couche d'un cristal par incorporation d'unités de croissance dans des sites de pas répétable soit d'un germe bidimensionnel (a), soit d'un gradin d'une dislocation vis (b).

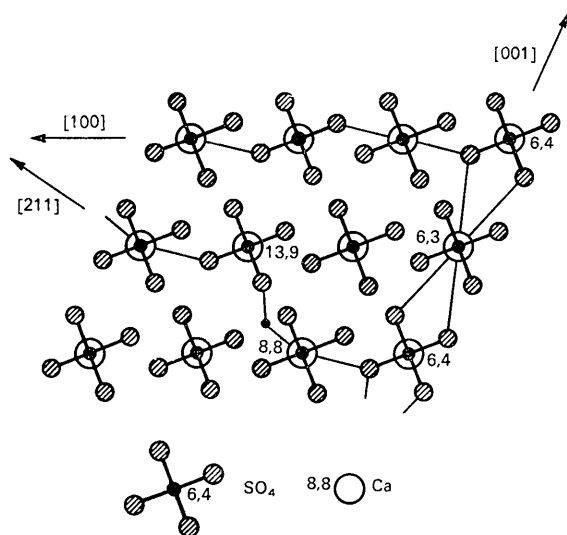


Fig. 2 Projection de la structure du gypse sur (010) , montrant la constitution des chaînes $[001]$, $[100]$, $[211]$. On n'a représenté qu'une molécule d'eau, qui intervient comme liaison hydrogène dans la chaîne $[211]$. Cotes en Å.

et (iii) que nous avons énoncées en 2. Quatre projections sont donc nécessaires: $[001]$, $[100]$, $[0\bar{1}1]$ et $[211]$.

2.2.1. *Projection $[001]$* (Fig. 3). Sur cette projection nous avons mis en évidence, en les encadrant, quelques chaînes $[001]$ telles que nous les avons décrites en 2.1. Elles sont de deux types, symétriques l'une de l'autre par rapport au plan de glissement n , parallèle à (010) . Nous avons tracé les tranches $(020)(1\bar{2}0)(200)$, dont la notation nous est imposée par le groupe de symétrie de position (condition (i) de 2). Cherchons si ces tranches peuvent jouer le rôle de couches de croissance.

Tranche (020)

La séparation entre deux tranches a été située au niveau des molécules d'eau, qui sont certainement les points faibles de la structure. Dans cette tranche, les chaînes $[001]$ sont unies par des liaisons $\text{Ca}(1)\text{S}(2)$, $\text{S}(2)\text{Ca}(3)$, entre premiers voisins, dont la succession constitue la chaîne $[100]$. Quoique chaque chaîne ait un moment dipolaire normal dû aux molécules d'eau, le groupement de deux types de chaînes I et II dans une tranche en annule le moment dipolaire total (condition (iii) de 2). Cette tranche peut donc être considérée comme une couche de croissance sur la face (010) , qui est alors une face F .

Tranche $(1\bar{2}0)$

Les chaînes $[001]$ de cette tranche sont unies par des liaisons telles que $\text{Ca}(1)\text{S}(2)$ et $\text{Ca}(1)\text{S}(4)$, cette dernière se faisant par l'intermédiaire d'un pont hydrogène. La succession de ces deux types de liaisons constitue la chaîne $[211]$. Une telle tranche, qui n'a pas de moment dipolaire, peut donc être considérée comme une couche de croissance sur la face $(1\bar{2}0)$, qui est donc une face F .

L'intersection des deux tranches (020) et $(1\bar{2}0)$ (parallélogramme $ABCD$) constitue le P.B.C. $[001]$. On voit qu'il est formé des deux sortes de chaînes I et II, il n'a donc pas de moment dipolaire. Sa composition chimique $2(\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ correspond au contenu de la maille simple. Sur les faces (010) et $(1\bar{2}0)$, l'unité de croissance est la molécule $\text{Ca}(1)\text{S}(1)$, $\text{Ca}(2)\text{S}(2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dont la répétition constitue le P.B.C. $[001]$.

Dans la tranche (200) , deux chaînes voisines ne sont pas unies directement si l'on ne considère que les liaisons entre premiers voisins. Remarquons que cette tranche ne contient pas entièrement le P.B.C. $[001]$. La face (100) ne peut donc pousser par couches; c'est une face S au sens de Hartman & Perdok (1955).

2.2.2. *Projection $[100]$* (Fig. 4). Des chaînes $[100]$ telles que nous les avons décrites en 2.1, sont mises en évidence par l'encadrement; il y a encore deux types de chaînes symétriques par rapport au plan de glissement n parallèle à (010) . Nous avons tracé les tranches (020) , $(0\bar{1}1)$ et (002) .

Dans la tranche (020) , les chaînes sont unies par des liaisons dont la répétition forme la chaîne $[001]$. Nous

avons vu (2·2·1) que cette tranche est une couche de croissance sur (010).

Dans la *tranche* (0 $\bar{1}$ 1), les chaînes [100] sont unies par des liaisons entre premiers voisins constituant les P.B.C. [011] et [211]. Cette tranche (0 $\bar{1}$ 1) n'ayant pas de moment dipolaire, peut donc être une couche de croissance sur la face (0 $\bar{1}$ 1). L'intersection $BB' CC'$ de (010) et (0 $\bar{1}$ 1) constitue le P.B.C. [100]. On voit qu'il est formé de la répétition de la même unité de crois-

sance $S(1)Ca(1)S(2)Ca(2)·4H_2O$ que celle que nous avons rencontrée en 2·2·1.

Dans la *tranche* (002), il n'y a pas entre deux chaînes voisines de liaisons entre atomes premiers voisins. La face (001) ne pourra donc croître par couche; c'est une face *S*.

2·2·3. *Projection* [0 $\bar{1}$ 1] (Fig. 5). Sur cette projection on retrouve les tranches (011) et (200) étudiées en 2·2·2.

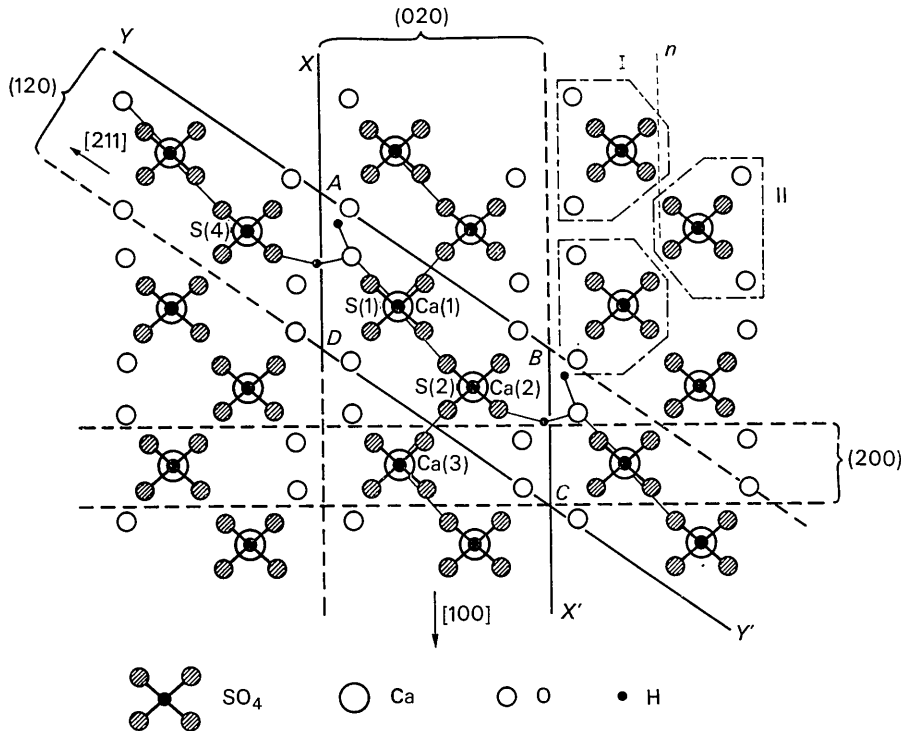


Fig. 3. Projection [001]. Seuls les atomes d'hydrogène des molécules d'eau de la tranche (1 $\bar{2}$ 0) ont été représentés. Les liaisons interatomiques sont représentées en trait fin.

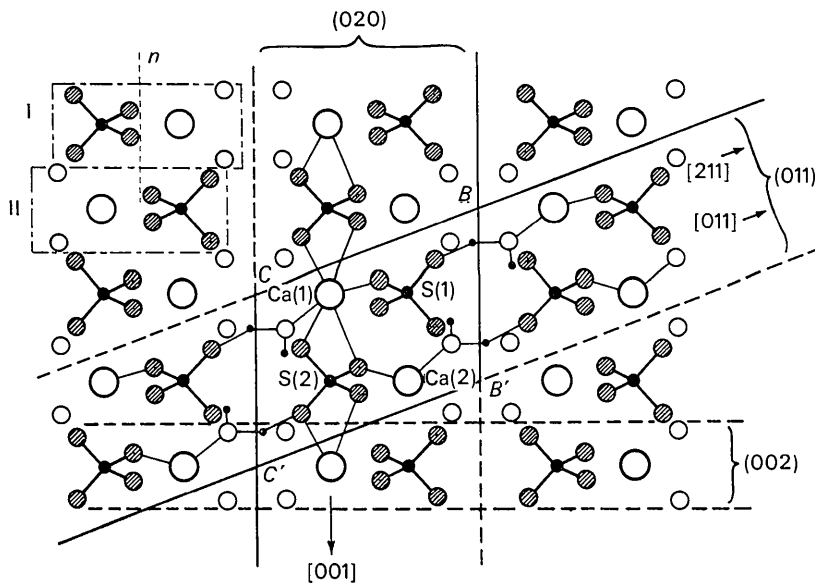


Fig. 4. Projection [100]. Seuls les atomes d'hydrogène des molécules d'eau de la tranche (1 $\bar{2}$ 0) ont été représentés.

Dans la *tranche* ($\bar{1}11$) les chaînes $[0\bar{1}1]$ sont unies par des liaisons constituant la chaîne $[211]$. Puisque de plus elle n'a pas de moment dipolaire, elle peut jouer le rôle de couche de croissance sur ($\bar{1}11$).

L'unité de croissance est de nouveau visible à l'intersection des deux tranches (011) et ($\bar{1}11$). Elle est la même que celle mise en évidence en 2·2·1 et 2·2·2.

2·2·4. Une projection $[211]$ ne montre aucune nouvelle face F pouvant croître par formation successive de couches de croissance.

3. Mécanismes de croissance du gypse

L'étude géométrique que nous venons de faire, basée sur l'hypothèse des liaisons entre premiers voisins, nous a montré que les faces $(010)(1\bar{2}0)(0\bar{1}1)$ et ($\bar{1}11$) du gypse peuvent croître par formation de couches de croissance. Nous avons vu que ces couches sont limitées par des lisières $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle \langle 0\bar{1}1 \rangle \langle 211 \rangle$, et que c'est la même unité de croissance qui intervient dans cette représentation.

Montrons, par exemple, comment la Fig.3 permet d'interpréter la croissance de (010) et $(1\bar{2}0)$. Imaginons une face (010) du cristal en présence de la phase ambiante. La ligne $XABX'$ représente la limite entre la phase ambiante (à droite) et le cristal (à gauche) sur lequel se trouve un gradin de hauteur (020) . Au bord de ce gradin se trouve le site de pas répétable dans lequel entre l'unité de croissance $S(1)Ca(1)S(2)Ca(2) \cdot 4H_2O$. La ligne $YBCY'$ de la Fig.3 représente la limite

entre la phase ambiante (au dessus) et une face $(1\bar{2}0)$ du cristal (au dessous) sur laquelle se trouve une couche de croissance. Au bout de cette couche se trouve le même site de pas répétable $ABCD$. La Fig.6 montre sur un cristal les faces $(1\bar{2}0)$ et (010) sur lesquelles on voit les couches de croissance limitées par le P.B.C. $[001]$. La croissance de (010) et $(1\bar{2}0)$ suivant les lisières $[001]$ se fait par incorporation d'unités de croissance jusqu'à ce que le gradin soit complet. Ce mécanisme se reproduira dès qu'une nouvelle unité de croissance, déposée le long du gradin formé précédemment formera un nouveau site de pas répétable.

Tous les résultats de l'étude géométrique sont rassemblés sur la Fig. 7, où les couches de croissance et les P.B.C. correspondants sont indiqués ainsi que les sites de pas répétable.

Connaissant la structure atomique des couches de croissance, des P.B.C. et de l'unité de croissance, le calcul va nous permettre maintenant de contrôler et préciser ces résultats, et d'établir définitivement le mécanisme de croissance des faces.

3·1. Calcul des énergies de fixation d'une unité de croissance en différents sites du cristal

Nous allons calculer ici un certain nombre de grandeurs qui interviennent dans les théories de la croissance cristalline: énergies de fixation d'une unité de croissance en bout de chaîne, en un site de pas répétable, au bord d'une couche de croissance, sur une face; énergies de lisière et de surface.

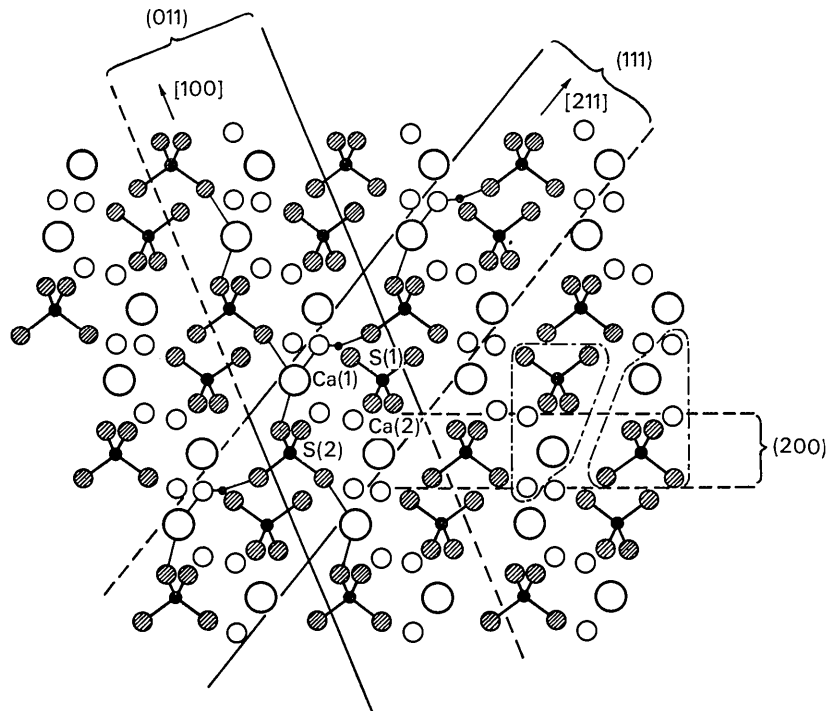


Fig. 5. Projection $[0\bar{1}1]$. Les deux types de chaînes $[0\bar{1}1]$ sont indiqués à droite de la figure. Seuls les atomes d'hydrogène des molécules d'eau de la tranche ($\bar{1}11$) sont représentés.

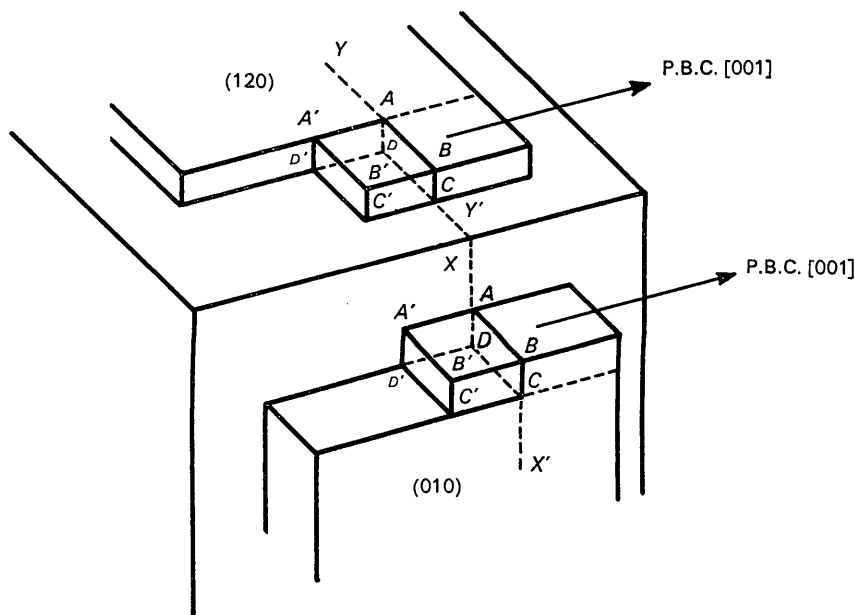


Fig. 6. Croissance des faces (010) et (120) par incorporation de la même unité de croissance dans des sites de pas répétable au bord du gradin [001].

L'étude géométrique que nous avons faite est un guide indispensable dans la conduite des calculs en ce sens que les formules de Madelung (1918) que nous utilisons par la suite ne sont applicables que si l'on a déterminé dans la structure des chaînes neutres d'ions. De plus le fait que ces chaînes soient des P.B.C. assure une convergence plus rapide dans les calculs (Hartman, 1956).

Nous avons admis que le gypse est un cristal ionique. Les calculs ont d'abord été effectués en supposant que les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont des charges ponctuelles $2e$ aux sites du soufre et du calcium (e étant la charge de l'électron). Les résultats ainsi obtenus ont été corrigés car l'hypothèse de la ponctualité de la charge SO_4^{2-} n'est valable que pour des interactions entre voisins éloignés. Pour des interactions entre proches voisins, on doit considérer l'ion SO_4^{2-} comme constitué de quatre oxygène de valeur $-0,575e$ et d'une charge soufre centrale de $+0,3e$ (Pauling, 1960). La molécule d'eau a été considérée comme un ensemble de deux charges égales à $0,652e$ localisées au site de l'oxygène et au milieu des deux protons, de manière que le moment dipolaire ainsi créé soit égal à celui de la molécule H_2O ($\mu = 1,87 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.).

Nous avons calculé par les formules de Madelung (1918) les seules interactions coulombiennes; les calculs 3-1-2 et 3-1-3 ont été programmés et effectués sur machine IBM 1620.

3-1-1. *Calcul de l'énergie propre Φ_0 de l'unité de croissance.* Cette énergie de cohésion est relative à l'ensemble $\text{Ca}(1)\text{S}(1)\text{Ca}(2)\text{S}(2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Elle interviendra dans le calcul des énergies en bout de chaîne (3-1-2). Nous obtenons

$$\Phi_0 = -6,720 \pm 0,010 e^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$$

3-1-2. *Énergies de fixation de l'unité de croissance en bout de chaîne (Φ_1).* C'est l'énergie de fixation de l'unité de croissance $\text{Ca}(1)\text{S}(1)\text{Ca}(2)\text{S}(2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'extrémité d'une chaîne d'ions semie infinie. Pour les différentes chaînes, nous obtenons les résultats suivants (exprimés en $e^2 \text{\AA}^{-1}$):

$[uvw]$	[001]	[100]	[211]	$[0\bar{1}1]$	[101]	[201]
$\frac{1}{2}\Phi_1$	-0,230	-0,093	-0,007	-0,030	0,107	0,139

Toutes ces valeurs sont entachées de la même erreur absolue $\Delta\Phi_1 = \pm 0,008 e^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$. Les quatre premières chaînes exercent une attraction sur l'unité de croissance située à leur extrémité. Ce sont bien des P.B.C.

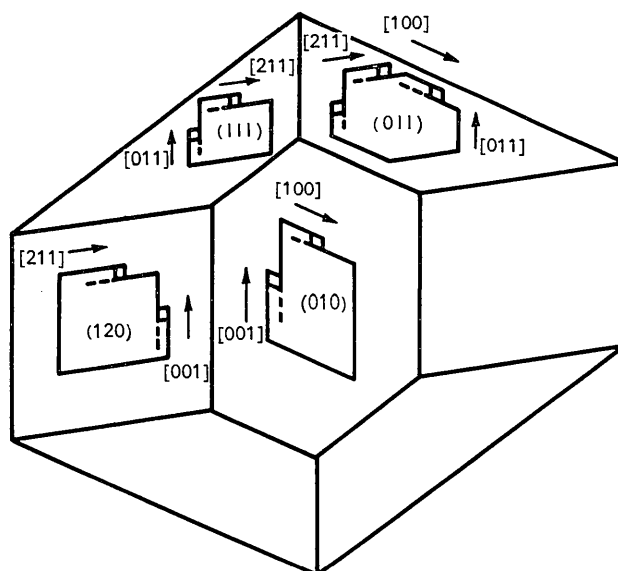


Fig. 7. Schéma récapitulatif montrant sur les différentes faces du gypse les couches de croissance possibles.

Au contraire [101] et [201], exerçant une répulsion, ne sont pas des P.B.C. C'est pourquoi nous les avons éliminés dès l'étude géométrique, pour simplifier cet exposé.

3.1.3. *Énergies de fixation de l'unité de croissance au bord d'une couche de croissance* (Φ_2). Au bord des couches de croissance sur les différentes faces, les énergies Φ_2 sont les suivantes; nous indiquons aussi les énergies de lisières ϱ correspondantes:

		$\frac{1}{2}\Phi_2(e^2 \cdot \text{Å}^{-1})$	$\frac{1}{2}\varrho(10^{-6} \text{erg} \cdot \text{cm}^{-1})$
(010)	{ [001]	-0,115 ± 0,005	21 ± 1
	{ [100]	-0,164 ± 0,005	36 ± 1
(120)	{ [001]	-0,024 ± 0,001	4,4 ± 0,2
	{ [211]	-0,265 ± 0,005	34 ± 3
(011)	{ [100]	-0,162 ± 0,03	38 ± 5
	{ [211]	-0,145 ± 0,03	18 ± 4
(111)	{ [011]	-0,244 ± 0,03	38 ± 4
	{ [211]	0,007 ± 0,01	-8,5 ± 10
	{ [011]	-0,025 ± 0,005	38 ± 7

Les incertitudes sur ces valeurs sont dues au fait que ces calculs n'ont pas été poursuivis jusqu'à ce qu'une convergence rigoureuse soit atteinte.

Sur les faces (010)(120)(011) les lisières considérées sont stables, les valeurs de Φ_2 étant négatives. Sur ces faces peuvent donc exister des couches de croissance. Sur (111), étant donnée l'erreur commise sur $\Phi[211]$, nous ne pouvons pas dire si cette lisière est stable ou non, et donc si une couche de croissance peut exister. Les valeurs des énergies de lisières nous permettent aussi de construire les formes des couches de croissance, ou la forme de la polygonisation des spirales, à l'aide du théorème de Wulff, (Stranski & Kaisew, 1934; Burton *et al.*, 1956) (voir la Fig. 8).

3.1.1. *Énergie du pas répétable* $\Phi_{1/2}$. C'est l'énergie de fixation d'une unité de croissance dans un site de pas répétable. Avec Φ_0 , elle régit l'équilibre d'un cristal avec le milieu ambiant. Pour tous les sites de pas répétable, quelles que soient les faces et les lisières, $\Phi_{1/2}$ a la même valeur. D'une manière générale

$$\Phi_{1/2} = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3,$$

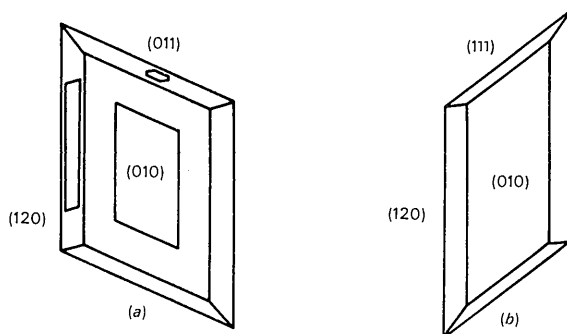


Fig. 8. (a) Morphologie d'un cristal de gypse telle que nous l'avons calculée; nous avons représenté sur les faces la forme des couches de croissance (ou de la polygonisation des spirales) (b) Morphologie d'un cristal de gypse telle qu'on l'observe en milieu pur.

avec Φ_3 l'énergie de fixation de l'unité de croissance sur la face. Sur la face (010), qui permet les calculs les plus précis, on calcule $\Phi_3 = -0,078 \pm 0,002 e^2 \cdot \text{Å}^{-1}$. En un site de pas répétable sur une lisière [001], on obtient alors

$$\Phi_{1/2} = -0,77 \pm 0,02 e^2 \cdot \text{Å}^{-1}.$$

3.1.5. *Énergies de fixation de l'unité de croissance sur les faces du cristal* (Φ_3). La valeur de $\Phi_{1/2}$ que nous venons de calculer, ainsi que celles de Φ_1 et Φ_2 , permettent de calculer Φ_3 pour les faces (120), (011), (111). Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant, où l'on indique aussi les énergies spécifiques de surfaces correspondantes:

	$\frac{1}{2}\Phi_3(e^2 \cdot \text{Å}^{-1})$	$\frac{1}{2}\sigma(\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2})$
(010)	-0,039 ± 0,001	120 ± 4
(120)	-0,120 ± 0,01	240 ± 20
(011)	-0,130 ± 0,05	320 ± 100
(111)	-0,350 ± 0,03	770 ± 80

Les valeurs de σ permettent de construire la forme d'équilibre du cristal à l'aide du théorème de Wulff (Stranski & Kaisew, 1934). La Fig. 8(a) représente le polyèdre ainsi obtenu; la forme (111) n'y figure pas, même compte tenu des incertitudes sur les σ . Elle n'est donc pas une forme d'équilibre au sens du théorème de Wulff. Il est possible que ce soit en réalité une forme *S* (dans ce cas, la lisière [211] serait instable; cela est possible étant donnée l'erreur commise sur cette énergie de lisière).

3.2. Morphologie du gypse

Des expériences ont montré qu'en solution aqueuse pure les cristaux du gypse présentent les seules formes {010}{120}{111} [Fig. 8(b)]. La forme {011} n'apparaît pas, même à forte sursaturation, si ce n'est parfois sous forme de 'facettes de compensation' sur des cristaux maclés. Cette morphologie diffère donc notablement de celle que donne le calcul.

Le gypse ne pouvant se former qu'en milieu aqueux, il faudrait tenir compte de l'adsorption des molécules d'eau sur le cristal. On sait que ce phénomène, dont l'intensité n'est pas la même sur toutes les faces (certains sites étant particulièrement favorables à l'adsorption), peut abaisser les énergies de lisière et de surface (Stranski, 1956), ou faire apparaître de nouveaux P. B.C. (Hartman & Kern, 1964), (ou renforcer des P.B.C. existants). La morphologie du cristal peut donc en être considérablement modifiée.

Dans le cas du gypse, deux choses sont à interpréter: d'une part l'apparition de la forme {111}, d'autre part la disparition de la forme {011}. L'apparition de {111} sur le polyèdre d'équilibre peut être expliquée en montrant que la face (111) est particulièrement favorable à l'adsorption de molécules d'eau. L'examen de la structure de cette face (Fig. 5) montre en effet qu'elle est terminée par des atomes de calcium, et qu'elle a de ce fait un champ électrique normal assez important. De plus les sites d'adsorption possibles du point de vue

cristallochimique (liaison calcium-eau), le sont aussi du point de vue de l'encombrement. On peut voir par contre (Fig. 3, 4, 5) que les autres faces du cristal sont beaucoup moins favorables à la fixation de molécules d'eau: elles sont terminées soit par des ions positifs et négatifs, soit par des ions sulfates seuls. C'est donc bien sur (111) que l'adsorption de molécules d'eau sera la plus intense.

On peut aussi interpréter la disparition de la forme {011} par adsorption. L'examen des Fig. 3, 4, 5 montre que les lisières des couches de croissance sur (011), en particulier la lisière [011], présentent comme atome exposé le calcium; par contre les lisières des couches de croissance sur les autres faces sont terminées par des ions sulfates. Les molécules d'eau s'adsorbent donc préférentiellement sur les lisières d'une face (011). Ce phénomène, abaissant l'énergie spécifique de la lisière, augmente en particulier la vitesse normale d'avancement de la face. Sur la forme de croissance du cristal, la forme {011} sera alors moins développée, et pourra même disparaître si sa vitesse d'avancement est assez grande.

4. Conclusions

Une couche de croissance possède nécessairement certains caractères structuraux (Hartman, 1963). L'application de règles simples énoncées par Hartman & Perdok (en tenant compte des interactions entre premiers voisins) permet alors de trouver ces couches de croissance, leur structure atomique, ainsi que celle de leurs lisières. Ces conditions structurales ne sont pas suffisantes pour qu'une couche de croissance existe sur une face du cristal. On calcule, dans un second temps, les énergies d'adhésion d'une unité de croissance en différents sites du cristal; c'est alors seulement que l'on peut décider de la stabilité d'une face cristalline. Cette méthode de travail est la plus efficace, dans le cas de structures complexes, pour déterminer les mécanismes de croissance des différentes faces d'un cristal. Dans

tous les cas on pourra montrer qu'il y a incorporation d'une même unité de croissance dans des sites de pas répétée situés au bord de gradins, et ainsi, montrer la généralité des modèles proposés par Kossel, Stranski, Volmer, et Frank.

Nous avons montré le rôle important joué par l'adsorption de l'eau sur les faces et les lisières du cristal, et interprété ainsi l'écart entre la morphologie calculée et celle que l'on observe en milieu aqueux.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur Kern, dont les conseils et les suggestions nous ont constamment aidés dans ce travail, ainsi qu'à Monsieur le Professeur Hartman, chez qui nous avons effectué la majeure partie de l'étude géométrique.

Le soutien du Centre National de la Recherche Scientifique a permis de programmer et d'exécuter les calculs sur machine.

Références

- BURTON, W. K., CABRERA, N. & FRANK, F. C. (1951). *Phil. Trans.* **A243**, 299.
 DE JONG, W. F. & BOUMAN, J. (1938). *Z. Kristallogr.* **100**, 275.
 HARTMAN, P. (1953). Thèse, Groningen.
 HARTMAN, P. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 569.
 HARTMAN, P. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 65.
 HARTMAN, P. & KERN, R. (1964). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 4591.
 HARTMAN, P. & PERDOK, W. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 49.
 KOSSEL, W. (1927). *Nach. Wiss. Göttingen* **135**.
 MADELUNG, E. (1918). *Phys. Z.* **19**, 524.
 PAKE, G. E. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 327.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. p. 322. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STRANSKI, I. N. (1928). *Z. phys. Chem.* **136**, 259.
 STRANSKI, I. N. (1956). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **79**, 359.
 STRANSKI, I. N. & KAISHEW, R. (1934). *Z. phys. Chem.* **26B** 100, 114, 312.
 VOLMER, M. (1939). *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden.
 WOOSTER, W. A. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 375.