

## Détermination des Rayons Ioniques Absolus et des Charges Ioniques Relatives dans les Structures Cristallines

PAR P. BESANÇON

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 1 avril 1981, accepté le 10 mars 1982)

### Abstract

Absolute ionic radii of individual crystallographic sites are estimated by an iterative procedure using Voronoi-like polyhedra, themselves defined by means of ionic radii. Electrostatic bond strengths are calculated from solid angles of polyhedron faces, and relative ionic charges are made equal to the sums of electrostatic bond strengths. The procedure is illustrated by several structures of rare-earth and uranium chalcogenides. Ionic radii of anions of the same element can vary by up to 0.3 Å in the same structure. The higher the oxidation number of the cation of a given element, the smaller its relative ionic charge.

### Introduction

#### *Rayons ioniques et coordinences*

Les déterminations des rayons ioniques les plus exhaustives et notamment celles de Shannon & Prewitt (1969) résultent de statistiques effectuées sur un grand nombre de structures cristallines. Lorsqu'elles ne font appel qu'aux données géométriques de la structure, ces statistiques sont tributaires d'un rayon ionique arbitraire de référence tel  $O^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$  pour retenir une valeur communément attribuée à l'ion oxyde. L'examen des cartes de densité électronique (Krug, Witte & Wölfel, 1955; Witte & Wölfel, 1955; Meisalo & Inkinen, 1967), ou la mesure de diverses constantes physiques telles que la réfraction moléculaire (Wasastjerna, 1923), le coefficient de dilatation thermique (Fumi & Tosi, 1964) permettent d'évaluer des rayons ioniques absolus. Par ces méthodes, le rayon ionique de l'ion  $O^{2-}$  est plutôt de l'ordre de 1,2 Å.

Nous avons entrepris de définir et de déterminer les rayons ioniques absolus des ions dans leurs sites cristallographiques individuels à partir des seules données structurales, à l'exclusion de toute autre mesure physique. Ces déterminations ne font appel à aucun rayon ionique de référence, ni à aucun autre paramètre empirique ou ajustable; elles n'utilisent aucune donnée relative aux structures voisines ou comparables.

Nous postulons le modèle qui assimile les ions à des sphères dures difficilement déformables, et les structures cristallines à un empilement quasi compact de ces sphères en contact mutuel. D'où il découle qu'au moins certaines distances interatomiques sont la somme des rayons de ces sphères. Or, si la coordinence est irrégulière, le contact de certaines sphères devient douteux, et l'interpénétration de certaines autres peut être envisagée. La procédure que nous présentons est destinée à étendre heuristiquement le modèle à ces cas. De la sorte, certains écarts entre les distances interatomiques et la somme des rayons ioniques correspondants peuvent être identifiés et évalués. Cependant, notre modèle ne parvient pas à évaluer quantitativement le recouvrement des sphères atomiques. Il n'est pas non plus universel et s'applique principalement aux structures de basse symétrie, contenant de gros anions et des cations de coordinence égale ou supérieure à six.

O'Keeffe (1977) estime fondamentalement erroné le modèle de Bragg & West (1927) qui assimile l'assemblage des anions des structures ioniques à l'empilement compact que l'on observe dans les métaux. Ce modèle suppose que les anions sont beaucoup plus gros que les cations. O'Keeffe (1977) conteste cette affirmation et fait observer, à la suite de Paschalis & Weiss (1969), que le potentiel de Madelung doit contracter les anions et dilater les cations. Il propose un modèle diamétralement opposé: tandis que les métaux tendent au volume minimal compatible avec l'impénétrabilité des atomes, les structures ioniques tendraient, par suite de la répulsion de Coulomb entre seconds voisins, au volume maximum compatible avec les longueurs des liaisons. Ces dernières sont elles-mêmes limitées par le fait que les ordres de liaison, au sens de Brown & Shannon (1973), doivent saturer la valence.

Malgré les exemples très convaincants apportés par O'Keeffe (1977), nous montrerons que le modèle de Bragg & West (1927) reste valide lorsque certains critères de contact mutuels et de sphéricité des anions sont vérifiés.

Shannon & Prewitt (1969) mentionnent le nombre de coordinence (NC) parmi les facteurs qui influent sur le

rayon ionique. Ils ne considèrent que des NC entiers et n'approfondissent pas le problème posé par des environnements dissymétriques ou composés d'atomes différents.

Divers auteurs (Fisher, Koch & Hellner, 1971; Carter, 1978; O'Keefe, 1979 $a,b$ ) définissent des NC non entiers. Les auteurs cités utilisent des polyèdres de Voronoi, polyèdres convexes construits au moyen des plans médiateurs des distances interatomiques. Fisher *et al.* (1971) ont cherché à améliorer ces polyèdres pour tenir compte de l'inégalité des rayons ioniques au sein d'une même structure. Ils considèrent deux types de polyèdres: (i) Ceux délimités par les plans radicaux des sphères atomiques (lieux des points d'où l'on peut leur mener des tangentes égales); ces polyèdres remplissent l'espace sans interstice car les plans radicaux de quatre sphères quelconques concourent en un même point. (ii) Ceux dont les faces, toujours normales aux distances interatomiques les partagent dans le rapport des rayons ioniques; ces derniers engendrent des interstices dont le volume total est de l'ordre du millième de celui du cristal d'après Carter (1978). Ces deux types de polyèdres, que nous appellerons polyèdres FKH, sont de bonnes approximations des sphères atomiques. En particulier, ils répondent aux critères suivants:

(a) si les sphères atomiques sont tangentes entre elles, l'interface est leur plan tangent commun;

(b) si elles se recouvrent par suite d'une covalence partielle, l'interface passe à travers la zone de recouvrement;

(c) si elles sont séparées, et c'est par exemple le cas de deux centres de cubes dans la structure cubique centrée, l'interface se trouve dans l'intervalle qui les sépare: si les sphères sont de rayon inégal, l'interface est plus proche de la sphère la plus petite.

On peut donc envisager d'évaluer les rayons ioniques à l'aide des polyèdres FKH. Mais ceux-ci sont précisément définis au moyen des rayons ioniques. On aperçoit donc l'opportunité d'un calcul autocohérent et par approximations successives de ces paramètres.

#### *Charges ioniques et forces de liaison électrostatiques*

Pauling (1960) a énoncé une règle empirique valable pour de nombreuses structures ioniques de symétrie cubique ne comprenant qu'un type d'anions: la valence de ces anions est égale à la somme des forces de liaisons électrostatiques de leur coordinence. La force de liaison électrostatique de la coordinence d'un cation est définie comme le quotient de la valence de ce cation par son nombre de coordinence.

Bragg & West (1927) a interprété la règle de Pauling par la théorie électrostatique élémentaire: la charge de chaque ion est proportionnelle au nombre de lignes de champ qui convergent vers lui. Cependant, la règle de Pauling n'est pas vérifiée par les cations et ne s'étend

pas aux structures comprenant plusieurs sortes d'anions.

Brown (1977) tente de corriger cette lacune en assimilant les forces de liaison électrostatiques aux ordres de liaisons. Brown & Shannon (1973) évaluent l'ordre de liaison comme une fonction puissance des distances interatomiques.

Si  $z_i$  est la valence du  $i$ ème ion,  $l_{ij}$  l'ordre de la liaison avec le  $j$ ème voisin,  $d_{ij}$  la distance interatomique correspondante:

$$l_{ij} = \left( \frac{d_{ij}}{d_o} \right)^\alpha$$

Le paramètre d'échelle  $d_o$  est arbitraire, et l'exposant  $\alpha$  est ajusté de façon que pour chaque ion:

$$z_i = \sum_j z_{ij}$$

Brown & Shannon (1973) montrent que, parmi les oxydes, l'exposant  $\alpha$  dépend essentiellement du nombre d'électrons de coeur des cations et très peu de leur nombre d'électrons de valence. Le facteur d'échelle  $d_o$  est caractéristique de chaque cation et dépend peu de la structure.

De la sorte Brown (1977) décrit le cristal comme un réseau de liaisons obéissant aux lois de Kirchhoff, la valence de chaque ion étant égale à la somme des ordres des liaisons contractées avec ses voisins. Cependant, cette égalité n'est en fait pas vérifiée, et Brown (1977) est amené, pour préserver la cohérence mathématique du modèle, à effectuer une relaxation des écarts, car leur ordre de grandeur n'est pas négligeable.

C'est pourquoi nous sommes revenus à la signification électrostatique de la règle de Pauling: d'après le théorème de Gauss, la charge de chaque ion est proportionnelle au flux des lignes de champ en provenance de ses voisins et qui convergent vers lui. Mais nous n'identifions pas cette charge à la valence et considérons au contraire qu'elle varie en fonction de l'ionicité des liaisons, de la coordinence, et du site cristallin. De la sorte, on peut exprimer à la fois l'équilibre électrostatique et l'obéissance aux lois de Kirchhoff sans relaxation.

La considération des flux électrostatiques nous a naturellement suggéré de les évaluer au moyen des angles solides des interfaces des polyèdres FKH vues des atomes centraux, puisque les angles solides sont précisément les paramètres qui servent à la démonstration du théorème de Gauss.

Nous supposons donc implicitement que la distribution des charges ioniques admet une symétrie sphérique et nous exprimons par la suite les angles solides en pourcentage de la sphère. Nous négligeons donc la polarisation des ions. Il nous paraît toutefois vraisemblable que les écarts des polyèdres FKH aux sphères idéales introduisent une correction représenta-

tive de la polarisation. Mais nous n'avons pas approfondi cette hypothèse.

Les polyèdres FKH sont de nature différente selon qu'ils entourent un anion ou un cation. Les cations n'admettent généralement que des anions dans leur polyèdre de coordinence. Les anions, au contraire, par suite de leur volume important, admettent à la fois des anions et des cations. On peut supposer, en première approximation, que les lignes de champ électrique sont tangentes aux interfaces anion-anion par suite de la répulsion entre ions de même signe, et que le flux électrostatique à travers ces faces est nul.

Les charges ainsi évaluées par la somme des flux qui convergent vers un même ion ne peuvent être que relatives. On peut estimer le rapport des charges de deux sites cationiques occupés par le même élément, mais non leur valeur absolue. Pour souligner ce caractère relatif, nous avons normé ces charges de façon que leur somme soit égale à celle des nombres d'oxydation des ions de même signe. C'est pourquoi nous pourrions, par exemple, attribuer les charges +3,5 et +2,5 à deux sites occupés par des ions  $\text{La}^{3+}$ . Comme la charge réelle de l'atome de lanthane le plus chargé ne saurait être supérieure à 3, il en résulte une borne supérieure à l'ionicité des liaisons contractées par le lanthane le moins chargé avec ses voisins.

### Calcul des charges et des rayons ioniques

(1) On affecte tout d'abord des rayons ioniques arbitraires aux différents sites de la structure.

(2) Un polyèdre de FKH est construit autour de chaque ion selon deux options possibles:

(a) Les faces partagent les distances interatomiques dans le rapport des rayons ioniques. Si  $i$  est l'indice de l'atome central  $M_i$ ,  $j$  celui du voisin,  $F_{ij}$  le pied de sa face,  $d_{ij}$  la distance interatomique,  $R_i$  et  $R_j$  les rayons respectifs; alors

$$\overline{M_i F_{ij}} = \frac{R_i}{R_i + R_j} d_{ij}.$$

(b) Les faces sont les plans radicaux des sphères atomiques:

$$\overline{M_i F_{ij}} = \frac{1}{2d_{ij}} (d_{ij}^2 + R_i^2 - R_j^2).$$

(3) Les angles solides  $\omega_{ij}$  des faces du polyèdre de l'atome  $i$  vues de son noyau sont calculées, ainsi que les aires  $s_{ij}$  de ces faces et les volumes  $v_{ij}$  des pyramides ayant pour bases ces faces et pour sommet le noyau de l'atome  $i$ .

Formule de l'angle solide  $\Omega$  du triangle de sommets  $A_1, A_2, A_3$ , d'angles  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , vu de l'origine  $O$ :

$$\hat{a}_1 = (\vec{OA}_2, \vec{OA}_3) \text{ etc.}$$

$$\cos \hat{a}_1 = x_2 x_3 + y_2 y_3 + z_2 z_3 / (x_2^2 + y_2^2 + z_2^2)^{1/2} \times (x_3^2 + y_3^2 + z_3^2)^{1/2} \text{ etc.}$$

$$\cos \alpha_1 = (\cos \hat{a}_1 - \cos \hat{a}_2 \cos \hat{a}_3) / (\sin \hat{a}_2 \sin \hat{a}_3) \text{ etc.}$$

$$\Omega = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \pi.$$

(4) De nouveaux rayons ioniques sont déterminés par la moyenne pondérée des distances  $\overline{M_i F_{ij}}$  de l'atome central  $i$  aux faces de son polyèdre de FKH. Les coefficients de pondération sont les angles solides  $\omega_{ij}$ , ou bien les aires  $s_{ij}$ , ou encore les volumes pyramidaux  $v_{ij}$ :

$$R_i = \frac{\sum_j \omega_{ij} \overline{M_i F_{ij}}}{\sum_j \omega_{ij}}$$

$$R_i = \frac{\sum_j s_{ij} \overline{M_i F_{ij}}}{\sum_j s_{ij}}$$

$$R_i = \frac{\sum_j v_{ij} \overline{M_i F_{ij}}}{\sum_j v_{ij}}.$$

Nous avons donc exploré en tout six méthodes de calcul du rayon ionique.

Il convient de noter qu'on ne peut pas définir le rayon ionique par celui d'une sphère de volume égal à celui du polyèdre de FKH modifié parce qu'à un volume plus petit peut correspondre parfois un rayon plus grand: des tronçatures sur les sommets, qui diminuent le volume du polyèdre, signifient l'intrusion de voisins éloignés dans la coordinence de l'atome central et doivent logiquement provoquer une augmentation de son rayon ionique apparent.

(5) Le calcul est alors réitéré à partir de l'étape (2) jusqu'à convergence des rayons ioniques et des polyèdres correspondants vers une limite stable.

(6) Afin de calculer les charges, on affecte d'abord à chaque ion une charge  $C_i$  égale à son nombre d'oxydation.

(7) On calcule pour chaque interface anion-cation, deux flux inégaux, l'un en provenance du cation, l'autre en provenance de l'anion.

Flux en provenance du  $i$ ème cation vers le  $j$ ème anion

$$f_{ij} = \frac{\omega_{ij}}{4\pi} C_i.$$

Flux en provenance du  $j$ ème anion vers le  $i$ ème cation

$$f_{ji} = \frac{\omega_{ji}}{\sum_k \omega_{jk}} C_j.$$

Dans cette formule, la somme des angles solides figurant au dénominateur est celle des seules interfaces cationiques de l'environnement de l'anion.

(8) La charge de chaque ion est égalée à la somme des flux en provenance de ses voisins qui convergent vers lui:

$$C_i = \sum_j f_{ji}$$

$$C_j = \sum_i f_{ij}$$

(9) Le calcul des charges est ensuite réitéré à partir de l'étape (7) jusqu'à convergence et stabilisation des charges.

(10) On peut apprécier la cohérence des résultats obtenus par les écarts entre les flux entrant et sortant à travers chaque interface. Après stabilisation des charges, ces deux flux devraient être égaux en valeur absolue puisqu'ils représentent la force de liaison électrostatique entre un cation et un anion.

### Convergence de l'algorithme, ionicité et compacité des structures

Plusieurs conditions devraient être idéalement remplies pour valider les résultats obtenus par la procédure exposée ci-dessus.

(1) Les rayons ioniques doivent converger. Cette convergence n'est pas toujours assurée. Notamment, les rayons des atomes centraux des ions tétraédriques, tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  etc., tendent généralement vers zéro. Une des hypothèses du calcul, l'additivité des rayons ioniques, n'est évidemment pas vérifiée lorsque les liaisons sont fortement covalentes et que leur raccourcissement simule un recouvrement des sphères atomiques idéales du modèle. Cependant, beaucoup de structures mixtes ionocovalentes convergent sans difficulté. Les liaisons les plus covalentes sont alors identifiées par leur longueur inférieure à la somme des rayons des atomes qu'elles relient.

Lorsqu'une structure converge, une douzaine d'itérations sont généralement nécessaires pour atteindre la limite avec une approximation de 0,01 Å lorsqu'on part des rayons de Pauling (1960); une demi-douzaine lorsqu'on part des rayons de Shannon & Prewitt (1969) qui sont donc bien meilleurs. La dernière itération apporte une variation de l'ordre de 0,001 Å. Cette convergence est le plus souvent monotone, sans oscillation. La convergence du calcul des charges est

beaucoup plus rapide que celle du calcul des rayons: trois itérations suffisent pour obtenir trois chiffres significatifs stables.

(2) Les valeurs limites des rayons ioniques ne doivent dépendre ni des valeurs initiales qu'on leur affecte, ni des options de calcul.

Cette condition est très bien remplie. On peut affecter des rayons initiaux nuls, ou de 3 Å, ou échanger les dimensions respectives des anions et des cations. La convergence est plus longue, mais la limite ne change pas. L'influence des options de calcul est également très petite. On voit, sur la structure de  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$ , par exemple (cf. Tableau 1), que les plus grands écarts entre estimations d'un même rayon ionique sont de l'ordre 0,02 Å et, par conséquent, nettement inférieures aux variations des rayons des ions d'un même élément d'un site à l'autre.

(3) L'hypothèse de compacité de la structure dont découle l'additivité des rayons ioniques, doit être testée de trois manières.

(a) Si les anions sont en contact mutuel comme le suppose le modèle de Bragg & West (1927), leur rayon calculé ne doit pas changer sensiblement si on supprime (par le calcul) les cations de la structure devenue ainsi totalement lacunaire.

Cette condition n'est pas remplie par toutes les structures. En particulier, elle n'est pas vérifiée par les structures simples de haute symétrie, telles NaCl et CsCl. L'algorithme fournit un rapport constant entre rayons anioniques et cationiques dans ces structures. Cependant, le contact mutuel entre anions est remarquablement vérifié par de très nombreuses structures de basse symétrie, possédant de gros anions et des cations de coordinence élevée, comme, par exemple, les structures des chalcogénures de lanthanoïdes et d'actinoïdes.

(b) La sphéricité des ions peut être testée par l'équidistance de leurs noyaux aux faces de leurs polyèdres. En particulier, les distances aux interfaces anioniques et cationiques doivent être égales en moyenne pondérée dans l'entourage des anions. Cette sphéricité qui n'est qu'approchée, est en général bien vérifiée à la précision de 0,05 Å. On observe cependant une dispersion des distances anion-anion plus grande que celle des distances anion-cation.

(c) Le contact mutuel entre anions et cations se manifeste par une variation des paramètres de la maille

Tableau 1. Rayons ioniques de  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$  (Å): comparaison des options de calcul

Partage de la distance interatomique	Coefficient de pondération	La(1)	La(2)	S(1)	S(2)	S(3)
Plan radical	Aires des faces	1,081	1,194	1,967	1,823	1,804
	Angles solides	1,079	1,196	1,969	1,814	1,800
	Volumes pyramidaux	1,081	1,187	1,969	1,838	1,814
Rapport des rayons ioniques	Aires des faces	1,089	1,196	1,952	1,824	1,815
	Angles solides	1,091	1,198	1,950	1,815	1,811
	Volumes pyramidaux	1,086	1,189	1,953	1,838	1,824

cristalline lors d'une substitution isomorphe. On ne dispose pas toujours de plusieurs structures isomorphes résolues indépendamment. Nous donnons ci-après quelques exemples de couples de telles structures.

$\alpha\text{La}_2\text{S}_3$  (Besançon & Laruelle, 1969) et  $\alpha\text{Gd}_2\text{S}_3$  (Prewitt & Sleight, 1968)

Le Tableau 1 illustre l'indépendance des résultats sur les rayons ioniques par rapport aux options de calcul.

Le Tableau 2 indique le détail des distances, rayons et flux électrostatiques dans la structure  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$ . On remarque que les distances des anions aux interfaces anioniques et cationiques sont très semblables, ce qui justifie *a posteriori* leur assimilation à des sphères quasi rigides. Les flux entrant et sortant à travers chaque interface anion-cation sont presque égaux en sorte que la relaxation nécessaire pour définir une force de liaison électrostatique unique est minime.

Le Tableau 3 montre que les rayons ioniques des ions sulfure varient très peu lorsqu'on supprime les cations de la structure. Les rayons anioniques sont beaucoup plus grands que les rayons cationiques, ce qui est en faveur du modèle de Bragg & West (1927).

Le Tableau 3 indique aussi les variations des dimensions de chaque site cristallin par substitution isomorphe. Brown & Shannon (1973) admettent que la variation des paramètres n'est pas due au seul cation mais également à l'anion. Les calculs que nous avons effectués confirment ce point de vue. On voit, par l'exemple de  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$  et  $\alpha\text{Gd}_2\text{S}_3$ , que les variations relatives de rayons anioniques et cationiques sont du même ordre de grandeur. Si on supprime les cations des deux structures, la variation des rayons anioniques subsiste. On peut expliquer la contraction des ions  $\text{S}^{2-}$  en substituant le gadolinium au lanthane par la moindre électronégativité du lanthane: dans  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$ , les ions  $\text{S}^{2-}$  doivent être plus chargés négativement que dans  $\alpha\text{Gd}_2\text{S}_3$ , et par suite leur volume doit être plus grand. A l'intérieur d'une même structure, les anions les plus volumineux sont aussi les plus chargés.

On remarquera l'importance des différences entre les rayons et entre les charges des ions d'un même élément. Parmi les sites cationiques, l'un possède la coordinence sept-octaédrique, l'autre la coordinence huit-prismatique, selon la notation de Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vo Van Tien (1973). A la coordinence la plus élevée, correspondent à la fois la charge la plus forte et le plus grand rayon. Cela est conforme aux corrélations positives bien connues entre le rayon ionique et la coordinence et entre la coordinence et l'ionicté.

$\text{U}_3\text{S}_5$  (Potel, Brochu, Padiou & Grandjean, 1972) et  $\text{U}_3\text{Se}_5$  (Moseley, Brown & Whittaker, 1972)

Ces deux structures offrent l'exemple d'une substitution isomorphe anionique. Les résultats obtenus figurent Tableau 4.

Là encore, les variations en pourcentage des rayons ioniques sont du même ordre de grandeur pour les anions et les cations, ce qui s'explique par la moindre électronégativité du sélénium. Si l'uranium contracte des liaisons moins ioniques dans  $\text{U}_3\text{Se}_5^*$  que dans

\* Les descriptions centrosymétriques et non centrosymétriques de  $\text{U}_3\text{Se}_5$  présentent des différences de rayon ionique et de charges négligeables.

Tableau 2. Structure de  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$

Détail de l'environnement de chaque atome; option de calcul: angles solides, plan radical. Les liaisons équivalentes par symétrie sont énoncées une seule fois et suivies de leur multiplicité en indice.

Les angles solides sont exprimés en pourcentage de la sphère de coordinence.

La charge de chaque ion est égale à la somme des flux entrants. Le flux sortant est égal au produit de l'angle solide de la face vue de l'ion par sa charge. Le flux entrant est le flux sortant du voisin.

Liaison	Distance interatomique (Å)	Distance à la face du polyèdre (Å)	Angle solide ( $\times 100/4\pi$ )	Flux entrant	Flux sortant
La(1)-S(1)	3,086	1,104	12,74	0,361	0,362
-S(1) <sub>2</sub>	2,914	0,992	17,45	0,497	0,496
-S(2)	2,956	1,118	13,57	0,382	0,379
-S(3)	3,036	1,177	11,59	0,332	0,329
-S(3) <sub>2</sub>	2,945	1,120	13,70	0,386	0,389
Charge = 2,84					
La(2)-S(1)	3,162	1,194	11,88	0,384	0,375
-S(1)	3,167	1,198	11,14	0,353	0,352
-S(2) <sub>2</sub>	3,076	1,235	12,09	0,390	0,382
-S(2) <sub>2</sub>	2,910	1,135	14,22	0,434	0,449
-S(3) <sub>2</sub>	3,052	1,229	12,18	0,388	0,385
Charge = 3,16					
S(1)-La(1)	3,086	1,982	5,30	0,365	0,359
-La(1) <sub>2</sub>	2,914	1,922	7,27	0,498	0,495
La(2)	3,162	1,968	5,60	0,374	0,382
-La(2)	3,167	1,969	5,18	0,350	0,351
Charge = 2,08					
S(1)-S(1) <sub>2</sub>	4,220	2,111	4,02		
-S(1) <sub>2</sub>	4,070	2,035	5,40		
-S(2) <sub>2</sub>	3,630	1,895	7,95		
-S(2) <sub>2</sub>	3,836	1,994	6,84		
-S(3)	3,934	2,047	5,58		
-S(3) <sub>2</sub>	3,660	1,917	7,69		
S(2)-La(1)	2,956	1,838	6,71	0,382	0,384
-La(2) <sub>2</sub>	3,076	1,841	6,84	0,380	0,392
-La(2) <sub>2</sub>	2,910	1,775	7,62	0,447	0,436
Charge = 2,04					
S(2)-S(1) <sub>2</sub>	3,630	1,735	9,09		
-S(1) <sub>2</sub>	3,836	1,842	7,75		
-S(2) <sub>2</sub>	4,220	2,110	2,75		
-S(2) <sub>2</sub>	3,940	1,970	4,08		
-S(3)	3,816	1,915	4,72		
-S(3)	3,238	1,627	12,31		
S(3)-La(1)	3,036	1,859	5,94	0,332	0,332
-La(1) <sub>2</sub>	2,945	1,825	6,91	0,392	0,386
-La(2) <sub>2</sub>	3,052	1,823	6,96	0,383	0,388
Charge = 1,88					
S(3)-S(1)	3,934	1,887	6,41		
-S(1) <sub>2</sub>	3,660	1,743	8,88		
-S(2)	3,816	1,901	4,78		
-S(2)	3,238	1,611	12,41		
-S(3) <sub>2</sub>	4,220	2,110	2,55		
-S(3) <sub>2</sub>	3,576	1,788	9,93		

$U_3S_5$ , sa charge positive absolue doit diminuer et son rayon augmenter.

L'uranium occupe dans ces structures deux sites différents avec les états d'oxydation III et IV. L'uranium(IV) possède la coordinence sept-octaédrique et l'uranium(III) la coordinence huit-prismatique. Or, on observe que l'uranium(IV) possède une charge moindre que l'uranium(III); il contracte des liaisons beaucoup plus covalentes que l'uranium(III),

Tableau 3. Structures isomorphes  $Ln_2S_3$ :  $\alpha La_2S_3$  (ligne du dessus) et  $\alpha Gd_2S_3$  (ligne du dessous)

Rayons ioniques; charges ioniques; options de calcul: plan radical, pondération par les angles solides.

	Ln(1)	Ln(2)	S(1)	S(2)	S(3)
Rayons ioniques (Å)	1,08 1,02	1,20 1,13	1,97 1,87	1,81 1,73	1,80 1,71
Rayon ionique (Å) après suppression des cations			1,98 1,88	1,84 1,71	1,79 1,73
Charge ionique relative	2,84 2,86	3,16 3,14	2,08 2,07	2,04 2,01	1,88 1,92
Influence du rayon ionique sur la charge: $\alpha La_2S_3$					
Rayons modifiés (Å)	1,28	1,40	1,77	1,61	1,60
Charge relative	2,85	3,15	2,07	2,03	1,90

Tableau 4. Structures isomorphes  $U_3X_5$ :  $U_3S_5$  (ligne du dessus) et  $U_3Se_5$  (ligne du dessous)

Rayons ioniques; charges ioniques relatives; options du calcul: plan radical, angles solides.

	U(1) <sup>III</sup>	U(2) <sup>V</sup>	X(1)	X(2)	X(3)	X(4)
Multiplicité du site	2	1	2	1	1	1
Rayon ionique (Å)	1,16 1,22	1,02 1,07	1,69 1,77	1,88 1,98	1,73 1,83	1,81 1,89
Rayon ionique (Å) après suppression des cations			1,65 1,72	1,93 2,05	1,75 1,85	1,84 1,90
Charge relative	3,51 3,50	2,98 3,00	1,59 1,59	2,38 2,38	2,09 2,09	2,35 2,34

conformément à la corrélation négative usuelle entre le degré d'oxydation et l'ionité. Comme on pouvait s'y attendre, l'uranium(IV) est également plus petit que l'uranium(III).

$Yb_3S_4$  (Chevalier, Laruelle & Flahaut, 1967)

Cette structure (cf. Tableau 5) offre un autre exemple d'un métal présent à deux états d'oxydation différents: II et III cette fois. Là encore, on observe que l'ytterbium trivalent possède une charge nettement inférieure à celle de l'ytterbium divalent. Le phénomène pourrait donc être général.

$U_2S_3$  (Zachariasen, 1949)

Zachariasen a remarqué que les distances U—S sont anormalement courtes dans cette structure. Le Tableau 5 indique que ce fait doit être attribué au rayon ionique de l'uranium et non à celui du soufre. En effet, les anions  $S^{2-}$  sont d'une dimension comparable à celle qu'on observe dans  $U_3S_5$ , et, par contre, les ions  $U^{3+}$  ont un rayon inférieur d'environ 0,10 Å. Cet exemple montre que notre algorithme n'entraîne pas une proportionnalité pure et simple de tous les rayons ioniques aux distances interatomiques.

$NdSBr$  (Savigny, Adolphe, Templeton & Zalkin, 1973) et  $A-Nd_2O_3$  (Boucherle & Schweitzer, 1975)

Le bromosulfure de néodyme offre un exemple de structure à deux anions de valence et d'électronegativité inégales. Le rapport observé (cf. Tableau 6) entre la charge de l'ion sulfure et celle de l'ion bromure est égal à 1,52. Il est donc inférieur à 2, rapport de leurs degrés d'oxydation, conformément à la moindre électronegativité du soufre par rapport au brome.

On observe aussi que l'ion  $Nd^{3+}$  présente un rayon ionique de 1,03 Å dans  $NdBrS$  et de 0,9 Å dans  $A-Nd_2O_3$ . Cette différence ne saurait être attribuée à l'influence du nombre de coordinence sur le rayon

Tableau 5. Structures de  $Yb_3S_4$ ,  $U_2S_3$  et  $La_2GeS_5$

Rayons ioniques; charges ioniques relatives; options de calcul: plan radical, angles solides.

	Yb(1) <sup>II</sup>	Yb(2) <sup>III</sup>	Yb(3) <sup>III</sup>	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	
Rayon ionique (Å)	1,04	0,79	0,79	1,86	1,81	1,86	1,96	
Charge relative	3,19	2,45	2,36	2,17	1,97	2,07	1,79	
	U(1)	U(2)	S(1)	S(2)	S(3)			
Rayon ionique (Å)	1,02	1,05	1,87	1,73	1,71			
Charge relative	2,87	3,13	2,15	2,03	1,82			
	La(1)	La(2)	Ge	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	S(5)
Rayon ionique (Å)	1,16	1,26	0,35	1,82	1,66	1,77	1,82	1,95
Charge relative	4,45	4,63	0,92	1,81	2,16	1,90	2,23	1,90

Tableau 6. *Comparaison des structures de NdSBr et de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal*

Option de calcul: plan radical, angles solides. Les liaisons équivalentes par symétrie sont énoncées une seule fois et suivies de leur multiplicité en indice.

NdSBr	Nd	S	Br
Rayon ionique (Å)	1,03	1,81	1,97
Charge relative	3	1,81	1,19
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd	O(1)	O(2)
Multiplicité du site	1	2	1
Rayon ionique (Å)	0,90	1,40	1,77
Rayon ionique après suppression du cation		1,43	1,78
Charge relative	3	1,66	2,69

Environnement détaillé des ions de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Liaison	Distance interatomique	Distance à la face du polyèdre	Angle solide (×100/4π)
Nd—O(1) <sub>3</sub>	2,299 Å	0,896 Å	14,39
—O(1)	2,397	0,956	12,01
—O(2) <sub>3</sub>	2,654	0,887	14,94
O(1)—Nd	2,397	1,441	6,63
—(Nd) <sub>3</sub>	2,299	1,403	7,88
—O(1) <sub>6</sub>	3,823	1,911	0,63
—O(1) <sub>3</sub>	2,820	1,410	10,79
—O(2) <sub>3</sub>	3,058	1,337	11,20
O(2)—(Nd) <sub>6</sub>	2,654	1,767	5,59
—O(1) <sub>6</sub>	3,057	1,720	7,83
—O(2) <sub>6</sub>	3,823	1,911	3,25

ionique, qui est égal à sept dans les deux structures. Mais conformément à ce qui a été déjà observé lors de la comparaison de U<sub>3</sub>S<sub>5</sub> et de U<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, un cation est d'autant plus petit qu'il est relié à un élément plus électro-négatif. Et, de même que la différence d'électro-négativité entre l'oxygène et le soufre ou le brome est plus grande que celle entre le soufre et le sélénium, de même la contraction du rayon ionique du néodyme entre NdSBr et A-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est supérieure à celle du rayon ionique de l'uranium entre U<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> et U<sub>3</sub>S<sub>5</sub>.

Dans la structure de A-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on constate une telle différence de rayon ionique entre les deux ions O<sup>2-</sup>, et une valeur si élevée pour l'un d'entre eux, qu'on pourrait douter de la validité de leur mesure. Le site O(1)\* (de multiplicité 2) contient un ion dont le rayon est de 1,44 Å, le site O(2) (de multiplicité 1) un ion de 1,77 Å. Cependant, l'examen des distances O(1)—O(1) et Nd—O, et l'environnement de O(2) montre qu'on ne peut pas relaxer cette différence entre les deux ions en dilatant O(1) sans entraîner un recouvrement très important des sphères atomiques correspondantes, et

\* La désignation des atomes a été effectuée pour toutes les structures conformément aux numérotations parues dans les publications citées.

une forte anisotropie de l'ion Nd<sup>3+</sup>. De plus, la suppression du cation de la structure modifie peu la valeur des rayons ioniques de O<sup>2-</sup>.

O'Keeffe (1979a,b) fait observer que le rayon ionique de O<sup>2-</sup> doit être très sensible au potentiel de Madelung parce que cet ion isolé est instable de 5 eV environ (~8 × 10<sup>-19</sup> J) par rapport à l'ionisation (O<sup>2-</sup> → O<sup>-</sup> + e<sup>-</sup>). De fait, nous montrerons dans une prochaine publication, que le rayon de cet ion est extrêmement variable. Le choix de l'ion O<sup>2-</sup> comme référence dans certaines échelles de rayon ionique fut certainement malheureux.

L'anion O<sup>2-</sup> le plus chargé est aussi le plus gros. Ce phénomène est général et a été observé dans toutes les structures. Il est logique qu'à un accroissement de la répulsion électrostatique entre électrons corresponde une dilatation du nuage électronique. Cependant, il est à remarquer que cette corrélation entre la charge négative et le rayon ionique n'est pas vérifiée par les cations. Au contraire, les cations les plus petits sont les moins chargés positivement, à cause de la corrélation positive entre le rayon ionique, l'ionicité, et le nombre de coordinence. Nous voyons là une des limites du modèle ionique: il ne peut exister à la fois une corrélation positive entre la charge négative et le rayon ionique, entre le rayon ionique et le nombre de coordinence, entre le nombre de coordinence et l'ionicité des liaisons, et entre l'ionicité et la charge positive des cations.

La<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub> et La<sub>2</sub>GeS<sub>5</sub> (Jaulmes, 1974; Julien-Pouzol & Jaulmes, 1979; Mazurier & Etienne, 1973)

Les structures La<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub> et Sm<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub> sont isomorphes. L'étain y possède la coordinence six. La<sub>2</sub>GeS<sub>5</sub> a une structure différente où le germanium présente la coordinence tétraédrique habituelle.

On observe une certaine déformation de la structure par substitution du samarium au lanthane dans la structure Ln<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub>. L'environnement du lanthane comprend deux atomes de soufre situés à des distances égales entre elles mais supérieures à celles des autres atomes de la coordinence (cf. Tableau 7). Dans l'environnement du samarium, l'un de ces deux atomes de soufre est presque éjecté à l'extérieur de la sphère de coordinence, l'autre, au contraire, se rapproche de l'atome de samarium pour devenir voisin à part entière. La somme des angles solides alloués à ces deux voisins diminue légèrement par substitution du samarium au lanthane.

L'examen comparé des structures αLa<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et αGd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>S<sub>5</sub> et U<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> pourrait faire soupçonner un artefact. Les variations de rayon ionique d'une structure à l'autre sont d'apparence tautologique, puisque les anions et les cations se modifient tous à peu près dans le même rapport, qui est la racine cubique du rapport des volumes des mailles cristallines isomorphes. La

Tableau 7. Structures isomorphes  $\text{Ln}_2\text{SnS}_5$ :  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  (ligne du dessus) et  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$  (ligne du dessous)

Rayons ioniques; charges ioniques relatives; options de calcul: plan radical, angles solides. Les liaisons équivalentes par symétrie sont énoncées une seule fois et suivies de leur multiplicité en indice.

	Ln	Sn	S(1)	S(2)	S(3)
Multiplicité du site	2	1	1	2	2
Rayon ionique (Å)	1,20	0,76	1,62	1,88	1,75
	1,17	0,80	1,64	1,85	1,73
Rayon ionique (Å) après suppression des cations			1,69	1,94	1,68
Charge relative	3,94	2,12	1,94	2,55	1,48
	3,83	2,34	2,02	2,42	1,57

Environnement comparé du lanthane (à gauche) et du samarium (à droite)

Liaison	Distance (Å)		Angle solide ( $\times 100/4\pi$ )	
Ln-S(1) <sub>2</sub>	2,803	2,769	12,31	13,20
Ln-S(2) <sub>2</sub>	2,997	2,940	13,47	13,10
Ln-S(2) <sub>2</sub>	3,011	2,985	13,40	12,86
Ln-S(3)	3,068	2,927	9,06	10,26
Ln-S(3)	3,268	3,031	6,13	8,30
Ln-S(3)	3,274	3,599	6,44	3,12

Influence du rayon ionique sur la charge:  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ ,

	Sm	Sn	S(1)	S(2)	S(3)
Rayons modifiés (Å)	1,40	0,96	1,42	1,68	1,55
Charges relatives	3,70	2,60	1,82	2,42	1,67

comparaison de  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  et de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$  fournit, au contraire, un exemple de variations de rayons et de charges imprévisibles à partir de celles des paramètres cristallins.

Dans  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ , l'atome d'étain est de rayon supérieur à celui qu'il possède dans  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ , malgré une diminution du volume de la maille; il en est de même de l'atome de soufre en position spéciale S(1). L'atome de soufre S(3) voit son rayon ionique diminuer légèrement et sa charge relative augmenter cependant par substitution du samarium au lanthane dans la structure. La corrélation entre rayon ionique et charge ionique est ici mise en défaut, ce qui indique qu'elle n'est pas une conséquence tautologique du procédé de calcul, et que le calcul des charges peut apporter une information chimique.

Si l'on compare maintenant  $\text{La}_2\text{GeS}_5$  et  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ , il est intéressant de rapporter les charges des cations à leurs différences d'électronégativité respectives avec le soufre. Au moyen de l'échelle d'électronégativité de Pauling (1960) corrigée par Allred (1961) et de la courbe d'ionocité en fonction de la différence d'électronégativité de Pauling (1960), les rapports des charges La/Sn et La/Ge devraient être respectivement de 4,2 et 5,4. Les valeurs observées sont 1,9 et 4,0. Le calcul des charges donne donc un résultat conforme aux électronégativités pour  $\text{La}_2\text{GeS}_5$ , compte-tenu de l'imprécision

de ces dernières. Par contre, le rapport des charges La/Sn est significativement plus faible que sa valeur calculée. Mais il n'est pas extraordinaire qu'un atome d'étain hexacoordiné ait une charge presque double de celle d'un atome de germanium tétracoordiné, puisque l'ionocité augmente avec la coordination.

On notera enfin l'importance des variations de rayon ionique des ions  $\text{S}^{2-}$  (jusqu'à 0,26 Å dans la même structure  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ ).

## Discussion

Shannon & Prewitt (1969) estiment que le rapport rayon cationique/rayon anionique est plus élevé dans les structures cristallines que ne le laissent supposer les valeurs traditionnelles. Celles-ci sont fondées par exemple sur l'examen des distances anion-anion dans les solides (Bragg & West, 1927). Or les mesures de densité électronique dans les halogénures alcalins (Witte & Wölfel, 1955; Krug *et al.*, 1955; Meisalo & Inkinen, 1967) montrent que les cations sont plus gros et les anions plus petits que ne l'indiquent les échelles de rayon ionique de Pauling (1960).

Les travaux de Fumi & Tosi (1964) confirment ce point de vue. Shannon & Prewitt (1969) montrent que si l'échelle des rayons ioniques était fondée sur le rayon  $\text{O}^{2-} = 1,20$  Å au lieu de  $\text{O}^{2-} = 1,4$  Å, on éviterait d'ineffectifs rayons négatifs du carbone et de l'azote dans les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ . Ce sont précisément des cas où notre algorithme diverge.

Or, nos valeurs s'accordent bien mieux avec les valeurs traditionnelles ( $\text{O}^{2-} = 1,40$  Å), reprises par Shannon & Prewitt (1969) qu'avec celles déduites des cartes de densité électronique, coefficients de dilatation thermique, compressibilités et autres mesures physiques. Nous pensons que les échelles physiques et géométriques de rayons ioniques représentent des réalités différentes et qu'il n'est pas utile de tenter de les confondre.

Pour prendre une comparaison hors de la chimie, Grimes & Adams (1982) ont réussi à faire cristalliser dans le système hexagonal un cristal d'électrons confinés au-dessus d'un bain d'hélium superfluide. Quel que soit ce cristal, nos méthodes géométriques ne seraient pas en peine d'assigner un 'rayon ionique' à l'électron. Ce rayon refléterait la répulsion mutuelle de ces particules ponctuelles et non leur structure interne. Les méthodes fondées sur des mesures physiques seraient à l'évidence dépourvues de sens.

Cet exemple permet d'explicitier certains postulats qui sous-tendent la notion de rayon ionique géométrique:

(a) répulsion mutuelle isotrope assurant une forme sphérique virtuelle aux 'territoires' occupés par les particules;

(b) additivité: les distances interparticulaires sont la somme des rayons ioniques.

Ces postulats suffisent à déterminer des rayons ioniques à une constante près, non des rayons ioniques absolus, à moins que, comme dans le cristal d'électrons, toutes les particules ne soient identiques. Si elles diffèrent, l'existence de rayons ioniques absolus dépend d'un postulat supplémentaire: le contact mutuel entre sphères impénétrables; autrement dit, la répulsion entre sphères doit s'exercer à très courte distance. C'est bien le cas des atomes en vertu du principe d'exclusion de Pauli. C'est pourquoi, nous attachons beaucoup d'importance aux critères développés ci-dessus qui permettent d'apprécier la pertinence du modèle de Bragg & West (1927): contact mutuel entre anions par invariance du rayon en supprimant les cations; contact entre anions et cations par substitution isomorphe; quasi-sphéricité par équidistance approchée du noyau aux faces des polyèdres FKH modifiés.

#### Sensitivité des charges par rapport aux rayons ioniques

Si les rayons ioniques physiques et géométriques sont distincts et que leur différence peut atteindre 0,2 Å, il n'est pas certain que les polyèdres qui ont servi au calcul des rayons ioniques géométriques soient adaptés au calcul des charges ioniques. Ne conviendrait-il pas, par exemple, d'augmenter systématiquement de 0,20 Å les rayons des cations et de diminuer corrélativement de 0,20 Å celui des anions pour effectuer le calcul des charges?

La Tableau 3 indique les résultats obtenus sur la structure de  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$  et le Tableau 7 ceux de la structure  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ , en modifiant les rayons de cette manière et en effectuant le calcul des charges habituel. On observe que la distribution des charges ioniques de  $\alpha\text{La}_2\text{S}_3$  est très peu perturbée: la variation des charges est typiquement du second ordre par rapport à celle des rayons ioniques. La distribution des charges de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$  est modifiée davantage, et de façon très inégale selon les ions: ainsi, la charge du site S(1) varie presque proportionnellement au rayon ionique et la charge du site S(2) reste pratiquement invariante. Cependant, les variations relatives des charges sont en moyenne nettement inférieures à celles des rayons ioniques. Ainsi 0,20 Å représente 25% du rayon ionique de l'étain, et la variation de charge correspondante n'est que de 10%.

#### Sensitivité des charges par rapport aux aberrations de sphéricité

Lorsque certains atomes d'une structure ionique se lient par des liaisons covalentes, la notion de rayon ionique s'évanouit. Peut-on encore effectuer des évaluations de charges ioniques? La liaison covalente, qui rapproche

Tableau 8. Structure du polyséléniure  $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

Option de calcul: plan radical, angles solides. Les liaisons équivalentes par symétrie sont énoncées une seule fois et suivies de leur multiplicité en indice.

	Multiplicité du site	Rayon ionique	Charge ionique relative
La(1)	1	1,04 Å	3,05
La(2)	1	1,07	3,03
La(3)	2	1,06	2,96
Se(1)	2	1,72	1,13
Se(2)	1	1,93	1,82
O(1)	2	1,54	1,94
O(2)	1	1,51	1,79
O(3)	1	1,64	2,25

#### Environnement de l'atome Se(1)

Voisin	Distance au voisin	Distance à la face du polyèdre	Angle solide ( $\times 100/4\pi$ )
La(1) <sub>2</sub>	4,142 Å	2,296 Å	0,54
La(2) <sub>2</sub>	3,216	1,887	4,89
La(3) <sub>2</sub>	3,180	1,876	5,49
Se(1) <sub>2</sub>	4,101	2,050	5,57
Se(1)	2,476	1,238	21,15
Se(2)	3,115	1,435	17,62
O(1)	3,629	1,896	4,30
O(1) <sub>2</sub>	3,852	2,003	5,18
O(2)	4,300	2,228	1,29
O(3) <sub>2</sub>	3,909	1,988	3,97
O(3)	3,737	1,904	4,36

fortement deux atomes, déforme leur environnement par ce qu'on peut appeler une aberration de sphéricité.

Pour illustrer le comportement de notre algorithme loin de ses conditions idéales de fonctionnement, nous donnons l'exemple du polyséléniure  $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$  (Dugué, Adolphe & Khodadad, 1970). La structure de ce corps révèle l'existence d'une paire d'atomes de sélénium dont la courte distance 2,48 Å indique une liaison covalente. La charge de ces atomes à l'état d'oxydation -I devrait être environ la moitié de celle de l'atome de sélénium à l'état d'oxydation -II qu'on rencontre également dans cette structure.

Le Tableau 8 indique les résultats obtenus.

On observe que les valeurs des charges ioniques ne sont nullement bouleversées et demeurent très plausibles. Le rapport entre les charges ioniques des deux atomes de sélénium(-I) et celui de l'atome de sélénium(-II) est de 1,61. Cette valeur est certes différente de 2, mais l'écart de 25% n'est pas supérieur à ceux qui ont été rencontrés entre les charges anioniques des structures citées plus haut, notamment  $\text{La}_2\text{GeS}_5$ ,  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Il est donc vraisemblable que les légères aberrations de sphéricité qu'on rencontre au sein des structures ioniques perturbent très peu le calcul des charges, et n'invalident pas l'approximation des flux électrostatiques par les angles solides des faces des polyèdres FKH modifiés.

### Conclusion

Les estimations des rayons et des charges ioniques que nous avons exposées sont en accord avec l'intuition du chimiste.

Au sein d'une même structure, les anions et les cations sont d'autant plus chargés négativement qu'ils sont plus électronégatifs. Les cations d'un même élément les moins chargés positivement sont ceux dont le nombre d'oxydation est le plus élevé, parce qu'ils contractent avec leurs voisins des liaisons fortement covalentes. Le rayon des anions augmente avec leur charge négative. On observe une corrélation positive entre l'ionicté, la coordinence, et le rayon ionique des cations.

Entre structures isomorphes, on observe des variations de rayon ionique aussi bien sur les anions que sur les cations. La substitution isomorphe d'un anion par un anion moins électronégatif dilate les cations, et la substitution d'un cation par un autre cation moins électronégatif dilate également les anions.

Les évaluations des rayons ioniques sont très stables par rapport aux variantes possibles du procédé de calcul, et aux hypothèses initiales sur leurs valeurs. Leur pertinence peut être testée, notamment par suppression des cations de la structure. Les évaluations des charges sont souvent indépendantes de celles des rayons, et les cas de dépendance sont faciles à identifier.

Malgré les limites à l'emploi du présent modèle que nous avons soulignées plus haut, celui-ci est susceptible d'améliorer l'intelligibilité des structures et de mettre en évidence certains phénomènes mal connus, comme les fluctuations de dimension et de charge des ions d'un même élément au sein d'une même structure. Il s'inscrit dans un programme d'extraction des informations chimiques à partir des données géométriques des structures cristallines. Ce programme pourrait être le suivant:

- à partir des seules données de la structure, sans introduire de paramètre empirique, arbitraire, ajustable ou déduit d'une autre mesure physique;

- et au moyen d'une statistique interne à la structure individuelle;

- définir et mesurer des ordres de liaison tels que la valence de chaque atome soit égale à la somme des ordres de ses liaisons;

- mesurer la charge absolue de chaque atome en préservant l'équilibre électrostatique de la structure. Dans la présente note, nous n'avons pu mesurer que les charges relatives.

Ce programme n'est certainement pas intégralement réalisable. Il est intéressant de noter que ce sont les structures les plus complexes et les moins régulières qui permettent d'en promouvoir certaines parties. Reposant sur les mêmes postulats que le programme développé par Brown & Shannon (1973) il lui est complémentaire: la valeur prédictive de notre modèle est moindre mais sa valeur comparative est plus élevée.

Dans un prochain article, nous présenterons une application de la méthode à plusieurs familles de structures cristallines.

Nous remercions vivement M Forrest L. Carter de la mise à notre disposition de son programme *ALGOL* de calcul des polyèdres de Voronoï.

### Références

- ALLRED, A.L. (1961). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215.  
 BESANÇON, P. & LARUELLE, P. (1969). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **272**, 268-271.  
 BOUCHERLE, J. X. & SCHWEITZER, T. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2745-2746.  
 BRAGG, W. L. & WEST, J. (1927). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **114**, 450-473.  
 BROWN, I. D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1305-1310.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266-282.  
 CARRÉ, D., FLAHAUT, J., KHODADAD, P., LARUELLE, P., RODIER, N. & VO VAN TIEN (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 321-336.  
 CARTER, F. L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2962-2966.  
 CHEVALIER, R., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 564-574.  
 DUGUÉ, J., ADOLPHE, C. & KHODADAD, P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1627-1628.  
 FISHER, V. W., KOCH, E. & HELLNER, E. (1971). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **5**, 222-237.  
 FUMI, F. G. & TOSI, M. P. (1964). *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 31-43.  
 GRIMES, C. C. & ADAMS, G. (1982). *Phys. Rev. Lett.* A paraître.  
 JAULMES, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2283-2285.  
 JULIEN-POUZOL, M. & JAULMES, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2672-2674.  
 KRUG, J., WITTE, H. & WÖLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem.* **4**, 36.  
 MAZURIER, A. & ETIENNE, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 817-821.  
 MEISALO, V. & INKINEN, J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 58-65.  
 MOSELEY, P. T., BROWN, D. & WHITTAKER, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1818-1821.  
 O'KEEFFE, M. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 924-927.  
 O'KEEFFE, M. (1979a). *Acta Cryst.* **A35**, 772-775.  
 O'KEEFFE, M. (1979b). *Acta Cryst.* **A35**, 776-779.  
 PASCHALIS, E. & WEISS, A. (1969). *Theor. Chim. Acta*, **13**, 381-408.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd., p. 99. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 POTE, P., BROCHU, R., PADIOU, J. & GRANDJEAN, D. (1972). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 1419-1421.  
 PREWITT, C. T. & SLEIGHT, A. W. (1968). *Inorg. Chem.* **716**, 1090-1093.  
 SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1523-1535.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.  
 WASASTJERNA, J. A. (1923). *Commentat. Phys. Math. Soc. Sci. Fenn.* **1**, 1.  
 WITTE, H. & WÖLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem.* **3**, 296.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 291-296.