

ÉTUDE COMPARATIVE DES ALUMINOSILICATES DE LITHIUM DE TYPE QUARTZ β PAR DRX SUR MONOCRISTAL

Mohsen Graia, Ahmed Driss *

*Laboratoire de matériaux et cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis-El Manar, El Manar 2, 2092 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 19 Septembre 2008, accepté le 27 Juin 2009)

RESUME: Deux solutions solides de formulation $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ et $x = 1,44$) sont obtenues par réaction à l'état solide à 1000°C . La structure de ces composés aluminosilicate de lithium (LAS) est de type quartz β . Dans cette structure, chacun des tétraèdres TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) partage ses quatre sommets oxygène avec quatre tétraèdres adjacents. La charpente tridimensionnelle ainsi constituée est caractérisée par de larges canaux parallèles à l'axe c . Dans ces canaux sont logés les ions Li^+ qui compensent le défaut de charge dû à la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} . L'affinement ayant conduit à des facteurs de fiabilité plus bas comparés à ceux obtenus pour des études des composés isotopes a permis de montrer pour la première fois la stabilité de cette variété structurale pour $x > 1,05$. La discussion de la stabilité des composés apparentés ainsi que l'évolution des paramètres cristallographiques sont reprises dans ce travail.

Mots clés: $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$, quartz β , DRX, monocristal.

ABSTRACT: Two compounds $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)), lithium aluminosilicate (LAS), were grown by conventional high-temperature, solid-state methods. The compounds have the β quartz-type structure. Si^{4+} cations are replaced by Al^{3+} and the charge is compensated by the incorporation of Li^+ into the main channel of the structure. The structure consists of a three-dimensional aluminosilicate framework. The distribution of Si and Al in the tetrahedra is completely random. The Al and Si atoms are disordered on a single site. The refinement led to reliability factors lower than those of all the isotope structures. The discussion of the stability of the related compounds as well as the evolution of the crystallographic parameters are been resumed in this work.

INTRODUCTION:

Les aluminosilicates du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) et en particulier les composés dérivés du quartz (quartz α , quartz β et eucryptite) appartenant au pseudo-binaire $\text{LiAlSiO}_4-\text{SiO}_2$ constituent l'une des principales familles des matériaux [1]. Ces aluminosilicates ont été intensivement étudiés par diverses techniques comprenant la spectroscopie RMN [2-6], la spectroscopie d'absorption, [7-12], la spectroscopie d'impédance sur des monocristaux [13-15], et sur des échantillons polycristallins [16-18], ainsi que la diffraction des rayons X [6, 16, 19-35], et des neutrons [36-40].

L'une des raisons de l'intérêt particulier apporté à cette famille de composés réside dans leur faible coefficient de dilatation thermique [41-53]. Ainsi, l'eucryptite β ($\text{LiAlSiO}_4 \beta$) a été depuis longtemps connu pour son volume presque constant dans un domaine de température qui s'étend de la température ambiante jusqu'à 1473 K [50]. Des études récentes par diffraction de rayons X et de

* correspondant, e-mail : ahmed.driss@fst.rnu.tn

neutrons ont montré que la dilatation thermique proche-zéro, de l'eucryptite β , persiste aux températures aussi basses que 20 K [27, 52]. Par conséquent, ces matériaux peuvent servir non seulement comme outils domestiques à cuire mais également dans les machines à haute précision, telles que les moteurs de gicleur [54] ainsi que de nombreuses autres applications technologiques de pointe [51].

En outre, des études par spectroscopie d'impédance consacrées à des composés du système LAS ont permis de mettre en évidence une conductivité ionique fortement anisotrope et précisément unidimensionnelle, due au transport d'ions de lithium le long de la direction de l'axe c [13-15]. Par conséquent il peut être potentiellement employé comme électrolyte solide dans des batteries à base de lithium.

Bien que l'intérêt pour ces matériaux soit en grande partie dérivé de leurs propriétés thermiques et de conduction ionique importante, les investigations sur le système $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ peuvent en plus faciliter la compréhension du comportement de type ordre-désordre Al/Si ainsi que les effets thermochimiques lors des échanges $(\text{M}^+ + \text{Al}^{3+})/\text{Si}^{4+}$ ou $(1/2 \text{M}^{2+} + \text{Al}^{3+})/\text{Si}^{4+}$ ou $(\text{M}^{2+} + \text{Al}^{3+})/(\text{M}^+ + \text{Si}^{4+})$ (où $\text{M} = \text{H}$, alcalin ou alcalinoterreux) [26]. En effet, puisque Si^{4+} et Al^{3+} sont les deux cations les plus abondants dans la croûte terrestre, ces types de substitution se produisent dans beaucoup de groupes de minéraux. De telles substitutions peuvent induire des transitions de phases de type ordre-désordre, ou autres. Ces processus s'accompagnent de réactions complexes dans beaucoup de systèmes, particulièrement les feldspaths [55]. En revanche, les composés dérivés du quartz le long du système eucryptite - quartz ont des structures relativement simples, et ils offrent ainsi une bonne interprétation des résultats de telles études [2, 26].

Sur le plan structural, on note que les structures de l'eucryptite β , et des formes α et β du quartz sont assez similaires. En effet, ces composés possèdent des charpentes tridimensionnelles semblables présentant des tunnels assez larges et parallèles à l'axe c .

La transformation de la variété $\text{SiO}_2 \beta$ (stable entre 573°C et 870°C) en la variété basse température du quartz ($\text{SiO}_2 \alpha$) est largement étudiée [56-59]. Cette transition est une transition displacive [26, 33, 36], elle conduit à un abaissement de symétrie puisqu'elle fait dégénérer le groupe de l'espace de P6_222 à P3_221 . Le changement de symétrie est dû à la présence dans la variété β de deux familles d'axes binaires perpendiculaires à l'axe sénaire, alors que la symétrie trigonale dans la forme α se traduit par la disparition d'une de ces deux familles perpendiculaires à l'axe ternaire. En plus, cette transition s'accompagne d'une augmentation de la densité et d'une légère variation des paramètres de mailles. Tous les tétraèdres SiO_4 sont équivalents dans chacune de ces phases.

Bien que $\text{SiO}_2 \beta$ ne soit pas stable à température inférieure à 573°C, cette forme structurale a pu être stabilisée par incorporation de certains cations de petite taille (tels que Li^+ , Mg^{2+} , et Zn^{2+}) dans les tunnels de la structure hôte, élargissant ainsi le domaine de stabilité de la structure de type quartz β à la température ambiante [1, 37]. L'équilibre de charges peut être réalisé en remplaçant une fraction des ions de Si^{4+} par Al^{3+} . Les phases résultantes sont classées en tant que "dérivées de quartz β " [60]. Dans ce cadre on rappelle que plusieurs études minéralogiques ont montré que l'incorporation d'impureté dans une structure cristalline peut avoir un effet analogue à celui d'une variation de température sur les transitions de phases [1, 37].

La structure de type quartz β est également apparentée à celle de l'eucryptite. En effet, L'eucryptite β (LiAlSiO_4) est une superstructure de $\text{SiO}_2 \beta$. Sa périodicité de translation est doublée le long de a et de c relativement au quartz β . Cette structure présente quatre sites tétraédriques distincts et résulte de la répartition des ions Al^{3+} et Si^{4+} dans des couches distinctes qui alternent selon l'axe c [26, 36].

Les composés dérivés du quartz (quartz α , quartz β et eucryptite), ont fait l'objet de plusieurs études sur poudre. Toutes ces études ont montré que pour chacun des types structuraux, les paramètres a et c , le volume ainsi que les distances T-O (T=Si/Al) augmentent logiquement avec le taux en aluminium plus volumineux [26]. En fait, une telle évolution est connue pour tous les aluminosilicates [50]. On rappelle que selon R. D. Shannon, $r(\text{Al}^{3+})$ et $r(\text{Si}^{4+})$ valent respectivement 0,39 et 0,26 Å, en coordinence quatre [54].

La stabilité des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ (LAS) a été largement étudiée [51, 56-58, 61-63]. En particulier, les études récentes [1, 2, 33], effectuées par DRX sur poudre, ont conduit à des résultats assez cohérents. Ces études ont montré que dans le système eucryptite (LiAlSiO_4) - quartz (SiO_2), l'arrangement structural des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ à la température ambiante, dépend de la valeur de x . Cette structure est, comme prévu, de type quartz α pour x inférieur à 0,525. Elle persiste de type quartz - β pour des compositions telle que x est compris entre 0,525 et 1,05 et elle est de type eucryptite β pour x supérieur à 1,05. En fait, par augmentation du taux en silicium la superstructure de l'eucryptite est graduellement perdue et elle disparaît à $x = 1,05$ [33].

Cependant, les études effectuées par diffraction des rayons X sur monocristal ne sont pas assez concluantes. En effet, on constate que l'accroissement prévu des paramètres a et c , du volume ainsi que celui des distances T-O (T=Si/Al) avec le taux croissant en aluminium n'est pas vérifié par toutes ces études (tableau I) [35, 64-67]. Dans ce tableau sont regroupées les données cristallographiques des composés de type quartz β relevées dans la bibliographie et ayant fait l'objet d'études structurales sur monocristal par DRX.

Tableau I :
Données cristallographiques des composées $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β (P6₂22)
ayant fait l'objet d'études structurales sur monocristal par DRX.

Formule	x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T-O (Å) (T = Si; Al)	R	Ref
SiO₂	0	4.9965(5)	5.4570(7)	117.98	1.588	0.024	[64]
LiAlSi₂O₆	1	5.226(3)	5.465(3)	129.26	1.648	0.02	[65]
LiAlSi₂O₆	1	5.217(1)	5.464(2)	128.79	1.635	0.051	[66]
Li_{1,05}Si_{1,95}Al_{1,05}O₆	1.05	5.260 (1)	5.4972(8)	131.7	1.6599	0.015	*
Li_{1,2}Si_{1,8}Al_{1,2}O₆	1,2	<u>5.238(1)</u>	<u>5.472(1)</u>	<u>130.02</u>	<u>1.644</u>	0.041	[67]
(LiAlSiO₄)_{.5}	1.5	<u>5.2409</u>	5.5875	132.91	1.662	0.05	[35]
Li₂SiAl₂O₆	2	<u>5.2409(2)</u>	5.5875(4)	132.91	1.662	0.05	[35]
Li_{1,44}Si_{1,56}Al_{1,44}O₆	1.44	5.2654(2)	5.6240(8)	135.0	1.6765	0.017	*, [28]

Notre contribution consiste en la résolution de la structure de deux composés de type quartz β $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)). Ceci nous a permis de contribuer, sur la base d'études sur monocristaux, à la discussion de la stabilité des composés apparentés ainsi que de l'évolution des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution du silicium par l'aluminium.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation chimique

Les deux solutions solides de formulation $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ et $x = 1,44$) sont obtenues par réaction à l'état solide à 1000°C , lors d'une exploration du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$. Le silicium est diffusé des creusets en porcelaine. L'oxyde de cérium Ce_2O_3 peut avoir joué un rôle catalytique dans la formation de ces phases. Cet éventuel rôle ne peut pas être expliqué mais des études antérieures ont montré que les oxydes métalliques peuvent influencer sur la nucléation et sur la stabilité des aluminosilicates de lithium [68-76]. En particulier, de nombreuses études ont montré que l'oxyde de cérium joue un rôle catalytique dans la cristallisation des composés appartenant à ce système [72-76].

Détermination et affinement de la structure

Pour chacune des deux structures étudiées, la recherche de 25 réflexions sur un diffractomètre automatique à 4 cercles de marque Enraf-Nonius de type CAD-4 [64], utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) a permis de déterminer les paramètres de la maille ainsi que le système cristallin (Tableau II). Une correction d'absorption par psi-scan a été appliquée [78], les facteurs de transmission minimal et maximal sont $T_{\min} = 0.902$ et $T_{\max} = 0.944$ pour le composé (I) et $T_{\min} = 0.894$ et $T_{\max} = 0.959$ pour le composé (II).

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Chacune des deux structures a été résolue par les méthodes directes [79] puis affinée par la méthode des moindres carrés [80]. Les coordonnées atomiques des atomes Si/Al, Li et O peuvent être également obtenues par isotypie. Les atomes d'aluminium et de silicium se partagent le même site (3c). Les atomes d'oxygène ainsi que les atomes de lithium se situent dans des sites uniques (6j et 3a, respectivement). Les taux d'occupation des sites par Si, Al et Li sont affinés en utilisant les outils disponibles sous SHELXL97 [80].

En fin d'affinement, les facteurs de fiabilité non pondéré et pondéré, relatifs à la totalité des réflexions collectées vérifiant le critère $[I > 2\sigma(I)]$, ont pour valeurs respectives $R = 0.015$ et $R_w(F^2) = 0.040$ pour le composé (I). Ces facteurs ont pour valeurs $R = 0.017$ et $R_w(F^2) = 0.051$ pour le composé II. Les densités résiduelles sont $(\Delta\rho)_{\max} = 0,20$ et $(\Delta\rho)_{\min} = -0,11 \text{ e.\AA}^{-3}$ pour le composé (I) et $(\Delta\rho)_{\max} = 0,16$ et $(\Delta\rho)_{\min} = -0,23$ pour le composé (II). Les facteurs de fiabilité ainsi obtenus sont plus bas que ceux de toutes les autres études structurales des composés analogues.

Les résultats des affinements et les conditions des collectes sont rassemblés dans le tableau II, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique équivalents et les taux d'occupation des sites sont reportés au tableau III. Le tableau IV présente les facteurs thermiques anisotropes.

Les fichiers CIF correspondant aux structures étudiées $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)) ont été déposés à la base de données de "Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany", sous les numéros respectifs CSD - 419791 et CSD - 419792. Les données structurales de la phase II sont également présentées dans la revue Acta Cryst. E [28].

Tableau II : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats des affinements des structures des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II))

Données cristallographiques :		
Formule	$\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{1.95}\text{O}_6$	$\text{Li}_{1.44}\text{Al}_{1.44}\text{Si}_{1.56}\text{O}_6$
Masse molaire	186.39	188.67
Densité (calculée)	2.350 Mg m ⁻³	2.320 Mg m ⁻³
Température	298(2) K	298(2) K
Longueur d'onde	0,71069 Å	0,71069 Å
Dimension du cristal	0.12 × 0.10 × 0.07 mm	0.15 × 0.12 × 0.06 mm
forme du cristal	prisme	prisme
Couleur	incolore	incolore
Système cristallin	Hexagonal	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_22$	$P6_22$
Paramètres de la maille	$a = 5.260$ (1) Å $c = 5.4972$ (8) Å	$a = 5.2654$ (2) Å $c = 5.6240$ (8) Å
Volume ; Z	131.72 (4) Å ³ ; 1	135.03(2) Å ³ ; 1
Coefficient d'absorption μ	0.79 mm ⁻¹	0.75 mm ⁻¹
Collecte des données :		
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4
Type de balayage	ω -2 θ	ω -2 θ
Largeur de balayage	0,46 + 0,35 tg θ	0,46 + 0,35 tg θ
Domaine angulaire : θ_{\min} - θ_{\max}	4.5 - 29.9°	4.5 - 29.4°
Variation des indices	$h = 0 \rightarrow 6$ $k = 0 \rightarrow 6$ $l = -7 \rightarrow 7$	$h = 0 \rightarrow 6$ $k = 0 \rightarrow 6$ $l = -7 \rightarrow 7$
Nombre de réflexions mesurées	876	876
Nombre de réflexions indépendantes	134 [R(int) = 0,014]	134 [R(int) = 0,049]
Nombre de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	131	127
Correction d'absorption	psi-scan ; ($T_{\min} = 0.902$, $T_{\max} = 0.944$)	psi-scan ; ($T_{\min} = 0.894$, $T_{\max} = 0.959$)
Affinement:		
Affinement basé sur F^2		
Réflexions indépendantes utilisées	134	134
Nombre de paramètres variables	13	13
Facteurs de reliabilité finaux [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.015$, $wR(F^2) = 0.040$	$R_1 = 0.017$, $wR(F^2) = 0.051$
Facteurs de pondération calculés	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.064P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.146P)^2 + 0.0904P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Coefficient d'extinction	0.09 (3)	0.52 (6)
S (F^2)	1.32	1.26
$(\Delta\rho)_{\max}$ et $(\Delta\rho)_{\min}$	0,20 et -0,11 e.Å ⁻³	0,16 et -0,23 e.Å ⁻³

Tableau III : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents $U_{\text{éq}} (\text{\AA}^2)$ des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II))

	Atome	x/a	y/b	z/c	occupation	$U_{\text{éq}}$
Composé (I)	Si	1/2	1/2	1/3	0.65	0.0108(2)
	Al	1/2	1/2	1/3	0.35	0.0108(2)
	Li	0	0	0	0.35	0.028(3)
	O	0.2026(2)	0.7974(2)	5/6	1.	0.0278(4)
	Atome	x/a	y/b	z/c	occupation	$U_{\text{éq}}$
Composé (II)	Si	1/2	1/2	1/3	0.52	0.0062(3)
	Al	1/2	1/2	1/3	0.48	0.0062(3)
	Li	0	0	0	0.48	0.019(2)
	O	0.2009(2)	0.7991(2)	5/6	1.	0.0179(4)

Tableau IV : Facteurs d'agitation thermique anisotropes U_{ij} des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II))

	Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Composé (I)	Si/Al	0.0113(3)	0.0113(3)	0.0106(3)	0	0	0.0064(3)
	Li	0.011(4)	0.020(8)	0.055(9)	0	0	0.010(4)
	O	0.0254(6)	0.0254(6)	0.0316(7)	-0.0120(6)	-0.0120(6)	0.0121(6)
	Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Composé (II)	Si/Al	0.0064(4)	0.0064(4)	0.0061(4)	0	0	0.0034(4)
	Li	0.013(4)	0.023(7)	0.025(5)	0	0	0.012(4)
	O	0.0163(7)	0.0163(7)	0.0240(8)	-0.0101(6)	-0.0101(6)	0.0103(7)

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'étude structurale de chacun des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)) a révélé que la structure est de type quartz β . Dans cette structure, chacun des tétraèdres TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) partage ses quatre sommets oxygène avec quatre tétraèdres adjacents. La charpente tridimensionnelle ainsi constituée est caractérisée par de larges canaux parallèles à l'axe c . Ces derniers sont délimités par de doubles chaînes de tétraèdres hélicoïdales, de symétrie 6_2 , de période 6 et progressant dans la même direction c (Figure 1).

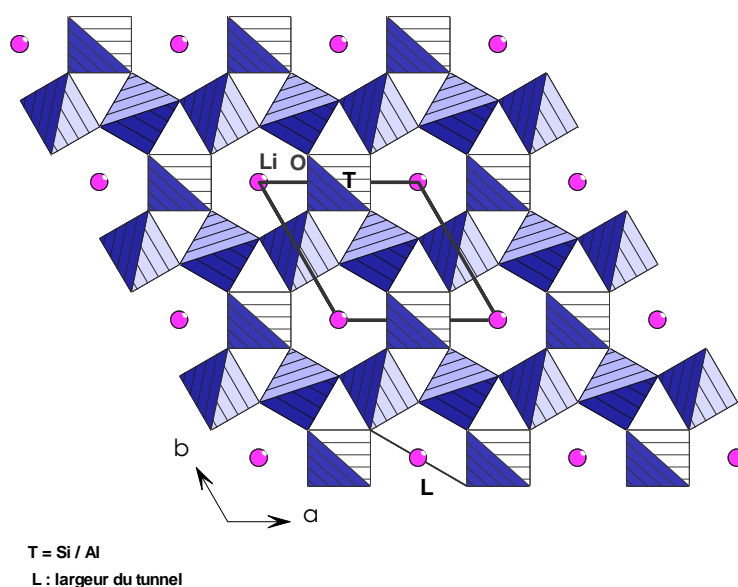


Figure 1 : Projection de la structure des composés de type quartz β : $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)), selon l'axe c .

Dans ces canaux sont logés les ions Li^+ qui compensent le défaut de charge dû à la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} . La coordination des cations alcalins est de quatre (figure 2).

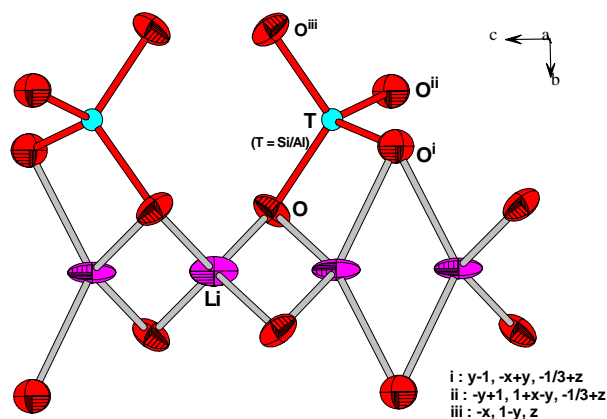


Figure 2 : Polyèdres de coordination des cations Li et T ($T=\text{Si}/\text{Al}$) dans la structure des composés de type quartz β : $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)).

Les principales caractéristiques géométriques de la structure des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II)), sont présentées au tableau V.

Tableau V : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ($x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II))

<i>Composé (I)</i>				<i>Composé (II)</i>			
Tétraèdre TO_4 (T = Si, Al)							
T - Distance O^{i} 1.6599(4) O^{ii} 1.6599(4) 112.99(2) O^{iii} 1.6599(4) 112.44(8) 103.16(9) O^{iv} 1.6599(4) 103.16(9) 112.44(8) 112.99(2)				T - Distance O^{i} 1.6769(4) O^{ii} 1.6769(4) 112.03(2) O^{iii} 1.6769(4) 113.78(9) 102.81(10) O^{iv} 1.6769(4) 102.81(10) 113.78(9) 112.03(2)			
Angles T - O^{i} O^{ii} O^{iii}				Angles T - O^{i} O^{ii} O^{iii}			
Tétraèdre LiO_4							
Li - Distance O^{i} 2.061(1) O^{v} 2.061(1) 127.20(4) O^{vi} 2.061(1) 126.79(1) 78.26(2) O^{vii} 2.061(1) 78.26(2) 126.79(1) 127.20(4)				Li - Distance O^{i} 2.058(1) O^{v} 2.058(1) 125.81(4) O^{vi} 2.058(1) 127.14(1) 79.12(3) O^{vii} 2.058(1) 79.12(3) 127.14(1) 125.81(4)			
Angles Li - O^{i} O^{v} O^{vi}				Angles Li - O^{i} O^{v} O^{vi}			
$\text{T}^{\text{iiix}}-\text{O}-\text{T}^{\text{ix}}$		149.84(10)		$\text{T}^{\text{iiix}}-\text{O}-\text{T}^{\text{ix}}$		149.01(11)	
$\text{T}^{\text{iiix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{x}}$		89.29(4)		$\text{T}^{\text{iiix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{x}}$		89.04(4)	
$\text{T}^{\text{iiix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{xi}}$		118.58(5)		$\text{T}^{\text{iiix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{xi}}$		119.50(6)	
$\text{T}^{\text{ix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{x}}$		118.58(5)		$\text{T}^{\text{ix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{x}}$		119.50(6)	
$\text{T}^{\text{ix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{xi}}$		89.29(4)		$\text{T}^{\text{ix}}-\text{O}-\text{Li}^{\text{xi}}$		89.04(4)	

Code de symétrie:

(i): $x-y+1, -y+1, -z+1$;

(iv): $-y+1, x-y+1, z-1/3$;

(vii): $x, y-1, z-1$;

(x): $x, y+1, z+1$

(ii): $-x+y, y, -z+1$;

(v): $-x+y-1, y-1, -z+1$;

(iix): $-y+1, x-y+1, z+2/3$;

(xi): $y, x+1, -z+2/3$.

(iii): $y, -x+y, z-1/3$;

(vi): $-x, -y+1, z-1$;

(ix): $x-y, -y+1, -z+1$;

DISCUSSION ET ETUDE COMPARATIVE

Des résultats structuraux pertinents sont d'une importance capitale notamment lors de l'étude des transitions de phases de type ordre - désordre des composés dérivés du quartz. En plus, de tels résultats permettent d'évaluer et d'améliorer les multiples études théoriques de cette famille de composés [8, 53, 81-88].

Dans ce cadre, on note une incohérence des résultats établis par DRX sur monocristal contrairement à ceux établis par DRX sur poudre. Ceci peut être attribué en partie à un problème de macles qui affecte la qualité de l'affinement de certaines structures déterminées sur monocristal. Dans ce cadre on rappelle que la tendance des composés de type quartz β à former des macles est bien connue [30, 86]. L'étude éventuelle de tels échantillons par DRX sur monocristal affecte les résultats de la résolution structurale contrairement à l'étude sur poudre. De ce fait, on se limitera dans la suite à la comparaison des résultats établis par DRX sur monocristal et ayant conduit aux facteurs de reliabilité les plus faibles (inférieurs à 2,5%). Ces composés sont signalés dans le tableau VI.

Tableau VI : Données cristallographiques des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β ayant fait l'objet d'études structurales sur monocristal par DRX et telque $R \leq 2,5\%$.

Formule	x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T-O (Å)	O-O ⁱ (Å)	O-O ⁱⁱ (Å)	O-O ⁱⁱⁱ (Å)	L (Å)	T-O-T (°)	R	ref
SiO_2	0	4.9965(5)	5.4570(7)	117.98	1.588	2,557	2,619	2,604	3,593	153.19	0.024	[64]
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	1	5.226(3)	5.465(3)	129.26	1.648	2,587	2,737	2,748	3,675	149.95	0.02	[65]
$\text{Li}_{1,05}\text{Si}_{1,95}\text{Al}_{1,05}\text{O}_6$	1.05	5.260(1)	5.4972(8)	131.72	1.6599	2,601	2,759	2,768	3,692	149.84	0.015	*
$\text{Li}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{Al}_{1,44}\text{O}_6$	1.44	5.2654(2)	5.6240(8)	135.03	1.6765	2,621	2,809	2,781	3,664	149.01	0.017	*, [28]

* : ce travail

O, Oⁱ, Oⁱⁱ et Oⁱⁱⁱ : les sommet du tétraèdre TO_4 (figure 2).

L : largeur du tunnel (figure 1).

• Comparaison des distances interatomiques:

La distance T—O (T = Si/Al) dans le composé (I) est de 1,6598(5) Å, elle est plus courte que celle dans le composé (II) (1,6765(6) Å) qui présente un taux en aluminium plus important. Dans le but d'une étude comparative, l'évolution des distances T—O en fonction du taux de substitution de Si par (Al, Li) dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β , est représentée à la figure 3. Cette figure montre un accroissement des distances T—O en fonction de x. Ce résultat est prévisible d'après la loi de Vegard vérifiée dans tous les composés aluminosilicates à caractère zéolithique [89]. Pour la même raison les liaisons T—O dans tous les composés isostructuraux (tableau I) sont comprises entre les distances moyennes Si—O (1,612 Å) et Al—O (1,785 Å) tétraédriques [89].

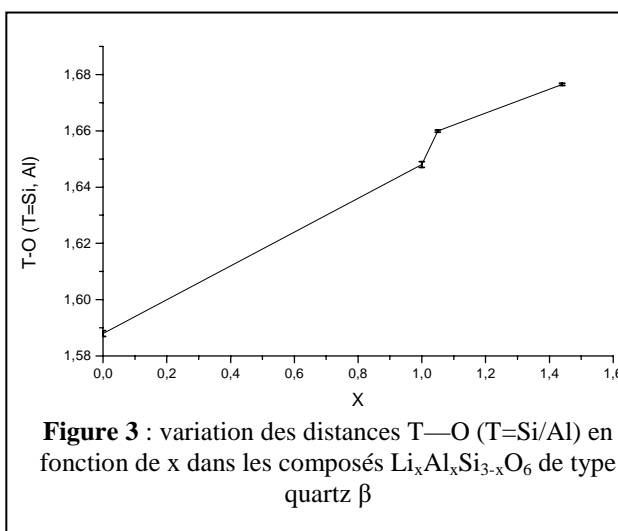
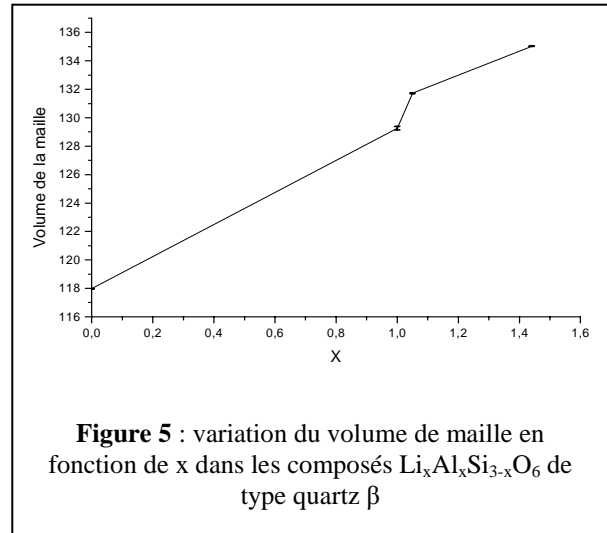
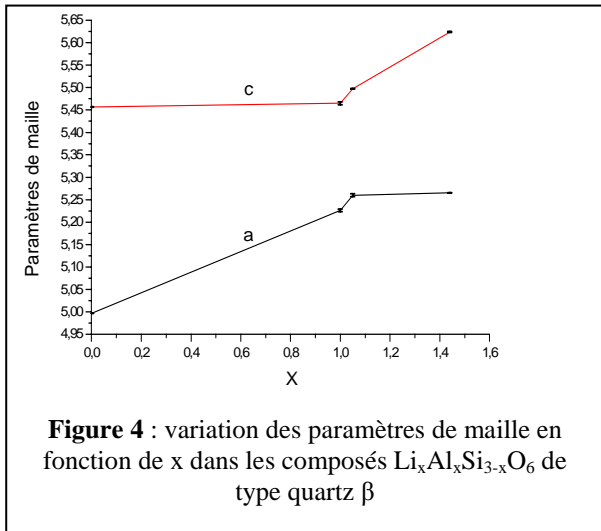


Figure 3 : variation des distances T—O (T=Si/Al) en fonction de x dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β

• Evolution des paramètres de maille en fonction de x:

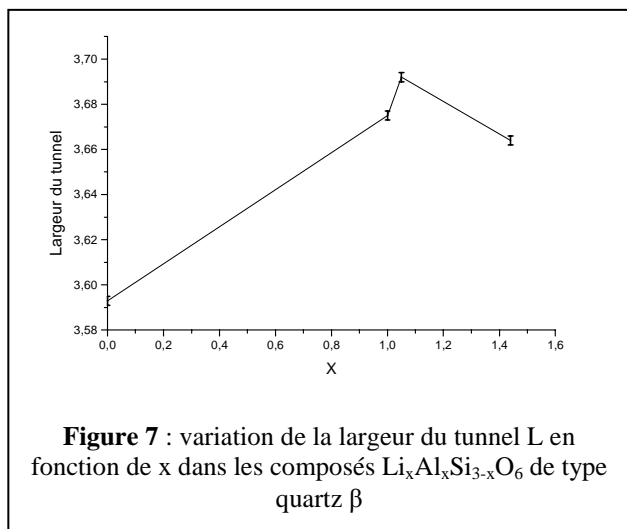
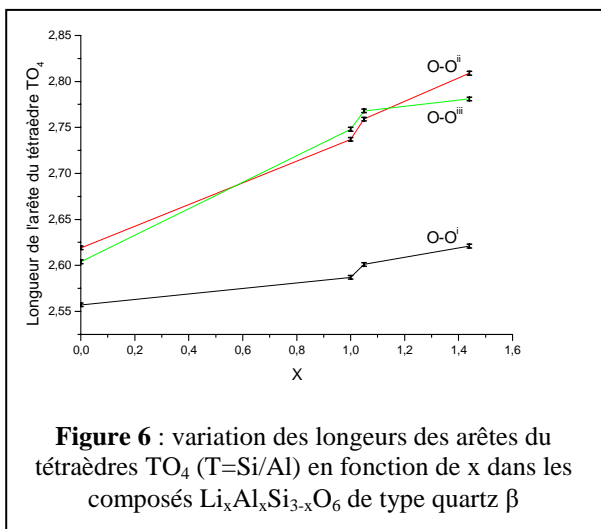
Les figures 4 et 5 représentent l'évolution des paramètres de maille *a* et *c* ainsi que le volume de maille en fonction du taux de substitution de Si par (Al, Li) dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β .



Ces figures montrent que les paramètres *a* et *c* ainsi que le volume de la maille augmentent tous avec le taux croissant en aluminium plus volumineux (selon R.D. Shannon, $R(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$ et $R(\text{Si}^{4+}) = 0,26 \text{ \AA}$, en coordination 4) [54].

Cependant il s'avère que pour les faibles valeurs de *x* ($0 \leq x \leq 1,05$), le taux d'accroissement du paramètre *a* est nettement plus important que celui de *c* alors que pour les valeurs de *x* plus élevées ($x \geq 1,05$), l'inverse est plutôt observé. Ces variations peuvent être corrélées à l'évolution des distances $\text{O}-\text{O}^i$, $\text{O}-\text{O}^{ii}$ et $\text{O}-\text{O}^{iii}$ en fonction de *x* (Ces distances correspondent aux longueurs des arêtes du tétraèdre TO_4 (figure 2)). En fait comme le montre la figure 2, les variations des distances $\text{O}-\text{O}^i$ et $\text{O}-\text{O}^{ii}$ renseignent sur l'évolution du paramètre *c* en fonction de *x*, alors que l'évolution du paramètre *a* est fonction de la distance $\text{O}-\text{O}^{iii}$ ($\text{OO}^{iii} \perp c$).

Ainsi la figure 6 montre que pour les faibles valeurs de *x* ($0 \leq x \leq 1,05$), les accroissements en fonction de *x* des distances $\text{O}-\text{O}^i$ et $\text{O}-\text{O}^{ii}$ sont plus faibles que celui de $\text{O}-\text{O}^{iii}$. Ceci se traduit par une faible variation de *c* contre une variation plus importante du paramètre *a* (figure 2).



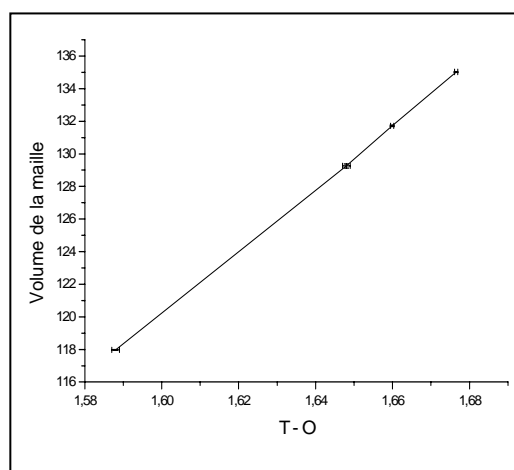
L'accroissement plus important du paramètre **a** comparé à celui de **c** observé pour les faibles valeurs de x ($0 \leq x \leq 1,05$) rappelle le résultat établi par les études antérieures [27, 90]. Il peut être expliqué par la création de répulsion entre cations Li^+ et T ($\text{T} = \text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$) dès l'introduction du lithium dans les tunnels. En effet, afin de réduire au minimum cette répulsion, la longueur de l'arête OO^i commune à deux tétraèdres de Li et T (figure 2) demeure faible malgré la substitution de Si par Al, comme le montre la figure 6. Cette distance (O-O^i), étant corrélée à la valeur de **c**, conduit à la faible variation de ce paramètre. Parallèlement, la localisation du lithium dans les tunnels fait élargir ces derniers (figure 7) ce qui explique l'accroissement important du paramètre **a**.

Pour des valeurs plus élevées de x ($x \geq 1,05$), la substitution de Si par Al se traduit par une présence plus marquée des cations Li^+ . Ces cations présents dans les tunnels se repoussent mutuellement selon **c**, d'où un allongement important de ce paramètre de maille. Parallèlement, l'augmentation de la densité de charge positive dans les tunnels fait diminuer la largeur des tunnels puisque la force d'attraction électrostatique $\text{Li} - \text{O}$ devient plus intense. La tendance à la contraction selon **a**, contrebalancée par l'allongement de la distance T-O en fonction du taux de substitution de Si par Al conduit à la faible variation du paramètre **a**. Ceci se traduit sur la figure 6 par un taux d'accroissement en fonction de x de la distance O-O^{iii} nettement plus faible que ceux des distances O-O^i et O-O^{ii} .

• Evolution du volume de maille en fonction de T-O

La figure 8 montre une variation linéaire du volume de la maille en fonction de la distance T-O. Le taux d'accroissement pratiquement constant peut être expliqué par l'absence de directions privilégiées des liaisons covalentes T-O-T. En effet, la charpente zéolitique est formée par des liaisons covalentes progressant dans les trois directions de l'espace.

Figure 8 : variation du volume de maille en fonction des distances T—O (T=Si/Al) dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β



• Comparaison avec les résultats établis par étude sur poudre

L'évolution des paramètres cristallographiques (paramètres de maille, volume de maille, distance T-O) en fonction du taux de substitution de Si par Al établis par DRX sur monocristal et ayant conduit aux facteurs de fiabilité les plus faibles (inférieurs à 2,5%) rappelle celle établie par DRX sur poudre [33].

Cependant une différence est notée concernant l'interprétation de la faible variation du paramètre **c** pour des faibles valeurs de x [27, 90]. En effet, les études antérieures considèrent que la création de répulsion entre cations Li^+ et ($\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$) s'accompagne d'un raccourcissement de l'arête OO^i commune à deux tétraèdres de Li et T. Notre étude montre qu'il ne s'agit pas d'un raccourcissement de cette distance mais d'un allongement moins important que celui des autres arêtes (figure 6).

Par ailleurs, on note que les données cristallographiques des composés correspondant à $x = 1,2$ [67], $x = 1,5$ et $x = 2$ [35] (soulignées dans le tableau I) ne vérifient pas les lois de variations établies par DRX sur poudre [33] et par DRX sur monocristal (ce travail) et méritent, par conséquent, d'être vérifiées.

• Discussion du domaine de stabilité des composés de type quartz β .

La stabilité du composé (I) est prévisible d'après les études antérieures contrairement au composé (II) [33, 61]. En effet, la stabilité de ce dernier semble contredire les résultats établis par DRX sur poudre qui suggèrent que la structure stable à température ambiante pour $x > 1,05$ est de type eucryptite β . Mais l'étude de la stabilité des composés de type quartz β entreprise par Li et Shlichta n'exclut pas une telle stabilité [61]. Cette étude attribue la stabilité des composés de type quartz β à la minimisation de l'angle T-O-T ($T = \text{Si/Al}$). Cet angle est de 149,01 dans le composé (II), étant le plus faible comparé aux composés isotypes (tableau I). La stabilité du composé $\text{Li}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{Al}_{1,44}\text{O}_6$ ($x=1,44$) est également confirmée par les valeurs de la distance T—O, des paramètres de maille et par suite du volume de la maille qui sont supérieurs aux valeurs analogues dans tous les composés isotypes déjà étudiés et qui correspondent à des valeurs de $x < 1,44$ (tableau I et figures 3 - 8). En plus, la qualité de la résolution de la collecte corrobore la stabilité de cette phase.

En plus, on note que la valeur $x = 1,44$ est très proche de la valeur maximale théorique. En effet, la valeur de x ne peut en aucun cas dépasser 1,5 correspondant à une occupation du site cristallographique 3a égale à 1/2 puisque la distance entre deux positions équivalentes voisines pouvant être occupés par Li est de l'ordre de 1,8Å. Cette distance est tellement faible qu'elle empêche l'occupation simultanée de deux positions voisines.

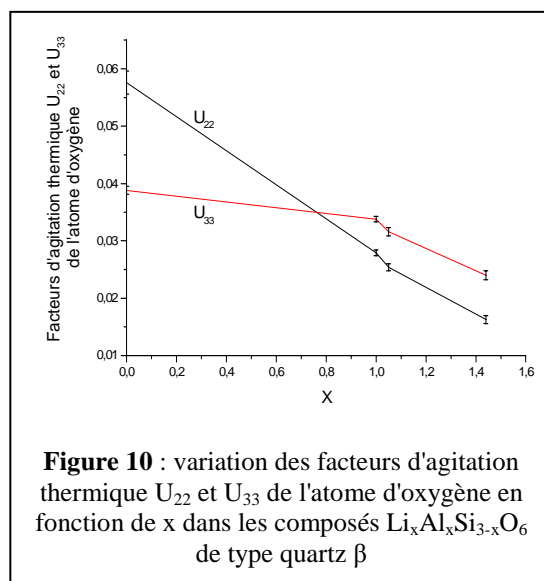
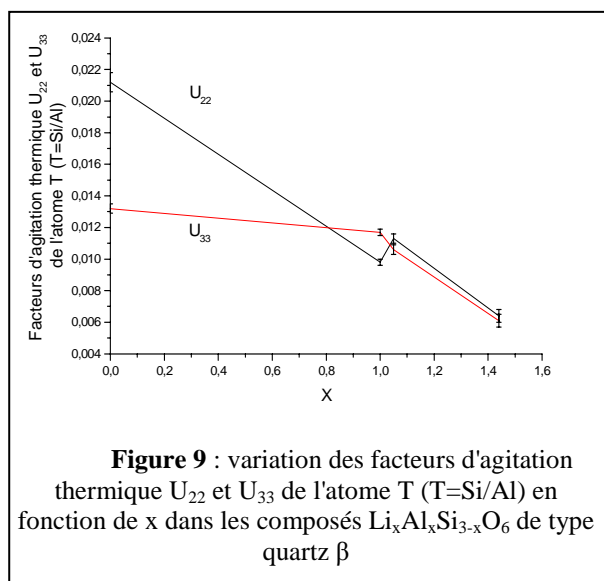
• Evolution des facteurs d'agitation thermique en fonction de x .

Le tableau VII regroupe les facteurs d'agitation thermique U_{22} et U_{33} en fonction du taux de substitution de Si par (Al, Li) dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β . Les coefficients U_{22} et U_{33} représentent les agitations thermiques selon les axes **a** et **c** [91]. Ainsi, le coefficient U_{33} renseigne sur l'agitation thermique de l'atome dans la direction du tunnel contenant l'atome de Li alors que U_{22} traduit cette agitation dans une direction perpendiculaire. L'évolution de ces facteurs en fonction de x dans les composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β est représentée dans les figures 9-11.

Tableau VII : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes U_{22} et U_{33} des composés $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ de type quartz β ayant fait l'objet d'études structurales sur monocristal par DRX et tel que $R \leq 2,5\%$.

	SiO_2 ($X=0$) [64]		$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ($X=1$) [65]		$\text{Li}_{1,05}\text{Si}_{1,95}\text{Al}_{1,05}\text{O}_6$ ($X=1.05$) *		$\text{Li}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{Al}_{1,44}\text{O}_6$ ($X=1.44$) *, [28]	
Atome	U_{22}	U_{33}	U_{22}	U_{33}	U_{22}	U_{33}	U_{22}	U_{33}
Si/Al	0.0212(6)	0.0132(3)	0.0098(2)	0.0117(2)	0.0113(3)	0.0106(3)	0.0064(4)	0.0061(4)
Li			0.021(6)	0.070(8)	0.020(8)	0.055(9)	0.023(7)	0.025(5)
O	0.0576(15)	0.0388(7)	0.0279(5)	0.0338(5)	0.0254(6)	0.0316(7)	0.0163(7)	0.0240(8)

* : ce travail

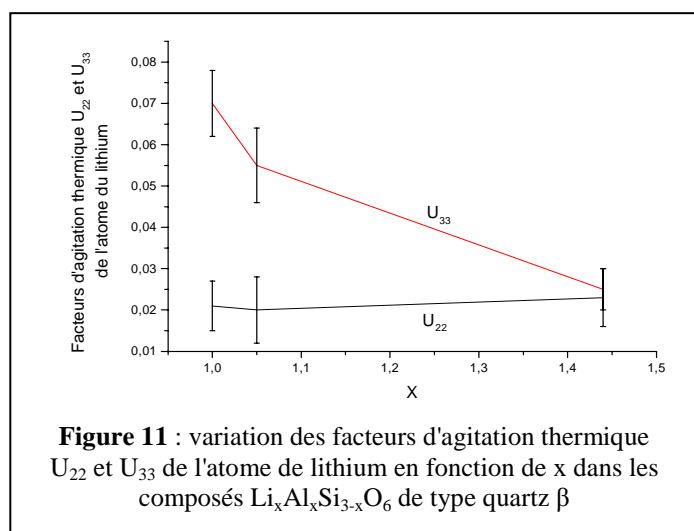


Les figures 9 et 10 montrent respectivement une diminution de l'agitation thermique de l'atome T=Si, Al et de l'atome d'oxygène en fonction de x. Cette diminution peut être attribuée à une augmentation de la compacité de la maille suite à l'occupation des tunnels par les ions Li^+ .

En plus, on note une évolution vers un comportement isotrope de l'agitation thermique de l'atome T en coordinence tétraédrique (figure 9). Ainsi pour $x = 1,44$: $U_{11} \approx U_{22} \approx U_{33} \approx 0,006\text{Å}^2$ (tableau IV). Cette évolution peut être corrélée également à l'augmentation de la compacité de la maille suite à l'occupation des tunnels.

La figure 10 montre qu'en absence de lithium (dans le quartz $\text{SiO}_2 \beta$), l'agitation thermique de l'atome d'oxygène est nettement moins importante dans la direction des tunnels c (U_{33}) comparée à celle dans la direction a (U_{22}). Ceci est dû à l'absence d'atomes dans les tunnels. Par contre, l'insertion du lithium dans les tunnels ($x \neq 0$) engendre des interactions O-Li et conduit à une nette diminution du coefficient U_{22} de l'atome d'oxygène. La figure 10 montre en plus que le taux de variation du coefficient U_{22} en fonction de x est tellement important que l'ellipsoïde devient plus agité dans la direction c pour les valeurs de x élevées ($U_{22} < U_{33}$).

La figure 11 montre que l'agitation thermique de l'atome de lithium selon la direction des tunnels c (U_{33}) est plus importante que celle dans la direction perpendiculaire a (U_{22}). Cette agitation traduit une certaine mobilité de cet atome selon la direction c . La diminution de l'agitation thermique de l'atome de lithium selon c peut être corrélée à la diminution du coefficient U_{33} relatif à l'atome d'oxygène. En effet, dans le modèle rigide, les deux atomes de la liaison Li-O présentent la même agitation thermique dans la direction de la liaison [92-93].



CONCLUSION

Ce travail est une contribution à la résolution de la structure de composés du type quartz β $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ pour $x = 1,05$ (I) et $x = 1,44$ (II). Leur affinement a conduit à des facteurs de reliabilité plus bas que ceux de toutes les structures connues du même type structural. Ceci a permis de vérifier la stabilité de cette variété structurale pour $x \geq 1,05$. Ces résultats sont en plus explorés pour vérifier l'évolution des paramètres cristallographiques (paramètres de maille, volume de maille, distance T-O) en fonction du taux de substitution de Si par Al. L'évolution des paramètres cristallographiques est également corrélée aux coefficients d'agitation thermique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.H. Beall, *In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, **1994**, 29, 469–505.
- [2] B.L. Phillips, H. Xu, P.J. Heaney & A. Navrotsky, *Amer. Mineral.*, **2000**, 85, 181–188.
- [3] C.P. Herrero, *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 3282–3288.
- [4] B.L. Phillips, R.J. Kirkpatrick, & M.A. Carpenter, *Amer. Mineral.*, **1992**, 77, 484–494.
- [5] B.L. Phillips, & R.J. Kirkpatrick, *Amer. Mineral.*, **1994**, 79, 1025–1031.
- [6] P. Daniels & C.A. Fyfe, *Amer. Mineral.*, **2001**, 86, 279–283.
- [7] C.J.S. Pommier, M. B. Denton & R. T. Downs, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 769–775.
- [8] F. Qi, G. Diezemann, H. Böhm, J. Lambert, & R. Böhmer, *J. Magn. Resonance*, **2004**, 169, 225–239.
- [9] H.T. Weaver & R.M. Biefeld, *Solid State Commun.*, **1976**, 18, 39.
- [10] J.B. Boyce, J.C. Mikkelsen & B.A. Huberman, *Solid State Commun.*, **1979**, 29, 507-516.
- [11] D.M. Follstaedt & P.M. Richards, *Phys. Rev. Lett.*, **1976**, 37, 1571.
- [12] D. Brinkmann, in: B.V.R. Chowdhari et al. (Eds.), *Solid State Ionics: Science and Technology*, World Scientific, Bangalore, **1998**, pp. 93–102.
- [13] H. Böhm, *Phys. Stat. Sol.*, **1975**, A 30, 581.
- [14] U.V. Alpen, E. Schönherr, H. Schulz & G.H. Talat, *Electrochim. Acta*, **1977**, 22, 805.
- [15] G. Roth & H. Böhm, *Solid State Ionics*, **1987**, 22, 253.
- [16] F. Shin-ichi, S. Satoshi, S. Kaduhiro & T. Hitoshi, *Solid State Ionics*, **2004**, 167, 325–329.
- [17] B. Munro, M. Schrader, P. Heitjans & Ber. Bunsenges., *Phys. Chem.*, **1992**, 96, 1718.
- [18] R. Böhmer, M. Lotze, P. Lunkenheimer, F. Drexler, G. Gerhard & A. Loidl, *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, 1270, 172–174.
- [19] A. Ziadi, J.P. Mercurio & B. Frit, *Mat. Res. Bull.*, **1984**, 19, 1015-1021.
- [20] W. W. Pillars & D. R. Peacor, *Amer. Mineral.*, **1973**, 58, 681-690.
- [21] H. G. F. Winkler, *Acta Crystallogr.*, **1948**, 1, 27-34.
- [22] M.J. Buenorn, *Amer. Mineral.*, **1948**, 3tr, 751-752.
- [23] E.J. Hornyak, Ph.D. thesis, **1969**, University of Michigan.
- [24] H. Schulz & V. Tscherry, *Acta Crystallogr.*, **1972**, B28, 2168-2173.
- [25] H. Schulz & V. Tscherry, *Acta Crystallogr.*, **1972**, B28, 2174-2177.
- [26] H. Xu, P.J. Heaney, A. Navrotsky, L. Topor, & J. Liu, *Amer. Mineral.*, **1999**, 84, 1360–1369.
- [27] H. Xu, P.J. Heaney, D.M. Yates, R.B. Von Dreele & M. A. Bourke, *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 3138–3151.
- [28] M. Graia, R. Ksiksi & A. Driss, *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, i3–i4.
- [29] C.T. Li, *Z. Kristallogr.*, **1968**, 127, 327-348.
- [30] A.F. Wright & M.S. Lehmann, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 36, 371-380.
- [31] V. Correcher, J. Garcia-Guinea, L. Sánchez-Muñoz & A. Delgado, *J. Mater. Process. Tech.*, **2003**, 143–144, 871–874.
- [32] M. Kanti Naskar & M. Chatterjee, *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 998–1003.
- [33] H. Xu, P.J. Heaney & G.H. Beall, *Amer. Mineral.*, **2000**, 85, 971–979.
- [34] J. Zhang, A. Celestian, J. B. Parise, H. Xu & P. J. Heaney, *Amer. Mineral.*, **2002**, 87, 566–571.
- [35] V. Tscherry, H. Schulz & F. Laves, *Z. Kristallogr.*, **1972**, 135, 161-174.
- [36] A. Sartbaeva, S.A.T. Redfern & W.T. Lee, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2004**, 16, 5267–5278.
- [37] A.I. Lichtenstein, R.O. Jones, H. Xu & P.J. Heaney, *Phys. Rev.*, **1998**, B58, 6219.
- [38] H. Guth & G. Heger, edited by P. Vashishta, J.N. Mundy & G.K. Shenoy, Elsevier, North-Holland, **1979**, 499.
- [39] W. Press, B. Renker, H. Schulz & H. Böhm, *Phys. Rev.*, **1980**, B21, 1250.
- [40] L. Cormier, P.H. Gaskell, G. Calas, J. Zhao & A.K. Soper, *Phys. Rev.*, **1998**, B57, R8067.
- [41] J.F. Hyslop & A. Mcmurdo, *Trans. Ceram. Soc.*, **1938**, 37, 180–182.
- [42] G.A. Lager, J.D. Jorgensen & E.J. Rotella, *J. App. Phys.* **1982**, 53, 6751-6756.
- [43] F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1951**, 34, 235–239.
- [44] F.H. Gillery & E.A. Bush, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1959**, 42, 175-177.

- [45] V. Tscherry, H. Schulz & F. Laves, *Z. Kristallogr.*, **1972**, *135*, 175-198.
- [46] R. A. Hatch, *Amer. Mineral.*, **1943**, *28*, 471-496.
- [47] R. Roy, D. M. Roy & E. F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1950**, *33*, 152-159.
- [48] W. Ostertag, G.R. Fischer & J.P. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1968**, *51*, 651-654.
- [49] R. Roy, Low-expansion materials, *Ceram. Trans., Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *52*, 1-4.
- [50] H. Schulz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1974**, *57*, 313-317.
- [51] G. Müller, The scientific basis. In H. Bach, Ed., *Low thermal expansion glass ceramics*, **1995**, 13-49. Springer-Verlag, Berlin.
- [52] A.I. Lichtenstein, R. O. Jones, H. Xu & P. J. Heaney, *Phys. Status Solidi*, **1998**, *31*, 723-737.
- [53] P.R.L. Welche, V. Heine & M.T. Dove, *Phys. Chem. Minerals*, **1998**, *26*, 63-77.
- [54] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751.
- [55] P.H. Ribbe, *In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, **1983**, *2*, 21-55.
- [56] G. Dolino & M. Vallade, *In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, **1994**, *29*, 403-431.
- [57] P.I. Dorogokupets, *Journal of Geophysical Research*, **1995**, *100*, 8489-8499.
- [58] P.J. Heaney, *In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, **1994**, *29*, 1-40.
- [59] P.J. Heaney & D.R. Veblen, *Amer. Mineral.*, **1991**, *76*, 1018-1032.
- [60] M.J. Buerger, *Amer. Mineral.*, **1954**, *39*, 600-614.
- [61] C.T. Li & P.J. Shlichta, *Amer. Mineral.*, **1972**, *57*, 318-324.
- [62] J. Petzoldt, *Glastechnische Berichte*, **1967**, *40*, 385-396.
- [63] W. Loewenstein, *Amer. Mineral.*, **1954**, *39*, 92-96.
- [64] K. Kihara, *European Journal of Mineralogy*, **1990**, *2*, 63-77.
- [65] G.Mueller, H. Paulus & J. Stiefel, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie.*, **1990**, 493-503
- [66] C.T. Li, *Acta Crystallogr.*, **1971**, *B27*, 1132-1140.
- [67] C.T. Li, *Z. Kristallogr.*, **1970**, *132*, 118-128.
- [68] P. Ya. Bokin, A. I. Korelova & A. D. I. V. Piskunova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1966**, *2(9)*, 1636-1645.
- [69] A.I. Bereznoi, V.A. Blinov, A.S. Krasnikov, L.L. Mukhina, N.I. Ermakov & V.V. Proyanenkov, *Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1984**, *20(10)*, 1737-1740.
- [70] A. Benedetti, G. Fagherazzi & S. Meriani, *Journal of Materials Science*, **1983**, *18(8)*, 2510-2516.
- [71] A.I. Bereznoi & A.S. Krasnikov, *Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1971**, *7(1)*, 160-163.
- [72] M.L. Wang, R. Stevens & P. Knott, *Glass Technol.*, **1982**, *23(5)*, 238-43.
- [73] T.I. Chuvaeva, I.P. Alekseeva & E.V. Podushko, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, **1974**, *21(2)*, 357-3575.
- [74] V.A. Blinov, Editor(s): *E.A. Porai-Koshits, Stekloobraznoe Sostoyanie, Tr. Vses. Soveshch.*, 5th, **1971**, Meeting Date 1969, 340-4. Publisher: "Nauka", Leningrad.
- [75] P.Vincenzini, *Ricerca Scientifica*, **1969**, *39(2)*, 194-200.
- [76] N.M. Pavlushkin & G.A. Ellern, *Trudy Instituta – Mosk. Khimiko-Tekhnol. Institut imeni D. I. Mendeleeva*, **1967**, *55*, 74-80.
- [77] Enraf-Nonius., **1989**, *CAD4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius. Delft. The Netherlands.
- [78] A.C.T. North, D.C. Philips & F.S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **1968**, *A24*, 351-359.
- [79] G.M. Sheldrik, SHELXS-97. *Program for the solution of crystal structure. University of Göttingen, Germany*, **1997**.
- [80] G.M. Sheldrik, SHELXL-97. *Program for the refinement of crystal structure. University Göttingen, Germany*, **1997**.
- [81] K. de Boer, A.P.J. Jansen & R.A. Van Santen, *Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter*, **1995**, *52*, 12579-12590.
- [82] J.S. Tse, D.D. Klug & D.C. Allan, *Phys. Rev.*, **1995**, Serie 3. B - Condensed Matter *51*, 16392-16395.
- [83] A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, *38*, 389-395.
- [84] J.R. Chelikowsky, N. Binggeli & N.R. Keskar, *J Alloy. Compd.*, **1993**, *197*, 137-144.
- [85] R. Sprengard, K. Binder, M. Brandle, U. Fotheringham, J. Sauer, & W. Pannhorst, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, *274*, 264-270.
- [86] A. Sartbaeva, S.A. Wells, S.A.T. Redfern, R.W. Hinton & S.J.B. Reed, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2005**, *17*, 1099-1112.
- [87] A. Sartbaeva, S.A. Wells & S.A.T. Redfern., *J. Phys. Condens. Matter.*, **2004**, *16*, 8173-8189.
- [88] H. Böhm, *Amer. Mineral*, **1983**, *68*, 11-17.
- [89] International Union of Crystallography – International Tables for X-Ray Crystallography.
- [90] D.C. Palmer, *In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, **1994**, *29*, 83-122.
- [91] H. Lipston & W. Cochran, The determination of crystal structures. Edited by L. Bragg. The crystalline state volume 3, **1966**, P206, table 306.
- [92] K. L. Bartelmehs, R. T. Downs, G. V. Gibbs, M. B. Boisen, JR. & J. B. Birch, *Amer. Mineral.*, **1995**, *80*, 680-690.
- [93] R.T. Downs, G.V. Gibbs & M.B. Boisen, Jr., *Amer. Mineral.*, **1990**, *75*, 1253-1267.