

Recherche des Chaînes Périodiques de Liaisons par Ordinateur

PAR D. TASSONI, J. P. RIQUET ET F. DURAND

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques associé au CNRS (LA 29), ENSEEG, Domaine Universitaire, BP 44, 38401 Saint Martin d'Hères, France

(Reçu le 16 mai 1977, accepté le 8 juin 1977)

An automatic method of obtaining periodic bond chains (p.b.c.) in A_rB_b compounds is presented. The program analyses every crystallographic short direction and for each it makes systematic trials of every atom succession that could be a p.b.c. The chain is built up with the atoms at the smallest distance from the line considered to be the p.b.c. This program is applied to crystals of rutile, anatase and barite, and it gives all their known p.b.c.'s, plus another two in the case of barite.

1. Introduction

Dans la morphologie de chaque cristal certaines facettes apparaissent de façon caractéristique. Donnay & Harker (1937) ont essayé de prévoir les directions de ces facettes en admettant qu'elles sont parallèles aux plans les plus denses du cristal. La loi qu'ils en déduisent présente cependant de nombreuses exceptions. La méthode des chaînes périodiques de liaisons de Hartman (1973) donne des résultats plus satisfaisants. Cet auteur considère que le cristal est le résultat d'un empilement périodique d'unités de croissance. De ce point de vue il existe dans le cristal des directions suivant lesquelles il y a une succession ininterrompue de liaisons fortes entre les unités de croissance. Une telle succession est appelée chaîne périodique de liaisons (periodic bond chain, p.b.c.). D'après Hartman (1973) les facettes qui font partie de la morphologie sont parallèles à des familles de plans réticulaires nommés plans F qui contiennent deux p.b.c. au moins.

La recherche des facettes d'un cristal nécessite en premier lieu la recherche de ses p.b.c. et comporte donc (Hartman, 1973): pour chaque atome, la détermination des atomes échangeant des liaisons fortes avec lui; le tracé de nombreuses projections de la structure cristalline pour visualiser les différents enchaînements possibles; la vérification que les plans présumés F ont une distance réticulaire qui leur permet de contenir deux p.b.c. au moins.

L'application classique de cette méthode est longue et fastidieuse. De plus il n'est jamais certain que la liste des chaînes est complète, en particulier pour les cristaux dont les mailles contiennent de nombreux atomes, lorsqu'il faut considérer des chaînes très longues.

L'approche du problème à l'aide de l'ordinateur permet de raccourcir considérablement le temps d'étude nécessaire à la recherche exhaustive des p.b.c. d'un cristal parce qu'elle rend possible l'étude systématique des successions ininterrompues de liaisons fortes.

Küppers (1974) a proposé une recherche des p.b.c. fondée sur les angles entre liaisons fortes et directions p.b.c.

Le présent travail, basé sur des critères différents, décrit une procédure de recherche automatique des p.b.c. pour des composés de formule A_rB_b .

2. Schéma de recherche par ordinateur des p.b.c. possibles

La méthode utilisée consiste à former une succession d'atomes ou de groupes d'atomes 'parallèlement' à une direction $[hkl]$ fixée (Fig. 1). Dans la suite de l'exposé nous appellerons atome soit des atomes isolés (par exemple des ions Ba^{2+}), soit des groupes d'atomes (par exemple des ions sulfates SO_4^{2-}). Les atomes constituant la p.b.c. forment un motif répétable indéfiniment dans la direction étudiée. Le motif de la chaîne est en général formé par le même ensemble d'atomes que le motif de la maille, donc en nombre multiple de la somme des coefficients stoechiométriques. Dans certaines directions, étant donnée la symétrie du cristal, le motif peut être divisé par 2, 3, 4 ou 6. Le nombre N d'atomes dans le motif est donc donné par $N = p(a + b)/m$ où a et b sont les coefficients stoechiométriques, p

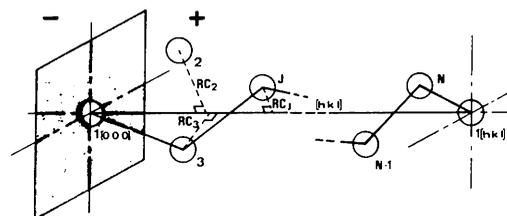


Fig. 1. Principe de recherche d'une p.b.c. suivant la direction $[hkl]$. Les cercles représentent les atomes et RC_j est la distance de l'atome j à la ligne $[hkl]$.

le nombre de molécules du composé dans la maille et $m = 1, 2, 3, 4$ ou 6 .

Nous allons donc chercher un enchaînement d'atomes échangeant des liaisons fortes entre atomes adjacents. Cet enchaînement doit comporter le nombre d'atomes du motif de la chaîne et avoir la stoechiométrie de la maille. La logique de cette recherche est schématisée dans la Fig. 2.

Le programme choisit arbitrairement un atome comme départ de la chaîne (appelé 1[000] dans la Fig. 1) et il examine tous les atomes susceptibles d'échanger des liaisons fortes avec cet atome. Pour cela il définit un demi-espace positif: l'espace est coupé en deux par le plan perpendiculaire à la direction $[hkl]$ et passant par 1[000]; la partie positive est celle qui contient l'atome 1[hkl]. Seuls les atomes dans ce demi-espace positif sont retenus. Leur distance RC à la ligne $[hkl]$ est calculée et ils sont classés dans une table par ordre croissant de cette distance. Le deuxième atome de la chaîne p.b.c. supposée est le premier atome de la table ainsi obtenue. L'analyse des voisins de cet atome (noté 3 dans la Fig. 1) est effectuée comme celle des voisins de l'atome 1. La procédure ainsi définie fournit l'atome suivant de la chaîne (atome j dans la Fig. 1). Il faut

remarquer que chaque atome déjà choisi pour faire partie de la chaîne n'est plus pris en considération comme suite possible de l'ensemble. La procédure de sélection du nouvel atome de la chaîne est répétée d'une manière itérative jusqu'à la sélection de l'atome ($N + 1$). En effet, puisque le motif comporte N atomes, il faut vérifier que l'on arrive à l'atome 1[hkl] au pas ($N + 1$).

Différents cas peuvent se présenter: (a) L'atome ($N + 1$) est effectivement l'atome 1[hkl]. Le nombre et l'espèce des atomes constituant la chaîne sont alors analysés et comparés à la composition du motif $p/m (A_a B_b)$. S'ils concordent, l'ensemble des atomes sélectionnés est affiché comme une p.b.c. possible. S'ils ne concordent pas, le programme détermine le nombre et l'espèce des atomes excédentaires et il substitue ces atomes par des atomes de l'autre espèce. Pour cela il cherche les atomes de l'espèce excédentaire qui se succèdent le long de la chaîne. Prenons par exemple deux atomes de l'espèce A , notés u et v , qui seraient dans ce cas. Le programme remplace l'atome v par le premier atome B figurant dans la table de l'atome u . Il construit la table de cet atome et vérifie que dans cette table figure l'atome qui suit v dans la chaîne pour assurer la continuité. Si ce n'est pas le cas il procède de

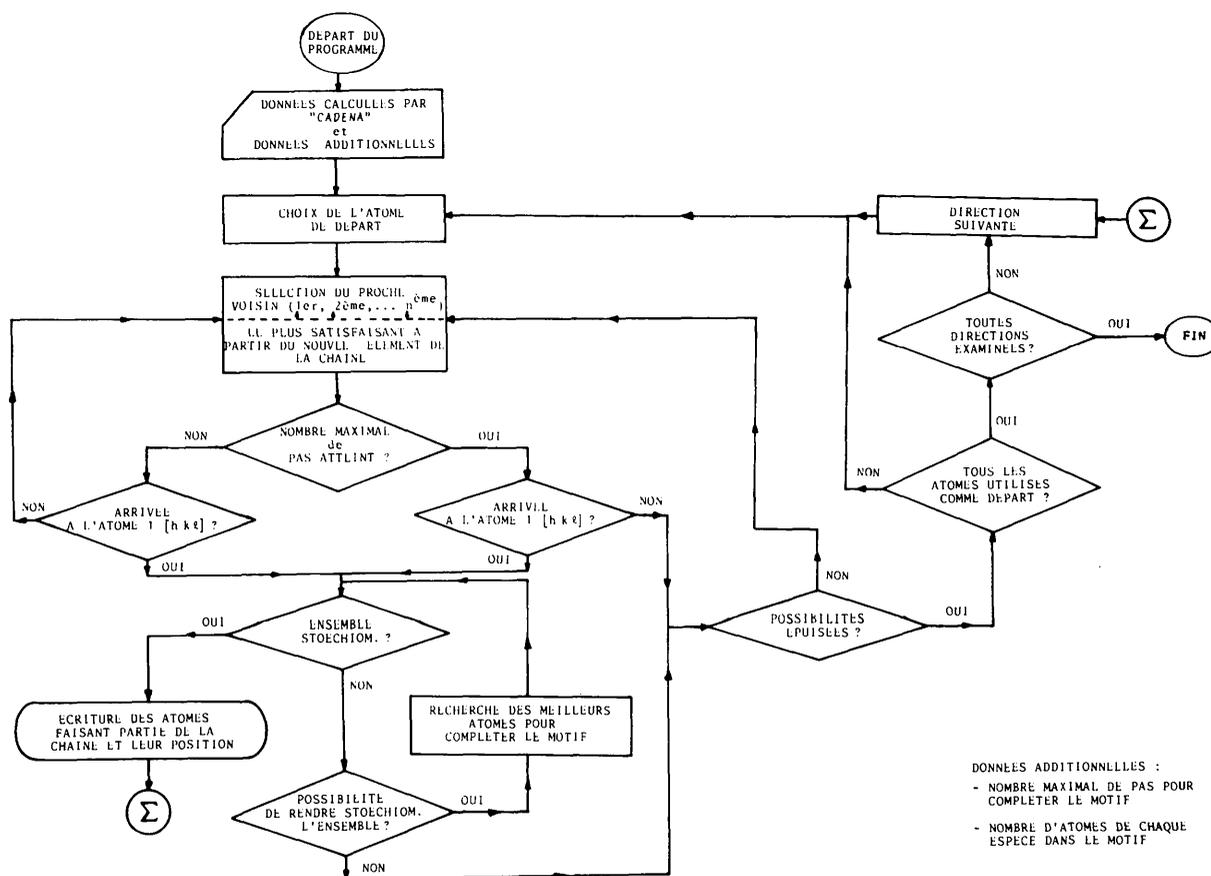


Fig. 2. Schéma de l'algorithme du programme COLLAR: recherche des p.b.c.

même avec le deuxième atome B de la table de l'atome u et ainsi de suite.

Le programme essaie ainsi toutes les substitutions possibles. Si la succession trouvée a la composition du motif, elle est affichée comme p.b.c. possible. S'il n'y a pas de possibilités d'établir le motif, la procédure recommence en prenant comme atome de départ de la chaîne l'atome 2, puis le 3... jusqu'au dernier atome de la maille.

(b) L'atome $(N + 1)$ n'est pas l'atome $1[hkl]$. Le programme examine alors la table des distances RC de l'atome N pour déterminer si l'atome $1[hkl]$ est contenu dans cette table. S'il y est, l'ordinateur vérifie le motif comme dans le cas (a).

Si l'atome $1[hkl]$ n'est pas dans la table de l'atome N , la procédure revient à l'atome $(N - 1)$ et l'atome N est remplacé par le deuxième de la table de l'atome $(N - 1)$. On essaie à nouveau d'atteindre l'atome $1[hkl]$. Si la procédure aboutit à l'atome $1[hkl]$, la vérification du motif est effectuée comme en (a). Dans le cas contraire, tous les atomes voisins de l'atome $(N - 1)$ sont examinés. Si la réponse est toujours négative, la procédure revient à l'atome $(N - 2)$ et ainsi de suite. L'arrivée à $1[hkl]$ donne toujours lieu à la vérification du motif comme dans le cas (a). Quand tous les cas possibles ont été essayés, même pour l'atome 1 de départ, le travail reprend, l'atome de départ étant le 2, 3... jusqu'au dernier atome de la maille.

(c) L'atome $1[hkl]$ est atteint avant le pas $(N + 1)$. Il manque donc des atomes dans le motif. A ce moment la procédure détermine les atomes nécessaires pour compléter la composition, et elle les répartit entre les atomes de l'autre espèce avec lesquels ils peuvent échanger des liaisons fortes. Si la possibilité de compléter le motif existe, la succession d'atomes est affichée comme étant une p.b.c. possible. Si ce n'est pas le cas, le procédé passe à une recherche du type de celle décrite dans le cas (b). Les atomes à ajouter peuvent alors appartenir à des branches latérales.

La logique décrite a été essayée sur différentes mailles cristallines et son bon fonctionnement a été constaté. Il faut noter que, d'après les essais effectués (§4), quand il existe différentes possibilités de faire succéder les atomes du $1[000]$ jusqu'au $1[hkl]$, il y en a très peu qui respectent la stoechiométrie. Parmi celles-ci, la procédure affiche toujours la chaîne la plus compacte, donc celle qui a le plus de chances d'avoir des dimensions transversales inférieures aux distances réticulaires des différents plans F qui lui sont parallèles.

3. Applications

L'exécution de la procédure décrite dans le paragraphe précédent est rédigée dans deux programmes utilisant le langage Fortran IV, pour un ordinateur Télémecanique Solar-16. Notre ordinateur a une capacité de mémoire limitée à 32 K-mots de 2 octets, ce qui nous a obligé à

diviser l'algorithme général en deux programmes. Elle impose également de ne traiter que des composés de moins de 25 atomes par maille. L'utilisation d'un ordinateur de plus grande capacité permettrait de travailler avec un seul algorithme et une capacité de 64 K-mots permettrait de traiter toutes les mailles.

Le premier programme, nommé *CADENA*, détermine les atomes échangeant des liaisons fortes avec chaque atome dans la maille. Pour cela *CADENA* construit toutes les mailles situées autour d'une maille centrale indexée $[000]$. Il calcule toutes les distances entre chaque atome de cette maille et les autres atomes de l'espace et ne retient que celles qui permettent l'échange de liaisons fortes. Pour chaque atome de la maille $[000]$ le résultat est imprimé sous forme d'une liste d'atomes ordonnés par force de liaison décroissante, chaque atome proche voisin comportant l'annotation de la maille à laquelle il appartient. Dans le

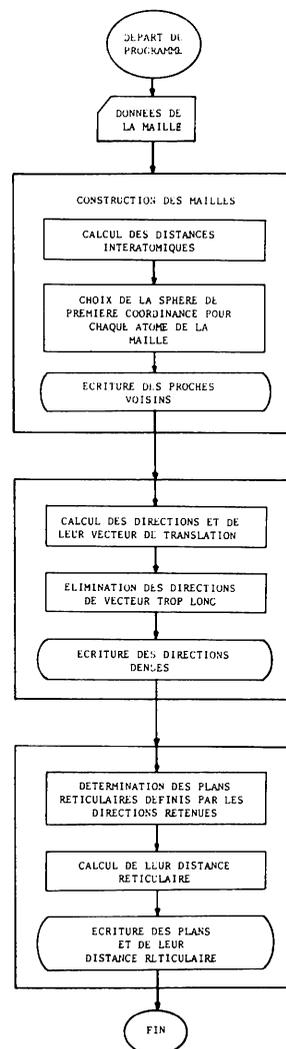


Fig. 3. Schéma de l'algorithme du programme *CADENA*.

même programme les directions $[hkl]$ sont imprimées par ordre croissant des longueurs de leur vecteur de translation. Seules sont retenues celles dont le vecteur de translation a une longueur inférieure ou égale à 80% de la somme des diamètres des atomes formant le motif (Bessieres, 1972). Ceci revient à considérer uniquement les directions les plus denses. Il faut remarquer que cette dernière condition influe seulement sur le nombre de chaînes à analyser par le programme; la recherche a été étendue à des directions plus longues pour voir l'influence de ce critère; les résultats ont justifié cette limitation de longueurs: aucune p.b.c. n'a été mise en évidence au-delà d'une longueur supérieure à 80% de celle du motif. Finalement à partir de ces directions présumées, les plans qui en contiennent au moins deux sont déterminés et leur distance réticulaire calculée. La Fig. 3 montre le schéma de l'algorithme simplifié du programme *CADENA*.

Le deuxième programme, nommé *COLLAR*, est celui qui détermine l'existence des p.b.c. dans les directions étudiées. Il utilise comme données les résultats du programme *CADENA*. Pour des raisons de facilité nous introduisons également le nombre $(N + 1)$ des pas nécessaires pour construire le motif. L'algorithme du programme *COLLAR* (Fig. 2) suit la logique décrite dans le paragraphe précédent. Les résultats de ce programme sont affichés sous forme d'une liste comportant la direction $[hkl]$ étudiée et l'ensemble des atomes avec leurs positions autour et le long de la ligne, ainsi que la maille $[uvw]$ dans laquelle ils se trouvent.

Pour vérifier les programmes nous les avons appliqués à des cas traités antérieurement par d'autres auteurs: le rutile, l'anatase (Hartman, 1973) et le sulfate de baryum (Hartman & Perdock, 1955).

4. Résultats

(a) Cas du rutile

Il y a deux molécules TiO_2 par maille; le motif de base est donc Ti_2O_4 . Mais comme le groupe spatial est $P4_2/mnm$, les symétries font que dans la direction $[001]$ on doit chercher une p.b.c. de motif TiO_2 . Les paramètres de la maille sont d'après Hartman (1973): $a = b = 4,594$, $c = 2,959$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau 1. Puisqu'il s'agit d'un oxyde, les espèces en présence sont des ions Ti^{4+} et des ions O^{2-} et les liaisons fortes s'échangent entre ions de charges opposées. Nous avons limité les liaisons fortes à celles qu'échangent les ions proches voisins. Pour cela *CADENA* cherche les ions du signe convenable dans une sphère de rayon R : $R \simeq 1,1$ (rayon ionique Ti^{4+} + rayon ionique O^{2-}), rayon ionique de $\text{Ti}^{4+} \simeq 0,64$ Å d'après Smithells (1955), rayon ionique de $\text{O}^{2-} \simeq 1,31$ Å. Ainsi la longueur des liaisons $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ est de 1,95 Å. Le coefficient 1,1 est introduit pour tenir compte d'une déformation possible des rayons ioniques.

Dans le cas du rutile les directions possibles des p.b.c. trouvées par l'ordinateur sont $[001]$, $[111]$, $[010]$, $[100]$, $[011]$ et $[101]$. Parmi ces six directions les quatre dernières sont à éliminer parce qu'elles sont formées de combinaisons de périodes entières $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ (Hartman, 1977).

Nous avons reporté dans le Tableau 2 la liste des atomes des chaînes $[001]$ et $[111]$ telle que la donne l'ordinateur. Dans ces deux cas l'atome 1 $[hkl]$ est atteint avant le pas $(N + 1)$ et l'ordinateur a dû ajouter des atomes en positions latérales: 6 $[0\bar{1}0]$ pour la chaîne $[001]$, 6 $[0\bar{1}0]$ et 5 $[000]$ pour la chaîne $[111]$.

(b) Cas de l'anatase

Il y a quatre molécules TiO_2 dans la maille et le motif de base est donc Ti_4O_8 . Toutefois, vu que le groupe spatial est $I4_1/amd$, on doit chercher le motif TiO_2 dans les directions $\langle 100 \rangle$ et le motif Ti_2O_4 dans la direction $[111]$.

Les paramètres de la maille sont (Hartman, 1973): $a = b = 3,785$, $c = 9,514$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les coordonnées des atomes sont reportées dans le Tableau 3. Les atomes échangeant des liaisons fortes sont déterminés de la même façon que pour le rutile.

Les directions possibles des p.b.c. trouvées par l'ordinateur sont $[100]$ ou $[010]$ (équivalente à la précédente) et $[111]$ (Tableau 4), qui sont effectivement

Tableau 1. Coordonnées des atomes dans la maille quadratique du rutile d'après Wyckoff (1965)

Nature de l'atome	Numéro de l'atome	Coordonnées de l'atome
Ti	1	(0;0;0)
	2	(0,5;0,5;0,5)
O	3	(0,305;0,305;0)
	4	(0,694;0,694;0)
	5	(0,805;0,194;0,5)
	6	(0,194;0,805;0,5)

Tableau 2. P.b.c. mises en évidence par l'ordinateur dans le cas du rutile

Direction de la p.b.c. et motif	Liste des atomes composant la p.b.c.	Distance à la ligne (Å)	Position le long de la ligne (Å)
$[001]$ TiO_2	1 $[000]$	0,0	0,0
	5 $[100]$	1,263	1,479
	1 $[001]$	0,0	2,958
	6 $[0\bar{1}0]$	1,263	1,479
$[111]$ Ti_2O_4	1 $[000]$	0,0	0,0
	3 $[000]$	0,821	1,803
	2 $[000]$	0,0	3,596
	4 $[001]$	0,821	5,328
	1 $[111]$	0,0	7,137
	6 $[0\bar{1}0]$	1,847	0,610
	5 $[000]$	1,847	4,206

celles proposées précédemment par Hartman (1973). Comme dans le cas du rutile l'atome $1[hkl]$ est atteint avant le pas $(N + 1)$. Pour la chaîne $[111]$, la maille étant centrée, l'atome $1[hkl]$ est le $1[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, noté $3[000]$ dans le Tableau 3.

(c) *Cas du sulfate de baryum*

Il y a quatre molécules de $BaSO_4$ dans la maille. Le motif de base est donc $Ba_4(SO_4)_4$. Puisque le groupe spatial est $Pnma$ nous avons utilisé le motif $BaSO_4$ pour les directions $[010]$ et $[001]$, le motif $Ba_2(SO_4)_2$ pour les directions $[100]$, $[110]$, $[011]$, $[101]$, $[111]$, $[120]$ et le motif $Ba_4(SO_4)_4$ pour les autres directions.

Les paramètres de maille sont (Hartman & Perdock, 1955): $a = 8,862$, $b = 5,441$, $c = 7,14$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les coordonnées des atomes baryum et du centre du groupement SO_4^{2-} sont reportées dans le Tableau 5.

Les liaisons fortes sont celles entre ions baryum et groupement SO_4^{2-} , la plus longue liaison (Hartman & Perdock, 1955) étant telle que: $r_{Ba^{2+}} + r_{SO_4^{2-}} = 1/0,235$. Nous avons reporté dans le Tableau 6 les différentes p.b.c. trouvées pour les motifs $BaSO_4$ et $Ba_2(SO_4)_2$. Ce sont les mêmes que celles trouvées par Hartman &

Perdock (1955) [Tableau 3 ou Fig. 3(b) de leur article] et les atomes qu'elles comprennent sont également les mêmes. On peut constater sur le Tableau 6 que l'atome de fin de chaîne est toujours atteint au pas $(N + 1)$.

Tableau 5. *Coordonnées des atomes dans la maille orthorhombique du sulfate de baryum d'après Hartman & Perdock (1955)*

Nature de l'atome	Numéro de l'atome	Coordonnées de l'atome
Ba	1	(0,182;0,25;0,161)
	2	(0,318;0,75;0,661)
	3	(0,682;0,25;0,339)
	4	(0,818;0,75;0,839)
SO ₄	5	(0,068;0,25;0,695)
	6	(0,432;0,75;0,195)
	7	(0,568;0,25;0,805)
	8	(0,932;0,75;0,305)

Tableau 6. *P.b.c. mises en évidence par l'ordinateur dans le cas du sulfate de baryum*

Tableau 3. *Coordonnées des atomes dans la maille quadratique de l'anatase d'après Hartman (1973)*

Nature de l'atome	Numéro de l'atome	Coordonnées de l'atome
Ti	1	(0,0;0,0;0,0)
	2	(0,0;0,5;0,25)
	3	(0,5;0,5;0,5)
	4	(0,5;0,0;0,75)
O	5	(0,0;0,0;0,2064)
	6	(0,0;0,0;0,7936)
	7	(0,0;0,5;0,4564)
	8	(0,0;0,5;0,0436)
	9	(0,5;0,5;0,7064)
	10	(0,5;0,5;0,2936)
	11	(0,5;0,0;0,9564)
	12	(0,5;0,0;0,5436)

Tableau 4. *P.b.c. mises en évidence par l'ordinateur dans le cas de l'anatase*

Direction de la p.b.c. et motif	Liste des atomes composant la p.b.c.	Distance à la ligne (Å)	Position le long de la ligne (Å)
[100]	1[000]	0,0	0,0
	11[001]	0,419	1,893
	1[100]	0,0	3,785
	8[010]	1,938	0,000
[111] Ti ₂ O ₄	1[000]	0,0	0,0
	5[000]	0,961	1,708
	2[000]	1,338	2,729
	10[000]	0,961	3,750
	3[000]	0,0	5,458
	8[000]	1,648	1,021
	7[000]	1,648	4,437

Direction de la p.b.c. et motif	Liste des atomes composant l'ensemble et maille $[u,w,v]$ dans laquelle ils se trouvent	Distance à la ligne (Å)	Position le long de la ligne (Å)
[010] BaSO ₄	2[000]	0,0	0,0
	5[010]	2,229	2,721
	2[010]	0,0	5,441
[001] BaSO ₄	1[000]	0,0	0,0
	5[000]	1,01	3,57
[100] Ba ₂ (SO ₄) ₂	1[000]	0,0	0,0
	6[000]	2,908	2,216
	3[000]	1,271	4,431
	8[000]	2,908	6,647
[011] Ba ₂ (SO ₄) ₂	1[100]	0,0	8,862
	1[000]	0,0	0,0
	5[000]	2,522	3,033
	2[000]	1,205	4,488
	6[001]	3,214	7,521
[110] Ba ₂ (SO ₄) ₂	1[011]	0,0	8,977
	1[000]	0,0	0,0
	6[000]	1,175	3,327
	4[001]	2,384	6,227
	8[000]	1,549	7,088
	1[110]	0,0	10,399
[101] Ba ₂ (SO ₄) ₂	1[000]	0,0	0,0
	6[010]	2,978	1,891
	3[000]	1,79	4,248
	5[100]	1,957	8,506
	1[101]	0,0	11,38
[111] Ba ₂ (SO ₄) ₂	2[000]	0,0	0,0
	7[010]	1,549	3,312
	3[011]	1,747	6,18
	8[011]	1,844	8,772
	2[111]	0,0	12,614
[120] Ba ₂ (SO ₄) ₂	1[000]	0,0	0,0
	6[000]	0,243	3,52
	3[010]	1,271	7,017
	8[010]	1,028	10,525
	1[120]	0,0	14,034

Dans certaines directions la procédure n'est pas arrivée directement à l'atome $l[hkl]$ au pas $(N + 1)$; l'analyse a dû être ramenée à l'atome $(N - 1)$ et elle a utilisé l'atome classé second dans la table des *RC* (direction [101]). Dans le cas présent l'étude a été poussée plus loin que celle de Hartman & Perdock (1955) puisque nous avons examiné des directions pour lesquelles le motif est $Ba_4(SO_4)_4$. De plus nous avons, dans ce cas, utilisé comme longueur maximale de la chaîne la longueur maximale du motif et non ses 80%. Le programme *COLLAR* a alors mis en évidence neuf autres chaînes: [021], [012], [102], [121], [112], [210], [201], [211] et [122]. Hartman (1977) nous a fait remarquer que plusieurs de ces chaînes contiennent un moment dipolaire électrostatique perpendiculaire à leurs axes. Nous avons donc éliminé les chaînes [021], [012], [102], [210], [201], [211] et [122]. Les chaînes [121] et [112] sont retenues. Ces chaînes sont reportées dans le Tableau 7. La lecture de ce tableau montre l'inutilité de travailler avec une longueur de chaîne supérieure à 80% de celle du motif (34,042 Å). L'atome de fin de chaîne est toujours atteint avant le pas $(N + 1)$.

La chaîne [121], combinée avec les autres directions p.b.c., ne permet pas de définir des nouvelles formes de plans *F*. Par contre, la chaîne [112] permet de définir les formes {111} et {201} comme faces *F*, qu'il convient d'ajouter à celles déjà décrites (Hartman & Perdock, 1955).

Tableau 7. *P.b.c. mises en évidence par l'ordinateur avec le motif $Ba_4(SO_4)_4$*

Direction de la chaîne p.b.c.	Liste des atomes composant la p.b.c.	Distance à la ligne (Å)	Position le long de la ligne (Å)	
[121]	4[000]	0,0	0,0	
	5[110]	2,507	2,661	
	1[111]	0,801	4,738	
	6[111]	1,450	7,985	
	3[121]	2,037	11,569	
	7[121]	1,375	12,509	
	4[121]	0,0	15,746	
	8[001]	2,789	2,077	
	2[111]	2,049	8,915	
	[112]	2[000]	0,0	0,0
		6[001]	1,628	3,598
		3[011]	0,819	6,369
		5[111]	1,805	10,140
1[112]		1,692	13,337	
8[012]		1,986	13,894	
2[112]		0,0	17,665	
7[010]	2,374	2,781		
4[011]	2,353	10,698		

5. Conclusions

Dans les trois cas que nous avons traités, rutile, anatase et sulfate de baryum, les algorithmes proposés ont bien fonctionné; en effet les programmes *CADENA* et *COLLAR* nous ont toujours donné au moins toutes les chaînes signalées dans les publications antérieures.

L'utilisation de l'ordinateur pour la recherche des p.b.c. permet d'examiner toutes les directions cristallographiques denses tout en évitant la construction manuelle des multiples projections de la maille. Pour une direction cristallographique donnée la procédure essaie systématiquement toutes les successions d'atomes susceptibles de former une p.b.c. Quelle que soit la complexité du motif toutes les possibilités pour mettre la chaîne en évidence sont envisagées. En un temps très court, le programme permet de sélectionner un nombre réduit de p.b.c. probables. Il ne reste qu'à vérifier si les chaînes obtenues ne sont pas des combinaisons de périodes entières d'autres chaînes et si les plans supposés *F* contiennent effectivement les chaînes proposées. Dans l'état actuel du programme cette étape n'est pas automatisée, cependant aucune impossibilité intrinsèque n'empêche que ces conditions soient introduites dans le programme *COLLAR*.

Nous tenons à remercier M le Professeur P. Hartman pour la discussion fructueuse qui nous a permis de compléter ce travail.

Ce travail a été possible grâce à la bourse dont l'un de nous, D. Tassoni, bénéficie de la part de la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho, Caracas, Venezuela.

Références

- BESSIERES, J. (1972). *Application de la Méthode de P. Hartman à l'Etude Théorique et Expérimentale de la Forme d'Equilibre des Cristaux d'Hématite α -Fe₂O₃*. Thèse de Docteur de Spécialité, Univ. de Metz.
- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1937). *Am. Mineral.* **22**, 446-467.
- HARTMAN, P. (1973). *Crystal Growth: an Introduction*. Amsterdam: North-Holland.
- HARTMAN, P. (1977). Communication privée.
- HARTMAN, P. & PERDOCK, W. G. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 525-529.
- KÜPPERS, H. (1974). Collect. Abstr., Int. Conf. Crystal Growth, Tokyo, 24-29 March, p. 338.
- SMITHELLS, C. J. (1955). *Metal Reference Book*. London: Butterworths.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*. Vol. I. New York: Interscience.