

- STÖCKLIN, W., WADDELL, T. G. & GEISSMAN, T. A. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 2397–2409.
- TORI, K., HORIBE, I., TAMURA, Y. & TADA, H. (1973). *Chem. Commun.* pp. 620–621.
- TURNER, R. B., MALLON, B. J., TICHY, M., DOERING, W. VON E., ROTH, W. R. & SCHRÖDER, G. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8605–8610.
- WHITE, D. N. J. (1973). *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1348–1351.
- WHITE, D. N. J. & BOVILL, M. J. (1976). *J. Mol. Struct.* **33**, 273–277.
- WHITE, D. N. J. & SIM, G. A. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 3933–3938.
- WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1971). *J. Mol. Biol.* **59**, 169–182.
- YOSHIOKA, H., RENOLD, W. & MABRY, T. J. (1970). *Chem. Commun.* pp. 148–149.

Acta Cryst. (1976). B32, 3209

Une Méthode de Résolution Structurale Adaptée aux Polytypes. Application au Polytype de Sulfure de Titane 26H

PAR J. J. LEGENDRE ET M. HUBER

*Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, ENSCP,
11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cédex 05, France*

(Reçu le 12 mai 1976, accepté le 10 juin 1976)

A new method for polytypic structure determination is described. It consists of a trial and error method in which randomly chosen hypotheses are fitted to experimental results by the comparison of Patterson functions. The determination of fairly long elementary sequences may be carried out by this method with a short computation time and without any auxiliary information on the stacking sequence. This method was used for the structure determination of a 26H Ti-S polytype.

Introduction

La connaissance des structures des polytypes revêt une importance particulière dans la mesure où les relations qui peuvent exister entre elles peuvent permettre de déduire ou de confirmer le mécanisme commun qui a causé leur formation. Ainsi, la connaissance des structures rhomboédriques 12R et 24R (Tronc & Huber, 1973; Moret & Huber, 1976) rencontrées en coalescence syntaxique avec le polytype 4H dans le système Ti-S a permis d'entrevoir un mécanisme de formation expliquant l'existence de telles structures (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975b). De façon analogue, la connaissance des structures des polytypes hexagonaux 8H, 10H 12H (Tronc & Huber, 1973) dont l'existence est liée à celle de 2H a permis de vérifier la validité pour les structures hexagonales du mécanisme de formation déjà proposé pour les structures rhomboédriques (Legendre, 1976).

Cette vérification a été poursuivie par l'étude structurale d'un polytype 26H qui a été identifié récemment.

Méthode de résolution structurale

La résolution des structures polytypiques de période moyenne comme le 26H se heurte à certains problèmes particuliers dûs aux caractéristiques cristallographiques de ces composés.

En effet, même si l'on fait abstraction des difficultés entraînées par la coalescence de structures différentes

lors de la mesure des intensités ainsi que de la proximité des faisceaux diffractés, la résolution du problème des phases ne peut s'effectuer systématiquement par les méthodes les plus couramment utilisées.

Les méthodes à atome lourd s'avèrent inefficaces en raison du nombre souvent important d'atomes de même poids qui compliquent considérablement la fonction de Patterson obtenue à partir des intensités diffractées.

Les méthodes directes sont inapplicables en raison de la grande symétrie des structures étudiées.

En ce qui concerne les méthodes issues de l'étude de la fonction de Patterson, des tentatives fructueuses ont été faites par différents auteurs (Tokonami & Hosoya, 1965; Kakinoki, Kodera & Aikami, 1969; Farkas-Jahnke & Dornberger-Schiff, 1970; Dornberger-Schiff & Farkas-Jahnke, 1970) mais elles nécessitent l'obtention d'une fonction de Patterson entachée de peu d'erreur, ce qui limite leurs possibilités d'utilisation.

Les méthodes d'essais et erreurs, facilement programmables, sont les plus fréquemment utilisées surtout pour la détermination des structures à courte période. Par contre, leur emploi semble peu souhaitable sans modification pour les périodes moyennes ou longues dans la mesure où le nombre de calculs à effectuer croît très vite avec le nombre de couches par période.

Etant donné que les seuls renseignements qu'on peut connaître sur la structure recherchée sont sa période et le type de son réseau, la recherche systématique

que d'une concordance entre hypothèse et expérience conduirait sans nul doute à des temps de calcul excessivement longs contrairement à ce qui a pu être noté pour ZnS où un certain nombre de renseignements peuvent être connus au préalable (Kiflawi, Kalman, Mardix & Steinberger, 1972).

Afin d'obtenir des temps de calcul acceptables, nous avons tenté de diminuer le temps nécessaire au test d'une hypothèse ainsi que le nombre d'hypothèses à vérifier.

Obtention d'un facteur d'accord

L'obtention d'un facteur d'accord qui permet d'évaluer le degré de validité d'une hypothèse structurale résulte de façon traditionnelle de la comparaison entre les intensités diffractées mesurées et celles qui peuvent être calculées à partir de la structure hypothétique.

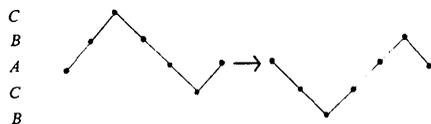
Cette évaluation peut être aussi réalisée en comparant de façon analogue les fonctions de Patterson. Dans ce cas la fonction de Patterson expérimentale est déduite des intensités mesurées par transformation de Fourier alors que la fonction de Patterson hypothétique est directement issue par autocorrélation de la structure testée.

Ce calcul, mené avec des nombres entiers pour diminuer sa durée s'avère être à peu près dix fois plus rapide que la transformation de Fourier permettant d'atteindre les intensités.

En raison des caractéristiques cristallographiques des polytypes, si les intensités sont ponctualisées, il est nécessaire d'évaluer les fonctions de Patterson seulement en des points de coordonnées $(0, 0, n/2N)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, n/2N)$ avec $0 \leq n \leq N/2$ (N : nombre de couches de soufre par période) correspondant aux seuls sites possibles pour les atomes.

Réduction du nombre des hypothèses à tester

Au lieu de tester la validité de la totalité des hypothèses envisageables, seules certaines d'entre elles sont prises en compte. En effet, à partir d'une structure arbitrairement choisie sont effectuées des modifications intéressant la position des atomes situés à l'intérieur d'une fraction de la maille cristalline. Ces changements consistent en des inversions de la position des atomes concernés. Par exemple, la séquence locale *ABCBCA* devient *ACBCABA*.



Si le réseau est de type hexagonal, les séquences qu'il est possible d'inverser doivent être limitées par la même lettre, ceci afin de ne pas modifier le type du réseau lors des modifications. La zone à l'intérieur de laquelle sont opérés les changements se décale progressivement

selon c , balayant ainsi la totalité de la maille. Une augmentation régulière du volume de cette zone est effectuée à chaque balayage. Lorsqu'une structure ainsi obtenue à un moment donné possède un facteur d'accord plus bas que celui de la structure de départ, elle remplace cette dernière lors de la suite des opérations.

Au bout d'un nombre limité de balayages, le calcul est interrompu, la structure la plus satisfaisante, correspondant à un minimum provisoire du facteur d'accord est alors conservée puis les opérations sont reprises à partir d'une nouvelle structure de départ.

Des essais effectués sur de nombreuses structures ont montré qu'il était ainsi possible d'obtenir la séquence recherchée avec un nombre maximum de balayages restreint (deux ou trois) pour chaque structure de départ.

Ainsi cette méthode ne nécessite le test que d'une fraction très limitée des hypothèses envisageables (1/400e pour un 26H).

Test de la méthode

Puisque seule une partie des hypothèses envisageables est prise en compte, le problème se pose de savoir dans quelles conditions la structure correspondant le mieux aux mesures expérimentales peut être obtenue avec cette méthode.

Des tests ont été réalisés sur des structures arbitrairement choisies. Deux facteurs ont été étudiés: la limite imposée à la méthode par la période de la structure recherchée ainsi que la sensibilité aux erreurs expérimentales.

Nous avons ainsi noté que la structure recherchée était systématiquement obtenue pour des périodes pouvant atteindre jusqu'à 40 couches de soufre. En outre, la méthode s'avère peu sensible aux erreurs expérimentales puisque 30 % d'erreur sur les intensités permet encore d'obtenir la structure recherchée dans le cas d'un 26H.

Il est malgré tout certain que l'augmentation des erreurs expérimentales, combinée à l'accroissement de la période, conduit à une indétermination dans la mesure où ces facteurs tendent tous deux à augmenter le nombre de structures possédant des facteurs d'accord proches de celui qui est caractéristique de la structure la plus probable.

Etude de la structure du polytype 26H

Conditions de préparation et description du cristal

Le cristal présentant la structure 26H a été isolé dans une ampoule de préparation soumise pendant deux mois à une température de 920 °C. La composition du mélange réactionnel initial était $\text{TiS}_{1,7}$. Ce cristal possède la forme d'un prisme hexagonal dont la plus grande longueur est voisine de 0,5 mm. La Fig. 1 présente une facette latérale de ce prisme. On peut noter l'existence de zones possédant un pouvoir réflecteur notablement différent.

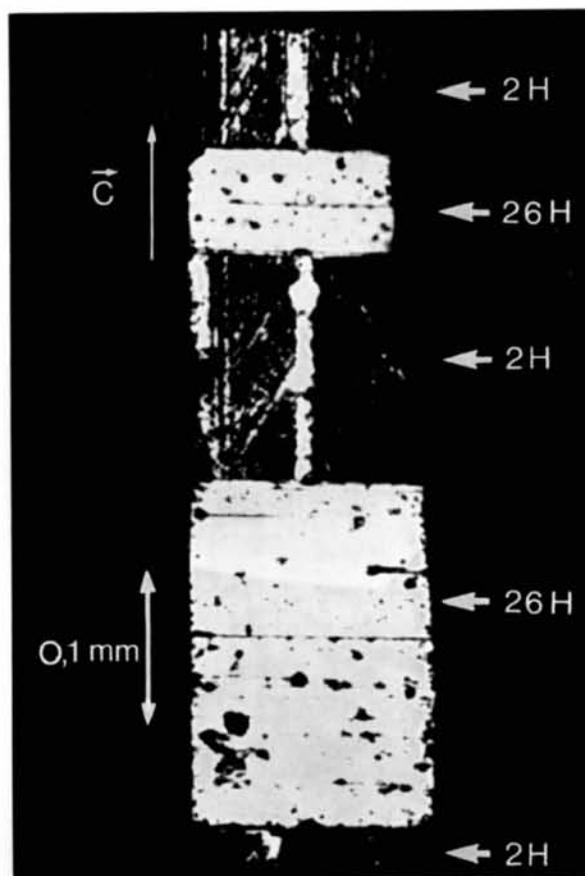


Fig. 1. Cristal prismatique de $\text{TiSi}_{1.7}$ sur lequel a été isolé le polytype $26H$. Les zones les plus foncées correspondent à une structure $2H$ alors que les zones les plus réfléchissantes possèdent une structure $26H$.

L'étude radiocristallographique menée au niveau de ces zones à l'aide d'un faisceau convergent microcollimaté (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975a) d'épaisseur approximativement égale à $20\ \mu\text{m}$ a permis de constater que ces zones possèdent deux structures différentes, toutes deux hexagonales avec c parallèle à l'axe d'allongement du cristal.

De façon générale, les polytypes de sulfure de titane sont constitués par un empilement compact d'atomes de soufre. Les atomes de titane se situent dans les interstices octaédriques de l'empilement de soufre; une couche métallique sur deux est partiellement remplie.

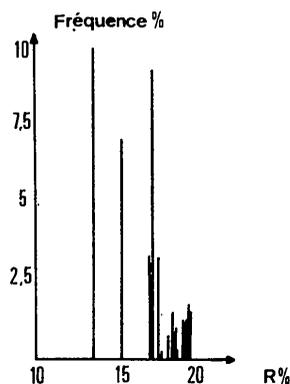


Fig. 2. Fréquence d'apparition des structures possibles pour $26H$ portée en fonction de leur facteur d'accord avec la fonction de Patterson expérimentale.

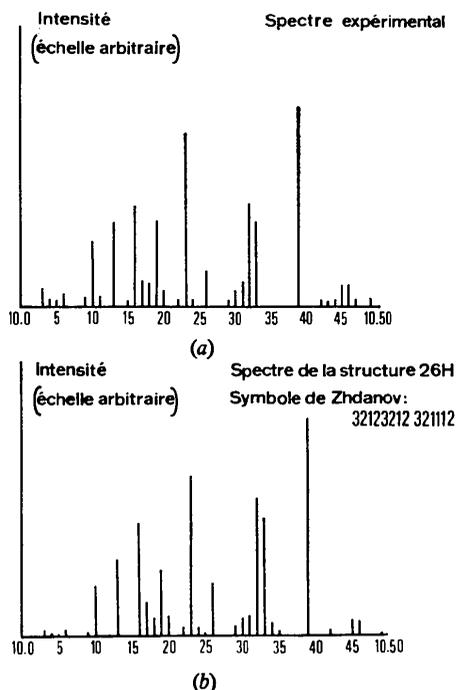


Fig. 3. Comparaison entre les intensités $10.l$ du spectre expérimental de la structure $26H$ et les intensités $10.l$ calculées pour la structure $(3212)_2,321112$.

Les divers polytypes se différencient par la séquence d'empilement des couches atomiques.

La première structure isolée dans la cristal présenté à la Fig. 1 l'a été au niveau des zones les plus foncées. Elle correspond à un empilement de type $2H$ de symbole de Zhdanov 11.

La seconde structure, rencontrée dans les zones les plus réfléchissantes optiquement est, elle aussi, hexagonale et possède une période selon c égale à 26 couches de soufre: $26H$.

Des traînées sur les rangées caractéristiques de l'empilement ont pu être notées dans ces zones. Il s'agit de la manifestation d'un léger désordre ou de structures ordonnées à très longues périodes.

Etude expérimentale

La méthode du faisceau convergent nous a permis d'obtenir rapidement les informations relatives à la maille élémentaire en comparant les rangées $10.l$ obtenues de cette façon avec celles d'une structure $2H$.

En raison du caractère polystructural du cristal étudié, la mesure des intensités diffractées n'a pu être effectuée sur un diffractomètre. Nous avons donc poursuivi notre étude avec la méthode du faisceau convergent.

Puisque les atomes, en première approximation, sont situés aux noeuds d'un sous-réseau $(a/3, b/3, c/52)$, le réseau réciproque correspondant est périodique. En conséquence, toutes les informations nécessaires pour déterminer la structure du polytype $26H$ sont contenues dans un nombre restreint de réflexions: 00.13 ; 00.26 ; 00.39 ; $10.l$ avec $0 \leq l \leq 51$; $\bar{1}0.l$ avec $1 \leq l \leq 51$. La rangée $10.l$ est caractéristique de l'empilement des couches alors que les taches de type $00.l$ ne sont caractéristiques que des atomes qui constituent ces couches.

Les clichés ont été réalisés avec les radiations caractéristiques du cuivre. Pour des raisons de commodité, les intensités ont été évaluées visuellement, c'est-à-dire qu'elles ont été comparées à certaines d'entre elles considérées comme étalons sur des spectres posés pendant des durées variables.

En outre, pour chacun des spectres, plusieurs poses de même durée, mais avec des orientations légèrement différentes du cristal par rapport au faisceau incident ont été réalisées afin de tenir compte éventuellement de variations accidentelles de l'intensité incidente ou de l'hétérogénéité du foyer utilisé. Nous avons ainsi évalué les intensités $20.l$ pour $25 \leq l \leq 26$.

Les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées à l'aide de la formule classique pour le cristal oscillant, valable pour les clichés obtenus avec la chambre à convergence (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975a). D'autre part, en vue de la résolution structurale, ces intensités ont été ponctualisées avec $B=0,65\ \text{\AA}^2$ comme facteur de température global (Tronc, 1972). On a ainsi obtenu les valeurs présentées dans le Tableau 1.

Un affinement de B pourrait d'ailleurs être entrepris après la détermination de la structure. Des données

Tableau 1. Intensités mesurées, corrigées, ponctualisées correspondant à la structure 26H

Indice	I_{mes}	I_{cor}	I_p	Indice	I_{mes}	I_{cor}	I_p
20.26	200	269	1260	20.0	0	0	0
20.25	0	0	0	20.1	0	0	0
20.24	40	54	247	20.2	0	0	0
20.23	1000	1370	6185	20.3	40	59	232
20.22	40	55	245	20.4	0	0	0
20.21	0	0	0	20.5	40	58	229
20.20	100	139	607	20.6	125	182	721
20.19	500	700	3028	20.7	125	182	723
20.18	140	197	844	20.8	35	51	204
20.17	150	212	901	20.9	30	43	173
20.16	600	851	3584	20.10	80	116	468
20.15	30	43	180	20.11	0	0	0
20.14	0	0	0	20.12	0	0	0
20.13	500	717	2951	20.13	1200	1720	7078
20.12	0	0	0	20.14	0	0	0
20.11	60	87	353	20.15	0	0	0
20.10	400	579	2336	20.16	0	0	0
20.9	60	87	349	20.17	0	0	0
20.8	0	0	0	20.18	0	0	0
20.7	0	0	0	20.19	500	700	3028
20.6	80	117	463	20.20	600	835	3649
20.5	40	58	229	20.21	140	194	847
20.4	45	67	264	20.22	90	124	553
20.3	115	168	660	20.23	30	41	185
20.2	0	0	0	20.24	0	0	0
20.1	0	0	0	20.25	0	0	0

expérimentales relativement précises devraient alors être utilisées pour obtenir un résultat significatif.

Obtention de la structure

La méthode de résolution exposée précédemment a été appliquée à la structure 26H en utilisant comme référence expérimentale la fonction de Patterson présentée au Tableau 2.

Tableau 2. Fonction de Patterson expérimentale

z	$x=0$	$x=\frac{1}{3}a/3$	z	$x=0$	$x=\frac{1}{3}a/3$
0	82498	0	15 c/52	7548	27102
	1731	26469		63176	9641
	4655	24816		9812	24876
	24581	13926		4499	22093
	26048	29188		18010	18672
5 c/52	26224	14497	20 c/52	46110	18938
	4580	30206		15716	19294
	16570	1296		6233	29062
	36502	29330		18929	5670
	21128	31540		32401	30771
10 c/52	3061	16294	25 c/52	25165	22490
	28551	16837		486	23409
	27605	19889			
	21905	29979			
	5939	14861			

Un programme rédigé en langage Fortran a permis de calculer 100 minima provisoires en 1,5 min avec un ordinateur IBM 370-168. La fréquence d'apparition de ces minima est donnée en fonction de leur facteur d'accord à la Fig. 2.

On notera que la structure la plus fréquemment obtenue (10%) correspond au facteur d'accord le plus bas (13,4%).

En outre, une différence notable existe entre les facteurs d'accord les plus faibles. Ceci permet de choisir comme la plus probable la structure correspondant au facteur d'accord le plus bas.

Son symbole de Zhdanov est (3212)₂321112 (origine sur une couche de titane pleine) et son groupe d'espace $P\bar{3}m1$.

La comparaison du spectre théorique de cette structure avec le spectre expérimental (Fig. 3) montre une bonne concordance globale en dépit d'un facteur d'accord élevé sur les intensités (22,7%) qui révèle l'imprécision des mesures expérimentales, imprécision qui se situe en deçà de la limite tolérable de 30% évaluée précédemment dans le cas d'un 26H.

La différence existant entre le facteur d'accord calculé sur les intensités et celui calculé sur les fonctions de Patterson provient du fait que dans le calcul de la fonction de Patterson interviennent des taches intenses (00*l*) indépendantes de la séquence d'empilement et donc parfaitement connues, ce qui a pour effet de diminuer le facteur d'accord global.

Conclusions

La méthode de résolution structurale que nous avons utilisée présente par rapport aux méthodes les plus souvent utilisées des avantages notables: aussi facile à programmer que les méthodes d'essais et erreurs, elle s'avère être plus rapide, peu sensible aux erreurs expérimentales et ne nécessite pas la connaissance de renseignements préalables sur la structure recherchée.

Comme les autres méthodes, son domaine d'application ne semble pas pouvoir être étendu aux structures à très longues périodes pour lesquelles le nombre de paramètres à déterminer est trop élevé.

Enfin cette méthode, basée sur la localisation des atomes aux noeuds d'un sous-réseau ne tient pas compte des écarts notables qui ont été enregistrés par rapport à ces positions idéales pour les polytypes 4H (Norrby & Franzen, 1970) et 12R (Tronc, Moret, Legendre & Huber, 1975).

Malgré ceci, le résultat que nous avons ainsi obtenu s'intègre de façon satisfaisante dans le cadre de l'étude du mécanisme de formation des polytypes hexagonaux de sulfure de titane. En effet, l'apparition d'un tel empilement peut s'interpréter à l'aide d'un mécanisme voisin de celui déjà proposé pour les structures rhomboédriques: si une transformation structurale 2H (11) \rightarrow 8H (3212) s'opère dans un cristal 2H possédant une dislocation vis de vecteur de Burgers égal à 26 couches de soufre, la période du polytype ainsi obtenu sera égale au vecteur de Burgers de la dislocation et sa structure sera celle qu'on a pu déterminer.

Cette transformation peut être schématisée avec le symbolisme de Hägg (1943).

