

Détermination de la Structure de Ti_2CaO_4 par la Méthode Self-Consistante d'Approche Directe*

PAR E. F. BERTAUT

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France

ET P. BLUM

Laboratoire d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, rue Hoche, Grenoble, France

(Reçu le 12 juin 1955)

A discussion is given of the statistical method of direct approach in structure determination. In principle this method resolves the problem of the determination of a structure when the chemical formula is unknown. The method is applied to the determination of the structure of Ti_2CaO_4 .

Introduction

Dans cette étude nous décrivons la résolution d'une structure par la méthode statistique d'approche directe (Bertaut, 1955b). Nous l'avons appliquée à l'étude d'une substance en quantité trop faible pour entreprendre une analyse chimique. Les cristaux, sous forme d'aiguilles, provenaient d'un bain de $TiO_2 + CaCl_2$, soumis à l'électrolyse à haute température. Ils étaient accompagnés de $TiCaO_3$ pulvérulent.

L'axe des aiguilles étant pris comme axe c , les réflexions observées sont: (hkl) n'existe qu'avec $h+l = 2n$; $(0kl)$ n'existe qu'avec $k = 2n$. Les diagrammes des couches $(hk0)$, $(hk2)$, ..., (hkl) avec $l = 2n$ étant identiques en ce qui concerne les intensités, on conclut que le groupe d'espace est $D_{2h}^{17} - Bbmm$ et que tous les atomes sont dans les plans de symétrie $m(z = 0, \frac{1}{2})$.

Les paramètres mesurés sont

$$a = 9,727; \quad b = 9,976; \quad c = 3,136 \text{ \AA}.$$

La radiation utilisée est $Cu K\alpha$.

Normalisation des facteurs de structure

Nous avons uniquement utilisé les réflexions $(hk0)$, aucun recouvrement n'étant à craindre suivant l'axe c . L'intervalle angulaire est partagé en trois parties, chacune groupant un nombre de réflexions à peu près égal. On calcule ensuite dans chaque intervalle la moyenne quadratique Σ des facteurs de structure observés. Il est peut-être utile de rappeler que dans ce calcul on doit tenir compte des réflexions permises d'intensité nulle et que les F^2 des réflexions spéciales de poids statistique p doivent être divisés par p :

$$\Sigma = \sum_{j=1}^q (F_j^2/p_j)/q \quad (1)$$

(q = nombre de réflexions dans l'intervalle).

* Cette étude a été présentée en partie à la réunion du 26 mars 1955 de l'Association Française de Cristallographie, Paris, Sorbonne.

Par les trois points ainsi obtenus et centrés sur les intervalles angulaires on trace une courbe qui représente $\Sigma(\theta)$ en fonction de l'angle θ . On divise chaque F^2/p par le $\Sigma(\theta)$ qui lui correspond sur la courbe. Cette opération devrait fournir directement les facteurs de structure normalisés (A), c'est à dire dont la moyenne quadratique est l'unité. En général cette moyenne diffère légèrement de l'unité. On renormalise alors en exprimant l'égalité du nombre de réflexions, soit m et de la somme des (A^2) multipliée par un facteur de normalisation C :

$$C \sum_{j=1}^m (A_j^2) = m. \quad (2)$$

Les A^2 définitifs sont alors donnés par

$$A^2(hkl) = C(A^2(hkl)). \quad (3)$$

En résumé, on peut obtenir ainsi les facteurs de structure normalisés sans connaître la formule chimique.

Voici le Tableau 1 des $A(H, K)$.

Tableau 1

H	0	2	4	6	8	10	12
K 0	—	0,0	1,59	0,33	1,97	0,53	1,02
1	—	0,0	0,58	0,0	0,8	0,31	0,0
2	0,43	0,33	0,0	0,77	1,14	0,0	0,0
3	—	2,03	0,0	2,30	0,31	1,60	0,41
4	0,71	1,18	0,95	0,0	0,43	0,37	—
5	—	1,07	0,0	0,71	0,38	0,71	—
6	1,74	0,48	1,80	0,64	1,53	0,0	—
7	—	1,70	0,29	1,18	0,61	1,37	—
8	0,53	0,0	1,64	0,43	0,91	—	—
9	—	1,74	0,0	1,78	0,0	—	—
10	1,34	0,43	2,24	0,0	—	—	—
11	—	1,35	0,0	0,57	—	—	—
12	1,00	0,46	0,88	—	—	—	—

Il est commode d'avoir aussi les tableaux des $a = A^2 - 1$ et des $a(-1)^k$.

On peut vérifier sur ce tableau que $\overline{A^4}$ est sensiblement égal à 3 pour une réflexion générale et inférieur à 3 pour une réflexion spéciale (cf. Bertaut, 1955b).

Détermination des signes

En principe la connaissance de la formule chimique et du nombre d'unités chimiques est nécessaire pour déterminer les phases de réflexion. Cependant dans les sommes qui servent à déterminer les signes, la nature des atomes n'entre en jeu que par des facteurs de proportionnalité positifs (Hauptman & Karle, 1953; Bertaut, 1955a). Si donc on trouve que pour une réflexion (hkl) toutes les sommes sont négatives, c'est que le signe probable de (hkl) est négatif. Nous avons appliqué ce raisonnement à la détermination des signes des réflexions invariantes (dont le signe ne dépend pas du choix de l'origine) en utilisant douze sommes différentes et calculables chacune sans la connaissance d'autres signes. Nous ne donnons pas le détail de ces calculs et rapportons uniquement les résultats (dont nous ne nous sommes pas servis d'ailleurs dans la suite).

Les réflexions (4,0), (12,0), (0,6), (4,4), (4,8), (4,12) sont négatives dans toutes les sommes; (8,0), (0,12), (4,6), (4,10), (8,4), (8,8) sont positives dans toutes les sommes utilisées. Sur ces douze signes deux étaient faux, ceux de (4,8) et (8,8). Pour les autres réflexions où certaines sommes sont négatives, d'autres positives, on peut encore tirer des conclusions en ajoutant les sommes pour lesquelles le coefficient de proportionnalité est le même. On trouve alors que (0,4) est probablement positif et que (0,2), (0,8), (0,10), (8,2) et (8,6) sont probablement négatifs. Ici deux signes, ceux de (0,2) et (8,2) étaient faux. En somme sur dix-huit signes, quatre étaient faux. Vu le travail numérique assez considérable que cette détermination de signes nous a coûté, nous concluons qu'il ne faut pas essayer à tout prix de déduire les signes des réflexions invariantes par le calcul des sommes n'exigeant pas la connaissance d'autres phases. A notre avis, il vaut mieux faire une sélection parmi les signes dont on est sûr et employer ensuite les sommes faisant intervenir la connaissance des signes sûrs, pour en déterminer d'autres. Dans la méthode suivante d'approche directe, cette idée est systématiquement développée.

Approche directe

L'un de nous (Bertaut, 1955b) a développé une méthode fournissant directement la position d'une atome par un développement dans lequel on pouvait distinguer deux séries, l'une notée t_1 , faisant intervenir l'atome considéré j , l'autre t_2 , tenant compte de l'interaction de l'atome j et du reste du réseau. Nous allons sommer la série t_1 sur tous les atomes de la maille et n'employer que la série t_1 . On a d'abord pour un atome

$$t_1 = \sum A_k D_k d_k + \sum A_k A_l D_k D_l d_k d_l + \frac{1}{2} \sum (A_k^2 - 1) (D_k^2 - 1) d_k^2 + \frac{1}{2} \sum (A_k^2 - 1) A_l (D_k^2 - 1) D_l d_k^2 d_l + \dots \quad (4)$$

Nous appelons $\xi(h_k)$ la partie trigonométrique du facteur de structure, D_k la partie trigonométrique nor-

malisée (5), et d_k l'efficacité* de l'atome considéré pour la réflexion h_k :

$$D_k = \xi(h_k) / \sqrt{\{\xi^2(h_k)\}}, \quad d_k = \varphi(h_k) / \sqrt{\{\xi^2(h_k)\}}. \quad (5)$$

Une simplification résulte de ce que pour un atome j les $\varphi(h_k)$ sont donnés par

$$\varphi_j(h_k) = \varphi_j / \sqrt{p_k}. \quad (6)$$

Ici p_k est le poids de la réflexion h_k et φ_j est indépendant de (hkl) et donné par

$$\varphi_j = Z_j / \left(\sum_k Z_k^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

où Z_j est la charge sur l'atome j . La sommation dans (7) est étendue sur toute la maille.

On a donc pour un atome j

$$t_1 = \sum A_k \xi_k \varphi_j / \sqrt{p_k} + \sum A_k A_l \xi_k \xi_l \varphi_j^2 / \sqrt{(p_k p_l)} + \frac{1}{2} \sum (A_k^2 - 1) (\xi_k^2 - \bar{\xi}_k^2) \varphi_j^2 / p_k + \frac{1}{2} \sum (A_k^2 - 1) A_l (\xi_k^2 - \bar{\xi}_k^2) \xi_l \varphi_j^3 / \sqrt{(p_k^2 p_l)} + \dots \quad (8)$$

Multiplions par n_j , nombre de symétrie de l'atome j et sommions sur tous les t atomes dans la maille. Notons par z_m les moments d'ordre m

$$z_m = \sum_{j=1}^t n_j \varphi_j^m. \quad (9)$$

(Remarquons que $z_2 = 1$ par définition.) On a finalement la série

$$T = z_1 \sum_1 A_k \xi_k / \sqrt{p_k} + z_2 \sum_2 A_k A_l \xi_k \xi_l / \sqrt{(p_k p_l)} + \frac{1}{2} z_2 \sum_2 (A_k^2 - 1) (\xi_k^2 - \bar{\xi}_k^2) / p_k + \frac{1}{2} z_3 \sum_3 (A_k^2 - 1) A_l (\xi_k^2 - \bar{\xi}_k^2) \xi_l / (p_k / p_l) + \dots \quad (10)$$

dans laquelle on a numéroté les sommes $\sum_1, \sum_2, \sum_{2'}, \sum_3$ (pour l'interprétation géométrique, cf. Bertaut, 1955b).

Processus général

1°. Classes

On remarque que dans la projection ($hk0$) (cf. Tableau 1), l'indice h est toujours pair. Cela est dû au groupe de translation B . On peut donc diviser l'axe a par deux. Dans cette opération les indices $h = 2, 6, 10, \dots$ deviennent 1, 3, 5 respectivement, donc impairs, tandis que les indices de la forme $h = 4n$ restent pairs. Dans la nouvelle maille primitive on peut donc classer les réflexions en plusieurs classes: (a) les réflexions invariantes (dont le signe ne dépend pas du choix de l'origine) de la forme $(2p, 2q)$, (b) les réflexions $(2p+1, 2q+1)$, (c) les réflexions $(2p+1, 2q)$.

* Note ajoutée à la correction des épreuves, le 24 décembre 1955.—Le terme 'efficacité' a été judicieusement proposé par le referee. Pour les définitions se reporter au travail cité (Bertaut, 1955b).

(d) les réflexions $(2p, 2q+1)$. Les classes sont énumérées dans l'ordre de l'importance des intensités. Pour faciliter la comparaison avec le Tableau 1, on gardera par la suite la dénomination des indices dans l'ancienne maille, non primitive.

2°. *Choix de l'origine*

Dans la projection deux signes peuvent être choisis arbitrairement. Cela fixe l'origine. On a pris le signe positif pour les réflexions (6,3) et (2,4). Ce sont les réflexions les plus fortes des classes (b) et (c).

3°. *Linéarisation*

Les positions des points homologues dans la maille primitive sont $\pm((x, y); (x, \frac{1}{2}y))$.

On a

$$\xi(h, k) = \exp [2\pi i(hx + ky)] + \exp [2\pi i(hx - ky)](-1)^k + \text{quantité conjuguée} \quad (11)$$

Nous nous servirons des trois relations de linéarisation suivantes

$$\xi(hk)\xi(h'k') = \xi(h+h', k+k') + \xi(h-h', k-k') + (-1)^k [\xi(h+h', k-k') + \xi(h-h', k+k')], \quad (12-1)$$

$$\xi^2(h, k) = \xi(0, 0) + \xi(2h, 2k) + (-1)^k [\xi(2h, 0) + \xi(0, 2k)], \quad (12-2)$$

$$\begin{aligned} [\xi^2(h, k) - \overline{\xi^2(h, k)}] \xi(h', k') &= \xi(2h+h', 2k+k') + \xi(2h-h', 2k-k') \\ &+ (-1)^k [\xi(2h+h', 2k-k') + \xi(2h-h', 2k+k')] \\ &+ 2(-1)^k [\xi(2h+h', k') + \xi(h', 2k+k')] \\ &+ 2(-1)^{k+k'} [\xi(2h-h', k') + \xi(h', 2k-k')]. \quad (12-3) \end{aligned}$$

La deuxième relation résulte de la première en faisant $(h', k') = (h, k)$. La troisième est une application des deux premières.

4°. *Marche suivie*

Pour faciliter la compréhension, nous décrivons d'abord les grandes lignes, quitte à donner ensuite le détail des opérations. Nous avons utilisé en tout et pour tout la connaissance de trois signes de facteurs de structure, à savoir les deux signes arbitraires de (6,3) et de (2,4) qui fixent l'origine, plus celui de (8,0) dont le signe positif résulte de la discussion de \sum_2 .

Une plus grande économie de moyens n'est guère possible.

Dans la somme \sum_1 rentrent donc uniquement ces trois facteurs de structure $A(6,3)$, $A(2,4)$, $A(8,0)$. De \sum_2 on déduit les coefficients des indices que l'on peut atteindre par la relation de linéarisation (12-1) à partir des trois réflexions de 'référence' de signes connus. \sum_2 est indépendant de toute connaissance de signe. On en déduit le signe et les coefficients des

réflexions invariantes. Enfin \sum_3 est le produit d'une puissance paire (en (hkl)) et d'une puissance impaire (en $(h'k'l')$). On a pris successivement pour (h', k', l') les trois réflexions de référence déjà mentionnées. Les indices linéarisés de \sum_3 appartiennent à la même

classe que la réflexion de référence (h', k', l') . Dans chaque \sum on cherche les plus forts coefficients des $\xi(H, K)$ qui résultent de la linéarisation (seconds membres de (12-1, 2, 3)). On les considère comme de nouveaux facteurs de structure de la densité d'approche.*

5°. *Détail des opérations*

Dans la discussion nous omettons pour l'instant les moments z_m qui figurent dans (10). On commence par \sum_2 dont le calcul n'exige aucune connaissance de signes. \sum_2 contient les réflexions invariantes. La relation de linéarisation (12-2) est utilisée. On écrira $\xi(H, K)$ au lieu de $\xi(2h, 2k)$. Le coefficient de

$$\xi(H, K) \text{ sera donc } \frac{1}{2}a(\frac{1}{2}H, \frac{1}{2}K) \text{ (un seul terme), } \quad (13-1)$$

$$\text{celui de } \xi(H, 0) \text{ sera } \sum_k (-1)^k a(\frac{1}{2}H, k) \quad (13-2)$$

$$\text{et celui de } \xi(0, K) \text{ sera } \sum_h (-1)^{\frac{1}{2}K} a(h, \frac{1}{2}K), \quad (13-3)$$

où l'on a abrégé

$$a(h, k) = A^2(h, k) - 1. \quad (13-4)$$

Les coefficients de $\xi(H, K)$ ne sont pas consécutifs à l'exception de celui de $\xi(4,6)$ qui est de 1,6. Les coefficients des $\xi(H, 0)$ et $\xi(0, K)$ sont représentés dans les lignes suivantes:

$$\begin{array}{l} \xi(H, 0): \quad \quad \quad (4,0) \quad \quad (8,0) \quad \quad (12,0) \\ \quad \quad \quad \quad \quad -5,4 \quad \quad +6,1 \quad \quad -4,25 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \xi(0, K): \quad (0,2) \quad (0,4) \quad (0,6) \quad (0,8) \quad (0,10) \quad (0,12) \\ \quad \quad \quad 2,45 \quad -2,0 \quad -3,1 \quad -1,2 \quad 1,36 \quad 0,6 \end{array}$$

Le coefficient de (8,0) étant le plus fort, on l'utilise par la suite comme 'réflexion de référence'. Par conséquent on le fait rentrer dans la somme \sum_1 qui, comme nous l'avons déjà dit, contient trois termes.

La relation (12-1) montre qu'à partir des réflexions (6,3), (2,4) et (8,0) on peut atteindre les indices marqués dans les lignes suivantes, avec la valeur du coefficient:

$$\begin{array}{cccccc} (2,3) & (4,1) & (4,7) & (8,1) & (8,7) & (10,4) \\ 6,41 & 2,71 & 2,71 & 2,71 & 2,71 & 3,28 \end{array}$$

On a omis les coefficients de (6,4) et de (14,3), car

* Par analogie avec la fonction de densité ordinaire. En effet $\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_h F_h \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})$ est invariante par rapport aux opérations de symétrie. Si donc on somme à droite et à gauche par rapport aux opérations de symétrie d'ordre n , on obtient $n\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_h F_h \xi_h^*$.

La série de Fourier construite avec ces coefficients est représentée dans la Fig. 1(a). On y reconnaît

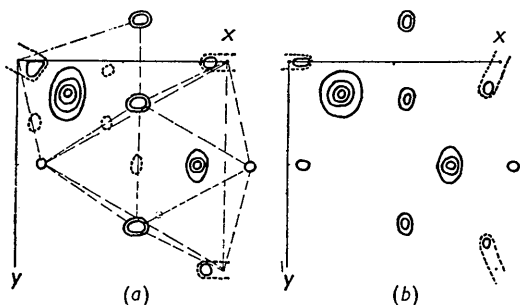


Fig. 1. (a) La densité d'approche. Contour fermé: maximum parasite; contour ouvert: maximum diffus (oxygène). (b) La densité d'approche (convergence artificielle).

nettement les traits essentiels de la structure, à savoir l'existence de deux espèces d'atomes lourds (et non pas d'une seule, comme on avait primitivement supposé). On reconnaît aussi la coordination octaédrique des atomes de Ti et enfin un polyèdre formé de neuf atomes d'oxygène (Fig. 2), entourant le deuxième

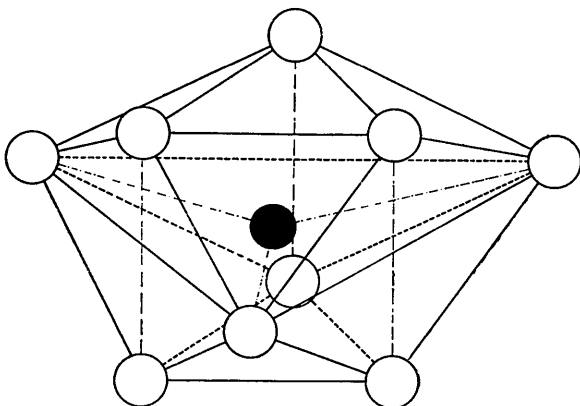


Fig. 2. Le polyèdre de coordination de Ca.

atome lourd, identifié comme étant du Ca. Nous ne passons pas sous silence l'existence de pics parasites (tracés en pointillé, Fig. 1(a)) de même hauteur que les atomes d'oxygène. Ils sont dûs d'abord au manque de convergence de la série (10) utilisée (voir plus loin) et ensuite à la très grande économie de moyens mis en œuvre (démarrage avec trois signes dont deux arbitraires).

Remarquons que pour satisfaire à la balance électrostatique, Ti doit être trivalent.

(b) *Deuxième méthode.*—Nous venons de voir que moyennant une hypothèse sur les moments z_m on pouvait calculer des coefficients de $\xi(H, K)$ qui ressemblent aux facteurs de structure vrais. Cette ressemblance peut être mise à profit mathématiquement. En effet, *sans faire d'hypothèses sur les moments z_m on peut les considérer comme des inconnues.* Plus précisément, considérons les variables x_1, x_2, x_3 qui leur

sont proportionnelles. On peut alors multiplier $\sum_1, (\sum_2 + \sum_{2'}), \sum_3$ par x_1, x_2 et x_3 respectivement et égaliser les coefficients des $\xi(H, K)$ aux facteurs de structure $A(H, K)$ observés. On résout ensuite le système linéaire obtenu par rapport aux inconnues x_1, x_2, x_3 . (Par exemple (4,6) intervient dans $\sum_{2'}$ et dans \sum_3 avec les coefficients 1,6 et 10,5. D'autre part la valeur de $A(4,6)$ est 1,8 d'où une équation de la forme $1,6x_2 + 10,5x_3 = 1,8$.) Des grandeurs x_m on passe aisément aux moments z_m qui leur sont proportionnels en écrivant

$$x_1 : x_2 = z_1 : z_2 = z_1; \quad x_3 : x_2 = z_3 : z_2 = z_3. \quad (21)$$

Cette méthode justifie le titre donné à cette étude. Il est donc en principe possible de déterminer des structures par les seules données de la diffraction et sans le secours de l'analyse chimique.

Pour la résolution du système d'équations linéaires, nous avons uniquement utilisé les équations dépendant d'un seul paramètre. Nous avons par exemple ajouté toutes les équations dépendant de x_3 et résolu l'équation moyenne obtenue. Voici le résultat:

$$x_1 = 1; \quad x_2 = 0,335; \quad x_3 = 0,074.$$

Les moments z_m correspondants sont

$$z_1 = 3; \quad z_2 = 1; \quad z_3 = 0,22.$$

La série de Fourier construite avec ces moments ne diffère pratiquement pas de celle reproduite dans la Fig. 1(a).

Remarque.—Dans le mémoire (Bertaut, 1955a) on a représenté 'la valeur la plus probable' d'un facteur de structure $A(hkl)$ par un développement où intervenaient les moments z_m et des sommes S contenant des facteurs de structure connus. Inversement lorsque $A(hkl)$ et les sommes S sont connues, on peut évaluer les moments z_m . Les deux méthodes sont naturellement équivalentes.

7°. Convergence du développement

La convergence de la série (10) dépend essentiellement des moments z_m . Dans le cas de N atomes, tous égaux, les z_m convergent comme $(\sqrt{N})^{-1}$. On peut se demander si l'on peut améliorer la convergence de la série partielle (10) en multipliant par exemple z_m par $\exp(-km)$, où k est une constante. Cela est effectivement le cas. Nous avons pris les z_m dans le rapport

$$1:0,153:0,026$$

(au lieu de 1:0,31:0,10; cela revient à multiplier z_1 par 2^2 , z_2 par 2^{-1} et z_3 par 2^{-2}).

Le résultat est représenté dans la Fig. 1(b). On remarque que les pics parasites de la Fig. 1(a) sont supprimés.

Il paraît donc qu'une hypothèse, même erronée sur

les moments pourvu qu'elle respecte leur décroissance convenable, n'affecte pas sensiblement le résultat.

La structure finale (Fig. 3)

Les paramètres des atomes sont ensuite précisés par la méthode usuelle des moindres carrés. Dans un premier stade on a pris un même facteur thermique $\exp[-\alpha \sin^2 \theta]$ ($\alpha = 0,25$) pour tous les atomes.

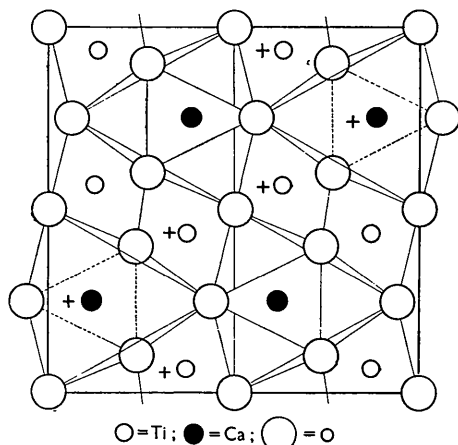


Fig. 3. La structure finale de Ti_2CaO_4 . + signifie $z = \frac{1}{2}$.

Dans le groupe $D_{2h}^{17}-Bbmm$ les coordonnées sont alors les suivantes:

Translations $(0, 0, 0) + (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) +$
 8 Ti^{3+} en 8(f) $\pm((x, y, 0), (x, \frac{1}{2}-y, 0))$ avec $x=0,126$;
 $y = 0,065$.
 4 Ca^{2+} en 4(c) $\pm(x, \frac{1}{4}, 0)$ avec $x = 0,384$.
 4 O_I en 4(b) $(\frac{1}{2}, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.
 4 O_{II} en 4(c) avec $x = 0,060$.
 8 O_{III} en 8(f) avec $x = 0,236$; $y = -0,100$.

Le facteur R est alors de 0,20.

Dans un deuxième stade on a gardé les mêmes coordonnées, mais on a distingué trois facteurs thermiques avec les paramètres α_{Ti} , α_{Ca} , α_O . Nous avons obtenu les valeurs suivantes (Tableau 3) des α et des moyennes quadratiques correspondantes d'amplitudes de vibration thermiques $\overline{u^2} = 3u_1^2$.

Tableau 3

	α	$\overline{u^2}$ (\AA^2)	$\sqrt{\overline{u^2}}$ (\AA)
Ti	0,052	0,0047	0,07
Ca	0,256	0,022	0,15
O	0,510	0,046	0,22

Le facteur R est alors abaissé à 0,16. Il ne nous a pas paru utile de pousser plus loin, car les intensités ont été estimées visuellement. De plus aucune correction

d'absorption n'a été faite alors que les dimensions du cristal ne sont pas négligeables ($r \sim 0,07$ mm.).

Quant aux réflexions (hkl) l'accord général est bon. Les réflexions éteintes, en particulier (171), (571), (771), (191), (391), (131), (561), restent éteintes avec les valeurs des paramètres indiquées.

Ti^{3+} a 1 O_c à 1,95 \AA , 1 O_f à 2,00 \AA et 4 O ($2O_b + 2O_f$) à 2,09 \AA . Ca^{2+} a six voisins proches, dont 2 O_c à 2,32 \AA et 4 O_f à 2,46 \AA , aux sommets d'un prisme droit à base triangle; dans son plan Ca^{2+} a trois voisins éloignés, dont 2 O_b à 2,74 \AA et un troisième O_c , très éloigné, à 3,15 \AA qui ne participe guère aux liaisons Ca-O (Fig. 2). Ni, Ti, ni Ca ne se trouvent au centre de leurs polyèdres de coordination.

L'étude des structures apparentées A_2CaO_4 ($A = Fe, Cr, V$; groupe d'espace $D_{2h}^{16}-Pnam$), synthétisées au laboratoire est en cours, en collaboration avec Monsieur Giorgio Magnano.

Statistique des signes

La structure définitive étant établie, la comparaison des signes montre que sur les 29 coefficients du Tableau 2 quatre, marqués en italique, avaient leur signe faux. En tout, les sommes \sum_1^2 à \sum_3^2 font intervenir 56 co-

efficients. La comparaison avec les signes de la structure finale montre que neuf coefficients avaient leur signe faux. Il n'est pas douteux que si nous avions utilisé tous les coefficients, les détails essentiels de la structure auraient encore apparu.

Conclusions

L'exemple de la structure traitée montre qu'il est possible de résoudre des structures grâce à la méthode statistique et sans connaître la formule chimique. Nous ne prétendons pas pour autant que la méthode statistique rende la solution des structures quasi-automatique dans tous les cas. Il appartient aux cristallographes d'appliquer la méthode statistique à leurs problèmes particuliers afin de dégager les limitations d'une méthode qui peut devenir un outil de travail important.

La liste des facteurs de structure calculés et observés peut être demandée sur microfilm au Centre de Documentation du Centre National de la Recherche Scientifique, 18 Rue Pierre Curie, Paris V^e, France, au prix de 175 fr.

Références

- BERTAUT, E. F. (1955a). *Acta Cryst.* **8**, 537.
 BERTAUT, E. F. (1955b). *Acta Cryst.* **8**, 823.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A. C. A. Monograph No. 3. Wilmington: The Letter Shop.