

Comparaison de deux affinements de la structure de la cyanite

PAR C. DE RANGO, G. TSOUCARIS, C. ZELWER ET J. DEVAUX,

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue.

Résumé. — La cyanite Al_2SiO_5 est triclinique et possède une pseudosymétrie orthorhombique. Ses traits essentiels ont été déterminés par Taylor (1929). Pour estimer la pseudosymétrie du champ cristallin au voisinage de l'aluminium il est nécessaire de connaître les coordonnées atomiques avec grande précision (de l'ordre de 0,01 Å). L'affinement de cette structure par la méthode des moindres carrés a été entrepris à partir des intensités de diffraction mesurées dans les conditions suivantes :

- appareil enregistreur : goniomètre de Weissenberg
- rayonnement utilisé : $\text{MoK}\alpha$
- partie du réseau réciproque enregistrée : réflexions hko , $hk7$, $hk8$, hol .

Les résultats sont comparés à ceux obtenus par Burnham (1963). Cet auteur avait mesuré les intensités dans les conditions suivantes :

- appareil enregistreur : diffractomètre
- rayonnement utilisé : $\text{CuK}\alpha$
- partie du réseau réciproque enregistré : réflexions hkl .

A la fin des deux affinements, les coordonnées atomiques sont très proches et les écarts types sont du même ordre de grandeur ($\sigma = 0,004$ Å).

Les traits essentiels de la structure de la cyanite (Al_2SiO_5) ont été déterminés par Taylor et ses collaborateurs (1929). Nous avons entrepris l'affinement de cette structure à partir des diagrammes de Weissenberg obtenus avec le rayonnement $\text{MoK}\alpha$ (De Rango et al., 1963).

Au cours de notre travail, nous avons eu connaissance de la publication de Burnham (1963). Cet auteur a effectué l'affinement de la structure de la cyanite en utilisant des réflexions obtenues avec le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ enregistrées par un diffractomètre à compteur. Il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus à partir de *techniques expérimentales différentes* et *par des opérateurs différents*.

Notre travail entre dans le cadre plus général de recherches portant sur les relations entre la structure cristalline et les propriétés optiques (telles que la fluorescence et l'effet laser) de quelques cristaux contenant des ions d'aluminium hexacoordonnés.

Afin d'estimer la pseudosymétrie du champ cristallin au centre d'un octaèdre formé par six anions, il est nécessaire de connaître avec grande précision (de l'ordre de 0,01 Å) leurs coordonnées atomiques. Ne disposant pas d'un diffractomètre à compteur, nous avons essayé d'enregistrer le plus grand nombre de réflexions et en particulier celles d'indices élevés. Dans ce but, nous avons utilisé le rayonnement $\text{MoK}\alpha$ qui présente plusieurs avantages par rapport au rayonnement $\text{CuK}\alpha$:

— la correction d'absorption est beaucoup plus petite,

— la valeur du rayon de la sphère polaire relative à $\text{MoK}\alpha$ étant 2,2 fois plus grande que celle relative à $\text{CuK}\alpha$, les valeurs maximales des indices des réflexions observées sont plus grandes. Les réflexions dont les nœuds sont contenus dans la sphère polaire correspondant au rayonnement $\text{MoK}\alpha$ sont effectivement observées, même celles dont les indices sont éle-

TABLEAU I.

Facteurs de structure observés et calculés de la strate h 01.

l h	0	— 1	— 2	— 3	— 4	— 5	— 6	— 7	— 8	— 9	— 10	— 11	— 12	— 13	— 14	— 15
0			3,81 3,16	1,48 1,57		1,33 1,33	3,40 3,19	1,44 1,42	4,34 4,14	2,01 1,89					0,83 0,78	0,56 0,47
1			3,80 3,17	0,31 0,43	18,25* 29,66*	0,48 0,12	1,40 1,47	1,22 1,16	0,92 0,90	1,14 1,20	0,83 0,72	1,22 1,25	1,68 1,73	1,36 1,13	1,21 1,21	0,98 0,94
2	14,51 14,17	1,39 1,31	7,46 6,41	2,76 2,32		1,47 1,62	1,48 1,42		12,96 11,95	0,27 0,26	0,66 0,56	0,64 0,52	1,35 1,15	1,03 0,83	0,88* 0,17*	1,03 0,96
3		1,40* 0,90*	21,38 24,10	0,84 0,44	9,65 8,72	0,92 0,91	2,87 2,70	2,09 2,11	0,51 0,40	1,58 1,85		0,44* 0,54*	5,20 4,85			0,47* 0,26*
4		2,32 2,21	4,20 3,20	1,58 1,56	5,16 4,65	1,11 1,18	9,66 9,36	1,35 1,58	3,87 4,04	0,68 0,77	0,41 0,32	1,48 1,56	0,88 0,78	1,56* 1,62*	0,41* 0,19*	1,01* 0,42*
5	23,06 27,51		0,20 0,31	1,32 1,28	0,65 0,58	2,85 2,79	1,37 1,50	0,54 0,55	2,51 2,78	1,26 1,33	4,04 3,78	1,20 1,33	1,78 1,71	0,74 0,62	0,41 0,44	1,01 1,02
6		2,18 2,11	6,27 5,39	0,74 0,80	17,63 19,52	1,23 1,40		0,35 0,17	0,76 0,58	2,05 2,14	0,41 0,25	0,51 0,14	1,36 1,47	1,25 0,96		
7	9,92 8,44	2,79 2,68	7,00 5,89	2,18 2,22	0,37 0,27	0,79 0,87	2,98 2,86	0,58 0,60	9,63 9,76	0,92 0,87	0,60 0,63	0,42 0,39	0,99 0,99	1,49 1,53		
8		0,95 1,05	9,69 7,47	1,38 1,65	8,08 6,43	1,50 1,60	3,55 3,20	1,54 1,95	0,57* 0,13*		1,13 1,16	0,41 0,46	4,37 4,45	0,75 0,56		
9		1,01 1,15	0,21 0,13	1,24 1,42	0,16 0,37	0,36 0,20	5,54 4,80		3,50 3,36	0,79 0,89		1,18 1,52	0,67 0,41	0,43* 0,52*		
10	11,51 9,58	1,47 1,55	0,24 0,46	1,87 1,93	0,17 0,00		0,18 0,11	0,77 0,93	0,19 0,09	0,60 0,64	2,47* 2,54*	0,40 0,36	1,25 1,34	0,62 0,59		
11		0,87 0,83	5,28 4,91	0,55 0,35	9,37 8,38	1,63 1,62	0,58 0,55	0,41 0,39	0,51 0,52	1,21 1,53	0,43* 0,08*	0,67 0,36	0,60 0,53	0,79 0,72		
12	4,57 4,31	1,53 1,72	2,95 2,89	0,77 0,78	0,19 0,21	0,65 0,62	3,52 3,45	0,51 0,34	5,40 5,48		0,84 0,76	0,36 0,20	0,84 0,68	1,53 1,36		
13	2,86 2,84	0,67 0,60	1,71 1,88	1,49 1,64	3,72 3,70	1,13 1,12	1,72 1,96	0,73 0,73	0,41 0,16	0,18 0,21	1,26 1,66	0,15 0,19	3,08 3,10	0,90 0,87		
14		0,19* 0,12*	0,60 0,72	0,19 0,31	2,16 2,49		1,41 1,65	1,23* 0,96*	1,90 2,20	0,72 0,66	0,80 0,98	0,90 0,78	0,36 0,04			
15	3,30 3,04	0,87 0,79	0,19 0,08	1,37 1,35	0,87 0,74	0,19 0,07	0,69 0,42	0,18 0,26	1,23 1,43	0,15 0,32	0,91 1,18	0,53 0,41				
16		0,17 0,22	3,35 3,71	0,18 0,17	2,65 3,03	1,30 1,24	0,70* 0,31*	0,73 0,46	0,53 0,62	0,61 0,41	0,36 0,18					
17	2,57 2,23	0,76 0,78		0,15 0,22	0,15 0,05	0,15 0,21	2,96 2,93	0,31 0,16	2,49 2,55	1,11 1,21					k = 0	
18	2,44 2,36	0,40 0,25	0,13 0,09	1,08 1,04	1,93 2,12	0,81 0,67	0,72 0,96	0,27 0,28								

TABLEAU I (suite).

l h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0		7,35 6,72				0,52 0,59		4,21 4,14	2,07 1,89	3,72 3,51	1,61 1,58	1,48 1,38	
1			1,91 1,91	9,36 8,86	2,78 2,79	10,44 8,98		2,50 2,59	0,42 0,36	0,51 0,50	0,60 0,63	0,99 0,94	3,08 2,67
2	2,26 2,10	18,00* 23,85*	3,05 2,80	4,74 4,45		0,54 0,60	0,78 0,76	0,71 0,59	3,63 3,65	0,44 0,47	0,52 0,56	3,64 3,79	0,44 0,33
3	1,81 1,81	2,70 2,62		0,70 0,54	4,93 4,72	0,80 0,68	0,37 0,18	9,38 8,82	0,43* 0,16*	0,79 0,90	0,19 0,36	0,63 0,80	0,40 0,30
4	4,36 4,14	0,24* 0,20*	0,92 0,81	16,23 18,60	0,58 0,25	2,40 2,59	1,13 1,03	0,64 0,72	0,51 0,45		1,65 1,88	0,71 1,18	1,16 1,05
5	0,84 0,79	5,46 5,25	1,85 1,97	0,32 0,29		2,88 2,86	2,50 2,44	2,90 3,16	1,59 1,74	1,70 1,96	1,19 1,12	0,42 0,52	0,41 0,30
6	1,47 1,58	6,50 5,70	2,95 3,07	6,24 6,28	2,71 2,76	4,18 4,12	1,37 1,72	0,29 0,13	0,19 0,22	0,71 0,66	0,37 0,19	0,96 0,96	2,95 2,78
7	3,16 3,08	7,45 7,12	1,76 1,98	0,35 0,33	0,39 0,28	0,56 0,53	0,43 0,21	0,85 0,92	3,41 3,61	0,84 0,67	0,50 0,63	2,22 2,16	
8	0,92 1,09	0,58 0,19	0,53 0,45	0,65 0,35	3,83 4,24	0,65 0,50	0,42 0,33	4,19 4,37	0,40 0,43	1,06 1,20	0,14 0,07		
9	3,73 3,75	0,82 0,43	0,71 0,66	8,12 7,50	0,19 0,16	2,56 2,94	0,19 0,26	0,19 0,25	1,10 1,10	0,48 0,35	1,36 1,45		
10	0,39* 0,16*	4,22 4,67	0,42* 0,60*		1,04 1,13	1,28 1,38	1,49 1,75	1,46* 1,72*	0,83 0,91	0,31 0,61			
11	0,75 0,93	2,33 2,60	1,57 1,99	2,95 3,33		1,18 1,16	0,59 0,67	1,04 1,08	0,14 0,16	0,25 0,45			
12	1,69 1,85	1,47 1,73	0,74 0,83	1,71 2,20	0,41* 0,06*	0,56 0,69	0,17 0,26	0,90 1,01	2,74 2,43				
13	0,51 0,16	0,73 0,83	0,19 0,00	0,87 1,05	2,48 2,57	0,62 0,48	0,48 0,61	1,65 1,68					
14	1,92 2,16	0,50 0,16	0,50 0,00	2,36 2,46	0,52 0,40	2,45 2,32	0,31 0,20						
15	0,39* 0,07*	3,05 3,45	0,26 0,23	0,42* 0,10*	0,37* 0,69*	0,31 0,39							
16	0,16 0,20	0,88 0,84	0,60 0,74	1,37 1,66	0,52 0,59						$k = 0$		
17	0,79 0,90	0,35 0,19	0,36 0,17										

TABLEAU II.

Coordonnées atomiques.

	COORDONNÉES PUBLIÉES PAR TAYLOR			COORDONNÉES PUBLIÉES PAR BURHNAM			COORDONNÉES OBTENUES PAR NOTRE ÉTUDE					
	x	y	z	x	y	z	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
Oa...	0,38	0,34	0,35	0,3910	0,3538	0,3705	0,3904	0,0004	0,3538	0,0004	0,3721	0,0005
Ob...	0,38	— 0,16	0,35	0,3788	— 0,1850	0,3198	0,3767	0,0004	— 0,1860	0,0004	0,3192	0,0005
Oc...	0,22	0,07	— 0,45	0,2277	0,0471	— 0,4554	0,2259	0,0004	0,0464	0,0004	— 0,4559	0,0005
Od...	0,22	— 0,47	— 0,45	0,2168	— 0,4367	— 0,4357	0,2169	0,0005	— 0,4343	0,0004	— 0,4347*	0,0005
Oe...	0,38	0,34	— 0,15	0,3903	0,3478	— 0,1672	0,3899	0,0005	0,3465	0,0004	— 0,1673	0,0005
Of...	0,38	— 0,16	— 0,15	0,3791	— 0,1318	— 0,1393	0,3780	0,0004	— 0,1312	0,0004	— 0,1392	0,0005
Og...	0,22	0,07	0,05	0,2182	0,0554	0,0721	0,2169	0,0005	0,0542	0,0005	0,0700	0,0006
Oh...	0,22	— 0,47	0,05	0,2079	— 0,4480	0,0320	0,2081	0,0005	— 0,4472	0,0004	0,0351	0,0005
Ok...	0,00	0,25	0,25	— 0,0010	0,2251	0,2558	— 0,0005	0,0004	0,2255	0,0004	0,2562	0,0005
Om...	0,00	0,25	— 0,25	0,0007	0,2711	— 0,2542	— 0,0018	0,0004	0,2682	0,0004	— 0,2562*	0,0005
Si ₁ ...	0,20	0,42	— 0,20	0,2035	0,4342	— 0,2068	0,2035	0,0002	0,4347	0,0002	— 0,2060	0,0002
Si ₂ ...	0,20	0,18	0,30	0,2086	0,1687	0,3112	0,2090	0,0002	0,1687	0,0002	0,3108	0,0002
Al ₁ ...	0,19	— 0,21	0,05	0,1742	— 0,2045	0,0417	0,1739	0,0002	— 0,2041	0,0002	0,0424	0,0002
Al ₂ ...	0,19	— 0,21	— 0,45	0,2026	— 0,1994	— 0,4509	0,2026	0,0002	— 0,1989	0,0002	— 0,4498	0,0002
Al ₃ ...	0,39	0,09	— 0,17	0,4012	0,1143	— 0,1405	0,4000	0,0002	0,1134	0,0002	— 0,1410	0,0002
Al ₄ ...	0,39	— 0,41	0,33	0,3878	— 0,4172	0,3350	0,3880	0,0002	— 0,4171	0,0002	0,3348	0,0002

TABLEAU II bis.

Facteurs de température anisotropes obtenus par notre étude.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Oa	0,0016	0,0009	0,0033	0,0006	0,0001	0,0003
Ob	0,0005	0,0011	0,0025	—	0,0001	0,0005
Oc	0,0018	0,0007	0,0022	0,0003	0,0003	0,0002
Od	0,0021	0,0009	0,0025	0,0008	0,0010	0,0006
Oe	0,0013	0,0007	0,0034	0,0007	0,0007	0,0003
Of	0,0007	0,0006	0,0032	0,0000	—	0,0004
Og	0,0024	0,0022	0,0031	0,0012	0,0014	0,0005
Oh	0,0019	0,0006	0,0019	0,0000	0,0003	—
Ok	0,0012	0,0011	0,0028	0,0006	—	0,0004
Om	0,0012	0,0010	0,0026	0,0002	0,0006	0,0003
Si ₁	0,0007	0,0006	0,0019	0,0004	0,0002	0,0000
Si ₂	0,0010	0,0005	0,0018	0,0003	0,0002	0,0002
Al ₁	0,0012	0,0012	0,0024	0,0004	0,0006	0,0007
Al ₂	0,0010	0,0005	0,0021	0,0002	0,0003	0,0001
Al ₃	0,0012	0,0007	0,0022	0,0004	0,0002	0,0002
Al ₄	0,0010	0,0007	0,0027	0,0003	0,0002	0,0005

TABLEAU III.

Distances interatomiques.

ATOMES	DISTANCE (Å)	ANGLE (°)	DISTANCE (Å)	ATOMES	DISTANCE (Å)	ANGLE (°)	DISTANCE (Å)
Oe-Si ₁ -Od'	1,637	109,7	1,634	Ok-Si ₂ -Oa	1,645	106,6	1,640
Oe-Si ₁ -Oh'	—	111,6	1,627	Ok-Si ₂ -Oc'	—	112,7	1,621
Oe-Si ₁ -Om	—	106,5	1,646	Ok-Si ₂ -Og	—	108,1	1,633
Og-Al ₁ -Oh	1,966	164,9	1,989	Oc-Al ₂ -Od	1,887	172,3	1,879
Og-Al ₁ -Ob	—	89,7	1,874	Oc-Al ₂ -Om''	—	96,4	1,921
Og-Al ₁ -Of	—	80,6	1,889	Oc-Al ₂ -Ok'	—	89,1	1,926
Og-Al ₁ -Ok'	—	92,1	1,847	Oc-Al ₂ -Ob'	—	92,7	1,936
Og-Al ₁ -Om'	—	98,2	1,842	Oc-Al ₂ -Of	—	83,0	1,907
Oe-Al ₃ -Of	1,855	172,8	1,883	Ob-Al ₄ -Oa''	1,838	175,4	1,814
Oe-Al ₃ -Oc	—	91,0	1,921	Ob-Al ₄ -Oh	—	83,2	1,869
Oe-Al ₃ -Og	—	94,9	1,885	Ob-Al ₄ -Od''	—	84,3	1,913
Oe-Al ₃ -Ob'	—	85,1	1,986	Ob-Al ₄ -Oa'''	—	91,4	1,993
Oe-Al ₃ -Og'	—	102,9	1,969	Ob-Al ₄ -Oe'	—	86,9	1,940

vés, en raison de la faible valeur du facteur de température.

La mesure des paramètres de la maille à partir de diagrammes de Weissenberg et de précession a donné les résultats suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,11 \pm 0,01 & \alpha &= 89^{\circ} 53' \pm 7' \\ b &= 7,83 \pm 0,01 & \beta &= 101^{\circ} 14' \pm 7' \\ c &= 5,58 \pm 0,01 & \gamma &= 106^{\circ} 06' \pm 7' \end{aligned}$$

Dans notre étude, nous avons utilisé les paramètres de la maille publiés par Burnham, obtenus par une méthode des moindres carrés.

L'analyse chimique de l'échantillon étudié a donné les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{— Fe} &: 0,2 \% \text{ environ} \\ \text{— Cu, Mg} &: \text{traces présentes} \\ \text{— Ca, Cr} &: \text{non décelable (inférieur à } 0,01 \% \text{).} \end{aligned}$$

Dans une première étape, nous avons enregistré au moyen d'une chambre de Weissenberg, 1450 réflexions d'indices hko , $hk7$, $hk8$, hol . Dans la présente note, nous donnons les résultats obtenus après un affinement par la méthode des moindres carrés sur les calculateurs CAB 500 et IBM 7090.

Cette étude a été réalisée en deux phases :
— affinement des coordonnées x et y , appliqué à 450 réflexions d'indices hko . Au dernier cycle du calcul le facteur résiduel R est de 0,10.

— affinement des coordonnées x , y , z , et des facteurs de température anisotropes appliqué à 1290 réflexions d'indices hko , $hk7$, $hk8$, hol ; le facteur résiduel R correspondant aux coordonnées finales est de 0,08. Les calculs ont été effectués avec le programme de Busing et Lévy.

Nous donnons à titre indicatif (tableau I) un extrait de la liste des facteurs de structure observés et calculés. Les réflexions absentes ou marquées d'un astérisque sont entachées d'une erreur expérimentale évidente (par exemple traînées dues au fond continu).

Les coordonnées atomiques que nous avons obtenues ainsi que celles publiées par Taylor et Burnham figurent dans le tableau II. Compte tenu des écarts types calculés à la fin des deux affinements (0,004 Å environ) par le programme de Busing et Lévy, on devrait conclure que des écarts supérieurs à 0,015 Å sont significatifs. La comparaison de nos résultats avec ceux de Burnham montre que deux atomes seulement (marqués par un astérisque dans le tableau II) présentent des différences qui pourraient être significatives. Les distances interatomiques ⁽¹⁾ et angles valentiels principaux, cal-

culés à partir de nos coordonnées, figurent dans le tableau III. Il nous est difficile de formuler les raisons exactes des différences concernant les facteurs de température (tableau II bis). En effet, leur signification est réduite parce que nous n'avons étudié que des régions particulières de l'espace réciproque sans respecter la symétrie sphérique. Néanmoins on doit noter que les facteurs de température β_{11} , β_{22} , β_{33} , obtenus à partir des mesures faites avec le rayonnement $MoK\alpha$, sont toujours restés positifs au cours des différents cycles d'affinement; les valeurs des écarts types varient entre les limites suivantes :

$$\begin{aligned} 10^{-4} &\leq \sigma(\beta_{11}) \leq 3 \cdot 10^{-4} \\ 10^{-4} &\leq \sigma(\beta_{22}) \leq 3 \cdot 10^{-4} \\ 2 \cdot 10^{-4} &\leq \sigma(\beta_{33}) \leq 5 \cdot 10^{-4} \\ 10^{-4} &\leq \sigma(\beta_{12}) \leq 3 \cdot 10^{-4} \\ 10^{-4} &\leq \sigma(\beta_{13}) \leq 3 \cdot 10^{-4} \\ 10^{-4} &\leq \sigma(\beta_{23}) \leq 3 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

En conclusion, les résultats obtenus montrent que l'utilisation de techniques différentes (d'une part, rayonnement $MoK\alpha$ avec enregistrement photographique d'une partie du réseau polaire et d'autre part, rayonnement $CuK\alpha$ avec enregistrement par compteur) conduit à des valeurs de coordonnées atomiques presque identiques.

*
* *

Nous remercions MM. les professeurs Donnay et Curien pour le vif intérêt qu'ils ont porté à notre travail.

(1) Les distances interatomiques ont été calculées à partir des paramètres de la maille publiés par Burnham. Les atomes tels que Oa' , Oa'' etc... se déduisent de l'atome Oa par des

opérations de translation suivant l'un des paramètres et de symétrie par rapport au centre (0, 0, 0).

BIBLIOGRAPHIE

NARAY-SZABO, St., TAYLOR, W. H., JACKSON, W. W. (1929). — *Z. Kristallogr.*, 71, 117-130.
DE RANGO, C., ZELWER, C., TSOUCARIS, G. (1963).

— *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, 86, L.
BURNHAM, Ch. W. (1963). — *Z. Kristallogr.*, 118, 337-360.