

observed. Table 2 presents the maximum possible value of the 222 integrated reflectivity consistent with the statistical counting uncertainty involved.

For these experiments, the incident intensity was roughly 10,000 neutrons per second, while the counting rate in the direction of the 222 reflection (background) was of the order of 5 neutrons per minute. The lack of sensitivity evident in the germanium data (indicated by the large possible value of integrated reflectivity) arises solely from additional scatter (inelastic and high order Bragg) which increased the background to a level well above that observed with silicon.

The upper limit values of the structure factors were calculated from the measured integrated reflectivity by means of formulae (2) and (3). For such weak reflections, the results are nearly identical. In the case of germanium, quantitative study of some of the strong reflections, together with an application of Zachariasen's (1967*b, c*) treatment of extinction suggests that the 222 reflection is best described by the mosaic crystal solution. Other treatments of extinction, such as that of Weiss (1966), point to the same conclusion.

The largest values of β which could exist consistently with the results of this experiment are 0.5×10^{-11} and 0.3×10^{-11} erg.Å⁻³ for silicon and germanium respectively. That is, β must be less than one half the value suggested by Dawson & Willis.

The author is indebted to Professor C. G. Shull for supporting this work, and to Mr Armand D'Addario for his invaluable assistance in the design, and skillful

construction of the oven and numerous mechanical devices essential to this work. Also appreciated are enlightening discussions with Dr Richard J. Weiss of the U.S. Army Materials Research Agency at Watertown, and with Dr Rastko Maglic, now at Argonne National Laboratory.

References

- BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*, 2nd ed. p. 31. Oxford Univ. Press.
- BATTERMAN, B. W. & CHIPMAN, D. R. (1962). *Phys. Rev.* **127**, 690.
- COLELLA, R. & MERLINI, A. (1966). *Phys. Stat. Sol.* **18**, 157.
- DAWSON, B. & WILLIS, B. T. M. (1967). *Proc. Roy. Soc. A* **298**, 307.
- JAMES, R. W. (1965). *The Optical Principles of X-ray Diffraction*, pp. 44–46. New York: Cornell Univ. Press.
- KROHN, V. E. & RINGO, G. R. (1966). *Phys. Rev.* **148**, 1303.
- MOON, R. & SHULL, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 805.
- OBERMAIR, G. (1967). *Z. Phys.* **204**, 215.
- SHULL, C. G. (1968). *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1585.
- SHULL, C. G., BILLMAN, K. W. & WEDGWOOD, F. A. (1967). *Phys. Rev.* **153**, 1415.
- WEISS, R. J. (1966). *X-ray Determination of Electron Distributions*, pp. 46–48. New York: John Wiley.
- WILLIS, B. T. M. (1963*a*). *Proc. Roy. Soc. A* **274**, 122.
- WILLIS, B. T. M. (1963*b*). *Proc. Roy. Soc. A* **274**, 134.
- WILLIS, B. T. M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 75.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967*a*). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, pp. 123–135. New York: Dover.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967*b*). *Phys. Rev. Letters*, **18**, 195.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967*c*). *Acta Cryst.* **23**, 558.

Acta Cryst. (1971). **A27**, 222

Vibrations des Molécules Formées de Deux Blocs Rigides Simplement Liés

PAR J. BAUDOUR ET Y. DELUGEARD

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, Equipe Associée au CNRS n°. 15, Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, 35, Rennes-Beaulieu, France

(Reçu le 21 juillet 1970)

Schomaker & Trueblood's analysis of the rigid body motion of molecules in terms of three tensors is applicable to some molecules formed by two single bounded parts. If the librations of the two parts round the bond are considered as independent, it is shown that four additional parameters are needed. Then the total number of independent components is twenty-four. This analysis has been applied to eight molecules and a comparison of the two models has been made. For some molecules, the results of the two methods are noticeably different, the analysis permitting independent librations of the two cycles being more satisfactory.

Introduction

Cruickshank (1956) a montré le premier que les vibrations d'ensemble d'une molécule rigide peuvent être déterminées à partir des paramètres d'agitation thermique anisotrope et exprimées au moyen de deux

tenseurs symétriques de rang deux: **T** (translation) et ω (libration). Schomaker & Trueblood (1968) ont précisé que dans le cas de molécules non centrosymétriques, un tenseur supplémentaire **S**, à huit coefficients indépendants, devait être introduit pour tenir compte des corrélations entre translations et librations. Pour

tester la validité de ces analyses, Burns, Ferrier & McMullan (1967, 1968) ont proposé une comparaison des ellipsoïdes d'agitation thermique observés et calculés de chaque atome, tenant compte de leurs dimensions, formes et orientations relatives. Dans une molécule présentant une simple liaison, il y a possibilité d'un mouvement de rotation autour de celle-ci. Lorsque la molécule est formée de deux blocs rigides simplement liés (deux cycles par exemple), les deux blocs peuvent ainsi osciller autour de la simple liaison avec des amplitudes différentes pour ce mode particulier de libration. Dejae (1969) a introduit avec succès cette possibilité d'oscillation indépendante des cycles dans l'étude du paraterphényle. La molécule étant centrosymétrique, il a ainsi été amené à résoudre un système de 13 équations normales au lieu de 12. Une généralisation de la méthode aux molécules non centrosymétriques a été entreprise.

Oscillation indépendante des cycles

Les deux cycles sont liés suivant N_1-N_2 (Fig. 1). Les trois atomes N_1, N_2, N_3 définissent un système d'axes métriques et orthogonaux tels que: Ox soit perpendiculaire au plan (N_1, N_2, N_3) , Oy parallèle à la liaison N_1-N_2 , Oz perpendiculaire à Ox et Oy . L'origine est prise arbitrairement entre N_1 et N_2 (à 0,7 Å de N_2). Schomaker & Trueblood (1968) ont en effet montré que la reliabilité globale de leur modèle ne dépend pas du choix du système d'axes et que ω est un invariant dans un déplacement de l'origine.

Les tenseurs $T_{ij}^1, \omega_{ij}^1, S_{ij}^1$ caractérisent le mouvement du cycle 1. $T_{ij}^2, \omega_{ij}^2, S_{ij}^2$ s'appliquent au cycle 2. Lorsque les termes homologues sont égaux pour les deux cycles, l'indice supérieur est supprimé. Un seul tenseur suffit à décrire la translation d'ensemble de la molécule.

$$T_{ij}^1 = T_{ij}^2 = T_{ij}$$

D'une façon générale, pour un corps rigide

$$\omega_{ij} = \sum_{\text{modes}} \theta_i \theta_j$$

$$S_{ij} = \sum_{\text{modes}} \theta_i u_j$$

(θ libration, u translation; Pawley 1968).

En supposant que les modes de vibration soient les mêmes pour les deux cycles, sauf le mode de libration autour de Oy ($\theta_2^1 \neq \theta_2^2$ pour ce mode)

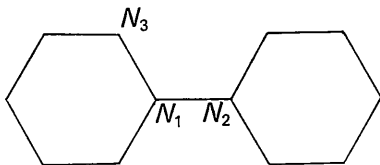


Fig. 1. Les trois atomes N_1, N_2, N_3 définissent un système d'axes métriques et orthogonaux: $Ox \perp$ plan (N_1, N_2, N_3) , $Oy \parallel N_1 - N_2$, $Oz \perp Ox$ et Oy .

$$\omega_{22}^1 \neq \omega_{22}^2$$

$$\omega_{21}^1 = \sum_{\text{modes}} \theta_2^1 \theta_1^1.$$

Dans cette somme, le terme $\theta_2^1 \theta_1^1$ correspondant à la rotation autour de la liaison Oy s'annule ($\theta_1^1 = 0$ pour cette rotation). D'où:

$$\omega_{21}^1 = \omega_{21}^2 = \omega_{21}$$

de même:

$$\omega_{23}^1 = \omega_{23}^2 = \omega_{23}.$$

Les autres termes ω_{ij} sont communs aux deux cycles (i et $j \neq 2$)

$$S_{21}^1 = \sum_{\text{modes}} \theta_2^1 u_1 \neq S_{21}^2 = \sum_{\text{modes}} \theta_2^2 u_1$$

($\theta_2^1 \neq \theta_2^2$ pour la rotation des cycles autour de Oy), de même:

$$S_{22}^1 \neq S_{22}^2 \text{ et } S_{23}^1 \neq S_{23}^2.$$

Les autres termes S_{ij} sont communs aux deux cycles ($i \neq 2$).

Le nombre de paramètres à déterminer passe ainsi de 20 dans le cas du modèle complètement rigide ($6T_{ij}, 6\omega_{ij}, 8S_{ij}$) à 24 dans l'hypothèse de l'oscillation indépendante des cycles ($6T_{ij}, 7\omega_{ij}, 11S_{ij}$). Dans le cas d'une molécule centrosymétrique, les S_{ij} s'annulent (Schomaker & Trueblood, 1968). Le nombre de coefficients passe alors de 12 à 13 (Dejae, 1969).

Les tenseurs U_{ij} donnant la moyenne quadratique du déplacement des atomes s'écrivent en dédoublant les formules de Schomaker & Trueblood (1968) pour distinguer les atomes des deux cycles.

$$U_{11}^1 = T_{11} + z^2 \omega_{22}^1 + y^2 \omega_{33} - 2yz \omega_{23} + 2z S_{21}^1 - 2y S_{31}$$

$$U_{11}^2 = T_{11} + z^2 \omega_{22}^2 + y^2 \omega_{33} - 2yz \omega_{23} + 2z S_{21}^2 - 2y S_{31}$$

$$U_{23}^1 = T_{23} - yz \omega_{11} - x^2 \omega_{23} + xy \omega_{31} + xz \omega_{12}$$

$$+ x(S_{33} - S_{22}^1) + y S_{12} - z S_{13}$$

$$U_{23}^2 = T_{23} - yz \omega_{11} - x^2 \omega_{23} + xy \omega_{31} + xz \omega_{12}$$

$$+ x(S_{33} - S_{22}^2) + y S_{12} - z S_{13} \text{ etc. . .}$$

Les 24 coefficients à déterminer dans le cas général, se calculent par une méthode de moindres carrés (Cruickshank, 1956).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/75. Un programme original de Burns, Ferrier & McMullan effectuant l'analyse de Schomaker & Trueblood a été modifié pour introduire les paramètres supplémentaires.

Présentation des résultats

L'analyse permettant l'oscillation indépendante des cycles autour de la simple liaison (Oy), notée OI, a été appliquée à 8 molécules traitées également par la mé-

thode de Schomaker & Trueblood, notée ST. A chaque fois, les tests de Burns, Ferrier & McMullan (1967, 1968) ont été appliqués sur les ellipsoïdes observés et calculés. Un premier critère concerne la dimension des ellipsoïdes; on compare U^o et U^c respectivement somme des valeurs propres observées et calculées. L'accord est considéré comme bon si $U^o - U^c < 2\sigma(U^o)$, douteux si $2\sigma(U^o) \leq U^o - U^c \leq 3\sigma(U^o)$ mauvais si $U^o - U^c > 3\sigma(U^o)$. Un second test fait intervenir un facteur S d'accord de forme des ellipsoïdes ainsi défini: on considère deux vecteurs dont les composantes sont les valeurs propres des tenseurs d'agitation thermique observés et calculés. Ces vecteurs rendus unitaires, notés s_o et s_c , le facteur d'accord de forme est alors donné par la formule $S = 2(1 - s_o \cdot s_c) \cdot 10^4$. L'accord est bon si $S < 150$, douteux si $150 \leq S \leq 200$, mauvais si $S > 200$. Un troisième test porte sur l'orientation relative des ellipsoïdes observés et calculés caractérisée par un angle θ , acceptable si $\theta < 30^\circ$. Burns *et al.* (1967, 1968) soulignent que ce dernier critère n'est pas déterminant. Certaines valeurs élevées de θ s'expliquent en effet par la forme des ellipsoïdes et ne sont donc pas incompatibles avec le modèle proposé. Elles sont indiquées par un astérisque dans le Tableau 1. Il faut remarquer qu'avec le modèle de vibration proposé les molécules étudiées ne peuvent plus être considérées comme rigides. Cependant, par analogie avec la notation habituelle, les atomes satisfaisant aux tests d'accord sont notés R , ceux n'y satisfaisant pas, NR , ceux pour lesquels il y a doute, D .

Les atomes entrant dans les équations normales du calcul des tenseurs sont indiqués pour chaque molécule et répartis en deux groupes: cycle 1 et cycle 2 (pour l'analyse OI). Il s'agit uniquement, en général, des atomes constituant les cycles, les substituants révélant le plus souvent, à l'analyse, une agitation propre distincte de celle des cycles. Les trois atomes N_1 , N_2 , N_3 définissent, comme il a été vu, un système d'axes orthogonaux. La déviation standard

$$\sigma(U) = \sqrt{\sum_n (U_n^o - U_n^c)^2 / (n - v)}$$
 où n est le nombre de U_{ij}^o et v le nombre de paramètres à déterminer, est indiquée pour les deux analyses ST et OI. Pour alléger la présentation des résultats, seules sont fournies les amplitudes de translation et de libration, racines carrées des valeurs propres des tenseurs correspondants.

Resultats et discussion

Les molécules seront désignées par leur numéro du Tableau 1. Les deux blocs supposés rigides de la molécule 1 présentent une légère variation d'amplitude d'oscillation autour de la simple liaison, suffisante pour améliorer $\sigma(U)$ (0,0019 Å² au lieu de 0,0024 Å²). En outre, l'atome d'azote N, considéré comme douteux dans l'analyse ST se trouve en accord avec le modèle proposé dans l'analyse OI. Pour rendre compte du mouvement d'ensemble de la molécule, il ne semble donc pas nécessaire de recourir ici à l'analyse suggérée par Long, Maddox & Trueblood (1969) qui nécessite

34 paramètres indépendants (un tenseur T global et des tenseurs ω et S indépendants pour chaque bloc).

Pour les molécules 2, 3, 4, 5, 6 les deux cycles ont des moments d'inertie par rapport à l'axe d'oscillation Oy , égaux ou voisins. Ceci explique dans une certaine mesure que les amplitudes de libration autour de la simple liaison soient voisines. Le degré de liberté supplémentaire introduit dans OI n'améliore donc que très peu l'accord déjà bon dans ST. $\sigma(U)$ ne varie pratiquement pas dans les deux analyses.

On peut toutefois signaler les deux résultats différents suivants: l'atome C(19) de la molécule 2 est en accord avec l'analyse OI alors qu'il était douteux dans l'analyse ST. De même, l'atome N(2') de la molécule 5 est douteux alors qu'il était précédemment non rigide.

Il faut remarquer que l'égalité des amplitudes d'oscillation des deux cycles autour de la simple liaison n'implique pas que leurs mouvements soient en phase. La diffraction des rayons X ne fournit en effet que la moyenne quadratique du déplacement des atomes. On n'a donc aucun renseignement sur les mouvements relatifs des deux cycles. Ce n'est que lorsque les amplitudes deviennent nettement différentes que l'on pourra conclure à une torsion de la simple liaison et à une déformation de la molécule.

Les $\sigma(U)$ de la molécule 7 sont voisins (0,0051 Å² dans ST, 0,0047 Å² dans OI). Les déviations standards sur les β_{ij} n'étant pas fournies, le calcul des $\sigma(U^o)$ a été effectué en prenant une valeur moyenne arbitraire $\sigma(\beta_{ij}) = 0,0004$ Å². L'analyse ST donne, les substituants mis à part, deux atomes non rigides; l'analyse OI donne un atome non conforme au modèle et deux atomes douteux pouvant d'ailleurs être à la limite considérés en accord avec l'analyse (facteurs de forme 150). Les résultats des deux méthodes diffèrent nettement: ST donne une amplitude maximale d'oscillation de 6,04°, OI une amplitude de 7,42° pour le cycle 1 et 3,41° pour le cycle 2. La variation d'amplitude mise en évidence dans l'analyse OI peut s'expliquer par la différence des moments d'inertie des deux cycles par rapport à l'axe de la liaison, le cycle 2 étant substitué par un atome de fluor.

L'analyse OI améliore nettement le $\sigma(U)$ de la molécule 8 (0,0041 Å² au lieu de 0,0067 Å²). Dans ST on compte 3 atomes non rigides et 5 atomes douteux; dans OI, 1 atome non conforme à l'analyse (facteur de forme 270) et deux atomes douteux. L'hypothèse de l'oscillation indépendante des cycles (3,96° pour le cycle 1 et 8,70° pour le cycle 2) semble donc ici très justifiée, le cycle de plus grand moment d'inertie ayant comme dans la molécule 7, la libration la plus faible.

Conclusion

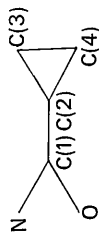
Une étude des vibrations des molécules formées de deux blocs rigides simplement liés a été entreprise et appliquée à quelques exemples. Elle a permis de montrer que l'analyse de Schomaker & Trueblood qui tend à être systématiquement effectuée à la fin de la détermina-

Tableau 1. Une comparaison des résultats de Schomaker & Trueblood (1968) et de ceux de l'analyse présente

(1) Cyclopropanecarboxamide (Long, Maddox & Trueblood, 1969)

ST: $\sigma(U)=0,0024$

OI: $\sigma(U)=0,0019$



	U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion	
	ST	OI	ST	OI	ST	OI	ST	OI	ST	OI
C(1)	1175	0	14	0	5	2	20	23	R	R
C(2)	1670	-7	7	-7	20	10	30	16	*R	R
C(3)	2081	13	19	13	6	0	18	3	R	R
C(4)	2081	-4	-4	15	0	1	5	5	*R	R
O	1386	20	20	10	2	0	28	8	*R	R
N	1646	-56	-56	-30	6	5	8	6	D	R

$N_1 = C(1); N_2 = C(2); N_3 = C(3)$

Cycle 1 Atomes C(1) O N

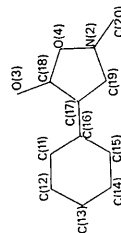
Cycle 2 Atomes C(2) C(3) C(4)

Amplitudes de translation (\AA)	ST		OI		Amplitudes de libration ($^\circ$)	ST	OI	cycle 1	cycle 2
	0,19	0,20	0,21	0,20					
	0,20	0,24	0,20	0,20		3,96	9,66	4,33	4,32

(2) N-Méthyl-4-phénylisoxazolin-5-one (Molécule B) (Sabelli & Zanazzi, 1969)

ST: $\sigma(U)=0,0056$

OI: $\sigma(U)=0,0056$



	U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion	
	ST	OI	ST	OI	ST	OI	ST	OI	ST	OI
O(3)	2707	-383	-383	-384	103	124	9	9	NR	NR
O(4)	2435	33	33	34	12	6	4	7	R	R
N(2)	2476	66	66	66	80	87	34	25	*R	R
C(11)	2436	-37	-37	-35	7	15	19	25	R	*R
C(12)	2808	32	32	31	134	109	34	33	*R	*R
C(13)	2605	-91	-91	-92	34	38	27	22	*R	R
C(14)	2752	67	67	68	68	55	5	7	R	R
C(15)	2421	5	5	4	46	35	13	3	R	R
C(16)	2149	38	38	38	16	8	7	4	R	R
C(17)	2094	26	26	26	32	29	16	14	R	R
C(18)	2296	-63	-63	-64	43	36	9	8	R	R
C(19)	2239	-77	-77	-76	159	109	20	12	D	R
C(20)	2532	-473	-473	-469	164	198	32	36	NR	NR

$N_1 = C(16); N_2 = C(17); N_3 = C(14)$

Cycle 1 Atomes O(4) N(2) C(17) C(18) C(19)

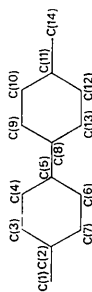
Cycle 2 Atomes C(11) C(12) C(13) C(14) C(15) C(16)

Amplitude de translation (\AA)	ST		OI		Amplitude de libration ($^\circ$)	ST	OI	cycle 1	cycle 2
	0,21	0,30	0,27	0,27					
	0,22 <td>0,30 <td>0,27 <td>0,27 <td> <td>2,08</td> <td>7,24</td> <td>3,00</td> <td>3,00</td> </td></td></td></td>	0,30 <td>0,27 <td>0,27 <td> <td>2,08</td> <td>7,24</td> <td>3,00</td> <td>3,00</td> </td></td></td>	0,27 <td>0,27 <td> <td>2,08</td> <td>7,24</td> <td>3,00</td> <td>3,00</td> </td></td>	0,27 <td> <td>2,08</td> <td>7,24</td> <td>3,00</td> <td>3,00</td> </td>	<td>2,08</td> <td>7,24</td> <td>3,00</td> <td>3,00</td>	2,08	7,24	3,00	3,00

(3) *p, p'*-Bitolyl (Molécule A) (Casalone, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1969)ST: $\sigma(U) = 0,0039$
OI: $\sigma(U) = 0,0040$ U^o
($\text{\AA}^2 \times 10^4$) $U^o - U^c$
($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

E

	ST	OI
C(1)	2713	291
C(2)	1883	13
C(3)	1770	-33
C(4)	1552	-31
C(5)	1467	123
C(6)	1757	-21
C(7)	2094	16
C(8)	1311	-7
C(9)	1636	44
C(10)	1780	-50
C(11)	1761	12
C(12)	1864	11
C(13)	1592	-75
C(14)	2737	494

 θ
($^\circ$)

Forme

Conclusion

	ST	OI
σ	83	62
	51	10
	3	11
	5	9
	78	30
	190	85
	0	11
	12	5
	96	44
	77	17
	24	7
	22	9
	44	20
	54	18
	13	16
	13	19
	13	8
	13	10
	17	15
	29	18
	161	17
		15
		34

 $N_1 = C(5); N_2 = C(8); N_3 = C(6)$ Cycle 1 Atomes C(2) C(3) C(4) C(5) C(6) C(7)
Cycle 2 Atomes C(8) C(9) C(10) C(11) C(12) C(13)Amplitudes de translation (\AA) ST 0,18 0,23 0,21
OI 0,18 0,23 0,21Amplitudes de libration ($^\circ$) ST
OI cycle 1 1,82 7,24
cycle 2 1,88 7,42
3,03 3,02(4) *p, p'*-Bitolyl (Molécule B) (Casalone, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1969)ST: $\sigma(U) = 0,0037$
OI: $\sigma(U) = 0,0038$ U^o
($\text{\AA}^2 \times 10^4$) $U^o - U^c$
($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

	ST	OI
C(15)	2523	511
C(16)	1661	-45
C(17)	1912	-33
C(18)	1741	87
C(19)	1422	67
C(20)	1646	-36
C(21)	1793	-46
C(22)	1460	-27
C(23)	1723	-41
C(24)	1950	-55
C(25)	1855	0
C(26)	2080	-36
C(27)	1749	92
C(28)	2553	-26

 θ
($^\circ$)

Forme

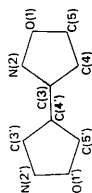
Conclusion

	ST	OI
σ	77	278
	55	65
	59	13
	52	7
	43	46
	52	127
	3	4
	7	3
	77	82
	56	53
	66	3
	58	3
	66	2
	92	17
	274	1
		1
		161

 $N_1 = C(19); N_2 = C(22); N_3 = C(18)$ Cycle 1 Atomes C(16) C(17) C(18) C(19) C(20) C(21)
Cycle 2 Atomes C(22) C(23) C(24) C(25) C(26) C(27)Amplitudes de translation (\AA) ST 0,20 0,25 0,21
OI 0,20 0,25 0,21Amplitudes de libration ($^\circ$) ST
OI cycle 1 0,61 6,44
cycle 2 0,72 6,68
0,70 6,14 2,80

(5) 3-4'-Biisoxazole (Biagini, Cannas & Marongiu, 1969a)

ST: $\sigma(U) = 0,0036$
 OI: $\sigma(U) = 0,0034$



	U^0 ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^0 - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		σ	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion	
	ST	OI	ST	OI		ST	OI	ST	OI	ST	OI
O(1)	2278	-40	-28	-40	38	20	13	4	5	R	R
N(2)	2020	7	7	25	41	20	15	3	8	R	R
C(3)	1504	28	28	26	36	15	9	15	14	R	R
C(4)	1759	-40	-40	-46	45	37	15	23	6	R	R
C(5)	1975	-12	-12	-6	47	26	30	6	11	R	R
O(1')	2609	105	105	99	42	17	16	2	4	D	D
N(2')	2069	-125	-125	-113	40	4	16	13	17	.NR	.NR
C(3')	1938	61	61	44	47	57	38	16	8	R	R
C(4')	1569	41	41	42	39	41	37	12	15	R	R
C(5')	2110	-37	-37	-32	51	11	2	9	6	R	R

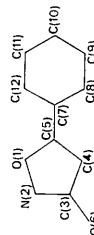
$N_1 = C(3)$; $N_2 = C(4)$; $N_3 = C(4)$

Cycle 1 Atomes O(1) N(2) C(3) C(4) C(5)
 Cycle 2 Atomes O(1') N(2') C(3') C(4') C(5')

Amplitudes de translation (\AA)	ST	OI	0,19	0,21	0,26	0,21	0,26	0,21	Amplitudes de libration ($^\circ$)	ST	OI	cycle 1	cycle 2
					2,44	8,68	2,64	8,68				4,20	3,87
					2,65	8,89						3,91	

(6) 3-Hydroxy-5-phénylisoxazole (forme β) (Biagini, Cannas & Marongiu, 1969b)

ST: $\sigma(U) = 0,0043$
 OI: $\sigma(U) = 0,0043$



	U^0 ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^0 - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		σ	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion	
	ST	OI	ST	OI		ST	OI	ST	OI	ST	OI
O(6)	2546	147	147	160	36	272	309	15	13	NR	NR
O(1)	2125	28	28	5	30	6	1	9	7	R	R
N(2)	2016	-85	-85	-83	36	10	6	21	25	D	D
C(3)	1913	-64	-64	-37	41	0	2	20	20	R	R
C(4)	2064	58	58	22	45	31	20	7	9	R	R
C(5)	1708	-58	-58	-48	38	2	2	23	24	R	R
C(7)	1833	8	8	6	39	1	0	7	7	R	R
C(8)	2086	-15	-15	3	44	3	2	22	15	R	R
C(9)	2324	10	10	15	52	15	16	14	12	R	R
C(10)	2492	146	146	124	58	23	30	30	28	*D	*D
C(11)	2508	-104	-104	-97	53	44	46	7	6	R	R
C(12)	2395	77	77	90	49	46	44	18	16	R	R

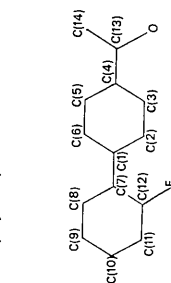
$N_1 = C(5)$; $N_2 = C(7)$; $N_3 = C(8)$

Cycle 1 Atomes O(1) N(2) C(3) C(4) C(5)
 Cycle 2 Atomes C(7) C(8) C(9) C(10) C(11) C(12)

Amplitudes de translation (\AA)	ST	OI	0,22	0,24	0,27	0,24	0,27	0,24	Amplitudes de libration ($^\circ$)	ST	OI	cycle 1	cycle 2
					2,24	7,89	2,21	7,89				2,39	2,42
					2,18	7,54						2,42	

(7) 4-Acétyl-2'-fluorobiphényl (Young, Tollin & Sutherland, 1968)

ST: $\sigma(U) = 0,0051$
 OI: $\sigma(U) = 0,0047$



	U^o ($\text{Å}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{Å}^2 \times 10^4$)		σ	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion
	ST	OI	ST	OI		ST	OI	ST	OI	
C(1)	1041		-6	1	56	113	116	19	18	ST OI
C(2)	1321		43	-30	56	34	15	23	33	R R
C(3)	1480		39	27	56	5	4	28	33	*R R
C(4)	1272		-82	-6	56	99	107	19	16	R R
C(5)	1463		63	35	56	22	150	20	11	R R
C(6)	1340		71	36	56	12	19	36	45	*R R
C(7)	1014		-45	-72	56	46	150	11	11	*R R
C(8)	1195		-98	-21	56	424	327	29	33	*R R
C(9)	1449		-3	21	56	118	37	38	37	NR
C(10)	1482		78	-15	56	104	43	42	35	*R R
C(11)	1480		21	59	56	229	48	19	8	R R
C(12)	1190		-82	-36	56			37	42	NR

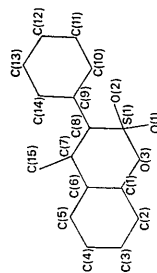
$N_1 = C(1)$; $N_2 = C(7)$; $N_3 = C(6)$

Cycle 1 Atomes C(1) C(2) C(3) C(4) C(5) C(6)
 Cycle 2 Atomes C(7) C(8) C(9) C(10) C(11) C(12)

Amplitudes de translation (Å) ST 0,14 OI 0,21
 Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 1,44 OI cycle 1 1,46 cycle 2 1,38
 Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 6,04 OI 2,58
 OI 3,41

(8) 2-(*o*-Hydroxyphényl)-1-phénylpropanesulphonique acid sultone (Bjåmer & Ferguson, 1967)

ST: $\sigma(U) = 0,0067$
 OI: $\sigma(U) = 0,0041$



	U^o ($\text{Å}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{Å}^2 \times 10^4$)		σ	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion
	ST	OI	ST	OI		ST	OI	ST	OI	
S(1)	1522		2	5	16	26	1	2	5	ST OI
O(1)	2073		242	270	60	264	47	19	18	R NR
O(2)	2226		361	342	64	87	153	17	22	NR NR
O(3)	1481		98	136	48	24	4	30	35	*D *D
C(1)	1243		-15	12	57	194	270	44	36	*D NR
C(2)	1454		-37	4	69	442	1	38	17	R R
C(3)	1666		28	28	77	101	28	29	20	R R
C(4)	1637		17	-22	73	19	0	22	3	R R
C(5)	1424		-26	-33	66	233	6	26	11	NR
C(6)	1215		-18	0	57	168	24	31	12	*D *D
C(7)	1357		13	52	68	62	65	26	10	R R
C(8)	1239		-100	-69	57	79	37	15	11	R R
C(9)	1170		-149	-67	55	30	29	10	20	R R
C(10)	1655		223	-38	73	492	40	27	27	R R
C(11)	1929		117	10	78	47	71	13	13	NR
C(12)	1668		-199	35	78	71	168	43	20	*R R
C(13)	1740		68	16	91	133	35	37	19	D D
C(14)	1487		-21	-69	73	15	7	18	5	*R R
C(15)	1891		227	406	101	5	1121	46	34	*D NR

$N_1 = C(8)$; $N_2 = C(9)$; $N_3 = C(10)$

Cycle 1 Atomes S(1) O(3) C(1) C(2) C(3) C(4) C(8)
 Cycle 2 Atomes C(9) C(10) C(11) C(12) C(13) C(14)

Amplitudes de translation (Å) ST 0,16 OI 0,15
 Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 0,34 OI cycle 1 2,06 cycle 2 2,31
 Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 4,70 OI 2,51
 OI 3,96
 OI 8,70

tion d'une structure nécessaire, dans le cas de molécules dont la rigidité peut être mise en doute, quelques précautions. L'examen de la molécule 7 montre clairement que des résultats qui semblent relativement corrects peuvent être sensiblement modifiés dans une analyse qui introduit une hypothèse supplémentaire (ici la possibilité d'oscillation indépendante des cycles). Les tests de Burns, Ferrier & McMullan, bien qu'assez subjectifs, comme le font remarquer leurs auteurs, sont d'une grande utilité pour la discussion des différentes analyses. Enfin, dans le cas où les deux blocs ont des masses très différentes, l'hypothèse de l'oscillation indépendante des cycles se révèle nécessaire à la description du mouvement de la molécule.

Références

- BIAGINI, S., CANNAS, M. & MARONGIU, G. (1969a). *Acta Cryst.* **B25**, 730.
- BIAGINI, S., CANNAS, M. & MARONGIU, G. (1969b). *Acta Cryst.* **B25**, 2108.
- BJÄMER, K. & FERGUSON, G. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 654.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 623.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 734.
- CASALONE, G., MARIANI, C., MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1741.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 754.
- DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **92**, 141.
- LONG, R. E., MADDOX, H. & TRUEBLOOD, K. N. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2083.
- PAWLEY, G. S. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 485.
- SABELLI, C. & ZANAZZI, P. F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 182.
- SHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- YOUNG, D. W., TOLLIN, P. & SUTHERLAND, H. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 161.

Acta Cryst. (1971). **A27**, 229

Van der Waals and Electrostatic Interactions in Crystals

BY G. CAPACCIO, P. GIACOMELLO AND E. GIGLIO

Laboratorio di Chimica Fisica, Istituto Chimico, Università di Roma, Italy

(Received 21 September 1970)

Some potentials describing electrostatic interactions between oxygen and sodium, potassium, rubidium and caesium ions are tested in known organic crystal structures. The atomic and ionic coordinates may be predicted satisfactorily by locating the deepest minimum of the potential energy which depends on rotational and translational degrees of freedom.

As part of a research programme developed to study the conformational stability of synthetic polymers and biopolymers and to solve the phase problem in crystals when the molecular geometry is approximately known, an analysis of some potentials accounting for the van der Waals interactions between non-bonded atom pairs, and the formation of hydrogen bonds, has previously been carried out (Liquori, 1969; Di Nola & Giglio, 1970; Giglio, 1969; Giacomello & Giglio, 1970 and references cited therein).

In the present paper we attempt to elucidate the role of the electrostatic interactions in simple crystals in order to evaluate the use of semi-empirical potential functions suitable for determining the positions of atoms and ions in organic crystals. We describe the investigation of crystalline compounds in which electrostatic interactions between oxygen, on the one hand, and sodium, potassium, rubidium and caesium ions, on the other, are present.

The semi-empirical potentials

Three kinds of potential, referred to as atom-atom, atom-ion and ion-ion, have been considered.

The coefficients of the atom-atom potential

$$V(r) = \frac{a \exp(-br)}{r^{\bar{a}}} - \frac{c}{r^6}$$

describing pairwise interactions between hydrogen, carbon and oxygen non-bonded atoms have been reported previously (Giglio, 1969).

Some noble gas potentials have been successfully employed for the alkali metal ions as well as for sulphur (Giglio, Liquori & Mazzarella, 1968), chlorine (Di Nola & Giglio, 1970), bromine and iodine atoms (Giglio, 1970) allowing us to account for the van der Waals atom-ion and ion-ion interactions. This latter case refers to Na^+-Na^+ , K^+-K^+ , Rb^+-Rb^+ and Cs^+-Cs^+ van der Waals interactions to which the usual coulombic term, with charges equal to unity, has been added. The energy calculations were performed with potential functions proposed by Mason & Rice (1954) and Kane (1939) for Ne, Ar, Kr, Xe and by Miller (1960) and Chakraborti (1966) for Rn. Their coefficients are given in Table 1.

The potentials corresponding to the two rare gases preceding and following the alkali metal in the periodic