

The contribution from  $p = 1$  is therefore

$$= -\frac{N}{8\pi^2} (J_0 - 2J_1 + J_2) \cdot f_1(0) \quad (24)$$

and there will be a corresponding contribution from  $p = -1$ . Similarly when  $|p| > 1$  the contribution is

$$\frac{N}{8\pi^2} (2J_p - J_{p+1} - J_{p-1}) \cdot f_p(0)$$

but this is identically zero since by definition  $f_p(0) = 0$  in this case.

Summing over all  $p$  and normalizing we obtain

$$W_s = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{2\pi^2} \cdot \frac{(J_0 - J_1)}{\langle x_1 \rangle J_0} - \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{(J_0 - 2J_1 + J_2) \cdot f_1(0)}{\langle x_1 \rangle J_0} \quad (25)$$

in agreement with Wilson (1963).

## References

- EDMUNDS, I. G. & HINDE, R. M. (1952). *Proc. Phys. Soc.* **65**, 716.  
 IRVING, J. & MULLINEUX, N. (1966). *Mathematics in Physics and Engineering*, pp. 209, 214. New York: Academic Press.  
 LANDAU, L. D. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 579.  
 LANGFORD, J. I. (1968). *J. Appl. Cryst.* **1**, 131.  
 LIFSCHITZ, I. M. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 623.  
 ROESSLER, B. & FLINN, P. A. (1967). *Phys. Stat. Sol.* **24**, 263.  
 STEEPLE, H. & EDMUNDS, I. G. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 934.  
 TAYLOR, C. A., HINDE, R. M. & LIPSON, H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 261.  
 WILSON, A. J. C. (1943). *Proc. Roy. Soc. A* **181**, 360.  
 WILSON, A. J. C. (1962). *X-ray Optics*. London: Methuen.  
 WILSON, A. J. C. (1963). *Proc. Phys. Soc.* **81**, 41.  
 YOUNG, R. A., GERDES, R. J. & WILSON, A. J. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 155.

*Acta Cryst.* (1972). **A28**, 458

## Application de la Notion de Groupe Rigide à la Détermination de Structures Cristallines Simples

PAR DANIEL ANDRÉ, ROGER FOURME ET MICHEL RENAUD

Laboratoire de Chimie-Physique, Matière et Rayonnements, de l'Université Paris VI, associé au C.N.R.S.,  
 Bâtiment 350, 91-Orsay, France

(Reçu le 2 mai 1972)

An algorithm is given which is suitable for solving molecular structures when the shape of the whole molecular skeleton, or at least the main part of it, can be assumed. The molecular parameters, *i.e.* three rotations and three translations in the general case, are randomly generated by a Monte-Carlo method. The packing thus obtained is group-refined using only a few selected strong reflexions, then kept or rejected according to several tests on the weighted reliability index; the best structures are furtherly group-refined using an increasing number of reflexions up to a given limit. The whole program has been arranged to be as fast as possible and fully automatic. Such a method is helpful when the experimental data are poor or restricted to some extent (high-pressure single-crystal data, unstable crystals, ...) or in cases of static or dynamic disorder (plastic crystals). Even when accurate three-dimensional data are available, it may be of value and possibly faster than other methods, if one or several molecular parameters are *a priori* fixed from symmetry considerations or one atom located (heavy atom). Several typical examples of structures which have been solved or redetermined are given.

Les méthodes de recherche de structures cristallines peuvent être classées en trois catégories principales:

(1) les méthodes 'directes' permettant d'obtenir les phases des facteurs de structure à partir de l'information contenue dans le réseau réciproque  $R$ ;<sup>\*</sup>

(2) les méthodes utilisant la distribution de Patterson;

(3) les méthodes opérant dans l'espace direct  $R$  et permettant de 'mesurer' l'accord entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus à partir d'un modèle structural déterminé; ceci est réalisé en considérant

une fonction  $G$  des  $n$  paramètres structuraux décrivant les positions atomiques dans la maille élémentaire. Si elles sont moins générales et moins efficaces que les précédentes, leur intérêt est évident, notamment quand l'information obtenue par diffraction X est qualitative-ment ou quantitativement appauvrie.

La méthode décrite ici relève de cette dernière catégorie.† Après en avoir décrit le principe, nous donnons quelques exemples caractéristiques de son application à la recherche des structures de composés organiques simples.

### Rappel sur les méthodes de recherche dans l'espace réel

Les méthodes permettant de trouver les extremums des fonctions peuvent être réparties dans trois rubri-

\* Le programme de calcul correspondant, baptisé *PYTHIE*, est écrit en Fortran V pour UNIVAC 1106/1108. Les temps de calculs donnés ci-après sont relatifs à l'ordinateur UNIVAC 1108.

ques distinctes (Gel'fand, Vul, Ginzburg & Fédorov, 1967):

(a) la recherche dite 'aveugle' consiste, en général, à parcourir systématiquement l'espace  $R^n$  des paramètres structuraux  $x_i$ . Un choix convenable des incréments  $\Delta x_i$  permet de calculer la fonction  $G$  en un nombre suffisant de points et de trouver ainsi son extremum absolu ou, au moins, un point assez proche pour entreprendre un affinement de la structure par les méthodes conventionnelles. La progression dans l'espace  $R^n$  est le principal inconvénient de cette technique; elle oblige à rester longtemps dans des régions ne présentant aucun extremum intéressant, ce qui entraîne, pratiquement, des temps de calculs considérables.

Une variante de la recherche aveugle est l'exploration aléatoire de l'espace des paramètres par une méthode de Monte-Carlo (Vand & Niggli, 1961). En calculant la fonction  $G$  aux points  $R^n$  ainsi obtenus, on peut espérer, comme précédemment, obtenir une valeur voisine de l'extremum absolu de  $G$ . En fait, un tel procédé se heurte à deux difficultés majeures:

– le nombre de paramètres structuraux joue un rôle primordial, car plus il augmente, plus la probabilité de trouver la solution est faible;

– l'allure de la fonction  $G$  autour du point considéré est ignorée; cette dernière prendra presque toujours des valeurs éloignées de l'extremum absolu et aucune évolution ne sera perceptible au cours de la recherche.

A cause de ces restrictions, comme pour l'exploration systématique, les temps de calcul deviennent beaucoup trop longs.

(b) La recherche de type local présente l'avantage d'optimiser les valeurs de  $G$  jusqu'à un extremum; toutefois, on risque ainsi de trouver un extremum secondaire. De plus, une telle méthode est incapable de résoudre le problème puisqu'elle ne donne aucun renseignement sur le point de  $R^n$  à partir duquel elle doit être appliquée.

(c) La recherche à caractère non local constitue une approche générale de la détermination des extremums.

– Un premier procédé consiste à combiner une méthode aléatoire – donc aveugle – à un procédé local d'optimisation. Les difficultés inhérentes à chacune de ces deux méthodes, quand elles sont séparées, disparaissent. Autour de chaque point engendré, on explore un certain volume de l'espace  $R^n$ ; il est tenu compte de l'allure de  $G$  autour du point; de plus, si l'optimisation locale conduit à un extremum secondaire, la méthode aléatoire permet de poursuivre l'étude. Globalement, on voit le point courant décrire des éléments d'hyper-volume de  $R^n$ .

– Il faut remarquer qu'une telle méthode ignore au cours de chaque étape (génération-optimisation) ce qui s'est passé à l'étape précédente. C'est pourquoi Gel'fand *et al.* (1967) ont proposé une méthode dite 'des ravins'; elle se caractérise par une trajectoire discontinue du point courant de  $R^n$ , jalonnée de points à partir desquels on procède à une optimisation locale de la fonction  $G$ .

### Problème des paramètres structuraux

Notre choix s'est porté sur une méthode non locale résultant de la combinaison d'une méthode de Monte-Carlo et d'une technique locale d'optimisation.

Le but de la recherche est la connaissance des positions atomiques de l'unité asymétrique. L'approche la plus immédiate consiste à tirer au hasard les coordonnées des atomes. Plusieurs publications ont proposé cette solution (Vand & Niggli, 1961; Niggli & Fehlmann, 1965; Muradyan, Deart & Burdina, 1970) et donné quelques exemples de structures résolues de cette manière (Fehlmann, 1965). La résolution de la structure de l'acrylonitrile (Renaud, 1968) nous a montré que choisir les coordonnées atomiques comme paramètres structuraux entraîne des difficultés; même en travaillant sur des projections, le nombre de valeurs à engendrer par la méthode de Monte-Carlo devient très important et cela même pour des structures contenant un nombre peu élevé d'atomes, d'où deux conséquences importantes:

– une diminution très rapide de la probabilité d'obtenir un point de l'espace des paramètres assez proche de la solution;

– une optimisation plus difficile de la fonction  $G$  du fait des corrélations entre tous les paramètres; pratiquement, cela se traduit par une réduction du rayon de convergence de la méthode locale.

Il est donc impératif d'abaisser le nombre de paramètres structuraux; la résolution des structures organiques simples nous a suggéré d'introduire, au stade de la recherche des extremums de la fonction  $G$ , la notion de *groupe rigide* que nous avons déjà utilisée pour l'affinement des structures (André, Fourme & Renaud, 1971). Les molécules organiques de moyenne complexité présentent souvent, à l'état solide, une configuration proche de celle à l'état gazeux; cette dernière peut alors être prise comme modèle de départ pour le groupe rigide. La réduction du nombre de paramètres structuraux (six au plus pour un groupe rigide) accroît considérablement l'efficacité de la méthode de résolution, et permet le traitement d'une information cristallographique limitée.

### Traitement mathématique des groupes rigides

A chaque groupe on associe un système orthonormé  $S_3$  qui est le support du modèle introduit. Les coordonnées des atomes sont données en Ångströms; la position de l'atome  $i$  est décrite par le vecteur  $Z_i$ . Outre le système  $S_1$  de la maille, un système orthogonal  $S_2$  est introduit. Il admet pour axes†

$$A\|a, B\|b^*, C\|a \times b^* .$$

$X_i$  étant le vecteur décrivant les positions de l'atome  $i$  dans  $S_1$ , le vecteur  $Y_i$  donnant celles de cet atome dans

† L'orientation de ce système peut être modifiée à volonté pour tenir compte de certaines restrictions de symétrie.

$S_2$  est obtenu par la relation :

$$\mathbf{Y}_i = O\mathbf{X}_i \quad (1)$$

avec

$$O = \begin{bmatrix} 1 & b \cos \gamma/a & c \cos \beta/a \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -b \sin \gamma \cos \alpha^*/c \sin \beta & 1 \end{bmatrix}$$

les coordonnées de l'atome  $i$  dans  $S_2$  étant des coordonnées réduites.

Les six paramètres définissant la position et l'orientation de  $S_3$  – et, par conséquent, celles du groupe rigide associé – sont :

– trois coordonnées réduites ( $u_1, u_2, u_3$ ), composantes du vecteur  $\mathbf{u}$  donnant la position de l'origine de  $S_3$  dans  $S_2$ ,

– trois angles ( $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ ) qui sont les rotations autour de chacun des axes de  $S_2$ . Nous aurons donc la relation :

$$\mathbf{Y}_i = \mathbf{u} + (V\mathbf{Z}_i)_{\text{red}} \cdot \dagger \quad (2)$$

$V$  est la matrice orthogonale de rotation :

$$V = \begin{pmatrix} \cos \theta_3 & -\sin \theta_3 & 0 \\ \sin \theta_3 & \cos \theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta_2 & 0 & \sin \theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 \\ 0 & \sin \theta_1 & \cos \theta_1 \end{pmatrix}.$$

Le trièdre  $S_2$  étant fixe, on applique au système  $S_3$  successivement une rotation  $\theta_1$  autour de  $\mathbf{A}$ , une rotation  $\theta_2$  autour de  $\mathbf{B}$  et une rotation  $\theta_3$  autour de  $\mathbf{C}$ .

Le vecteur  $\mathbf{X}_i$  s'exprime donc complètement en fonction des paramètres du groupe auquel appartient l'atome  $i$  :

$$\mathbf{X}_i = O^{-1}(\mathbf{u} + V\mathbf{Z}_i).$$

Les expressions du facteur de structure et de ses dérivées par rapport aux paramètres du groupe sont données par ailleurs (André *et al.*, 1971).

### Choix de la fonction $G$

Pour résoudre la structure cristalline, il est possible d'utiliser une fonction  $G$  faisant intervenir des données autres que celles de la radiocristallographie. Il s'agit presque toujours de 'mesurer' l'interpénétration des groupes rigides au sein du cristal; on fait alors appel, soit à des considérations purement géométriques telles que des intersections de volumes (Rabinovitch & Schmidt, 1966; Kitaigorodsky, 1961) ou des contacts atomes-atomes (Kitaigorodsky, 1961; Williams, 1969), soit à des considérations énergétiques comme l'énergie potentielle intermoléculaire (Kitaigorodskii, 1965; Wil-

† La notation '( )<sub>red</sub>' rappelle que les composantes du vecteur  $V\mathbf{Z}_i$  doivent être divisées par les paramètres du réseau orthogonal :

$$A = a, B = b \sin \gamma \sin \alpha^*, C = c \sin \beta.$$

Elle sera omise par la suite.

liams, 1965) ou l'énergie de répulsion (Williams, 1969).

Toutefois, nous avons pris pour principe que, même très réduite, l'information obtenue par diffraction  $\mathbf{X}$  reste la base indispensable à la résolution de la structure du cristal. C'est pourquoi nous n'avons pas retenu, au moins à l'étape actuelle, les méthodes ci-dessus, sans négliger l'intérêt que présenterait la recherche des extremums d'une fonction faisant intervenir simultanément les données cristallographiques et non-cristallographiques (Gel'fand *et al.*, 1967; Bertinotti, 1965).

La seule information non issue de la diffraction étant introduite par l'hypothèse des groupes rigides, nous avons considéré la fonction :

$$G = \sum_{\mathbf{H}} w^2(\mathbf{H}) (|F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|)^2$$

où  $F_o(\mathbf{H})$  et  $F_c(\mathbf{H})$  sont respectivement les facteurs de structure observés et calculés, et  $w(\mathbf{H})$  le poids du plan de vecteur de Miller  $\mathbf{H}$ ; la sommation s'étend à l'ensemble des réflexions indépendantes observées. Il s'agit de la fonction la plus simple mesurant l'accord entre la structure observée et celle calculée;  $G$  est minimum quand le modèle proposé correspond à la structure réelle. L'évolution vers la solution est contrôlée par le facteur résiduel  $R$  et le facteur résiduel pondéré  $R_p$  :

$$R = \sum_{\mathbf{H}} \frac{|F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|}{\sum_{\mathbf{H}} |F_o(\mathbf{H})|}$$

$$R_p = \left\{ \sum_{\mathbf{H}} w^2(\mathbf{H}) (|F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|)^2 / \sum_{\mathbf{H}} w^2(\mathbf{H}) |F_o(\mathbf{H})|^2 \right\}^{1/2}.$$

### Algorithme de recherche des structures

Le souci d'une grande efficacité, c'est-à-dire, pratiquement, l'exploration d'un *maximum* de modèles structuraux en un temps *minimum*, a présidé à la mise au point de l'algorithme que nous allons décrire.

– Au niveau de la méthode de génération des paramètres, l'introduction des groupes rigides et la prise en considération des relations de symétrie permettent d'augmenter la probabilité d'obtenir la solution, c'est-à-dire le minimum absolu de la fonction  $G$ .

– La méthode d'optimisation de cette fonction doit être telle que l'étude de chaque modèle soit très rapide, afin que les avantages de l'exploration aléatoire de l'espace  $R^n$  ne soient pas perdus; en particulier, dans un affinement, l'essentiel du temps est consacré au calcul des facteurs de structure et de leurs dérivées: il est donc impératif de ne considérer qu'un nombre minimum de termes. Par ailleurs :

– l'efficacité de l'algorithme est directement liée à l'étendue de son domaine de convergence.

### 1°/ Méthode de Monte-Carlo

#### (a) Périodicité des paramètres de groupe

Les trois paramètres de translation du groupe qui sont les coordonnées, soit d'un atome, soit du centre de gravité, ne peuvent prendre leurs valeurs que dans l'intervalle (0, 1).

D'autre part, la relation :

$$V(\pi + \theta_1, \pi - \theta_2, \pi + \theta_3) = V(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

permet de définir les intervalles de variation des trois rotations donnant l'orientation de l'unité rigide dans le système  $S_2$ , soit :

$$0 \leq \theta_1 < 2\pi, \quad -\pi/2 \leq \theta_2 < \pi/2, \quad 0 \leq \theta_3 < 2\pi.$$

Il est implicitement admis jusque-là que la transformation orthogonale de  $S_2$  en  $S_3$  est une rotation propre. Comme diverses opérations de symétrie contiennent une inversion, il faut, pour inclure les rotations impropres, définir un paramètre  $e$  supplémentaire qui prend les valeurs  $+1$  ou  $-1$  suivant la nature de la transformation (Hirschfeld, 1968). La matrice s'écrit donc de la manière suivante :

$$V = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ eV_{21} & eV_{22} & eV_{23} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} \end{bmatrix}$$

### (b) Réduction des intervalles de tirage

Il a déjà été montré (Tollin, Main & Rossmann, 1966; Hirschfeld, 1968) que les intervalles de variation des paramètres peuvent être sensiblement réduits en tenant compte de considérations de symétrie :

- d'une part, la symétrie propre de l'unité rigide regroupe l'ensemble des opérations  $S$  qui, échangeant entre elles les positions atomiques au sein du groupe, ne modifient pas la position résultante dans la maille élémentaire. Seuls les paramètres angulaires sont affectés par ce type de symétrie. L'équation (2) montre que les matrices  $V'$  équivalentes à  $V$  sous l'action des opérations  $S$  sont obtenues à l'aide de la relation :

$$V' = VS,$$

- d'autre part, en ne limitant pas les intervalles, il est possible d'obtenir toutes les positions équivalentes du groupe rigide dans la maille; ceci aboutit à multiplier le nombre de combinaisons possibles entre paramètres donc à diminuer la probabilité d'obtenir un modèle proche de la structure réelle.

Il est possible de dresser une table des paramètres équivalents par les opérations de symétrie du groupe d'espace (Hirschfeld, 1968).

La matrice  $V_j$  et le vecteur  $w_j$ , équivalents à la matrice  $V$  et au vecteur  $w$  par la  $j$ ème opération de symétrie, sont obtenus par les relations :

$$\begin{aligned} w_j &= T_j + R_j w \\ V_j &= O R_j O^{-1} V, \end{aligned}$$

$T_j$  et  $R_j$  étant respectivement la translation et la rotation associées à cette opération.

### (c) Loi de distribution

En l'absence de toute information autre que celle obtenue par la diffraction  $X$ , on doit supposer une distribution uniforme pour la loi de probabilité de trouver la solution dans le sous-espace de  $R^n$ ; en parti-

culier, la probabilité d'obtenir un point doit être la même qu'il ait été généré ou non auparavant.

Sur un ordinateur, on utilise un générateur de valeurs pseudo-aléatoires  $t$  comprises dans l'intervalle  $(0, 1)$ ; sous certaines conditions, qui sont propres à chaque technique d'obtention de ces nombres, les suites trouvées obéissent de manière satisfaisante au critère d'uniformité pour la loi de distribution. Une valeur  $v$  située dans l'intervalle  $(x, y)$  est alors donnée par la relation :

$$v = (y - x)t + x.$$

## 2°/ Méthode locale de minimisation

### (a) Choix d'une méthode

Il s'est d'abord porté sur la méthode du déplacement optimal (optimal shift method) (Niggli, Vand & Pepinsky, 1961; Fehlmann, 1965). Possédant un large domaine de convergence, elle présente l'avantage de pouvoir utiliser un nombre de données inférieur à celui des paramètres à ajuster. Le mauvais conditionnement du système d'équations à résoudre, qui se traduit par une grande dispersion des résultats obtenus par différentes méthodes numériques de résolution, a entraîné l'abandon de cet algorithme.

La méthode des moindres carrés, dans le problème posé, répond de manière satisfaisante aux exigences énoncées précédemment.

D'une part, appliquée à des groupes rigides, cette méthode présente un domaine de convergence relativement étendu (Scheringer, 1963). D'autre part, l'expérience montre qu'il suffit de considérer un nombre de facteurs de structure variant de  $2n$  à  $5n$ ,  $n$  étant le nombre de paramètres variables (donc tirés au hasard); ceci correspond, dans le cas général, à un nombre de réflexions observées compris entre 12 et 30: ce nombre est suffisamment petit pour que le temps d'affinement de chaque modèle structural reste faible.

L'emploi de la méthode des moindres carrés avec un nombre réduit de plans est une des caractéristiques essentielles de la méthode proposée pour la recherche des minimums de la fonction  $G$ . (Renaud, André & Fourme, 1971).

### (b) Choix des réflexions

Les réflexions intervenant dans l'affinement sont choisies parmi les plus intenses du spectre de diffraction. Elles forment une suite, dite fondamentale, de  $N_{\max}$  termes qui reste inchangée pendant toute la recherche;  $N_{\max}$  est un multiple entier du nombre de paramètres variables. La fonction à minimiser est :

$$G' = \sum w^2(\mathbf{H}) [|F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|]^2$$

la sommation étant étendue à tous les plans extraits du fichier expérimental.

### (c) Schéma de pondération

Les poids affectés aux réflexions obéissent au schéma suivant :

$$w(\mathbf{H}) = [\lambda/\sin \theta(\mathbf{H})]^{1/2}$$

qui a été retenu, après divers essais, pour s'être révélé le plus efficace.

#### (d) Amélioration de la convergence

Les valeurs du facteur résiduel sont en général très élevées après la génération des paramètres. Un affinement à partir de quelques réflexions risque de donner un minimum secondaire quelle que soit la proximité de la solution. C'est pourquoi nous avons introduit la notion de sous-suite extraite de la suite fondamentale; au début de l'affinement de chaque nouveau modèle structural, la sous-suite comprend  $N_{\min}$  termes, puis sa taille varie au cours de la minimisation dont la progression est guidée par trois règles:

- deux affinements successifs, avec une sous-suite donnée, qui n'abaissent pas le facteur résiduel  $R$  entraînant l'augmentation de la taille de la sous-suite par addition de  $n$  termes;
- deux augmentations successives de la sous-suite, sans diminution du facteur résiduel après affinement, provoquent l'arrêt du processus d'optimisation;
- si la taille de la sous-suite dépasse  $N_{\max}$  termes, il y a également arrêt de l'affinement.

L'expérience a montré que ce procédé présente plusieurs avantages; il évite un accord fortuit entre quelques forts facteurs de structure observés et calculés, accord ne correspondant à aucune solution possible pour la structure il permet de quitter certains faux-minimums de la fonction  $G'$  en explorant la région située autour du point atteint, ou plus simplement, de 'creuser' davantage le puits obtenu.

### 3°/ Acceptation (et rejet) des solutions

Toutes les solutions engendrées comme toutes les solutions affinées ne sont pas susceptibles d'une étude ultérieure. C'est pourquoi la progression de la recherche est guidée par deux règles qui viennent s'ajouter à celles qui interviennent au cours de l'affinement:

- pour tout modèle engendré, le facteur résiduel de la sous-suite - qui comprend alors  $N_{\min}$  termes - est comparé à une valeur  $R_r$  ou résiduel de rejet; s'il est inférieur à cette grandeur, la phase d'affinement est déclenchée sinon un nouveau modèle structural est engendré par la méthode de Monte-Carlo;
- une solution n'est retenue que si le résiduel de la sous-suite en fin d'affinement a une valeur inférieure au résiduel d'acceptation  $R_a$ ; la structure réelle correspond à une de celles ayant donné le facteur résiduel  $R$  le plus faible.

Le choix de ces deux grandeurs  $R_a$  et  $R_r$  joue un rôle important; il dépend en grande partie de la structure étudiée et des données dont on dispose: groupe d'espace centré ou non centré, nombre total et type de réflexions utilisées, présence ou non d'intensités fortes ... Sauf cas exceptionnels,  $R_r$  est compris entre 0,50 et 0,60 tandis que  $R_a$  vaut de 0,10 à 0,15. Il con-

vient de remarquer que ces deux valeurs permettent de choisir des solutions mais ne conditionnent pas le déroulement proprement dit de la phase d'affinement.

### Applications

#### (1) Radiocristallographie sous haute pression

Les montages expérimentaux utilisés limitent sévèrement l'exploration du réseau réciproque (Fourme, 1968; Weir, Block & Piermarini, 1965). Nous donnerons deux exemples caractéristiques.

(a) *L'empilement moléculaire du benzène II à 25 kbar et 298°K* a été résolu par une méthode d'exploration systématique (Piermarini, Mighell, Weir & Block, 1969). Le fichier complet des intensités observées ne comprend que 19 réflexions indépendantes. Utilisant ces données et le modèle moléculaire de symétrie  $D_{6h}$  considéré par Piermarini, nous avons redéterminé, puis affiné cette structure (Fourme, André & Renaud, 1971); la molécule est centrosymétrique et se trouve placée à l'origine du réseau (groupe  $P2_1/c$  avec deux molécules par maille). Il reste à déterminer seulement les trois paramètres d'orientation dont les intervalles de tirage sont considérablement réduits du fait de la haute symétrie du modèle moléculaire. Le temps de calcul nécessaire pour obtenir la solution correcte est en moyenne de 3,3 sec.

(b) *L'empilement cristallin du monochlorobenzène à 393°K et 14,2 kbar*, primitivement résolu (André *et al.*, 1971) en remarquant que la phase cristalline obtenue dans ces conditions était identique à celle étudiée à pression ambiante et à 121°K, a été redéterminée: un modèle moléculaire théorique de symétrie  $C_{2v}$  doit être placé dans une maille orthorhombique (groupe d'espace  $Pbcn$ ); le spectre de diffraction observé ne comprend que 66 réflexions indépendantes; une projection  $0kl$  de la fonction de Patterson a permis de déterminer préalablement les coordonnées  $y$  et  $z$  de l'atome de chlore. Plaçant l'origine du trièdre lié à la molécule sur cet atome, il reste à engendrer 4 paramètres: la coordonnée  $x$  de l'origine et les trois angles définissant l'orientation de la molécule. Le temps de calcul moyen nécessaire à l'obtention de la solution correcte est 19 sec.

On notera que la connaissance d'une ou de plusieurs coordonnées d'un seul atome du groupe (atome lourd par exemple) diminue d'autant le nombre de paramètres de translation à déterminer.

#### (2) Structures présentant un désordre de nature statique ou dynamique

Dans certains structures désordonnées, le traitement par groupe rigide est le seul qui ait un sens physique précis, dans la mesure ou la diffraction X décrit une structure cristalline qui est une moyenne (dans l'espace et le temps) de plusieurs configurations possibles. A température ambiante, la molécule de 1,2,3-trichloro-4,5,6-triméthylbenzène effectue des sauts réorientationnels autour de son axe pseudo-sénaire entre six

positions distinctes (Fourme, Renaud & André, 1972). La structure a été redéterminée en considérant un modèle moléculaire de symétrie  $D_{6h}$  placé à l'origine du réseau monoclinique  $P2_1/c$  (temps moyen de calcul: 3,3 sec).

La résolution de la structure du cyclohexane dans la phase II (Kahn, 1972) constitue un cas très proche du précédent. Des considérations de symétrie, puis quelques tirages préliminaires ont permis de fixer le centre de gravité d'un modèle moléculaire de forme chaise et de symétrie  $D_{3d}$  au point  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$  de la maille monoclinique  $C2/c$ ; la détermination des paramètres d'orientation a ensuite été immédiate, 85 réflexions de type  $h\bar{h}l$  seulement étant utilisées, (temps moyen de calcul: 7,5 sec).

### (3) Cristaux plastiques

Les cristaux plastiques (Timmermans, 1938) constituent le cas extrême de structures présentant un désordre dynamique d'orientation et un degré d'agitation thermique très élevé. La phase I du cyclohexane à 195°K en constitue un exemple (Kahn, 1972). Le nombre de réflexions indépendantes observées est de 11. Le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$  avec 4 molécules par maille. Il a été possible de montrer qu'un modèle structural dans lequel la molécule se réoriente entre 24 positions distinctes donne un meilleur accord entre intensités observées et calculées qu'une réorientation isotrope (temps moyen de calcul: 30 sec).

### (4) Echantillons de qualité médiocre, se dégradant ou se polymérisant sous rayonnement X

La phase I de l'acrylonitrile, étudiée à 173°K (Renaud, 1968), subit une dégradation rapide sous l'action du rayonnement X. Ce corps cristallise dans le groupe orthorhombique  $Pn2_1a$ . Pour placer le modèle moléculaire de symétrie  $C_s$  dans la maille, il faut déterminer 5 paramètres (3 angles et 2 translations), la coordonnée  $y$  étant 'glissante' (temps moyen de calcul = 19 sec).

### Conclusion

La plupart des exemples cités plus haut constituent des cas particuliers pour lesquelles les méthodes directes ou de Patterson sont peu ou pas applicables. Le champ d'application du programme *PYTHIE* est néanmoins plus général. Même si l'on dispose d'un fichier complet de réflexions tridimensionnelles, la présente méthode permet souvent de trouver de manière simple, rapide et automatique une structure de départ correcte. Il est nécessaire de connaître du moins un fragment important du squelette moléculaire. Cette condition étant remplie, la méthode devient réellement efficace si des considérations de symétrie ou la connaissance de la position d'un atome lourd ou tout autre renseignement (d'origine spectroscopique par exemple) permettent de fixer a priori un ou plusieurs paramètres moléculaires.

La probabilité d'obtenir une solution correcte décroît rapidement quand le nombre de paramètres augmente, l'expérience confirmant le fait bien connu que les paramètres de translation sont généralement plus difficiles à déterminer que ceux de rotation.

Enfin, l'algorithme actuel est susceptible d'être amélioré dans deux directions au moins:

- le remplacement de la technique d'optimisation par moindres carrés par une autre à domaine de convergence plus étendu;

- la combinaison de renseignements cristallographiques et non cristallographiques. Il est possible d'ailleurs que de telles tentatives soient infructueuses dans la mesure où elles mettent en cause la simplicité et la rapidité d'exécution de l'algorithme actuel sans accroître sensiblement son efficacité.

### Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371.
- BERTINOTTI, A. L. (1965). Thèse de Doctorat, Paris.
- FEHLMANN, M. (1965). Thèse, Zurich.
- FOURME, R. (1968). *J. Appl. Cryst.* **1**, 23.
- FOURME, R., ANDRÉ, D. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1275.
- FOURME, R., RENAUD, M. & ANDRÉ, D. (1972). *J. Mol. Cryst.* **17**, 209.
- GEL'FAND, I. M., VUL, E. B., GINZBURG, S. L. & FEDOROV, J. B. (1967). Academy of Sciences, USSR.
- HIRSCHFELD, F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 301.
- KAHN, R. (1972). Thèse de Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Paris.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 585.
- MURADYAN, L. A., DEART, A. F. & BURDINA, V. I. (1970). *Sov. Phys. Crystallogr.* **14**, 501.
- NIGGLI, A. & FEHLMANN, M. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 1.
- NIGGLI, A., VAND, V. & PEPINSKY, R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 154. New York: Pergamon Press.
- PIERMARINI, G. J., MIGHELL, A. D., WEIR, C. E. & BLOCK, S. (1969). *Science*, **165**, 1250.
- RABINOVITCH, D. & SCHMIDT, G. M. (1966). *Nature, Lond.* **211**, 1391.
- RENAUD, M. (1968). Thèse de Doctorat, Paris.
- RENAUD, M., ANDRÉ, D. & FOURME, R. (1971). *J. Chim. Anal.* **53** (5), 279.
- SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.
- TIMMERMANS, J. (1938). *J. Chim. Phys.* **35**, 331.
- TOLLIN, P., MAIN, P. & ROSSMANN, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 404.
- VAND, V. & NIGGLI, A. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 266. New York: Pergamon Press.
- WEIR, C. E., BLOCK, S. & PIERMARINI, G. J. (1965). *J. Res. Natl. Bur. Stds.* **69C**, 275.
- WILLIAMS, D. E. (1965). *Science*, **147**, 605.
- WILLIAMS, D. E. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 464.