

## Applications de la Méthode du Simplexe à la Détermination Directe des Structures Cristallines

PAR GÉRARD BASSI

*Laboratoire de Diffraction Neutronique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., BP 269 et 319, Grenoble, France*

(Reçu le 18 décembre 1967)

A non-statistical method of minimization is applied to the direct study of partially or totally unknown structures which can be found with a minimum of basic hypotheses.

La méthode du Simplexe, dont nous décrivons l'application à la recherche directe des structures cristallines, permet, plus généralement, d'obtenir le minimum d'une fonction multiparamétrique *sans calcul de dérivées*. Déjà largement utilisée pour la résolution des systèmes linéaires avec contraintes, cette méthode a été employée dans un grand nombre de problèmes non linéaires.

Bibian (1965) mentionna la possibilité de l'employer dans les problèmes de minimisations de résidus (facteurs de confiance). A notre connaissance, il n'y eut jamais de tentative fructueuse dans le domaine de la cristallographie. On doit, toutefois, faire remarquer que la méthode du Simplexe peut non seulement être utilisée en cristallographie dans les problèmes de recherches de structure mais pourrait parfois remplacer la méthode des moindres carrés dans l'affinement des structures. En effet, les moindres carrés imposent l'hypothèse préalable très restrictive selon laquelle le modèle de départ représente la structure avec une approximation valable au premier ordre; d'autre part, le nombre d'observations doit être grand devant le nombre d'inconnues. Le Simplexe n'impose aucune contrainte de ce genre: la fonction à minimiser doit seulement présenter un minimum unique dans le domaine étudié; aucune hypothèse n'est à faire sur le nombre de termes de la fonction Résidu que l'on veut minimiser. On peut donc espérer trouver une ébauche de solution satisfaisante en utilisant un faible nombre d'observations de grande précision.

### Description de la méthode

L'algorithme du Simplexe est décrit dans plusieurs publications (Bibian, 1965; Powel, 1964). Toutefois, en raison de son intérêt pour la cristallographie, nous en donnerons ici une description succincte.

On veut trouver les valeurs des paramètres inconnus  $x_1, \dots, x_n$  qui conduisent au minimum de la fonction:

$$y = f(x_1, \dots, x_n). \quad (1)$$

Considérons une base formée par  $n+1$  ensembles de valeurs des inconnues  $x_1 \dots x_n$ . Soit  $x_1^k \dots x_n^k$ ,

$k=1, \dots, n+1$  cette base. Un exemple particulièrement simple d'une telle base est donné en (8).

A chaque valeur de  $k$ , c'est-à-dire à chaque élément de la base, correspond une valeur:

$$y_k = f(x_1^k, \dots, x_n^k). \quad (2)$$

Soit  $y_i$  le plus petit et  $y_s$  le plus grand des  $y_k$  et  $x_j^m$  le barycentre des  $x_j^k$  pour  $j$  fixé,  $k$  variable  $\neq s$ .

Considérons, dans l'espace des inconnues  $x_j$ , le point dont les coordonnées sont:

$$x_j^* = (1-R)x_j^m + Rx_j^s. \quad (3)$$

$R$  est un coefficient numérique appelé coefficient de réflexion, dont la valeur sera précisée plus loin.

Soit:

$$y^* = f(x_1^*, \dots, x_n^*). \quad (4)$$

(I) Si  $y^* < y_i$ : on poursuit l'opération en calculant:

$$y^{**} = f(x_1^{**}, \dots, x_n^{**}) \quad (5)$$

$$x_j^{**} = (1-E)x_j^m + Ex_j^s.$$

$E$  est appelé coefficient d'expansion dont la valeur sera indiquée plus loin.

(a) Si  $y^{**} < y^*$ , on remplace, dans la base, les  $x_j^s$  par les  $x_j^{**}$  et on recommence avec la nouvelle base.

(b) Si  $y^{**} \geq y^*$ , on remplace, dans la base, les  $x_j^s$  par les  $x_j^*$  et on recommence avec la nouvelle base.

(II) Cas  $y^* \geq y_i$ : considérons  $y_a$ , le plus grand des  $y_i$ , pour  $i \neq s$ .

(a) Si  $y^* < y_a$ , on remplace, dans la base, les  $x_j^s$  par les  $x_j^*$  et on recommence avec la nouvelle base.

(b) Cas  $y^* \geq y_a$ : Si  $y^* < y_s$ , on remplace les  $x_j^s$  par les  $x_j^*$ , sinon on conserve la base. Puis, on forme:

$$x_j^{**} = (1-C)x_j^m + Cx_j^s. \quad (6)$$

$C$  est appelé coefficient de contraction dont nous indiquerons la valeur avec celles de  $R$  et  $E$ .

Soit:

$$y^{**} = f(x_1^{**}, \dots, x_n^{**}). \quad (7)$$

Si  $y^{**} < y_s$ , on remplace dans la base les  $x_j^i$  par les  $x_j^{**}$ , sinon on remplace tous les  $x_j$  par  $\frac{x_j^i + x_j^m}{2}$  pour  $i \neq m$  et on recommence avec cette nouvelle base.

Les coefficients  $R$ ,  $E$ ,  $C$  ont été déterminés par Nelder & Mead (1965) pour des fonctions analytiques d'allures différentes et les valeurs optimales trouvées par ces auteurs sont respectivement  $-2$ ,  $-1$ ,  $\frac{1}{2}$ . Il se peut que ces valeurs aient une dépendance de la classe de fonctions à laquelle appartient  $f(x_1, \dots, x_n)$  et que des travaux futurs préciseront le problème du meilleur choix des 3 coefficients.

L'algorithme est complètement défini lorsqu'on sait construire une base.

Considérons le premier élément  $x_1^1, \dots, x_n^1$ . On formera les  $n$  éléments complémentaires en ajoutant successivement à chaque  $x_j$  un certain pas  $P$  dont la valeur est à optimiser en fonction du problème:

$$\left. \begin{aligned} (x_1^1, x_2^1, \dots, x_n^1) &= (x_1^1, \dots, x_n^1) \\ (x_1^1 + P, x_2^1, \dots, x_n^1) &= (x_1^2, \dots, x_n^2) \\ (x_1^1, x_2^1 + P, x_3^1, \dots, x_n^1) &= (x_1^3, \dots, x_n^3) \\ (x_1^1, x_2^1, \dots, x_n^1 + P) &= (x_1^{n+1}, \dots, x_n^{n+1}) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

#### Application à la cristallographie

La fonction à minimiser peut être n'importe quel type de résidu:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= \sum |F_o - KF_c| \\ R_2 &= \sum (F_o - KF_c)^2 \\ R_3 &= \sum |I_o - KI_c| \\ R_4 &= \sum (I_o - KI_c)^2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Notons ici que l'on peut aussi bien utiliser les résidus normalisés. Tous nos essais ont été faits sur  $R_4$ .

Les paramètres à déterminer se divisent en trois classes très distinctes:

le coefficient de normalisation  $K$ ,  
les coefficients de température isotropes,  
les paramètres de position.

Dans le cas de la recherche d'une structure inconnue, on s'affranchit généralement des paramètres de température par une correction appropriée des observations. Restent les paramètres de position qui sont nos vraies inconnues et le coefficient de normalisation.

Dans le cas où cette normalisation n'est pas connue (poudres), les essais effectués ont montré que celui-ci devait être traité à part. En effet, toutes les tentatives pour l'inclure dans la base se sont soldées par un échec total de la méthode. La solution consiste à prendre, pour le calcul de chaque  $y_i$ , la valeur de  $K$  au sens des moindres carrés. Pour  $R_4$ , cette valeur est:

$$K = \frac{\sum I_o I_c}{\sum I_c^2} \quad (10)$$

Ainsi, est-on certain de trouver les valeurs des  $y_i$  minimum en fonction de  $K$ .

La seule hypothèse nécessaire à l'application du Simplexe est la connaissance de la répartition des éléments chimiques sur les positions générales ou spéciales du groupe d'espace. Cette hypothèse ne peut être considérée comme restrictive.

#### Détermination partielle de la structure de $ZnSn(OH)_6$ et $CaSn(OH)_6$

La structure des hydroxystannates a été déterminée partiellement par rayons X, puis complètement par diffraction neutronique (Cohen-Addad, 1967) sur diagramme de poudres à 4°K. La présence d'hydrogène entraînant une assez forte imprécision sur les diagrammes, le diffractogramme neutronique de  $CaSn(OD)_{5,45}(OH)_{0,55}$  s'est avéré bien plus précis que ceux de  $ZnSn(OH)_6$  et  $CaSn(OH)_6$ . Dans ce diagramme, 33 réflexions utilisables sont réparties en 22 groupes de raies plus ou moins superposées. Chacun de ces groupes a été considéré comme une seule observation, ce qui permet de n'introduire dans le calcul aucune hypothèse préalable sur les valeurs des inconnues.

Le reste de la structure étant déjà connu [groupe  $Pn3$ , 4 Sn et 4 Ca en positions spéciales 4(b) et 4(c) et 24 oxygène en position générale 24(h)] mais non affiné, les inconnues sont les paramètres de position des atomes de deutérium dont on ne savait rien au départ, sinon qu'ils pouvaient être liés aux oxygènes. On a donc formé la base de départ autour de l'un de ces oxygènes,  $O_I$ , en prenant comme pas  $P$  la valeur de  $1/10^e$  de maille (Tableau 1) correspondant à une distance de 0,815 Å.

Le Simplexe converge alors vers une position 24(h), soit  $D_1$ :

$$D_1 \begin{cases} x = -0,076 \\ y = 0,182 \\ z = 0,267 \end{cases}$$

Tableau 1. Base de départ pour  $CaSn(OH)_6$

x	y	z
0,065	0,065	0,269
0,165	0,065	0,269
0,065	0,165	0,269
0,065	0,065	0,369

Cette position est inacceptable du point de vue physique mais peut correspondre à une liaison hydrogène à double puits, à condition que chaque position n'ait qu'une probabilité de présence égale à  $\frac{1}{2}$ . On a donc repris le Simplexe en introduisant un coefficient de diffusion moitié du coefficient normal, la base étant prise autour d'un centre atome d'oxygène équivalent au précédent,  $O_{II}$ , et dont les coordonnées sont liées à  $O_I$  par:

$$\begin{cases} x_{O_{II}} = x_{O_I} \\ y_{O_{II}} = \frac{1}{2} - x_{O_I} \\ z_{O_{II}} = \frac{1}{2} - z_{O_I} \end{cases}$$

Le Simplexe converge sur une deuxième position 24(h), soit  $D_2$ , dont les valeurs numériques sont liées à celles de  $D_1$  par les mêmes relations que celles de  $O_{II}$  et  $O_I$ :

$$D_2 \begin{cases} x = -0,076 \\ y = 0,319 \\ z = 0,234 \end{cases}$$

On obtient bien ainsi la confirmation de l'existence d'un deutérium en  $(-0,076, 0,182, 0,267)$  avec une probabilité de présence de  $\frac{1}{2}$ . Dans ces conditions, on en déduit l'existence d'un autre site de deutérium ayant également une probabilité  $\frac{1}{2}$ . La confirmation est donnée par l'interprétation de sections de Fourier.

Dans ce cas particulier, la méthode du Simplexe a donc permis de placer une famille de positions d'atomes de deutérium malgré une hypothèse discutable au départ. Un essai avec une base plus étendue ( $P=0,2$  au lieu de  $0,1$ ) rend la convergence légèrement plus rapide.

#### Redétermination de la structure de $\gamma$ - $AlLiO_2$

La structure de  $\gamma$ - $AlLiO_2$  a été déterminée (Bertaut, Delapalme, Bassi, Durif-Varambon & Joubert, 1965) en partant de l'analogie existant entre les diagrammes Debye-Scherrer et les paramètres de réseau de ce composé et ceux de la cristobalite quadratique et pseudo-cubique (forme basse température). Les clichés de poudre obtenus par diffraction neutronique avaient permis, grâce à l'interprétation des sections de Patterson, de formuler des hypothèses sur les positions des oxygènes, et surtout du lithium, suffisamment approchées pour qu'un affinement par moindres carrés puisse converger. Après convergence, la parenté avec la structure de la cristobalite était encore très nette.

On a utilisé la méthode du Simplexe pour tenter une détermination directe de la structure en partant uniquement de l'hypothèse selon laquelle la parenté avec la cristobalite était possible.

Les paramètres inconnus sont:

$$\begin{aligned} x_1 &= x(Al) \\ x_2 &= x(Li) \\ x_3 &= x(O) \\ x_4 &= y(O) \\ x_5 &= z(O) \end{aligned}$$

La base a été construite sur les paramètres de la cristobalite avec un pas  $P$  égal à 10% de chacun de ces paramètres (Tableau 2) et on utilise 15 observations seulement (diagramme neutronique).

Tableau 2. Base de départ pour  $\gamma$ - $Al Li O_2$

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
0,300	-0,300	0,245	0,100	0,175
0,330	-0,300	0,245	0,100	0,175
0,300	-0,330	0,245	0,100	0,175
0,300	-0,300	0,2695	0,100	0,175
0,300	-0,300	0,245	0,110	0,175
0,300	-0,300	0,245	0,100	0,1925

Le Simplexe converge alors vers une solution que l'on utilise comme point de départ pour un affinement par moindres carrés (4 cycles). La solution obtenue fait apparaître une solution semblable à celle qui avait été publiée. La correspondance entre les deux est simple:

$$\begin{aligned} x &\text{ est changé en } \frac{1}{4} - x, \text{ pour Al et Li} \\ y(O) &\text{ est changé en } -y(O) \\ \text{et } z(O) &\text{ en } \frac{1}{4} - z(O) \text{ (Tableau 3)} \end{aligned}$$

Un calcul des distances interatomiques montre que l'on trouve exactement les mêmes résultats pour les deux solutions. Il s'agit donc de deux solutions équivalentes.

La méthode du Simplexe a donc permis de trouver en un temps très court (moins d'une demi-heure sur une machine à calculer de  $6 \mu$  secondes de cycle mémoire) une structure sans hypothèse préalable. Il est intéressant de noter que lors de la détermination initiale de cette structure (1965) un essai d'affinement par moindres carrés avait divergé, alors que les positions de départ étaient à  $\pm 0,04$  des positions vraies.

#### Conclusion

Les deux exemples montrent la possibilité d'utiliser la méthode du Simplexe dans la recherche directe des structures partiellement ou totalement inconnues. Il faudra étudier plus complètement l'influence des coefficients  $R$ ,  $C$ ,  $E$  de réflexion, contraction et expansion, et surtout les adapter à la forme particulière des facteurs de structure. Quelques essais effectués ont montré que l'on pouvait accélérer la convergence en changeant leurs valeurs dans d'assez grandes proportions.

Si cette méthode paraît utilisable à la recherche directe de la structure, par contre elle permet mal l'affinement pour lequel les moindres carrés sont plus efficaces.

Enfin, il faudrait introduire des contraintes afin de tenir compte des connaissances partielles ou des impossibilités physiques (atomes se chevauchant...). Ces contraintes devant apparaître dans la fonction à minimiser, le résidu employé pourrait être remplacé,

Tableau 3. Paramètres atomiques de  $\gamma$ - $Al Li O_2$

	$x(Al)$	$x(Li)$	$x(O)$	$y(O)$	$z(O)$
Solution simplexe	0,316	-0,303	0,212	0,162	0,231
Solution affinée	0,321	-0,311	0,212	0,165	0,228
Solution publiée	0,179	-0,189	0,212	-0,166	0,021

comme dans la méthode des ravins (Gelfand, Vul, Glinzburg & Fedorov, 1966), par la somme du résidu et d'un terme de contrainte qui prend une valeur nulle si les contraintes sont toutes vérifiées, et positives dans le cas contraire.

#### Références

BERTAUT, E. F., DELAPALME, A., BASSI, G., DURIF-VARAMBON, A. & JOUBERT, J. C. (1965). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **88**, 103.

BIBIAN, F. (1965). Colloque sur les calculs cristallographiques, Grenoble.

COHEN-ADDAD, C. (1967). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **98**, 32.

GELFAND, I. M., VUL, E. B., GLINZBURG, S. L. & FEDOROV, I. G. (1966). *Méthode dite 'des Ravins' dans les Problèmes d'Analyse Structurale aux Rayons X*. Moscou: Editions 'Sciences'. Acad. Sci. URSS.

NELDER, J. A. & MEAD, R. (1965). *The Computer Journal*, **8**, 308.

POWELL, M. J. D. (1964). *The Computer Journal* **7**, 155.

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 1361

## Crystal and Molecular Structure of Pyruvidene- $\beta$ -alaninatoaquocopper(II) Dihydrate

BY T. UEKI, T. ASHIDA, Y. SASADA\* AND M. KAKUDO

*Institute for Protein Research, Osaka University, Osaka, Japan*

(Received 25 September 1967 and in revised form 5 February 1968)

Pyruvidene- $\beta$ -alaninatoaquocopper(II) dihydrate crystallizes in monoclinic form with cell dimensions  $a = 6.860$ ,  $b = 11.398$ ,  $c = 13.358$  Å,  $\beta = 106.93^\circ$ . The space group is  $P2_1/c$  with four formula units in a unit cell. The crystal structure was established by using three-dimensional diffractometer data. The final  $R$  index for 1611 'observed' reflexions is 0.071. The coordination configuration of copper(II) ion is a square pyramid with a water molecule weakly bound at its apex. The distances around the copper(II) ion are: Cu-O 1.906 and 1.963 Å, Cu-N 1.963 Å, Cu-W(1) 1.946 Å, and Cu-W(3) (weakly bound) 2.413 Å. The complex as a whole shows a considerable deviation from planarity (the W(3) oxygen atom was eliminated in the calculation of the best plane). The approximate plane of the complex is nearly perpendicular to the  $c$  axis. Each complex is joined together by hydrogen bonds to construct a three-dimensional network.

### Introduction

Some metal chelates of Schiff bases derived from amino acids and vitamin B<sub>6</sub> (or analogues) had been supposed to be catalytic intermediates of the non-enzymatic transamination reactions in solution (Longenecker & Snell, 1956). In relation to the mechanism of the reactions, one of these chelates, *N*-salicylidene-glycinato-aquocopper(II) hemihydrate, was studied by the X-ray diffraction method in this laboratory (Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1967). Recently, Nakahara and his collaborators reported two cases of non-enzymatic reactions, one being a transamination reaction which takes place in Cu(II) glyoxylate  $\alpha$ -alaninate and the other a reaction in the solution of Cu(II) pyruvate  $\beta$ -alaninate. Since no transamination reaction was found in the latter case, it is of interest to find out the bond distances around the nitrogen atom in this case and to compare these with the values found in *N*-salicylidene-glycinato-aquocopper(II) hemihydrate.

In recent years the crystal structures of a number of complexes of copper(II) ion with organic ligands were

reported, and some of them were found to show interesting features with respect to the coordination configuration of copper(II) ion (Muettterties & Schunn, 1966). Thus, it seems to be necessary to obtain more information in relation to the multiformity of the configuration. The configurations having so far been found are tetrahedral, square planar, square pyramidal, trigonal bipyramidal and octahedral.

### Experimental

Deep blue prismatic crystals were supplied by Professor A. Nakahara of this university. A crystal with dimensions  $0.11 \times 0.15 \times 0.19$  mm was mounted on a goniometer head with its  $b$  axis vertical. Oscillation and Weissenberg photographs were taken to determine the approximate cell dimensions and the space group. The accurate cell dimensions were determined on a General Electric XRD-5 diffractometer with Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71069$  Å). The crystal data are:  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoclinic with  $a = 6.860 \pm 0.005$ ,  $b = 11.398 \pm 0.003$ ,  $c = 13.358 \pm 0.003$  Å,  $\beta = 106.93 \pm 0.05^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.821$  g.cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 1.823$  g.cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 22.7$  cm<sup>-1</sup> (for Mo  $K\alpha$ ). Space group  $P2_1/c$  (uniquely determined).

\* Present address: Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, Oh-Okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.