

Structure Cristalline du Monochlorobenzène à 393 K et 14,2 kbars: Un Affinement par Groupe Rigide

PAR DANIEL ANDRE, ROGER FOURME ET MICHEL RENAUD

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-VI, Bat. 350, 91-Orsay, France

(Reçu le 18 décembre 1970)

High-pressure single-crystal X-ray diffraction techniques provide a somewhat limited amount of data. Refinement of high-pressure structures, therefore, requires additional information such as, for simple molecular compounds, the shape of the molecule. We report a structural investigation and a group refinement of the molecular packing of chlorobenzene at 393°K and ~ 14.2 kbar. The cell is orthorhombic, *Pbcn*, $a=13.32$, $b=11.08$, $c=7.00$ Å. A comparison with the normal-pressure low-temperature crystal structure at 120°K is made with respect to thermal motion and intermolecular distances. In a second part, we describe *ORION*, a group refinement program written in Fortran V for a UNIVAC 1108 computer. This program can refine the parameters of rigid groups, and/or individual atomic coordinates, isotropic or anisotropic thermal parameters. The standard deviations of refined parameters and coordinates of atoms in a group are computed. *ORION* has proved useful for a number of problems such as poor or limited data, static or dynamic disorder, molecular distortions, structures with several molecules in the asymmetric unit and special positions. A few examples of crystal structures improved by a group refinement are given.

Introduction

Diverses investigations ont été entreprises, depuis 1965, dans notre Laboratoire, sur les structures cristallines et le polymorphisme de composés moléculaires organiques simples, le plus souvent liquides dans les conditions normales.

Ces travaux ont été réalisés par diffraction X à l'aide de chambres photographiques équipées de deux appareillages complémentaires permettant la croissance et la conservation de monocristaux dans des conditions anormales de température et de pression.

L'un de ces dispositifs permet d'accéder au domaine des basses températures [environ 90 K (Renaud & Fourme, 1967)]. L'autre, une cellule miniaturisée à en-

clumes de diamant, est bien adaptée aux études de polymorphisme puisque la pression et la température de l'échantillon peuvent y être simultanément contrôlées. Le défaut majeur de cette dernière technique est qu'elle ne permet l'exploration que d'une portion plus ou moins réduite du réseau réciproque (Weir, Block & Piermarini, 1965; Weir, Piermarini & Block, 1969; Fourme, 1968, 1970). Le nombre de réflexions observées étant relativement faible, l'affinement, notamment, ne peut s'effectuer de manière conventionnelle; il nécessite l'utilisation d'informations complémentaires qui permettent de réduire le nombre de paramètres à ajuster.

Dans le cas de structures moléculaires simples, la forme de la molécule est en général connue, ce qui nous conduit à proposer un affinement par groupe. Un tel traitement a été appliqué à la structure de l'une des variétés du chlorobenzène sous haute pression. Les résultats obtenus sont exposés dans la partie 1 de cet article.

Le programme d'affinement par groupe est d'un emploi très général; aussi la description de son algorithme et de quelques applications caractéristiques est-elle donnée dans la partie 2.

PARTIE 1

Diagramme de phases du monochlorobenzène

Bridgman (1942) a mis en évidence l'existence de deux variétés cristallines du chlorobenzène. La variété I est stable à pression ambiante et basse température. (Fig. 1). La variété II est stable à haute pression et haute température; ses relations avec la précédente sont mal connues et elle est susceptible d'exister, dans un état métastable, jusqu'à la température ambiante. Au-des-

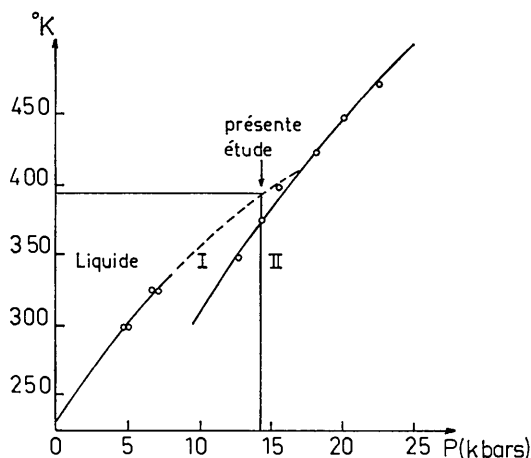


Fig. 1. Diagramme de phases du chlorobenzène [d'après Bridgman (1942)].

sus de 348 K, selon cet auteur, le liquide cristalliserait sous la forme II, bien que la variété I soit thermodynamiquement stable jusqu'à 413 K. Bradley, Gebbie, Gilby, Kechin & King (1966) ont obtenu la forme II par chauffage et compression simultanés du liquide à 523 K et 25 kbars.

Selon nos observations – effectuées, il est vrai, dans des conditions expérimentales différentes et sur un échantillon de très faible volume – la cristallisation du liquide donne naissance à la forme I dans un domaine de température plus étendu que prévu (au moins jusqu'à 420 K).

Les diagrammes de diffraction de monocristaux de la variété I ont été enregistrés à 393 K et environ 14,2 kbars.* Par ailleurs, la structure cristalline et moléculaire de cette variété a été résolue dans notre Laboratoire, et affinée à la pression ambiante et 120 K par Clavaguera-Plaja (1970);† les résultats qu'il a obtenus ont été mis à profit dans l'étude de la structure HP.

Données cristallographiques sur la variété I

L'examen des diagrammes de précession montre que la maille de la structure HP est orthorhombique; les extinctions du spectre de diffraction sont compatibles avec le groupe spatial *Pbcn* de la structure BT (Henshaw, 1961, Clavaguera-Plaja, 1970); les paramètres des deux mailles sont voisins: il s'agit donc effectivement de la même variété cristalline.

A 393 K et 14,2 kbars:

$$a = 13,32 \text{ (9) \AA}$$

$$b = 11,08 \text{ (3)}$$

$$c = 7,00 \text{ (3)}$$

$$V = 1033 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 8 \text{ molécules/maille}$$

$$\rho = 1,447 \text{ g.cm}^{-3}$$

coefficient de

compacité: 0,80

A 120 K et 1 bar:

$$a = 13,52 \text{ (7) \AA}$$

$$b = 11,25 \text{ (4)}$$

$$c = 7,31 \text{ (2)}$$

$$V = 1112 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 8 \text{ molécules/maille}$$

$$\rho = 1,344 \text{ g.cm}^{-3}$$

coefficient de

compacité: 0,75

Données expérimentales

La préparation de monocristaux de chlorobenzène sous pression a été effectuée à l'aide d'une technique due à van Valkenburg (1962); le liquide, contenu dans une cavité forée à travers un joint de molybdène (épaisseur 0,3 mm), est comprimé entre deux enclumes de diamant. La poussée appliquée aux enclumes est engendrée, dans notre cellule, par un système pneumatique. La croissance du cristal est observée au microscope polarisant.

A température ambiante, le chlorobenzène se solidifie en amas polycristallin sous une pression de l'ordre de 5 kbars; une réduction de la poussée sur les dia-

mants entraîne la fusion progressive des cristallites; quand un seul germe subsiste en équilibre avec le liquide, une augmentation de la poussée provoque sa croissance. Pour atteindre la température de l'expérience (393 K), le liquide peut être préalablement chauffé ou le germe simultanément comprimé et chauffé. Tant qu'un peu de liquide subsiste dans la cavité porte-échantillon, la compression reste purement hydrostatique. Des cristaux cylindriques (diamètre, 0,45 mm, hauteur $\sim 0,07$ mm) sont ainsi fabriqués en quelques minutes; leur qualité optique est excellente et ils peuvent être conservés aussi longtemps que nécessaire. La croissance du cristal s'effectue d'une manière pratiquement invariable [Fig. 2(a), (b) et (c)]: les faces (100), à développement prépondérant, tendent à s'orienter parallèlement aux faces des enclumes de diamant.

La conception de la cellule haute pression et la présence d'un joint métallique ne permettent pas de recueillir le rayonnement diffracté dans une direction voisine de la normale à l'axe de la cellule. L'orientation unique du cristal constitue, dans ces conditions, un inconvénient car le nombre de réflexions expérimentalement accessibles est limité.

Lorsque la croissance du cristal est achevée, la cellule est fixée sur le berceau goniométrique spécial équipant une chambre de précession. L'orientation est corrigée de manière à amener l'axe *b* de la maille en coïncidence avec l'axe d'oscillation horizontal de la chambre, l'axe de précession étant *a*.

Les réflexions des strates *0kl*, *1kl*, *2kl*, intégrées mécaniquement, ont été enregistrées avec des angles de précession respectifs de 20, 14 et 7° et avec le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Le cristal étant petit et orienté avec une erreur inférieure à cinq minutes d'arc, des écrans à fente annulaire étroite (1 mm) ont pu être utilisés, améliorant le rapport du signal au fond continu. Sur 102 réflexions théoriquement accessibles, 66 ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre étalonné, 11 estimées visuellement et 25 classées 'non observées'. La décroissance rapide de l'intensité des réflexions, à mesure que l'angle de Bragg augmente, indique un degré élevé d'agitation thermique.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'effet d'absorption du rayonnement X par la matière de la cellule (Fourme, 1970).

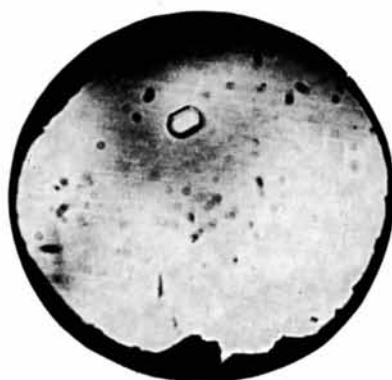
Affinement de la structure HP

Après introduction des coordonnées atomiques de la structure BT et d'un facteur d'agitation thermique globale estimé à 6 \AA^2 , puis ajustement en deux cycles des facteurs d'échelle, l'indice résiduel *R*, pour les 66 réflexions mesurées, était de 0,18. Ces données ont servi de point de départ à l'affinement de la structure HP.

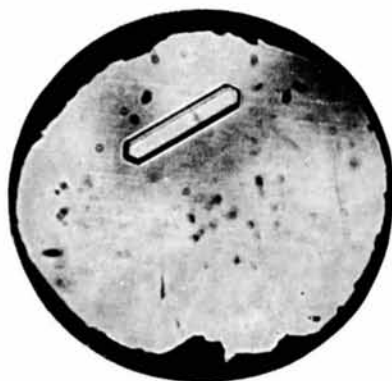
Un affinement conventionnel ferait intervenir – même en négligeant la contribution des atomes d'hydrogène – un nombre de variables voisin du nombre de réflexions indépendantes. Le nombre de paramètres affinés doit

* Structure dénommée dans ce qui suit 'haute pression' ou HP.

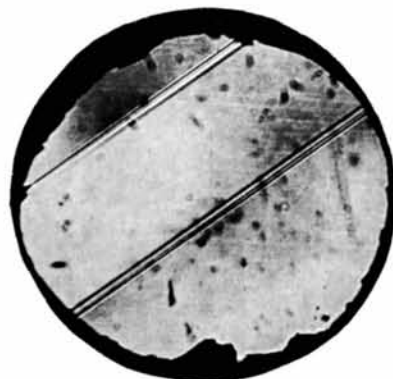
† Structure dénommée dans ce qui suit 'basse température' ou BT.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Quelques étapes de la croissance d'un monocrystal de chlorobenzène dans la cellule haute-pression, à température ambiante. (Observation au microscope, diamètre de la cavité porte-échantillon $\sim 0,45$ mm.)

donc être diminué en utilisant divers renseignements structuraux connus au préalable.

La configuration de molécules aussi simples que celle du chlorobenzène est généralement connue avec précision; elle est pratiquement insensible à l'effet de la pression, du moins dans le domaine considéré (c'est-à-dire jusqu'à 35 kbars) (Lippincott, Weir, van Valkenburg & Bunting, 1960, Drickamer, 1967, Vu, 1970). On peut alors procéder à un *affinement par groupe* en imposant à la molécule une forme déterminée.*

Le modèle moléculaire retenu ici résulte de l'affinement de la structure BT du chlorobenzène à partir d'une collection tridimensionnelle d'intensités à 120 K (Clavaguera-Plaja, 1970).

L'affinement par groupe a été effectué à l'aide du programme *ORION* (décrit dans la partie 2) en traitant simultanément:

- les six paramètres fixant la position et l'orientation du trièdre orthonormé S_3 lié à molécule, l'origine choisie étant l'atome lourd,
- les six facteurs d'agitation thermique isotrope des

* L'empilement moléculaire dans le benzène II à 25 kbars a été résolu par Piermarini, Mighell, Weir & Block (1969) en supposant également le cycle benzénique non déformé sous pression et en calculant l'indice résiduel et l'énergie de configuration pour toutes les positions possibles de la molécule. Aucun affinement proprement dit n'a été réalisé.

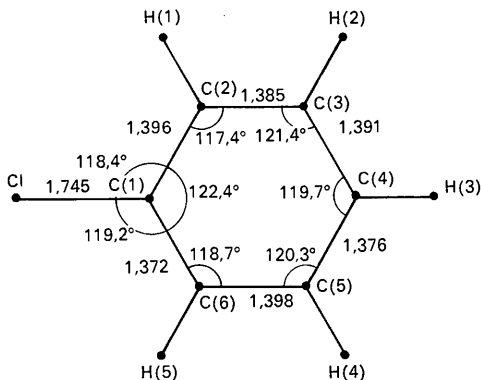


Fig.3 Modèle moléculaire de la molécule de chlorobenzène utilisé pour l'affinement par groupe. [d'après Clavaguera-Plaja, (1970). Distances en angströms, angles en degrés.

atomes de carbone et les six facteurs d'agitation thermique anisotrope de l'atome de chlore,
- les trois facteurs d'échelle.

Les réflexions étant en nombre réduit et groupées au voisinage de l'origine du réseau réciproque, un poids égal a été donné à tous les facteurs de structure expérimentaux. Une solution stable a été atteinte en quatre cycles d'affinement; l'indice résiduel R final vaut 0,036. En tenant compte des réflexions estimées visuellement et des réflexions non observées affectées de la valeur $0,6 F_{\min}$, ce facteur devient 0,065. Les coordonnées obtenues sont regroupées dans le Tableau 1.

Pour chaque coordonnée, deux incertitudes σ_i et σ_r sont indiquées. Les σ_i ont été calculées à l'aide d'un cycle d'affinement supplémentaire, les atomes étant supposés indépendants: il s'agit donc des écarts-type usuels. Les coordonnées x sont particulièrement mal déterminées car les réflexions d'indice $h \geq 3$ sont absentes et la coupure brutale dans l'espace réciproque entraîne une perte de résolution dans l'espace direct selon l'axe a .

Les incertitudes σ_r , obtenues à partir des éléments de la matrice de variance-covariance des paramètres du groupe rigide, sont plus faibles car les paramètres affinés sont d'autant mieux déterminés qu'ils sont moins nombreux; elles sont aussi plus homogènes, la nature des atomes, considérés comme des points matériels n'intervenant pas: le gain est notable surtout pour les atomes légers (ici les atomes de carbone).

Les distances intermoléculaires sont très sensibles aux variations de température et de pression; l'affinement par groupe fournit à cet égard des renseignements physiquement réalistes dont la précision dépend surtout de l'exactitude du modèle introduit. Il en est de même des facteurs d'agitation thermique. On peut noter également, à l'actif de ce procédé, une convergence très rapide de l'affinement.

Description de la structure HP

(1) - *La molécule*. Par suite de la méthode adoptée, les longueurs des liaisons et les angles de valence de la molécule de chlorobenzène sont identiques dans les structures BT et HP (Fig. 3).

Tableau 1. Coordonnées ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope du chlorobenzène HP

| | x | σ_i | σ_r | y | σ_i | σ_r | z | σ_i | σ_r | $B(\text{Å}^2)$ |
|------|------|------------|------------|------|------------|------------|-------|------------|------------|-----------------|
| Cl | 1013 | (20) | (19) | 930 | (7) | (5) | 799 | (8) | (8) | 7,2 |
| C(1) | 2287 | (100) | (19) | 1192 | (20) | (3) | 393 | (26) | (5) | 6,6 |
| C(2) | 714 | (90) | (19) | 2247 | (21) | (4) | 1121 | (30) | (9) | 3,0 |
| C(3) | 3726 | (90) | (19) | 2436 | (21) | (6) | 782 | (37) | (12) | 5,1 |
| C(4) | 4306 | (74) | (19) | 1590 | (17) | (8) | -186 | (25) | (11) | 5,9 |
| C(5) | 3865 | (80) | (19) | 550 | (20) | (7) | -856 | (31) | (12) | 5,0 |
| C(6) | 2843 | (100) | (19) | 337 | (23) | (5) | -552 | (32) | (10) | 3,0 |
| H(1) | 2302 | | | 2855 | | | 1829 | | | 6,0 |
| H(2) | 4045 | | | 3194 | | | 1264 | | | 6,0 |
| H(3) | 5039 | | | 1734 | | | -396 | | | 6,0 |
| H(4) | 4277 | | | -58 | | | -1564 | | | 6,0 |
| H(5) | 2524 | | | -421 | | | -1034 | | | 6,0 |

L'équation du plan moléculaire moyen est :

$$0,7221u - 1,1561v + 2,9440w = 1$$

et sa distance à l'origine est 0,29 Å.

Comme on pouvait le prévoir, la structure HP est beaucoup plus agitée que la structure BT; les Tableaux 2 et 3 décrivent les caractéristiques de l'agitation thermique de l'atome lourd dans les deux cas.

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope de l'atome de chlore ($\times 10^4$)

$$f = f_0 \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

| | | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|----------------------------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C ₆ H ₅ Cl | HP | 214 | 150 | 360 | 45 | -24 | 23 |
| C ₆ H ₅ Cl | BT | 37 | 48 | 145 | 0 | 3 | 9 |

Tableau 3. Composantes quadratiques moyennes (Å²) de l'agitation thermique selon les axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique pour l'atome de chlore

| | | (0,27) ² | (0,31) ² | (0,45) ² |
|----------------------------------|----|---------------------|---------------------|---------------------|
| C ₆ H ₅ Cl | HP | | | |
| C ₆ H ₅ Cl | BT | (0,17) ² | (0,18) ² | (0,20) ² |

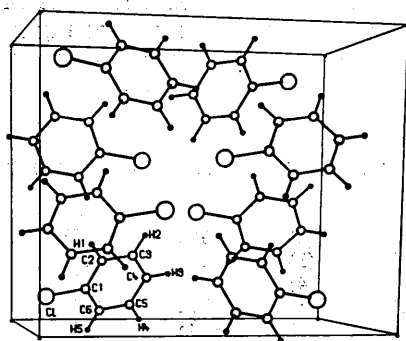
(2) - Compacité et contacts intermoléculaires. Selon Bridgman (1942), le volume spécifique d'une phase déterminée décroît généralement à mesure que pression et température augmentent en suivant la courbe de fusion. La structure cristalline est effectivement plus compacte sous pression élevée, malgré l'amplitude très accrue des déplacements quadratiques moyens des atomes.

Le Tableau 4 rassemble les distances intermoléculaires les plus courtes dans les structures HP et BT. Aucune distance ne semble significativement inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés. La compacité plus élevée de la structure HP est due à un raccourcissement des distances entre

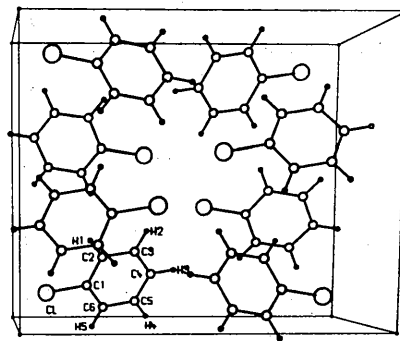
atomes non en contact, permettant une meilleure 'utilisation' du volume de la maille. Une représentation stéréoscopique (Fig. 4) de l'empilement moléculaire a été tracée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965) adapté pour ordinateur Univac 1108 et traceur Benson.

Tableau 4. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å dans les structures BT et HP du monochlorobenzène

| | | | | Variation |
|-------------------|-----------------------|------|------|-----------|
| Cl _I | C(3) _{II} | > 4 | 3,95 | - |
| | C(4) _{II} | > 4 | 3,95 | - |
| | Cl _{IV} | 3,58 | 3,59 | 0,01 |
| | C(1) _V | 3,62 | 3,58 | -0,04 |
| | C(6) _{VIII} | 3,83 | 3,80 | -0,03 |
| | C(3) _{III-a} | 3,82 | 3,71 | -0,11 |
| | C(4) _{III-a} | 3,72 | 3,59 | -0,13 |
| C(1) _I | C(5) _{VIII} | 3,91 | 3,88 | -0,03 |
| | C(6) _{VIII} | 3,49 | 3,39 | -0,10 |
| | C(2) _{II-c} | 3,64 | 3,45 | -0,19 |
| | C(3) _{II-c} | 3,99 | 3,81 | -0,18 |
| C(2) _I | C(1) _{II} | 3,64 | 3,45 | -0,19 |
| | C(2) _{II} | 3,74 | 3,59 | -0,15 |
| | C(3) _{II} | 3,86 | 3,80 | -0,06 |
| | C(4) _{II} | 3,94 | 3,94 | -0,00 |
| | C(5) _{II} | 3,87 | 3,85 | -0,02 |
| | C(6) _{II} | 3,74 | 3,62 | -0,12 |
| | C(6) _{VII} | 3,77 | 3,69 | -0,05 |
| | C(6) _{VIII} | 3,77 | 3,69 | -0,08 |
| | C(2) _{II-c} | 3,74 | 3,59 | -0,15 |
| C(3) _I | C(1) _{II} | 3,99 | 3,81 | -0,18 |
| | C(6) _{VII} | 3,95 | 3,95 | 0,00 |
| | Cl _{II} | > 4 | 3,97 | - |
| | Cl _{III} | 3,82 | 3,71 | -0,11 |
| | C(2) _{II-c} | 3,86 | 3,80 | -0,06 |
| | Cl _{VII} | > 4 | 3,88 | - |
| | Cl _{II-c} | > 4 | 3,95 | - |
| C(4) _I | Cl _{III} | 3,72 | 3,59 | -0,13 |
| | Cl _{II-c} | > 4 | 3,95 | - |
| | C(2) _{II-c} | 3,94 | 3,94 | 0,00 |
| | C(5) _{VIII} | > 4 | 3,89 | - |



CHLOROBENZENE H.P.



CHLOROBENZENE H.P.

Fig. 4. Représentation stéréoscopique de la structure du chlorobenzène (les axes *a*, *b*, *c* sont respectivement horizontal, vertical et normal au plan de la figure).

Tableau 4 (suite)

| | | | | |
|-------------------|------------------------|------|------|-------|
| C(5) _I | C(5) _{VIII} | 3,85 | 3,71 | -0,14 |
| | C(2) _{II-c} | 3,87 | 3,85 | -0,02 |
| | C(1) _{VIII-c} | 3,91 | 3,88 | -0,03 |
| | C(4) _{VIII-c} | > 4 | 3,89 | - |
| | C(5) _{VIII-c} | 3,85 | 3,71 | -0,14 |
| C(6) _I | C(6) _{VIII-c} | 3,79 | 3,69 | -0,10 |
| | C(6) _{VIII} | 3,73 | 3,58 | -0,15 |
| | C(2) _{VIII-b} | 3,77 | 3,69 | -0,08 |
| | C(3) _{VIII-b} | 3,95 | 3,95 | 0,00 |
| | C(2) _{II-c} | 3,74 | 3,62 | -0,12 |
| | CIVIII-c | 3,83 | 3,80 | -0,03 |
| | C(1) _{VIII-c} | 3,49 | 3,39 | -0,10 |
| | C(2) _{VIII-c} | 3,77 | 3,69 | -0,08 |
| | C(6) _{VIII-c} | 3,73 | 3,58 | -0,15 |

Notations:

| | | | |
|-----|---|------|---|
| I | x, y, z | V | $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ |
| II | $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ | VI | $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ |
| III | $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$ | VII | $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$ |
| IV | $\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$ | VIII | $x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$ |

PARTIE 2

La théorie d'un affinement par groupe a été donnée par Scheringer (1963). Plusieurs avantages d'un tel traitement ont été soulignés par cet auteur, et en particulier un domaine de convergence plus large que celui de la méthode des moindres carrés appliquée aux atomes indépendants. Par la suite, l'accent a été mis sur l'accélération des premiers stades de l'affinement (Hybl, Rundle & Williams, 1965; La Placa & Ibers, 1965; Vallino, 1969). En cours de rédaction du présent article, nous avons eu connaissance du travail de Doedens (1970) décrivant un algorithme qui, par certains aspects, est voisin du nôtre.

ORION est un programme général d'affinement capable d'optimiser simultanément:

- les paramètres de position et d'orientation d'un ou plusieurs groupes (ou blocs) rigides,
- les coordonnées d'atomes indépendants (c'est-à-dire, non engagés dans un groupe),
- les paramètres d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de tous les atomes,
- les facteurs d'échelle.

En outre, le programme calcule les erreurs associées aux différentes variables affinées ainsi qu'aux coordonnées des atomes appartenant à un groupe.

Théorie de l'algorithme†

A chaque groupe est associé un système S_3 d'axes orthonormés. Les coordonnées, exprimées en angströms, de l'atome i sont les composantes du vecteur Z_i ; elles restent invariantes au cours de l'affinement: S_3 est donc le support du modèle moléculaire.

† Les notations utilisées tout au long de l'article sont rassemblées dans l'Appendice I.

Placer un groupe rigide dans l'espace revient à définir la position et l'orientation du système S_3 et nécessairement, dans le cas général, la connaissance de six paramètres:

- trois angles θ_1, θ_2 et θ_3 (rotations du groupe autour de chacun des axes d'un système orthogonal S_2 lié au système S_1 de la maille cristalline),
- trois coordonnées réduites u_1, u_2 et u_3 précisant la position de l'origine de S_3 par rapport à celle de S_2 .

Le système S_2 admet, sauf spécifications contraires,‡ les axes suivants: \mathbf{a}, \mathbf{b}^* et $\mathbf{a} \times \mathbf{b}^*$.

Les coordonnées réduites de l'atome i dans S_2 sont les composantes du vecteur Y_i . Le passage de S_3 à S_2 s'effectue simplement par la relation:

$$Y_i = \mathbf{u} + (VZ_i)_{\text{red}} \S \quad (1)$$

où: \mathbf{u} est le vecteur de composantes (u_1, u_2, u_3) et V est la matrice orthogonale de rotation développée dans l'Appendice II.

Enfin, la relation de passage de S_1 à S_2 s'écrit: $Y_i = OX_i$, avec la matrice d'orthogonalisation

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

et X_i le vecteur dont les composantes sont les coordonnées réduites de l'atome i dans la maille. Ce vecteur s'exprime donc complètement en fonction des paramètres décrivant l'orientation et la position du bloc moléculaire auquel appartient l'atome i :

$$X_i = O^{-1}Y_i = O^{-1}[\mathbf{u} + VZ_i] \quad (2)$$

Le facteur de structure $F_{\mathbf{H}}$ d'une réflexion donnée \mathbf{H} a pour expression:

$$F_{\mathbf{H}} = |F_{\mathbf{H}}| \exp(i\varphi_{\mathbf{H}})$$

avec

$$F_{\mathbf{H}} = (A_{\mathbf{H}}^2 + B_{\mathbf{H}}^2)^{1/2}$$

$$A_{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}}$$

$$B_{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \sin \varphi_{ij, \mathbf{H}}$$

$$\varphi_{ij, \mathbf{H}} = 2\pi \mathbf{H} \cdot (\mathcal{T}_j + \mathcal{R}_j X_i)$$

\mathcal{T}_j et \mathcal{R}_j sont respectivement le vecteur de translation et la matrice de rotation associés à l'opération de symétrie j . En posant:

$$T_j = 2\pi \mathcal{T}_j \text{ et } R_j = 2\pi \mathcal{R}_j O^{-1}$$

il vient l'écriture simplifiée:

$$\varphi_{ij, \mathbf{H}} = \mathbf{H} \cdot (T_j + R_j Y_i) \quad (3)$$

‡ Dans certains cas, l'orientation du système S_2 peut être modifiée à l'aide d'un sous-programme approprié appelé RESET.

§ La notation $(VZ_i)_{\text{red}}$ signifie que le vecteur obtenu est réduit en divisant ses composantes par les paramètres du système S_2 qui sont respectivement $a, b \sin \beta \sin \gamma, c \sin \alpha$. Elle sera omise par la suite.

ou encore:

$$\varphi_{ij,H} = \mathbf{H} \cdot [\mathbf{T}_j + R_j(\mathbf{u} + V\mathbf{Z}_i)] \quad (4)$$

Les relations (3) et (4) entraînent que *les calculs soient effectués dans S_2 : c'est une des caractéristiques essentielles de ce programme*. Il est en effet logique d'opérer dans ce système:

- les paramètres de groupe θ_k et u_k y sont définis,
- les coordonnées d'un atome i appartenant à un bloc moléculaire y sont exprimées à l'aide de la relation (1).

En pratique, il sera toujours possible d'introduire

dans S_2 , par des transformations simples, les informations relatives aux systèmes S_1 et S_3 qui sont les supports des grandeurs physiques connues. En conséquence, l'affinement ne portera que sur les paramètres variables e_k de ce système. Les expressions des dérivées du facteur de structure F_H par rapport à ces derniers sont données dans l'Appendice III.

Calcul des incertitudes

La méthode des moindres carrés fournit la matrice de variance-covariance des paramètres variables, et, par conséquent, une estimation de l'erreur sur chacun

Tableau 5. *Liste des facteurs de structure observés et calculés*

Les réflexions non observées sont repérées par un astérisque.

| H | K | L | F_o | F_c | H | K | L | F_o | F_c |
|---|----|---|-------|--------|---|---|---|-------|-------|
| 0 | 0 | 2 | 174,3 | 175,1 | 1 | 3 | 6 | 6,3 | 6,8 |
| 0 | 0 | 4 | 29,1 | -28,8 | 1 | 4 | 1 | 37,4 | -38,8 |
| 0 | 0 | 6 | 31,3 | -32,3 | 1 | 4 | 2 | 14,1 | 12,7 |
| 0 | 2 | 0 | 18,6 | 20,0 | 1 | 4 | 3 | 9,7 | -9,7 |
| 0 | 2 | 1 | 41,8 | -40,5 | 1 | 4 | 4 | 17,5 | 17,2 |
| 0 | 2 | 2 | 21,1 | 20,8 | 1 | 4 | 5 | 9,5 | 6,2 |
| 0 | 2 | 3 | 47,6 | -47,6 | 1 | 5 | 0 | 60,4 | -60,7 |
| 0 | 2 | 4 | 5,8* | 5,4 | 1 | 5 | 1 | 3,8* | -3,8 |
| 0 | 2 | 5 | 9,6 | -8,3 | 1 | 5 | 2 | 26,4 | -26,3 |
| 0 | 2 | 6 | 7,1 | -6,7 | 1 | 5 | 3 | 3,8* | -5,2 |
| 0 | 4 | 0 | 17,9 | -18,8 | 1 | 5 | 4 | 2,1 | 7,5 |
| 0 | 4 | 1 | 5,8* | -4,1 | 1 | 5 | 5 | 3,8* | -1,6 |
| 0 | 4 | 2 | 24,5 | -24,6 | 1 | 6 | 1 | 8,8 | -9,7 |
| 0 | 4 | 3 | 5,8* | -3,4 | 1 | 6 | 2 | 33,5 | 33,2 |
| 0 | 4 | 4 | 12,5 | -13,2 | 1 | 6 | 3 | 3,8* | 4,1 |
| 0 | 4 | 5 | 5,8* | -4,2 | 1 | 6 | 4 | 20,2 | 19,8 |
| 0 | 4 | 6 | 5,8* | -3,6 | 1 | 6 | 5 | 7,5 | 8,6 |
| 0 | 6 | 0 | 55,4 | -56,1 | 1 | 7 | 0 | 15,3 | -14,6 |
| 0 | 6 | 1 | 14,0 | 13,4 | 1 | 7 | 1 | 3,8* | 2,8 |
| 0 | 6 | 2 | 19,6 | -17,7 | 1 | 7 | 2 | 10,1 | -10,1 |
| 0 | 6 | 3 | 21,2 | 22,2 | 1 | 7 | 3 | 3,8* | 2,0 |
| 0 | 6 | 4 | 23,4 | 22,7 | 1 | 7 | 4 | 3,8* | -3,7 |
| 0 | 6 | 5 | 15,8 | 15,5 | 1 | 8 | 1 | 10,0 | 9,6 |
| 0 | 8 | 0 | 5,8* | 5,8 | 1 | 8 | 2 | 13,8 | -15,4 |
| 0 | 8 | 1 | 27,2 | 26,2 | 1 | 8 | 3 | 7,5 | -8,7 |
| 0 | 8 | 2 | 5,8* | 1,8 | 1 | 9 | 0 | 17,0 | 15,0 |
| 0 | 8 | 3 | 40,2 | 39,6 | 1 | 9 | 1 | 8,5 | 6,9 |
| 0 | 8 | 4 | 5,8* | -1,7 | 1 | 9 | 2 | 10,0 | 8,7 |
| 0 | 10 | 0 | 5,8* | -3,4 | 2 | 1 | 4 | 45,5 | -47,0 |
| 0 | 10 | 1 | 5,8* | -3,5 | 2 | 1 | 5 | 5,5* | 2,1 |
| 0 | 10 | 2 | 6,8 | -4,2 | 2 | 2 | 4 | 20,1 | -21,2 |
| 1 | 0 | 2 | 67,5 | -69,7 | 2 | 2 | 5 | 5,5* | 1,0 |
| 1 | 0 | 4 | 20,5 | -20,0 | 2 | 3 | 3 | 5,5* | -1,6 |
| 1 | 0 | 6 | 3,8* | 9,1 | 2 | 3 | 4 | 5,5* | -0,8 |
| 1 | 1 | 2 | 5,7 | 4,7 | 2 | 3 | 5 | 17,2 | 17,9 |
| 1 | 1 | 3 | 24,9 | -23,6 | 2 | 4 | 2 | 9,2 | -9,4 |
| 1 | 1 | 4 | 12,6 | -11,6 | 2 | 4 | 3 | 26,5 | -27,6 |
| 1 | 1 | 5 | 10,5 | -9,4 | 2 | 4 | 4 | 11,5 | 11,5 |
| 1 | 1 | 6 | 7,6 | -7,8 | 2 | 4 | 5 | 7,7 | -7,9 |
| 1 | 2 | 1 | 134,4 | -129,8 | 2 | 5 | 1 | 21,4 | 19,9 |
| 1 | 2 | 2 | 61,8 | 64,3 | 2 | 5 | 2 | 41,8 | 38,7 |
| 1 | 2 | 3 | 25,3 | -24,2 | 2 | 5 | 3 | 7,7 | -6,3 |
| 1 | 2 | 4 | 22,6 | 20,9 | 2 | 5 | 4 | 21,5 | 22,0 |
| 1 | 2 | 5 | 13,4 | 13,8 | 2 | 5 | 5 | 16,2 | -13,1 |
| 1 | 2 | 6 | 3,8* | -2,0 | 2 | 7 | 1 | 27,9 | 29,3 |
| 1 | 3 | 0 | 3,8 | -2,9 | 2 | 7 | 2 | 11,3 | 9,7 |
| 1 | 3 | 1 | 56,5 | -58,4 | 2 | 7 | 3 | 5,5* | 5,8 |
| 1 | 3 | 2 | 11,2 | 11,8 | 2 | 8 | 0 | 12,5 | -13,6 |
| 1 | 3 | 3 | 66,1 | -69,1 | 2 | 8 | 1 | 7,7 | -5,3 |
| 1 | 3 | 4 | 14,5 | 14,0 | 2 | 8 | 2 | 7,7 | -5,3 |
| 1 | 3 | 5 | 17,6 | -18,0 | 2 | 9 | 1 | 19,7 | 21,7 |

d'eux. On peut en déduire l'incertitude sur chacune des coordonnées x_i des atomes appartenant à un groupe;* en effet, x_i est une fonction des paramètres moléculaires de l'unité rigide à laquelle appartient l'atome considéré:

$$x_i = f(e_1, e_2, \dots, e_k, \dots)$$

La variance de x_i est calculée à l'aide de la formule (Busing, Martin & Levy, 1964):

$$\sigma^2(x_i) = \sum_m \sum_n (\partial f / \partial e_m) (\partial f / \partial e_n) \sigma_{mn}$$

la sommation étant étendue à tous les paramètres dont est fonction la coordonnée x_i ; σ_{mn} est la covariance des paramètres e_m et e_n . Les expressions des dérivées de la fonction f sont données dans l'Appendice V. Notons que la variance $\sigma^2(x_i)$ ne dépend pas du choix de l'origine du système S_3 .

Applications du programme *ORION*

ORION est écrit en langage Fortran V pour ordinateur Univac 1108. Nous allons donner maintenant quelques exemples d'application de l'affinement par groupes rigides dont certains ont déjà été signalés (Scheringer, 1963; Doedens, 1970); les problèmes de contraintes à l'affinement posés par Pawley (1969) trouvent ainsi une solution simple. Bien entendu, *ORION* offre les mêmes possibilités que les programmes d'affinement usuels (tel le programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy, 1962).

(1) *Affinement avec un nombre restreint de réflexions*: dans tous les cas (conditions expérimentales difficiles, structures très agitées, cristal dégradé, ...) où le rapport du nombre de réflexions indépendantes au nombre de paramètres affinés est faible (pour fixer les idées, inférieur à 2), il est préférable de procéder à un affinement par groupe en imposant au bloc-molécule, partie de molécule par exemple - une forme connue par ailleurs. Une application importante est celle de la radio-cristallographie sous pression; l'étude du monochlorobenzène, traité dans la partie I, en constitue un exemple caractéristique.

(2) *Désordre*: bon nombre de structures moléculaires sont désordonnées, qu'il s'agisse d'un désordre statique ou dynamique. Un facteur de structure expérimental n'est alors que la moyenne des facteurs de structure des différentes mailles du cristal désordonné; ceci revient à décrire le cristal comme s'il était constitué de mailles identiques, chacune d'elles contenant toutes les orientations possibles de chaque molécule pondérées par un facteur d'occupation égal à $1/N$, où N est le nombre de sites occupés. En pareil cas, un affinement par groupe tient compte du fait que la molécule elle-même n'est pas affectée par le désordre, alors que l'affinement ato-

mique n'a généralement pas de sens ainsi qu'on peut le constater sur les deux exemples suivants étudiés par notre équipe:

(a) - le furanne C_4H_4O cristallise entre 187 et 150 K dans une variété dynamiquement désordonnée. Chaque molécule se réoriente aléatoirement, autour d'un axe perpendiculaire au plan du cycle, entre quatre positions (Fourme, 1969), ce qui provoque de multiples recouvrements atomiques. La forme de la molécule a été déterminée après résolution par diffraction X de la variété ordonnée du furanne (au-dessous de 150 K). Un affinement par groupe de la phase désordonnée a permis d'obtenir un indice résiduel de 0,078 et une estimation physiquement plausible des erreurs sur les positions des atomes de cette molécule (Fourme, 1970).

(b) - Le 1,2,3-trichloro-4,5,6-triméthylbenzène effectue également, à 298 K, des réorientations autour de son axe pseudo-sénaire. La diffraction X 'voit' seulement la superposition de la même molécule dans six orientations différentes. Seul un affinement des paramètres de cette molécule 'moyenne' a un sens; l'indice résiduel final R vaut 0,08 (Fourme, 1970).

(3) - *L'unité asymétrique contient plusieurs molécules*: l'affinement par groupe permet d'imposer des formes identiques aux molécules cristallographiquement non équivalentes. Ainsi a pu être traitée la structure du 1,2,3-trichloro-4,5,6-triméthylbenzène dans sa phase ordonnée à 173 K. L'affinement atomique était impossible pour plusieurs raisons (Fourme, 1970):

- la structure est maclée: elle est organisée en domaines antiferroélectriques,
- les cycles benzéniques des molécules indépendantes, mais non les autres atomes, sont reliés par un plan de glissement, d'où des couplages entre paramètres lors de l'affinement,
- le nombre de réflexions observées est relativement peu élevé en raison de la dégradation du cristal à la transition.

L'indice résiduel final est $R=0,138$.

(4) *Etude des déformations moléculaires*: Pour étudier les déformations dues au champ cristallin, un procédé consiste à faire d'abord un affinement par groupe en contraignant la molécule engagée dans le réseau à conserver la forme trouvée à l'état quasi-libre, puis 'libérer' les atomes en affinant leurs coordonnées individuelles. Clavaguera-Plaja (1970) a appliqué ce traitement à trois dérivés monohalogénés du benzène (fluoro, chloro et bromobenzène).

(5) *Accélération de la convergence d'un affinement*: le nombre très restreint de paramètres variables lors d'un affinement par groupe permet en règle générale une convergence très rapide, même lorsque la solution de départ est assez erronée. Lors de ce traitement

* On néglige ici toute erreur sur le modèle moléculaire. Il serait aisé d'en tenir compte.

d'ailleurs, il suffit d'utiliser un nombre peu élevé de réflexions. L'affinement est ensuite poursuivi de manière habituelle.

Positions spéciales

Quand un bloc rigide est situé en position particulière dans la maille cristalline, ses paramètres sont soumis à certaines contraintes. L'utilisation du système orthogonal S_2 et la possibilité de l'orienter à volonté permettent d'affiner la position du bloc de manière appropriée à chaque cas. Citons un exemple, illustrant les possibilités offertes: le fluorobenzène (Henshaw, 1961) cristallise dans les groupes $P4_12_12_1$ ou $P4_32_12_2$ avec quatre molécules par maille. L'axe de symétrie d'ordre 2 d'une des molécules est confondu avec l'axe binaire [110]. En faisant subir (Fig. 5) au système S_2 une rotation de $\pi/4$ autour de l'axe c , on obtient un nouveau système S'_2 dans lequel:

$$\theta_2 = \theta_3 = 0, \quad u_2 = u_3 = 0,$$

les paramètres à affiner étant θ_1 et u_1 (il s'agit bien des déplacements de la molécule qui respectent la symétrie de site). Le tenseur d'agitation thermique des trois atomes en position spéciale prend une forme simple dans le système S'_2 :*

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{22} & \beta_{23} \\ 0 & \beta_{23} & \beta_{33} \end{bmatrix}$$

Les seuls paramètres à affiner restant β_{11} , β_{22} , β_{23} , β_{33} . Les calculs n'étant pas effectués dans S_1 , des sous-programmes spéciaux tels que *PATCH*, *RESETX*, *RESETB* (Busing *et al.*, 1962) ne sont plus nécessaires pour imposer, à chaque cycle d'affinement, les contraintes dues à la symétrie du site. La convergence en est améliorée.

APPENDICE I Notations utilisées

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$: paramètres du réseau direct
 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$: paramètres du réseau réciproque
 N : nombre total d'atomes dans l'unité asymétrique
 i : indice d'un atome
 s : nombre total d'opérations de symétrie
 j : indice d'une opération de symétrie
 S_1 : système de la maille
 S_2 : système orthogonal lié à S_1
 S_3 : système orthonormé lié à un bloc
 n : nombre total d'atomes dans un bloc rigide
 X_i, Y_i, Z_i : vecteurs définissant la position de l'atome i par rapport aux origines respectives de S_1, S_2 et S_3 .
 O : matrice d'orthogonalisation du système de la maille
 O^{-1} : matrice inverse de O
 u_k : coordonnées réduites, exprimées dans S_2 , de l'origine de S_3

u : vecteur de composantes u_k
 θ_k : angles de rotation de S_3 autour des axes du système S_2
 V : matrice orthogonale de rotation d'un groupe
 y_k : coordonnées réduites d'un atome dans S_2
 x_i : coordonnées réduites d'un atome dans S_1
 e_k : paramètres variables
 h_m : indices de Miller
 H : vecteur de composantes h_m
 F_H : facteur de structure de la réflexion H
 φ_H : phase de F_H
 A_H : partie réelle de F_H
 B_H : partie imaginaire de F_H
 $f_{i,H}$: facteur de diffusion de l'atome i pour la réflexion H
 $W_{ij,H}$: coefficient d'agitation thermique
 ϱ_H : $(\sin \theta/\lambda)^2$ (θ angle de Bragg; λ longueur d'onde)
 β_i : facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome i
 $\beta_{i,mn}$: facteur d'agitation thermique anisotrope de l'atome i .
 \mathcal{T}_j : vecteur de translation de l'opération de symétrie j
 \mathcal{R}_j : matrice de rotation de l'opération de symétrie j
 $T_j = 2\pi \mathcal{T}_j$
 $R_j = 2\pi \mathcal{R}_j O^{-1}$

APPENDICE II

Matrice de rotation

La matrice V est le produit des trois matrices de rotation V_1, V_2, V_3 autour de chacun des axes de S_2 :

$$V_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 \\ 0 & \sin \theta_1 & \cos \theta_1 \end{bmatrix} \quad V_2 = \begin{bmatrix} \cos \theta_2 & 0 & \sin \theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{bmatrix}$$

$$V_3 = \begin{bmatrix} \cos \theta_3 & -\sin \theta_3 & 0 \\ \sin \theta_3 & \cos \theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$V = V_3 V_2 V_1$$

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

avec $V_{11} = \cos \theta_2 \cos \theta_3$
 $V_{12} = -\cos \theta_1 \sin \theta_3 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3$
 $V_{13} = \sin \theta_1 \sin \theta_3 + \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3$
 $V_{21} = \cos \theta_2 \sin \theta_3$

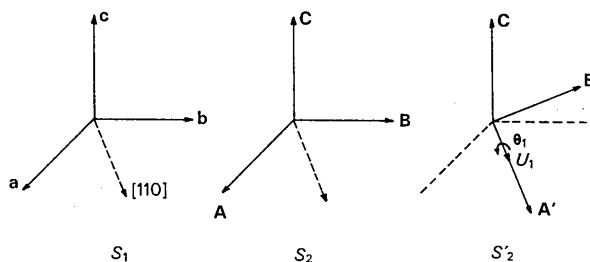


Fig. 5. Définition du référentiel S_2 dans le cas du monofluorobenzène.

* Cf. par exemple, Schomaker & Trueblood (1968).

$$\begin{aligned} V_{22} &= \cos \theta_1 \cos \theta_3 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 \\ V_{23} &= -\sin \theta_1 \cos \theta_3 + \cos \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 \\ V_{31} &= -\sin \theta_2 \\ V_{32} &= \sin \theta_1 \cos \theta_2 \\ V_{33} &= \cos \theta_1 \cos \theta_2 \end{aligned}$$

APPENDICE III

Dérivées de $F_{\mathbf{H}}$

La dérivée du module du facteur de structure $F_{\mathbf{H}}$ par rapport à un des paramètres variables e_k vaut:

$$\partial |F_{\mathbf{H}}| / \partial e_k = (A_{\mathbf{H}} \partial A_{\mathbf{H}} / \partial e_k + B_{\mathbf{H}} \partial B_{\mathbf{H}} / \partial e_k) / |F_{\mathbf{H}}|.$$

Les expressions des dérivées de $A_{\mathbf{H}}$ et $B_{\mathbf{H}}$ par rapport aux différents paramètres sont:

- rotation θ_k :

$$\begin{aligned} \partial A_{\mathbf{H}} / \partial \theta_k &= - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \\ &\quad \times \sin \varphi_{ij, \mathbf{H}} [\mathbf{H} \cdot (R_j \partial V / \partial \theta_k \mathbf{Z}_i)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial B_{\mathbf{H}} / \partial \theta_k &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \\ &\quad \times \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}} [\mathbf{H} \cdot (R_j \partial V / \partial \theta_k \mathbf{Z}_i)] \end{aligned}$$

où $\partial V / \partial \theta_k$ est la matrice dérivée de V par rapport à θ_k (voir l'Appendice IV)

- translation u_k : si h_1, h_2 et h_3 sont les indices de Miller de la réflexion \mathbf{H} , on obtient:

$$\begin{aligned} \partial A_{\mathbf{H}} / \partial u_k &= - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \\ &\quad \times \sin \varphi_{ij, \mathbf{H}} \left(\sum_{l=1}^{31} R_{j, lk} h_l \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial B_{\mathbf{H}} / \partial u_k &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \\ &\quad \times \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}} \left(\sum_{l=1}^3 R_{j, lk} h_l \right) \end{aligned}$$

$R_{j, lk}$ désignant l'élément (l, k) de la matrice R_j .

- paramètre atomique y_k : de la relation (3), on déduit:

$$\begin{aligned} \partial A_{\mathbf{H}} / \partial y_k &= - \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \\ &\quad \times \sin \varphi_{ij, \mathbf{H}} \left(\sum_{l=1}^3 R_{j, lk} h_l \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial B_{\mathbf{H}} / \partial y_k &= \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \\ &\quad \times \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}} \left(\sum_{l=1}^3 R_{j, lk} h_l \right) \end{aligned}$$

- facteur d'agitation thermique isotrope de $W_{ij, \mathbf{H}} = \varrho_{\mathbf{H}} \beta_i$, il vient:

$$\partial A_{\mathbf{H}} / \partial \beta_i = \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-\varrho_{\mathbf{H}} \beta_i) \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}} \times (-\varrho_{\mathbf{H}})$$

$$\partial B_{\mathbf{H}} / \partial \beta_i = \sum_{j=1}^s f_{i, \mathbf{H}} \exp(-\varrho_{\mathbf{H}} \beta_i) \sin \varphi_{ij, \mathbf{H}} \times (-\varrho_{\mathbf{H}})$$

- facteurs d'agitation thermique anisotrope: on écrit:

$$\begin{aligned} W_{ij, \mathbf{H}} &= (h_1^2)_j \beta_{i, 11} + (h_2^2)_j \beta_{i, 22} + (h_3^2)_j \beta_{i, 33} \\ &\quad + (2h_1 h_2)_j \beta_{i, 12} + (2h_1 h_3)_j \beta_{i, 13} + (2h_2 h_3)_j \beta_{i, 23} \end{aligned}$$

où $(h_1^2)_j, (2h_1 h_2)_j, \dots$ sont les produits d'indices transformés correspondant à la j -ième opération de symétrie (Busing, Martin & Levy, 1962). Finalement:

$$\partial A_{\mathbf{H}} / \partial \beta_{i, mm} = - \sum_{j=1}^s (h_m^2)_j f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}}$$

$$\partial A_{\mathbf{H}} / \partial \beta_{i, mn} = - \sum_{j=1}^s (2h_m h_n)_j f_{i, \mathbf{H}} \exp(-W_{ij, \mathbf{H}}) \cos \varphi_{ij, \mathbf{H}}$$

et des expressions analogues pour les dérivées de $B_{\mathbf{H}}$.

APPENDICE IV

Dérivées de la matrice de rotation

$$\partial V / \partial \theta_1 = \begin{bmatrix} 0 & V_{13} & -V_{12} \\ 0 & V_{23} & -V_{22} \\ 0 & V_{33} & -V_{32} \end{bmatrix}$$

$$\partial V / \partial \theta_2 = \begin{bmatrix} -\sin \theta_2 \cos \theta_3 & V_{11} \sin \theta_1 & V_{11} \cos \theta_1 \\ -\sin \theta_2 \sin \theta_3 & V_{21} \sin \theta_1 & V_{21} \cos \theta_1 \\ -\cos \theta_2 & V_{31} \sin \theta_1 & V_{31} \cos \theta_1 \end{bmatrix}$$

$$\partial V / \partial \theta_3 = \begin{bmatrix} -V_{21} & -V_{22} & -V_{23} \\ V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

APPENDICE V

Dérivées des coordonnées des atomes d'un groupe

D'après la relation (2):

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

Les dérivées des coordonnées x_l par rapport aux paramètres moléculaires e_k sont:

$$\frac{\partial x_l}{\partial e_k} = \sum_{m=1}^3 (O^{-1})_{lm} \frac{\partial y_m}{\partial e_k}$$

où $(O^{-1})_{lm}$ désigne l'élément (l, m) de la matrice O^{-1} . - si e_k est un paramètres de translation u_m :

$$\frac{\partial x_l}{\partial u_m} = (O^{-1})_{lm} \quad (l, m = 1, 2 \text{ ou } 3)$$

- si e_k est un paramètre de rotation θ_m :

$$\frac{\partial x_l}{\partial \theta_m} = \sum_{n=1}^3 (O^{-1})_{ln} \frac{\partial y_n}{\partial \theta_m}$$

où $\frac{\partial y_n}{\partial \theta_m}$ est la n -ième composante du vecteur $\frac{\partial V}{\partial \theta_m} \mathbf{Z}$.

Références

- BRADLEY, C. C., GEBBIE, H. A., GILBY, A. C., KECHIN, V. V. & KING, J. H. (1966). *Nature, Lond.* **211**, 840.
- BRIDGMAN, P. W. (1942). *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.* **74**, 399.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CLAVAGUERA-PLAJA, N. (1970). Thèse Doct. Troisième Cycle, Orsay.
- DOEDENS, R. J. (1970). In *Crystallographic Computing*, p. 198. Copenhagen: Munksgaard.
- DRICKAMER, H. G. (1967). *Science*, **156**, 1183.
- FOURME, R. (1968). *J. Appl. Cryst.* **1**, 23.
- FOURME, R. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268 C**, 931.
- FOURME, R. (1970). Thèse Doct., Paris.
- HENSHAW, D. E. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1080.
- HYBL, A., RUNDLE, R. E. & WILLIAMS, D. E. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2779.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LA PLACA, S. J. & IBERS, J. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 511.
- LIPPINCOTT, E. R., WEIR, C. E., VAN VALKENBURG, A. & BUNTING, E. N. (1960). *Spectr. Acta*, **16**, 58.
- PAWLEY, G. S. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 531.
- PIERMARINI, G. J., MIGHELL, A. D., WEIR, C. E. & BLOCK, S. (1969). *Science*, **165**, 1255.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695.
- SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- VALKENBURG, A. VAN (1962). In *High Pressure Measurements*, p. 87. Washington: Butterworths.
- VALLINO, M. (1969). *J. Organometal. Chem.* **20**, 1.
- VU, H. (1970). Communication privée.
- WEIR, C. E., BLOCK, S. & PIERMARINI, G. J. (1965). *J. Res. Natl. Bur. Standards.* **69 C**, 275.
- WEIR, C. E., PIERMARINI, G. J. & BLOCK, S. (1969). *Trans. A.C.A.* **5**, 105.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 2380

Reflection Intensity Measurement by Screenless Precession Photography

BY NGUYEN-HUU XUONG AND STEPHAN T. FREER

Departments of Chemistry, Biology and Physics, University of California, San Diego, La Jolla, California 92037, U.S.A.

(Received 11 January 1971)

When the layer-line screen is discarded the crystal irradiation time required to expose a set of intensity data films with the precession camera can be reduced by an order of magnitude. Although the resulting diffraction pattern is too complex to be indexed by inspection, it can be readily interpreted by computer. The theory and practice of screenless precession photography are presented: mathematical expressions giving the film coordinates of recorded reflections are derived, the technique of film measurement with an automatic scanning densitometer is explained, the film-processing computer programs are described, the strategy for data collection is outlined, and intensity data measured by the screenless precession method are compared with data measured by an automatic diffractometer.

Introduction

The precession camera is used in many laboratories for measurement of X-ray intensity data. Usually, a layer-line screen is mounted on the camera to block out all reflections except those lying in a single plane of the reciprocal lattice; the films can then be indexed by inspection and measured with a simple microdensitometer. But, as we pointed out in an earlier communication (Xuong, Kraut, Seely, Freer & Wright, 1968), the advent of the automatic densitometer directly linked either to a small computer or to a magnetic tape drive (Abrahamsson, 1966; Arndt, Crowther, & Mallett, 1968; Xuong, 1969) makes it possible to dispense with the layer-line screen because the resulting diffraction pattern, although complex, can be readily indexed by computer. Such screenless precession photography of-

fers advantages over normal layer-line screen precession photography, particularly for crystals with large unit cells: the efficiency of data collection is greatly increased since all diffracted rays are recorded on the film; exposure time is cut down by an order of magnitude because a smaller precession angle, *e.g.*, 2° instead of 21° , is required; and precise alignment of the crystal is not necessary in the absence of a layer-line screen (Xuong *et al.*, 1968).

We here present the theory and practice of screenless precession photography. We first derive expressions giving the film coordinates of recorded reflections, explain the technique of film measurement, and then describe the film-processing computer programs. Finally, we outline the strategy for data collection and discuss the quality of the intensity data obtained with this method.