

overall shape changes that occur in the macroscopic crystals on transformation from monoclinic to triclinic symmetry.

I am grateful to Dr G. Gafner and Mr R. M. Mayer for their help with the experimental work.

#### References

- BRAGG, W. L. (1937). *The Atomic Structure of Minerals*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- BUERGER, M. J. (1942). *X-ray Crystallography*. New York: Wiley.
- BUERGER, M. J. (1960). *Crystal-structure Analysis*. New York: Wiley.
- CAHN, R. W. (1954). *Advanc. Phys.* **3**, 363.
- DEAN, C., POLLAK, M., CRAVEN, B. M. & JEFFREY, G. A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 710.
- DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. H. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- GAFNER, G. & HERBSTEIN, F. H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 702.
- HERBSTEIN, F. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1094.
- MASON, R. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 329.
- MONFILS, A. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **241**, 561.

*Acta Cryst.* (1965). **18**, 1000

### Adaptation du Photosommateur au Calcul Photométrique Direct

PAR GÉRARD VON ELLER

Laboratoire de Rayons X de l'IRChA, 12, quai Henri IV, Paris IV<sup>e</sup>, France

(Reçu le 1 septembre 1964)

The photosummator has been adapted to quantitative work (moduli and phases). For this purpose it has been slightly modified, so that photometric measurements become possible when the direction of light in the apparatus is reversed. In the trial-and-error method, it is easy to perform three cycles in one day for a rather complex structure, *without having to note the atomic coordinates*.

Quant à la nature de ses ressources le photosommateur harmonique (v. Eller, 1955) constitue un outil bien adapté au travail des cristallographes si l'on songe qu'une expression qualitative des valeurs prises par les séries de Fourier suffit, en général, du moment que la géométrie des détails est rendue avec fidélité.

Il est pourtant des circonstances où l'on pouvait souhaiter soit davantage de rapidité, soit des indications plus quantitatives. En particulier, si le calcul optique des signes des facteurs de structure par la méthode de la phase auxiliaire (v. Eller, 1955, p. 181) à partir d'une hypothèse de répartition des atomes dans une maille centrosymétrique reste aisé, on ne peut plus en dire autant dans le cas des structures non centrées où il devient nécessaire de lier à chaque indice cristallographique une couronne de points photographiques correspondant à des phases espacées de 10 ccy et dont chacun requiert le passage sous le curseur de toutes les positions atomiques de la maille. Le procédé reste certes rentable tant que l'on ne dispose pas immédiatement d'une calculatrice électronique, mais il n'en laisse pas moins d'être fastidieux.

Nous avons donc recherché une adaptation du photosommateur au travail photométrique qui permette l'obtention de résultats directement numériques sans obliger à abandonner aucune des ressources photographiques habituelles.

#### Principe

On utilise le principe du retour inverse de la lumière.

Dans la fonction habituelle, photographique, du photosommateur, chaque point  $xy$  du plan de l'émulsion est prêt à enregistrer, modulé par la grille cosinusoidale déphasée d'un angle  $\psi$ , un flux lumineux émis par la source linéaire. Ce flux est l'analogue de la contribution trigonométrique à  $xy$ , pour la phase  $\psi$ , du point  $hk$  visé sur le plateau par le curseur. (La photographie s'accommode, pour simuler l'amplitude de Fourier correspondante, d'un temps de pose spécifique de chaque  $hk$  à brillance constante de la fente lumineuse, mais rien n'empêcherait d'opérer à temps constant en spécifiant la brillance.)

Inversement, chaque point  $xy$ , émetteur de lumière au lieu d'être récepteur, enverrait, à travers la grille déphasée d'un angle  $\psi$ , sur une fente réceptrice au lieu d'être émettrice, un flux lumineux dont la valeur intégrale représenterait l'analogue de la contribution trigonométrique à  $hk$  visé par le curseur, pour la phase  $\psi$ , du point  $xy$ .

Plus généralement, toujours dans les mêmes conditions, un modèle lumineux complet de la fonction à analyser, disposé à l'emplacement de l'émulsion photosensible, enverrait sur la fente du photosommateur un flux qu'il suffirait de mesurer pour obtenir la valeur

numérique de la transformée de Fourier au point  $hk$  de l'espace inverse. C'est cette idée qui a été mise à profit.

### Conception

En gros, une modification et deux adjonctions pourraient suffire pour adapter le photosommateur au calcul photométrique. La première concerne la fente, qu'il faut rendre apte à enregistrer un flux lumineux. Les secondes consistent, l'une en un dispositif abritant un phototube destiné à la mesure du flux reçu par la fente et comprenant ses annexes: alimentation stabilisée et galvanomètre; l'autre en une boîte à lumière destinée à recevoir le modèle de la fonction à transformer, et qui est susceptible de prendre la place du châssis photographique habituel.

### Réalisation

#### *Aménagement de la fente*

Il s'agit de rendre mesurable l'intégrale du flux reçu par la fente. Une première disposition consiste à rendre cette dernière diffusante vers l'intérieur de sa boîte à lumière en la doublant d'une lame de plexiglas opale. Puis il convient de vider la boîte à lumière, dans la mesure du possible, de tout obstacle de manière à la rapprocher d'une sphère d'Ulbricht: suppression de l'écran diffusant (auquel la lame opale a d'ailleurs retiré son sens), renvoi vers l'extérieur de la boîte à lumière, au moyen d'une poulie supplémentaire, du câble de liaison grille-curseur et du contre-poids qui le tend. Enfin découpage, dans le couvercle arrière de la boîte, d'une fenêtre rectangulaire représentant la sortie de la sphère d'Ulbricht et par où 'regarde' le phototube. Rien n'est changé aux lampes fournissant l'éclairage dans la fonction photographique.

#### *Mesure photométrique*

Le groupe de mesure est entièrement extérieur au photosommateur traditionnel.

Le phototube  $\Phi$  est de type à fenêtre latérale et doit autant que possible apercevoir dans son champ la totalité de la fente, avec un recul suffisant pour que les extrémités de cette dernière ne soient pas vues en incidence trop oblique (néanmoins ces conditions ne sont pas impérieuses, étant donné l'aspect 'sphère d'Ulbricht' de l'enceinte réceptrice).  $\Phi$  est contenu dans un boîtier cylindrique ajusté au couvercle arrière de la boîte à lumière (Fig. 1). Par ailleurs il est capital de le protéger contre tout aveuglement pouvant résulter de l'allumage de la source lors de l'utilisation du photosommateur en fonction photographique. Dans ce but il est coiffé d'un barillet pivotant manipulable de l'extérieur, coaxial et intérieur au boîtier, ajouré d'un côté et agissant suivant sa position sur un micro-rupteur qui exclut l'allumage de la source lorsque le phototube est exposé.

L'alimentation doit fournir une tension bien stabilisée allant de 400 à 1500 volts pour neuf dynodes, à

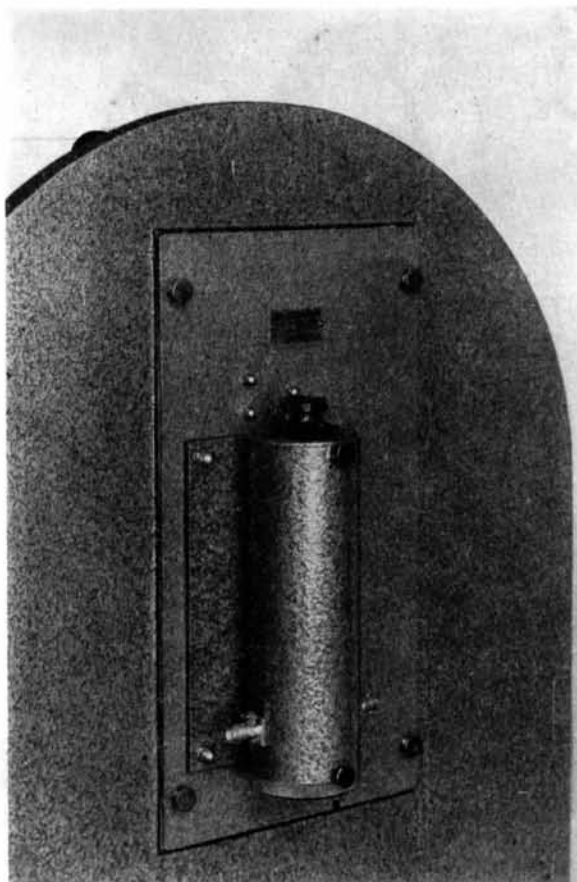


Fig. 1. Boîtier du phototube sur le couvercle arrière du photosommateur; au sommet du cylindre, le bouton de manœuvre du barillet.

2000 volts pour dix dynodes. La sortie peut s'effectuer directement sur un galvanomètre de type courant.

#### *Modèle lumineux*

La confection du modèle lumineux lui-même peut poser des problèmes lorsqu'il s'agit de simuler des fonctions quelconques et nous n'avons pas encore cherché à les résoudre dans les circonstances les plus générales. Pourtant on obtient d'excellents résultats dans la méthode d'essai-erreur en utilisant de simples feuilles de papier noir portant aux emplacements atomiques des perforations circulaires de surface proportionnelle au nombre d'électrons. Reste l'éclairage. La difficulté consiste à obtenir une aire diffusante aussi régulière que possible sur  $18 \times 24$  cm. La solution suivante a été adoptée.

Une enceinte métallique (Fig. 2) intérieurement blanche et mate, aussi volumineuse que le permet l'espace compris entre les deux plateaux (dans les exemplaires les plus récents du photosommateur cet espace a été accru par allongement des colonnettes intercalaires), comporte une fenêtre en plexiglas opale d'au moins  $18 \times 24$  cm. Contre son fond plat se trouve plaqué un tube fluorescent d'enseigne lumineuse coudé en spirale,

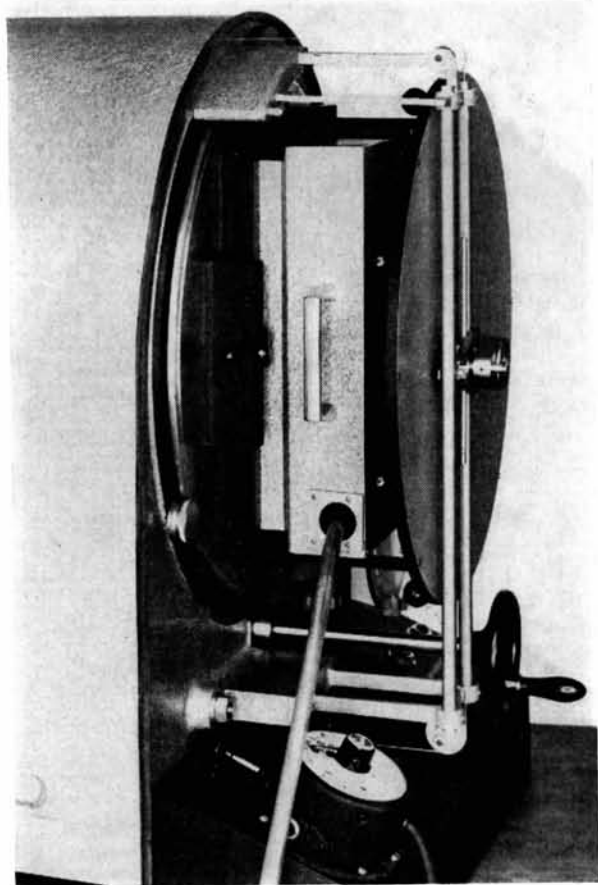


Fig. 2. Boîte à lumière porte-modèle logée entre les deux plateaux.

alimenté sous 0 à 2000 volts par un transformateur spécial, extérieur à l'appareil, dont le primaire est branché sur le rototransformateur qui contrôle également l'intensité de la source dans la fonction photographique. La boîte métallique est conçue de manière à pouvoir prendre place dans le cadre récepteur dans les mêmes conditions que le châssis photographique. Le modèle de papier, recouvrant le diffuseur opale, occupe alors le même plan qu'en temps ordinaire l'émulsion photosensible: la même échelle est ainsi assurée au modèle et aux photosommes correspondantes.

La qualité des résultats est extrêmement sensible non seulement à l'exactitude de l'échelle, mais encore au centrage et à l'orientation du modèle qui doivent coïncider avec précision avec le centrage et l'orientation des photosommes que l'on obtiendrait à partir du spectre affiché au plateau. On fixe donc le modèle sur un cadre de bois portant des repères relatifs à des axes orthogonaux passant par l'axe optique du photosommateur et qui vient s'emboîter sans jeu dans une avancée de la boîte métallique.

#### Dispositions particulières

D'une façon générale les modalités d'emploi du photosommateur en fonction photométrique sont

beaucoup plus strictes et il convient d'éliminer toute lumière parasite: toute fuite doit être neutralisée et il est nécessaire de tapisser l'intérieur de l'appareil d'un enduit ayant l'albedo du velours noir.

#### Remarques

##### Boîte à lumière

La brillance d'un tube fluorescent n'est pas stable en fonction du temps: on observe une lente dérive s'étalant sur quelques heures, probablement en rapport avec la température du tube. Pour une tension primaire de 100 volts (alimentation nominale du transformateur: 220 volts) on mesure un écart qui atteint facilement 7% de la lecture moyenne. On n'a pas cherché à pallier techniquement cet inconvénient car son élimination est des plus simples par voie mathématique (voir paragraphe suivant).

##### Grille cosinusoidale

La grille se présente en principe comme une juxtaposition de motifs cosinusoidaux opaques à la lumière. Mais cette opacité n'est jamais totale. Par ailleurs, on vient de le voir, la brillance du tube fluorescent varie en fonction du temps. Il y a lieu de neutraliser ces effets.

Soient donc respectivement  $\kappa$  et 1 (voir Fig. 3) les transmissions optiques des noirs et des blancs de la grille, et  $I$  l'intensité lumineuse du modèle. Alors un point  $xy$  projette sur la fente l'ombre d'une verticale de la grille qui laisse subsister un flux intégral

$$I\{1 + \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]\} + I\kappa\{1 - \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]\} = I\{(1 + \kappa) + (1 - \kappa) \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]\}.$$

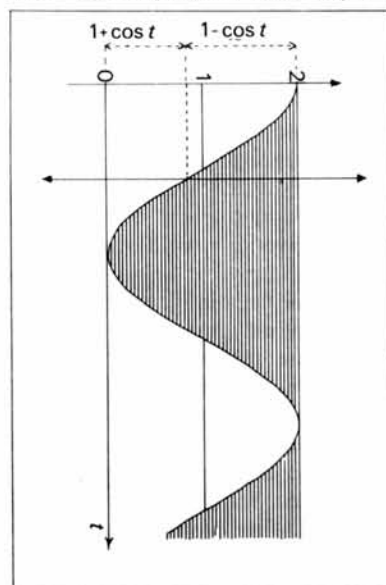


Fig. 3. Mise en évidence, pour l'arc  $t = 2\pi(hx + ky) + \psi$ , de l'analogie optique de son cosinus: en plus de la partie 'blanche' correspondant à  $1 + \cos t$ , la partie 'noire' de la grille, de transmission  $\kappa$ , laisse passer un flux proportionnel à  $\kappa(1 - \cos t)$ .

Dans ces conditions le galvanomètre de sensibilité  $\mu$  accuse pour les phases  $\psi$  et  $\pi + \psi$  des déviations  $\delta^+$  et  $\delta^-$  telles que

$$\delta^+ = I\mu\{(1 + \kappa) + (1 - \kappa) \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]\}$$

$$\delta^- = I\mu\{(1 + \kappa) - (1 - \kappa) \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]\}$$

dont la différence et la somme sont données respectivement par

$$\Delta = \delta^+ - \delta^- = 2I\mu(1 - \kappa) \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]$$

et  $\Sigma = \delta^+ + \delta^- = 2I\mu(1 + \kappa)$ .

On tire alors du rapport

$$\Delta/\Sigma = [(1 - \kappa)/(1 + \kappa)] \cos [2\pi(hx + ky) + \psi]$$

une détermination de  $\cos [2\pi(hx + ky) + \psi]$  proche de sa valeur absolue, avec élimination complète de  $I$  et  $\mu$ . (Pour une densité optique de 2,5,  $(1 - \kappa)/(1 + \kappa)$  vaut environ 0,993.)

Toute mesure au photosommeur, pour prétendre à la précision, doit donc comporter les relevés de deux déviations du galvanomètre effectués pour des phases différant de  $\pi$ , ainsi que le calcul de la grandeur  $\Delta/\Sigma$ . Un abaque a été dressé (Fig. 4) pour l'obtention directe de ce rapport à partir de  $\delta^+$  et  $\delta^-$ . La valeur s'en lit à l'intersection des abscisses et de la droite qui joint les valeurs pointées sur les axes  $\delta^+$  et  $\delta^-$ .

### Applications

Les applications possibles sont fort nombreuses. On peut ainsi songer avec avantage au calcul de la fonction de Patterson (au porte-châssis: modèle lumineux du réseau réciproque; au plateau: dessin de la maille; cette application est en cours d'expérimentation), des domaines interdits (photosomme de la fonction génératrice comme modèle lumineux, réseau réciproque au

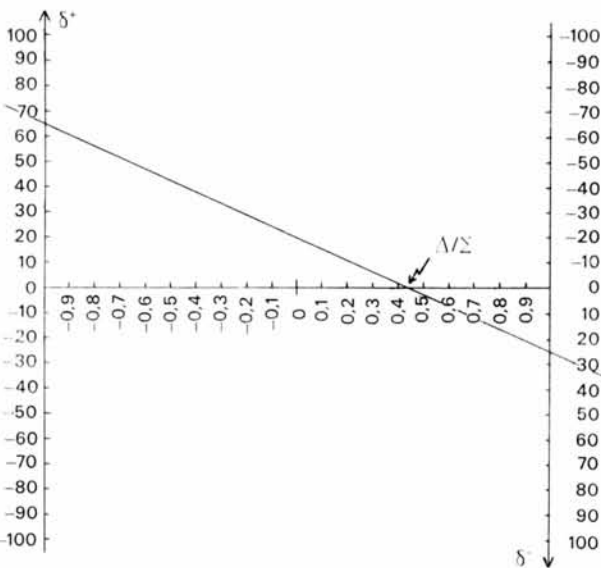


Fig. 4. Abaque donnant  $\Delta/\Sigma$  directement en fonction de  $\delta^+$  et  $\delta^-$ .

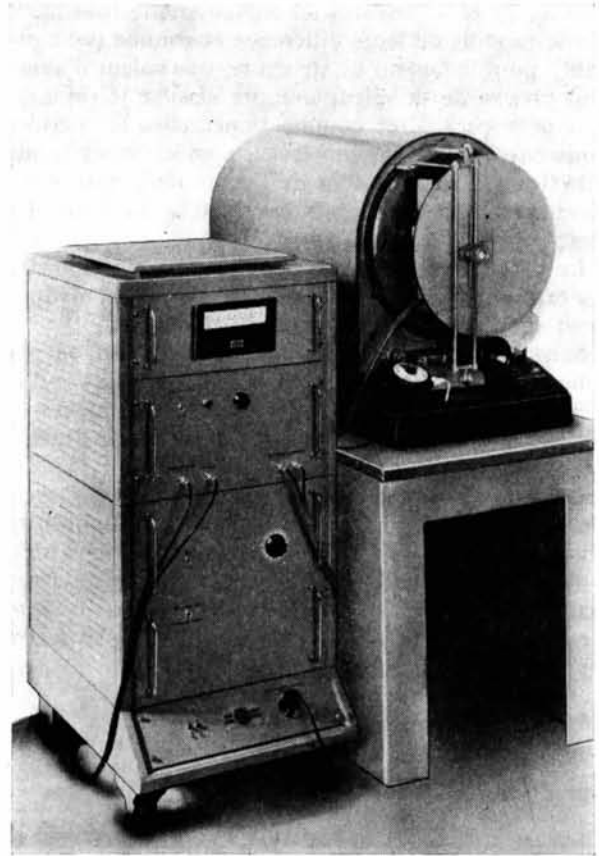


Fig. 5. Vue d'ensemble du photosommeur et de son meuble d'alimentation contenant également le galvanomètre (Photos Beaudouin).

plateau). Néanmoins seule la méthode d'essai-erreur nous a donné l'occasion d'une expérience quotidienne.

### Méthode d'essai - erreur

Jusqu'à ce jour la technique ne s'est avérée vraiment commode (mais ce au plus haut point) que pour les projections bidimensionnelles.

On affiche au plateau un dessin du réseau réciproque qui servira alternativement à l'enregistrement des photosommes et à la photométrie. Après obtention d'une photosomme (qu'il est recommandé d'effectuer sur émulsion à support blanc indéformable), on la superpose à une feuille de papier noir et, ayant repéré les axes, on perfore les emplacements atomiques présumés de trous proportionnels en surface au poids que l'on entend leur donner. Puis, une fois fixé le modèle ainsi obtenu sur la boîte à lumière que l'on insère dans le cadre porte-châssis, on présente un premier noeud  $hk$  du réseau réciproque sous le réticule du curseur.

Manipulant alors le déphaseur, on recherche les maximum et minimum de déviation du galvanomètre. Les phases correspondantes, différant entre elles de  $\pi$ , sont telles que la première mesure  $\alpha_{hk}$ , argument du facteur de structure pour des atomes ponctualisés. Les

lectures  $\delta^+$  et  $\delta^-$  relevées au galvanomètre fournissent par le rapport de leurs différence et somme (voir plus haut), pour le facteur de structure, une valeur d'autant plus proche de sa valeur unitaire *absolue*  $|U(hk)|$  que l'on peut considérer comme ponctuelles les perforations circulaires qui ont servi à confectionner le modèle (leurs diamètres sont de l'ordre de 2 mm et leur identification à des points est valable dans une très large mesure).

Le procédé qui consiste à rechercher au déphaseur les extrémums de déviation s'appuie mathématiquement sur la méthode de la phase auxiliaire.

Sans apporter à ce travail un soin excessif on peut compter sur une précision de 5%, qui est au fond du même ordre que celle obtenue pour les valeurs expérimentales des facteurs de structure par diffraction des rayons X.

On a facilement soutenu le rythme de trois cycles d'essai-erreur par jour pour une structure non centrosymétrique comportant une soixantaine d'atomes (deux molécules) par maille. Il convient de noter cette particularité qu'*il n'y a jamais lieu, au cours du stade 'essai-erreur', de relever les valeurs numériques des coordonnées atomiques.*

*Acta Cryst.* (1965). **18**, 1004

### X-ray Crystal Analysis of the Substrates of Aconitase\*

#### V. Magnesium Citrate Decahydrate $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{MgC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^\dagger$

BY CARROLL K. JOHNSON‡

*The Institute for Cancer Research, Philadelphia 11, Pennsylvania, U.S.A.*

(Received 28 April 1964 and in revised form 9 September 1964)

Magnesium citrate decahydrate crystallizes in the space group  $P2_1/n$  with  $a = 20.222$ ,  $b = 6.686$ ,  $c = 9.135$  Å and  $\beta = 96.86^\circ$ . The unit cell contains two  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ions and four units of  $[\text{MgC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The structure was solved by multiple superposition. Least-squares refinement resulted in an  $R$  value of 0.031 based on  $F$  for the 2725 counter data. Each citrate chelates to one magnesium atom in a tridentate manner through one end carboxyl group, the central carboxyl group and the hydroxyl group oxygen, and bridges two other magnesium atoms with its remaining carboxyl group. This leads to an extended chelated strip with double bridging between magnesium atoms. Columns of hexa-aquamagnesium ions are hydrogen bonded to the chelated strip.

#### Introduction

Divalent metal ions such as magnesium, manganous, ferrous, cobaltous and zinc ions are known to be essential cofactors in many enzyme-catalyzed reactions. Sev-

eral enzyme reactions involving citric acid as a substrate are dependent on certain of these divalent metals for activation. Aconitase, the enzyme involved in the citrate to isocitrate conversion, shows specific requirements for ferrous iron (Morrison, 1954). Other enzymes such as the citrate cleavage enzyme (Srere, 1961) and citratase\* (Siva Raman, 1961) show less selective

\* Project supported by grant AM 02884 from the National Institutes of Health, U.S. Public Health Service.

† A preliminary report was presented at the Villanova Meeting of the American Crystallographic Association, June 1962.

‡ Aided by a Postdoctoral Fellowship from the American Cancer Society. Present Address: Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

\* These two enzymes are distinct from the condensing enzyme and from each other. They both cleave the citrate ion to form an oxaloacetate ion and an acetate ion. The acetate produced by the citrate cleavage enzyme system is in the form of acetyl coenzyme A.

#### Présentation

Pour ne nécessiter que peu de modifications de fond en vue de son adaptation au calcul photométrique, le photosommateur n'en a pas moins dû, dans sa nouvelle version (Fig. 5), subir certaines consolidations et certains aménagements lui conférant de nouvelles souplesses de réglage (cadre porte-châssis centrable par vis micrométriques; possibilité d'ajuster le parallélisme du plan de grille par rapport à la fente). L'alimentation, devenue assez complexe, puisqu'elle nécessite alimentation générale stabilisée, rototransformateur, alimentation 2000 volts alternative pour la boîte porte-modèle, alimentation 2000 volts continue stabilisée pour le phototube, a été groupée en un meuble métallique distinct du photosommateur où le galvanomètre a également trouvé sa place.

Nous sommes avec reconnaissance redevables d'un secours technique précieux aux laboratoires d'électronique et de mécanique de l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée ainsi qu'aux Établissements Beaudouin, à Paris.

#### Référence

ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.