

N° d'ordre : 541

50376  
1975  
170

50376  
1975  
170

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPECIALITÉ

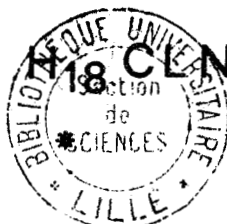
*par*

Michel FOULON

\*

STRUCTURES CRISTALLINES  
DES FORMES ACTIVE ORDONNÉE  
et  
RACÉMIQUE DÉSORDONNÉE  
de l'O-CHLORO-PHENYL-IMINO-CAMPBRE

C16 H18 ClNO



Soutenue le 10 Juillet 1975 devant la Commission d'examen

*Membres du Jury*

M.	BILLARD	Président
M.	FOURET	Rapporteur
M.	JACQUES	Membre invité
M.	GERMAIN	Membre invité

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

A mes parents,

A ma femme.

## REMERCIEMENTS

-----

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires, associé au C.N.R.S. (ERA 465).

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur FOURET toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il lui a porté et pour les précieux conseils dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur BILLARD a accepté de juger mon travail et d'assurer la présidence du Jury. Je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur JACQUES m'a proposé le sujet de cette étude et a suivi son développement avec intérêt. Qu'il soit assuré, ici, de toute ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur GERMAIN a accepté de faire partie du Jury. J'en suis très honoré.

Cette étude s'insère dans un ensemble de problèmes étudiés par l'équipe dirigée par Monsieur BAERT qui m'a initié aux domaines nouveaux qu'étaient pour moi la cristallographie et la détermination des structures cristallines. Qu'il soit ici assuré de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire qui, tant moralement que matériellement, m'ont aidé à mener à bien ce travail.

Je n'oublierai pas d'adresser mes remerciements au personnel du Centre interuniversitaire de traitement de l'informatique pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier le personnel de l'U.E.R. qui s'est chargé des tâches ingrates inhérentes à la confection de ce manuscrit.

## I N T R O D U C T I O N

-----

La détermination des structures de cristaux organiques donne, en général, des résultats qui permettent de préciser ou de confirmer certaines hypothèses d'ordre chimique. Parmi les problèmes soulevés par la comparaison des structures cristallines des énantiomères purs et de leurs mélanges équi-moléculaires (racémiques), celui que pose la syncristallisation des deux antipodes n'est pas le moins intrigant. On sait en effet depuis ROOZEBOOM [1], que dans un petit nombre de cas, deux énantiomères peuvent donner des solutions solides avec, pour une composition racémique, une température de fusion, comparée à celle des antipodes purs, plus élevée, plus basse ou égale.

Monsieur le Professeur J. JACQUES nous a proposé la recherche des structures des formes active et racémique de l'O.chloro.phényl.imino.camphre de formule brute  $C_{16}H_{18}Cl NO$ .

Ce travail, effectué en collaboration avec BAERT, fait partie d'une étude plus générale entreprise par lui sur les problèmes posés par la syncristallisation de deux antipodes en relation avec des données physico-chimiques telles que les diagrammes de fusion [39], [40].

# CHAPITRE I.

~~~~~

DONNEES

PHYSICO - CHIMIQUES

ET

CRISTALLOGRAPHIQUES

# CHAPITRE I.

~~~~~

## PLAN

### I. - Données physico-chimiques

- 1) Synthèse des produits
- 2) Problèmes posés par la forme racémique.  
Diagramme de fusion  
Activité optique de l'antipode.

### II. - Données cristallographiques.

- A) Densité, Paramètres de la maille, Z.
- B) Détermination des groupes spatiaux.
  - 1°) Cristal actif
  - 2°) Cristal racémique.

## DONNEES PHYSICO - CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES

=====

Nous rappellerons brièvement la synthèse des produits étudiés et quelques données physico-chimiques. Nous soulèverons les problèmes posés par la forme racémique. Nous donnerons les premiers résultats cristallographiques obtenus.

### I. - DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES.

#### 1) Synthèse des produits.

SINGH et SETH en 1956 [2] donnent deux méthodes de préparation de la forme racémique de l'O.chloro-phényl.imino.camphre.

1-1) A partir de la dl camphoquinone et de l'O.chloroaniline, en proportion équimoléculaire. Ce mélange réactionnel est chauffé au bain-marie pendant 48 à 55 heures en présence de sulfate de sodium anhydre. Le produit de la réaction est refroidi et extrait avec de l'alcool. Le composé est précipité en dilution dans l'eau.

1-2) A partir de la dl camphoquinone et du chlorhydrate d'O. chloroaniline, en proportion équimoléculaire, maintenu à 80°C - 90°C, en présence d'excès d'acétate de sodium anhydre pendant 6 à 7 heures. Le produit, extrait de la même façon qu'en 1-1), est très soluble dans le chloroforme, le benzène, la pyridine et dans l'acétate, et un peu dans l'alcool éthylique et méthylique.

DVOLAITZKY [3] propose le chauffage à 180°C pendant 1 heure des produits de départ de 1-1) en présence de  $[Zn Cl_2, 2C_6H_5NH_2]$ . Le rendement de l'opération est de 50 %.

La forme d est préparée de la même façon que la forme racémique. Le pouvoir rotatoire de ce composé actif, mesuré par J. JACQUES et coll. est  $[\alpha]_{578}^{22} = +164^\circ$  (CH Cl<sub>3</sub>, c = 1.0).

La figure (1) donne une forme développée de la molécule.

2) Problèmes posés par la forme racémique - Diagramme de fusion.

2-1) Problèmes posés par les formes racémique et active [2].  
Diagramme de fusion [2], [4].

La cristallisation d'un mélange d'énantiomères pris en équiproportion constitue une forme racémique. Les cristaux racémiques ainsi constitués peuvent appartenir à trois types différents :

- Type I : un conglomerat racémique (mélange mécanique des deux antipodes ou eutectique).
- Type II : un composé racémique vrai ou racémate formé d'une molécule de chacun des isomères optiques dans la maille cristalline.
- Type III : une solution solide racémique ou pseudo-racémate, ou cristaux mixtes constitués de formes droite et gauche en proportion équimoléculaire.

Ces formes racémiques peuvent être distinguées à l'aide de trois méthodes : le diagramme de fusion, celui de la solubilité des racémiques et celle des corps actifs [1], [5], [6] et une méthode biochimique [7].

SINGH et SETH ont déterminé les premiers le diagramme de fusion de l'O.chloro.phényl.imino.camphre (fig. 2). Cette étude a été refaite par JACQUES et LECLERC au Collège de France et montre que le diagramme déterminé par SINGH et SETH doit être considéré comme erroné (fig. 3). Malgré cela, ces différents auteurs concluent à l'appartenance au type III du composé étudié. Remarquons tout de suite que les courbes sont symétriques par rapport à la composition racémique et qu'elles présentent un minimum pour celle-ci. La température de fusion du racémique est 107°C, tandis que celle de l'actif est 124° - 126°.

N.B. - Pour alléger l'écriture du composé étudié et sa forme, nous employerons dans la suite de ce mémoire, l'abréviation OCPIR Racémique ou Actif.



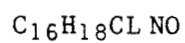
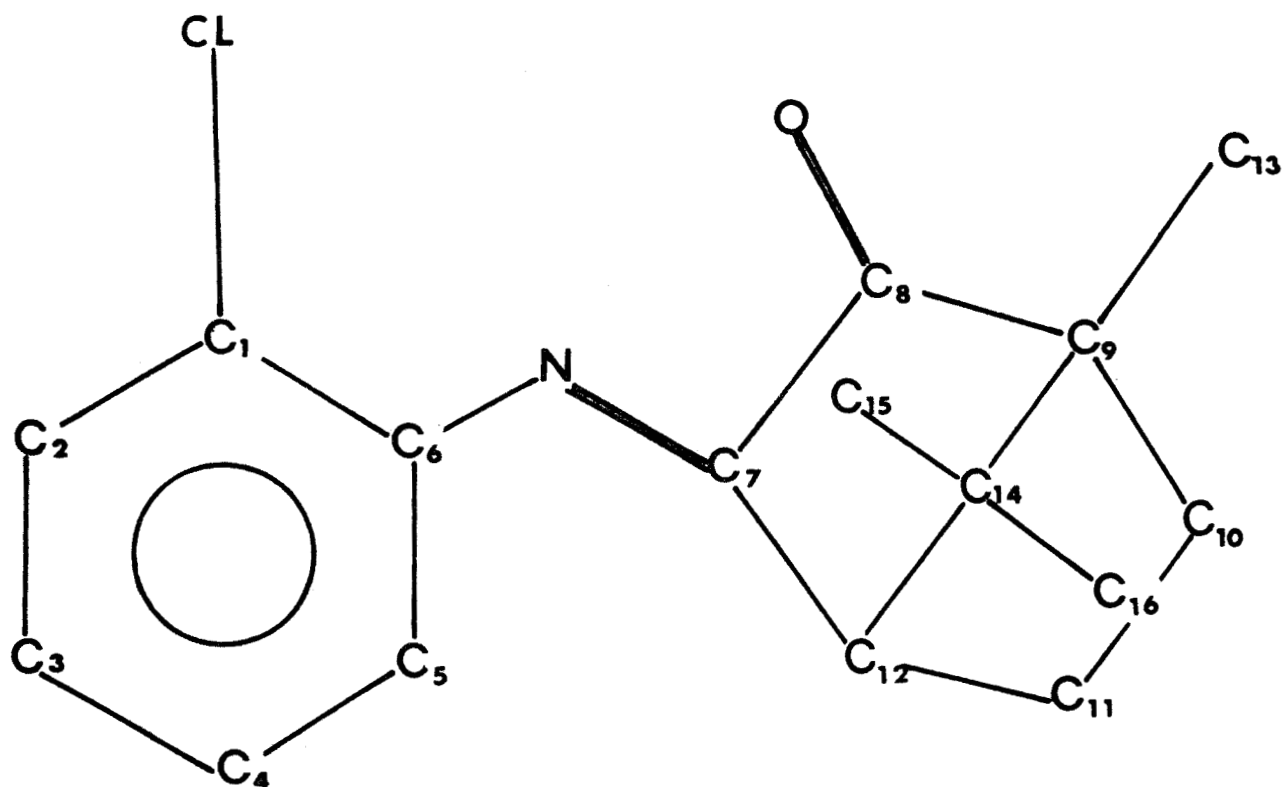


FIGURE 1

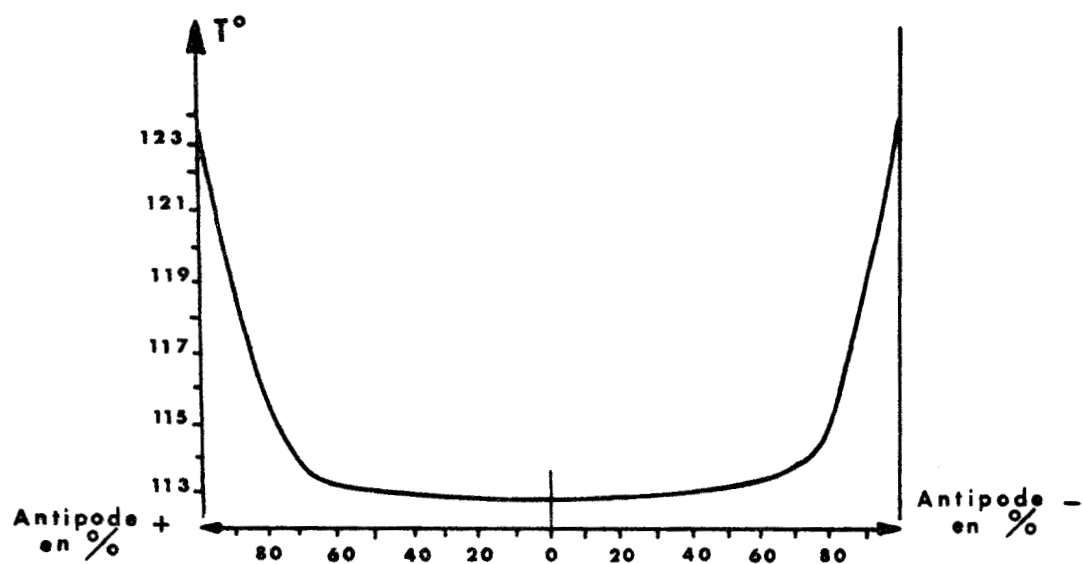


DIAGRAMME DE FUSION (SINGH et SETH)

FIGURE 2



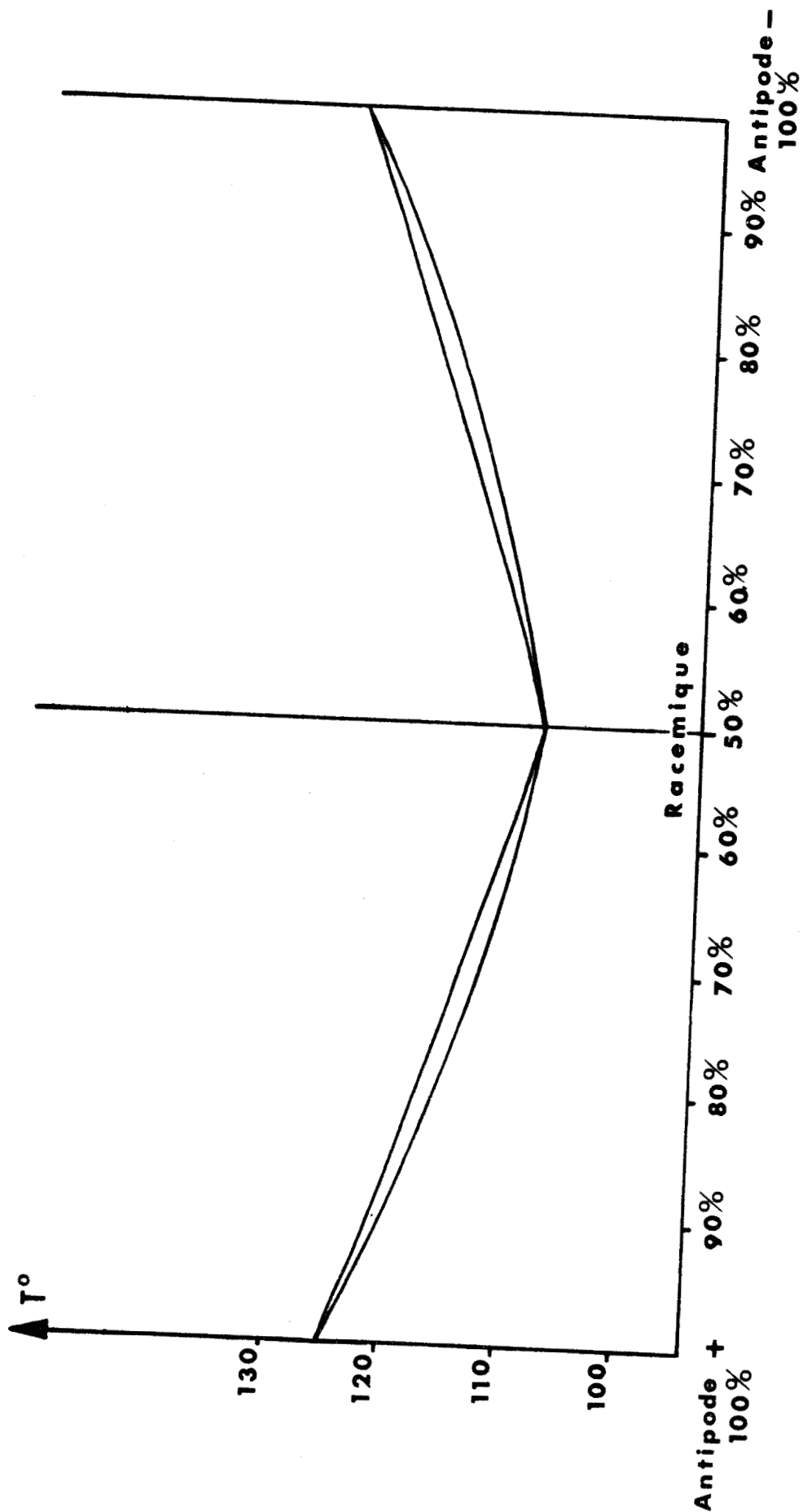


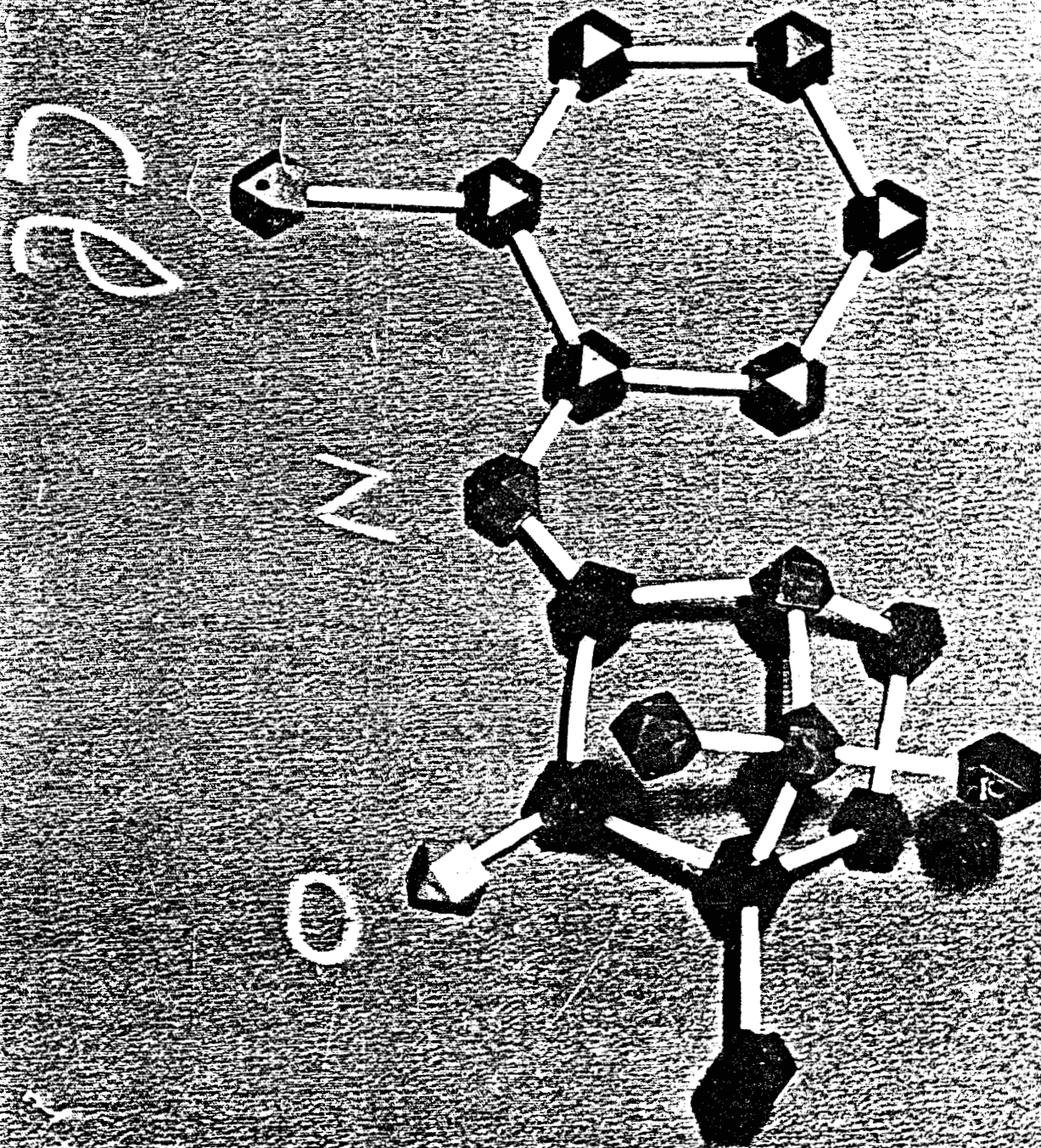
DIAGRAMME DE FUSION (JACQUES et LECLERC)

FIGURE 3.

BUS  
LILLE

BUS  
LITTLE

OC PIC



## II. - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.

### 1) Densité, paramètres de la maille, nombre de molécules par maille.

Les cristaux sont obtenus par évaporation d'une solution saturée dans le méthanol. Ils se présentent sous la forme de parallélépipèdes de couleur jaune et de dimensions assez variables.

La densité a été mesurée par la méthode de flotaion.

On trouve :  $\rho = 1,23 \text{ g/cm}^3$

Les paramètres de la maille de chacun des cristaux ont été déterminés à partir de clichés de Weisenberg et de résultats obtenus sur diffractomètre automatique. Ils ont été alors affinés par une méthode de moindres carrés à partir de mesures effectuées sur clichés de poudre sur une chambre Guinier-De-Wolf. L'ensemble de ces résultats est donné dans le tableau 1 ci-dessous :

OCPIC ACTIF		OCPIC RACEMIQUE	
$\vec{a} = 16.475 \text{ \AA}$	$\vec{a}^* = 0.06070 \text{ \AA}^{-1}$	$\vec{a} = 13.795 \text{ \AA}$	$\vec{a}^* = 0.07508 \text{ \AA}^{-1}$
$\vec{b} = 12.323 \text{ \AA}$	$\vec{b}^* = 0.08115 \text{ \AA}^{-1}$	$\vec{b} = 10.442 \text{ \AA}$	$\vec{b}^* = 0.09577 \text{ \AA}^{-1}$
$\vec{c} = 7.391 \text{ \AA}$	$\vec{c}^* = 0.13530 \text{ \AA}^{-1}$	$\vec{c} = 10.464 \text{ \AA}$	$\vec{c}^* = 0.09897 \text{ \AA}^{-1}$
$\alpha = 90^\circ$		$\alpha = 90^\circ$	
$\beta = 90^\circ$		$\beta = 105^\circ 08$	
$\gamma = 90^\circ$	groupe spatial $P 2_1 2_1 2_1$	$\gamma = 90^\circ$	groupe spatial $P 2_1/a$
$V = 1.500 \text{ \AA}^3$	(voir II 2.1)	$V = 1.456 \text{ \AA}^3$	(voir II.2.2)
$Z = 4$		$Z = 4$	

TABEAU 1

La maille du cristal actif est non centrée et contient quatre molécules droites tandis que celle du racémique est centrée et contient deux molécules droites et deux gauches. Notons de suite que l'OCPIIC Actif et le Racémique appartiennent respectivement aux systèmes orthorhombique et monoclinique et que les paramètres de leurs mailles ainsi que leurs groupes spatiaux sont notablement différents quoique les volumes de leurs mailles élémentaires soient sensiblement égaux.

On sait, pourtant, que dans le cas général le passage du cristal actif ou cristal racémique n'apporte que peu de différences quant aux paramètres de leurs mailles, et entraîne une élévation du degré de symétrie quoique leurs groupes spatiaux restent peu différents.

Une partie des résultats que nous avons obtenus sur le cristal actif ont fait l'objet d'une publication [8].

## 2) Détermination des groupes.

### 2-1) Cas du cristal actif.

L'étude des intensités des taches de diffraction enregistrées sur films et ensuite sur diffractomètre automatique, fait apparaître que celles qui correspondent aux réflexions d'indices  $h00$ ,  $0k0$  et  $00l$  sont nulles pour  $h$ ,  $k$  et  $l$  impairs, ce qui laisse envisager un groupe spatial  $P 2_1 2_1 2_1$ . Un examen plus détaillé de ces taches montre que certaines d'entr'elles, bien que très faibles, sont visibles sur les films et non nulles sur l'enregistrement au diffractomètre automatique. Nous les avons attribuées à des doubles réflexions de Renninger [9].

Ce processus de diffraction multiple fait intervenir deux réflexions d'indices respectifs  $(h_1, k_1, l_1)$  et  $(h_2, k_2, l_2)$  repérées dans le réseau réciproque par  $\vec{h}_1$  et  $\vec{h}_2$ .

Le phénomène cité ci-dessus s'écrit simplement  $\vec{h} = \vec{h}_1 + \vec{h}_2$  où  $\vec{h}$  repère le noeud du réseau réciproque d'indice  $(h, k, l)$  qui résulte de la réflexion du faisceau incident sur le plan  $(h_1, k_1, l_1)$  puis sur le plan  $(h_2, k_2, l_2)$ .

On a alors :

$$h = h_1 + h_2, \quad k = k_1 + k_2, \quad l = l_1 + l_2$$

Les intensités diffractées par ceux-ci doivent être évidemment très grandes. Nous avons rassemblé, dans le tableau 2, les tâches les plus fortes et leurs indices. Leurs intensités sont rapportées à une échelle arbitraire.

h	k	l	I	h	k	l	I	h	k	l	I
4	0	0	5943	5	1	0	2637	4	1	0	2591
3	1	0	1064	2	1	0	1547	0	2	0	2026
1	2	0	1901	2	2	0	8300	4	2	0	4438
6	2	0	1229	2	4	0	1488	0	4	1	1062
0	3	1	1517	4	2	1	1262	0	2	1	1339
0	1	1	5849	2	1	1	6095	3	0	1	1063
1	0	1	2038	2	0	2	1837	0	4	2	1451

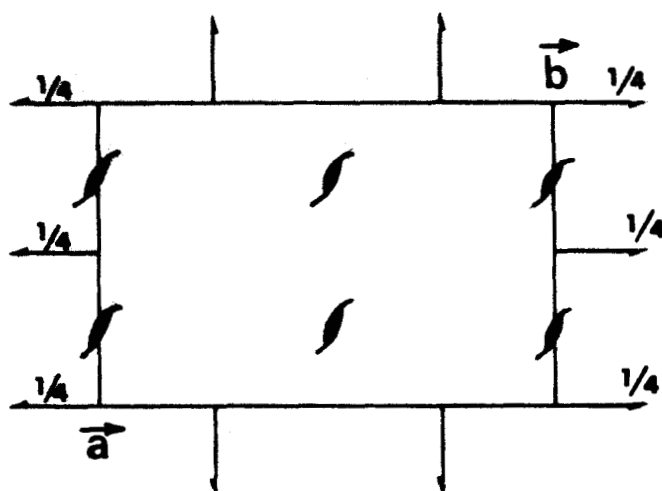
TABLEAU 2.

Le tableau 3 donne les réflexions, dont l'existence est douteuse, résultant d'une double réflexion.

Raies douteuses			Intensité	Raies intervenant dans la double réflexion									
h	k	l	I	h <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	l <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	l <sub>2</sub>				
3	0	0	17	1	2	0	2	$\bar{2}$	0	≡	2	2	0
				4	2	0	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	≡	1	2	0
				5	1	0	$\bar{2}$	$\bar{1}$	0	≡	2	1	0
5	0	0	43	3	1	0	2	$\bar{1}$	0	≡	2	1	0
				1	2	0	4	$\bar{2}$	0	≡	4	2	0
				6	2	0	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	≡	1	2	0

TABLEAU 3.

Le groupe spatial  $P 2_1 2_1 2_1$  comporte trois axes hélicoïdaux d'ordre 2 qui sont parallèles aux translations primitives de la maille et coupent celles-ci en  $1/4$ . (fig. 4).



Projection des éléments de symétrie du groupe  $P 2_1 2_1 2_1$ .

FIGURE 4.

Ces éléments de symétrie engendrent quatre points équivalents. Si  $x, y, z$  sont les coordonnées exprimées en fraction de maille, les quatre positions générales sont données par :

$$x, y, z ; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z ; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} ; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z.$$

et chacune d'entre elles définit une unité asymétrique.

## 2-2) Cristal racémique.

Les intensités des réflexions d'indices  $0k0$  et  $k0l$  sont nulles pour  $k=2n+1$  et  $h=2n+1$ . Néanmoins, les raies 700, 502, 304, 705 et 505, quoique très faibles, semblent présentes. Nous les avons aussi attribuées avec succès à des doubles réflexions. (Tableaux 4 et 5).

Intensités de quelques unes des raies les plus fortes.

h	k	l	I	h	k	l	I	h	k	l	I	h	k	l	I
6	0	0	1080	0	1	2	3482	-2	2	4	1620	2	3	2	337
2	1	0	3345	-4	1	2	1112	1	2	4	1442	4	2	2	550
0	2	0	6399	-2	2	2	2160	3	2	4	715				
5	3	0	1269	1	2	2	998	-7	3	4	1164				
1	3	0	1445	-1	3	2	1148	-2	0	5	1001				
0	4	0	1033	-2	3	2	987	-1	2	5	1309				
1	5	0	1496	-5	3	2	1400	-2	3	1	455				
2	1	0	3231	-7	3	2	1242	-6	2	2	573				
-2	0	1	1953	0	0	3	3539	-8	1	3	254				
-4	0	1	1858	-2	0	3	4001	-6	1	4	503				
-4	1	1	1201	-2	1	3	6202	-3	2	4	572				
3	2	1	1518	-1	1	3	3005	4	2	4	500				
-5	3	1	620	1	2	3	2896	2	3	5	544				
3	3	1	1150	-1	2	3	1082	-5	3	4	565				
5	3	1	1570	-3	3	3	825	6	2	3	323				
-1	4	1	1152	0	3	3	1124	7	3	0	359				

TABLEAU 4.

Raies douteuses	Intensité	Raies intervenant dans la double réflexion					
h    k    l	I	h <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	l <sub>1</sub>	h <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	l <sub>1</sub>
7    0    0	6.6	3	3	1	4	3	1
		5	3	1	2	3	1
		6	2	2	1	2	2
		1	1	3	8	1	3
		1	1	4	6	1	4
		1	2	3	6	2	3
5    0    2	3.1	0	3	3	5	3	1
		1	1	4	4	1	2
		3	2	4	2	2	2
3    0    4	5.5	1	1	4	2	1	0
		0	2	0	3	2	4
		3	3	1	0	3	3
7    0    5	4.1	1	2	4	6	2	1
		3	2	1	4	2	4
		5	3	1	2	3	4
5    0    5	4.0	4	2	2	1	2	3
		5	3	1	1	3	4

BUS  
LILLE

TABLEAU 5.

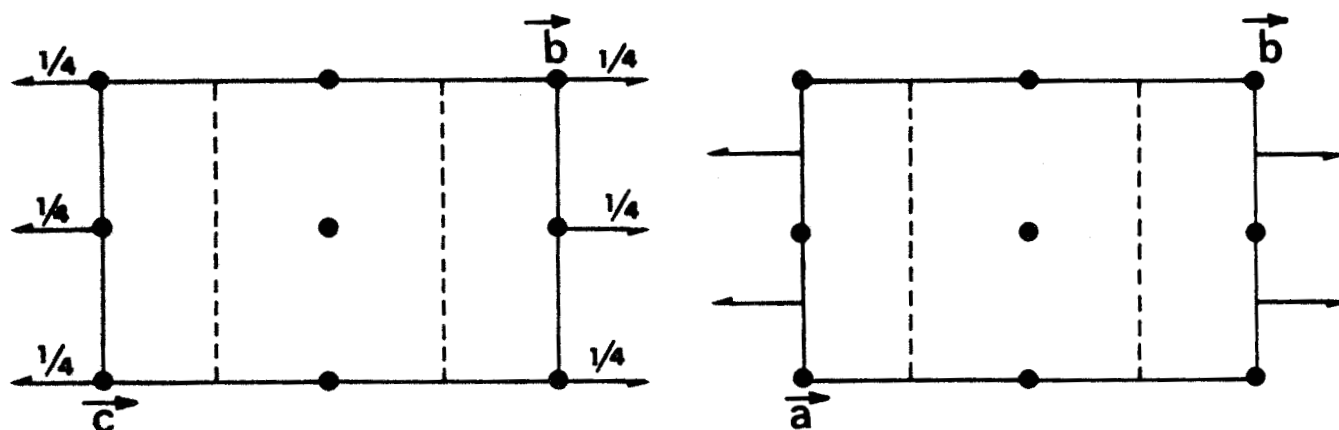


Nous pouvons conclure à un groupe spatial  $P 2_1/a$ . L'axe  $2_1$  hélicoïdal est parallèle à  $\vec{b}$ . Le plan de glissement est perpendiculaire à  $\vec{b}$  et coupe celui-ci en  $1/4$ .

La maille comporte un centre de symétrie à l'origine (Fig. 5).

Les quatre points équivalents se déduisent l'un de l'autre par les opérations suivantes :

$$x, y, z ; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z ; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z} ; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}.$$



Projection des éléments de symétrie du groupe  $P 2_1/a$ .

FIGURE 5.

## CHAPITRE II.

~~~~~

ETAPES

DE LA

DETERMINATION

D'UNE STRUCTURE

ET DE

SON AFFINEMENT.

CAS DU CRISTAL ACTIF.

## CHAPITRE II.

~~~~~

### PLAN

- I. - Collecte des intensités diffractées par le cristal.
  - 1) Enregistrement photographique sur chambre de Weissenberg.
  - 2) Enregistrement sur diffractomètre automatique.
  
- II. - Correction des intensités observées. Obtention des facteurs de structure.
  - 1) Intensité diffractée.
  - 2) Facteur de Lorentz - Polarisation
  - 3) Facteur de structure
    - 3-1) Son expression
    - 3-2) Agitation thermique.
  
- III. - Méthodes directes.
  - 1) Introduction
  - 2) Facteurs de structure normalisés, Mise à l'échelle. Normalisation.
    - 2-1) Introduction.
    - 2-2) Calcul des E. Mise à l'échelle. Normalisation.
      - 2-2-1) Courbe K - Droite de Wilson.
      - 2-2-2) Renormalisation.
    - 2-3) Distribution de Wilson.
    - 2-4) Cas du cristal actif  $P 2_1 2_1 2_1$
  - 3) Méthodes directes.
    - 3-1) Théorie des Inégalités.
    - 3-2) Théorie probabiliste.
      - 3-2-1) Equation de SAYRE - Relation  $\Sigma_2$
      - 3-2-2) Probabilités.
    - 3-3) Ensemble de phases de départ.
      - 3-3-1) Définition de l'origine et de l'énantiomorphe.
      - 3-3-2) Formule  $\Sigma_1$
      - 3-3-3) Adjonction d'un ensemble de phases inconnues. Multisolution.

IV. - Détermination des phases. Cas du cristal actif.

- 1) Programme "Multan"
  - 1-1) Sigma 2.
  - 1-2) Converge
  - 1-3) Fastan.
- 2) Cas du cristal actif.

V. - Détermination des pics de densité électronique maximum.

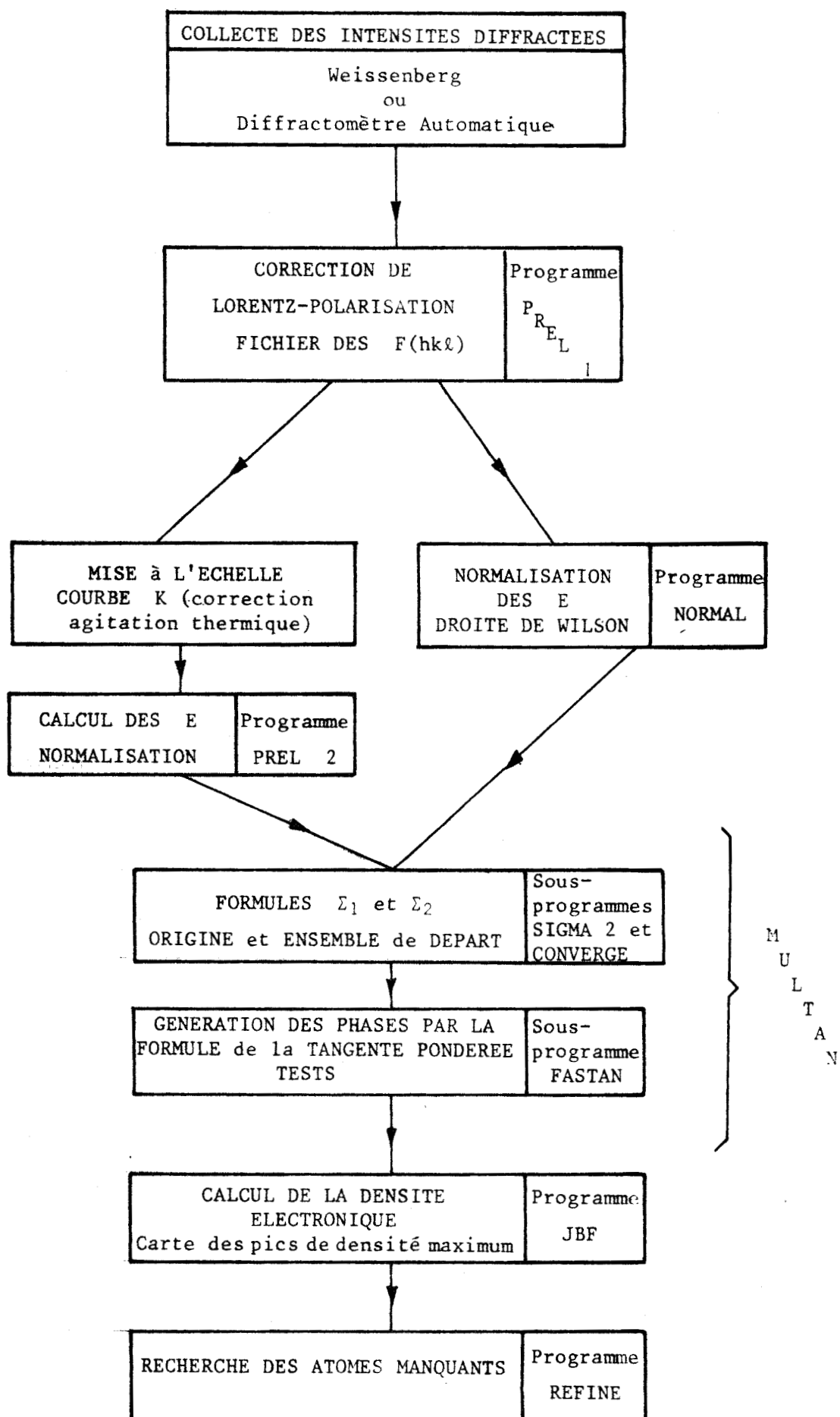
- 1) Densité électronique.
- 2) Cas du cristal actif.

VI. - Affinement de la structure.

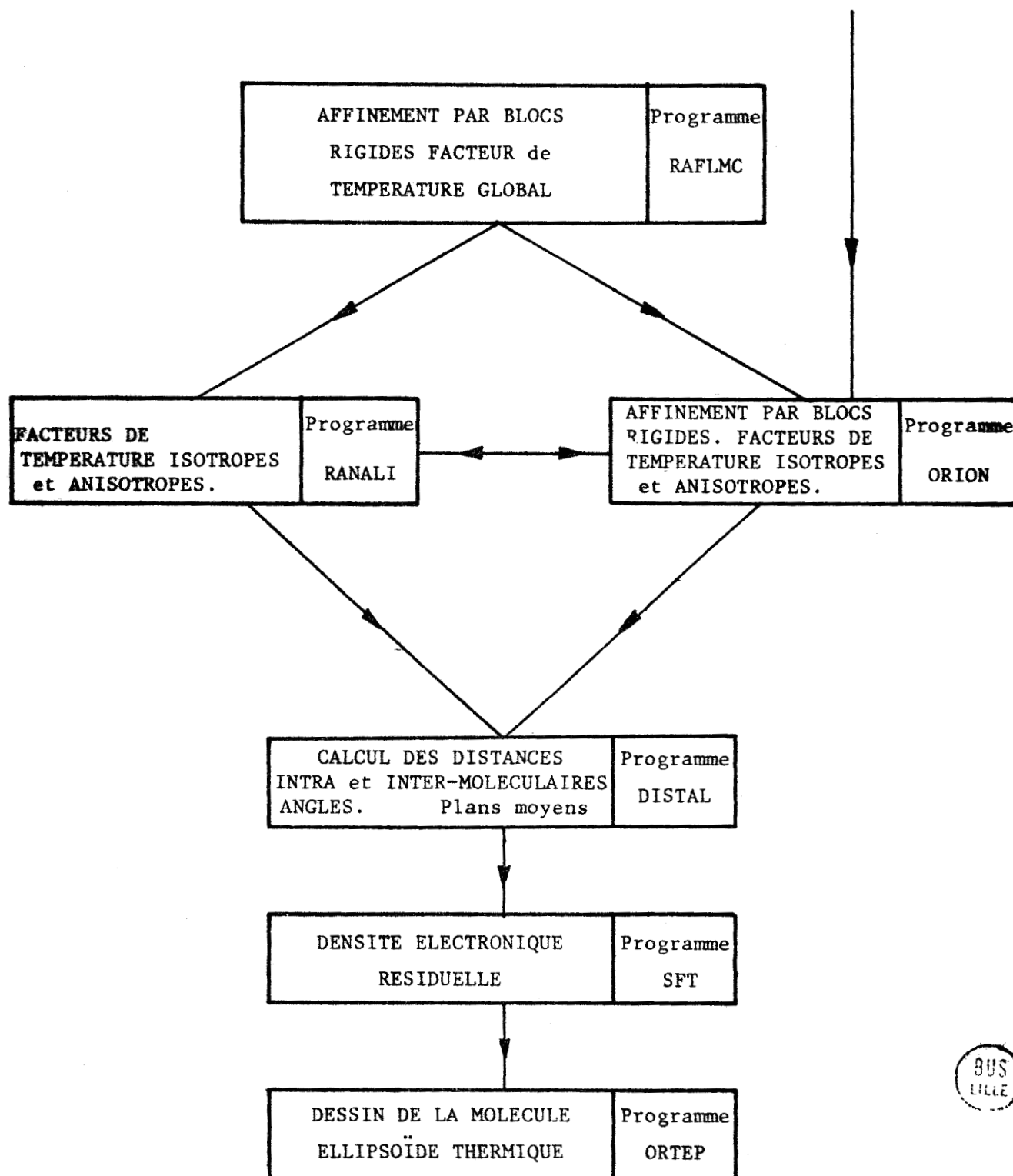
- 1) Introduction.
- 2) Affinement par moindres carrés.
- 3) Expression des coefficients  $a_{ij}$ 
  - 3-1) Forme du facteur de structure.
  - 3-2) Facteur d'échelle.
  - 3-3) Paramètres de position et d'agitation thermique.
  - 3-4) Tableau des dérivées.
- 4) Définition des poids  $W_i$ 
  - 4-1) Sélection des réflexions.
  - 4-2) Poids sur les valeurs observées.
  - 4-3) Fonction de pondération.
  - 4-4) Facteur de fiabilité.
- 5) Affinement de la structure du cristal actif.

VII. - Calculs géométriques. Densité résiduelle,

ALGORITHME DES DIFFERENTES ETAPES  
DE LA DETERMINATION D'UNE STRUCTURE



ALGORITHME DES DIFFERENTES ETAPES  
DE L'AFFINEMENT ET DE LA DESCRIPTION  
DE LA STRUCTURE



## ETAPES DE LA DETERMINATION D'UNE STRUCTURE ET DE SON AFFINEMENT

=====

Nous montrerons comment sont obtenues les intensités diffractées et étudierons les différentes corrections que l'on doit leur apporter pour obtenir les modules des facteurs de structure.

Nous préciserons comment le problème des phases peut être résolu par les méthodes directes bien adaptées au cas des cristaux organiques. Ceci nous conduira au calcul des facteurs de structure normalisés, à la description et l'utilisation du programme "Multan", à la recherche des positions des centres des atomes à partir des pics de densité électronique et enfin à l'affinement des différents paramètres de la structure.

Nous donnerons les résultats obtenus sur la forme active qui n'a posé que les problèmes classiques de détermination de structure.

### I. - COLLECTE DES INTENSITES DIFFRACTEES PAR LE CRISTAL.

Nous rappellerons ici les deux méthodes les plus classiques :

1°) Enregistrement photographique sur chambre de Weissenberg (cas du cristal racémique).

Le cristal est collé de telle façon que l'un de ses axes cristallographiques coïncide avec l'axe de rotation (ici la direction de l'allongement a pu être attribuée à  $\vec{c}$ ). Nous avons utilisé une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{moyen}} = 1,5419 \text{ \AA}$ ). Le rayonnement incident traverse une feuille de Nickel de 0,05 mm ; on peut admettre que la radiation baignant le cristal est quasiment monochromatique. L'enregistrement des taches de diffraction réparties en neuf strates a été effectué par la méthode dite d'équi-inclinaison jusqu'à 40°. Les intensités très fortes comme les faibles sont collectées durant le même enregistrement grâce à la technique "Multi-films". Il suffit en effet de connaître ou de mesurer les coeffi-

cients de transmission des différents films. L'indexation de ces clichés ne souffre aucune difficulté dès que, grâce à la position des taches sur le film, on a construit le réseau réciproque plan correspondant à la strate enregistrée. Nous avons mesuré au micro-densitomètre NONIUS le coefficient d'opacité des différentes taches.

Soit  $I_0$ , l'intensité des rayons lumineux qui arrivent, focalisés sur le film.

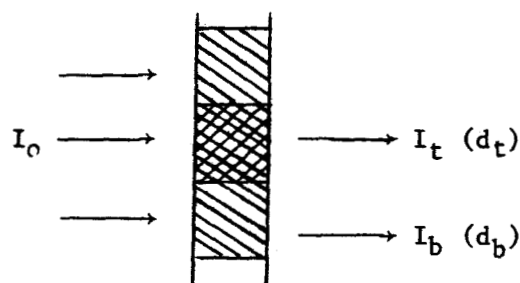
$I_t$  et  $I_b$ , celles qui ont traversé le film au niveau de la tache et dans le pied de cette tache (bruit de fond).

Soit  $d_t$  et  $d_b$ , les déviations, lues sur le galvanomètre, correspondant à  $I_t$  et  $I_b$ ,

et  $i_t$  et  $i_b$ , les intensités RX reçues par le film dans les positions citées plus haut.

$$\text{On a } \frac{I_t}{I_b} = \frac{d_t}{d_b} = \frac{e^{-k(i_t + i_b)}}{e^{-k i_b}} = e^{-k i_t}$$

$$\Rightarrow i_t = A \log \frac{d_t}{d_b} \quad (2.1)$$



Nous avons étalonné le Micro-densitomètre à l'aide d'un film que nous a aimablement prêté Madame HERPIN (Université PARIS VI). Notre échelle comprend 200 divisions. La courbe  $i_t = f\left(\log \frac{d_t}{200}\right)$  est linéaire de 6 à 170 divisions.

Signalons les difficultés rencontrées pour mesurer les taches faibles et leurs bruits de fond. Les calculs des intensités diffractées par le cristal ont été effectués sur un ordinateur de bureau Hewlett Packard. Un ensemble de 1653 intensités a pu être ainsi calculé.

## 2°) Enregistrement sur diffractomètre automatique.

Les intensités diffractées par le cristal actif ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à trois cercles NONIUS



par Monsieur BACHET (Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie Université Paris VI), que nous tenons à remercier ici.

Le cristal est préalablement réglé par cliché de Weissenberg. La direction de l'allongement coïncide avec l'axe de rotation et a été attribuée à  $\vec{c}$ . Les intensités diffractées par le cristal racémique ont été remesurées, pour des raisons que nous exposerons plus loin, sur un goniomètre 4 cercles Philips à Eindhoven par le Docteur KEULEN que nous remercions.

## II. - CORRECTIONS DES INTENSITES OBSERVEES. OBTENTION DES FACTEURS DE STRUCTURE.

### 1) Intensité diffractée.

On sait que l'interaction entre un faisceau de Rayons X et la matière, se caractérise en particulier par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde, due aux vibrations des électrons des atomes sous l'effet du champ électrique du rayonnement incident. Les atomes du réseau cristallin sont autant de sources cohérentes. Les ondes diffusées interfèrent pour donner des pics de diffraction dans des directions précises. Si  $\vec{n}$  et  $\vec{n}_0$  sont des vecteurs unitaires respectivement portés par les directions du faisceau diffusé et incident, on montre que [10] l'intensité diffusée dans la direction  $\vec{n}$  par un petit cristal peut se mettre sous la forme :

$$I(\vec{X}) = I_0 a_e^2 LP \times |F(\vec{X})|^2 \times |G(\vec{X})|^2 \quad (2-2)$$

avec  $I_0$  = Intensité du rayonnement incident

$a_e$  = Longueur de diffusion de l'électron,

où  $\vec{X} = \frac{\vec{n} - \vec{n}_0}{\lambda}$  est le vecteur de diffusion  $|\vec{X}| = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda} = 2S$

$2\Theta$  = angle de diffusion =  $(\vec{n}, \vec{n}_0)$

LP = facteur de Lorentz Polarisation

$G(\vec{X})$  = Fonction d'interférence

$F(\vec{X})$  = facteur de structure.

Si l'on repère un atome dans le cristal par un vecteur  $\vec{m} + \vec{r}_j$  ( $\vec{m}$  définit l'origine de la maille et  $\vec{r}_j$  la position de l'ato-

me  $j$  dans celle-ci), on montre que  $G(\vec{X}) = \sum_{\vec{m}} \exp(i2\pi \vec{X} \vec{m})$  (2-3)

qui est maximum et égale à 1 lorsque  $\vec{X} \vec{a} = h$  ;  $\vec{X} \vec{b} = k$  ;  $\vec{X} \vec{c} = l$  (2-4)  
( $h, k, l \in \mathbb{Z}$ ) où  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  sont les translations primitives du réseau.

En dehors de ces conditions,  $G(\vec{X})$  est pratiquement nulle. On en déduit facilement que  $\vec{X}$  doit être un vecteur du réseau réciproque de vecteurs de base  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ . Les conditions (2-4) donnent la direction des faisceaux diffractés.

$a_e^2$  est une constante. Compte tenu des fluctuations de  $I_0$ , peu importantes dans les mesures au diffractomètre (< 3 % dans notre cas), et sans effet dans l'enregistrement photographique (intégration des taches et mesures relatives), il nous est possible d'atteindre les valeurs relatives des modules au carré des facteurs de structure par  $|F(\vec{X})|^2 \propto I(\vec{X}) / LP(\vec{X})$  (2-5)

Notons que nous n'avons pas tenu compte des corrections d'absorption du cristal. Celui-ci est petit et le coefficient d'absorption linéaire est égal à  $19,5 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2) Facteur de Lorentz - Polarisation.

Il est formé de deux termes  $L(h, k, l)$  facteur de Lorentz,  $P(h, k, l)$  facteur de polarisation.

2-1) Enregistrement photographique par la méthode d'équi-inclinaison  
Cas du cristal racémique.

Le faisceau incident, lorsqu'il est réfléchi sur le plan  $h, k, l$  sort polarisé. On montre que [11] le terme  $P(h, k, l)$  s'écrit :

$$P(h, k, l) = k_{\perp} + k_{\parallel} \cos^2 2\theta \quad (2-6)$$

$k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  sont les proportions dans le faisceau incident de l'intensité des composantes polarisées dans le plan des rayons incident et diffracté et dans le plan perpendiculaire.

Dans le cas d'un faisceau incident non polarisé

$$P(h, k, l) = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (2-7)$$

et ne dépend pas des conditions expérimentales.

Le facteur de Lorentz, dans les méthodes où le cristal tourne, rend compte du fait que les noeuds du réseau réciproque rentrent dans la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes. Dans le cas de la méthode d'équi-inclinaison, on montre que [12].

$$L_{(h,k,\ell)} = 1 / \{ 2 \sin \theta (\cos^2 \nu - \sin^2 \theta)^{1/2} \} \quad (2-8)$$

où  $\mu = -\nu$  est l'angle d'équi-inclinaison.

Notons que pour  $\nu = 0$  (strate  $\ell = 0$ ).  $L_{(h,k,\ell)} = 1 / \sin 2\theta$

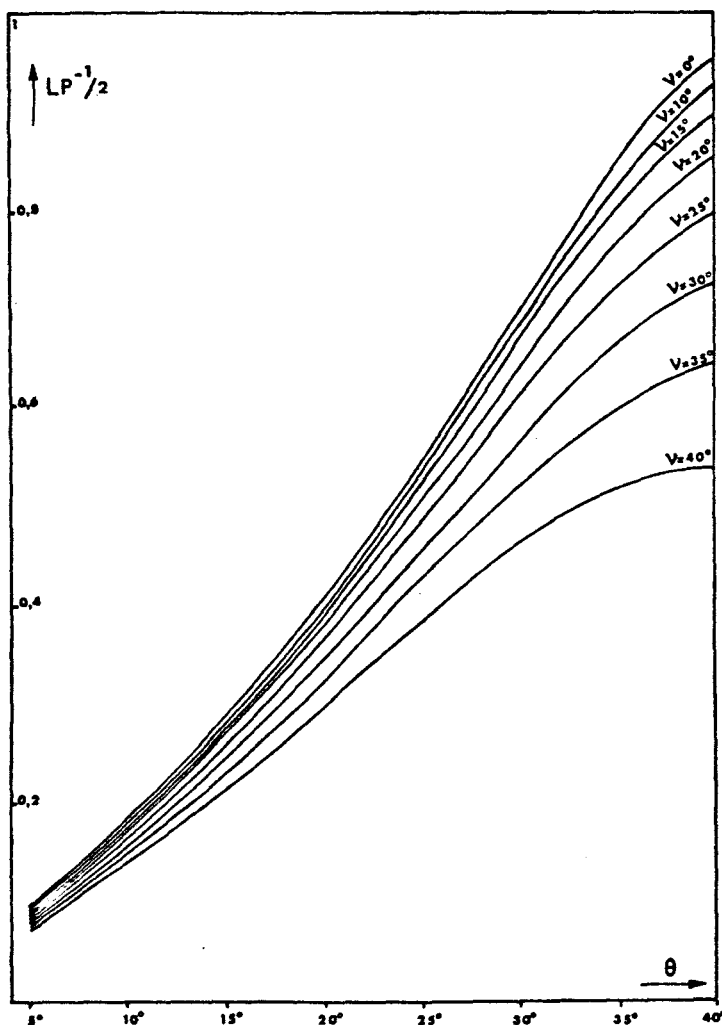
Dans le cas général

$$(L \times P)^{-1} = 4 \sin \theta \times (\cos^2 \nu - \sin^2 \theta)^{1/2} / (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2-9)$$

On trouvera, figure 6, une représentation de  $(LP)^{-1}/2$  de  $\theta = 0^\circ$  à  $40^\circ$ , pour différentes valeurs de  $\nu$ .

Cette correction de Lorentz Polarisation a été effectuée sur l'ordinateur CII 10070 de l'Université de Lille I., grâce au programme PREL.1.

FIGURE 6.



## 2-2) Cas de l'enregistrement sur diffractomètre automatique.

Le faisceau incident est rendu monochromatique par réflexion sélective sur une lame de graphite, et sort donc polarisé. Si  $\alpha$  est l'angle de réflexion de Bragg, on a  $k_{\perp} = 1/1 + \cos^2 2\alpha$  et  $k_{\parallel} = \cos^2 2\alpha / 1 + \cos^2 2\alpha$ .

Dans le cas du diffractomètre Philips, les plans de réflexion du monochromateur et du specimen sont perpendiculaires entre eux. Les coefficients  $k_{\perp}$  et  $k_{\parallel}$  échangent donc leurs valeurs

$$\text{et } P_{h,k,\ell} = (\cos^2 2\alpha + \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\alpha) = (Q + \cos^2 2\theta) / 1 + Q \quad (2-10)$$

$$Q = \cos^2 2\alpha$$

$L(h,k,\ell)$  vaut évidemment  $1/\sin 2\theta$

$$\text{et finalement } (LP)^{-1} = \sin 2\theta \times (1 + Q) / (Q + \cos^2 2\theta) \quad (2-11)$$

## 2-3) Cas du cristal actif $P 2_1 2_1 2_1$ .

Les intensités ont été corrigées du facteur du Lorentz Polarisation par BACHET sur l'ordinateur C I I 10070 de l'Université de Paris VI.

Nous avons obtenu 1300 intensités indépendantes dont 1233 étaient telles que  $I > 3 \sigma(I)$   $\sigma(I)$  = déviation standard de I.

## 3) Le Facteur de structure.

### 3-1) Son expression.

On montre que le facteur de structure de (2-2) se met sous la forme :

$$F(\vec{X}) = \int_V \rho(r) \exp(-i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) dv \quad (2-12)$$

$v$  = volume de la maille.

$\rho(r)$  = densité électronique au point M du cristal repéré par  $\vec{r}$

ou encore

$$F(\vec{X}) = \sum_j f_j(\vec{X}) \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \quad (2-13)$$

La sommation est effectuée sur tous les atomes de la maille élémentaire.

$f_j(\vec{X})$  est le facteur de diffusion de l'atome  $j$  dans la direction  $\vec{n}$ ; il correspond au rapport de l'amplitude diffusée par l'atome à celle d'un électron libre dans les mêmes conditions.

Le cristallographe écrit  $F(h,k,l) = \sum_j f_j \exp(i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j))$  (2-14)

où  $F(h,k,l) = A(h,k,l) + iB(h,k,l) = |F(h,k,l)| \exp(i\varphi(h,k,l))$

$$|F(h,k,l)| = |A^2 + B^2|^{1/2}$$

$$\Rightarrow \varphi(h,k,l) = \cos^{-1} \frac{A(h,k,l)}{|F(h,k,l)|} \quad \varphi(h,k,l) = \sin^{-1} \frac{B(h,k,l)}{|F(h,k,l)|} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \text{tg } \varphi(h,k,l) = \frac{B(h,k,l)}{A(h,k,l)} \end{array} \right\} (2-15)$$

Notons de suite que, dans le cas d'une maille comportant un centre de symétrie,  $B(h,k,l)$  est nul et  $\varphi = 0$  ou  $\pi$ . Dans le cas contraire  $\varphi$  peut prendre toutes les valeurs de 0 à  $2\pi$ .

Notons également que  $|F(h,k,l)| = |F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})|$  (Loi de Friedel) sauf dans le cas de diffusion anormale.

### 3-2) Etude d'un facteur supplémentaire. Agitation thermique [13] [14].

Un cristal réel présente, à la température  $T$ , un désordre permanent dû à l'agitation thermique des atomes qui le forment. On montre que les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre dans la maille, ont pour effet de réduire le facteur de diffusion de l'atome.

Dans le cas le plus général,  $f_j$  devient  $f'_j$ , tel que :

$$f'_j = f_j \times D_{T,j}(\vec{X}) \quad \text{avec} \quad D_{T,j}(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 \bar{u}_j^2 X^2) \quad (2-16)$$

où  $\bar{u}_j^2$  est l'amplitude quadratique moyenne et  $X^2$  le module au carré du vecteur de diffusion.

Dans un potentiel harmonique anisotrope, les vibrations des atomes peuvent s'exprimer à l'aide d'un tenseur symétrique  $U$  tel que  $\bar{u}_j^2$  dans la direction d'un vecteur unitaire  $\vec{l}$  soit :

$$\bar{u}_j^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik} l_i l_k \quad (2-17)$$

où  $l_i$  sont les composantes de  $\vec{l}$  dans un repère orthogonal qui peut être quelconque.

Notons que le tenseur  $U$  dépend de ce choix.

Si l'on considère des vibrations isotropes et identiques pour tous les atomes de la structure

$$\left. \begin{aligned} D_{T,j}(\vec{X}) \text{ devient } D_T(\vec{X}) &= \exp(-2\pi^2 \bar{u}^2 X^2) = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \\ \text{avec } B &= 8\pi^2 \bar{u}^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-18)$$

$B$  est appelé facteur de température global.

Dans le cas de vibrations isotropes mais dépendantes de l'atome considéré, on a

$$\left. \begin{aligned} D_{T,j}(\vec{X}) &= \exp(-2\pi^2 \bar{u}_j^2 X^2) = \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2) \\ \text{avec } B_j &= 8\pi^2 \bar{u}_j^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-19)$$

$B_j$  est le facteur de température isotrope de l'atome  $j$ .

Dans les deux cas, les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes sur trois axes rectangulaires sont égales. La surface représentative de ces vibrations est une sphère.

Dans le cas de vibrations anisotropes des atomes, on obtient à partir de (2-16) et (2-17)

$$\left. \begin{aligned} D_{T,j}(\vec{X}) &= \exp\left(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j \frac{X_i}{|\vec{X}|} \cdot \frac{X_k}{|\vec{X}|} \cdot |\vec{X}|^2\right) \\ \text{où } X_i &= h a^*, k b^*, l c^* \end{aligned} \right\} \quad (2-20)$$

ou encore

$$D_{T,j}(\vec{X}) = \exp \left[ - \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 B_{ik}^j m_i m_k \right) \sin^2 \theta / \lambda^2 \right] \quad (2-21)$$

$$\text{où } B_{ik} = 8\pi^2 U_{ik} \quad (2-22)$$

et où les  $m_i$  sont les composantes dans le réseau réciproque d'un vecteur unitaire  $\vec{m}$  porté par  $\vec{X}$ .

(2-20) s'écrit également :

$$D_{T,j}(\vec{X}) = \exp \left( -2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j X_i X_k \right) \quad (2-23)$$

La surface définie dans ce cas est un ellipsoïde. Notons que le tenseur  $U$  se rapporte à la base des vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ . La diagonalisation de la matrice  $(U)$  permet d'obtenir les axes principaux de l'ellipsoïde ainsi que les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes selon ceux-ci.

La forme du coefficient  $D_{T,j}(\vec{X})$  la plus couramment utilisée par le cristallographe, car la plus aisée à calculer, s'écrit :

$$D_{T,j}(\vec{X}) = \exp \left( -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}hl) \right) \quad (2-24)$$

Néanmoins, les quantités  $\beta_{ik}$  ne donnent pas de renseignements directs sur l'amplitude des vibrations ou le degré d'anisotropie. Il faut alors "remonter" aux coefficients  $U_{ik}$  par

$$U_{ik} = \frac{\beta_{ik}}{2\pi^2 A_i A_k} \quad \text{où } (A_1 = |\vec{a}^*|, A_2 = |\vec{b}^*|, A_3 = |\vec{c}^*|) \quad (2-25)$$

Le facteur de structure devient, compte tenu de cette correction :

$$F(h,k,l) = \sum_j D_{T,j}(\vec{X}) \times f_j(\vec{X}) \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2-26)$$

ou

$$F(h,k,l) = \sum_j f_{T,j}(\vec{X}) \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2-27)$$

avec  $f_{T,j}(\vec{X}) = D_{T,j}(\vec{X}) \times f_j(\vec{X})$

$$\text{alors } I(\vec{X}) = \left( k \sum_{j=1}^N f_{T,j}(\vec{X}) \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \right)^2 \quad (2-28)$$

### III. - METHODES DIRECTES

#### 1) Introduction.

L'équation (2-12) montre que  $\rho(\vec{r})$  est la transformée de Fourier tridimensionnelle de  $F(\vec{h})$ . On peut écrire, en effet :

$$\left. \begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \exp(-i2\pi \vec{h} \vec{r}) \\ \text{ou encore } \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} |F(\vec{h})| \exp(-i(2\pi \vec{h} \vec{r} - \varphi(\vec{h}))) \end{aligned} \right\} \quad (2-29)$$

La connaissance des facteurs de structure donne donc la possibilité de calculer la densité électronique et donc de localiser les atomes dans la maille. L'expérience ne nous permet d'atteindre que les modules des  $F(\vec{h})$ . Il reste donc à déterminer leurs phases.

Nous avons choisi d'utiliser les "Méthodes directes" qui semblent être, à l'heure actuelle, le seul moyen qui puisse nous permettre de résoudre les structures du type que nous étudions. Des relations algébriques et des relations probabilistes permettent en effet la détermination des phases.

(N.B. Nous utiliserons dorénavant la notation  $\vec{h}$  au lieu de  $\vec{X}$  pour le vecteur de diffusion).

#### 2) Facteurs de structure normalisés - Mise à l'échelle - Normalisation [15].

##### 2-1) Introduction.

Nous disposons, après correction du facteur de Lorentz-polarisation, des modules des facteurs de structure, que nous qualifierons dorénavant d'observés,  $|F_o(\vec{h})|$ , ou de leurs carrés. Ils contiennent les effets de l'agitation thermique des atomes et sont exprimés dans une échelle arbitraire. La connaissance de la position des atomes et de leurs coefficients de température permettrait de calculer les facteurs de structure, affaiblis par l'agitation thermique, en unité électronique, ainsi que leurs modules.

$$F_T(\vec{h}) = \sum_j f_j(\vec{h}) D_{T,j}(\vec{h}) \exp(i2\pi \vec{h} \vec{r}_j)$$

Alors  $k \times |F_T(\vec{h})| = |F_o(\vec{h})|$  (2-30) où  $k$  est un coefficient qui



permet de remettre ces deux modules à la même échelle.

La détermination de la structure impose que l'on puisse "figer" les atomes de la structure en se débarrassant des effets de leur agitation thermique.

Il faut donc pouvoir atteindre la valeur  $|F(\vec{h})| = \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp(i2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right|$  à partir des  $|F_0(\vec{h})|$  connus.

Pour obtenir une bonne résolution des cartes de densité électronique, on a intérêt à éliminer l'influence de la dimension des atomes et, par conséquent dans l'espace réciproque, à diminuer la variation du facteur de diffusion avec l'angle. Les relations que l'on utilise dans les méthodes directes montrent que l'on a intérêt à introduire les facteurs de structure normalisés  $E(\vec{h})$ , qui leur donnent une forme simple et qui a pour effet de ponctualiser partiellement la structure.

Les modules de ces facteurs peuvent être déduits des valeurs des intensités diffractées observées.

$$E(\vec{h}) = F(\vec{h}) / \left( \sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2} \text{ et } |E(\vec{h})|^2 = |F(\vec{h})|^2 / \left( \sum_{j=1}^N f_j^2 \right) \quad (2-31)$$

2-2) Calcul des facteurs de structure normalisés. Mise à l'échelle - Normalisation.

2-2-1) Courbe  $K(S)$  - Droite de Wilson.

Le calcul des  $|E(\vec{h})|$  à partir des modules des  $|F_0(\vec{h})|$  implique le calcul des  $|F(\vec{h})|$ .

Notons que les valeurs moyennes  $\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}}$  et  $\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}}$  sont respectivement  $\sum_j f_j^2$  et 1.

En effet,

$$|F(\vec{h})|^2 = \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \exp(i2\pi \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k))$$

$$\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}} = \sum_j f_j^2 \quad (2-32)$$

$$\text{car } \langle \exp(i2\pi \vec{h}(\vec{r}_j - \vec{r}_h)) \rangle_{\vec{h}} = 0 \quad (2-33) \quad \text{si } r_j - r_h \neq 0$$

$$\text{on en déduit } \langle |E(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}} = 1 \quad (2-34)$$

Pour résoudre le problème posé par le calcul des  $|E(\vec{h})|^2$  nous introduirons un facteur de température global sous la forme  $\exp(-BS^2) = T(S)$ , avec  $S = \sin \theta/\lambda$ , ce qui sous-entend une approximation assez importante.

Notons que la forme définitive du facteur de structure normalisé, que l'on emploie, est

$$|E(\vec{h})|^2 = \frac{|F(\vec{h})|^2}{\epsilon(\vec{h}) \sum_j f_j^2(\vec{h})} \quad (2-35)$$

où  $\epsilon(\vec{h})$  tient compte de l'effet de la symétrie du groupe spatial sur la valeur de  $|F(\vec{h})|^2$

$$\begin{aligned} \text{On peut écrire } |F_O|^2 &= k^2 |F_T|^2 = k^2 \left( \sum_{j=1}^N f_j(\vec{h}) \exp(i2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) T(S) \right)^2 \\ &= k^2 T(S)^2 |F(\vec{h})|^2 \end{aligned} \quad (2-36)$$

$$\text{où } |F(\vec{h})|^2 = K(S) |F_O(\vec{h})|^2 \quad (2-37)$$

$$\text{alors } |E(\vec{h})|^2 = K(S) \times |F_O(\vec{h})|^2 / \epsilon(\vec{h}) \sum_j f_j^2(\vec{h}) \quad (2-38)$$

La détermination de cette fonction  $K(S)$  permet donc le calcul des  $|E|^2$ . Nous ferons l'hypothèse que, dans un intervalle de valeurs de  $S$  tel que,  $S_i - \Delta < S < S_i + \Delta$ , la relation  $\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}_i} = 1$  est vraie et que  $K(S)$  est constant.

$$K(S_i) < \frac{|F_O(\vec{h})|^2}{\epsilon(\vec{h}) \sum_j f_j^2} >_{\vec{h}_i} = 1 \quad (2-39)$$

$\vec{h}_i$  est un vecteur dont le module appartient à l'intervalle considéré. Si, de plus, on considère que le terme  $\sum_j f_j^2$  est constant dans ce domaine restreint de valeurs de  $S$ ,  $K(S_i)$  devient :

$$K(S_i) = \sum_{\vec{h}_i} \left( \varepsilon(\vec{h}_i) \sum_j f_j^2(\vec{h}_i) \right) / \sum_{\vec{h}_i} |F_0(\vec{h}_i)|^2 \quad (2-40)$$

Le calcul des  $K(S_i)$  pour un ensemble d'intervalles nous permet de tracer la "courbe K" en fonction de  $S_i$  et de pouvoir calculer les  $|E(\vec{h})|^2$  à partir de (2-38).

Considérant (2-36),  $K(S) = 1/k^2 T^2(S) = 1/k^2 \exp(-2 BS^2)$   
ou encore  $K(S) = A \exp(2 BS^2)$  (2-41)

La "droite de WILSON" qui représente les variations de  $\log K(S)$  en fonction de  $\langle S_i^2 \rangle$  donne directement les coefficients A et B.

Pratiquement, les intervalles considérés sont obtenus en divisant le réseau réciproque en couches sphériques concentriques centrées sur l'origine contenant un certain nombre de noeuds (aussi constant que possible). Les valeurs des  $\langle S_i^2 \rangle$  en abscisse de la droite de WILSON sont les valeurs moyennes prises sur toutes les réflexions appartenant à l'intervalle.

#### 2-2-2) Renormalisation.

Nous disposons maintenant des modules des facteurs de structure normalisés. Il faut alors calculer la moyenne de leurs carrés sur l'ensemble des réflexions et vérifier la normalisation  $\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}} = 1$ .

HAUPTMAN et KARLE [16] ont montré que, lorsque les coordonnées (exprimées en fraction de maille) des atomes ou les composantes de quelques vecteurs interatomiques (ou leurs projections) sont des nombres fractionnaires simples, les valeurs moyennes des  $|E(\vec{h})|^2$ , prises sur des ensembles particuliers de vecteurs du réseau réciproque, diffèrent notablement de l'unité. Ces atomes sont dits rationnellement dépendants.

De plus, il se peut que, lorsque la structure comporte de tels atomes, la valeur moyenne prise sur l'ensemble des vecteurs  $\vec{h}$  soit également différente de l'unité, du fait du nombre limité de vec-

teurs  $\vec{h}$  pour lesquels on a mesuré l'intensité diffractée.

Pratiquement, on calcule les valeurs moyennes prises sur les ensembles de vecteurs  $\vec{h}$  appartenant aux huit groupes de parité ( $h, k, l$  pair ou impair).

Lorsqu'elles diffèrent sensiblement de l'unité, on procède à une renormalisation qui réajuste chacune de ces valeurs moyennes à l'unité.

La remise à l'unité est importante en particulier pour l'application de la formule  $\Sigma_1$  dont nous donnerons l'expression plus loin, ainsi que pour "la définition de l'origine" qui représente une des étapes les plus importantes dans la détermination des phases.

### 2-3) Distribution de WILSON des Facteurs de structure normalisés.

WILSON [17] montre que, pour une structure centrosymétrique, la probabilité  $P_c(E)$  que  $E(\vec{h})$  ait une valeur supérieure à  $E$  s'exprime par

$$\left. \begin{aligned} P_c(E) &= 1 - \operatorname{erf}(E/\sqrt{2}) \\ \text{où } \operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{(\pi)^{1/2}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \end{aligned} \right\} \quad (2-42)$$

Pour une structure non centrosymétrique, la probabilité  $P_{nc}(E)$  s'écrit :

$$P_{nc}(E) = \exp(-E^2) \quad (2-43)$$

WILSON déduit de ces expressions les distributions des  $E$  pour des structures centrosymétriques ou non centrosymétriques.

Le tableau 6 résume les résultats obtenus.

	Structure centrée	Structure non centrée
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0.968	0.736
$\langle  E  \rangle$	0.798	0.886
$\langle  E ^2 \rangle$	1.000	1.000
$\langle  E ^3 \rangle$	1.596	1.329
$\langle  E ^4 \rangle$	3.000	2.000
Pourcentage de E supérieur à		
0.5	61.7	77.9
1.0	31.7	36.8
1.5	13.4	10.5
2.0	4.6	1.8
2.5	1.2	0.2
3.0	0.3	0.01

TABLEAU 6.

La comparaison de ces valeurs théoriques avec celles déduites de l'expérience permet souvent de préciser ou de confirmer le type de structure étudiée.

2-4) Cas du cristal actif  $P2_12_12_1$ .

Le calcul des facteurs de structure normalisés a été effectué à l'aide du programme "Normal".

Lorsqu'une partie ou l'ensemble des atomes de la maille élémentaire peuvent être assemblés en groupes, appelés blocs moléculaires, de géométrie bien définie, le programme calcule un facteur

de diffusion, associé à ce bloc. Il remplace celui qui serait la somme de ceux correspondant aux atomes du groupe, pris individuellement. L'introduction de ces facteurs de diffusion par blocs moléculaires permet donc de rendre compte partiellement, dès la calcul des  $|E|$ , de la distribution particulière des atomes, dans la molécule et donc dans la maille.

Nous avons divisé la molécule d'OCPIC comportant 37 atomes (148 dans la maille) en 6 groupes de géométrie bien connue (Figure 7).

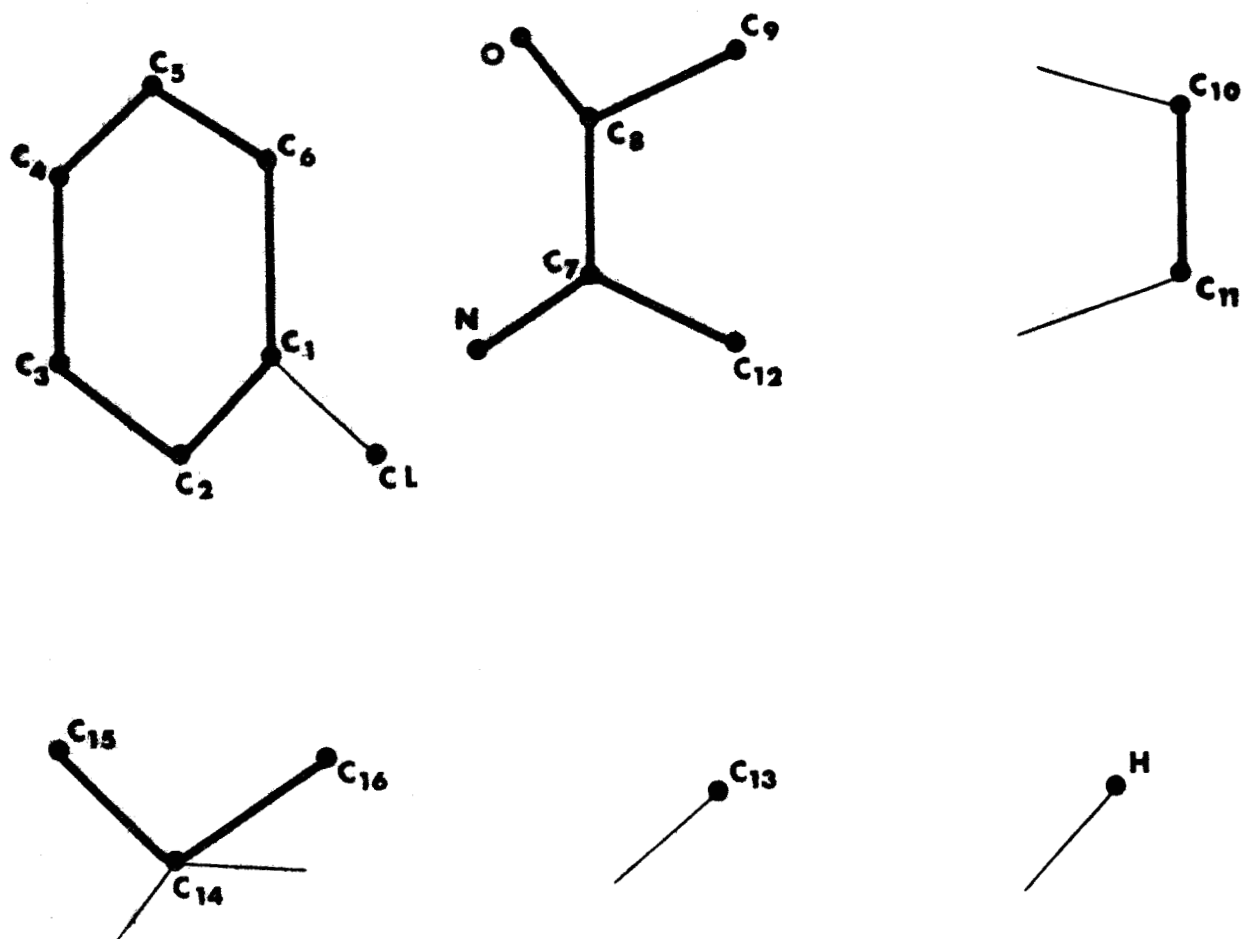


FIGURE 7.

"NORMAL" a calculé un ensemble de 1300 facteurs de structure normalisés. 455 d'entre eux sont supérieurs à 1.0. La valeur maximale de ces E est celle de la réflexion 12.0.3 et est égale à 3.08.

La figure 8, extraite des résultats sortis par l'ordinateur, montre les variations de  $\text{Log}(1/K(S_i))$  en fonction de  $S_i^2$  (points notés W) et la droite des moindres carrés (points notés •).

On trouve  $2B = 11,4 \text{ \AA}^2$  et  $A = 94 \times 10^{-4}$

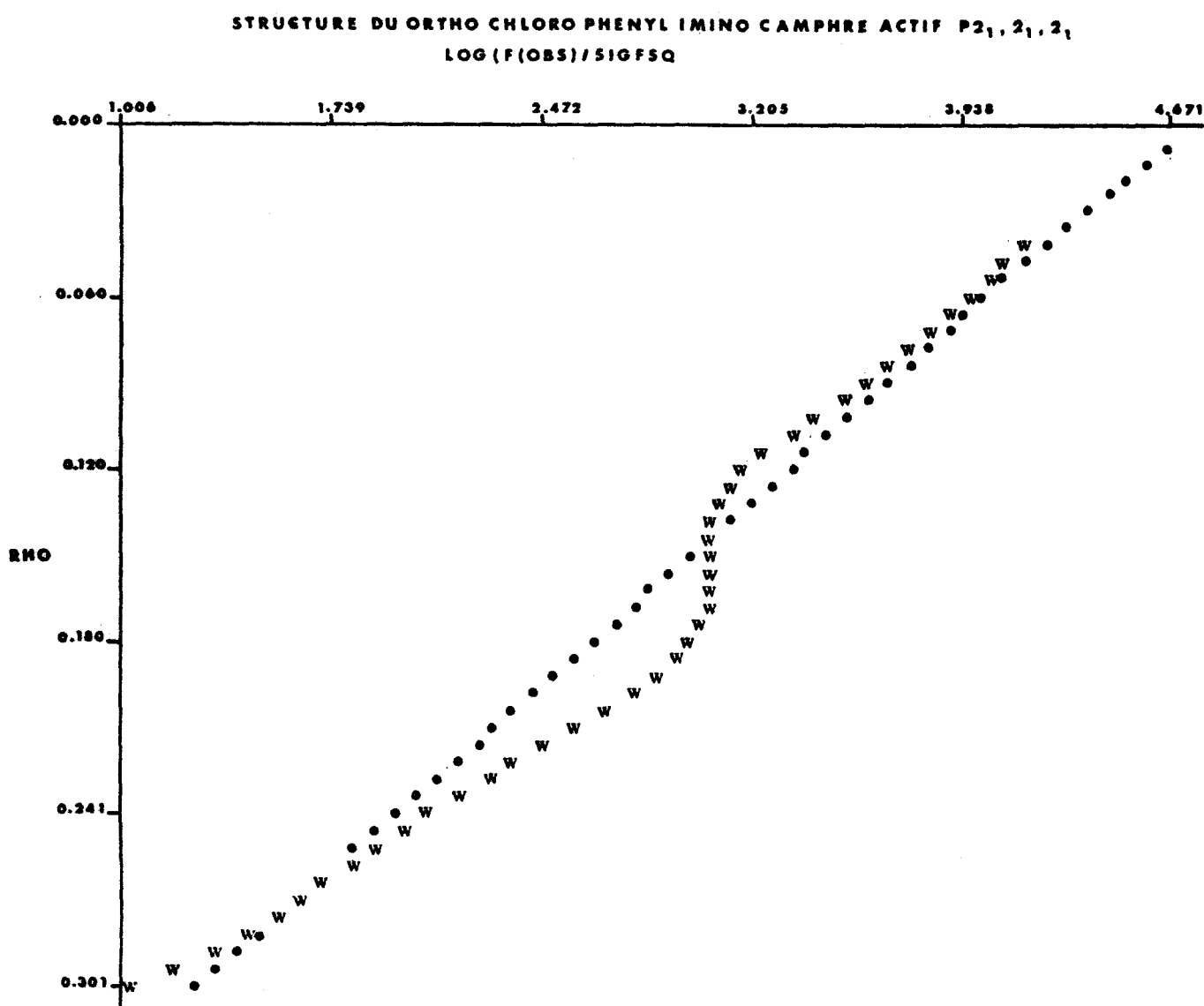


FIGURE 8.

La statistique finale sur la répartition des E (tableau 7) prouve bien le caractère non centrosymétrique de la structure.

	Expérimental	Théorique non centré	Théorique centré
$\langle  E ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle  E ^2 - 1 \rangle$	0.7850	0.736	0.968
$\langle  E  \rangle$	0.8706	0.886	0.798

TABLEAU 7.

L'ensemble des E appartenant à chacun des 8 groupes de parité des indices a été renormalisé. (quoique les déviations à l'unité soient peu importantes - Tableau 8).

h k l	p p p	i p p	p i p	i i p	p p i	i p i	p i i	i i i	Ensemble des h k l
$\langle E^2 \rangle$	1.080	0.833	1.112	0.862	1.052	0.837	1.125	0.913	0.977

p = pair

i = impair.

TABLEAU 8.

### 3) Méthodes directes.

#### 3-1) La théorie des Inégalités.

Nous citerons cette théorie pour mémoire. En effet, elle a été le point de départ des méthodes dites "directes" de résolution des structures.

C'est en 1948 [18] que HARKER et KASPERS, appliquant l'inégalité de Cauchy (2-44) au facteur de structure unitaire défini en (2-45), ont montré que pour une structure centrosymétrique on obtient une inégalité intéressante (2-46).

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \cdot \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (2-44)$$



$$U(\vec{h}) = F(\vec{h}) / \sum_{j=1}^N f_j \quad (2-45)$$

$$|U(\vec{h})|^2 \leq \frac{1}{2} [1 + U(2\vec{h})] \quad (2-46)$$

Le signe de  $U(2\vec{h})$  peut être déduit de cette dernière inégalité si les modules de  $U(\vec{h})$  et  $U(2\vec{h})$  sont grands.

Signalons qu'un certain nombre d'autres inégalités ont été trouvées. Elles sont malheureusement d'un emploi peu commode.

KARLE et HAUPTMAN [19], [20], montrent que les inégalités de HARKER et KASPERS découlent du fait que la densité électronique est une fonction non négative. Ce fait physique important entraîne des restrictions sur les coefficients  $F(\vec{h})$  de la série de Fourier qui représente cette densité électronique.

$$|F(\vec{h}) - \delta(\vec{h}, \vec{k})| \leq r \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta(\vec{h}, \vec{k}) = (F(\vec{h}-\vec{k}) \times F(\vec{k})) / F(\vec{0}) \\ r = (F(\vec{0})^2 - |F(\vec{h}-\vec{k})|^2)^{1/2} \times (F(\vec{0})^2 - |F(\vec{k})|^2)^{1/2} \end{cases} \quad (2-47)$$

KARLE et HAUPTMAN déduisent de cette inégalité une relation probable entre les facteurs de structure et donc entre leurs phases.

$$\left. \begin{aligned} F(\vec{h}) &\approx \langle F(\vec{k}) \cdot F(\vec{h}-\vec{k}) \rangle_{\vec{k}_T} \\ \varphi(\vec{h}) &\approx \langle \varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}) \rangle_{\vec{k}_T} \end{aligned} \right\} \quad (2-48)$$

où la moyenne est effectuée sur les  $\vec{k}_T$  associés à des modules de facteurs de structure élevés.

Nous verrons dans le prochain paragraphe que SAYRE trouve une expression équivalente et que la théorie probabiliste amène les relations essentielles des méthodes directes.

### 3-2) Théorie probabiliste.

#### 3-2-1) Equations de SAYRE - Relations $\Sigma_2$

SAYRE en 1952 [21] montre que pour une structure à N atomes identiques et résolus, il existe des relations importantes entre les facteurs de structure. En effet, calculant le carré de la densité électronique, on obtient

$$\rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) F(\vec{h}-\vec{k}) \exp(-i2\pi \vec{h} \vec{r})$$

La structure "carré" doit contenir N atomes "carré" identiques occupant les mêmes positions que la structure normale.

On peut introduire le facteur de structure "carré"  $G(\vec{h})$  sous la forme

$$G(\vec{h}) = g \sum_{j=1}^N \exp(i2\pi \vec{h} \vec{r}_j)$$

Comme dans les mêmes conditions  $F(\vec{h}) = f \sum_{j=1}^N \exp(i2\pi \vec{h} \vec{r}_j)$

on obtient  $G(\vec{h}) = \frac{g}{f} F(\vec{h})$

$$\text{et } \rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} G(\vec{h}) \exp(-i2\pi \vec{h} \vec{r}) = \frac{1}{v} \frac{g}{f} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \exp(-i2\pi \vec{h} \vec{r})$$

$$\text{d'où } F(\vec{h}) = \frac{1}{v} \frac{f}{g} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) F(\vec{h}-\vec{k}) \quad (2-49)$$

(2-49) est appelé équation de SAYRE.

HUGHES en 1953 [22] exprime (2-49) à partir des facteurs de structure normalisés et obtient

$$E(\vec{h}) = N^{1/2} < E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k}) >_{\vec{k}} \quad (2-50)$$

où N est le nombre d'atomes dans la maille,  
et où la somme est étendue à l'ensemble des vecteurs  $\vec{k}$ .

Multipliant les deux membres de l'égalité (2-49) par  $F(\vec{h})$ , on obtient

$$|F(\vec{h})|^2 = \frac{1}{v} \frac{f}{g} \sum_{\vec{k}} F(\vec{h}) \times F(\vec{k}) \times F(\vec{h}-\vec{k}) \quad (2-51)$$

Notons que le produit  $F(\vec{h}) \times F(\vec{k}) \times F(\vec{h}-\vec{k})$  est appelé invariant de structure. Celui-ci est défini, de façon générale, comme étant un facteur de structure ou une combinaison d'entr'eux dont la phase ne change pas lorsque l'on fait subir une translation quelconque à l'origine (nous discuterons du problème posé par celle-ci dans un paragraphe ultérieur).

Pour des valeurs élevées de  $F(\vec{h})$  la somme  $\sum_{\vec{k}} F(\vec{h}) F(\vec{k}) F(\vec{h}-\vec{k})$  intervenant dans (2-51) est grande, réelle et positive. Les termes les plus élevés de cette somme sont probablement réels et positifs ce qui implique que, pour des modules de facteurs de structure grands, la relation (2-51) entraîne que

$$F(\vec{h}) \cdot F(\vec{k}) \cdot F(\vec{h}-\vec{k}) \in \mathbb{R}^+$$

ceci implique que

$$\left. \begin{array}{l} s(\vec{h}) \cdot s(\vec{k}) \cdot s(\vec{h}-\vec{k}) \approx + \text{ pour une structure centrosymétrique} \\ \text{et } \varphi(\vec{h}) \cdot \varphi(\vec{k}) \cdot \varphi(\vec{h}-\vec{k}) \approx 0 \text{ pour une structure non centrosymétrique} \end{array} \right\} \quad (2-52)$$

( $s(\vec{h})$  doit se lire : signe de  $F(\vec{h})$ )

Ces deux relations appelées  $\Sigma_2$  ne sont que probablement vérifiées. Il faut donc pouvoir exprimer, en terme de probabilité, la confiance que l'on doit leur accorder.

### 3-2-2) Probabilités.

Nous donnerons ici quelques uns des résultats principaux obtenus par différents auteurs [23], [24], [25], [26], [27], [28] pour une structure centrosymétrique puis non centrosymétrique.

#### a) Structure centrosymétrique (phase égale à 0 ou $\pi$ )

COCHRAN et WOOLFSON en 1955 [25] montrent que, pour des vecteurs  $\vec{h}$  et  $\vec{k}$  donnés, la distribution du facteur de structure normalisé  $E(\vec{h}-\vec{k})$  est normale autour de sa valeur moyenne  $N^{-1/2} E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k})$ , avec une variance égale à l'unité.

La probabilité que  $E(\vec{h}-\vec{k})$  prenne une valeur  $E$  particulière est :

$$P(E) \text{ où } P(E) = (2\pi)^{-1/2} \exp \left| - (E - N^{-1/2} E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k}))^2 / 2 \right| \quad (2-53)$$

La figure 9 montre les variations de  $P(E)$  en fonction de  $E$ .

Connaissant le module de  $E(\vec{h}-\vec{k})$  et ignorant son signe, les deux solutions (+ ou -) donnent les probabilités  $P_+$  et  $P_-$  que  $E(\vec{h}-\vec{k})$  ait le même signe que celui de  $E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k})$  ou son opposé.

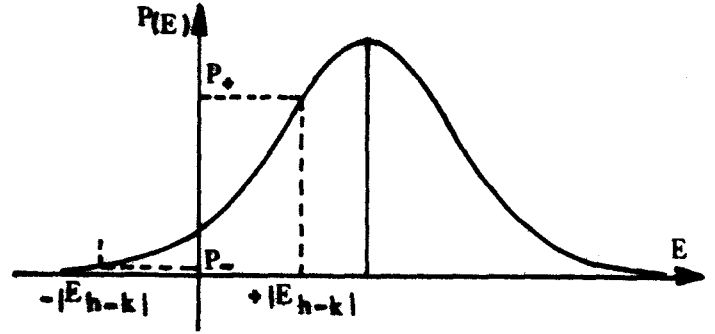


FIGURE 9.

$$\left. \begin{aligned} \text{alors } P_+(\vec{h}-\vec{k}) &= (2\pi)^{-1/2} \exp \left\{ - \left( |E(\vec{h}-\vec{k})| - N^{-1/2} |E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k})|^2 \right) / 2 \right\} \\ \text{et } P_-(\vec{h}-\vec{k}) &= (2\pi)^{-1/2} \exp \left\{ - \left( -|E(\vec{h}-\vec{k})| - N^{-1/2} |E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k})|^2 \right) / 2 \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2-54)$$

avec  $P_+ + P_- = 1$

On obtient facilement, à partir de ces trois expressions, l'une des relations probabilistes fondamentales pour les structures centrosymétriques. Elle exprime la probabilité  $P_+$  que le produit des signes  $s(\vec{h})$ ,  $s(\vec{k})$  et  $s(\vec{h}-\vec{k})$  soit positif.

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ N^{-1/2} |E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})| \right\} \quad (2-55)$$

Le facteur  $N^{-1/2}$  montre bien que la résolution des structures présente une difficulté croissante avec le nombre d'atomes.

Si l'on tient compte du type des atomes, le coefficient  $N^{-1/2}$  doit être remplacé par  $\sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2}$  où  $\sigma_n$  est donné par

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N (Z_j)^n$$

et  $Z_j$  est le numéro atomique de l'atome  $j$ .

Si, de plus, pour un vecteur  $\vec{h}$  donné, on connaît les produits  $E(\vec{h}-\vec{k}) \cdot E(\vec{k})$  pour un ensemble de vecteurs  $\vec{k}_r$  (associés à des modules de  $E$  élevés), la probabilité que le signe de  $E(\vec{h})$  soit + est  $P_+(\vec{h})$  donné par

$$P_+(\vec{h}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ \sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2} |E(\vec{h})| \sum_{\vec{k}_r} E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k}) \right\} \quad (2-56)$$

Cette expression donnée par WOOLFSON [24] et COCHRAN et WOOLFSON [25] est la plus couramment utilisée car la plus commode.

b) Structure non centrosymétrique (phase comprise entre 0 et  $2\pi$ ).

COCHRAN en 1955 [26] montre que, dans le cas particulier d'atomes identiques, la distribution de probabilité de  $\varphi(\vec{h}) + \varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}) = \varphi(\vec{h}, \vec{k})$  peut s'écrire :

$$P(\varphi(\vec{h}, \vec{k})) = \frac{\exp(K(\vec{h}, \vec{k}) \cos \varphi(\vec{h}, \vec{k}))}{2\pi I_0(K(\vec{h}, \vec{k}))}$$

où  $K(\vec{h}, \vec{k}) = 2N^{-1/2} |E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})|$

et où  $I_0(K)$  est une fonction de Bessel modifiée de seconde espèce.

La figure 10 représente  $P(\varphi(\vec{h}, \vec{k}))$  en fonction de  $\varphi(\vec{h}, \vec{k})$  pour une valeur particulière de  $K(\vec{h}, \vec{k})$ .

KARLE et HAUPTMAN en 1956 [27] montrent que, si l'on ne fait plus l'approximation que les atomes sont identiques, la relation (2-50) s'écrit :

$$E(\vec{h}) \approx \sigma_2^{3/2} \cdot \sigma_3^{-1} \langle E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k}) \rangle_{\vec{k}} \quad (2-57)$$

(le signe  $\approx$  signifie approximativement égal).

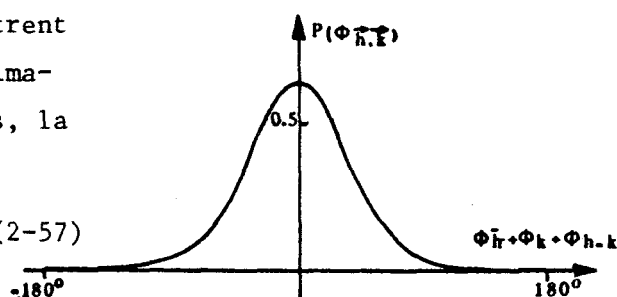


FIGURE 10.

KARLE et KARLE en 1966 [28] déduisent de cette relation quelques formules dont nous ne reproduirons ici que les expressions.

$$\tan \varphi(\vec{h}) \approx \frac{\sum_{\vec{k}} |E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})| \sin(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))}{\sum_{\vec{k}} |E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})| \cos(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))} \quad (2-58)$$

$$\text{et } \varphi(\vec{h}) \approx \frac{\sum_{\vec{k}_r} |E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})| (\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))}{\sum_{\vec{k}_r} |E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})|} \quad (2-59)$$

où la somme est limitée aux vecteurs  $\vec{k}_r$  associés à des facteurs de structure normalisés dont les modules sont grands.

La relation (2-59) peut être considérée comme une nouvelle formule permettant la détermination des phases.

Pour des atomes de type différent,  $K(\vec{h}, \vec{k})$  devient :

$$K(\vec{h}, \vec{k}) = 2\sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2} |E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k})| \quad (2-60)$$

Les auteurs précédents montrent que pour un vecteur  $\vec{h}$  donné, et connaissant les phases  $\varphi(\vec{k})$  et  $\varphi(\vec{h}-\vec{k})$  pour un ensemble de vecteurs  $\vec{k}_r$ , la distribution de probabilité  $P(\varphi(\vec{h}))$  peut s'écrire

$$P(\varphi(\vec{h})) = A \exp \left\{ \sum_{\vec{k}_r} K(\vec{h}, \vec{k}) \cos(\varphi(\vec{h}, \vec{k})) \right\}$$

et en déduisent

$$P(\varphi(\vec{h})) = A \exp \left\{ \alpha(\vec{h}) \cos(\varphi(\vec{h}) - \beta(\vec{h})) \right\} \quad (2-61)$$

$$\text{où } \alpha^2(\vec{h}) = \left\{ \left[ \sum_{\vec{k}_r} K(\vec{h}, \vec{k}) \cos(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k})) \right]^2 + \left[ \sum_{\vec{k}_r} K(\vec{h}, \vec{k}) \sin(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k})) \right]^2 \right\}$$

(2-62)

et A est une constante de normalisation.

Le maximum de  $P(\vec{h})$  est obtenu pour  $\varphi(\vec{h}) = \beta(\vec{h})$

où  $\beta(\vec{h})$  est exprimé à partir de sa tangente par

$$\tan \beta(\vec{h}) = \frac{\sum_{\vec{k}_r} K(\vec{h}, \vec{k}) \sin(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))}{\sum_{\vec{k}_r} K(\vec{h}, \vec{k}) \cos(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))} \quad (2-63)$$

Cette dernière expression connue sous le nom de "Formule de la tangente" est la plus couramment utilisée pour la détermination des phases dans le cas de structure non centrosymétrique.

La variance associée à  $\varphi(\vec{h})$  s'écrit

$$V = \langle \varphi(\vec{h})^2 \rangle - \langle \varphi(\vec{h}) \rangle^2 = \frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{I_0(\alpha)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^2} - \frac{4}{I_0(\alpha)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2n+1)^2} \quad (2-64)$$

où 
$$V = \frac{\pi^2}{3} + \frac{4}{I_0(\alpha)} \times \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^2} I_p(\alpha)$$

La variance associée à  $\varphi(\vec{h}, \vec{k})$  s'obtient facilement en remplaçant  $\alpha(\vec{h})$  par  $K(\vec{h}, \vec{k})$  dans (2-64). En effet, on ne considère qu'un seul vecteur  $\vec{k}_r$  dans l'expression de  $\alpha(\vec{h})$

$$\text{et} \quad V(\vec{h}, \vec{k}) = \frac{\pi^2}{3} + \frac{4}{I_0(K)} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^2} I_p(K) \quad (2-65)$$

La déviation standard  $\sigma(\vec{h})$  de la phase  $\varphi(\vec{h})$  en fonction de  $\alpha$  se calcule par :

$$\sigma(\vec{h}) = [V(\vec{h})]^{1/2}$$

La figure 11 représente les variations de  $\sigma(\vec{h})$  en fonction de  $\alpha$ .

Notons que pour  $\alpha = 7.0$ ,  $\sigma(\vec{h})$  vaut  $22^\circ 6$  ; la phase  $\varphi(\vec{h}) = \beta(\vec{h})$  déterminée par la formule de la tangente sera égale à la valeur vraie à  $45^\circ$  près.

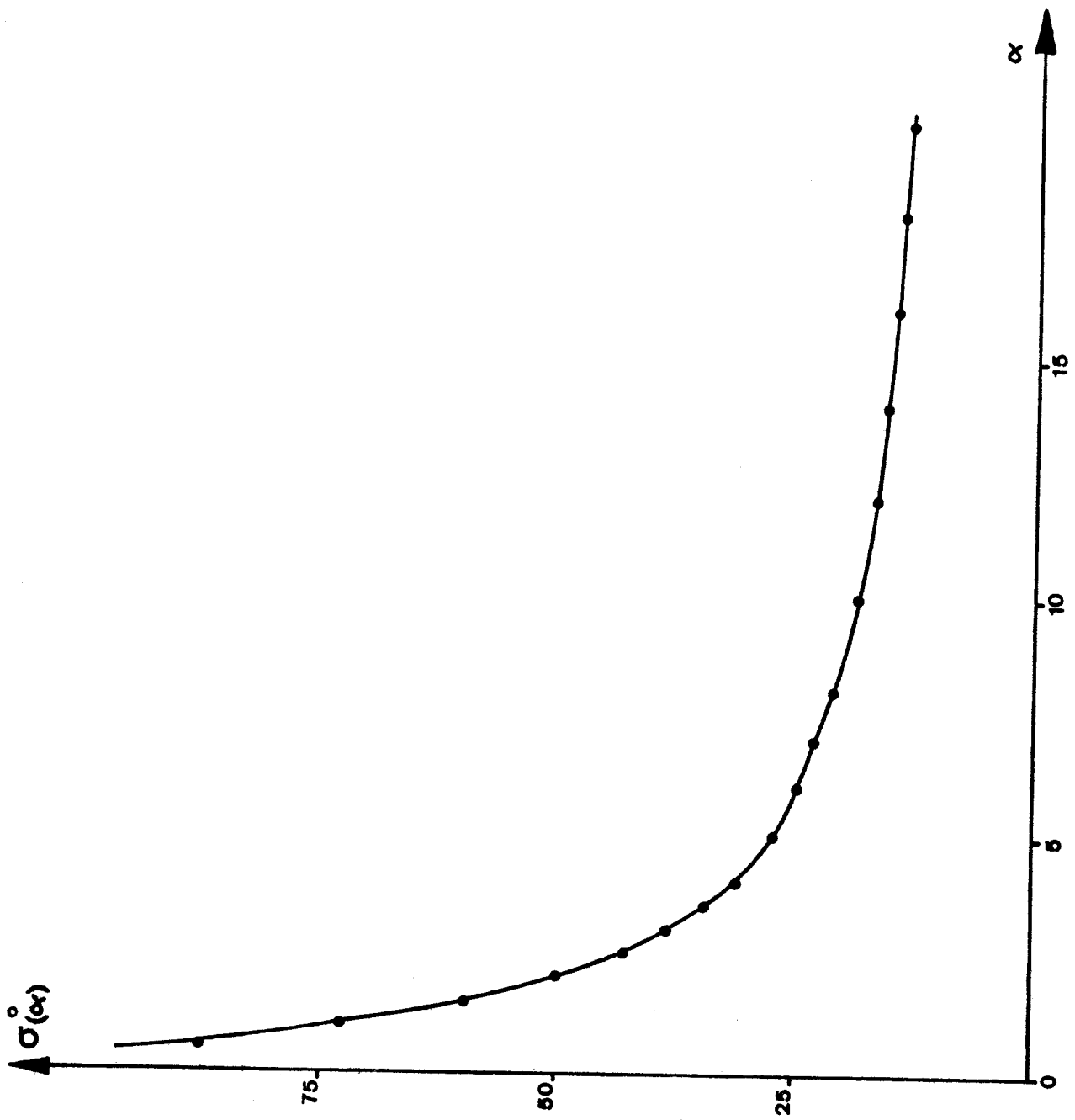


FIGURE 11





### 3-3) Ensemble de phases de départ.

L'utilisation des formules précédentes suppose la connaissance d'un ensemble de facteurs de structure normalisés. L'expérience nous a fourni leurs modules. Nous sommes donc dans l'obligation de disposer d'un ensemble de phases de départ. Celui-ci sera constitué de celles qui fixent l'origine et l'énantiomorphe, ainsi que de celles déduites de la formule  $\Sigma_1$ . Celui-ci sera complété par  $n$  phases inconnues auxquelles on attribuera un symbole (addition symbolique) ou un ensemble de valeurs particulières (multisolution).

#### 3-3-1) Définition de l'origine de l'énantiomorphe.

Pour préciser une structure cristalline, on doit spécifier la position des atomes dans un référentiel d'origine bien définie.

La symétrie du cristal donne les directions des axes de ce repère mais ne nous permet pas de connaître leurs positions absolues. Les possibilités de choix de l'origine seront évidemment restreintes aux points autour desquels la symétrie du groupe ponctuel sera conservée.

Changer l'origine revient à modifier son environnement du point de vue du contenu de la maille, et donc d'affecter la phase des facteurs de structure. Pour spécifier l'origine, il faudra donc fixer arbitrairement un ensemble de phases qui rende compte de ce dernier fait.

HAUPTMAN et KARLE [29], [30], [31] ont fait l'étude complète de ce problème pour les différents groupes spatiaux. Les réflexions qui fixent l'origine doivent être linéairement indépendantes.

Dans le cas de  $P2_1/a$  et  $P2_12_12_1$  qui nous intéresse, il faut trois réflexions pour fixer l'origine. La remarque précédente entraîne la relation suivante (2-66)

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} \neq 0 \quad (2-66)$$

De plus, il faut que l'on ait :

$$\begin{vmatrix} h'_1 & k'_1 & \ell'_1 \\ h'_2 & k'_2 & \ell'_2 \\ h'_3 & k'_3 & \ell'_3 \end{vmatrix} = \pm 1 \quad (2-67)$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} h'_i = h_i \pmod{2} \\ k'_i = k_i \pmod{2} \\ \ell'_i = \ell_i \pmod{2} \end{cases}$$

Notons que la phase d'une réflexion dont les indices sont tous les trois pairs ne peut intervenir dans la fixation de l'origine. En effet, cette phase est invariante pour les différentes origines conservant la symétrie du groupe ponctuel. De façon générale, le facteur de structure ou la combinaison de facteurs de structure qui jouissent de cette propriété sont appelés semi-invariants.

Dans le cas d'une structure non centrée, il faudra adjoindre une quatrième phase pour fixer la configuration de la molécule (droite ou gauche).

On sait, en effet, que le fait de changer l'énantiomorphe revient à transformer toutes les phases  $\varphi(\vec{h})$  en  $-\varphi(\vec{h})$ . Ceci implique que celles de tous les invariants de structure  $I = F(\vec{h}) \cdot F(\vec{k}) \cdot F(\vec{h}-\vec{k})$  changeront de signe. Pour fixer l'énantiomorphe, il suffira donc de préciser la valeur de la phase d'un invariant. Elle sera comprise entre 0 et  $\pi$  ou  $\pi$  et  $2\pi$ .

La connaissance de deux des phases du triplet invariant permettra de fixer celle qui caractérisera l'énantiomorphe.

### 3-3-2) Formule $\Sigma_1$ .

La relation  $\Sigma_1$  permet de déterminer le signe de réflexions de facteurs de structure normalisés  $E(2\vec{h})$ , dont la phase est 0

ou  $\pi$  (réflexions centrées) et qui, de plus, sont des invariants.

$\Sigma_1$  s'exprime sous sa forme la plus générale par :

$$s\{E(2h)\} \approx s\{|E(h)|^2 - 1\} \quad (2-68)$$

Cette relation doit être modifiée en tenant compte de la symétrie du groupe spatial mais est applicable aux structures centrosymétriques ainsi que non centrosymétriques.

Compte tenu que pour le groupe spatial  $P2_12_12_1$ , par exemple :

$$\varphi(2h, 2k, 0) = (l+k)\pi, \quad \varphi(2h, 0, 2l) = (k+l)\pi \quad \text{et} \quad \varphi(0, 2k, 2l) = (h+k)\pi$$

la relation  $\Sigma_1$  peut s'écrire :

$$s\{E(2h, 2k, 0)\} \approx s\left\{ \sum_l (-1)^{l+k} (|E(h, k, l)|^2 - 1) \right\} \quad (2-69a)$$

$$s\{E(2h, 0, 2l)\} \approx s\left\{ \sum_k (-1)^{k+l} (|E(h, k, l)|^2 - 1) \right\} \quad (2-69b)$$

$$s\{E(0, 2k, 2l)\} \approx s\left\{ \sum_h (-1)^{h+k} (|E(h, k, l)|^2 - 1) \right\} \quad (2-69c)$$

La probabilité que le signe de  $E(2h, 2k, 0)$  soit positif s'écrit facilement à partir de (2-56)

$$P_+(2h, 2k, 0) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ \frac{\sigma_3}{2 \sigma_2} |E(2h, 2k, 0)| \sum_l (-1)^{l+k} (|E(h, k, l)|^2 - 1) \right\} \quad (2-70)$$

On pourra donc ne retenir que les signes de probabilité supérieure à un seuil que l'on pourra fixer à priori.

3-3-3) Adjonction d'un ensemble de phases inconnues. Multi-solution.

Nous disposons d'un ensemble restreint de phases connues. On se trouve alors dans l'obligation de le compléter de quelques phases de valeurs inconnues.

La méthode d'addition symbolique consiste à attribuer à celles-ci des symboles et à déterminer l'ensemble des phases à partir de ceux-ci et grâce aux formules  $\Sigma_2$  et de la tangente.

Nous avons préféré utiliser la méthode de la multi-solution mise au point par GERMAIN, MAIN et WOOLFSON. Celle-ci consiste à attribuer aux phases inconnues des signes ou des valeurs particulières.

- Dans le cas des structures centrosymétriques, on introduit simplement  $n$  réflexions qui peuvent prendre un signe  $+$  ou  $-$ . On obtient alors  $2^n$  ensembles de départ différents.

- Dans le cas des structures non centrosymétriques, le problème est plus complexe, la phase pouvant prendre une valeur quelconque comprise entre  $0$  et  $2\pi$ .

Néanmoins, parmi tous les facteurs de structure, certains ont des phases qui ne peuvent prendre que des valeurs particulières ( $0$  ou  $\pi$ ) ou  $(+\frac{\pi}{2}$  ou  $-\frac{\pi}{2})$ . Celles-ci sont liées à la forme particulière que prend le facteur de structure, pour certains indices  $h, k, l$ , compte tenu du groupe spatial étudié.

Les phases de ces réflexions spéciales, ainsi définies, ne peuvent prendre que deux valeurs distinctes.

GERMAIN, MAIN et WOOLFSON [32], [33] proposent de donner aux phases des réflexions de type général les valeurs successives suivantes  $+\frac{\pi}{4}, -\frac{\pi}{4}, +\frac{3\pi}{4}$  et  $-\frac{3\pi}{4}$ . En effet, s'appuyant sur l'expérience qu'ils ont de la détermination des phases, ceux-ci montrent qu'une phase, dont la valeur est égale à la valeur vraie à  $45^\circ$  près, doit pouvoir contribuer de façon utile à de nouvelles informations.

L'une des quatre valeurs citées plus haut remplira évidemment cette condition.

#### IV. - DETERMINATION DES PHASES - PROGRAMME MULTAN - CAS DU CRISTAL ACTIF.

Nous détaillerons dans ce paragraphe les étapes suivies pour la détermination des phases grâce au programme "Multan". Nous serons amenés à décrire successivement la recherche des relations SIGMA 2, la définition de l'origine et de l'énantiomorphe et le processus de génération des phases par la formule de la tangente pondérée. Nous donnerons enfin les différents résultats obtenus pour le cristal actif.

##### 1) Programme Multan [33].

Multan comprend trois parties assez distinctes que leurs auteurs ont appelées SIGMA 2, CONVERGE et FASTAN.

##### 1-1) SIGMA 2.

Cette section recherche les relations de phase  $\Sigma_2$  qui seront utilisées plus tard. Elle classe les réflexions par ordre décroissant de facteur de structure normalisé. Pour chacune d'entre elles, elle établit les invariants  $I = F(\vec{h}) \cdot F(\vec{k}) \cdot F(\vec{h}-\vec{k})$  qui peuvent être formés à l'aide de l'ensemble des autres réflexions compte tenu de la symétrie. De façon pratique, on associe trois triplets  $(h, k, l ; h_1, k_1, l_1 ; h_2, k_2, l_2)$  tels que

$$h = h_1 + h_2 \quad k = k_1 + k_2 \quad l = l_1 + l_2 \quad (2-71)$$

On obtient donc, pour chaque réflexion d'indices  $h, k, l$  un ensemble de relations appelées aussi "Interactions". Pour chacune d'entre elles, le coefficient  $K(\vec{h}, \vec{k})$  de (2-60) est calculé.

On introduit parfois dans SIGMA 2 quelques réflexions dont le facteur de structure normalisé est petit, qui serviront au test PSI ZERO (voir description de FASTAN 4-1-3).

##### 1-2) CONVERGE.

Cette section détermine le type des réflexions qui définiront l'origine et l'énantiomorphe, ainsi que les formules  $\Sigma_1$  applicables au groupe spatial en question, et les valeurs des phases connues, au signe près, de réflexions spéciales ( $0$  ou  $\pi$ , ou  $\pm \frac{\pi}{2}$ ). Dans le cas du groupe spatial  $P2_12_12_1$ , on établit facilement les relations suivantes à partir de l'expression générale du facteur de structure.

$$\left. \begin{aligned} \varphi(0,k,l) &= 0 \text{ ou } \pi \text{ si } k \text{ est pair et } \varphi(0,k,l) = \pm \frac{\pi}{2} \text{ si } k \text{ est impair} \\ \varphi(h,0,l) &= 0 \text{ ou } \pi \text{ si } l \text{ est pair et } \varphi(h,0,l) = \pm \frac{\pi}{2} \text{ si } l \text{ est impair} \\ \varphi(h,k,0) &= 0 \text{ ou } \pi \text{ si } h \text{ est pair et } \varphi(h,k,0) = \pm \frac{\pi}{2} \text{ si } h \text{ est impair} \end{aligned} \right\} (2-72)$$

"CONVERGE" calcule les probabilités du type (2-56) ou (2-70) associées à chacune des réflexions centrées intervenant dans  $\Sigma_1$ , pour faire le choix de celles qui seront gardées.

Cette partie du programme détermine les meilleures réflexions pour la définition de l'origine et de l'énantiomorphe et trouve un nombre restreint (fixé au départ) d'autres réflexions qui peuvent compléter l'ensemble de départ de telle façon que celui-ci soit le meilleur qui puisse être défini. Les relations de phases qui sont utilisées pour cette détermination doivent être les plus "fortes" possibles. Le coefficient  $K(\vec{h}, \vec{k})$  (2-60) donne une mesure de cette puissance. La quantité  $\alpha(\vec{h})$  définie en (2-62) donne une mesure de la confiance que l'on peut accorder à la phase  $\varphi(h)$  déterminée à partir de la formule de la tangente. En absence d'information sur la valeur des phases, GERMAIN, MAIN et WOOLFSON [33] montrent que la valeur moyenne de  $\alpha(\vec{h})^2$  se met sous la forme suivante

$$\langle \alpha(\vec{h})^2 \rangle = \sum_{\vec{k}} K(\vec{h}, \vec{k})^2 + 2 \sum_{\substack{\vec{k} \neq \vec{k}' \\ \vec{k} \neq \vec{k}'}} K(\vec{h}, \vec{k}) K(\vec{h}, \vec{k}') \frac{I_1(K(\vec{h}, \vec{k}))}{I_0(K(\vec{h}, \vec{k}))} \times \frac{I_1(K(\vec{h}, \vec{k}'))}{I_0(K(\vec{h}, \vec{k}'))} \quad (2-73)$$

à partir des relations suivantes

$$\left. \begin{aligned} \langle \cos(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}) - \varphi(\vec{h})) \rangle_{\vec{k}} &= \frac{I_1(K(\vec{h}, \vec{k}))}{I_0(K(\vec{h}, \vec{k}))} \\ \text{et évidemment } \langle \sin(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}) - \varphi(\vec{h})) \rangle_{\vec{k}} &= 0 \end{aligned} \right\} (2-74)$$

$I_1$  et  $I_0$  sont des fonctions de Bessel modifiées.

Les auteurs ont programmé ce rapport  $\frac{I_1(K)}{I_0(K)}$  sous la forme d'un polynôme de degré 3 en K.

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_1(K)}{I_0(K)} &\approx 0,5658 K - 0,1304 K^2 + 0,0106 K^3 & K \in [0,0,6,0] \\ \frac{I_1(K)}{I_0(K)} &\equiv 1 & K > 6,0 \end{aligned} \right\} \quad (2-75)$$

Possédant toutes les interactions pour chaque réflexion, on calcule le coefficient  $\alpha(\vec{h})$ . Le plus petit d'entre eux entraîne l'élimination de la réflexion considérée et de toutes les relations de phases dont elle faisait partie. Ceci entraîne que les  $\alpha(\vec{h})$  doivent être recalculés pour tous les autres plans. Ce processus d'élimination est réitéré jusqu'à ce qu'il "converge" vers un ensemble de triplets de départ qui a alors toutes chances d'être bon. "Converge" choisit alors les réflexions qui définissent l'origine, tenant compte des restrictions évoquées en (3-3-1), (en réintroduisant s'il y a lieu les dernières éliminées) et leur affecte des phases arbitraires (compte tenu des relations  $\Sigma_1$  et de celles du type (2-65)). n autres réflexions de phases inconnues seront adjointes à cet ensemble de départ. Elles sont du type spécial (0 ou  $\pi$ ) ou ( $\pm \frac{\pi}{2}$ ) ou du type général ( $\pm \frac{\pi}{4}$  ou  $\pm \frac{3\pi}{4}$ ). Elles devront être de groupes de parité différents et avoir le moins de relations possibles avec celles qui définissent l'origine. Elles seront donc prises parmi les premières éliminées dans le processus de convergence.

L'énantiomère sera fixé par l'une des réflexions de l'ensemble de départ en fixant sa phase entre (0 ou  $\pi$ ) ou ( $\pi$  et  $2\pi$ ).

Si NG est le nombre de réflexions générales et NS celui des réflexions spéciales, il y aura  $N = 4^{NG} \times 2^{NS}$  ensembles de départ.

### 1-3) FASTAN.

Cette section du programme génère chacun des N ensembles de phases et engendre celles des facteurs de structure normalisés introduits. Utilisant les relations  $\Sigma_2$ , les phases sont déterminées et affinées par la formule de la tangente pondérée [34].

$$\tan \varphi(\vec{h}) = \frac{\sum_{\vec{k}} W(\vec{k}) W(\vec{h}-\vec{k}) |E(\vec{k}) E(\vec{h}-\vec{k})| \sin(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))}{\sum_{\vec{k}} W(\vec{k}) W(\vec{h}-\vec{k}) |E(\vec{k}) E(\vec{h}-\vec{k})| \cos(\varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h}-\vec{k}))} = \frac{T(\vec{h})}{B(\vec{h})} \quad (2-76)$$

$W(\vec{h})$  est un poids associé à la phase  $\varphi(\vec{h})$

$$\left. \begin{aligned} W(\vec{h}) &= \tanh \left( \frac{1}{2} \alpha(\vec{h}) \right) \\ \alpha(\vec{h}) &= |E(\vec{h})| \left( T(\vec{h})^2 + B(\vec{h})^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2-77)$$

Les poids des réflexions déterminées par  $\Sigma_1$  sont pris égaux à  $(2P - 1)$  où  $P$  est la probabilité définie en (2-56) et changent s'ils augmentent au cours de la procédure. Ceux de celles qui composent l'ensemble de départ sont pris égaux à l'unité. Lorsqu'une phase est déterminée, son poids  $W(\vec{h})$  est calculé et réinjecté dans (2-76) pour en générer d'autres. Ces phases sont ensuite affinées. Lorsqu'il y a convergence, les phases de départ le sont également.

Pour reconnaître les meilleurs des ensembles de phases ainsi déterminés, les auteurs de MULTAN ont introduit quatre figures de mérite :

1°) ABS FOM "Absolute figure of merit" définie par

$$\text{ABS FOM} = \frac{\sum_{\vec{h}} \alpha(\vec{h}) - \sum_{\vec{h}} \alpha_r}{\sum_{\vec{h}} \alpha_e - \sum_{\vec{h}} \alpha_r} \quad (2-78)$$

$\sum_{\vec{h}} \alpha_e$  est la somme des  $\alpha$  estimés de la formule (2-73)

$\sum_{\vec{h}} \alpha_r$  est la somme des  $\alpha(\vec{h})$  en prenant les phases distribuées au hasard.

$$\sum_{\vec{h}} \alpha_{\text{"random"}} = \sum_{\vec{h}} \left( \sum_{\vec{k}} K(\vec{h}, \vec{k})^2 \right)^{1/2}$$

$\sum_{\vec{h}} \alpha(\vec{h})$  provient de (2-77),



Evidemment, ABS FOM est nul si les phases trouvées sont fausses, et égal à l'unité si  $\sum_{\vec{h}} \alpha(\vec{h}) = \sum_{\vec{h}} \alpha_e$ . Remarquons que pour un ensemble correct de phases, la pondération introduite dans la formule de la tangente tend à maximiser  $\sum_{\vec{h}} \alpha(\vec{h})$ . La valeur de ABS FOM, dans ce cas, sera nettement supérieure à l'unité (1.1 à 1.2).

2°) Test PSI ZERO ( $\psi_0$ ) défini par :

$$\psi_0 = \sum_{\vec{h}} \left| \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) E(\vec{h}-\vec{k}) \right| \quad (2-79)$$

Les phases de  $E(\vec{k})$  et  $E(\vec{h}-\vec{k})$  sont connues. Les valeurs de  $\vec{h}$  dans la sommation sont celles pour lesquelles  $E(\vec{h})$  est petit ou nul. La valeur de cette somme, correspondant à un ensemble correct de phases doit être minimum.

3°) La Figure de Mérite RESID s'écrit :

$$\text{RESID} = E(\vec{h}) - A < E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h}-\vec{k}) >_{\vec{k}} \quad (2-80)$$

$$\text{avec } A = \frac{\sum_{\vec{h}} E(\vec{h})}{\sum_{\vec{h}} \left| < E(\vec{k}) E(\vec{h}-\vec{k}) >_{\vec{k}} \right|} \quad (2-81)$$

Puisque  $E(\vec{h}) \propto < E(\vec{k}) E(\vec{h}-\vec{k}) >_{\vec{k}}$  RESID doit être minimum pour un ensemble correct de phases.

4°) COMBINED FOM

Cette figure de mérite est égale à la somme des poids relatifs des trois tests précédents. Si l'on attribue un poids égal à l'unité à ABS FOM Maximum,  $\psi_0$  minimum et RESID minimum et zéro à ABS FOM minimum,  $\psi_0$  maximum, RESID maximum

$$\begin{aligned} \text{on a } \text{COMBINED FOM}(n) = & \frac{\text{ABS FOM}(n) - \text{ABS FOM}_{\min}}{\text{ABS FOM}_{\max} - \text{ABS FOM}_{\min}} + \frac{\psi_0(n) - \psi_{0\max}}{\psi_0(n) - \psi_{0\min}} + \\ & + \frac{\text{RESID}(n) - \text{RESID}_{\max}}{\text{RESID}(n) - \text{RESID}_{\min}} \end{aligned} \quad (2-82)$$

La valeur maximale de COMBINED FOM égale 3.0 est évidemment la meilleure. L'expérience a montré que, souvent, les tests ABS FOM pour les structures centrosymétriques, et PSI ZERO pour les structures non centrosymétriques, sont les plus significatifs.

## 2) Cas du Cristal Actif P<sub>2</sub>12<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

La valeur de  $\sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2}$  trouvée est égale à 0,14701.

"SIGMA 2" montre que la réflexion 10.2.1 a le maximum d'interactions.

"CONVERGE" a calculé la probabilité pour 36 réflexions centrées. Seule celle d'indices 0.10.2 est acceptée ( $P_+ = 0,908$ ). Le seuil de la probabilité est fixé à 0,900. Le processus de convergence est correct et aboutit sans problème à la détermination de l'origine par les trois triplets suivants : (0.9.3), (3.3.3), (10.0.5). On remarquera que le déterminant (2-67) est égal à -1.

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -1$$

Les réflexions d'indices (13.0.3), (4.11.3), (4.2.0) et (1.1.5) ont été choisies pour compléter l'ensemble de départ. Considérant le type de ces triplets (2 spécial, 2 général), il y aura donc  $4^2 \times 2^2 = 64$  ensembles de départ pour FASTAN. L'énantiomorphe a été fixé par la réflexion (3.3.3) également choisie pour l'origine. Elle est comprise entre (0 et  $\pi$ ) et fixée à la valeur arbitraire  $\pi/4$ .

Notons que toutes les réflexions de cet ensemble ont des facteurs de structure normalisés forts et que le nombre de leurs interactions est parmi les plus grands.

"FASTAN" a généré les phases des 64 ensembles de départ et calculé les valeurs des différentes figures de mérite. Leurs valeurs maximales et minimales sont données dans le tableau 10.

RESULTATS DE SIGMA 2 et CONVERGE  
pour le Cristal Actif

Réflexion d'indices			E	Nombre d'interactions	Phases en degrés	Type de cette réflexion
h	k	l				
0	10	2	1.76	15	360	$\Sigma_1$
0	9	3	2.87	111	90	Enantiomorphe } $O_{RIGINE}$
3	3	3	1.94	71	45	
10	0	5	1.86	27	90	
13	0	3	3.08	76	( $\pm 90$ )	Autres réflexions de départ Interactions maximum
4	11	3	2.50	110	( $\pm 45, \pm 135$ )	
4	2	0	2.17	79	(180 ou 360)	
1	1	5	1.98	61	( $\pm 45, \pm 135$ )	
10	2	1	2.33	148		

TABLEAU 9.

MAXIMUMS ET MINIMUMS DES FIGURES DE MERITE  
calculées par FASTAN

	ABS FOM	$\psi_0$	RESID	COMBINED FOM
Maximum	1.1695	$0.2046 \times 10^4$	67.59	2.3546
Minimum	0.4979	$0.0883 \times 10^4$	44.34	0.8886

TABLEAU 10.

## V. - DETERMINATION DES PICS DE DENSITE ELECTRONIQUE MAXIMUM.

Localisation des atomes de la molécule dans l'unité asymétrique.

### 1) Expression de la densité électronique.

A partir de l'expression du facteur de structure (2-12), on montre facilement que

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{v} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(h,k,l) \exp\{i2\pi(hx + ky + lz)\} \quad (2-83)$$

où  $F(h,k,l) = |F(h,k,l)| \exp\{i\varphi(h,k,l)\}$  et  $v$  = volume de la maille.

$|F(h,k,l)|$  et  $\varphi(h,k,l)$  étant maintenant déterminés, il nous est donc possible d'atteindre la valeur de la densité électronique en tout point  $M(x,y,z)$  de la maille élémentaire. Les maximums de  $\rho(x,y,z)$  localisent la position des atomes. Nous avons effectué ces calculs à l'aide du programme de "Fourier rapide", "JBF", de la chaîne "Multan", sur l'ordinateur IBM 365 du CIRCE à Orsay. Nous ne parlerons pas de l'algorithme employé qui est compliqué et que nous n'avons pas particulièrement étudié. Notons que ce programme, après avoir effectué la transformée de "Fourier rapide", recherche les pics les plus forts, donne leurs positions et effectue une projection sur un plan moyen. Le calcul des distances et angles entre ces pics aide à reconnaître ceux que l'on doit attribuer aux atomes et ceux que l'on peut considérer comme des parasites.

### 2) Cas du Cristal Actif.

Les résultats de "Fastan" nous autorise à penser que les ensembles de phases 40, 38, 33 sont les meilleurs. Le Tableau 11 donne leurs Figures de Mérite respectives.

ENSEMBLE	ABS FOM	$\psi_0 \times 10^4$	RESID	COMBINED FOM	Phases des réflexions en degrés			
					13.0.3	4.11.3	4.2.0	1.1.5
40	1.1692	0,1627	44,57	2,3502	270°	315°	0	225
38	1.1679	0,1622	44,52	2,3546	270°	225°	0	225
33	1.1336	0,1668	46,64	2,1730	90°	45°	0	225

TABEAU 11.

Nous avons introduit dans JBF les phases écrites par "FASTAN" correspondant à chacun de ces ensembles. Le troisième fut abandonné, ne donnant qu'une partie de la molécule, tandis que les deux autres, pratiquement identiques faisaient apparaître, à première vue, toute la molécule.

La figure 12 représente la projection d'une partie des pics maximums de densité électronique de l'ensemble 38.

Le cycle benzénique et le chlore sont facilement repérables, quoique les distances 16.5 et 16.13 soient trop grandes ( $> 2.0 \text{ \AA}$ ). Le reste de la molécule "sort" également très bien, mais il s'est avéré que l'atome 24 que nous avons attribué au groupe "camphre" n'est qu'un pic parasite. Il ne manque donc qu'un seul atome pour former complètement la molécule. Nous avons alors entamé une procédure d'affinement des phases à l'aide du programme REFINE en partant des 18 atomes trouvés. Les phases d'une centaine de réflexions dont les E sont forts sont alors calculés. A partir de cet ensemble de départ, plus près de la réalité que ceux déterminés par FASTAN précédemment, on génère toutes les autres par la formule de la tangente pondérée. On effectue alors un calcul de transformée de Fourier. Signalons que les phases sont conservées si les modules des facteurs de structure observés et calculés sont tels que

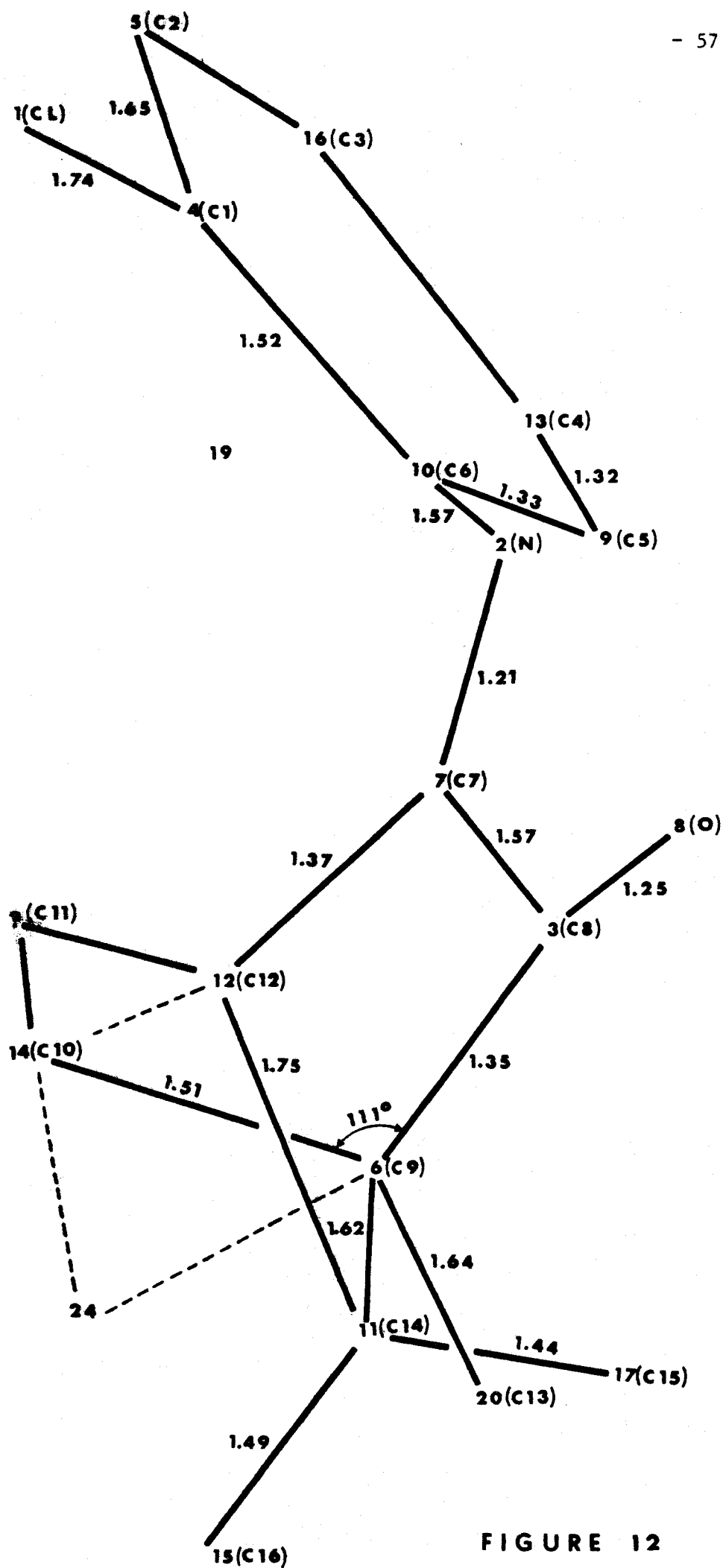
$$F_{\text{calc}} > PKARLE \times F_{\text{obs.}}$$

Ici, PKARLE a été fixé à 0.65.

REFINE calcule un facteur de reliabilité R sur les valeurs  $F_{\text{obs}}$  et  $F_{\text{calc}}$ .

Ici,  $R = 0,24$ .

Néanmoins, nous ne sommes pas arrivés à localiser l'atome manquant. Nous nous sommes résolus à l'introduire géométriquement à partir de la forme de la molécule que nous connaissions approximativement.



BUS  
EDGE

FIGURE 12

## VI. - AFFINEMENT DES DIFFERENTS PARAMETRES DE LA STRUCTURE.

### 1) Introduction.

Connaissant l'ensemble des atomes dans l'unité asymétrique, il faut alors calculer ou affiner les différents paramètres qui interviennent dans l'expression du facteur de structure de telle façon que sa valeur calculée soit très peu différente de sa valeur observée. Nous noterons celles-ci respectivement  $|F_c|$  et  $|F_o|$ . Nous ne nous intéresserons pour l'instant qu'aux trois ensembles de paramètres principaux :

- Les coefficients d'échelle entre valeurs calculées et observées. Notons que celles ci peuvent être mesurées en différents groupes dans des conditions différentes.

- Les coordonnées numériques de position des atomes dont on a obtenu précédemment une valeur approchée. Notons que, pour une géométrie connue de la molécule, ces paramètres ne sont pas indépendants.

- Les facteurs de température sont introduits dans le calcul soit sous la forme d'un facteur de DEBYE-WALLER global (approché), soit sous la forme isotrope ou encore anisotrope.

### 2) Affinement par moindre carré [35].

Nous rappelons ici quelques résultats de cette procédure et l'appliquerons au facteur de structure.

Nous disposons des  $m$  informations que forme l'ensemble des modules des facteurs de structure observés,  $|F_{o_i}|$  et calculés  $|F_{c_i}|$  à partir des  $n$  paramètres  $p_r$  connus ou fixés arbitrairement au début de la procédure. Affectons l'indice supplémentaire 0 à toutes les grandeurs de départ (ex :  $p_r^0$  ou  $|F_{c_i}|^0$ ).

Nous essayons de minimiser la fonction  $M$ :

$$M = \sum_{i=1}^m w_i (|F_{o_i}| - |F_{c_i}|)^2 \quad (2-84)$$

où  $w_i$  est un poids affecté à la réflexion  $i$  dont nous discuterons la valeur par la suite.

Pour les valeurs  $p_r^0$  des paramètres,  $|F_{ci}| = |F_{ci}|^0$ .  
Pour un autre ensemble  $p_r$ , on peut faire un développement en série de Taylor de  $|F_{ci}|$

$$|F_{ci}| = |F_{ci}|^0 + \sum_{r=1}^n (p_r - p_r^0) \left( \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right) + \text{des termes en } (p_r - p_r^0)^2 + \dots$$

Nous négligerons les termes du deuxième ordre. Ceci implique que les paramètres réels et ceux de départ ne soient pas trop éloignés.

Si  $p_j$  sont les valeurs exactes, alors  $|F_{ci}| = |F_{oi}|$ .

$$\text{et } |F_{oi}| - |F_{ci}|^0 = \sum_{r=1}^n (p_r - p_r^0) \left( \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right)_0 \quad (2-85)$$

que l'on écrit sous la forme

$$b_i = \sum_{r=1}^n \delta_r a_{ir} \quad (2-86)$$

$$\text{où } b_i = |F_{oi}| - |F_{ci}|^0$$

$$\delta_r = (p_r - p_r^0)$$

$$a_{ir} = \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r}$$

La minimisation de  $M$  aboutit à  $n^2$  équations normales. Celle correspondant au paramètre  $p_r$  s'écrit :

$$\sum_{i=1}^m w_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|^0) \left( \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right) = \sum_{s=1}^n \left( \sum_{i=1}^m w_i \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right) (p_s - p_s^0) \quad (2-87)$$

$$\text{qui s'écrit } \sum_s C_{sr} \delta_s = d_r \quad (2-88)$$

$$\text{avec } C_{sr} = \sum_{i=1}^m w_i \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} = \sum_{i=1}^m w_i a_{is} \times a_{ir} \quad (2-89)$$

$$\text{et } d_r = \sum_{i=1}^m w_i \Delta a_{ir} \quad \text{avec } \Delta = |F_{oi}| - |F_{ci}|^0 \quad (2-90)$$



L'ensemble des équations 2-88 peut s'écrire sous forme matricielle :

$$(C_{s,r})(\delta_s) = (d_r) \quad (2-91)$$

Connaissant les coefficients  $a_{is}$ , l'inversion de la matrice des  $C_{sr}$  nous permet d'atteindre les  $\delta_s$  recherchés.

### 3) Expression des coefficients $a_{ij}$ [36], (Tableau 12)

3-1) Forme du facteur de structure utilisée dans l'affinement.

$$F_{ci} = \left( \sum_{j=1}^N f_j D_{T,j} a_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-T_0 S^2) \right) \quad (2-92)$$

que nous transformerons, pour plus de commodité, en

$$F_{ci} = (A + iB) \exp(-T_0 S^2) \quad (2-93)$$

$$\text{avec} \quad \left. \begin{aligned} A &= \left( \sum_j f_j a_j D_{T,j} \cos(hx_j + ky_j + lz_j) \right) \\ B &= \left( \sum_j f_j a_j D_{T,j} \sin(hx_j + ky_j + lz_j) \right) \end{aligned} \right\} \quad (2-94)$$

Le coefficient  $a_j$  rend compte du taux d'occupation de l'atome  $j$  (cas des positions spéciales ou de désordre par exemple). Le terme  $\exp(-T_0 S^2)$  permet d'introduire un facteur de température global que l'on prend égal à l'unité lorsque l'on choisit un facteur isotrope ou anitrope.

### 3-2) Facteur d'échelle.

Il faut pouvoir comparer les valeurs calculées et observées des modules des facteurs de structure. On est donc amené à introduire un ou plusieurs coefficients qui permettent de les mettre à la même échelle. La première solution est de multiplier les  $|F_0|$  par ce facteur d'échelle, ce qui permet de leur donner un sens physique, et de les mettre à l'échelle absolue. On sait en effet que

$|F_c(\vec{h})|$  pour  $\vec{h} = \vec{0}$  est égal au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire. Cette façon de faire présente l'inconvénient majeur de ne pouvoir être utilisée dans l'affinement. En effet, les calculs développés plus haut montrent que l'on affine les différents paramètres de la structure de telle façon que le  $|F_c|$  varie et qu'il tende vers la valeur  $|F_o|$ .

On préfère donc utiliser une échelle arbitraire qui consiste à multiplier les  $|F_c|$  par un coefficient qui devient un paramètre supplémentaire. (En fin d'affinement, on prendra l'échelle absolue pour calculer, par exemple, la densité électronique résiduelle).

On pose donc  $|F_{ci}'| = C_i |F_{ci}|$

La fonction M devient 
$$\sum_{i=1}^m (|F_{oi}| - C_i |F_{ci}|)^2 w_i \quad (2-95)$$

3-3) Paramètres de position des atomes et facteurs de température isotropes ou anisotropes.

La sommation sur j dans (2-94) s'étend à tous les atomes de la maille élémentaire. Il faut pouvoir exprimer cette somme à partir des seules coordonnées des atomes d'une unité asymétrique.

Si  $\vec{x}_j$  est le vecteur qui repère la position d'un atome et  $\vec{x}_{j,pe}$  celle du même en position équivalente pe, alors

$$\vec{x}_{j,pe} = \tilde{R} \vec{x}_j + \vec{t}$$

$\tilde{R}$  est une matrice de rotation

$\vec{t}$  est un vecteur de translation.

Alors  $\vec{h} \times \vec{x}_{j,pe} = \vec{h} (\tilde{R} \cdot \vec{x}_j + \vec{t}) = \vec{h}_{pe} \times \vec{x}_j + t_{pe}$

avec  $\vec{h}_{pe} = \tilde{R}^{-1} \vec{h}$  et  $t_{pe} = \vec{h} \cdot \vec{t}$

Connaissant  $\tilde{R}$  et  $\vec{t}$  par les éléments de symétrie, on peut calculer les vecteurs  $\vec{h}_{pe}$  (d'indices  $h_{pe}, k_{pe}, l_{pe}$ ) et  $t_{pe}$  correspondant à chacune des positions équivalentes. L'exemple du groupe spatial  $P2_12_12_1$  donne les résultats suivants :

Positions équivalentes n°	$h_{pe}$	$k_{pe}$	$l_{pe}$	$t_{pe}$
1	$h$	$k$	$l$	0
2	$-h$	$-k$	$l$	$\frac{h}{2} + \frac{l}{2}$
3	$h$	$-k$	$-l$	$\frac{h}{2} + \frac{k}{2}$
4	$-h$	$k$	$-l$	$\frac{k}{2} + \frac{l}{2}$

On applique la même procédure aux facteurs de température isotropes ou anisotropes ; le facteur de structure se met sous sa forme la plus facile à manipuler.

$$|F_{ci}| = \left[ \left( \sum_j f_j a_j \sum_{pe} D_{T,j,pe} \cos(\vec{h}_{pe} \cdot \vec{x}_j + \vec{t}_{pe}) \right)^2 + \left( \sum_j f_j a_j \sum_{pe} D_{T,j,pe} \sin(\vec{h}_{pe} \cdot \vec{x}_j + \vec{t}_{pe}) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2-96)$$

La sommation sur  $j$  se fait alors seulement sur les atomes contenus dans l'unité asymétrique. Dans le cas de facteurs de température isotropes, on a  $D_{T,j,pe} = D_{T,j,1}$

et

$$A = \sum_j f_j a_j \exp(-T_j S^2) \left( \sum_{pe} \cos(\vec{h}_{pe} \cdot \vec{x}_j + \vec{t}_{pe}) \right)$$

$$B = \sum_j f_j a_j \exp(-T_j S^2) \left( \sum_{pe} \sin(\vec{h}_{pe} \cdot \vec{x}_j + \vec{t}_{pe}) \right)$$

Nous écrirons :  $A = \sum_j f_j a_j \exp_j \left( \sum_{pe} \cos_{j,pe} \right)$

et  $B$  aura la même forme en sinus.

Dans le cas de facteurs de température anisotropes

$$\left. \begin{aligned} A &= \sum_j f_j a_j \sum_{pe} \left[ \exp(-2\pi^2 (\beta_{j,pe}^{11} h_{pe}^2 + \dots +)) \cos(\vec{h}_{pe} \vec{r}_j + \vec{t}_{pe}) \right] \\ \text{et } B &= \sum_j f_j a_j \sum_{pe} \left[ \exp(-2\pi^2 (\beta_{j,pe}^{11} h_{pe}^2 + \dots +)) \sin(\vec{h}_{pe} \vec{r}_j + \vec{t}_{pe}) \right] \end{aligned} \right\} \quad (2-97)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{ou encore : } A &= \sum_j f_j a_j \sum_{pe} \exp_{j,pe} \times \cos_{j,pe} \\ B &= \sum_j f_j a_j \sum_{pe} \exp_{j,pe} \times \sin_{j,pe} \end{aligned} \right\} \quad (2-98)$$

3-4) Tableau des dérivées [36].

	Structure centrosymétrique	Structure non centrosymétrique
$C_i  F_{Ci} $	$2 C_i \exp(-T_o S^2)  A $	$C_i \exp(-T_o S^2) (A^2 + B^2)^{1/2}$
$\partial C_i  F_{Ci}  / \partial C_i$	$[C_i  F_{Ci} ] / C_i$	$[C_i  F_{Ci} ] / C_i$
$\partial C_i  F_{Ci}  / \partial T_o$	$-S^2 [C_i \times  F_{Ci} ]$	$-S^2 [C_i \times  F_{Ci} ]$
$\partial C_i  F_{Ci}  / \partial p$	$2 C_i \exp(-T_o S^2) (\partial  A  / \partial p)$	$C_i \exp(-T_o S^2) (A^2 + B^2)^{-1/2} \times [A \partial A / \partial p + B \partial B / \partial p]$

	Température isotrope	Température anisotrope
$\partial A / \partial T_j$	$-S f_j a_j \exp(-T_j S^2) \sum_{pe} \cos_{j,pe}$	_____
$\partial B / \partial T_j$	$-S f_j a_j \exp(-T_j S^2) \sum_{pe} \sin_{j,pe}$	_____
$\partial A / \partial x_j$	$-2\pi f_j a_j \exp(-T_j S^2) \sum_{pe} h_{pe} \sin_{j,pe}$	_____
$\partial B / \partial x_j$	$+2\pi f_j a_j \exp(-T_j S^2) \sum_{pe} h_{pe} \cos_{j,pe}$	_____
$\partial A / \partial \beta_j^{12}$	_____	$-f_j a_j \sum_{pe} (2hk)_{pe} \exp_{j,pe} \cos_{j,pe}$
$\partial B / \partial \beta_j^{12}$	_____	$-f_j a_j \sum_{pe} (2hk)_{pe} \exp_{j,pe} \sin_{j,pe}$

TABLEAU 12

Considérant l'expression de  $C_i |F_{ci}|$  dans une structure centrosymétrique, il faut noter que la sommation sur les positions équivalentes  $p_i$  dans l'expression de  $A$  (2-94) ne s'étend qu'à celles qui ne se déduisent pas par le centre de symétrie à l'origine.

#### 4) Définition des poids $W_i$ .

Pour que les affinements de départ convergent bien vers les valeurs exactes des paramètres, il est parfois nécessaire d'affecter un poids à chacune des réflexions ou de les sélectionner.

##### 4-1) Sélection des réflexions.

On donne un poids égal à l'unité, mais on exclut les réflexions très fortes et très faibles, ainsi que celles de très hauts indices. Elles peuvent, en effet, être entachées d'une erreur assez importante.

C'est cette solution que nous avons toujours adoptée, et qui s'est avérée satisfaisante.

##### 4-2) Poids sur les valeurs observées.

On peut rendre compte de la précision des valeurs observées par le poids  $W(\vec{h}) = 1/\sigma^2(\vec{h})$  où  $\sigma$  est la déviation standard de  $F_o$ .

Ce poids est donc uniquement de nature expérimentale.

##### 4-3) Emploi d'une fonction de pondération.

Celle-ci sera exprimée à partir des valeurs minimum et maximum observées ou de la valeur de  $\sin \theta/\lambda$  pour la réflexion considérée.

Citons parmi celles couramment utilisées :

$$- W = 1 / (2F_{\min} + |F_o| + 2|F_o|^2 / F_{\max})$$

$$- W = W_1 \times W_2$$

$$\text{ou} \quad \begin{cases} W_1 = 1 & \text{si } S > S_o \\ W_1 = (S/S_o)^2 & \text{si } S < S_o \end{cases} \quad \text{avec } S = \sin \theta/\lambda \text{ et } S_o = (\sin \theta/\lambda)_o$$

$$\text{et ou } W_2 = 1 \quad \text{si } |F_O| < |F_O|_0$$

$$\text{et } W_2 = \frac{|F_O|_0}{|F_O|} \quad \text{si } |F_O| > |F_O|_0$$

HUGHES propose

$$\left\{ \begin{array}{ll} W = \frac{1}{|F_O|^2} & \text{si } |F_O| > 4 |F_{\min}| \\ W = \frac{1}{16 |F_{\min}|^2} & \text{si } |F_O| < 4 |F_{\min}| \end{array} \right.$$

#### V. - FACTEUR DE RELIABILITE.

Après chaque cycle d'affinement, on calcule un facteur

$$\text{de reliabilité } R = \frac{\sum_{i=1}^m (|F_O|_i - |F'_C|_i)}{\sum_{i=1}^m |F_O|_i} \quad \text{qui permet de juger de la}$$

progression de la convergence et de son bien-fondé.

Notons que l'examen des distances, des angles et des valeurs des facteurs de température doit être ajouté à la valeur du R comme critères.

#### VI. - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DU CRISTAL ACTIF $P2_12_12_1$

Nous avons utilisé le programme RAFLMC écrit par VALLINO [37] pour débiter cet affinement. Certains groupes d'atomes, appelés molécules, forment des solides indéformables. On rend compte, de ce fait, de la dépendance des positions des atomes liés à un bloc de la molécule dont la géométrie est connue. Le sous-programme AJSTMT nous a permis de "positionner" l'atome manquant. RAFLMC permet l'affinement par rotation et translation des blocs rigides ainsi que par "libération" des atomes indépendants. Il n'introduit qu'un facteur de température global. Celui-ci était fixé au départ à 5.0 et le coefficient d'échelle à 1.0. Nous avons formé deux blocs (benzène et "camphre"). Après trois cycles d'affinement, la valeur du R était descendue à

0,24 avec  $T_0 = 5.46$  qui est une valeur raisonnable et  $C$  (coefficient d'échelle) = 9.809.

Nous avons introduit alors 733 réflexions sur les 1233 de départ, en éliminant les plus fortes et les plus faibles.

L'affinement par atomes indépendants convergeait rapidement vers  $R = 0,158$  avec  $T_0 = 5.597$  et  $C = 10.210$  et ne s'améliorait pas ; il fallait alors introduire des facteurs de température isotropes puis anisotropes. Nous avons utilisé le programme RANALI, version de ORFLS écrit par BUSING, MARTIN et LEVY [36]. Nous ne disposions pas alors d'un programme d'affinement par blocs rigides en isotropes ou anisotrope. Le Résiduel "tombait" rapidement à  $R = 0,098$  pour 1160 réflexions après l'introduction de facteurs de température anisotropes. Les distances interatomiques ainsi que les angles calculés à l'aide du Programme Distal écrit par AHMED ne montraient aucune anomalie. Les coefficients  $\beta_{ii}$  et le déterminant des  $\beta_{ij}$  sont positifs.

A ce stade, il fallait localiser les atomes d'hydrogène. Ceci fut fait par un calcul de densité électronique résiduelle appelé "série de Fourier différence" du fait de l'introduction de  $(F_0 - F_c)$  au lieu de  $F(h,k,l)$  dans (2-83).

Cette "série différence" ne donnait pas de résultats clairement interprétables, et nous a permis de localiser 7 atomes d'hydrogène sur les 18 recherchés. Les 11 autres furent placés géométriquement grâce au programme NEWSTER [37] écrit par VALLINO. Le facteur de température isotrope affecté à chacun d'eux est celui du carbone porteur.

Un dernier affinement avec la molécule complète abaissait le facteur de reliabilité à 0,075 sur 1160 réflexions.

Nous avons considéré que la poursuite de l'affinement n'aurait pas apporté de modifications importantes aux résultats que nous avons reportés en annexe 2.

Les tableaux A(2-1) et A(2-2) donnent respectivement les coordonnées et les facteurs de température des atomes de la molécule.

## VII. CALCULS GEOMETRIQUES, DENSITE ELECTRONIQUE RESIDUELLE, VUE STEREOSCOPIQUE.

Le programme DISTAL nous a permis de calculer toutes les distances intra et inter-moléculaires, ainsi que les angles entre les différents atomes (Tableau A2-3). Nous discuterons ces résultats dans le chapitre IV. Disons qu'ils sont en bon accord avec ce que l'on pouvait attendre.

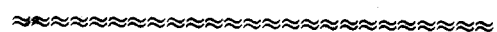
Nous avons calculé la densité électronique résiduelle. Les pics maximums sont de l'ordre de  $0,34 \text{ e}/\text{\AA}^3$  et ne semblent pas anormaux.

Nous avons effectué une vue stéréoscopique de la molécule grâce au programme ORTEP [38]. Elle permet d'apprécier les amplitudes et les directions relatives des ellipsoïdes thermiques de chacun des atomes (Fig. A2-5).

Le contenu de la maille élémentaire est présenté en projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  parallèlement à  $\vec{c}$  (Fig. A2-6) et sur le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  parallèlement à  $\vec{a}$  (Fig. A2-7).



## CHAPITRE III



DETERMINATION

et

AFFINEMENT

de la

STRUCTURE

DU CRISTAL

RACEMIQUE.

## CHAPITRE III

---

### PLAN

I. - Détermination et affinement de la structure à partir des données collectées sur films.

- 1) Calcul des Facteurs de structure, Mise à l'échelle des facteurs de structure normalisés.
- 2) Détermination de la structure.
- 3) Affinement de la structure.
  - 3.1) Facteurs de structure remis à l'échelle totale.
  - 3.2) Facteurs de structure remis à l'échelle par strates.

II. - Affinement de la structure à partir des données obtenues au Diffractomètre.

- 1) Premiers essais.
- 2) Désordre énantiomère.

## STRUCTURE DU CRISTAL RACEMIQUE

-----

### I. - DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE A PARTIR DES DONNEES COLLECTEES SUR FILMS.

#### 1) Calcul des facteurs de structure. Mise à l'échelle des facteurs de structure normalisés.

Nous avons enregistré 9 strates L du réseau réciproque par la méthode de Weissenberg en équi-inclinaison. Nous avons effectué le "recoupement" de ces différents plans par les strates  $K=0$  et  $K=1$ . Les intensités obtenues ont été corrigées du facteur de Lorentz Polarisation à l'aide du programme Prel 1 par la formule (2-9). Les facteurs de structure ainsi obtenus ont été mis à la même échelle. Signalons les difficultés rencontrées lors de cette étape, du fait du manque de réflexions de recoupement et ceci surtout pour les strates "élevées". Nous avons obtenu 2636 facteurs de structure. Ceux-ci proviennent des intensités des taches observées et mesurables, de celles qui sont observables mais non mesurables, évaluées à la moitié de celle de la plus faible réflexion mesurée, et de celles qui sont inobservables prises égales au dixième de la valeur précédente. En fait, 1653 intensités ont pu être mesurées.

Le calcul des rapports  $\left( \sum_{\vec{h}} \sum_j f_j^2 / \sum_{\vec{h}} I(\vec{h}) \right)$  dans 20 zones différentes de  $\sin \theta / \lambda$  nous a permis de tracer la courbe  $K(S)$  (Fig.13). Elle ne présente pas d'anomalie importante. Les valeurs de cette fonction, pour des intervalles de  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$  ont été introduites dans le programme Prel 2 qui a calculé l'ensemble des facteurs de structure normalisés. 767 d'entre eux ont une valeur supérieure à 1.5. Le calcul de la répartition des E prouve bien le caractère centré de la structure. Notons que la moyenne des carrés de l'ensemble de ces facteurs est égale à 0.9130.

Nous avons refait le même calcul avec le programme "Normal," en introduisant les mêmes groupes d'atomes que pour le cristal actif. Les valeurs des E sont comparables à celles trouvées précédemment. La "droite de Wilson" (Fig. 14) est correcte. ( $2B = 7.73 \text{ \AA}^2$  et  $A = 10,91$ ).

L'ensemble des  $E^2$  a été renormalisé par groupe de parité.

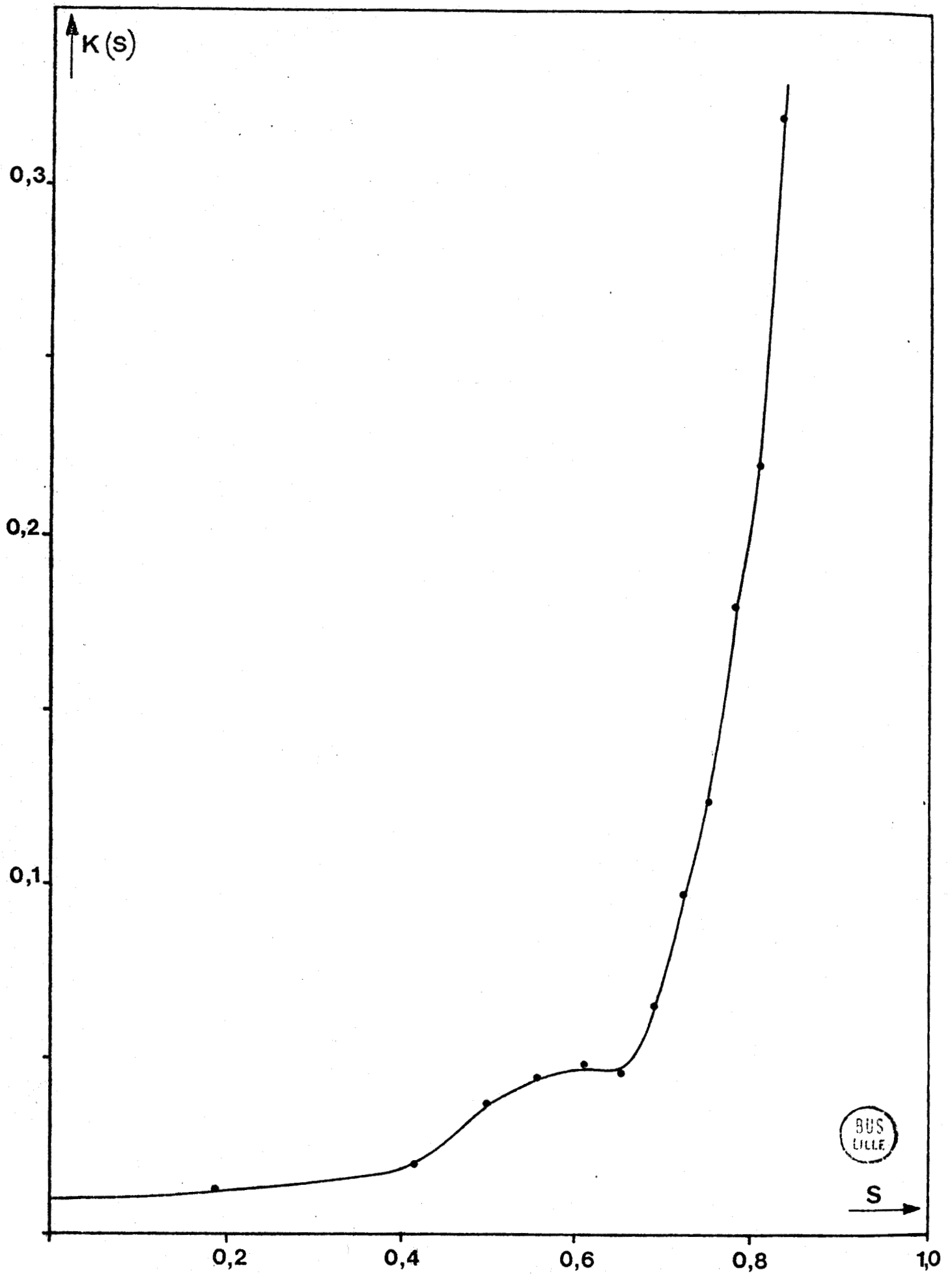


FIGURE 13.

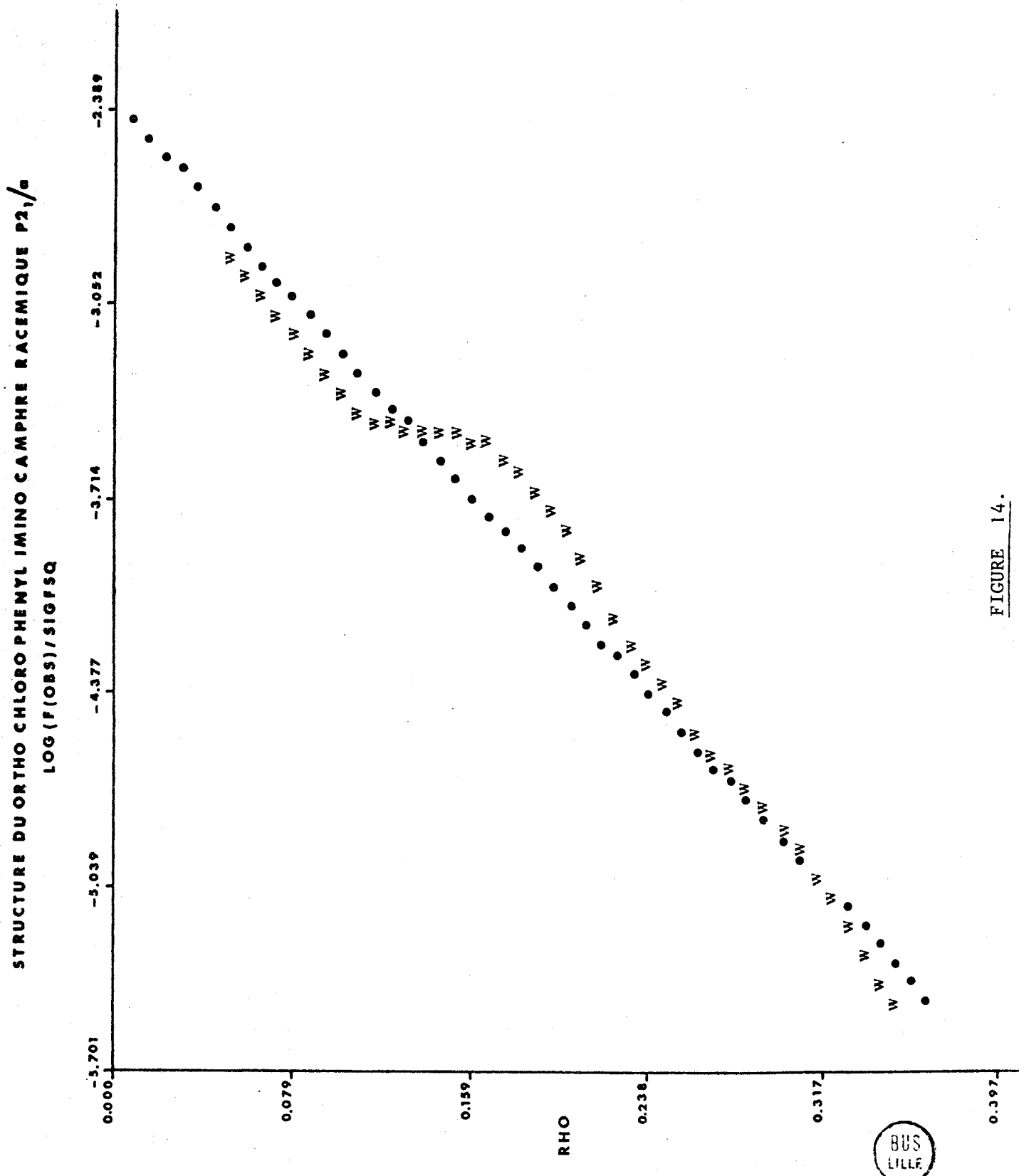


FIGURE 14.

## 2) Détermination de la structure.

"Normal" a conservé pour "Multan" 499 réflexions ( $|E| \in [4.55, 1.31]$ ). Le tableau 13 montre les principaux résultats tirés de "Sigma 2" et "Converge".

### RESULTATS DE SIGMA 2 et CONVERGE pour le cristal racémique.

Réflexion d'indices			E	Nombre d'interactions	Phase en degré	Type de réflexion
h	k	l				
12	0	-4	2.91	67	360	$\Sigma_1$
0	12	0	1.37	0	360	$\Sigma_1$
9	11	-1	3.50	94	360	} O R I G I N E
4	8	1	3.48	116	360	
5	10	-4	3.16	81	360	
6	8	-2	4.55	196	(180 ou 360)	
7	3	-4	3.26	118	(180 ou 360)	} Autres réflexions de départ.
2	1	-3	2.92	110	(180 ou 360)	
10	0	-1	2.07	26	(180 ou 360)	

TABLEAU 13.

La probabilité minimum du signe de réflexions du type  $\Sigma_1$  était fixée à 0.92.

Pour le groupe  $P2_1/a$  la relation générale  $\Sigma_1$  peut prendre les deux formes particulières suivantes :

$$s(E_{2h.0.2k}) \approx s \left\{ \sum_k (-1)^{h+k} (|E(h,k,l)|^2 - 1) \right\}$$

$$\text{et } s(E_{0.2k.0}) \approx s \left\{ \sum_h (-1)^{h+k} (|E(h,k,l)|^2 - 1) \right\}$$

Notons que la réflexion d'indices 6.8. -2 a le nombre d'interactions maximum. FASTAN a généré 16 ensembles de phases. Le tableau 14 donne les résultats relatifs aux figures de mérite.

MAXIMUMS ET MINIMUMS DES FIGURES DE MERITE  
CALCULEES PAR FASTAN

	ABS FOM	$\psi_0$	RESID	COMBINED FOM
Maximum	1.1366	0.4416 10	48.81	2.9956
Minimum	0.9261	0.3517 10	36.55	0.2950
Section 16	1.1364	0.3417 10	36.60	2.9956

TABLEAU 14.

Notons que seulement huit ensembles sont indépendants du point de vue de leurs figures de mérite. Nous aurions pu n'introduire que trois réflexions inconnues au lieu de quatre.

La section de Fourier correspondant à l'ensemble de phases numéro 16 nous a donné le meilleur résultat et a permis la localisation de 18 des 19 atomes de la molécule (non compris évidemment les atomes d'hydrogène) (Fig. 15).

Un affinement des phases à partir des coordonnées de ces 18 atomes par le programme Refine n'apportait pas d'informations supplémentaires.

Les phases étaient acceptées si  $F_c > 0,5 F_o$

Le "résiduel" était égal à 0,24.





### 3) Affinement de la structure.

L'atome de carbone  $C_{12}$  a été placé géométriquement et sa position dans la molécule ajustée grâce à RAFMLC.

3-1) Affinement à partir des facteurs de structure remis à l'échelle totale.

Les  $F_o$  utilisés au départ peuvent être considérés comme provenant d'un enregistrement unique. Un premier cycle d'affinements avec RAFMLC par blocs rigides et atomes indépendants nous faisait passer de  $R=0.32$  à  $R=0.196$ , sur 907 réflexions appartenant aux quatre premières strates du Réseau Réciproque.

Le tableau suivant donne les résultats quant au facteur de température et aux coefficients d'échelle correspondant aux quatre ensembles de réflexions introduits.

$$T_o = 3.0$$

$$C_1 = 0.2364$$

$$C_2 = 0.27211$$

$$C_3 = 0.27285$$

$$C_4 = 0.32472$$

Les facteurs  $C_i$  auraient dû être sensiblement égaux. Les différences observées ne nous surprenaient pas car elles reflétaient notre manque de confiance dans la mise à l'échelle totale. Par contre, le calcul des distances intramoléculaires montrait une anomalie inexplicable. En effet, les longueurs des liaisons  $C_9.C_{10} = 1.86 \text{ \AA}$   $C_{10}.C_{11} = 1.46 \text{ \AA}$  et  $C_{11}.C_{12} = 1.95 \text{ \AA}$  étaient bien loin de la valeur  $1.54 \text{ \AA}$  escomptée. (Fig. 16).

A ce stade, un affinement de la structure avec introduction de facteurs de température isotropes était effectué à l'aide du programme "Ranali". En éliminant les facteurs de structure les plus faibles et les plus forts, nous avons introduit 861 réflexions appartenant aux 9 strates.

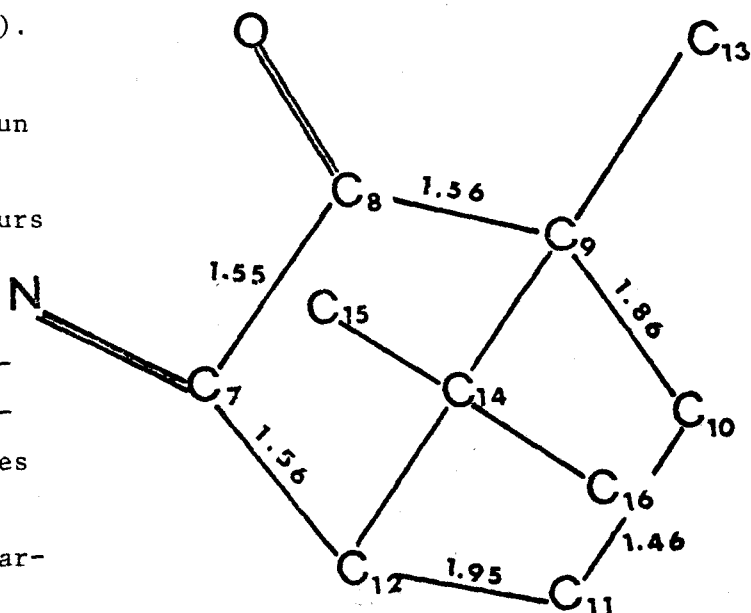


FIGURE 16.

Le facteur de reliabilité descend à  $R = 0.16$  après affinement des coordonnées et des coefficients isotropes qui oscillent entre 1.1 et 5.0  $\text{\AA}^2$  ce qui ne semble pas anormal. Néanmoins, certaines distances intra-moléculaires restent inacceptables (Fig. 17).

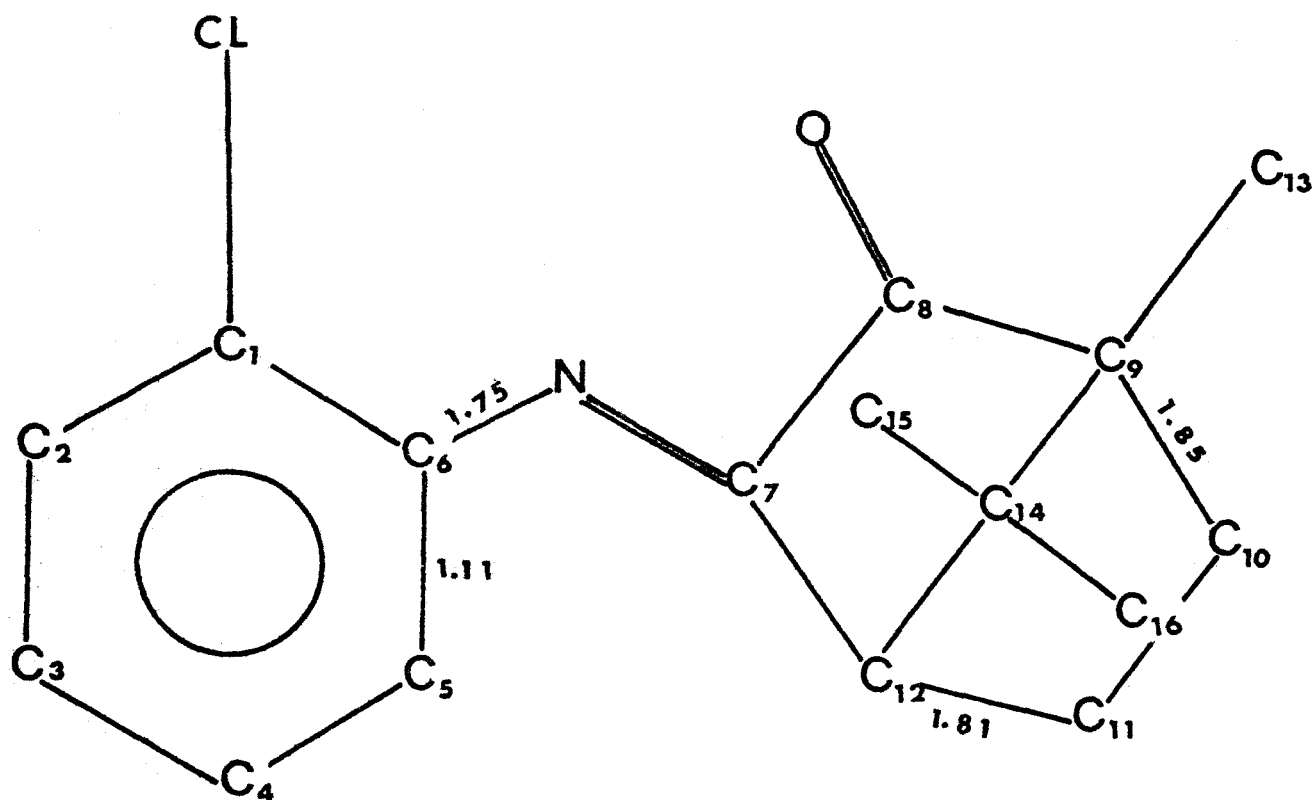


FIG. 17.

La structure du cristal actif étant à ce moment résolue, nous émettions l'hypothèse que la molécule du cristal racémique avait la même géométrie et l'ajustions sur celle connue. Un premier affinement en "anisotrope" faisait descendre le  $R$  à 0.12 pour 861 plans, mais les distances  $C_9.C_{10}$  et  $C_{11}.C_{12}$  redevenaient anormalement grandes (1.81  $\text{\AA}$  et 1.86  $\text{\AA}$ ). De plus, les coefficients  $\beta_{33}$  et le déterminant des  $\beta_{ij}$  de quelques atomes devenaient négatifs. D'autres cycles d'affinement ne permettaient pas de résoudre ces différents problèmes. Une section de "Fourier différence" faite à ce stade montrait quelques pics de densité électronique maximum au niveau du groupe "camphre" et d'intensité 0.8  $e/\text{\AA}^3$ . Ceux-ci ne pouvaient pas être interprétés. Nous avons alors pensé que la mise à l'échelle totale pouvait être une cause aux problèmes rencontrés jusqu'alors.

3-2) Affinement à partir des données mises à l'échelle par strates.

Nous sommes donc repartis des valeurs observées en considérant chacune des strates comme un enregistrement différent. Les coordonnées des atomes étaient celles de la molécule ajustée. L'affinement avec RAFMLC faisait descendre le facteur de reliabilité à 0.174 pour 900 réflexions. Mais les longueurs des liaisons anormales tendaient à augmenter de nouveau. L'affinement en "isotrope" puis en "anisotrope" confirmait ce fait, quoique la valeur du facteur de reliabilité ait tendance à diminuer.

En isotrope  $R = 0.144$

En anisotrope  $\left\{ \begin{array}{l} R = 0.088 \text{ pour } 900 \text{ plans} \\ R = 0.113 \text{ pour } 1100 \text{ plans} \end{array} \right.$

$$C_9 . C_{10} = 1.76 \text{ \AA}$$

$$C_{10} . C_{11} = 1.38 \text{ \AA}$$

$$C_{11} . C_{12} = 1.73 \text{ \AA}$$

Une série de "Fourier différence" avec 1100 plans nous permettait d'introduire 10 atomes d'hydrogène. Notons que les pics de densité électronique correspondant sont très mal résolus. L'examen de ces cartes montre la présence d'une densité électronique résiduelle assez importante et éparse, surtout au niveau du groupe d'atomes "camphre".

L'introduction de ces hydrogènes amenait  $R = 0.106$  mais ne résolvait pas les problèmes rencontrés jusqu'alors.

Une nouvelle "série différence" n'apportait aucune autre information. Les pics maximums correspondent à une densité électronique  $\rho = 0.9 \text{ e/\AA}^3$ .

A ce stade de l'étude, il nous a semblé intéressant de pouvoir disposer de données plus précises. Celles-ci nous ont été fournies par enregistrement des intensités sur diffractomètre automatique.

## II. - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE A PARTIR DES DONNEES DU DIFFRACTOMETRE

### 1) Premiers essais.

Ces mesures ont été effectuées sur un goniomètre Philips 4 cercles à Eindhoven par le Docteur KEULEN que nous remercions vive-

ment.

Le rayonnement incident est celui du molybdène rendu monochromatique par réflexion sur une lame de graphite.

Nous avons ainsi obtenu 2070 facteurs de structure corrigés du facteur de Lorentz polarisation. Leur comparaison avec ceux mesurés en "Weissenberg" montre que les taches faibles ont été sous-estimées dans cette dernière méthode. La molécule étant réajustée, l'affinement débouchait vers les mêmes problèmes. Une nouvelle détermination de la structure grâce à MULTAN n'amenait aucune information nouvelle.

## 2) Désordre

Disposant alors du programme ORION [35], mis au point à Lille par BAERT, nous entamions une procédure d'affinement par blocs rigides en "isotrope" et "anisotrope" sans "libérer" aucun atome. Nous avons introduit à ce moment les hydrogènes à partir de la structure résolue de l'actif. L'affinement en anisotrope avec 1050 réflexions donnait un facteur  $R=0.134$ . Notons que l'on affecte aux hydrogènes des facteurs de température isotropes égaux à ceux des carbones porteurs.

Une "série différence" révélait 9 pics assez importants ( $1.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) qui ne pouvaient pas être interprétés comme des atomes d'hydrogène qui auraient été mal placés au départ. La figure 18 montre une projection parallèlement à  $z$  de la molécule ainsi que les pics en question (Les côtes  $z$  sont exprimées en  $128^{\text{ème}}$  de maille). Un groupe de 8 atomes a pu être formé à partir de la position des 8 pics correspondants et de celle des atomes  $C_7$  et  $C_8$  déjà connus (Traits discontinus sur la figure 18). (Nous appellerons "désordonnés" les atomes ainsi introduits et leur affecterons la lettre D (ex. :  $C_{12D}$ )). Nous nous sommes aperçus alors, que d'un point de vue purement géométrique, les atomes désordonnés pouvaient être générés à partir des atomes du groupe "camphre" originel en effectuant une symétrie par rapport au plan constitué par les atomes  $N, O, C_7, C_8, C_9, C_{12}$  suivie d'une rotation de  $17^\circ$  environ autour d'une droite qui passe pratiquement par  $N$  et  $O$ . Le groupe d'atomes ainsi constitué pouvait donc être interprété comme l'énantiomère gauche du "camphre" (si celui introduit au départ est le droit). Nous n'avons pas pu repérer les atomes  $C_{7D}$  et  $C_{8D}$  qui sont très près de  $C_7$  et  $C_8$ , et certainement "noyés" dans les ellipsoïdes thermiques des précédents. Il restait alors à connaître

la proportion dans laquelle un site était occupé par cette molécule "désordonnée". L'introduction des 8 atomes "désordonnés" affectés d'un poids égal à 0.10 et des facteurs de température de leurs homologues "ordonnés", faisait passer la valeur du coefficient de reliabilité de 0,134 à 0,115. Un essai avec le poids 0.20 que nous avons gardé amenait  $R=0.111$  sur 1050 plans. Suivant l'hypothèse que nous faisions, nous avons introduit géométriquement la forme gauche du "camphre" et ajusté, sans rotation, les plans  $N.O.C_7.C_8.C_9.C_{12}$  et son homologue "désordonné". Les facteurs de température du groupe d'atomes ainsi constitué ont été pris isotropes. Les différents cycles d'affinement effectués à ce stade montraient que l'hypothèse que nous avions formulée était proche de la réalité. En effet, les facteurs de température anormaux devenaient corrects (sauf pour l'atome  $C_{15}$ ). La valeur du facteur de reliabilité tombait à 0.103.

Nous avons alors émis l'idée que toute la molécule, y compris le cycle benzénique avec le chlore, pouvait occuper le site d'une façon différente que celle de la molécule ordonnée. (Pour débiter, nous avons superposé les deux cycles benzéniques). En effet, la série "différence" ne pouvait nous donner d'informations sur un déplacement petit de ce groupe d'atomes. La rotation du groupe "camphre désordonné" autour de  $N_D$  donne des résultats en bon accord avec ceux déjà entrevus au départ et la valeur de  $R$  est alors de 0.095 sur 1050 plans. L'introduction des hydrogènes de la molécule "désordonnée" à partir de l'ordonnée abaissait le  $R$  à 0.080 sur 1050 plans. La poursuite de l'affinement corrigeait toutes les anomalies rencontrées jusqu'alors. Les atomes  $C_{10}$  et  $C_{11}$ , libérés, ne tendaient plus à s'éloigner et les liaisons  $C_{10}.C_9 = 1.58 \text{ \AA}$  et  $C_{11}.C_{12} = 1.56 \text{ \AA}$  peuvent être considérées comme correctes. Les taux d'occupation, déduits d'un calcul précédent, sont alors 0.72 et 0.28. L'affinement de la position du cycle benzénique devait confirmer que nous ne connaissions jusqu'alors que sa moyenne. En effet, elle devait subir une légère translation et une rotation pratiquement nulle.

La valeur de  $R$  est alors 0.078 sur 1381 plans tels que  $I > 4\sigma(I)$ . Un dernier affinement par blocs moléculaires (benzène-chlore et hydrogènes,  $C_{10}.H_{101}.H_{102}$ ,  $C_{11}.H_{111}.H_{112}$ ,  $C_{12}.H_{12}$ ,  $C_{13}.H_{131}.H_{132}.H_{133}$ ,  $C_{15}.H_{151}.H_{152}.H_{153}$ ,  $C_{16}.H_{161}.H_{162}.H_{163}$ , benzène-chlore - hydrogènes désordonnés, "camphre".hydrogènes désordonnés) faisait descendre le fac-

teur de reliabilité à la valeur 0.061 sur 1381 plans, qui peut être considéré comme une limite inférieure, compte tenu de la précision des mesures et du problème étudié.

Un calcul des distances intra-moléculaires révélait des longueurs de liaison relativement courtes ( $C_8.C_9 = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $C_7.C_{12} = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $C_9.C_{13} = 1.50 \text{ \AA}$ ) qui doivent être considérées comme normales.

Les coordonnées des atomes de la molécule "ordonnée" et de la molécule "désordonnée" ainsi que leurs coefficients de température sont regroupés dans les Tableaux (A1.1), (A.1.2), (A.1.3), (A1.4) en Annexe 1.

Le tableau suivant donne les cotes des atomes reportés sur la figure 18

Atome	z	Atome	z	Atome	z
CL	39	C <sub>7</sub>	32	C <sub>16</sub>	55
C <sub>1</sub>	30	C <sub>8</sub>	34	C <sub>9D</sub>	50
C <sub>2</sub>	29	C <sub>9</sub>	36	C <sub>10D</sub>	64
C <sub>3</sub>	18	C <sub>10</sub>	20	C <sub>11D</sub>	64
C <sub>4</sub>	16	C <sub>11</sub>	19	C <sub>12D</sub>	42
C <sub>5</sub>	16	C <sub>12</sub>	34	C <sub>13D</sub>	38
C <sub>6</sub>	24	C <sub>13</sub>	44	C <sub>14D</sub>	34
N	26	C <sub>14</sub>	49	C <sub>15D</sub>	20
O	30	C <sub>15</sub>	65	C <sub>16D</sub>	46

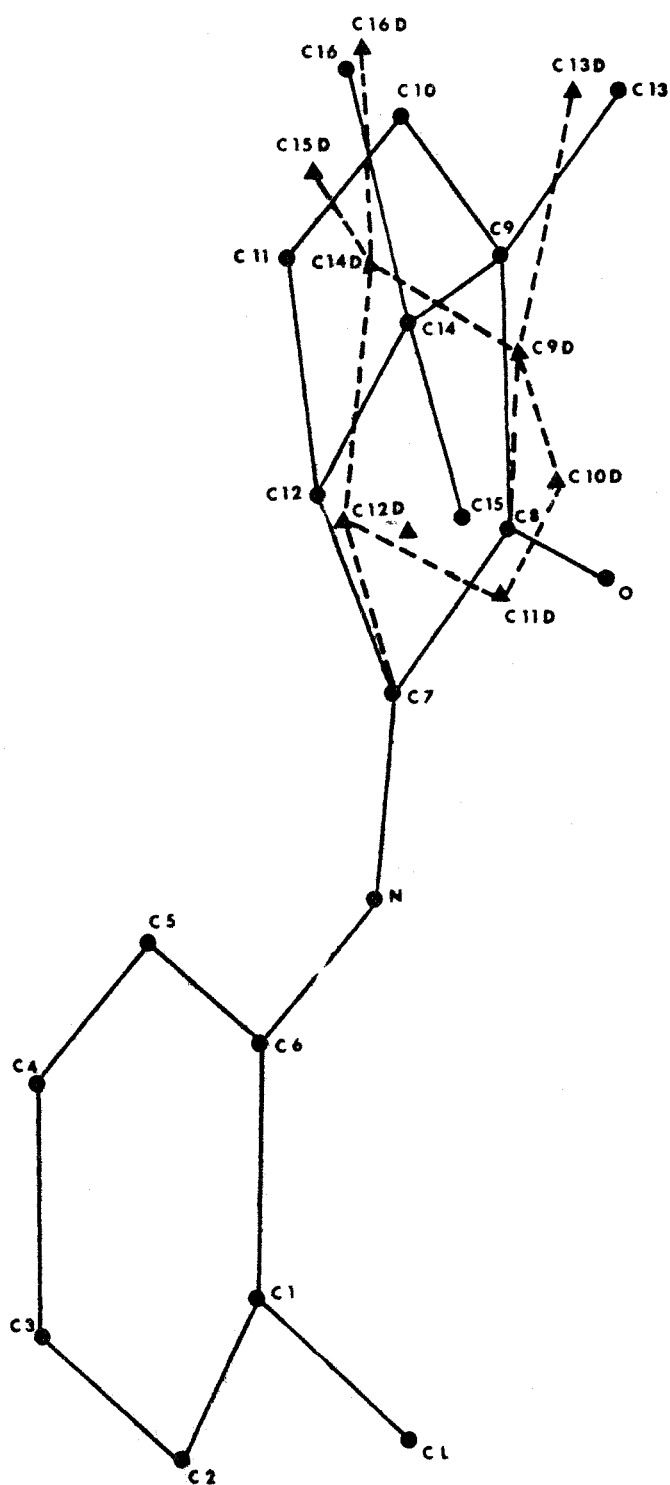


FIGURE 18.



## CHAPITRE IV

~~~~~

DESCRIPTION DES STRUCTURES

PROBLÈMES POSÉS

HYPOTHÈSES ET CONCLUSIONS



## CHAPITRE IV.

~~~~~

### PLAN

- I. - Description de la structure du cristal actif
  - 1) Particularités et forme de la molécule
  - 2) Contenu de la maille
  - 3) Agitation thermique
  
- II. - Description de la structure du cristal racémique
  - 1) Particularités et forme des molécules
  - 2) Contenu de la maille
  - 3) Agitation thermique.
  
- III. - Problèmes posés - Hypothèses - Conclusions
  - 1) Groupes spatiaux
  - 2) Racémate ou pseudo racémate
  - 3) Existence de trois configurations de la molécule.

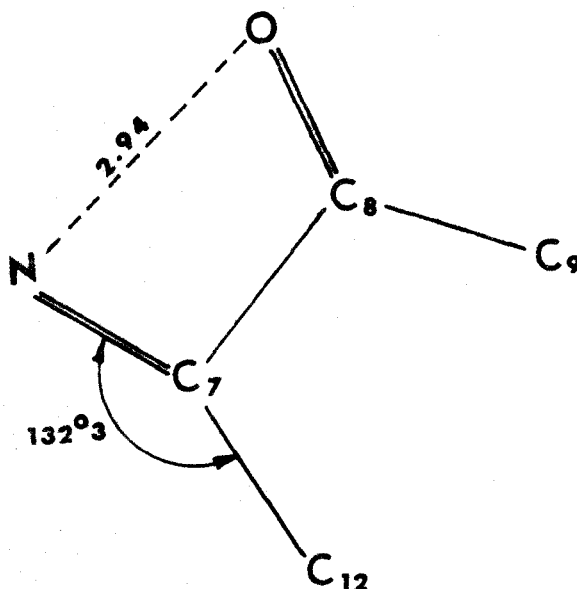
## I. - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DU CRISTAL ACTIF.

Nous préciserons les particularités et la forme de la molécule ainsi que le contenu de la maille élémentaire, et ce, grâce aux informations obtenues à partir du calcul des distances et angles intramoléculaires, des plans moyens et des distances intermoléculaires. Nous donnerons, enfin, les résultats obtenus concernant l'agitation thermique. (Pour alléger la présentation, tous les résultats ont été reportés en Annexe 2. Tableaux et figures notées ( $A_2-$ )).

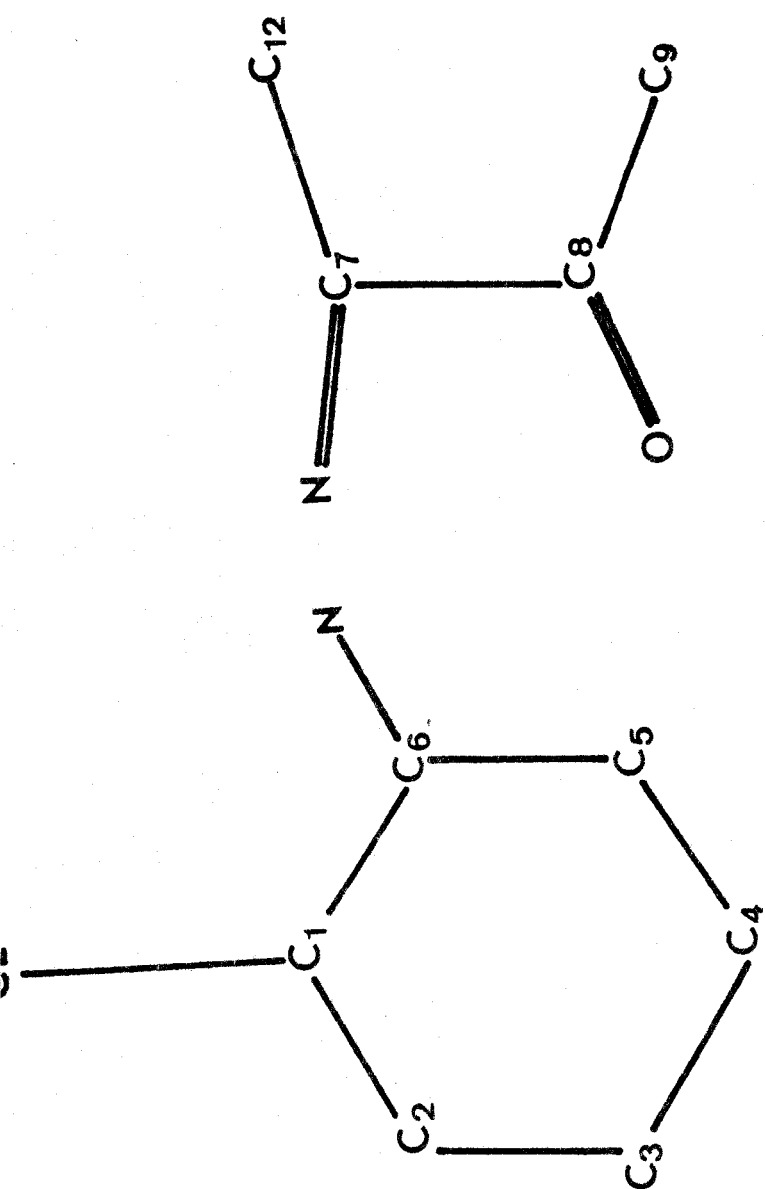
### 1) Particularités et forme de la molécule

- Les distances et angles intramoléculaires (Tableau  $A_2-3$ ) sont, de façon générale, conformes aux valeurs escomptées pour cette molécule, compte tenu de la précision des mesures.

Nous noterons néanmoins que l'angle  $N=C_7-C_{12} = 132^\circ 3'$  diffère de 5 degrés de sa valeur calculée. (La distance  $N...O = 2,94 \text{ \AA}$  représente pourtant la somme des rayons de Van der Waals). De plus, l'angle du pont  $C_9-C_{14}-C_{12} = 96^\circ$  est relativement petit. Cette valeur concorde cependant avec les résultats publiés par différents auteurs [41], [42],



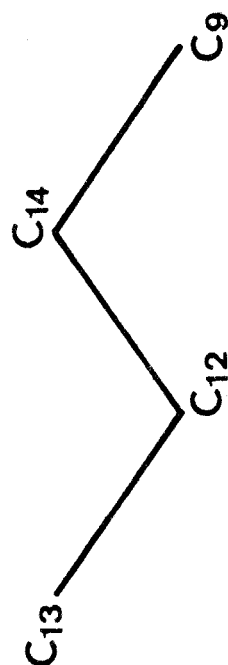
Pour préciser la configuration de la molécule, nous avons calculé les équations de plusieurs plans moyens. Cela nous a permis d'obtenir les distances de quelques atomes à ces plans ainsi que les angles que ces derniers font entre eux. Une partie des résultats obtenus est reportée dans le tableau ( $A_2-4$ ). La figure 19 suivante représente les 6 plans pour lesquels nous avons effectué ces calculs.



Plan 1

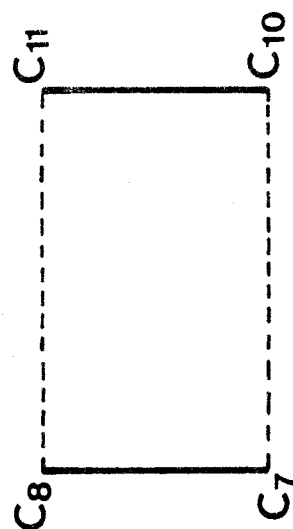
Plan 2

Plan 3



Plan 4

Plan 5



Plan 6

FIGURE 19



L'examen des positions des atomes du benzène par rapport au plan moyen correspondant montre un cycle benzénique peu déformé.

- L'étude des angles dièdres nous amène à faire les remarques suivantes :

- Les liaisons  $C_7 - C_8$ ,  $C_9 - C_{12}$  et  $C_{10} - C_{11}$  sont parallèles à la droite passant par  $C_6$  et N, et, à fortiori, au plan du benzène. En effet, le plan 5 est orthogonal aux plans 1 et 6. De plus, les segments  $C_7 - C_8$ ,  $C_9 - C_{12}$  et  $C_{10} - C_{11}$  qui sont parallèles entre eux, sont également perpendiculaires au plan 5 et les angles  $C_6 - N = C_7$  et  $N = C_7 - C_8$  sont respectivement égaux à  $120^\circ 1$  et  $122^\circ 3$ .

- L'atome d'oxygène est pratiquement situé dans le plan du benzène sur la droite passant par  $C_6$  et N.

- Les angles formés par les plans 2, 3, 4, 5 et 6 permettent de préciser la géométrie du camphre. Nous en avons effectué une projection schématisée dans un plan perpendiculaire à la liaison  $C_6 - N$  (fig. 20). (Les traces des plans 2, 3, 4, 6 sont donc respectivement les droites  $N - C_8 - C_9$ ,  $C_9 - C_{10}$ ,  $C_9 - C_{14}$  et  $C_8 - C_{10}$ , le plan 5 ( $C_{15} - C_{14} - C_{16}$ ) coïncide avec celui de la figure).

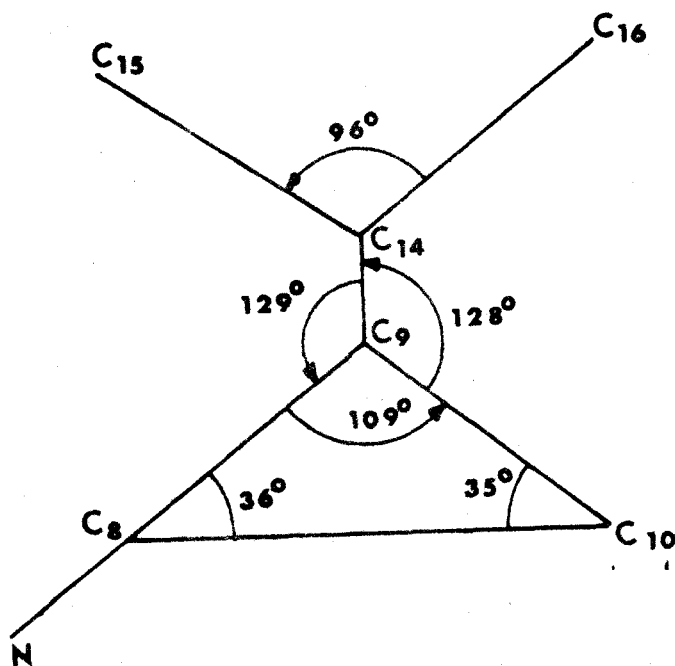


FIGURE 20

Compte tenu du fait que  $C_7 - C_8$  est parallèle à  $C_6 - N$ , la valeur des angles que le plan 1 fait avec les plans 2 et 6 ( $1-2 = 63^\circ$ ,  $1-6 = 81^\circ$ ) permet de préciser les positions relatives du benzène et du camphre et ainsi de décrire la molécule que nous avons appelée C. Nous avons mis en évidence deux configurations différentes  $C_+$  et  $C_-$  qui correspondent aux deux isomères optiques de la molécule de type C.

La figure 21 obtenue de la même façon que précédemment présente ces deux molécules (la trace du benzène dans le plan de figure a été notée  $CL - C_1 - C_5$ )

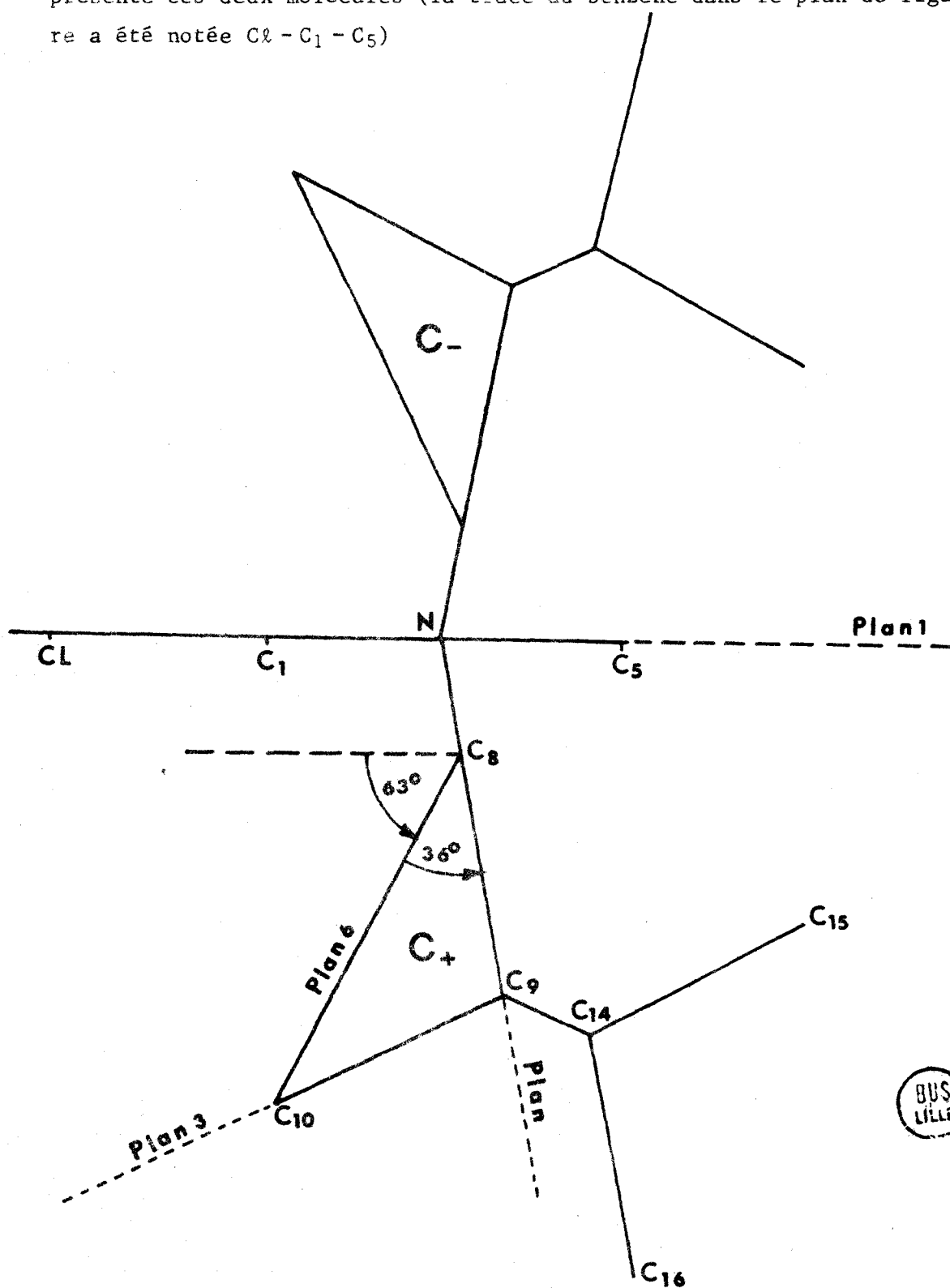


FIGURE 21

De plus, des mesures de RMN et de moments dipolaires [43] ont montré qu'en solution, le groupe phényl de la molécule est en position anti par rapport à la liaison  $C_7 - C_8$ . Nos résultats nous permettent de conclure que cette conformation anti est également favorisée dans le cristal.

## 2) Contenu de la maille.

Nous avons étudié le cristal actif droit. Sa maille élémentaire contient quatre molécules droites du type C. Une projection du contenu de la maille dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et parallèlement à  $\vec{c}$  (fig. A<sub>2</sub>-6) nous a permis de faire le choix de la molécule introduite dans les calculs parmi les deux isomères optiques présentés sur la figure. En effet, si dans la projection de  $N - C_6$  dans le plan de figure on rencontre d'abord N puis  $C_6$  alors, la confirmation que nous avons notée arbitrairement C<sub>+</sub>, sur la figure 21 correspond à celles projetées dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  de la figure (A<sub>2</sub>-6). Une projection dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ , parallèlement à  $\vec{a}$ , a également été effectuée. (Figure (A<sub>2</sub>-7)).

Notons que toutes les mailles sont identiques : le cristal est donc ordonné. Le calcul des distances entre atomes de molécules voisines ne fait pas apparaître de liaisons hydrogènes.

## 3) Agitation thermique.

Les coefficients de températures anisotropes des atomes de la molécule et les tenseurs U correspondants, en Å<sup>2</sup>, sont regroupés dans le tableau A<sub>2</sub>-2.

Les valeurs des coefficients  $U_{ik}$  sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature, et concernant ce type de molécule organique [44] .

La structure n'est pas anormalement agitée.

La vue stéréoscopique (A<sub>2</sub>-5) effectuée grâce au programme ORTEP [38] montre clairement que les vibrations prépondérantes des atomes du camphre ont des directions qui correspondent à une rotation autour de la liaison  $C_6 - N$ .

La photo A<sub>2</sub>-8 prise sur un modèle permet de se rendre compte de la forme des isomères C<sub>+</sub> et C<sub>-</sub>.

## II. - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DU CRISTAL RACEMIQUE.

Nous décrirons cette structure de la même manière que celle du cristal actif. Les résultats numériques concernant les distances et angles intra-moléculaires et les plans moyens, ainsi que quelques figures ont été reportés en annexe 1.

### 1) Particularités et forme des molécules.

Nous ne discuterons des résultats, donnés dans les tableaux A<sub>1</sub>-5 et A<sub>1</sub>-6, concernant les distances et angles intra-moléculaires, que sur la molécule prépondérante, que nous appellerons A. En effet, les positions des atomes de celle-ci ont pu être affinées de façon indépendante alors que pour la molécule de faible poids, que nous appellerons B, nous avons été dans l'obligation de procéder à des affinements par blocs d'atomes rigides.

- les longueurs des liaisons  $C_7 - C_{12} = 1.50 \text{ \AA}$  et  $C_8 - C_9 = 1.50 \text{ \AA}$  sont courtes. Ceci est probablement dû à la présence des liaisons doubles  $N = C_7$  et  $C_8 = O$ .

- les angles  $N = C_7 - C_{12} = 134^\circ$  et  $C_9 - C_{14} - C_{12} = 96^\circ$  sont pratiquement identiques à ceux trouvés dans la molécule de type C.

De façon générale, les résultats obtenus sur les molécules de type A et B sont comparables et conformes à ceux publiés par différents auteurs

Avant de préciser la configuration des molécules, rappelons que le site peut être occupé, de façon prépondérante, par une molécule de type A (72/100) ou par une molécule de type B (28/100) dont nous devrons décrire les formes.

Le calcul des équations des plans moyens, des angles qu'ils font entre eux et des distances de quelques atomes à ces plans, a été conduit de la même façon que dans le cas du cristal actif et ceci pour les deux types de molécules (A et B). Ces plans (fig. 19) ont été notés de 1 à 6 pour la molécule de type A et de 1' à 6' pour celle de type B. On trouvera les résultats obtenus par ce calcul dans les tableaux A<sub>1</sub>-7 et A<sub>1</sub>-8.

Pour les deux configurations, les distances des atomes au plan moyen correspondant sont, en général faibles et n'appellent aucune

discussion particulière. Nous noterons néanmoins que les cycles benzéniques, comme dans le cas de la molécule C, ne présentent pas de déformation importante.

L'examen et la comparaison des angles des plans 1 à 6 de la molécule de type A et des plans 1' à 6' de la molécule de type B permettent de faire quelques remarques analogues à celles faites dans le cas de la molécule C.

En effet, comme dans C et pour les deux types A et B, les liaisons  $C_7-C_8$ ,  $C_9-C_{12}$  et  $C_{10}-C_{11}$  sont parallèles à  $C_6-N$  et l'atome d'oxygène est situé sur cette dernière liaison.

Les formes des groupes "camphre" des molécules de type A, B et C sont identiques, mais ils ne sont pas superposables dans les cas A et B par une translation. On montre en effet que ceux-ci, considérés indépendamment du reste de la molécule, sont des isomères optiques. Le passage du camphre de la molécule occupant la maille de type A et son homologue de la maille de type B se fait en effectuant une symétrie par rapport au plan 2 (Trace  $N-C_8-C_9$ ) suivie d'une rotation de  $15^\circ 8'$  autour de la droite passant par N et O.

Ce résultat confirme celui que nous avons obtenu lors de l'interprétation des cartes de densité électronique.

La projection (Figure 22) des groupes "camphre", effectuée de façon analogue aux précédentes, montre bien la transformation effectuée. Celle-ci revient d'ailleurs, simplement, à faire une symétrie par rapport au plan dont la trace est  $N-z$  (notons que pour obtenir une figure claire, nous n'avons porté que les traces des plans 2, 3, 6 et 2', 3', 6' et avons fait coïncider les liaisons  $N-O$  (1 plan figure) des deux "camphre").



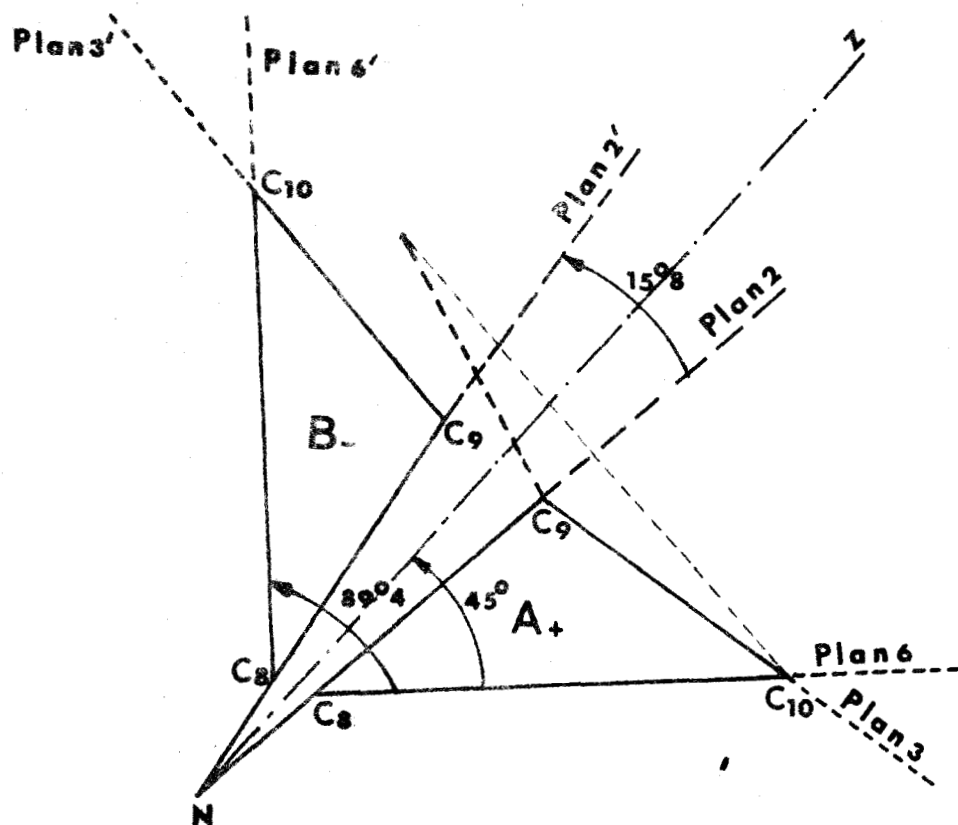


FIGURE 22.

La configuration des groupes "camphre" étant maintenant définie, nous devons décrire celles des deux molécules entières A et B.

Il faut donc pouvoir préciser la position du groupe camphre par rapport au plan du benzène. Compte tenu du fait que les liaisons  $C_8 - C_7$ ,  $C_{10} - C_{11}$ ,  $C_9 - C_{12}$  (qui définissent 2 à 2 les plans 6, 2, 3) sont dans les 2 cas parallèles au cycle benzénique, il suffit donc de connaître les angles que fait le plan 1 avec les plans 6, 2 et 3.

La figure 23 (analogue à 21) montre que l'on obtient deux solutions, compte tenu de l'encombrement stérique, pour la molécule de type A ( $1 - 6 = 8^\circ$ ,  $1 - 2 = 45^\circ$ ,  $1 - 3 = 26^\circ$ ).

Elles correspondent aux deux isomères optiques de la molécule.

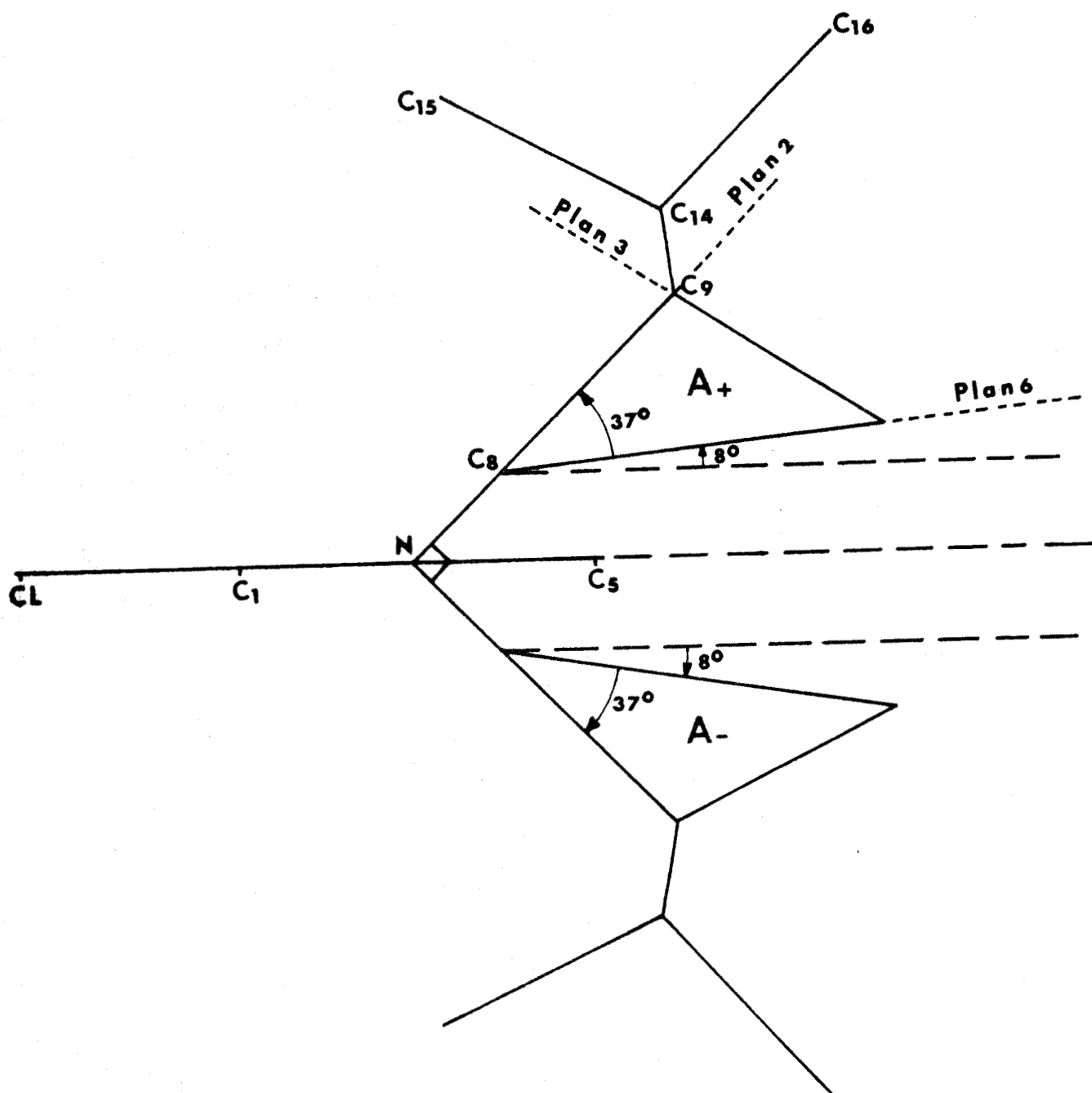


FIGURE 23

Le choix de la configuration droite de la molécule de type C a entraîné celui de celle de type A notée A<sub>+</sub> sur la figure 23. De plus, nous avons pu montrer que la molécule A introduite dans les calculs est l'isomère droit A<sub>+</sub>.

Le raisonnement précédent s'applique évidemment à la molécule de type B. La figure 24 montre les deux isomères optiques B<sub>+</sub> et B<sub>-</sub>.

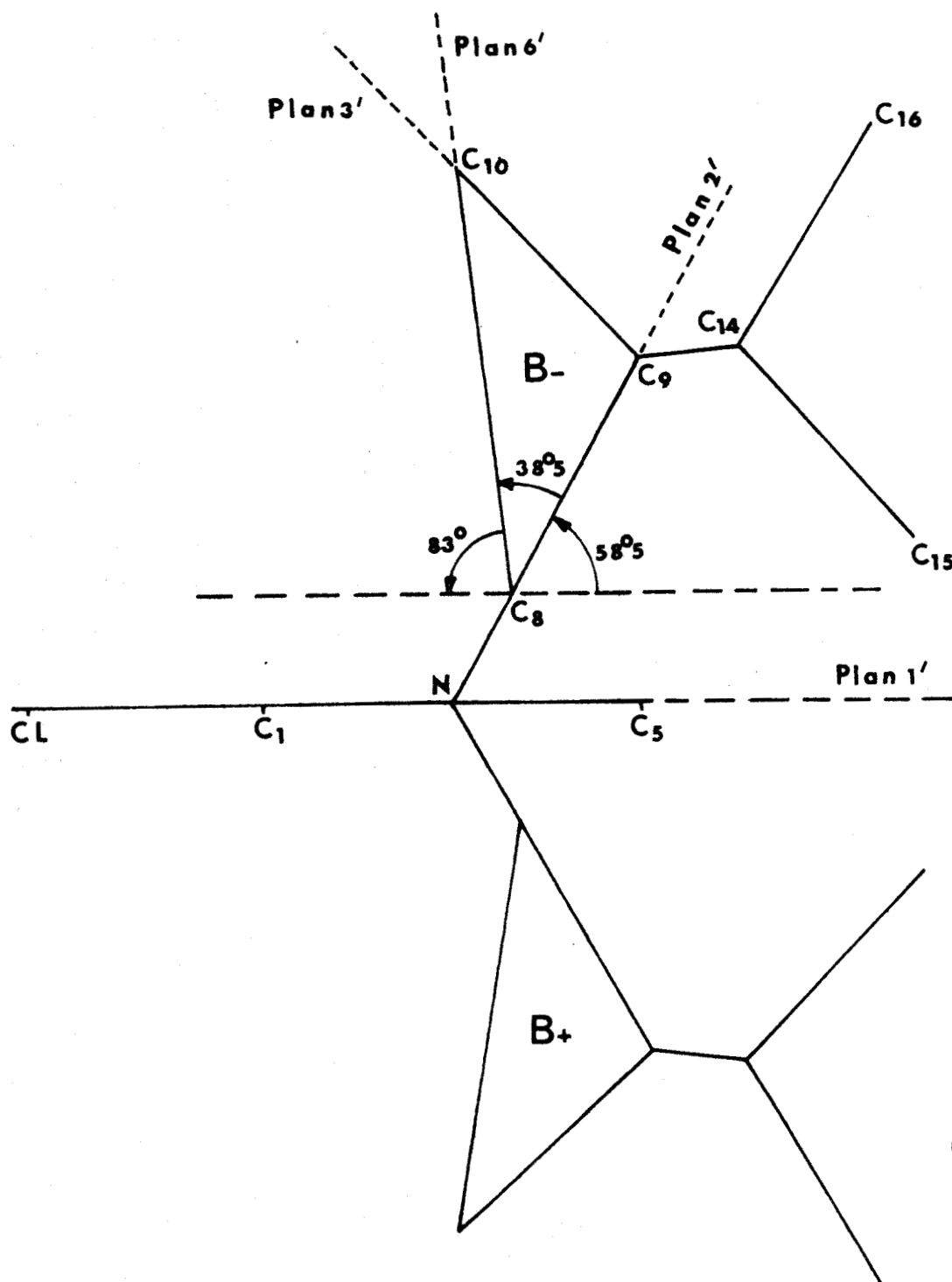


FIGURE 24.

Tenant compte du fait que les cycles benzéniques des deux molécules introduites dans le calcul sont pratiquement parallèles ( $1-1' = 1^{\circ}7$ ) et superposables par une simple translation ( $\approx 0.15 \text{ \AA}$ ) ainsi que de la valeur des angles ( $6-6' = 89^{\circ}4$  et  $(2-2') = 15^{\circ}8$ , nous avons montré que le site est occupé par la molécule  $A_+$  (72/100) ou  $B_-$  (28/100). (Fig. 25).

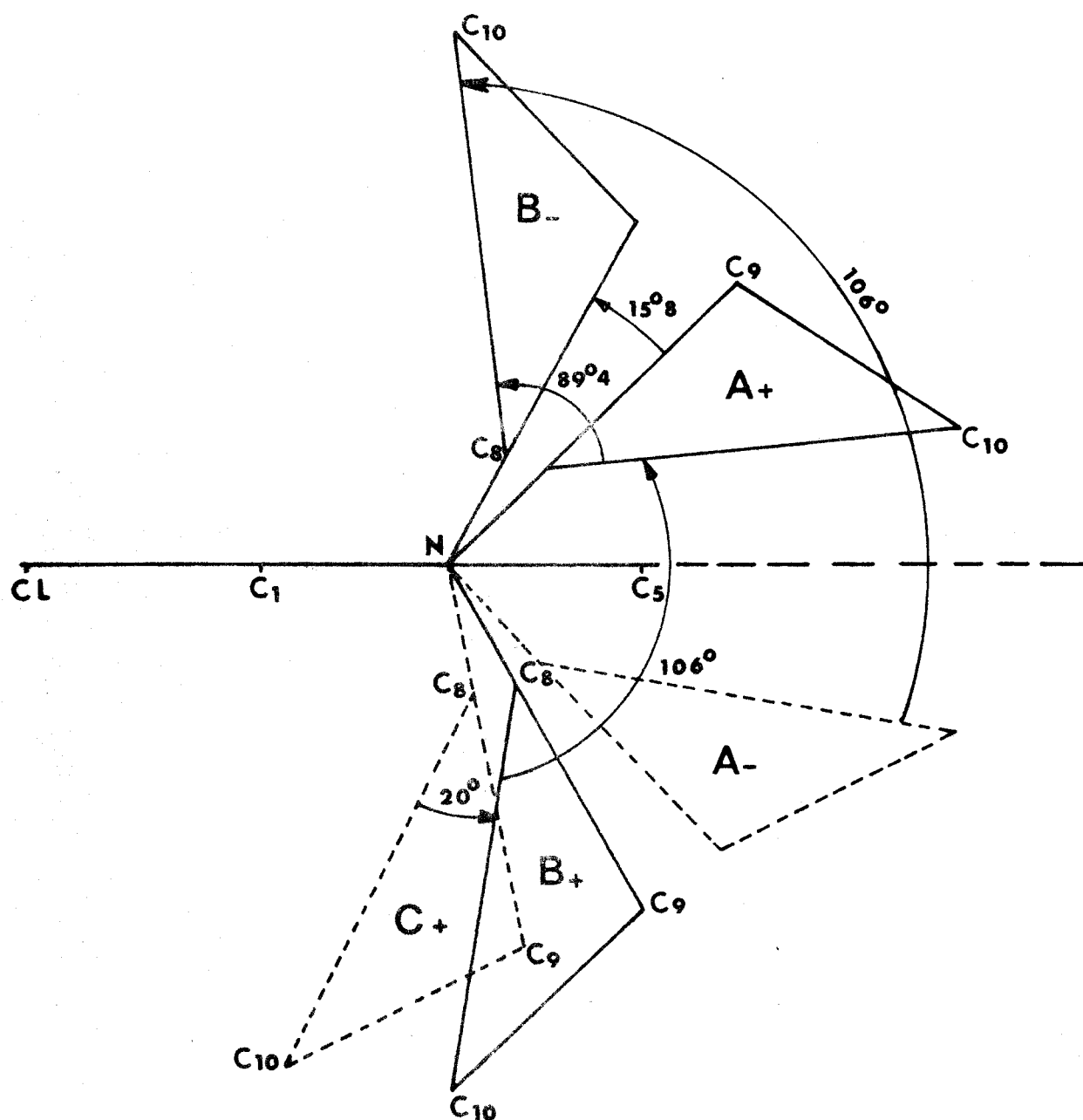


FIGURE 25

Nous verrons, dans une discussion ultérieure, les transformations qu'il faut effectuer pour passer de l'une à l'autre.

La figure (A<sub>1</sub>-9) obtenue par superposition d'une maille de type A et de type B montre les molécules A<sub>+</sub> et B<sub>-</sub> qui occupent le site.

Nous noterons que, comme dans le cas du cristal actif, la conformation anti du groupe phényl est favorisée dans le racémique.

## 2) Contenu de la maille et du cristal.

Dans le cristal racémique désordonné, la maille élémentaire contient toujours deux molécules droites et deux gauches. Le passage d'une maille à l'autre s'accompagne, une fois sur quatre pratiquement, de la substitution de la molécule A<sub>+</sub> (ou A<sub>-</sub>) par la molécule B<sub>-</sub> (ou B<sub>+</sub>). D'un point de vue purement géométrique et si l'on ne fait pas abstraction d'une éventuelle rotation du camphre autour de la liaison C<sub>6</sub>-N, les molécules A<sub>+</sub> et B<sub>-</sub> (ou A<sub>-</sub> et B<sub>+</sub>) ne sont pas des isomères optiques. En effet, la figure 25 montre que pour passer de A<sub>+</sub> à B<sub>-</sub> il faut prendre son isomère optique A<sub>-</sub> et effectuer une rotation de 106° autour de C<sub>6</sub>-N.

(Nous noterons dès maintenant que C<sub>+</sub> et B<sub>+</sub> se superposent dans une rotation de 20° autour de C<sub>6</sub>-N)

Le calcul des distances intermoléculaires ne nous permet pas de conclure à l'existence de liaisons hydrogènes.

La figure A<sub>1</sub>-10 est une projection du contenu de trois mailles de type A et d'une maille de type B dans le plan ( $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) parallèlement à  $\vec{a}$  (1 et 4 = A<sub>+</sub>, 2 et 3 = A<sub>-</sub>, 1<sub>D</sub> et 4<sub>D</sub> = B<sub>-</sub>, 2<sub>D</sub> et 3<sub>D</sub> = B<sub>+</sub>).

Les photos (A<sub>1</sub>-11) prises sur des modèles montrent les configurations A<sub>+</sub>, A<sub>-</sub>, B<sub>+</sub> et B<sub>-</sub> de la molécule.

## 3) Agitation thermique.

Les coefficients de températures anisotropes et isotropes des atomes des deux molécules ainsi que les tenseurs U correspondant ont été portés dans les tableaux A<sub>2</sub>-3 et A<sub>2</sub>-4.

Les coefficients  $U_{ik}$  ont des valeurs comparables à celles déjà notées pour les atomes de la molécule du cristal actif.

### III. - PROBLEMES POSES. HYPOTHESES.

#### 1) Groupes spatiaux.

Rappelons que les paramètres et les groupes spatiaux des mailles des formes racémique et active présentent des différences notables et inexplicables. En effet, le cristal racémique est monoclinique de groupe spatial  $P2_1/a$  et de paramètres  $a = 13.795 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.442 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.464 \text{ \AA}$  avec  $\beta = 105^\circ 08'$  tandis que le cristal actif est orthorhombique de groupe spatial  $P2_12_12_1$  et de paramètres  $a = 16.475 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.323 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.391 \text{ \AA}$ .

Ces différences sont en contradiction avec les résultats obtenus par KITAIGORODSKI. Celui-ci montre, en effet, que dans le cas d'une solution solide continue, les cristaux obtenus sont peu différents du point de vue des paramètres et groupes spatiaux.

Il nous semble probable que cette anomalie provient du caractère désordonné du cristal racémique.

Nous espérons que la résolution de la structure d'un cristal "intermédiaire" (75 % +, 25 % -) entreprise récemment par BAERT, permettra d'apporter une solution à ce problème.

#### 2) Racémate ou Pseudo-racémate.

Le cristal racémique contient quatre molécules par maille. Les éléments de symétrie du groupe spatial  $P2_1/a$  engendrent quatre positions équivalentes. Le site est donc occupé par une seule molécule. Les mailles de type A et B contiennent deux molécules droites et deux gauches. Le centre de symétrie est donc un centre vrai et non pas statistique. Ces résultats nous conduisent à conclure que le cristal racémique est un racémate "désordonné". L'étude de la structure du cristal intermédiaire devrait permettre de confirmer ce résultat.

#### 3) Existence de trois configurations de la molécule.

Nous avons montré que le cristal actif comporte des molé-

cules droites de configuration C, tandis que le cristal racémique contient des molécules droites et gauches en équipportions de type A (72/100) ou B (28/100).

La molécule d'OCPIC est donc apparue sous la forme de trois conformères (et de leurs isomères optiques). Ceux-ci sont superposables par rotation du camphre autour de la liaison  $C_6 - N$  ( $C \xrightarrow{20^\circ} B \xrightarrow{106^\circ} A$ ) (Photo A<sub>1</sub>-12). Nous rappellerons que l'atome d'oxygène est pratiquement invariant dans cette rotation.

L'explication de l'existence de ces trois conformères peut être recherchée au niveau de la synthèse des produits ou au niveau de la cristallisation. Dans ce dernier cas, une étude complète de l'assemblage compact, compte tenu de l'empêchement stérique, devrait nous permettre d'aborder le problème. Une justification plus précise devrait utiliser le fait que la somme des énergies de conformation et de l'énergie de réseau doit être minimum pour la structure.

C'est évidemment un vaste programme de recherche que nous n'avons pas entrepris jusqu'alors.

## C O N C L U S I O N

=====

Nous avons pu mener à son terme l'étude qui nous était proposé. En effet les structures cristallines des formes active et racémique ont été complètement résolues ( $R = 0.075$  et  $0.061$ ). Pour cela nous avons dû nous initier à la radiocristallographie. Nous nous sommes familiarisés avec les méthodes directes. L'utilisation des programmes de calcul nous a amené à l'informatique et ses problèmes.

Les résultats obtenus montrent que le cristal actif est ordonné. Le cristal racémique présente un désordre statique dont nous donnons les caractéristiques.

Nous avons pu mettre en évidence trois conformères de la molécule d'O.chloro-phényl imino Camphre, se déduisant tous par rotation autour de la liaison  $C_6 - N$ . La conformation anti, du benzène par rapport au camphre, a pu être confirmé dans le cristal.



L'étude du cristal racémique a montré que celui-ci est un racémate désordonné.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude dans le but de résoudre les problèmes apparus lors de ce travail. Des calculs d'énergie de conformation et de réseau devrait permettre d'expliquer l'existence des trois conformères. Le problème posé par les différences notables des groupes spatiaux et paramètres des deux formes sera l'une de nos préoccupations.



# ANNEXE I.



TABLEAUX et FIGURES

CRISTAL RACEMIQUE

ATOME	x/a	y/b	z/c	ATOME	x/a	y/b	z/c
CL	0.4147 (3)	0.1812 (4)	0.7218 (6)	H <sub>2</sub>	0.6119 (5)	0.0762 (6)	0.7730 (13)
C <sub>1</sub>	0.5311 (2)	0.2471 (3)	0.7959 (4)	H <sub>3</sub>	0.7774 (5)	0.1720 (9)	0.8735 (15)
C <sub>2</sub>	0.6162 (3)	0.1739 (5)	0.8071 (8)	H <sub>4</sub>	0.7891 (5)	0.3925 (9)	0.9568 (10)
C <sub>3</sub>	0.7091 (3)	0.2284 (7)	0.8636 (10)	H <sub>5</sub>	0.6344 (7)	0.5233 (7)	0.9345 (15)
C <sub>4</sub>	0.7159 (4)	0.3518 (7)	0.9106 (8)	H <sub>10.1</sub>	0.404 (5)	0.8048 (6)	0.9058 (7)
C <sub>5</sub>	0.6287 (5)	0.4255 (6)	0.8985 (10)	H <sub>10.2</sub>	0.438 (5)	0.9204 (6)	0.8231 (7)
C <sub>6</sub>	0.5349 (4)	0.3746 (5)	0.8390 (8)	H <sub>11.1</sub>	0.553 (4)	0.7019 (6)	0.9466 (7)
N	0.4442 (5)	0.4409 (5)	0.8260 (6)	H <sub>11.2</sub>	0.581 (4)	0.8143 (6)	0.8389 (7)
O	0.2568 (5)	0.5871 (7)	0.7806 (8)	H <sub>12</sub>	0.561 (4)	0.5958 (6)	0.7212 (7)
C <sub>7</sub>	0.4315 (6)	0.5531 (5)	0.7781 (7)	H <sub>13.1</sub>	0.241 (5)	0.8646 (7)	0.7402 (10)
C <sub>8</sub>	0.3328 (6)	0.6257 (6)	0.7614 (8)	H <sub>13.2</sub>	0.2119 (5)	0.7766 (7)	0.5939 (10)
C <sub>9</sub>	0.3539 (6)	0.7570 (6)	0.7162 (7)	H <sub>13.3</sub>	0.2836 (5)	0.9029 (7)	0.6120 (10)
C <sub>10</sub>	0.4312 (5)	0.8191 (6)	0.8379 (7)	H <sub>15.1</sub>	0.4264 (7)	0.5933 (8)	0.4656 (8)
C <sub>11</sub>	0.5287 (4)	0.7472 (6)	0.8493 (7)	H <sub>15.2</sub>	0.3314 (7)	0.5556 (8)	0.5448 (8)
C <sub>12</sub>	0.4982 (4)	0.6465 (6)	0.7334 (7)	H <sub>15.3</sub>	0.3181 (7)	0.6899 (8)	0.4398 (8)
C <sub>13</sub>	0.2616 (5)	0.8356 (7)	0.6619 (10)	H <sub>16.1</sub>	0.5202 (5)	0.8987 (6)	0.6658 (8)
C <sub>14</sub>	0.4241 (6)	0.7222 (6)	0.6288 (7)	H <sub>16.2</sub>	0.4093 (5)	0.8596 (6)	0.5260 (8)
C <sub>15</sub>	0.3708 (7)	0.6340 (8)	0.5118 (8)	H <sub>16.3</sub>	0.5165 (5)	0.8129 (6)	0.5284 (8)
C <sub>16</sub>	0.4702 (5)	0.8389 (6)	0.5751 (8)				

CRISTAL RACEMIQUE

COORDONNEES DES ATOMES DE LA MOLECULE A<sub>4</sub>

TABEAU (A<sub>1</sub>-1)



A <sub>TO</sub> M <sub>E</sub>	x/a	y/b	z/c	A <sub>TO</sub> M <sub>E</sub>	x/a	y/b	z/c
C <sub>1</sub> -D	0.4037 (6)	0.1738 (11)	0.7110 (14)	H <sub>2</sub> -D	0.5993 (11)	0.6434 (15)	0.7582 (34)
C <sub>1</sub> -D	0.5215 (6)	0.2380 (9)	0.7805 (11)	H <sub>3</sub> -D	0.7666 (10)	0.1577 (24)	0.8522 (37)
C <sub>2</sub> -D	0.6054 (7)	0.1627 (13)	0.7905 (21)	H <sub>4</sub> -D	0.7826 (12)	0.3797 (23)	0.9314 (27)
C <sub>3</sub> -D	0.6994 (8)	0.2158 (18)	0.8434 (24)	H <sub>5</sub> -D	0.6302 (17)	0.5143 (18)	0.9114 (40)
C <sub>4</sub> -D	0.7086 (9)	0.3400 (18)	0.8881 (21)	H <sub>10.1</sub> -D	0.2623	0.6160	0.5055
C <sub>5</sub> -D	0.6227 (12)	0.4160 (15)	0.8773 (26)	H <sub>10.2</sub> -D	0.3150	0.7562	0.4578
C <sub>6</sub> -D	0.5278 (10)	0.3664 (11)	0.8213 (23)	H <sub>11.1</sub> -D	0.4122	0.5074	0.5150
N-D	0.4379	0.4347	0.8127	H <sub>11.2</sub> -D	0.4658	0.6489	0.4721
O-D	0.2610 (8)	0.5817 (16)	0.7987 (16)	H <sub>12</sub> -D	0.5632	0.5896	0.7092
C <sub>7</sub> -D	0.4245 (9)	0.5399 (8)	0.7590 (11)	H <sub>13.1</sub> -D	0.2056	0.8023	0.6289
C <sub>8</sub> -D	0.3275 (7)	0.6179 (10)	0.7511 (11)	H <sub>13.2</sub> -D	0.2707	0.8652	0.7824
C <sub>9</sub> -D	0.3365 (5)	0.7319 (8)	0.6598 (10)	H <sub>13.3</sub> -D	0.2774	0.9313	0.6439
C <sub>10</sub> -D	0.3187 (8)	0.6687 (11)	0.5174 (8)	H <sub>15.1</sub> -D	0.5696	0.8165	0.8683
C <sub>11</sub> -D	0.4178 (9)	0.5916 (12)	0.5260 (11)	H <sub>15.2</sub> -D	0.4917	0.7391	0.9548
C <sub>12</sub> -D	0.4812 (6)	0.6127 (9)	0.6736 (11)	H <sub>15.3</sub> -D	0.4566	0.8892	0.8815
C <sub>13</sub> -D	0.2657 (8)	0.8464 (12)	0.6671 (16)	H <sub>16.1</sub> -D	0.4342	0.7913	0.5865
C <sub>14</sub> -D	0.4548 (5)	0.7535 (8)	0.7039 (9)	H <sub>16.2</sub> -D	0.4853	0.9535	0.6369
C <sub>15</sub> -D	0.4948 (8)	0.7927 (11)	0.8498 (9)	H <sub>16.3</sub> -D	0.5543	0.8411	0.6231
C <sub>16</sub> -D	0.4910 (9)	0.8541 (11)	0.6142 (13)				

CRISTAL RACEMIQUE  
COORDONNEES DES ATOMES DE LA MOLECULE B.



A T O M E	$\times 10^4$ $B_{11}$	$\times 10^4$ $B_{22}$	$\times 10^4$ $B_{33}$	$\times 10^4$ $B_{12}$	$\times 10^4$ $B_{13}$	$\times 10^4$ $B_{23}$	$\times 10^4$ $U_{11}$	$\times 10^4$ $U_{22}$	$\times 10^4$ $U_{33}$	$\times 10^4$ $U_{12}$	$\times 10^4$ $U_{13}$	$\times 10^4$ $U_{23}$
CL	61	90	231	-13	36	-40	548	496	1194	-92	245	-214
C <sub>1</sub>	53	74	58	6	27	17	476	408	300	42	184	91
C <sub>2</sub>	73	74	94	20	34	-1	655	408	486	141	232	-5
C <sub>3</sub>	60	108	72	32	13	11	539	596	372	225	89	59
C <sub>4</sub>	47	120	69	13	4	-3	422	662	357	92	27	-16
C <sub>5</sub>	49	81	80	8	11	-7	440	447	414	56	75	-37
C <sub>6</sub>	44	70	41	14	19	14	395	386	212	99	130	75
N	70	114	186	6	29	0	629	629	961	42	198	0
O	33	102	190	-6	42	20	296	563	982	-42	287	106
C <sub>7</sub>	31	41	93	4	20	-2	278	226	481	28	136	11
C <sub>8</sub>	34	61	86	2	16	1	305	336	445	14	110	5
C <sub>9</sub>	44	76	87	7	13	28	395	419	450	49	89	150
C <sub>10</sub>	75	68	102	-5	12	-6	674	375	527	-35	82	-32
C <sub>11</sub>	52	93	67	-20	27	-28	467	513	346	-141	184	-150
C <sub>12</sub>	46	89	94	9	42	34	413	491	486	63	287	182
C <sub>13</sub>	61	71	216	30	30	25	548	391	1116	211	205	133
C <sub>14</sub>	58	85	75	15	44	29	521	469	388	106	300	155
C <sub>15</sub>	111	138	45	-50	5	-48	997	762	233	352	34	-256
C <sub>16</sub>	69	65	120	-11	38	6	620	359	620	77	259	32

FACTEURS DE TEMPERATURE DES ATOMES DE LA MOLECULE A<sub>+</sub>

CRISTAL RACEMIQUE

Tableau (A<sub>1</sub>-3 )



$\begin{matrix} A \\ T \\ O \\ M \\ E \end{matrix}$	$\times 10^4$ $\beta_{11}$ ou B	$\times 10^4$ $\beta_{22}$	$\times 10^4$ $\beta_{33}$	$\times 10^4$ $\beta_{12}$	$\times 10^4$ $\beta_{13}$	$\times 10^4$ $\beta_{23}$	$\times 10^4$ $U_{11}$ ou U	$\times 10^4$ $U_{22}$	$\times 10^4$ $U_{33}$	$\times 10^4$ $U_{12}$	$\times 10^4$ $U_{13}$	$\times 10^4$ $U_{23}$
CLD	64	91	230	-10	41	-34	575	502	1189	71	280	-182
C <sub>1D</sub>	61	74	64	19	28	8	547	408	331	134	191	43
C <sub>2D</sub>	71	77	109	21	35	23	638	425	563	148	238	123
C <sub>3D</sub>	61	108	79	30	39	23	548	596	408	211	265	123
C <sub>4D</sub>	45	135	100	16	13	14	404	745	517	113	89	75
C <sub>5D</sub>	51	77	61	3	12	-7	458	425	315	21	82	-37
C <sub>6D</sub>	48	74	50	17	24	16	431	408	258	120	164	85
N <sub>D</sub>	4.32						547					
O <sub>D</sub>	4.99						632					
C <sub>7D</sub>	3.89						493					
C <sub>8D</sub>	3.90						494					
C <sub>9D</sub>	3.16						400					
C <sub>10D</sub>	5.39						683					
C <sub>11D</sub>	6.00						760					
C <sub>12D</sub>	4.03						510					
C <sub>13D</sub>	5.52						699					
C <sub>14D</sub>	3.25						412					
C <sub>15D</sub>	3.98						504					
C <sub>16D</sub>	4.80						608					



FACTEURS DE TEMPERATURE DES ATOMES DE LA MOLECULE B.

CRISTAL RACEMIQUE

Tableau (A<sub>1</sub>-4)

$\text{Cl} - \text{C}(1) = 1.733$	$\text{C}(6) - \text{N} = 1.408$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) = 1.538$
$\text{C}(1) - \text{C}(2) = 1.380$	$\text{N} - \text{C}(7) = 1.275$	$\text{C}(10) - \text{C}(11) = 1.517$
$\text{C}(2) - \text{C}(3) = 1.386$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) = 1.528$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) = 1.577$
$\text{C}(3) - \text{C}(4) = 1.373$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) = 1.503$	$\text{C}(12) - \text{C}(7) = 1.497$
$\text{C}(4) - \text{C}(5) = 1.406$	$\text{C}(8) - \text{O} = 1.188$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) = 1.512$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) = 1.388$	$\text{C}(9) - \text{C}(10) = 1.573$	$\text{C}(14) - \text{C}(15) = 1.555$
$\text{C}(6) - \text{C}(1) = 1.403$	$\text{C}(9) - \text{C}(13) = 1.497$	$\text{C}(14) - \text{C}(16) = 1.546$

$\text{Cl} - \text{C}(1) - \text{C}(6) = 118.3$	$\text{N} - \text{C}(7) - \text{C}(8) = 121.7$	$\text{C}(10) - \text{C}(11) - \text{C}(12) = 102.5$
$\text{Cl} - \text{C}(1) - \text{C}(2) = 119.1$	$\text{N} - \text{C}(7) - \text{C}(12) = 134.1$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) - \text{C}(7) = 104.9$
$\text{C}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3) = 118.8$	$\text{C}(8) - \text{C}(7) - \text{C}(12) = 104.1$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) - \text{C}(14) = 101.7$
$\text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{C}(4) = 120.5$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{O} = 127.7$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(12) = 96.1$
$\text{C}(3) - \text{C}(4) - \text{C}(5) = 120.3$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{C}(9) = 104.4$	$\text{C}(7) - \text{C}(12) - \text{C}(14) = 101.7$
$\text{C}(4) - \text{C}(5) - \text{C}(6) = 120.4$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(13) = 113.9$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 114.3$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{C}(1) = 117.5$	$\text{C}(10) - \text{C}(9) - \text{C}(13) = 114.3$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(15) = 111.4$
$\text{C}(6) - \text{C}(1) - \text{C}(2) = 122.5$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(10) = 105.5$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) - \text{C}(15) = 110.7$
$\text{C}(1) - \text{C}(6) - \text{N} = 118.8$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(14) = 100.1$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 114.2$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{N} = 123.6$	$\text{C}(10) - \text{C}(9) - \text{C}(14) = 100.3$	$\text{C}(15) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 109.6$
$\text{C}(6) - \text{N} - \text{C}(7) = 120.6$	$\text{C}(9) - \text{C}(10) - \text{C}(11) = 105.1$	$\text{C}(9) - \text{C}(8) - \text{O} = 127.8$

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTRAMOLECULAIRES

MOLECULE A+

Cristal Racémique

TABLEAU A<sub>1</sub> - 5



$\text{Cl} - \text{C}(1) = 1.733$	$\text{C}(6) - \text{N} = 1.412$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) = 1.592$
$\text{C}(1) - \text{C}(2) = 1.380$	$\text{N} - \text{C}(7) = 1.226$	$\text{C}(10) - \text{C}(11) = 1.568$
$\text{C}(2) - \text{C}(3) = 1.386$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) = 1.551$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) = 1.580$
$\text{C}(3) - \text{C}(4) = 1.373$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) = 1.552$	$\text{C}(12) - \text{C}(7) = 1.534$
$\text{C}(4) - \text{C}(5) = 1.406$	$\text{C}(8) - \text{O} = 1.213$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) = 1.566$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) = 1.388$	$\text{C}(9) - \text{C}(10) = 1.589$	$\text{C}(14) - \text{C}(15) = 1.538$
$\text{C}(6) - \text{C}(1) = 1.403$	$\text{C}(9) - \text{C}(13) = 1.557$	$\text{C}(14) - \text{C}(16) = 1.575$

$\text{Cl} - \text{C}(1) - \text{C}(6) = 118.3$	$\text{N} - \text{C}(7) - \text{C}(8) = 121.3$	$\text{C}(10) - \text{C}(11) - \text{C}(12) = 103.7$
$\text{Cl} - \text{C}(1) - \text{C}(2) = 119.1$	$\text{N} - \text{C}(7) - \text{C}(12) = 132.3$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) - \text{C}(7) = 105.4$
$\text{C}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3) = 118.3$	$\text{C}(8) - \text{C}(7) - \text{C}(12) = 105.8$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) - \text{C}(14) = 103.3$
$\text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{C}(4) = 120.5$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{O} = 123.3$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(12) = 94.8$
$\text{C}(3) - \text{C}(4) - \text{C}(5) = 120.3$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{C}(9) = 103.3$	$\text{C}(7) - \text{C}(12) - \text{C}(14) = 99.6$
$\text{C}(4) - \text{C}(5) - \text{C}(6) = 120.4$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(13) = 114.0$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 112.5$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{C}(1) = 117.5$	$\text{C}(10) - \text{C}(9) - \text{C}(13) = 114.8$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(15) = 113.7$
$\text{C}(6) - \text{C}(1) - \text{C}(2) = 122.5$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(10) = 103.9$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) - \text{C}(15) = 114.1$
$\text{C}(1) - \text{C}(6) - \text{N} = 118.7$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(14) = 99.8$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 112.2$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{N} = 123.7$	$\text{C}(10) - \text{C}(9) - \text{C}(14) = 103.1$	$\text{C}(15) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 109.0$
$\text{C}(6) - \text{N} - \text{C}(7) = 120.4$	$\text{C}(9) - \text{C}(10) - \text{C}(11) = 103.9$	$\text{C}(9) - \text{C}(8) - \text{O} = 133.0$

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTRAMOLECULAIRES

MOLECULE B -

Cristal Racémique

TABEAU A<sub>1</sub> - 6



- EQUATIONS DES PLANS MOYENS

Plan 1	0.061 x + 0.326 y - 0.943 z + 4.781 = 0
Plan 2	-0.308 x - 0.342 y - 0.888 z + 9.622 = 0
Plan 3	-0.263 x - 0.654 y + 0.709 z + 1.994 = 0
Plan 4	-0.528 x - 0.833 y - 0.164 z + 10.095 = 0
Plan 5	-0.851 x + 0.508 y + 0.133 z + 0.307 = 0
Plan 6	-0.026 x + 0.220 y - 0.975 z + 5.300 = 0
Plan 1'	0.043 x + 0.304 y - 0.952 z + 4.936 = 0
Plan 2'	-0.470 x - 0.498 y - 0.729 z + 10.090 = 0
Plan 3'	-0.424 x - 0.800 y + 0.424 z + 5.595 = 0
Plan 4'	-0.013 x + 0.264 y - 0.964 z + 3.528 = 0
Plan 5'	0.826 x - 0.541 y - 0.158 z + 0.161 = 0
Plan 6'	-0.543 x - 0.824 y - 0.160 z + 8.748 = 0

N.B. : Les équations des plans sont données dans un repère orthogonal

Oxyz construit sur le repère cristallin  $Ox_c y_c z_c$  tel que  
 $z \parallel z_c$  et  $y \in \text{plan } y_c z_c$



- DISTANCES DES ATOMES AUX PLANS ( $> 0.02 \text{ \AA}$ )

(entre parenthèses est noté le plan considéré)

$$C_6 = 0.02 \text{ \AA} (1), \quad N = -0.02 \text{ \AA} (1), \quad N = -0.05 \text{ \AA} (2), \quad O = 0.04 \text{ \AA} (2)$$

$$C_7 = 0.02 \text{ \AA} (2), \quad C_9 = -0.06 \text{ \AA} (2), \quad C_{12} = 0.04 \text{ \AA} (2)$$

$$C_{6D} = 0.03 \text{ \AA} (1'), \quad N_D = -0.03 \text{ \AA} (1'), \quad N_D = 0.04 \text{ \AA} (2'), \quad O_D = 0.02 \text{ \AA} (2')$$

$$C_{7D} = -0.05 \text{ \AA} (2'), \quad C_{8D} = -0.04 \text{ \AA} (2'), \quad C_{9D} = 0.03 \text{ \AA} (2')$$

- ANGLES ENTRE PLANS DE LA MOLECULE  $A^+$

$$1-2 = 45^\circ, \quad 1-3 = 26^\circ, \quad 1-5 = 89^\circ 4', \quad 1-6 = 8^\circ 1'$$

$$2-3 = 109^\circ, \quad 2-4 = 126^\circ, \quad 2-5 = 88^\circ 3', \quad 2-6 = 37^\circ$$

$$3-4 = 124^\circ 6', \quad 3-6 = 34^\circ$$

$$4-5 = 89^\circ 8', \quad 4-6 = 89^\circ 5'$$

- ANGLES ENTRE LES PLANS DE LA MOLECULE  $B^-$

$$1'-2' = 58^\circ 5', \quad 1'-3' = 48^\circ 3', \quad 1'-5' = 88^\circ 8', \quad 1'-6' = 83^\circ$$

$$2'-3' = 106^\circ 8', \quad 2'-4' = 125^\circ 3', \quad 2'-5' = 89^\circ 8', \quad 2'-6' = 38^\circ 6'$$

$$3'-4' = 127^\circ 9', \quad 3'-6' = 34^\circ 7'$$

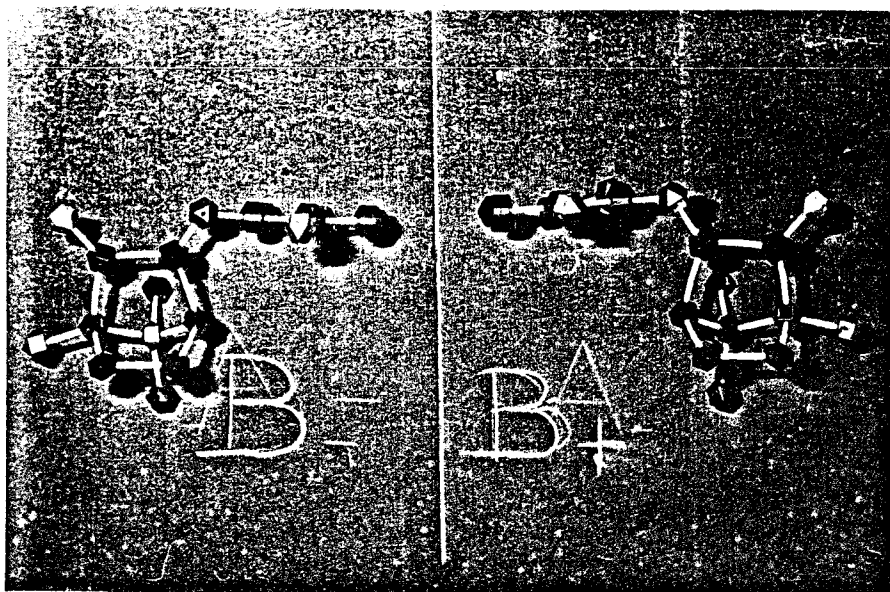
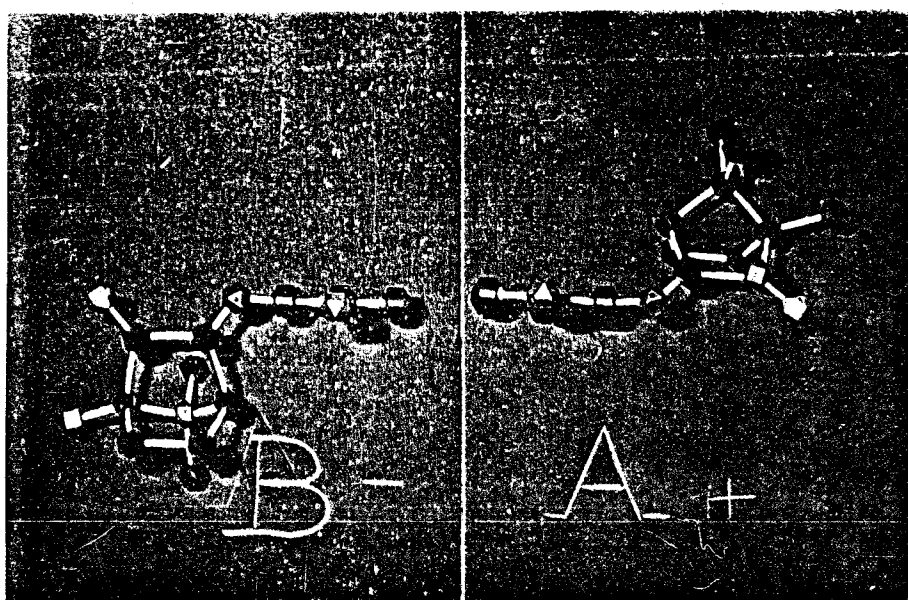
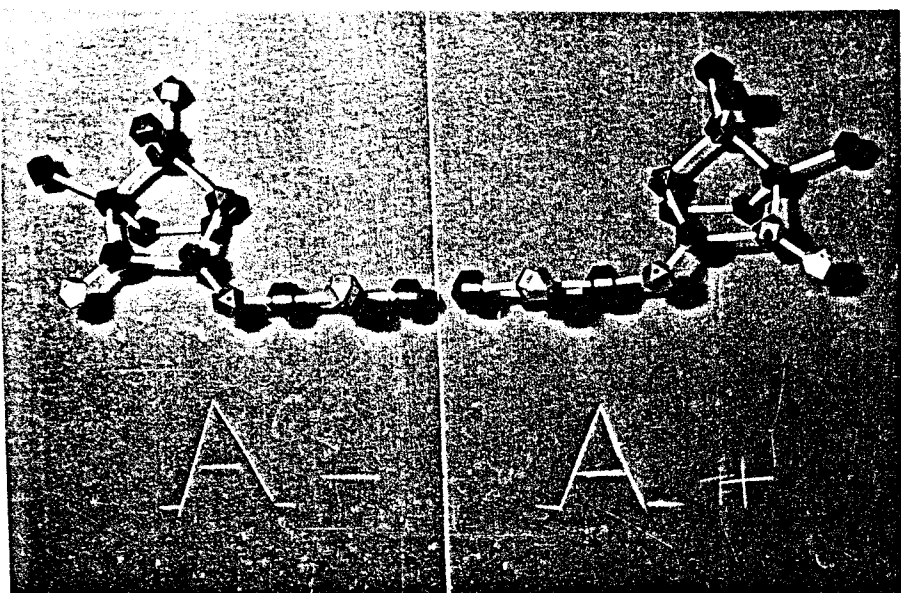
$$4'-5' = 90^\circ, \quad 4'-6' = 86^\circ 7'$$

- ANGLES ENTRE LES PLANS DES DEUX MOLECULES.

$$1-1' = 1^\circ 7', \quad 2-2' = 15^\circ 8', \quad 6-6' = 89^\circ 4', \quad 4-4' = 86^\circ 9'$$







BUS  
LILLE

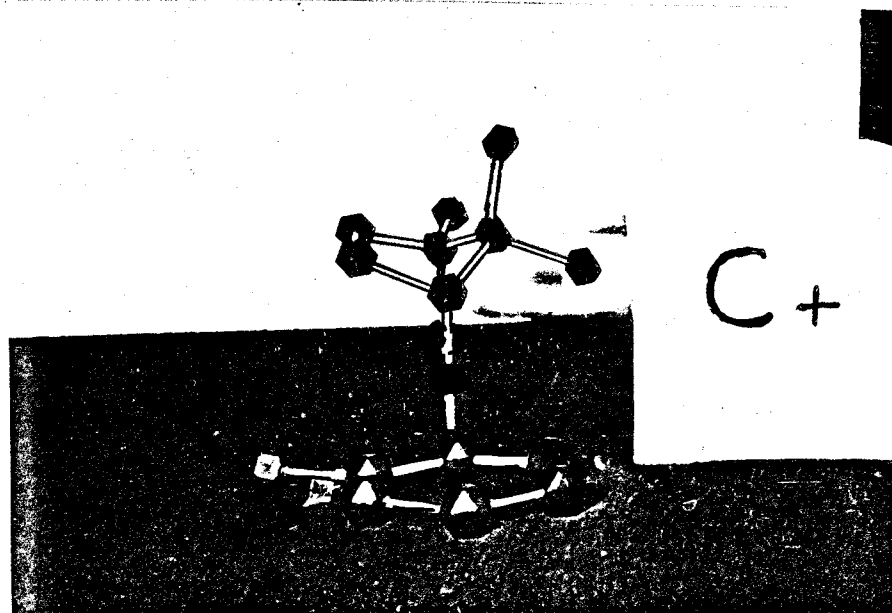
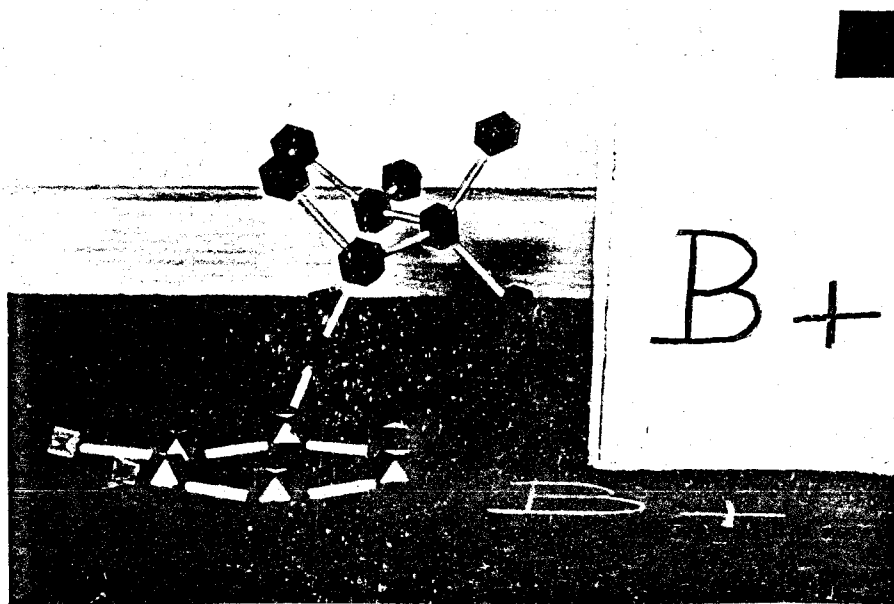
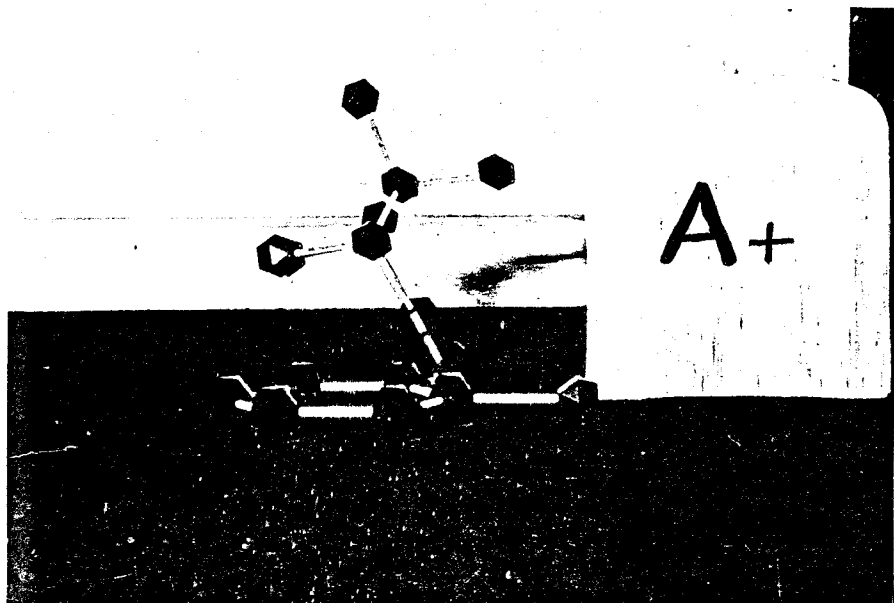


Photo A<sub>1</sub> - 12

## ANNEXE II.



TABLEAUX et FIGURES

CRISTAL ACTIF

A <sub>TO</sub> M <sub>E</sub>	x/a	y/b	z/c	A <sub>TO</sub> M <sub>E</sub>	x/a	y/b	z/c
C1	0.0212	0.4767	0.0125	H(2)	-0.0331	0.4000	0.3556
O	0.1393	0.8343	-0.2164	H(3)	-0.0261	0.4864	0.6594
N	0.0804	0.7015	0.0869	H(4)	0.0365	0.7107	0.6416
C(1)	0.0260	0.5365	0.2233	H(5)	0.0889	0.7678	0.4319
C(2)	-0.0058	0.4823	0.3730	H(10.1)	0.2495	0.6314	-0.3040
C(3)	-0.0022	0.5311	0.5429	H(10.2)	0.3499	0.6335	-0.2230
C(4)	0.0337	0.6339	0.5632	H(11.1)	0.3110	0.5289	0.0298
C(5)	0.0622	0.6867	0.4147	H(11.2)	0.2114	0.5230	-0.0552
C(6)	0.0586	0.6415	0.2444	H(12)	0.2202	0.6458	0.2693
C(7)	0.1533	0.7126	0.0452	H(13.1)	0.3179	0.9225	-0.1563
C(8)	0.1808	0.7834	-0.1178	H(13.2)	0.2901	0.8616	-0.3594
C(9)	0.2747	0.7690	-0.1191	H(13.3)	0.3735	0.8266	-0.2656
C(10)	0.2874	0.6474	-0.1829	H(15.1)	0.3032	0.9348	0.1471
C(11)	0.2608	0.5776	-0.0162	H(15.2)	0.2039	0.8840	0.1751
C(12)	0.2320	0.6645	0.1250	H(15.3)	0.2789	0.8560	0.3389
C(13)	0.3197	0.8565	-0.2326	H(16.1)	0.4043	0.6587	0.0469
C(14)	0.2912	0.7628	0.0918	H(16.2)	0.3673	0.7288	0.2656
C(15)	0.2679	0.8663	0.1952	H(16.3)	0.4167	0.7897	0.1094
C(16)	0.3815	0.7323	0.1382				



COORDONNEES DES ATOMES

DE LA MOLECULE C<sub>+</sub>

Cristal Actif

Tableau A<sub>2</sub> - 1

A T O M E	$\times 10^4$ $\beta_{11}$	$\times 10^4$ $\beta_{22}$	$\times 10^4$ $\beta_{33}$	$\times 10^4$ $\beta_{12}$	$\times 10^4$ $\beta_{13}$	$\times 10^4$ $\beta_{23}$	$\times 10^4$ $U_{11}$	$\times 10^4$ $U_{22}$	$\times 10^4$ $U_{33}$	$\times 10^4$ $U_{12}$	$\times 10^4$ $U_{13}$	$\times 10^4$ $U_{23}$
CL	80	93	193	-18	-11	-5	1100	715	534	-185	-68	-23
C <sub>1</sub>	32	89	173	9	-8	-14	440	685	479	93	-49	-65
C <sub>2</sub>	34	76	239	0	-8	24	467	585	661	-0	-49	111
C <sub>3</sub>	35	121	156	13	4	24	481	931	432	134	25	111
C <sub>4</sub>	33	85	245	1	14	-23	454	653	677	10	86	-106
C <sub>5</sub>	32	74	228	0	10	-11	440	569	631	0	62	-51
C <sub>6</sub>	20	63	223	5	2	24	275	484	617	51	12	111
N	29	77	235	4	0	16	399	592	650	41	0	74
O	39	99	300	0	-22	66	536	761	830	0	-136	305
C <sub>7</sub>	32	51	161	6	-6	5	440	392	445	62	-37	23
C <sub>8</sub>	33	58	230	-7	8	-8	454	446	636	-72	49	-37
C <sub>9</sub>	30	61	227	-2	1	15	412	469	628	-21	6	69
C <sub>10</sub>	52	78	306	8	35	-46	715	600	847	82	216	-212
C <sub>11</sub>	53	53	370	9	16	5	729	408	1023	93	98	23
C <sub>12</sub>	28	69	222	6	2	32	384	531	614	62	12	148
C <sub>13</sub>	47	123	363	-16	23	57	646	946	1004	-165	142	263
C <sub>14</sub>	26	77	245	0	-7	18	357	592	677	0	-43	83
C <sub>15</sub>	60	102	353	-8	-23	-73	824	784	977	-82	142	-337
C <sub>16</sub>	24	149	374	3	0	49	330	1146	1035	31	0	226



FACTEURS DE TEMPERATURE DES ATOMES DE LA MOLECULE C<sub>4</sub>

CRISTAL ACTIF

Tableau (A<sub>2</sub>-2)



$\text{Cl} - \text{C}(1) = 1.725 \text{ (9)}$	$\text{C}(6) - \text{N} = 1.425 \text{ (12)}$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) = 1.584 \text{ (15)}$
$\text{C}(1) - \text{C}(2) = 1.395 \text{ (13)}$	$\text{N} - \text{C}(7) = 1.247 \text{ (11)}$	$\text{C}(10) - \text{C}(11) = 1.565 \text{ (16)}$
$\text{C}(2) - \text{C}(3) = 1.394 \text{ (13)}$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) = 1.555 \text{ (13)}$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) = 1.568 \text{ (14)}$
$\text{C}(3) - \text{C}(4) = 1.405 \text{ (15)}$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) = 1.557 \text{ (12)}$	$\text{C}(12) - \text{C}(7) = 1.543 \text{ (12)}$
$\text{C}(4) - \text{C}(5) = 1.359 \text{ (14)}$	$\text{C}(8) - \text{O} = 1.18 \text{ (12)}$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) = 1.573 \text{ (13)}$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) = 1.378 \text{ (14)}$	$\text{C}(9) - \text{C}(10) = 1.585 \text{ (14)}$	$\text{C}(14) - \text{C}(15) = 1.538 \text{ (16)}$
$\text{C}(6) - \text{C}(1) = 1.409 \text{ (13)}$	$\text{C}(9) - \text{C}(13) = 1.554 \text{ (16)}$	$\text{C}(14) - \text{C}(16) = 1.573 \text{ (12)}$

$\text{Cl} - \text{C}(1) - \text{C}(6) = 120.7$	$\text{N} - \text{C}(7) - \text{C}(8) = 122.3$	$\text{C}(10) - \text{C}(11) - \text{C}(12) = 103.5$
$\text{Cl} - \text{C}(1) - \text{C}(2) = 119.6$	$\text{N} - \text{C}(7) - \text{C}(12) = 132.3$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) - \text{C}(7) = 105.2$
$\text{C}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3) = 119.4$	$\text{C}(8) - \text{C}(7) - \text{C}(12) = 105.5$	$\text{C}(11) - \text{C}(12) - \text{C}(14) = 103.5$
$\text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{C}(4) = 120.3$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{O} = 127.4$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(12) = 94.9$
$\text{C}(3) - \text{C}(4) - \text{C}(5) = 119.3$	$\text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{C}(9) = 103.3$	$\text{C}(7) - \text{C}(12) - \text{C}(14) = 99.6$
$\text{C}(4) - \text{C}(5) - \text{C}(6) = 122.0$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(13) = 113.5$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 112.9$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{C}(1) = 119.3$	$\text{C}(10) - \text{C}(9) - \text{C}(13) = 115.6$	$\text{C}(9) - \text{C}(14) - \text{C}(15) = 113.9$
$\text{C}(6) - \text{C}(1) - \text{C}(2) = 119.7$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(10) = 103.9$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) - \text{C}(15) = 114.0$
$\text{C}(1) - \text{C}(6) - \text{N} = 118.8$	$\text{C}(8) - \text{C}(9) - \text{C}(14) = 99.8$	$\text{C}(12) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 111.8$
$\text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{N} = 121.7$	$\text{C}(10) - \text{C}(9) - \text{C}(14) = 102.9$	$\text{C}(15) - \text{C}(14) - \text{C}(16) = 109.0$
$\text{C}(6) - \text{N} - \text{C}(7) = 120.1$	$\text{C}(9) - \text{C}(10) - \text{C}(11) = 104.4$	$\text{C}(9) - \text{C}(8) - \text{O} = 129.3$

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTRAMOLECULAIRES

MOLECULE C+

Cristal Actif

TABLEAU A<sub>2</sub> - 3



- EQUATIONS DES PLANS MOYENS

$$\text{Plan 1} \quad 0.909 x - 0.394 y + 0.135 z + 2.029 = 0$$

$$\text{Plan 2} \quad -0.083 x - 0.791 y - 0.606 z + 7.348 = 0$$

$$\text{Plan 3} \quad -0.928 x - 0.028 y - 0.372 z + 4.127 = 0$$

$$\text{Plan 4} \quad 0.751 x - 0.640 y - 0.163 z + 2.526 = 0$$

$$\text{Plan 5} \quad -0.317 x - 0.555 y + 0.769 z + 6.213 = 0$$

$$\text{Plan 6} \quad -0.632 x - 0.503 y - 0.589 z + 6.221 = 0$$

- DISTANCES DES ATOMES A CES PLANS ( $> 0.02 \text{ \AA}$ )

(Entre parenthèses est noté le plan considéré)

$$Cl = 0.04 \text{ \AA} (1), \quad C_1 = 0.03 \text{ \AA} (1), \quad C_2 = -0.03 \text{ \AA} (1), \quad C_3 = -0.04 \text{ \AA} (1)$$

$$C_5 = 0.04 \text{ \AA} (1), \quad C_6 = 0.03 \text{ \AA} (1), \quad N = -0.08 \text{ \AA} (1).$$

- ANGLES ENTRE LES PLANS.

$$1 - 2 = 81^\circ, \quad 1 - 5 = 88^\circ, \quad 1 - 6 = 63^\circ, \quad 2 - 3 = 109^\circ, \quad 2 - 4 = 123^\circ, \quad 2 - 5 = 90^\circ$$

$$2 - 6 = 36^\circ, \quad 3 - 4 = 52^\circ, \quad 4 - 5 = 89^\circ, \quad 5 - 6 = 88^\circ$$

N.B. Les équations des plans sont données dans un repère orthogonal

Oxyz, construit sur le repère cristallin  $OX_c Y_c Z_c$  tel que

$z \parallel Z_c$  et  $y \in \text{plan } Y_c Z_c$ . (Ici  $OXYZ \equiv OX_c Y_c Z_c$ ).

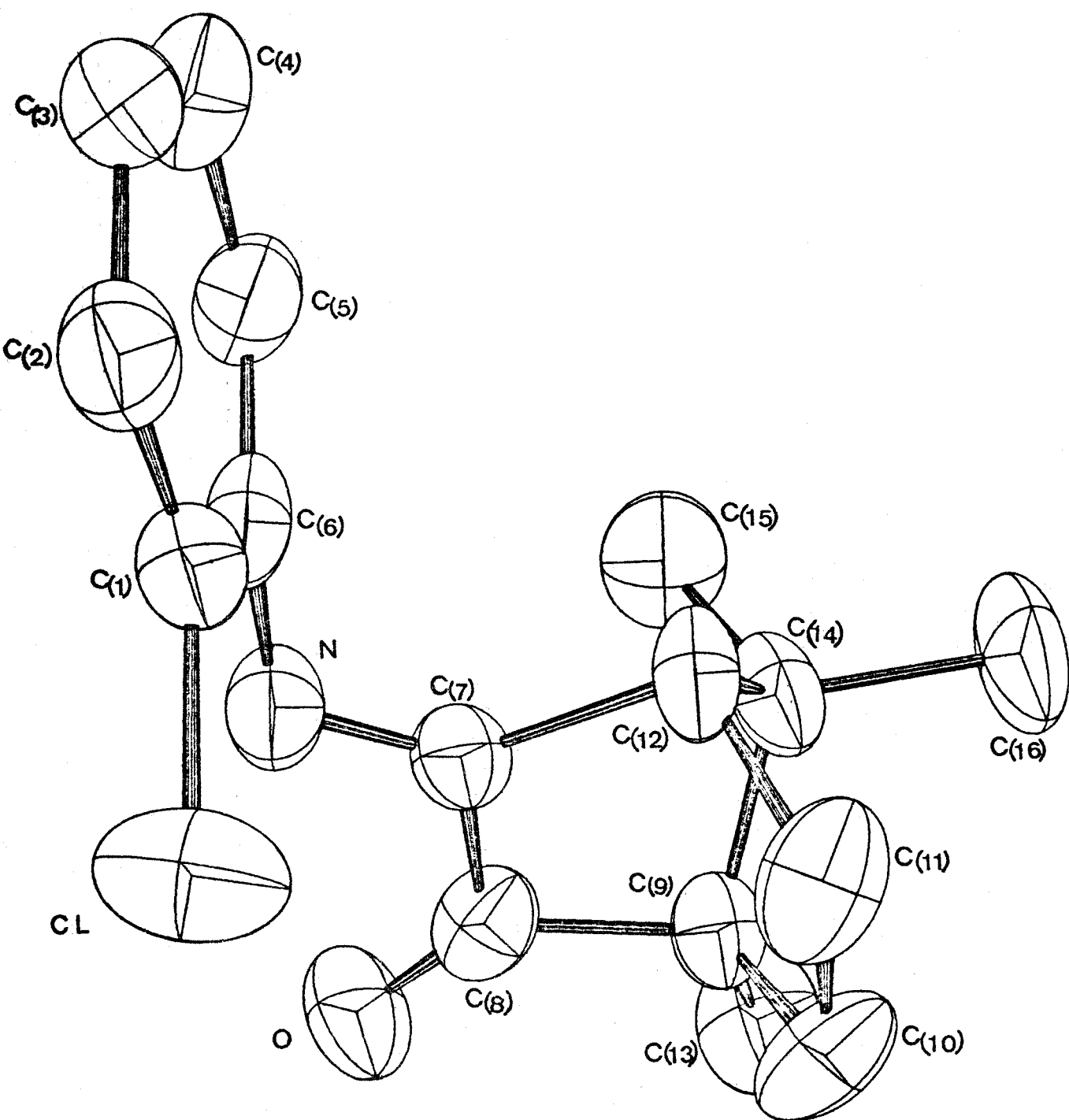
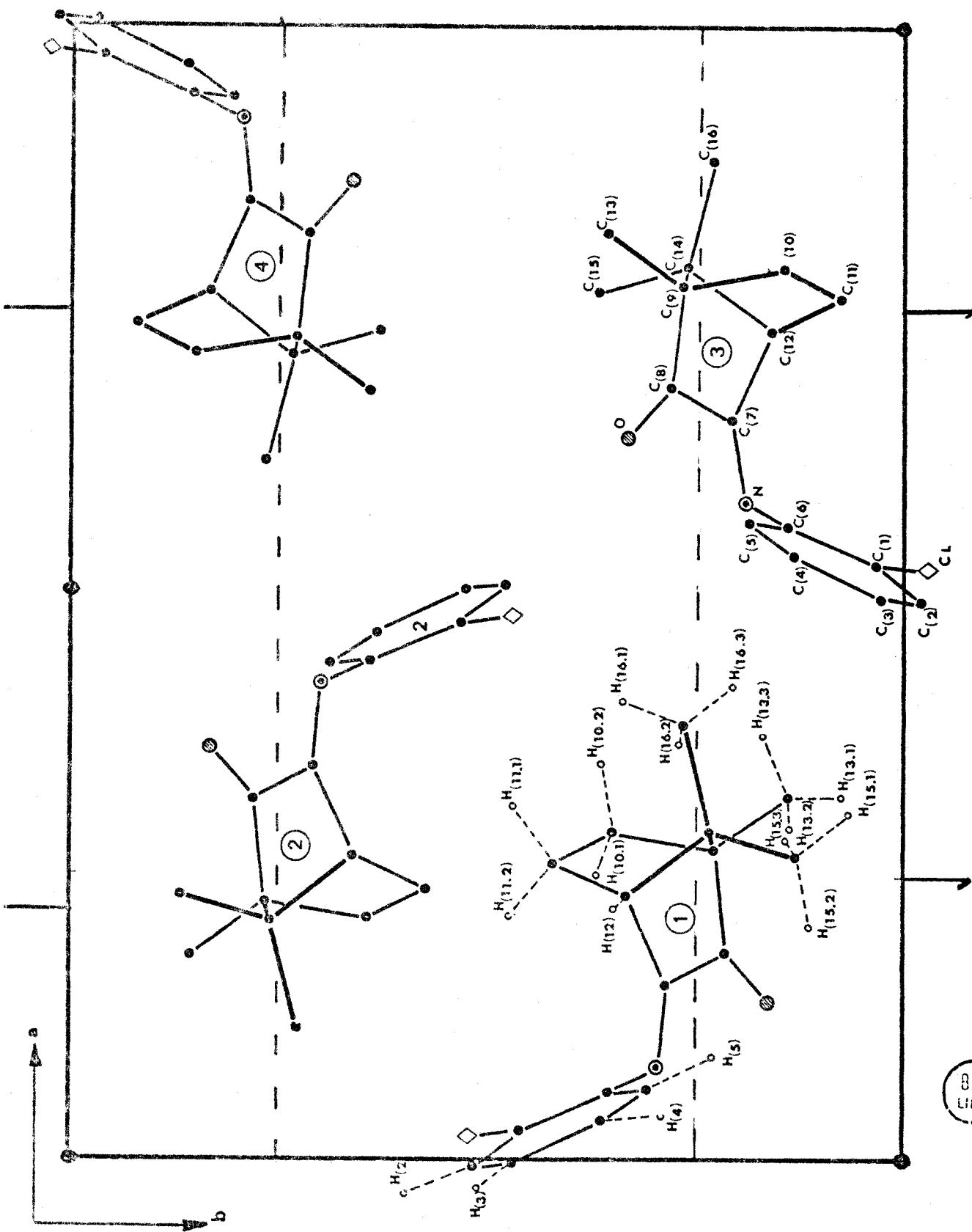


FIGURE STEREOSCOPIQUE  
de la MOLECULE C.

FIGURE (A<sub>2</sub>-5)

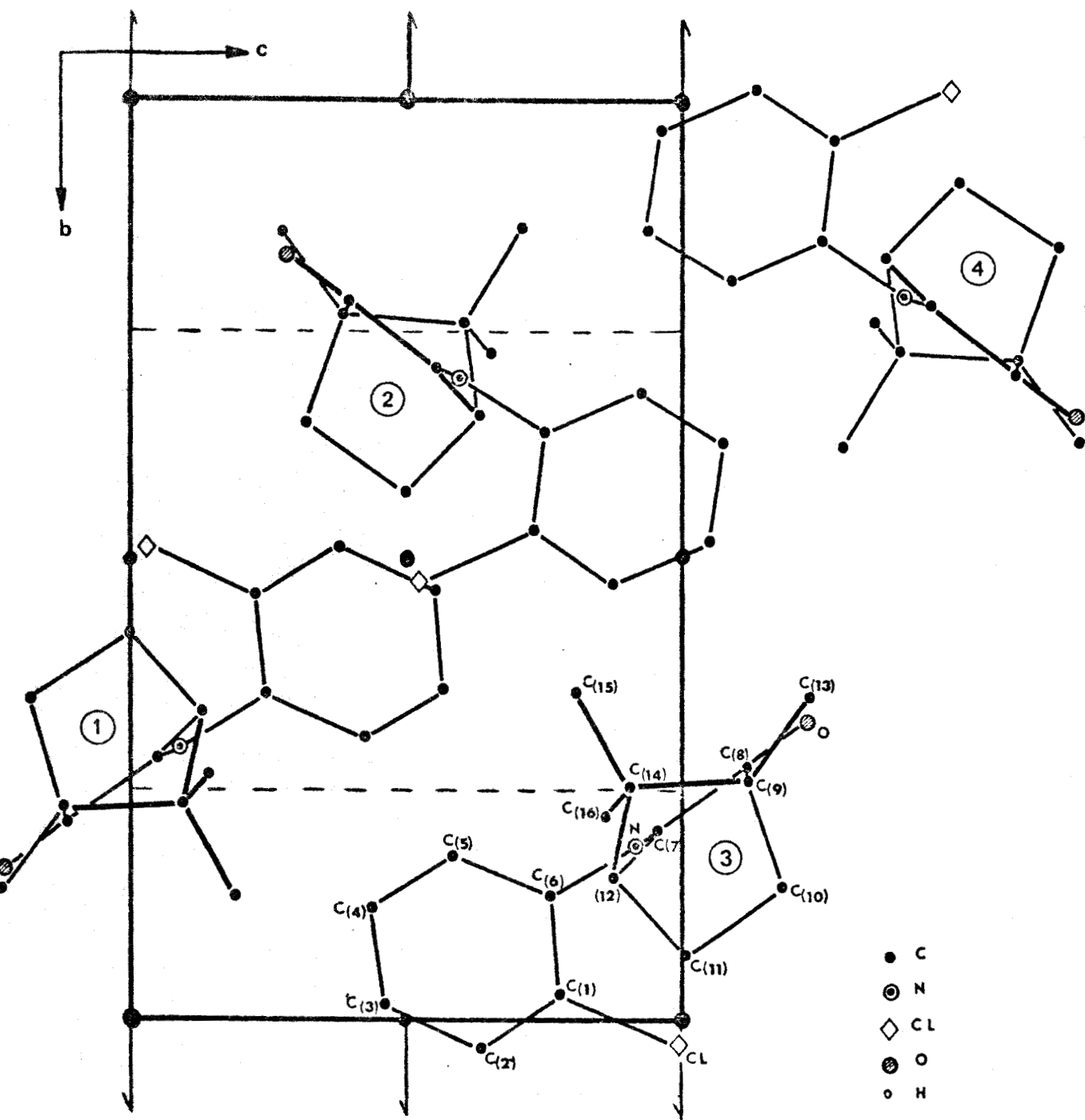




PROJECTION DANS LE PLAN  $(\vec{a}, \vec{b})$

CRISTAL ACTIF

Figure A<sub>2</sub>-6

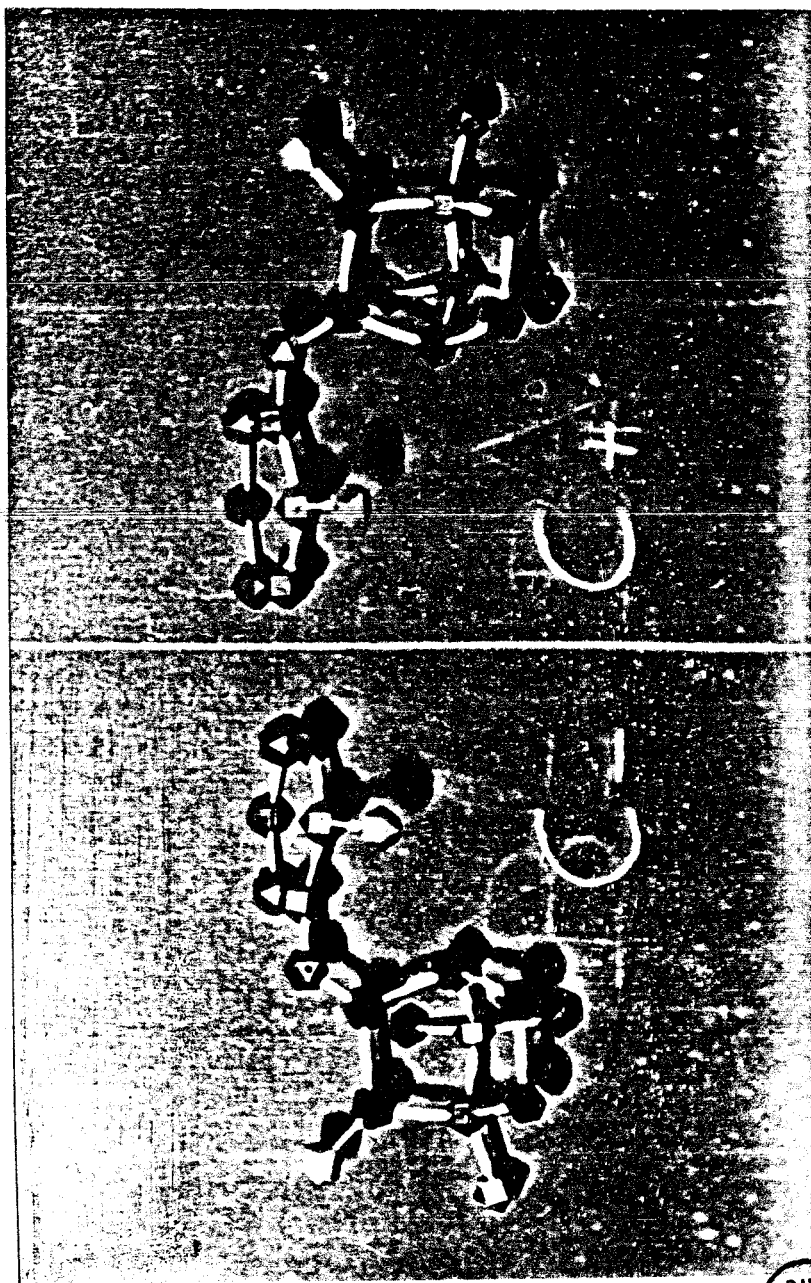


PROJECTION DANS LE PLAN  $(\vec{b}, \vec{c})$

CRISTAL ACTIF



Figure A<sub>2</sub>-7



BUS  
LILLE

Photo A2-8

# ANNEXE III.

---

ENSEMBLE DES VALEURS OBSERVEES ET CALCULEES  
DES FACTEURS DE STRUCTURE

CRISTAL ACTIF











[illegible]



## ANNEXE IV.

---

ENSEMBLE DES VALEURS OBSERVEES ET CALCULEES  
DES FACTEURS DE STRUCTURE

CRISTAL RACEMIQUE

4	12	10	15	4	15	6	0	0	0	328.70	338.27	**	8	0	0	21.40	16.38	10	0	0	21.80	20.32	**
12	10	10	19	10	15	15	1	1	0	26.70	16.78	**	12	1	0	35.40	39.54	11	0	0	81.60	79.68	**
10	10	10	4	10	19	15	1	1	0	75.10	75.44	**	18	1	0	149.10	145.63	6	0	0	188.80	185.32	**
15	10	10	4	10	19	15	1	1	0	244.00	266.33	**	3	1	0	82.30	74.80	2	0	0	578.40	523.46	**
0	4	2	1	2	1	1	2	2	0	432.80	422.29	**	2	2	0	187.10	177.31	3	0	0	199.30	140.25	**
0	8	2	5	2	1	1	2	2	0	30.70	30.02	**	6	2	0	59.50	52.46	7	0	0	67.10	79.76	**
8	13	2	9	2	15	9	2	2	0	42.20	42.62	**	10	2	0	97.30	98.03	11	0	0	28.40	31.8	**
13	13	2	15	2	15	9	2	2	0	35.80	32.04	**	16	2	0	69.40	58.17	14	0	0	41.40	36.75	**
13	13	2	15	2	15	9	2	2	0	24.10	23.08	**	11	3	0	52.10	52.93	10	0	0	43.40	42.89	**
5	19	3	12	3	18	3	3	3	0	60.10	53.47	**	17	3	0	189.40	192.35	6	0	0	67.00	42.89	**
0	0	4	1	4	1	1	4	4	0	77.80	68.59	**	2	2	0	132.70	99.73	1	0	0	380.10	410.12	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	133.80	123.52	**	2	2	0	94.50	95.88	3	0	0	234.20	253.36	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	55.00	58.49	**	7	4	0	44.80	33.55	8	0	0	80.00	73.84	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	24.50	19.33	**	12	4	0	40.10	35.44	14	0	0	22.30	25.44	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	20.10	19.27	**	12	5	0	29.60	35.00	11	0	0	21.20	20.35	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	47.00	50.32	**	8	5	0	87.20	88.95	7	0	0	50.00	56.52	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	95.90	104.82	**	4	5	0	65.30	54.25	3	0	0	23.20	32.94	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	386.80	400.68	**	1	6	0	84.20	76.26	2	0	0	27.50	36.94	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	74.10	85.57	**	6	6	0	71.80	74.39	7	0	0	117.80	119.14	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	127.90	125.17	**	11	6	0	38.00	38.30	12	0	0	55.00	54.15	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	46.50	38.59	**	13	7	0	82.20	17.47	11	0	0	34.20	34.21	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	35.90	35.81	**	13	7	0	82.20	82.66	5	0	0	108.20	119.38	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	24.80	22.77	**	2	7	0	156.60	154.82	0	0	0	78.00	86.80	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	23.30	28.27	**	3	8	0	36.60	27.52	4	0	0	102.60	103.25	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	203.70	198.65	**	7	8	0	49.10	50.53	4	0	0	41.20	31.36	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	32.60	38.44	**	11	8	0	21.00	13.63	12	0	0	43.00	44.02	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	35.50	27.02	**	11	8	0	40.40	40.99	5	0	0	72.20	75.15	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	82.30	89.42	**	1	9	0	74.40	78.09	0	0	0	93.60	100.24	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	50.20	48.82	**	6	10	0	23.70	27.94	0	0	0	57.30	55.34	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	28.30	26.03	**	9	11	0	26.10	24.24	7	0	0	43.80	40.34	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	31.30	14.81	**	1	11	0	112.10	111.11	0	0	0	71.70	67.13	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	30.90	19.46	**	1	11	0	45.20	35.32	0	0	0	74.00	71.67	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	206.10	211.41	**	6	12	0	115.70	123.32	6	0	0	54.30	49.49	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	568.40	585.00	**	2	0	0	441.90	506.78	4	0	0	431.00	459.00	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	151.40	174.22	**	10	0	0	254.90	270.22	12	0	0	202.50	202.48	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	37.60	40.90	**	15	0	0	40.80	38.99	14	0	0	27.50	24.08	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	145.10	149.62	**	10	1	0	181.10	185.11	9	0	0	38.60	36.03	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	186.30	198.55	**	5	1	0	107.50	126.80	4	0	0	346.50	343.54	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	32.10	41.67	**	2	1	0	117.30	126.02	3	0	0	98.50	92.78	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	178.60	186.57	**	2	1	0	49.80	65.39	8	0	0	27.20	17.17	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	39.70	36.88	**	12	1	0	73.70	68.08	15	0	0	28.30	23.46	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	25.60	17.73	**	14	2	0	40.90	29.59	13	0	0	48.70	52.27	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	26.70	19.08	**	11	2	0	163.20	163.65	10	0	0	108.00	110.05	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	46.30	53.08	**	6	2	0	280.90	262.85	9	0	0	71.60	83.53	**
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	389.70	404.42	**	2	2	0	113.20	115.66	1	0	0	226.00	200.28	**







H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC				
**	4	0	89.80	77.84	**	2	0	2	913.50	860.49	**	0	0	2	1156.90	1127.68	**	2	0	2	179.30	154.83	**
**	4	0	87.00	89.83	**	6	0	2	254.60	259.21	**	10	0	2	145.50	157.58	**	12	0	2	42.30	52.24	**
**	14	0	39.80	30.74	**	16	0	2	33.50	25.29	**	13	1	2	34.90	35.54	**	12	1	2	87.30	88.16	**
**	11	1	79.40	74.07	**	10	1	2	52.40	47.91	**	9	1	2	96.50	97.84	**	8	1	2	151.30	159.13	**
**	7	1	33.50	34.77	**	6	1	2	115.10	120.58	**	5	1	2	295.20	289.58	**	4	1	2	22.30	29.42	**
**	3	1	139.60	142.64	**	2	1	2	193.10	191.78	**	1	1	2	113.20	142.41	**	0	1	2	590.10	550.25	**
**	-1	1	21.90	12.54	**	-2	1	2	97.00	84.79	**	-3	1	2	248.40	223.30	**	-4	1	2	333.50	349.99	**
**	-5	1	37.00	22.44	**	-7	1	2	34.00	28.58	**	-8	1	2	168.80	176.16	**	-9	1	2	64.30	56.57	**
**	-10	1	109.60	107.73	**	-11	1	2	30.70	31.61	**	-12	1	2	55.80	50.08	**	-14	1	2	24.70	27.42	**
**	-15	1	22.40	12.74	**	-17	1	2	37.30	29.00	**	-17	2	2	26.60	28.11	**	-16	2	2	45.30	30.94	**
**	-13	2	106.20	102.07	**	-11	2	2	77.40	73.27	**	-10	2	2	69.70	73.37	**	-8	2	2	36.10	32.86	**
**	-7	2	68.70	57.54	**	-6	2	2	239.50	243.91	**	-5	2	2	245.00	241.48	**	-4	2	2	25.30	22.55	**
**	-3	2	41.90	36.34	**	-2	2	2	464.80	452.82	**	-1	2	2	232.80	232.57	**	0	2	2	277.40	269.07	**
**	1	2	315.90	334.52	**	2	2	2	122.30	145.98	**	3	2	2	93.90	93.74	**	4	2	2	234.60	245.88	**
**	5	2	49.50	22.84	**	6	2	2	145.00	142.35	**	7	2	2	45.80	55.58	**	8	2	2	58.30	56.95	**
**	9	2	47.30	39.34	**	10	2	2	45.60	36.85	**	11	2	2	51.20	54.10	**	13	2	2	68.00	67.09	**
**	14	2	27.90	25.84	**	15	2	2	38.50	27.83	**	14	3	2	23.90	19.87	**	12	3	2	25.50	23.76	**
**	11	3	26.50	21.03	**	10	3	2	35.30	30.75	**	9	3	2	28.70	27.54	**	8	3	2	37.20	34.30	**
**	7	3	71.90	80.31	**	6	3	2	31.90	31.35	**	5	3	2	198.20	199.30	**	4	3	2	54.40	60.44	**
**	3	3	91.60	90.99	**	2	3	2	183.50	175.80	**	1	3	2	143.10	159.94	**	0	3	2	142.40	144.52	**
**	-1	3	338.90	356.61	**	-2	3	2	314.10	327.75	**	-3	3	2	208.20	192.96	**	-4	3	2	38.90	45.64	**
**	-5	3	374.30	381.99	**	-6	3	2	26.20	7.90	**	-7	3	2	352.40	348.56	**	-8	3	2	106.40	102.52	**
**	-9	3	49.50	48.39	**	-10	3	2	44.00	50.92	**	-11	3	2	57.60	56.38	**	-12	3	2	53.60	48.31	**
**	-13	3	72.80	78.17	**	-14	3	2	57.90	55.88	**	-15	4	2	50.40	45.56	**	-14	4	2	25.90	24.35	**
**	-13	4	32.30	32.11	**	-12	4	2	93.20	93.42	**	-11	4	2	60.90	55.70	**	-10	4	2	69.60	65.25	**
**	-9	4	118.00	125.73	**	-7	4	2	97.60	86.58	**	-6	4	2	42.00	51.08	**	-5	4	2	63.40	63.39	**
**	-4	4	74.20	69.73	**	-3	4	2	276.50	288.67	**	-2	4	2	97.00	92.63	**	-1	4	2	55.00	39.57	**
**	0	4	21.80	25.31	**	1	4	2	80.80	83.02	**	2	4	2	32.00	46.80	**	3	4	2	246.40	255.73	**
**	4	4	47.80	42.72	**	6	4	2	28.20	25.96	**	7	4	2	78.80	77.99	**	9	4	2	69.60	74.58	**
**	10	4	22.70	21.17	**	11	4	2	69.50	69.03	**	12	4	2	51.10	49.83	**	13	4	2	62.20	65.19	**
**	14	5	42.20	31.33	**	10	5	2	32.60	30.66	**	8	5	2	105.60	103.60	**	7	5	2	34.10	38.16	**
**	5	5	21.20	8.14	**	4	5	2	73.90	78.91	**	3	5	2	80.70	88.00	**	2	5	2	159.90	159.78	**
**	1	5	128.20	137.57	**	-1	5	2	272.30	279.86	**	-2	5	2	113.90	97.55	**	-4	5	2	259.90	256.04	**
**	-5	5	78.10	85.44	**	-6	5	2	56.50	56.72	**	-7	5	2	95.00	98.22	**	-8	5	2	34.80	33.31	**
**	-9	5	26.00	24.29	**	-11	5	2	110.70	115.41	**	-13	5	2	37.10	39.72	**	-15	5	2	22.70	23.37	**
**	-16	5	27.10	21.99	**	-14	6	2	32.20	38.24	**	-13	6	2	47.40	46.76	**	-12	6	2	55.00	50.61	**
**	-11	6	36.90	39.33	**	-10	6	2	107.90	108.51	**	-9	6	2	48.40	52.97	**	-8	6	2	78.70	77.07	**
**	-7	6	75.70	81.59	**	-6	6	2	80.90	79.70	**	-5	6	2	121.10	118.81	**	-4	6	2	127.30	130.68	**
**	-3	6	57.40	51.99	**	-2	6	2	58.00	67.09	**	-1	6	2	37.80	46.72	**	0	6	2	32.00	15.90	**
**	1	6	50.70	58.72	**	2	6	2	60.90	55.54	**	3	6	2	50.10	52.16	**	4	6	2	122.90	138.90	**
**	5	6	49.60	55.04	**	6	6	2	109.40	108.08	**	7	6	2	112.70	111.73	**	8	6	2	56.50	60.66	**
**	9	6	67.00	71.43	**	10	6	2	102.80	99.75	**	11	6	2	20.00	19.46	**	12	6	2	45.90	35.57	**
**	12	7	29.10	19.85	**	11	7	2	20.90	12.87	**	9	7	2	24.60	24.40	**	8	7	2	21.50	21.28	**
**	7	7	36.70	46.53	**	4	7	2	21.30	24.42	**	3	7	2	56.60	62.32	**	2	7	2	188.20	182.27	**
**	1	7	20.10	9.47	**	0	7	2	61.40	67.56	**	-1	7	2	53.80	45.69	**	-2	7	2	49.10	47.77	**
**	-4	7	96.80	97.4	**	-5	7	2	115.90	117.95	**	-6	7	2	67.00	69.29	**	-7	7	2	118.80	124.15	**
**	-8	7	53.10	56.94	**	-10	7	2	37.60	34.75	**	-11	7	2	49.40	47.14	**	-13	7	2	27.70	24.40	**
**	-14	7	32.30	26.01	**	-12	8	2	51.40	50.37	**	-9	8	2	45.80	40.35	**	-8	8	2	79.90	82.75	**
**	-7	8	58.60	59.25	**	-6	8	2	299.70	299.33	**	-5	8	2	33.20	35.54	**	-4	8	2	131.90	128.67	**
**	-3	8	128.80	127.61	**	-1	8	2	25.10	23.09	**	0	8	2	61.40	64.39	**	1	8	2	72.70	69.67	**
**	2	8	31.20	34.52	**	3	8	2	78.90	80.64	**	4	8	2	23.30	17.05	**	5	8	2	59.30	55.56	**

	H	K	L	FO	FC		H	K	L	FO	FC		H	K	L	FO	FC		H	K	L	FO	FC		H	K	L	FO	FC
**	6	8	2	58.00	53.04	**	8	8	2	35.60	33.48	**	9	8	2	37.30	31.01	**	10	8	2	51.10	52.23	**					
**	11	9	2	50.90	37.60	**	5	9	2	93.90	93.58	**	4	9	2	91.10	89.91	**	3	9	2	124.20	129.44	**					
**	2	9	2	90.70	94.00	**	0	9	2	68.90	79.32	**	-1	9	2	54.30	50.18	**	-2	9	2	64.60	64.08	**					
**	-3	9	2	20.10	16.13	**	-5	9	2	20.40	20.97	**	-6	9	2	36.40	29.35	**	-7	9	2	25.60	22.71	**					
**	-9	9	2	28.50	25.39	**	-10	9	2	31.50	27.15	**	-10	10	2	24.80	33.31	**	-7	10	2	24.50	24.27	**					
**	-6	10	2	39.30	44.00	**	-5	10	2	61.40	64.32	**	-3	10	2	55.50	57.61	**	-2	10	2	54.20	53.93	**					
**	0	10	2	48.90	47.92	**	1	10	2	25.50	19.97	**	2	10	2	58.30	51.64	**	4	10	2	34.00	27.16	**					
**	6	10	2	25.50	30.39	**	7	10	2	69.30	63.04	**	8	10	2	27.20	31.28	**	10	10	2	54.70	47.37	**					
**	5	11	2	60.60	58.79	**	1	11	2	67.10	62.82	**	0	11	2	53.20	51.07	**	-1	11	2	95.60	93.34	**					
**	-5	11	2	44.70	39.70	**	-7	11	2	62.10	51.89	**	-8	11	2	20.00	29.26	**	-6	12	2	50.30	42.30	**					
**	-2	12	2	27.40	27.37	**	0	12	2	37.00	29.93	**	1	12	2	40.10	35.93	**	2	12	2	20.50	20.28	**					
**	3	12	2	30.50	20.09	**	6	12	2	30.60	28.49	**	2	13	2	34.60	31.40	**	0	13	2	25.00	10.58	**					
**	-3	13	2	25.30	27.42	**	14	0	3	33.10	35.26	**	12	0	3	37.20	29.27	**	8	0	3	72.40	70.46	**					
**	6	0	3	20.80	2.44	**	4	0	3	133.60	128.59	**	2	0	3	196.80	214.22	**	0	0	3	594.90	579.44	**					
**	-2	0	3	632.50	637.99	**	-4	0	3	31.60	62.00	**	-6	0	3	28.60	20.29	**	-8	0	3	179.80	200.50	**					
**	-10	0	3	147.10	153.79	**	-12	0	3	178.70	185.06	**	-16	0	3	48.70	30.98	**	-17	1	3	21.40	20.39	**					
**	-16	1	3	28.30	29.87	**	-15	1	3	34.30	39.89	**	-14	1	3	27.70	28.00	**	-12	1	3	95.30	94.51	**					
**	-11	1	3	77.20	76.39	**	-10	1	3	86.70	92.33	**	-9	1	3	69.30	62.64	**	-8	1	3	159.40	164.14	**					
**	-7	1	3	107.60	106.09	**	-6	1	3	166.70	176.07	**	-5	1	3	33.10	33.83	**	-4	1	3	41.10	46.76	**					
**	-3	1	3	77.30	60.57	**	-2	1	3	787.50	747.33	**	-1	1	3	548.20	538.58	**	0	1	3	104.90	99.25	**					
**	1	1	3	32.20	12.19	**	2	1	3	117.50	121.71	**	4	1	3	134.30	137.26	**	5	1	3	63.70	75.58	**					
**	6	1	3	128.00	125.19	**	7	1	3	75.70	83.19	**	8	1	3	42.80	45.86	**	9	1	3	71.90	74.41	**					
**	10	1	3	35.10	36.26	**	11	1	3	23.40	22.43	**	13	1	3	25.40	16.88	**	14	1	3	28.20	20.62	**					
**	14	2	3	26.70	21.89	**	13	2	3	37.20	36.50	**	12	2	3	62.50	54.03	**	11	2	3	29.30	23.35	**					
**	10	2	3	60.60	60.07	**	9	2	3	148.80	148.81	**	8	2	3	70.50	69.32	**	7	2	3	38.40	45.94	**					
**	6	2	3	147.40	148.69	**	5	2	3	20.20	7.80	**	4	2	3	190.60	191.48	**	3	2	3	247.60	261.29	**					
**	1	2	3	538.20	504.87	**	0	2	3	86.80	96.09	**	-1	2	3	328.90	329.85	**	-2	2	3	33.50	17.28	**					
**	-3	2	3	222.40	233.29	**	-4	2	3	61.40	41.11	**	-5	2	3	21.60	1.44	**	-6	2	3	179.60	184.33	**					
**	-7	2	3	55.00	45.32	**	-8	2	3	28.70	25.04	**	-9	2	3	64.80	67.63	**	-10	2	3	33.20	34.10	**					
**	-11	2	3	56.00	58.01	**	-12	2	3	61.80	63.28	**	-13	2	3	51.80	48.82	**	-17	3	3	50.00	45.25	**					
**	-16	3	3	28.00	27.87	**	-15	3	3	84.70	74.95	**	-14	3	3	39.40	34.47	**	-12	3	3	79.10	75.81	**					
**	-11	3	3	63.60	66.43	**	-10	3	3	34.40	41.10	**	-9	3	3	160.90	158.80	**	-7	3	3	109.20	116.05	**					
**	-5	3	3	48.20	45.42	**	-4	3	3	59.80	72.48	**	-3	3	3	287.30	291.86	**	-2	3	3	76.70	53.86	**					
**	-1	3	3	38.00	32.42	**	0	3	3	335.30	322.89	**	1	3	3	28.00	22.56	**	2	3	3	108.50	91.63	**					
**	3	3	3	122.20	130.12	**	4	3	3	55.90	42.04	**	5	3	3	48.50	44.45	**	6	3	3	106.10	108.59	**					
**	7	3	3	84.20	89.80	**	8	3	3	63.00	69.19	**	9	3	3	46.90	53.42	**	11	3	3	37.40	44.02	**					
**	15	3	3	27.20	16.79	**	14	4	3	29.40	26.98	**	11	4	3	49.00	50.15	**	10	4	3	22.30	23.23	**					
**	9	4	3	92.10	92.22	**	7	4	3	46.40	50.30	**	6	4	3	49.30	48.76	**	5	4	3	36.60	34.24	**					
**	4	4	3	113.90	113.40	**	3	4	3	74.30	76.94	**	2	4	3	70.60	63.00	**	0	4	3	76.90	71.95	**					
**	-1	4	3	267.20	282.92	**	-3	4	3	218.80	213.66	**	-4	4	3	196.20	181.90	**	-5	4	3	28.00	41.61	**					
**	-7	4	3	155.40	158.02	**	-8	4	3	21.00	26.55	**	-9	4	3	20.30	20.64	**	-10	4	3	82.10	81.93	**					
**	-11	4	3	86.50	89.29	**	-13	4	3	48.50	34.03	**	-14	4	3	24.10	14.33	**	-15	5	3	20.10	20.17	**					
**	-13	5	3	31.70	23.52	**	-12	5	3	25.40	30.08	**	-11	5	3	87.70	96.18	**	-10	5	3	51.70	50.75	**					
**	-9	5	3	43.30	48.49	**	-8	5	3	51.90	52.87	**	-7	5	3	73.50	80.17	**	-6	5	3	140.40	147.23	**					
**	-5	5	3	73.10	81.51	**	-3	5	3	41.00	49.51	**	-2	5	3	217.00	227.52	**	-1	5	3	276.00	273.46	**					
**	0	5	3	109.80	119.44	**	1	5	3	53.90	54.24	**	2	5	3	126.10	121.23	**	3	5	3	53.10	54.71	**					
**	4	5	3	211.00	218.52	**	6	5	3	109.70	103.92	**	7	5	3	43.30	42.73	**	8	5	3	37.20	38.25	**					
**	13	5	3	26.30	28.82	**	12	6	3	36.00	24.82	**	10	6	3	51.90	48.79	**	8	6	3	47.00	46.44	**					
**	7	6	3	42.30	37.97	**	6	6	3	58.00	60.90	**	5	6	3	141.80	143.50	**	4	6	3	138.50	137.10	**					
**	3	6	3	62.70	65.92	**	2	6	3	22.30	16.19	**	1	6	3	115.40	113.80	**	0	6	3	121.90	126.66	**					
**	-1	6	3	118.60	121.41	**	-3	6	3	132.40	134.47	**	-4	6	3	37.70	43.82	**	-5	6	3	40.60	32.95	**					

885  
LITE



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-11	5	4	97.00	100.05	-13	5	4	66.60	67.86	-16	5	4	44.60	45.14	-13	6	4	47.50	46.57
-10	6	4	33.50	32.17	-9	6	4	38.30	37.22	-8	6	4	139.00	142.77	-7	6	4	52.10	50.70
-6	6	4	82.50	90.25	-5	6	4	161.70	164.92	-4	6	4	48.40	55.79	-3	6	4	56.60	57.88
-2	6	4	141.60	146.19	0	6	4	66.70	66.99	1	6	4	21.70	15.10	2	6	4	24.40	15.84
3	6	4	22.10	27.25	4	6	4	125.20	117.26	5	6	4	37.50	37.26	6	6	4	46.20	52.79
7	6	4	36.60	34.57	8	6	4	78.80	77.06	10	6	4	63.80	55.04	11	6	4	32.00	26.11
12	7	4	20.30	18.70	8	7	4	43.30	44.70	17	7	4	48.90	48.46	18	7	4	66.60	65.42
13	7	4	77.90	80.69	2	7	4	166.50	169.99	3	7	4	21.40	21.71	0	7	4	97.90	103.01
-1	7	4	82.60	79.77	-2	7	4	39.30	46.90	-1	7	4	61.80	62.76	-4	7	4	44.50	44.72
-5	7	4	60.90	61.78	-7	7	4	109.30	112.73	-8	7	4	49.30	58.48	-10	7	4	42.30	30.39
-14	7	4	23.30	21.45	-12	8	4	37.60	30.08	-11	8	4	30.20	26.01	-8	8	4	115.20	122.94
-7	8	4	26.70	21.19	-6	8	4	186.20	183.02	-4	8	4	34.00	26.67	-3	8	4	80.00	76.36
2	8	4	23.10	16.82	1	8	4	39.50	42.68	2	8	4	45.60	43.74	3	8	4	114.10	116.34
4	8	4	61.80	68.25	6	8	4	22.20	17.62	8	8	4	52.60	45.91	10	8	4	46.80	39.53
11	8	4	23.70	21.80	9	8	4	26.40	28.41	8	9	4	30.10	24.92	6	9	4	49.00	48.40
5	9	4	46.70	40.05	4	9	4	28.70	27.06	3	9	4	91.90	92.24	2	9	4	95.30	100.40
1	9	4	42.90	46.65	0	9	4	95.30	96.85	-1	9	4	40.20	35.56	-2	9	4	34.80	34.46
-7	9	4	38.70	40.05	-10	9	4	20.20	15.23	-11	10	4	49.70	51.03	-10	10	4	35.10	33.74
-5	10	4	96.50	95.62	-4	10	4	33.50	37.82	-3	10	4	43.30	40.46	-2	10	4	20.60	25.88
0	10	4	21.00	22.58	1	10	4	40.80	30.20	2	10	4	38.40	41.22	3	10	4	43.90	38.34
5	10	4	40.00	36.98	7	10	4	43.10	40.97	8	10	4	21.00	28.41	3	11	4	26.80	36.39
-1	11	4	45.80	43.65	-4	11	4	29.30	35.98	-5	11	4	22.10	17.76	-6	11	4	32.10	29.58
-7	11	4	41.60	39.70	-8	11	4	24.10	10.95	-9	11	4	20.40	19.76	-6	12	4	26.00	27.77
-3	12	4	33.40	28.80	-2	12	4	39.80	40.41	0	12	4	21.00	7.00	1	12	4	29.60	27.08
14	0	5	34.20	39.72	10	0	5	63.30	57.39	0	0	5	43.20	53.98	6	0	5	36.60	25.20
4	0	5	160.00	162.19	2	0	5	27.70	33.00	0	0	5	40.10	24.08	-2	0	5	316.40	333.64
-4	0	5	192.60	201.82	-6	0	5	20.80	2.68	-8	0	5	21.80	23.55	-10	0	5	114.60	103.41
-12	0	5	49.30	52.92	-13	0	5	23.00	26.70	-16	0	5	51.00	38.74	-15	0	5	27.80	38.24
-14	1	5	70.20	70.19	-13	1	5	75.10	68.36	-12	1	5	117.30	120.00	-11	1	5	23.80	30.67
-9	1	5	32.80	30.95	-8	1	5	61.30	62.79	-7	1	5	138.90	138.53	-6	1	5	118.90	115.41
-5	1	5	35.90	43.32	-4	1	5	221.00	222.72	-3	1	5	36.10	32.90	-2	1	5	178.80	175.78
-1	1	5	74.00	78.81	1	1	5	65.60	57.78	2	1	5	21.10	21.98	3	1	5	82.80	82.42
4	1	5	171.20	174.4	6	1	5	86.60	98.49	7	1	5	77.90	81.87	8	1	5	28.20	13.66
9	1	5	68.90	73.62	10	1	5	39.50	38.86	14	1	5	36.00	21.46	13	1	5	37.40	36.84
12	2	5	34.10	36.69	11	2	5	26.50	27.90	10	2	5	21.00	16.62	9	2	5	24.30	8.70
8	2	5	31.00	27.99	6	2	5	43.30	38.30	5	2	5	21.20	17.00	3	2	5	150.30	156.71
2	2	5	26.60	34.99	1	2	5	122.80	116.89	0	2	5	108.80	107.58	1	2	5	361.80	364.09
-2	2	5	97.60	107.27	-3	2	5	251.70	257.44	-5	2	5	79.60	62.92	-6	2	5	139.70	142.84
-7	2	5	90.60	84.97	-13	2	5	77.30	71.08	-9	2	5	85.60	83.46	-10	2	5	55.00	56.96
-11	2	5	107.30	111.42	-16	2	5	41.60	36.26	-14	2	5	39.00	33.58	-17	2	5	20.20	11.69
-13	3	5	47.30	39.95	-12	3	5	33.40	25.92	-15	3	5	72.40	64.48	-14	3	5	39.00	39.96
-9	3	5	28.70	30.05	-8	3	5	85.30	86.21	-11	3	5	39.60	42.62	-10	3	5	49.20	43.26
-4	3	5	69.40	72.42	-3	3	5	45.40	44.77	-6	3	5	68.20	57.05	-5	3	5	113.30	109.60
0	3	5	114.30	126.42	-1	3	5	85.60	80.24	-2	3	5	221.90	234.96	-1	3	5	55.20	49.78
4	3	5	215.80	224.79	5	3	5	26.50	25.55	2	3	5	46.70	51.29	3	3	5	48.80	49.27
10	4	5	55.70	66.17	6	4	5	56.50	62.13	7	4	5	56.70	58.21	9	4	5	59.30	63.67
8	4	5	47.20	52.9	11	4	5	33.10	31.80	11	4	5	23.20	31.37	9	4	5	65.80	60.46
4	4	5	26.90	38.21	17	4	5	60.50	51.94	6	4	5	27.60	26.97	9	4	5	48.90	49.59
-1	4	5	27.80	35.37	2	4	5	88.00	97.56	1	4	5	101.10	102.93	0	4	5	32.80	37.80
-1	4	5	65.40	90.17	-2	4	5	39.20	34.08	-3	4	5	72.20	75.90	-4	4	5	43.00	36.66
-5	4	5	41.30	35.69	-7	4	5	60.20	54.23	-8	4	5	58.90	57.87	-10	4	5	89.50	94.08





	H	K	L	FC	FO		H	K	L	FO	FC		H	K	L	FO	FC		H	K	L	FO	FC	
**	-14	6	6	22.50	25.19	**	-8	6	6	136.00	133.91	**	-7	6	6	59.00	54.70	**	-5	6	6	80.40	76.31	**
**	-4	6	6	90.90	104.47	**	-3	6	6	109.00	111.70	**	-2	6	6	165.30	168.10	**	-1	6	6	38.10	34.82	**
**	0	6	6	47.60	43.19	**	3	6	6	29.70	38.12	**	5	6	6	56.40	56.70	**	8	6	6	22.30	22.19	**
**	9	6	6	21.50	9.34	**	10	6	6	28.20	25.68	**	9	7	6	26.70	22.59	**	8	7	6	24.60	15.85	**
**	6	7	6	41.40	33.83	**	4	7	6	28.70	30.59	**	3	7	6	51.30	62.33	**	2	7	6	81.40	83.55	**
**	1	7	6	47.10	56.35	**	0	7	6	64.70	67.23	**	-2	7	6	44.60	47.37	**	-3	7	6	34.10	35.51	**
**	-5	7	6	47.90	60.81	**	-7	7	6	33.70	26.54	**	-10	7	6	34.10	31.58	**	-11	7	6	25.80	21.50	**
**	-12	7	6	21.60	11.34	**	-13	7	6	28.90	30.87	**	-13	8	6	20.00	26.34	**	-11	8	6	34.00	31.65	**
**	-9	8	6	39.30	33.97	**	-8	8	6	34.00	40.28	**	-7	8	6	51.70	44.36	**	-6	8	6	27.70	27.07	**
**	-5	8	6	31.60	29.04	**	-4	8	6	20.30	18.20	**	-2	8	6	47.10	51.81	**	1	8	6	45.00	43.26	**

# BIBLIOGRAPHIE

Numéro de la Référence	Auteurs	Année	Journal	Volume	Tome	Page
1	ROOZEBOOM B.	1899	Z. Physikal Chem.	28		494
2	SINGH BK et SETH SK	1956	Jour. Indian. Chem. Soc.	33	7	491
3	DVOLAITSKY M.	1969	CR. Acad. Sc. Paris	268		1811
4	JACQUES J. et LECLERC M.	1972	Communication privée.			
5	ROOSEBOOM B.	1899	Ber.	32		537
6	BRUNI	1900	Gazetta	30		35
7	SINGH BK et coll.	1944	Proc. Nat. Acad. Sci. India	14		171
8	FOULON M., BAERT F. et FOURET R.	1975	Crystal Structure. Communications	4		61
9	RENNINGER M.	1937	Z. Phys.	106		141
10	FOURET R.		Cours de cristallographie			
11	GUINIER A.	1964	Theorie et techniques de la Radiocristallographie (Dunod			
12	BURGER MI	1958	X-Ray Crystallography (John Wiley - New York)			
13	AMOROS JL et M.	1968	Molecular Crystals (John Wiley - New York)			
14	LIPSON H. et COCHRAN W.	1968	The crystalline state London G. Bell et Sons	3		
15	WOOLFSON M.M.	1971	NATO Advanced Study Institute			
16	HAUTPMAN H. et KARLE J.	1959	Acta Cryst.	12		846
17	WILSON A.J.C.	1949	Acta Cryst.	2		318
18	HARKER D et KASPER JS	1948	Acta Cryst.	1		70
19	KARLE J. et HAUTPMAN H.	1950	Acta Cryst.	3		181
20	KARLE J. et HAUTPMAN H.	1950				
21	SAYRE D.	1952	Acta Cryst.	5		60
22	HUGHES E.W.	1953	Acta Cryst.	6		871
23	KARLE J. et HAUTPMAN H.	1953	Solution of the phase problem ACAMonograph 3 New York Polycrystal Book Service			
24	WOOLFSON M.M	1954	Acta Cryst.	7		6
25	COCHRAN W. et WOOLFSON M.M.	1955	Acta Cryst.	8		111
26	COCHRAN W.	1955	Acta Cryst.	8		473

BUS  
JULLE

27	KARLE J. et HAUPTMAN H.	1956	Acta Cryst.	9		635
28	KARLE I. et KARLE J.	1966	Acta Cryst.	21		849
29	HAUPTMAN H. et KARLE J.	1956	Acta Cryst.	9		45
30	" "	1959	"	12		93
31	" "	1961	"	14		217
32	GERMAIN G., MAIN P. et WOOLFSON M.M.	1967	Acta Cryst.	B-24		91
33	" "	1969	"	B-26		274
34	" "	1971	"	A.27		378
35	CRUICKSHANK D.W.J.	1969	Crystallographic computing proceeding of the 1969 interna- tional summer School. Munksgaard			
36	BUSING W.R., MARTIN K.O. et LEVY H.A.	1962	ORFLS. Publication ORNL-TM 305 of the Oak Ridge National Laboratory.			
37	VALLINO M.	1972	Thèse Université Paris VI.			
38	JOHNSON C.K.		ORTEP, ORNL (1965) 3794, Oak Ridge National Labora- tory. Oak Ridge. Tennessee.			
39	BAERT F.	1971	C.R. Acad. Sc. Paris.		273	231
40	BAERT F.	1975	Crystal Structure Communications.	4		307
41	JOHN P.A., KRAUT J. et TAYLOR T.G.	1968	Journal of the America Chemical Society	90	1	74
42	GOONK H.A.J.	1965	Thèse			
43	DVOLAITZKY M.	1970	C.R. Acad. Sc. Paris		270	96
44	Mac DONALD A.C. et TROTTER J.	1965	Acta Cryst.	19		456

