

ainsi la solidification du liquide en multiples cristallites. Par réduction progressive de la poussée, ces cristaux fondent ; quand un seul germe subsiste, un nouvel accroissement de la poussée provoque la croissance du germe. Puis le cristal atteint les bords de la cavité, ses arêtes se bloquent dans les anfractuosités du métal et il est dès lors solidaire de la cellule. Tant qu'un peu de liquide subsiste autour du cristal, la compression reste purement hydrostatique et la pression est égale à celle de l'équilibre solide-liquide à la température de l'expérience. Soulignons qu'à une poussée donnée correspond une cavité de volume déterminé, qui commande le rapport du volume du solide au volume du liquide. Tout accroissement de la poussée déplace l'équilibre vers la phase la plus dense. Il est donc très facile de contrôler la vitesse de croissance du cristal ; ceci explique l'extrême efficacité de la méthode. La fabrication du cristal est suivie au microscope polarisant. Lorsque la croissance est terminée, la cellule est fixée sur la tête goniométrique spéciale de la chambre à précession et le cristal orienté à l'aide de clichés de précession enregistrés sur films "Polaroid". Des écrans à fente annulaire étroite (1 mm) permettent d'obtenir un rapport des signaux au fond continu acceptable. Les sources de rayons X utilisées sont des tubes à foyer fin de grande puissance et anticathode d'argent ou de molybdène.

IV. - DONNEES EXPERIMENTALES

Tout rayonnement diffracté par le cristal qui s'écarte de l'axe de la cellule d'un angle supérieur à 45° est intercepté par les porte-diamants. Ceci limite les possibilités d'enregistrement des strates d'ordre élevé. Par ailleurs, la croissance du cristal par la méthode décrite précédemment s'effectue d'une manière généralement invariable (2,7). Il en résulte que seule une "tranche" du réseau réciproque est expérimentalement accessible, la coupure affectant surtout une des directions réciproques. Pour fixer les idées, nous avons recueilli environ 100 réflexions indépendantes dont 66 étaient mesurables pour un cristal de chlorobenzène, cristallisant dans le système orthorhombique (10).

Si la cavité porte-échantillon a été soigneusement préparée et n'est point déformée par des compressions et décompressions répétées qui écrouissent le métal, on peut considérer que le cristal est un cylindre emplissant la cavité dont l'axe coïncide avec celui de la cellule.

L'atténuation des faisceaux X incident et diffracté par la matière de la cellule (diamants), le joint et l'échantillon, peut être alors calculée rigoureusement. Un programme a été écrit à cet effet (8) et modifié par l'un de nous (R.F.) pour tenir compte de la disposition relative des arcs de la tête goniométrique et de la forme de la cellule. Ce programme corrige également les données expérimentales du facteur de Lorentz - polarisation, et permet d'obtenir une liste de facteurs de structure directement utilisable pour l'analyse de la structure.

V. - RECHERCHE DE LA STRUCTURE

Des remarques précédentes, il ressort que seule une portion du réseau réciproque est expérimentalement accessible. Ceci exclut toute possibilité d'utilisation des méthodes "directes" de résolution des structures cristallines. Si le composé contient un atome lourd, la localisation de ce dernier peut être tentée à l'aide d'une projection de la fonction de Patterson.

Lorsque tous les atomes sont légers (C, N, O...), il reste ce que l'on peut appeler les méthodes d'ajustement successif de modèles, qui combinent éventuellement avec les données de la diffraction X des informations de nature diverse. Toutes ces méthodes exploitent l'approximation qui consiste à considérer une molécule comme un système rigide de forme connue. Cette approximation reste certainement utilisable dans le domaine exploré ici (< 40 kbars), car il ressort d'observations spectroscopiques que les longueurs des liaisons intramoléculaires sont très peu affectées par la pression.

Nous avons mis au point une méthode qui combine un processus non local d'exploration de l'espace de la maille (*) avec une technique locale de minimisation et qui suppose connus seulement : les paramètres de la maille cristalline, le groupe spatial, un modèle moléculaire approché et un petit nombre de réflexions intenses d'angle de Bragg petit.

Le principe en est le suivant :

- les coordonnées des atomes de la molécule rigide sont exprimées dans un repère orthogonal lié à cette dernière,

- six paramètres - au plus - définissent la position et l'orientation de ce repère dans la maille ; ils sont ~~obtenus~~ par un tirage au hasard, chaque tirage conduisant à une structure possible ;

- en n'utilisant qu'un petit nombre de réflexions, le facteur résiduel R (conventionnel en Radiocristallographie), associé à cette structure, est calculé. S'il est supérieur à un seuil défini arbitrairement, la solution proposée est rejetée, sinon, celle-ci est soumise à un affinement par groupe utilisant un nombre croissant de réflexions. La structure cherchée se trouve parmi les solutions ayant les R les plus faibles.

Quelle que soit la complexité de la molécule, les paramètres variables sont au nombre de six ; la symétrie du site cristallin fixe souvent un ou plusieurs d'entre eux ;

de plus, des considérations de symétrie permettent généralement de réduire les intervalles de tirage. Plusieurs structures moléculaires ont ainsi été résolues, les temps de calcul n'excèdent jamais quelques minutes pour un ordinateur de grande puissance (UNIVAC 1108) (9,11).

VI. AFFINEMENT DES STRUCTURES

L'affinement est achevé à l'aide d'un programme (Orion). Ce programme peut ajuster simultanément (10) :

- Les paramètres de position d'un ou de plusieurs groupes de forme imposée,

- Les coordonnées d'atomes indépendants,

- Soit un facteur d'agitation thermique globale, soit les facteurs d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de tous les atomes indépendants ou liés.

La variance de toutes les variables affinées est calculée. Les incertitudes sur les coordonnées atomiques d'atomes liés sont obtenues à partir des éléments de la matrice de variance-covariance des paramètres du groupe auquel ils appartiennent.

(*) Méthode de Monte-Carlo.