

Les contraintes imposées aux paramètres structuraux sont d'autant plus sévères que le nombre de réflexions est plus faible ; si les données le permettent, elles peuvent être supprimées et le traitement se ramène à un affinement conventionnel. Le critère pratique est que le rapport du nombre de réflexions au nombre total de variables affinées reste supérieur à 3.

VII. - RESULTATS

a) - Benzène II (25° C, ~ 25 kbars)

Utilisant des données expérimentales déjà publiées (12), cette structure a été redéterminée et affinée par groupe rigide en utilisant 19 réflexions indépendantes (13). Le facteur résiduel final est :
R = 0,079.

b) - Furanne (25° C, ~ II kbars)

Nous avons mis en évidence l'existence d'une nouvelle variété cristalline, distincte des deux variétés connues à basse température (3). L'empilement moléculaire est en cours d'étude.

Les structures qui suivent ont été résolues à l'aide de la méthode de Monte-Carlo combinée éventuellement avec l'utilisation d'une projection de Patterson. Nous indiquons dans chaque cas le nombre de paramètres moléculaires tirés au hasard, c'est-à-dire le nombre de degrés de liberté du groupe rigide.

c) - Chloroforme (25° C, ~ 5,2 kbars).

- maille orthorhombique, groupe spatial Pnma, Z = 4.
a = 7,35 b = 9,22 c = 5,76 Å

- trois paramètres variables (la molécule est en position spéciale).

d) - Fluorobenzène (25° C, ~ 4,7 kbars)

- maille quadratique, groupe spatial $P4_1 2_1 2$ ou $P4_3 2_1 2$, Z = 4
a = 5,70 c = 14,21 Å

- deux paramètres variables (molécule en position spéciale).

e) - Chlorobenzène (120° C, ~ 14,2 kbars).

- maille orthorhombique, groupe spatial Pbcn, Z = 8.
a = 13,32 b = 11,08 c = 7,00 Å

- 4 paramètres variables (la molécule est en position générale mais deux coordonnées de l'atome lourd ont pu être déterminées).

- La structure a été étudiée de manière détaillée et comparée à la même structure à 1 bar et - 152° C, notamment du point de vue des distances intermoléculaires et de l'agitation thermique. Le facteur résiduel R est 0,06 pour 102 réflexions indépendantes (10).

f) - le bromobenzène (25° C, 3,2 kbars) et l'iodobenzène (25° C, 3,3 kbars) sont isomorphes du chlorobenzène. Les résultats obtenus sont similaires. (14).

VIII - CONCLUSIONS

Les conclusions provisoires du travail présenté sont les suivantes :

- La résolution des structures cristallines de composés moléculaires sous haute pression peut être envisagée, au moins pour des cas simples.

- Il est possible d'obtenir des renseignements significatifs sur la variation des distances intermoléculaires sous l'effet de la pression.

- La méthode fournit une bonne estimation de l'agitation thermique moyenne de la structure, et, dans les cas favorables, des facteurs d'agitation thermique isotrope (atomes légers) et anisotrope (atomes lourds).

- Les données recueillies sont insuffisantes pour qu'une éventuelle modification des longueurs des liaisons intramoléculaires puisse être décelée de manière significative. Il serait nécessaire d'augmenter le volume de l'information recueillie : Ceci pourra être obtenu, soit en modifiant la cellule de manière à réduire les occultations, soit en trouvant un moyen de combattre le phénomène d'orientation préférentielle lors de la croissance des cristaux.

REFERENCES

- 1- Renaud M. et Fourme R. (1967) Acta Cryst. 22 695.
- 2- Fourme R. (1968). J. Appl. Cryst. 1, 23.
- 3- Fourme R. (1970) Thèse, Paris.
- 4- Van Valkenburg A (1962), in "High Pressure Measurements", p. 87, Editeurs : Giardini A. A. et Lloyd E. C., Washington - Butterworth.
- 5- Weir C. E., Block S., Piermarini G. J (1966) J. Res. Nat. Bur. Stds. 69 C, 275.
- 6- Weir C. E., Piermarini G. J., Block S. (1969) Trans. of the Am. Cryst. Assoc. 5, 105.
- 7- Weir C. E., Piermarini G. J., Block S. (1969) J. Chem. Phys., 50; 2089.
- 8- Santoro A., Weir C. E., Block S., Piermarini G. J. (1968) J. App. Cryst., 1, 101.
- 9- D. André, R. Fourme, M. Renaud (1971) J. Chim. Anal. (sous presse).
- 10- D. André, R. Fourme, M. Renaud, Acta Cryst. (sous presse).
- 11- D. André, R. Fourme, M. Renaud, Acta Cryst. (à paraître).
- 12- Piermarini G. J., Mighell A. D., Weir C. E., Block S. (1969), Science, 165, 1250.
- 13- Fourme R., André D., Renaud M., Acta Cryst. (sous presse).
- 14- Clavaguera - Plaja N. (1971), Thèse, Barcelone. (non publiée).