

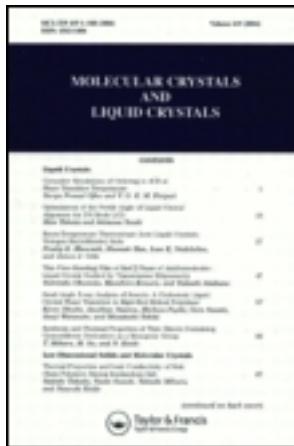
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:55

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Transition Ordre-Désordre d'Orientation dans le 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthylbenzène II. Structure Cristalline à 173 K

R. Fourme ^a & M. Renaud ^a

^a Laboratoire de Chirnie-Physique de l'Université, Paris VI 91-Orsay, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: R. Fourme & M. Renaud (1972): Transition Ordre-Désordre d'Orientation dans le 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthylbenzène II. Structure Cristalline à 173 K, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 17:3, 223-236

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208083170>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be

independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Transition Ordre-Désordre d'Orientation dans le 1,2,3-Trichloro- 4,5,6-Triméthylbenzène II. Structure Cristalline à 173 K

R. FOURME et M. RENAUD

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

Received May 10, 1971

Abstract—The setting in of orientational order in 1,2,3-trichloro-4,5,6-trimethyl benzene at low temperature has been studied by single crystal X-ray diffraction. At 173 K, the supercell is pseudo-monoclinic with two independent molecules in the asymmetric unit. A group refinement has been made. The superstructure is an antiferroelectric arrangement with two kinds of domains.

1. Introduction

Le 1,2,3-trichloro-4,5,6-triméthylbenzène (TCTMB) est un dérivé hexasubstitué chlorométhylé du benzène fortement polaire; son comportement, dans une gamme de température s'étendant de 77 à 298 K, a fait l'objet de nombreuses investigations.⁽¹⁻⁵⁾ Les principaux résultats expérimentaux obtenus sont rappelés dans la Ref. 5. Le TCTMB présente une transition de phase d'ordre supérieur à un; les phénomènes observés, qui s'étendent sur un grand domaine de température, sont liés à l'évolution coopérative d'un unique degré de liberté: la réorientation autour de l'axe moléculaire pseudo-séninaire.

Un article précédent⁽⁶⁾ a été consacré à l'analyse par diffraction X de la structure cristalline désordonnée du TCTMB à 298 K. Nous étudions ici, à l'aide des mêmes techniques, la mise en ordre à basse température.

Une série d'expériences préliminaires a été effectuée par la méthode de Debye-Scherrer. Une succession de diagrammes de poudre a été enregistrée, dans les mêmes conditions d'exposition et sur le même film, à des températures décroissantes (de 293 K à 173 K par variation de 10 K), puis dans l'ordre inverse. Au refroidissement, des

raies supplémentaires sont observées à 263 K ; leur intensité s'affirme de 263 K à 223 K environ, puis reste sensiblement stationnaire. Le phénomène est réversible. Une surstructure apparaît donc à basse température. L'étude a été poursuivie avec les échantillons monocristallins utilisés dans la Ref. 6.

2. Données Expérimentales

Un monocristal de TCTMB, préalablement orienté à température ambiante selon l'axe b de la maille monoclinique,⁽⁶⁾ a été refroidi à raison d'environ un degré.minute⁻¹ jusqu'à 173 K sur la tête goniométrique de la chambre de Weissenberg munie d'un système de réfrigération par jet gazeux.⁽⁷⁾ A cette température, un diagramme de cristal oscillant révèle l'apparition de nouvelles rangées de réflexions de faible intensité et un doublement approximatif du paramètre b .

Cinq strates réciproques ont été enregistrées avec le rayonnement CuK α et par la technique des films multiples. L'abaissement de la température provoque une dégradation de la qualité de l'échantillon et une partie seulement de la sphère de réflexion a pu être explorée ; de plus, la précision des mesures d'intensités est probablement médiocre.

Bien que la maille cristalline à 173 K soit triclinique, de groupe spatial $P\bar{1}$ avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique, ainsi qu'on le verra plus loin, il est préférable d'utiliser la maille de surstructure : ainsi apparaissent clairement les relations entre les structures à 298 K et 173 K, dénommées respectivement (I) et (II) dans ce qui suit.

La maille (II), à la contraction thermique près, se déduit de la maille (I) par doublement des paramètres b et c de cette dernière.

$$\begin{aligned} \text{A 173 K: } a &= 8,12 (4) & b &= 7,62 (4) & c &= 34,25 (9) \text{ \AA} \\ \alpha &= 90,00 (10) & \beta &= 119,33 (10) & \gamma &= 90,00 (10)^\circ \\ Z &= 8 \text{ molécules par maille.} \end{aligned}$$

Les indices de Miller des réflexions observées obéissent aux conditions suivantes :

$$hkl: k + l = 2n$$

$$hol: l = 4n$$

La répartition des intensités des réflexions est telle que :

$$I_0(hkl) = I_0(h\bar{k}l)$$

3. Résolution de la Structure Cristalline

Une des caractéristiques du cristal (I) est la disposition des molécules en piles compactes ; il existe des piles de deux types, reliées par les plans de glissement parallèles à (010). Ces plans n'ont pas d'existence réelle à un instant donné : ils ne sont que des éléments de symétrie de la structure "moyenne". Si l'abaissement de la température est accompagné d'une mise en ordre progressive des molécules dans les orientations occupées aléatoirement à température ambiante, ainsi que l'indiquent des études de relaxation diélectrique,⁽⁴⁾ ces éléments disparaissent. Chaque site occupé à 298 K par un substituant "moyen" l'est à 173 K, soit par un atome de chlore, soit par un groupement méthyl, dont les facteurs de diffusion sont très différents. Ainsi peut s'expliquer l'apparition des réflexions de surstructure. La forme ordonnée ne serait alors que l'une des configurations possibles de la forme désordonnée.

Les réflexions $h0l$, $h2l$, $h4l$ du réseau réciproque (II) sont les homologues respectifs, en position et intensité, des réflexions $h0l$, $h1l$, $h2l$ du réseau (I). Les projections de Patterson sur (010) sont identiques, sinon que celle de la surstructure est mieux résolue en raison de la diminution de l'agitation thermique : ceci implique que les molécules soient disposées, dans (II), antiparallèlement selon b .[†] Par suite :

- la maille contient quatre paires de molécules qui, en raison de la condition d'extinction en $k+l=2n$, sont deux à deux homologues par la translation $(0,1/2,1/2)$,
- les molécules de chaque paire sont antiparallèles, donc reliées par un centre d'inversion.

Il en résulte que les positions équivalentes de la maille sont au nombre de quatre qui, en choisissant l'origine en l'un des centres

[†] La projection de Fourier de deux molécules antiparallèles a même apparence que la projection d'une molécule "moyenne" de la phase désordonnée.

d'inversion, sont les suivantes :

$$\begin{array}{ccc}
 x & y & z \\
 -x & -y & -z \\
 x 1/2 + y 1/2 + z \\
 -x 1/2 - y 1/2 - z
 \end{array}$$

Les calculs ont donc été effectués avec deux molécules indépendantes de forme imposée (Fig. 1), les centres de gravité des cycles benzéniques étant fixés respectivement en $(0 - 1/4 0)$ et $(0 0 1/4)$ par analogie avec la structure (I). Chaque molécule adoptant une des orientations occupées aléatoirement à température ambiante, il existe $6^2 = 36$ combinaisons possibles, équivalentes deux à deux en raison de la centrosymétrie du réseau ; de plus, certaines configurations doivent être éliminées à priori (celles dans lesquelles les deux molécules sont reliées par un plan de glissement, correspondant à une structure monoclinique $P2_1/c$ et non à une surstructure).

Aucune des surstructures ainsi obtenues ne permet de retrouver la condition expérimentale $I_0(hkl) = I_0(h\bar{k}\bar{l})$ et cette constatation a conduit à l'hypothèse d'une structure mâclée. Il s'agit, plus précisément, d'une structure " dérivée ", au sens de Buerger.^(8,9) Selon cet auteur, une structure " dérivée " se déduit d'une structure " de base " par suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie de cette dernière. Les surstructures, de même que les phases ordonnées de cristaux présentant une transition ordre-désordre, en constituent des exemples ; un mâclage est, en pareil cas, souvent observé, l'élément de mâcle étant un des éléments de symétrie absents. Dans le cas du TCTMB, les plans de glissement parallèles à (010) dans le cristal (I) n'existent plus à basse température ; la mise en ordre des molécules donne naissance à deux types de domaines (notés α et β) reliés par l'opération de glissement. Les configurations α et β étant énergétiquement équivalentes, il est vraisemblable que le cristal (II) est formé en parties égales des deux types de domaines. Si l'extension de chaque domaine est suffisamment grande vis-à-vis d'une maille, l'intensité d'une réflexion hkl est la somme des intensités diffractées par tous les domaines :

$$I(hkl) = I_\alpha(hkl) + I_\beta(hkl)$$

D'après ce qui précède :

$$I_\beta(hkl) = I_\alpha(h\bar{k}l)$$

d'où : $I(hkl) = I_\alpha(hkl) + I_\alpha(h\bar{k}l) = I(h\bar{k}l).$

La répartition des intensités simule effectivement un plan de symétrie dans le réseau réciproque. Les réflexions d'indice k pair sont insensibles à l'existence des domaines ; † les réflexions d'indices k impair (réflexions de surstructure) sont, par contre, sensibles à la présence des domaines ainsi qu'à l'orientation des molécules : celles-ci permettent donc de résoudre la structure des domaines, celles-là de l'affiner.

Nous avons calculé, pour trente réflexions $h1l$ intenses, le facteur résiduel de chaque configuration possible :

$$R = \Sigma ||F_c| - K|F_0|| / \Sigma K|F_0|$$

où : F_0 est le facteur de structure expérimental.

F_c est le facteur de structure calculé en tenant compte de la présence des domaines ; d'après ce qui précède :

$$F_c(hkl) = (I_\alpha(hkl) + I_\alpha(h\bar{k}l))^{1/2}/2$$

$$K = \Sigma F_c / \Sigma F_0.$$

Dans ce qui suit, les orientations des deux molécules indépendantes sont repérées par la position de l'atome de chlore médian. Pour la première, elles sont numérotées de 1 à 6, dans l'ordre des substituants de la maille (I) ; les orientations de la seconde, d'indices primés, se déduisent de celles de la première par l'opération de glissement de la structure (I).

La valeur minimum de R est obtenue pour les empilements suivants :⁽¹⁰⁾

—soit: 6 ··· 3 ··· 6 ··· 3 ··· ou 3 ··· 6 ··· 3 ··· 6 ··· †

5' ··· 2' ··· 5' ··· 2' ···

(domaine α)

—soit: 2 ··· 5 ··· 2 ··· 5 ··· ou 5 ··· 2 ··· 5 ··· 2 ··· †

6' ··· 3' ··· 6' ··· 3' ···

(domaine β)

† Pour ces réflexions, $F(hkl) = F(h\bar{k}l)$.

‡ Le passage de 3 à 6 ou de 2 à 5 équivaut seulement à un changement d'origine de (0 0 0) en (0 1/2 1/2).

La formation d'un domaine d'un certain type dans une région du cristal dépend probablement de la manière dont s'arrangent les molécules qui, localement, déclanchent le processif coopératif de mise en ordre. Les deux configurations sont également probables car équivalentes du point de vue énergétique.

4. Affinement

Le nombre de réflexions indépendantes est limité et seules sont utilisables celles dont l'indice k est pair ; de plus, l'unité asymétrique de la maille contient deux molécules indépendantes, à priori identiques, dont les cycles benzéniques sont disposés comme dans la maille (I), c'est-à-dire reliés par des plans de glissement. Ceci nous a conduit à préférer à un affinement conventionnel (par atomes indépendants) un traitement par groupes rigides qui a été réalisé à l'aide du programme ORION⁽¹¹⁾ écrit en langage Fortran pour ordinateur Univac 1108.

Les variables affinées sont : les 6×2 paramètres décrivant la position et l'orientation dans la maille de surstructure de deux molécules identiques (conformes à la Fig. 1), un facteur moyen d'agitation thermique \bar{B} , trois facteurs d'échelle. Un poids égal a été donné à toutes les réflexions. Après quatre cycles, les résiduels R et $R'†$ sont respectivement égaux à 0,158 et 0,156 avec $\bar{B} = 2,78 \text{ \AA}^2$. Ce résultat peut être considéré comme satisfaisant, compte-tenu des remarques précédentes et des approximations commises : la forme exacte des molécules est inconnue, la contribution des atomes d'hydrogène à la diffusion est négligée, l'agitation thermique est décrite par un seul facteur.

L'affinement des coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes conduit à des valeurs anormales qui nous ont amenés à considérer les taux d'occupation des sites atomiques comme autant de variables ajustables. On peut interpréter les résultats obtenus par une mise en ordre incomplète, les molécules effectuant encore des mouvements de réorientation. Rappelons que ces mouvements ne sont plus décelables par résonance magnétique nucléaire au-dessous de 173 K, ce qui ne signifie pas qu'ils n'existent plus mais que leur

† $R' = \{ \sum w^2 (|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w^2 F_0^2 \}^{1/2}$ avec ici $w = 1$.

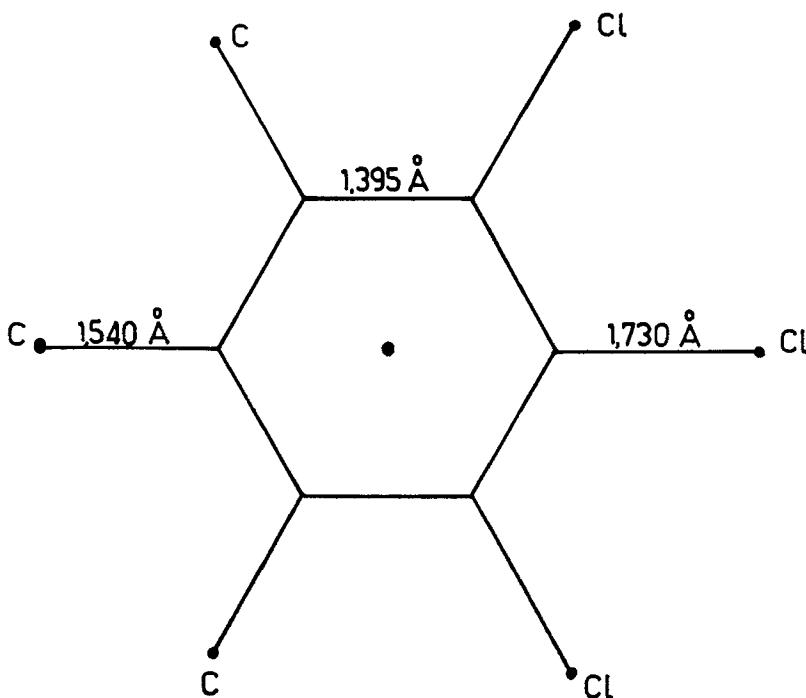


Figure 1. Modèle moléculaire du TCTMB utilisé pour la résolution de la structure cristalline et l'affinement par groupes rigides.

fréquence devient trop faible pour qu'ils soient détectés ; en relaxation diélectrique, la constante diélectrique statique ϵ_0 n'est égale à ϵ_∞ (correspondant aux seules polarisations électronique et statique) qu'au-dessous de 120 K ; enfin, la simulation du comportement du cristal dans le domaine de la transition par une méthode de Monte-Carlo montre que les molécules ne restent en permanence dans leurs orientations privilégiées qu'à moins de 100 K.⁽⁴⁾ Il serait donc utile de recommencer la présente étude à plus basse température (90 à 100 K).

Une estimation grossière des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectuée à partir des résultats de l'affinement de la structure (I). Dans une phase cristalline déterminée, on peut considérer, en première approximation, que les amplitudes quadratiques moyennes de translation et de libration des molécules, considérées comme des blocs rigides, varient linéairement en fonction de

la température absolue.⁽¹²⁾ Pour le TCTMB, étudié à 173 et 298 K, le rapport des amplitudes à ces deux températures serait de l'ordre de $173/298 = 0,58$; il est vraisemblable que la valeur réelle est plus faible, car le refroidissement du cristal s'accompagne de la mise en ordre des molécules. Nous avons finalement utilisé le rapport des coefficients moyens d'agitation thermique dans les cristaux (II) et (I), soit $2,78/5,35 = 0,52$. Les termes des tenseurs moléculaires de la structure (II), ainsi que leurs combinaisons linéaires que sont les coefficients d'agitation thermique β_{ij} , se déduisent alors des termes correspondants de la structure (I) en multipliant ces derniers par 0,52. Les coefficients β_{ij} dépendant des paramètres de la maille réciproque a^*, b^*, c^* , il importe de tenir compte du changement de référentiel (I) \rightarrow (II) :

par exemple :

$$(\beta_{12})_{173} = 0,52 \times \frac{(a^*b^*)_{173}}{(a^*b^*)_{298}} \times (\beta_{12})_{298} \quad \text{etc} \cdots$$

Chacun des atomes de la structure (II) a été affecté des coefficients ainsi obtenus, en faisant intervenir les règles de Lévy⁽¹³⁾ et deux cycles supplémentaires d'affinement des paramètres des groupes rigides et des facteurs d'échelle ont été accomplis, conduisant à des facteurs R et R' respectivement égaux à 0,142 et 0,140. Les facteurs de structure d'indice k impair, calculés à partir de ces données et en tenant compte de l'organisation en domaines (Sec. 3), sont en bon accord avec l'expérience. Pour la totalité des réflexions observées, $R = 0,15$.

Les coordonnées atomiques résultantes sont groupées dans le Tableau 1, ainsi que les incertitudes associées calculées comme dans la Ref. 6. Une représentation stéréoscopique de l'empilement dans un domaine de type α est donnée dans la Fig. 2. Son tracé a été effectué à l'aide d'une version pour ordinateur Univac 1108 du programme ORTEP.⁽¹⁵⁾ La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée en annexe.

5. Conclusion

Les divers résultats expérimentaux conduisent à donner l'interprétation suivante des phénomènes observés dans le TCTMB :

- à température ambiante, la structure est désordonnée et ce désordre est de nature dynamique; les molécules effectuent des mouvements de réorientation par sauts aléatoires d'amplitude égale à $\pi/3$, fortement corrélés selon l'axe d'empilement. La durée de chaque saut est négligeable devant le temps moyen de séjour dans les orientations permises.
- l'abaissement de la température s'accompagne d'une mise en ordre progressive et coopérative des molécules qui n'est probablement achevée qu'à des températures inférieures à environ 100 K; les dipôles moléculaires tendent à s'empiler de manière anti-parallèle selon deux axes de la maille de surstructure, sans que les positions des centres de gravité des cycles benzéniques ne soient pratiquement modifiées. L'évolution de l'unique degré de liberté n'entraîne aucun changement structural important; cela tient certainement au fait que les encombrements stériques des atomes de chlore et des groupements méthyl sont voisins.

L'énergie d'interaction qui gouverne la mise en ordre est essentiellement d'origine électrostatique, ainsi que l'a confirmé un calcul d'interactions coulombiennes entre des charges discrètes localisées à la place de chaque substituant;⁽⁴⁾ l'état ordonné d'énergie minimum correspond précisément à l'arrangement trouvé par diffraction *X*. Différentes configurations sont énergétiquement équivalentes, en accord avec une structure constituée de domaines.

Le TCTMB est donc, à basse température, un cristal *antiferro-electrique*.

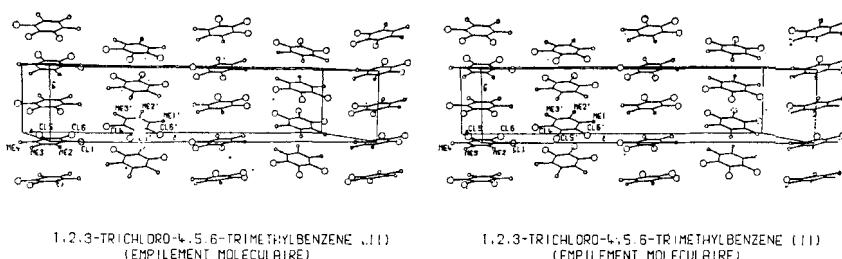


Figure 2. Représentation stéréoscopique de la structure cristalline d'un domaine de type α . (Pour faciliter la comparaison avec la structure (I), l'origine de la maille de surstructure est placée au centre de gravité du cycle benzénique de la première molécule indépendante.)

TABLEAU 1 TCTMB à 173 K, domaine de type α : coordonnées atomiques et incertitudes associées obtenues après affinement par groupes rigides, facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$).

atome	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C11	0.1388 (10)	-0.2660 (15)	0.1027 (21)	166	197	7	-11	16	2
Me2	0.3798 (7)	-0.3818 (14)	0.0620 (12)	107	117	11	13	11	3
Me3	0.2495 (6)	-0.3667 (12)	-0.0343 (14)	141	145	11	-17	28	11
Me4	-0.1304 (10)	-0.2349 (14)	-0.0964 (20)	166	197	7	-11	16	2
C15	-0.4043 (7)	-0.1097 (15)	-0.0660 (13)	107	117	11	13	11	3
C16	-0.2656 (6)	-0.1257 (13)	0.0366 (15)	141	145	11	-17	28	11
C1	0.0620 (5)	-0.2572 (7)	0.0458 (10)	110	47	6	-26	11	-2
C2	0.1805 (3)	-0.3126 (7)	0.0295 (6)	88	20	7	-8	10	3
C3	0.1185 (3)	-0.3055 (6)	-0.0163 (7)	84	46	7	-24	12	2
C4	-0.0620 (5)	-0.2428 (7)	-0.0458 (10)	110	47	6	-26	11	-2
C5	-0.1805 (3)	-0.1874 (7)	-0.0295 (6)	88	20	7	-8	10	3
C6	-0.1185 (3)	-0.1945 (6)	0.0163 (7)	84	46	7	-24	12	2
Me1'	0.1324 (11)	0.0203 (15)	0.3465 (23)	166	197	7	11	16	-2
Me2'	0.3811 (10)	0.1308 (16)	0.3113 (19)	107	117	11	-13	11	-3
Me3'	0.2488 (6)	0.1105 (17)	0.2149 (13)	141	145	11	17	28	-11
C14'	-0.1409 (12)	-0.0216 (16)	0.1473 (25)	166	197	7	11	16	-2
C15'	-0.4057 (11)	-0.1392 (17)	0.1847 (20)	107	117	11	-13	11	-3
C16'	-0.2649 (6)	-0.1176 (18)	0.2874 (13)	141	145	11	17	28	-11
C1'	0.0629 (5)	0.0096 (7)	0.2958 (11)	110	47	6	26	11	2
C2'	0.1811 (5)	0.0621 (8)	0.2791 (9)	88	20	7	8	10	-3
C3'	0.1182 (3)	0.0525 (8)	0.2333 (6)	84	46	7	24	12	-2
C4'	-0.0629 (5)	-0.0096 (7)	0.2042 (11)	110	47	6	26	11	2
C5'	-0.1811 (5)	-0.0621 (8)	0.2209 (9)	88	20	7	8	10	-3
C6'	-0.1182 (3)	-0.0525 (8)	0.2667 (6)	84	46	7	24	12	-2

Nous avons trouvé des résultats analogues pour le 1,2-dichloro-3,4,5,6-tétraméthylbenzène, dont seule la structure désordonnée avait été résolue auparavant.⁽¹⁴⁾ La mise en ordre s'effectue à plus basse température.

Liste des Facteurs de Structure Observés et Calculés

<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>
-8	0	-4	24.9	-32.4	1	0	-4	114.6	127.1	5	0	-24	10.2	15.4
-7	0	-4	17.5	-19.2	1	0	-12	73.9	-66.9	5	0	-28	91.1	70.5
-7	0	-8	50.1	-44.9	1	0	-16	170.8	-160.9	5	0	-40	45.9	-38.1
-7	0	-12	25.4	-31.9	1	0	-20	143.2	134.5	6	0	0	79.3	-62.0
6	0	-4	77.6	-75.7	1	0	-24	27.5	16.4	6	0	-8	196.4	183.3
-6	0	-12	42.7	35.8	1	0	-28	80.8	-72.2	6	0	-20	28.4	10.9
-6	0	-16	37.4	-39.5	1	0	-32	13.0	-28.6	6	0	-24	61.1	-64.0
-5	0	-4	43.4	38.4	1	0	-36	31.5	-34.0	6	0	-32	24.1	-18.5
-5	0	-8	73.0	-63.4	1	0	-40	16.5	31.6	6	0	-36	62.5	58.0
-5	0	-12	76.9	55.3	2	0	0	100.9	-108.4	6	0	-40	31.2	17.7
-5	0	-20	43.3	-37.6	2	0	-4	76.3	-68.3	7	0	0	61.4	54.6
-4	0	-4	131.9	123.5	2	0	-8	103.7	-102.7	7	0	-4	13.4	-6.4
-4	0	-8	12.2	.4	2	0	-12	267.7	292.2	7	0	-8	96.3	100.7
-4	0	-12	41.6	-37.4	2	0	-16	19.7	-18.8	7	0	-12	98.5	90.0
-4	0	-24	35.5	33.4	2	0	-20	88.4	-81.8	7	0	-16	39.9	-45.1
-3	0	-4	177.4	-168.1	2	0	-28	70.2	-61.6	7	0	-20	71.2	-62.0
-3	0	-8	90.9	-91.1	2	0	-36	50.0	-39.3	7	0	-24	81.4	-67.8
-3	0	-12	23.9	21.9	2	0	-40	24.8	32.7	7	0	-28	65.1	67.9
-3	0	-16	112.1	117.5	3	0	0	102.7	-92.8	7	0	-32	22.0	24.2
-3	0	-24	52.1	48.1	3	0	-4	271.5	284.7	7	0	-36	16.0	-15.2
-2	0	-32	33.6	-33.2	3	0	-8	82.3	-86.9	7	0	-40	13.7	1.5
-2	0	-4	68.4	-71.2	3	0	-12	97.4	-99.6	8	0	0	24.7	34.9
-2	0	-12	83.2	-69.8	3	0	-16	20.5	-29.7	8	0	-4	27.3	27.8
-2	0	-16	185.7	176.9	3	0	-20	82.2	-63.7	8	0	-8	18.2	-20.4
-2	0	-20	91.6	83.3	3	0	-24	26.4	36.6	8	0	-20	70.1	68.6
-2	0	-24	29.7	-17.6	3	0	-28	56.6	-31.6	8	0	-28	12.4	-14.0
-2	0	-28	16.9	-19.2	3	0	-32	81.3	67.9	8	0	-32	16.2	10.5
-1	0	-4	73.6	-65.1	3	0	-36	37.9	18.5	8	0	-36	41.9	-48.9
-1	0	-8	275.6	285.8	3	0	-40	29.6	-27.5	8	0	-40	24.3	-25.3
-1	0	-12	20.2	-16.0	4	0	0	110.6	-105.6	9	0	0	19.8	-35.3
-1	0	-16	78.4	-73.4	4	0	-8	14.0	-21.7	9	0	-4	41.2	-39.9
-1	0	-28	53.1	38.4	4	0	-12	158.5	-160.7	9	0	-12	42.8	53.9
-1	0	-32	39.4	-38.1	4	0	-16	104.7	-92.8	9	0	-20	13.3	17.9
0	0	-4	110.1	135.2	4	0	-20	77.2	-59.4	9	0	-24	18.3	17.0
0	0	-8	103.8	-115.7	4	0	-24	187.6	195.3	9	0	-28	43.1	-49.9
0	0	-12	98.4	-119.9	4	0	-28	108.5	93.1	9	0	-32	17.2	-29.4
0	0	-16	109.0	-97.3	4	0	-40	48.3	-44.8	9	0	-36	19.2	-33.2
0	0	-20	25.4	28.4	5	0	0	13.7	9.7	10	0	-12	6.6	20.4
0	0	-24	70.4	-59.8	5	0	-4	78.0	-73.0	10	0	-16	14.1	17.1
0	0	-28	77.5	51.8	5	0	-8	81.0	-72.8	10	0	-20	31.5	-46.7
0	0	-32	25.6	12.7	5	0	-12	94.4	-75.1	10	0	-24	28.3	-41.0
0	0	-36	26.7	-31.7	5	0	-16	146.2	141.6	10	0	-28	20.7	-28.1
1	0	0	107.9	143.3	5	0	-20	16.6	9.1	-7	2	-4	11.6	-12.8

<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>
-7	2	-6	27.6	38.4	1	2	-20	34.2	-33.9	5	2	-22	19.3	21.9
-6	2	-2	16.1	-23.5	1	2	-22	23.2	-27.4	5	2	-24	71.3	-90.4
-6	2	-6	31.4	50.1	1	2	-24	15.0	13.3	5	2	-26	47.0	-90.5
-6	2	-12	48.5	46.8	1	2	-26	45.3	49.3	5	2	-28	45.1	-71.5
-5	2	-4	91.5	93.2	1	2	-28	20.7	-29.0	6	2	-2	15.8	21.1
-5	2	-12	34.9	-39.1	1	2	-30	15.9	-20.1	6	2	-6	25.1	-29.5
-4	2	-2	21.4	28.4	1	2	-32	27.8	-28.1	6	2	-8	84.6	96.7
-4	2	-4	98.7	-89.9	2	2	0	25.7	23.5	6	2	-10	53.0	-55.4
-4	2	-10	40.0	37.5	2	2	-2	139.7	-138.5	6	2	-12	67.3	69.1
-4	2	-12	12.9	13.5	2	2	-4	90.6	73.2	6	2	-14	15.0	15.1
-4	2	-14	77.4	-65.7	2	2	-6	15.3	10.1	6	2	-16	75.8	-77.7
-3	2	-2	118.4	100.5	2	2	-8	58.3	-53.4	6	2	-18	12.5	-33.2
-3	2	-4	60.0	-52.8	2	2	-10	48.6	47.5	6	2	-20	50.5	-68.8
-3	2	-6	39.0	-36.9	2	2	-12	7.7	-6.7	6	2	-22	41.5	48.3
-3	2	-8	53.7	-55.6	2	2	-16	66.1	58.0	6	2	-24	12.9	-12.7
-3	2	-10	64.8	56.1	2	2	-18	86.2	77.8	7	2	0	52.6	59.7
-3	2	-12	19.0	23.7	2	2	-20	46.9	-53.4	7	2	-8	76.2	-81.4
-3	2	-14	48.8	-50.3	2	2	-22	55.1	-67.5	7	2	-10	62.0	-79.9
-3	2	-16	98.9	86.5	2	2	-24	32.7	-37.3	8	2	0	31.3	-44.6
-3	2	-18	50.6	-49.1	2	2	-26	21.7	35.6	8	2	-4	16.2	-24.6
-2	2	-2	159.3	130.8	3	2	0	35.4	-25.6	8	2	-10	45.3	-59.7
-2	2	-4	137.6	117.4	3	2	-2	18.1	18.0	8	2	-12	12.5	-20.1
-2	2	-8	166.1	158.2	3	2	-4	51.7	47.7	8	2	-20	26.6	45.6
-2	2	-10	9.8	23.3	3	2	-6	17.4	-16.9	8	2	-22	12.5	.4
-2	2	-12	16.8	-16.1	3	2	-8	32.3	30.2	8	2	-24	23.0	36.3
-2	2	-16	91.3	-82.7	3	2	-10	108.0	87.6	8	2	-26	22.5	33.6
-2	2	-18	79.8	-79.0	3	2	-12	185.5	-168.5	8	2	-28	26.1	-43.9
-1	2	-2	55.8	-44.3	3	2	-14	29.9	-45.1	8	2	-30	11.2	-19.2
-1	2	-4	25.2	35.3	3	2	-16	96.3	-99.1	8	2	-32	23.7	-39.5
-1	2	-6	11.8	15.6	3	2	-18	85.5	84.9	9	2	-20	41.2	-51.8
-1	2	-8	64.7	-52.7	3	2	-20	37.4	47.9	9	2	-26	18.8	28.5
-1	2	-14	79.6	66.6	3	2	-22	25.1	-35.5	9	2	-24	19.4	-29.6
-1	2	-16	97.4	-77.9	3	2	-24	85.5	105.3	-4	4	-4	60.3	-57.7
-1	2	-18	82.5	-87.8	3	2	-26	34.0	-37.7	-4	4	-6	15.4	-10.4
-1	2	-20	65.9	-72.3	3	2	-28	28.7	50.2	-4	4	-8	74.5	-69.0
-1	2	-22	12.8	7.0	4	2	0	60.7	47.9	-4	4	-10	13.7	7.2
0	2	-4	81.9	71.6	4	2	-2	38.3	43.5	-4	4	-12	66.0	53.0
0	2	-6	38.8	24.1	4	2	-4	133.7	-133.4	-3	4	-2	27.8	27.5
0	2	-8	137.9	-130.5	4	2	-6	41.1	-51.9	-3	4	-4	101.4	83.0
0	2	-10	66.4	-74.2	4	2	-8	72.7	-73.3	-3	4	-8	48.6	40.5
0	2	-12	100.0	-105.9	4	2	-10	113.1	118.4	-2	4	-2	91.5	-75.4
0	2	-14	130.6	127.1	4	2	-12	44.2	47.9	-2	4	-4	65.5	-43.2
0	2	-20	81.3	73.9	4	2	-16	72.4	80.5	-2	4	-6	11.8	12.1
0	2	-28	41.1	-46.0	4	2	-26	62.7	-78.8	-2	4	-10	6.8	-5.7
1	2	0	317.3	-315.4	4	2	-28	35.3	36.7	-2	4	-12	49.7	-43.1
1	2	-2	275.0	-257.0	5	2	0	23.9	-20.7	-1	4	-2	119.0	-111.2
1	2	-4	212.8	-203.7	5	2	-2	71.1	60.8	-1	4	-4	62.6	-62.6
1	2	-6	96.3	76.1	5	2	-4	56.7	60.6	-1	4	-6	32.3	-40.5
1	2	-8	83.3	73.7	5	2	-6	64.3	-66.5	-1	4	-8	101.8	-90.9
1	2	-10	51.0	-42.3	5	2	-8	77.9	77.2	-1	4	-12	91.8	-91.5
1	2	-12	161.9	169.5	5	2	-12	25.6	37.2	-1	4	-14	72.3	62.7
1	2	-14	58.0	56.5	5	2	-14	34.9	49.0	-1	4	-16	73.3	66.5
1	2	-16	11.2	20.1	5	2	-16	47.0	55.4	-1	4	-18	26.6	48.9
1	2	-18	64.1	63.0	5	2	-20	47.3	34.2	-1	4	-20	80.8	80.7

<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>
0	4	-4	65.1	-74.1	6	4	0	55.5	58.0	-5	1	7	35.1	36.4
0	4	-6	16.5	19.9	6	4	-2	26.3	-40.0	-5	1	9	14.3	12.2
0	4	-8	83.9	83.1	6	4	-4	15.9	-34.7	-5	1	11	11.7	14.1
0	4	-10	16.3	-15.7	-1	1	1	46.3	64.7	-5	1	13	10.2	6.0
0	4	-12	21.4	28.8	-1	1	3	45.6	64.1	-5	1	15	44.4	45.1
0	4	-16	37.1	-37.8	-1	1	5	23.1	28.9	-5	1	17	40.1	36.2
0	4	-18	56.0	65.0	-1	1	7	19.4	24.8	-5	1	25	21.8	28.1
0	4	20	67.2	64.2	-1	1	9	42.6	53.6	-6	1	7	42.9	37.0
1	4	0	128.0	145.1	-1	1	11	38.2	49.5	-6	1	9	42.4	32.9
1	4	-2	30.3	34.3	-1	1	13	22.9	26.8	-6	1	17	21.3	28.7
1	4	-4	45.6	43.6	-1	1	15	23.0	19.7	-6	1	19	21.6	27.3
1	4	-6	9.0	26.8	-1	1	17	8.9	9.6	-6	1	21	26.9	15.2
1	4	-8	23.1	-22.3	-1	1	19	50.0	46.2	-6	1	25	17.5	25.1
1	4	-10	49.0	53.7	-1	1	21	29.6	31.8	-7	1	1	20.2	22.0
1	4	-12	79.8	84.4	-1	1	29	17.8	25.0	-7	1	13	19.0	15.0
1	4	-14	34.0	-36.8	-2	1	1	41.4	59.8	0	1	5	4.6	14.4
1	4	-16	65.3	-61.3	-2	1	3	40.0	59.4	0	1	7	14.6	23.4
1	4	-20	43.2	-37.6	-2	1	5	21.3	25.7	0	1	9	44.1	56.9
2	4	0	67.7	63.3	-2	1	7	24.8	19.5	0	1	11	59.8	54.2
2	4	-2	126.5	113.0	-2	1	9	14.0	6.3	0	1	13	24.3	21.1
2	4	-4	166.5	189.2	-2	1	11	59.4	68.0	0	1	17	32.6	29.6
2	4	-8	72.1	-70.1	-2	1	13	51.2	56.2	0	1	19	28.7	28.0
2	4	-10	47.2	24.8	-2	1	19	15.3	16.1	0	1	21	20.3	19.6
2	4	-12	121.0	-108.1	-2	1	21	35.5	37.0	0	1	23	23.6	16.8
2	4	-16	108.3	-104.4	-2	1	23	36.0	32.7	0	1	27	32.4	26.7
2	4	-20	26.6	37.8	-2	1	25	17.5	14.9	1	1	7	59.7	65.9
2	4	-22	15.0	-25.0	-2	1	29	19.0	19.5	1	1	9	50.7	57.6
2	4	-24	49.1	63.1	-3	1	1	8.8	2.3	1	1	17	39.8	35.9
2	4	-26	56.0	-40.5	-3	1	3	60.9	63.5	1	1	19	33.8	32.8
3	4	0	71.3	-63.5	-3	1	5	58.2	60.3	1	1	27	18.9	16.5
3	4	-2	55.4	38.0	-3	1	9	7.4	6.5	2	1	3	22.4	26.5
3	4	-4	56.6	-38.3	-3	1	11	19.6	24.5	2	1	5	45.1	40.6
3	4	-6	29.9	23.4	-3	1	13	43.5	46.9	2	1	7	43.9	41.6
3	4	-8	73.8	-65.1	-3	1	15	42.0	44.2	2	1	9	18.3	24.6
3	4	-10	59.2	42.1	-3	1	17	36.5	19.4	2	1	11	15.5	16.9
3	4	-12	11.7	25.7	-3	1	21	40.5	32.0	2	1	15	42.4	36.6
3	4	-18	19.3	-21.1	-3	1	23	38.4	25.9	2	1	17	44.0	28.4
3	4	-24	91.6	92.3	-3	1	27	19.5	16.8	3	1	7	41.0	42.3
3	4	-26	39.5	-51.8	-3	1	31	36.2	28.7	3	1	9	18.8	14.4
4	4	0	55.6	-50.8	-4	1	1	9.3	10.3	3	1	11	15.4	15.6
4	4	-4	62.9	48.1	-4	1	3	21.5	23.8	3	1	13	16.3	18.5
4	4	-6	54.5	-35.8	-4	1	5	45.5	40.9	3	1	15	36.8	23.3
4	4	-10	13.0	-4.9	-4	1	7	41.3	38.3	-2	3	1	25.7	31.6
4	4	-14	23.3	41.5	-4	1	9	29.6	21.9	-3	3	1	29.7	29.9
4	4	-16	96.9	93.7	-4	1	11	16.0	10.1	-4	3	1	7.5	8.0
4	4	-18	20.2	-28.7	-4	1	13	49.1	41.0	-1	3	3	28.5	36.2
4	4	-20	14.8	-43.1	-4	1	15	43.0	36.7	-2	3	3	51.5	43.9
4	4	-24	15.6	-31.9	-4	1	17	12.4	17.9	-4	3	3	36.6	30.7
5	4	0	57.7	-54.2	-4	1	19	22.5	17.9	-1	3	5	28.2	28.0
5	4	-8	131.8	132.2	-4	1	23	49.4	40.7	-2	3	5	39.9	42.2
5	4	-10	80.4	-78.0	-4	1	25	34.7	26.7	-3	3	5	24.7	16.8
5	4	-12	28.4	-41.2	-5	1	1	19.1	18.0	-4	3	5	42.3	37.8
5	4	-16	50.3	-62.8	-5	1	3	10.7	9.5	-1	3	7	25.0	23.6
5	4	-20	51.8	-64.2	-5	1	5	36.7	38.0	-2	3	7	6.8	10.9

<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>
-3	3	7	34.9	39.5	-4	3	15	40.9	35.5	1	3	3	4.3	12.3
-4	3	7	17.3	27.6	-3	3	17	22.9	24.1	1	3	5	28.2	38.5
-5	3	7	31.8	28.1	-4	3	17	33.3	30.8	1	3	7	20.5	15.1
-1	3	9	22.9	33.4	-2	3	19	26.8	28.3	1	3	9	22.8	19.6
-2	3	9	25.8	33.4	-5	3	19	23.6	31.3	1	3	11	31.7	33.3
-4	3	9	17.3	19.3	-3	3	23	22.6	30.7	1	3	15	24.8	29.1
-5	3	9	30.5	30.2	-2	3	21	28.6	19.4	1	3	17	33.5	15.0
-1	3	11	47.0	45.6	0	3	3	20.6	43.5	2	3	1	29.0	24.3
-2	3	11	11.1	12.3	0	3	5	14.7	14.6	2	3	3	24.2	18.2
-3	3	11	38.0	34.0	0	3	7	28.6	42.0	2	3	5	26.2	30.8
-1	3	13	39.3	36.3	0	3	9	31.9	35.2	2	3	7	49.0	41.5
-2	3	13	18.1	17.8	0	3	11	20.7	24.4	2	3	9	40.4	31.9
-3	3	13	45.9	33.7	0	3	13	30.8	25.2	3	3	3	41.6	34.1
-2	3	15	35.8	37.6	0	3	19	29.3	31.8	3	3	5	40.9	25.0
-3	3	15	16.0	23.3	1	3	1	50.8	44.1					

BIBLIOGRAPHIE

1. Brot, C., Darmon, I. et Dat-Xuong, N., *J. Chim. Phys.* **64**, 1061 (1967).
2. Darmon, I., Brot, C., Chantry, G. W. et Gebbie, H. A., *Spectrochim. Acta* **A24**, 1517 (1968).
3. Fourme, R., Renaud, M., Darmon, I. et Brot, C., *Acta Crystallogr. Suppl. A25*, Abstracts of the 8th International Congress, 1969.
4. Brot, C. et Darmon, I., *J. Chem. Phys.* **53** (6), 2271 (1970).
5. Lagarrigue, M., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* (ce journal).
6. Fourme, R., Renaud, M. et André, D., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* (ce journal).
7. Renaud, M. et Fourme, R., *Acta Crystallogr.* **22**, 695 (1967).
8. Buerger, M. J., *J. Chem. Phys.* **15**, 1 (1947).
9. Buerger, M. J., *Anais Acad. Brasil. Cien.* **21**, 245 (1949).
10. Fourme, R., Thèse de Doctorat, Paris, 1970.
11. André, D., Fourme, R. et Renaud, M., *Acta Crystallogr.* **B27**, 2371 (1971).
12. Cruickshank, D. W. J., *Acta Crystallogr.* **9**, 1005 (1956).
13. Levy, H. A., *Acta Crystallogr.* **9**, 679 (1956).
14. Tulinsky, A. et White, J. G., *Acta Crystallogr.* **11**, 7 (1958).
15. Johnson, C. K., ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee (1965).