

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

On: 23 February 2013, At: 07:45

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>

Calcul des Fréquences de Phonons dans les Cristaux Moléculaires a Partir des Potentiels d'Interaction Atomiques I. Possibilités de Réorientation des Molécules de Benzène et d'Hexaméthylbenzène dans Leur Réseau Cristallin

M. Sanquer^a & J. C. Messenger^a

^a Département de Physique Cristalline et de Chimie Structurale, E.R.A. au C.N.R.S. No. 15, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35, Rennes, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: M. Sanquer & J. C. Messenger (1973): Calcul des Fréquences de Phonons dans les Cristaux Moléculaires a Partir des Potentiels d'Interaction Atomiques I. Possibilités de Réorientation des Molécules de Benzène et d'Hexaméthylbenzène dans Leur Réseau Cristallin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 20:2, 107-118

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407308083306>

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.

Calcul des Fréquences de Phonons dans les Cristaux Moléculaires à Partir des Potentiels d'Interaction Atomiques

I. Possibilités de Réorientation des Molécules de Benzène et d'Hexaméthylbenzène dans Leur Réseau Cristallin

M. SANQUER et J. C. MESSEGER

Département de Physique Cristalline et de Chimie Structurale
E.R.A. au C.N.R.S. No. 15
Université de Rennes
Avenue du Général Leclerc, 35-Rennes, France

Received August 3, 1972

Résumé—La hauteur de barrière de réorientation et les fréquences de phonons sont calculées dans des cristaux moléculaires en utilisant un potentiel d'interaction entre atomes non liés dans le cadre de l'approximation des molécules rigides. Les résultats obtenus avec divers paramètres d'interaction, divers paramètres cristallographiques et divers modèles moléculaires sont comparés aux résultats expérimentaux de RMN, IR et Raman disponibles pour le cristal de benzène. On compare également les résultats obtenus pour l'hexaméthylbenzène avec les données expérimentales.

Abstract—Calculations of reorientation barrier heights and phonon frequencies in molecular crystals have been carried out, using interaction potential between nonbonded atoms, in the frame of the rigid-body approximation. Results obtained with various interaction parameters, unit cell parameters and molecular models are compared with available experimental data from RMN, IR and Raman spectra of crystalline benzene. Results obtained for hexamethylbenzene are also compared with experimental data.

1. Introduction

La dynamique de réorientation moléculaire dans les cristaux est encore assez mal connue: certains auteurs pensent que le mouvement se fait à la manière d'un engrenage où plusieurs molécules sont concernées simultanément tandis que d'autres semblent plutôt admettre que chaque molécule se réoriente individuellement, comme

dans une cage, et indépendamment des molécules voisines. Le désordre dans la structure observée doit correspondre à différentes configurations possibles d'énergie potentielle minimum, la molécule pouvant ainsi occuper un certain nombre de sites privilégiés. Poursuivant l'étude des composés organiques en nous limitant au cas où les molécules sont considérées comme rigides,⁽¹⁾ nous avons montré que les barrières de potentiel peuvent s'évaluer de façon simple par le calcul des variations de potentiel pour diverses positions de la molécule dans le cristal. Nous présentons ici une étude plus détaillée sur le benzène et l'hexaméthylbenzène: il existe déjà un grand nombre de données théoriques et expérimentales à leur sujet et ces molécules ont l'avantage de posséder un centre de symétrie coïncidant avec un site $\bar{1}$ dans le cristal.

2. Méthodes de Calculs

LES PARAMÈTRES D'INTÉRACTION

La méthode consiste à calculer le potentiel moléculaire comme la somme de potentiels interatomiques qui peuvent être soit du type Lennard-Jones soit du type Buckingham et qu'on peut écrire sous la forme condensée

$$V(r) = -Ar^{-6} + B \exp(-Cr) \times r^{-D}$$

Les constantes A , B , C , D étant adaptées à l'interaction considérée.

On constate qu'il existe dans la littérature un vaste choix de paramètres pour décrire la même interaction (tableau 1). Cette grande diversité prouve qu'il n'est pas toujours aisé de décrire correctement les propriétés du composé étudié à partir des potentiels ainsi calculés et qu'il faut donc adapter aussi ces paramètres à la structure considérée, laquelle obtenue à l'aide des RX ou des neutrons par exemple, ne peut être calculée même avec les techniques actuelles, d'une façon suffisamment précise. Comme on le verra par la suite, une différence de 0,01 Å sur les longueurs des liaisons C—H dans le benzène modifie très sensiblement les forces régissant le mouvement des molécules dans le cristal et il paraît presque évident qu'une erreur sur les paramètres cristallins aura également des répercussions très grandes sur le potentiel calculé et les propriétés qu'on peut en déduire.

Par contre, nous avons vérifié que tous ces paramètres permettent

TABLEAU I Coefficients d'Interaction Atome-Atome: Carbone et Hydrogène (Kcal/mole et Å)

Réf.	H—H			D	C—H			D	C—C			D
	A	B × 10 ⁻³	C		A	B × 10 ⁻³	C		A	B × 10 ⁻³	C	
I	51,50	13,50	0	12	133,0	58,90	0	12	373,0	408,0	0	12
II†	49,23	6,60	4,08	0	121,1	31,39	4,20	0	297,8	237,0	4,32	0
III	49,23	6,60	4,08	0	124,9	44,71	2,04	6	327,0	301,0	0	12
IV	27,30	2,65	3,74	0	125,0	8,77	3,67	0	568,0	83,63	3,60	0
V	36,00	4,00	3,74	0	139,0	9,41	3,67	0	535,0	74,46	3,60	0
VI	32,30	2,63	3,74	0	128,0	11,00	3,67	0	505,0	61,9	3,60	0
VII	24,39	2,171	3,74	0	111,82	8,503	3,67	0	512,69	71,782	3,60	0
VIII	57,00	42	4,86	0	154,00	42	4,12	0	358	42	3,60	0

- I. Parsonage, N. G. et Pemberton, R. C., *Trans. Farad. Soc.* **63**, 311 (1967).
- II. Liquori, A. M., Giglio, E. et Mazzarella, L., *Nuovo Cim.* **B55**, 476 (1968).
- III. Bartell, L., *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960).
- IV. Williams, D. E., *J. Chem. Phys.* **47**, 4680 (1967).
- V. Williams, D. E., *J. Chem. Phys.* **45**, 3770 (1967).
- VI. Williams, D. E., *J. Chem. Phys.* **47**, 4680 (1967).
- VII. Williams, D. E., *Acta Cryst.* **A28**, 84 (1972).
- VIII. Kitaigordoski, A. I., *J. de Chim. Phys.* **63**, 9 (1966).

† Cet ensemble de paramètres ne diffère de l'ensemble III (Bartell) que par un choix différent du type de potentiel pour les interactions C—C.

de retrouver, avec une très bonne approximation, les structures proposées (à quelques degrés près de rotation autour des axes principaux de la molécule par exemple dans le cas du benzène et de l'hexaméthylbenzène), et dans chacun des cas nous retrouvons également la chaleur de sublimation expérimentale quand elle est donnée.

Les calculs de potentiel permettent de prévoir les fréquences Raman et Oliver⁽²⁾ a montré qu'un excellent accord peut être obtenu avec l'expérience en utilisant des interactions du type Buckingham: c'est le critère de validité que nous avons choisi afin de sélectionner les paramètres d'interaction. Nous avons conservé ceux qui rendent le mieux compte des données expérimentales. Nous ne discuterons ici que des phonons de vecteur d'onde nul ($q = 0$).

LES FRÉQUENCES DE VIBRATIONS

La méthode de calcul des fréquences de phonons consiste en la résolution d'équations matricielles 6×6 correspondant à chaque représentation irréductible du groupe facteur. Pour $q = 0$ il n'y a pas d'interaction rotation-translation si la molécule se trouve sur un site $\bar{1}$ ce qui simplifie encore la matrice, (dite aussi dynamique), en plusieurs blocs 3×3 donnant naissance à une équation séculaire de la forme:

$$|K_{ab}(l) - \omega^2 \delta_{ab} I_a| = 0$$

pour chaque type de mouvement l .

I_a représente le moment d'inertie par rapport aux axes principaux de la molécule, l'origine au centre de gravité, I_a est remplacé par M , masse de la molécule dans le cas des translations.

$K_{ab}(l)$ matrice des constantes de force, est obtenue par double dérivation numérique du potentiel par rapport aux coordonnées de symétrie. (Les tables de caractères des groupes facteurs se trouvent couramment dans la littérature ainsi que la méthode d'obtention des coordonnées de symétrie⁽³⁾.)

Toutes les molécules obtenues par translation de la maille ont des déplacements identiques et ceci reste vrai pour tous les types de mouvement puisque nous sommes dans le cas où $q = 0$. La variation angulaire est prise égale à un degré de part et d'autre de la position d'équilibre trouvée par la méthode des potentiels.

Les translations se font suivant un système d'axes orthonormés lié au cristal. L'amplitude du mouvement a été prise égale à 0,05 Å de part et d'autre de la position d'équilibre. Les dérivées secondes de $V(r)$ sont obtenues par la méthode des différences.

La matrice dynamique K est ensuite écrite en coordonnées réduites (cm^{-2}) grâce au changement de variables

$$\begin{aligned}\Theta' &= \Theta \sqrt{I_a} \\ X' &= X \sqrt{M}\end{aligned}$$

A ce moment il est possible de diagonaliser la matrice dynamique et les fréquences sont données par la racine carrée des valeurs propres, les vecteurs propres donnant les axes effectifs de pivotement et de translation.

LES BARRIÈRES DE POTENTIEL

L'existence des phénomènes de réorientation dans les cristaux moléculaires est un fait connu depuis longtemps: il existe d'ailleurs de nombreuses méthodes théoriques d'étude des phénomènes de réorientation et l'idée d'utiliser la méthode des potentiels pour évaluer les hauteurs des barrières de potentiel intramoléculaires n'est pas nouvelle.⁽⁴⁾ L'application aux rotations en bloc de la molécule considérée comme rigide dans le cristal semble avoir été peu étudiée: pourtant il s'agit là d'une application particulièrement intéressante puisque seules agissent les répulsions et les interactions du type Van Der Waals (il n'y a pas lieu de tenir compte des effets électroniques π et σ comme dans les rotations intramoléculaires). La possibilité de réorientation a été émise sur la base de données expérimentales, même dans des composés où il y a cependant de forts empêchements stériques.

Notre but est d'obtenir une méthode, la plus simple possible, permettant d'obtenir la hauteur de ces barrières et de confirmer la possibilité d'existence des réorientations moléculaires. Le benzène et l'hexaméthylbenzène sont de bons exemples de cristaux moléculaires à réorientation car leur haute symétrie impose pratiquement l'axe de rotation (axe d'ordre 6 si l'on suppose une symétrie hexagonale).

La barrière de potentiel est évaluée en calculant la valeur de la variation du potentiel pour différentes configurations où la molécule

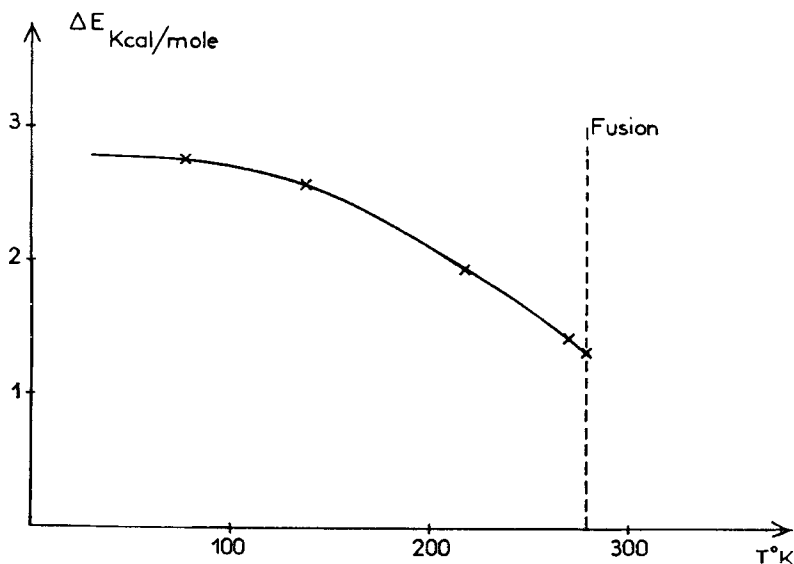


Figure 1. Benzène: Hauteur de la barrière de potentiel calculée en fonction de la température. (Paramètres d'interaction II du tableau 1.)

tourne autour de son axe supposé de réorientation. Nous avons envisagé deux cas :

- (a) toutes les molécules tournent ensemble en respectant la symétrie du cristal ;
- (b) une seule molécule tourne, celle située à l'origine, et on étudie les variations du potentiel sur cette molécule.

Le cas (a) correspond aux mouvements " normaux " de la molécule, le cas (b) à celui qui est effectivement observé dans les expériences de résonance magnétique nucléaire par exemple. Les calculs sont faits en gardant les paramètres cristallographiques et les dimensions de la maille constants : nous calculons donc des énergies d'activation à volume constant.

3. Le Benzène

STRUCTURE

Le benzène cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pbca$ avec 4 molécules dans la maille, et sa structure a été déterminée à différentes températures, soit aux rayons X à 270 °K,⁽⁵⁾

soit aux neutrons à 138 et 218 °K.⁽⁶⁾ Une agitation thermique très importante, notamment à 270 °K (B isotrope égal à 6 Å⁻² pour les carbones) et les mouvements de réorientation moléculaire empêchent toute détermination précise de la structure, surtout en ce qui concerne les hydrogènes puisque ceux-ci possèdent des mouvements de grande amplitude même à 138 °K. On obtient alors des structures statistiques avec des hydrogènes ne s'écartant pas significativement du plan du cycle benzénique. Par spectroscopie infrarouge, on montre que le seul élément de symétrie de la molécule dans le cristal est le centre d'inversion.⁽⁷⁾

Avec un choix convenable de paramètres d'interaction, un calcul de potentiel doit permettre de retrouver la position d'équilibre de la molécule dans la maille avec une très bonne approximation ainsi que la chaleur de sublimation au zéro absolu 10,6 kcal/mole.⁽⁸⁾ Le meilleur accord avec l'expérience a été obtenu à l'aide du jeu de paramètre no. II.

- précision de 0°,5 sur les angles de positionnement de la molécule;
- chaleur de sublimation calculée: 10,55 kcal/mole.

Il est à noter cependant que ni le positionnement de la molécule dans la maille (écart maximum de 5°) ni la valeur calculée pour les énergies de sublimation (erreur maximum 2 kcal/mole) ne sont des critères suffisants pour le choix des paramètres d'interaction et du modèle moléculaire.

BARRIÈRES DE POTENTIEL

Les barrières de potentiel dans le benzène sont connues par les expériences de RMN^(9,10): nous les avons évaluées ici en fonction des divers mouvements décrits plus haut et le calcul montre que la barrière est toujours plus basse dans le cas où une molécule seule tourne dans une cage formée par le reste du cristal, quelque soit le type de potentiel et le modèle de molécule envisagés. Par exemple à 270 °K, en prenant le jeu de paramètres no. II, nous trouvons $\Delta E = 2,4$ kcal/mole quand toutes les molécules bougent ensemble et $\Delta E = 1,4$ kcal/mole quand une seule molécule est concernée. On voit donc qu'il faut une énergie plus faible pour tourner une seule molécule et ce dernier type de mouvement doit donc être certainement

le plus probable⁽¹¹⁾ et ceci, sans exclure la possibilité d'existence des autres mouvements.

Nous avons constaté que la barrière de potentiel ainsi calculée dépendait très fortement d'un certain nombre de facteurs :

- Le tableau 2 donne quelques valeurs obtenues avec différents jeux de paramètres pour un modèle moléculaires ayant la symétrie D_{6h} ; longueur de liaison C—C = 1,395 Å et C—H = 1,085 Å et les paramètres cristallins à 270 °K.
- Si nous prenons une longueur de liaison C—H = 1,005 Å⁽¹²⁾ et si nous nous plaçons dans les conditions précédemment décrites, la barrière de potentiel passe de $\Delta E = 1,4$ kcal/mole à 0,86 kcal/mole la position des hydrogènes a donc un rôle très important.
- En prenant le modèle moléculaire avec C—H = 1,085 Å et le jeu de paramètres no. II on constate que la barrière de potentiel est très sensible aux variations de la dimension de la maille en fonction de la température. La courbe I montre que la barrière s'abaisse très vite sans cependant tendre vers zéro à la fusion (paramètres cristallographiques extrapolés à cette température) ce qui semble confirmé par la RMN.⁽¹³⁾

TABLEAU 2 Benzène: Barrière de Potentiel Calculée

Jeu de paramètres	II	VII	VIII
ΔE kcal/mole	1,42	1,22	2,41

ÉTUDE DES PHONONS⁽¹⁴⁾

Notre méthode de calcul des phonons donne des résultats sensibles au choix des paramètres d'interaction atome-atome.

(a) Les fréquences calculées sont plus élevées que celles observées expérimentalement, ce qui est une conséquence des approximations faites (zéro absolu).

(b) L'écart entre fréquences correspondant aux mêmes types de symétrie est toujours plus élevé que la valeur expérimentale.

(c) Les vecteurs propres calculés ne dépendent pas des valeurs choisies pour l'interaction atome-atome. Un meilleur accord avec l'expérience peut être obtenu si l'on renonce à utiliser les positions

atomiques définies par Bacon. En utilisant un modèle hexagonal un meilleur accord est obtenu si l'on place le centre de répulsion-attraction à 0,07 Å du proton de l'hydrogène bien que Williams⁽¹²⁾ seul signale une telle particularité. Nous avons également utilisé des modèles non plans, les hydrogènes ayant un écart de 0,045 Å du plan du cycle. Le calcul montre que les vecteurs propres dépendent beaucoup du modèle moléculaire choisi.

La figure 2 représente les variations des fréquences Raman de type A_g avec les paramètres cristallographiques fonction de la température (modèle de symétrie C_i , jeu de paramètres d'interaction no. II).

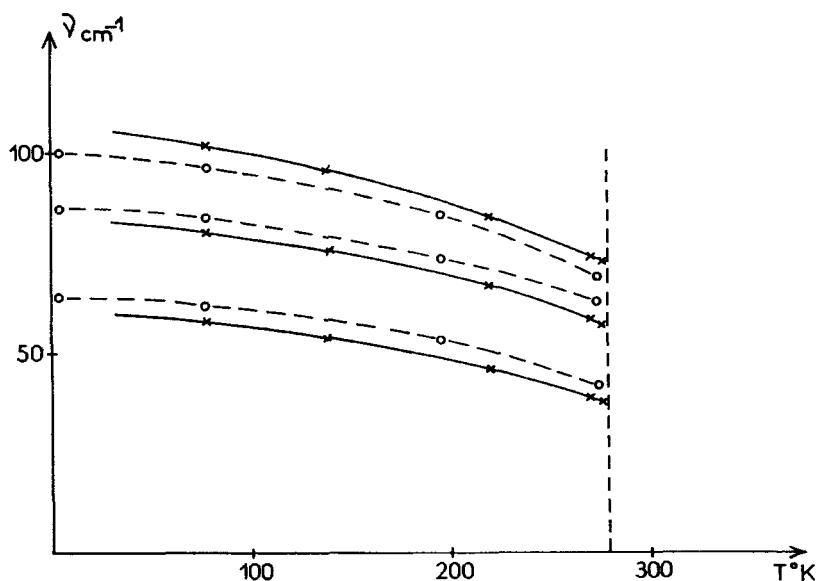


Figure 2. Benzène: Fréquences du type A_g en fonction de la température (--- fréquences observées; — fréquences calculées en utilisant les paramètres d'interaction II.)

L'accord est excellent sur la gamme de températures étudiée par Ito.⁽¹⁵⁾ Notons que le modèle ne donne pas de point singulier au voisinage de la fusion. Un bon accord expérimental peut être obtenu également pour les fréquences IR⁽¹⁶⁾ (tableau 3) mais seulement en utilisant les paramètres cristallographiques extrapolés à 78 °K; le modèle prévoit en effet une variation de fréquences de

TABLEAU 3 Benzène: Comparaison des Fréquences Calculées et Observées pour les 3 Types de Mouvement Actifs en Infra-Rouge (cm^{-1})

	B_{1u}		B_{2u}		B_{3u}	
calculé (jeu de paramètres II)	71	87	56	103	54	100
observé (Wyncke 1971)	75	87	67	99	56	102

translations analogue à celle des librations (alors que l'expérience donne une variation plus faible). Il n'y a pas de variation des vecteurs propres avec la température.

4. Hexaméthylbenzène

La phase stable à la température ambiante de l'hexaméthylbenzène a été étudiée par Brockway⁽¹⁷⁾ aux RX et par Hamilton⁽¹⁸⁾ aux neutrons. La structure est particulièrement simple: groupe spatial $P\bar{1}$ avec une molécule dans la maille.

Nous avons employé 2 modèles moléculaires: un premier modèle (a) attribuant aux CH_3 des paramètres d'interactions globaux,⁽¹⁹⁾ le deuxième (b) attribuant aux hydrogènes les positions données par Hamilton et conduisant à une symétrie moléculaire C_{3v} , les longueurs de liaisons étant:

$$C_{ar} - C_{ar} = 1,395 \quad C_{ar} - C = 1,542 \quad C-H = 1,000 (\text{\AA})$$

Les paramètres d'interaction étant ceux de la référence II du tableau 1.

Pour les 2 modèles, la position prévue par Brockway est obtenue à 1° près.

L'existence de réorientations dans l'hexaméthylbenzène a été mise en évidence par RMN, mais la valeur trouvée pour la hauteur de la barrière de potentiel ne semble pas très précise^(20,10) (tableau 4).

TABLEAU 4 Hexaméthylbenzène: Energie de Réorientation à la Température Ambiante

	Modèle (a)	Modèle (b)	exp. (Anderson)
ΔE kcal/mole	7,6	2,4	3,6

Le spectre de phonons de l'hexaméthylbenzène est connu expérimentalement soit par spectroscopie Raman⁽²¹⁾ soit par fluorescence⁽²²⁾. Il est extrêmement simple puisque l'on s'attend à 3 fréquences optiques correspondant aux 3 pivotements autour d'axes liés à la molécule.

Les résultats (tableau 5) montrent que les 2 modèles moléculaires donnent des résultats en bon accord avec l'expérience.

TABLEAU 5 Hexaméthylbenzène: Comparaison des Fréquences Optiques Calculées et Observées (cm⁻¹)

Valeurs Calculées		Exp	
Modèle (a)	Modèle (b)	293 °K	4 °K
40	48	33	49
58	65	53	67
180	146	116	118

5. Conclusion

L'étude des potentiels dans les cristaux à réorientation apporte des renseignements précieux sur la dynamique des mouvements moléculaires. La possibilité de réorientation semble difficile à affirmer à partir de données expérimentales de spectroscopie optique, si dans l'hexaméthylbenzène l'élément de matrice dynamique relatif aux pivotements autour de l'axe de réorientation est le plus faible des éléments diagonaux il n'en est de même dans le benzène pour aucun type de mouvement, pour les mouvements de type A_g par exemple, le terme diagonal correspondant à la normale au plan de la molécule est presque double des autres termes diagonaux, c'est pourtant autour de cet axe qu'ont lieu les réorientations. Pour le benzène également nous avons trouvé un meilleur accord avec l'expérience en détruisant la symétrie moléculaire D_{6h} . Ceci correspond-il à la réalité? Sans doute car la spectroscopie infrarouge et la luminescence le confirment. Il n'existe cependant aucune expérience quantitative. On peut invoquer, l'existence de corrélations entre vibrations internes.

Les barrières de potentiel calculées dépendent très fortement du modèle moléculaire choisi, notamment pour l'hexaméthylbenzène où la longueur des liaisons carbone-hydrogène joue un rôle déterminant.

Un calcul plus précis, tant de la hauteur de la barrière de potentiel que des fréquences de réseau, devrait tenir compte de la déformation possible de la molécule d'hexaméthylbenzène. Le modèle simplifié en considérant les groupements CH_3 globalement donne des résultats semblables dans l'étude des phonons mais quantitativement très différents dans le calcul des barrières de potentiel.

D'une façon générale, des données expérimentales plus nombreuses et plus précises permettraient de proposer des modèles moléculaires plus complets expliquant toutes les propriétés physiques observées.

REFERENCES

1. Messenger, J. C., Sanquer, M. et Meinel, J., *Phonons Rennes* (Flammarion, Paris), 234 (1971).
2. Oliver, D. A. et Walmsley, S. M., *Molecular Physics* **17**, 6, 617 (1969).
3. Wilson, E. B., Decius, J. C. et Cross, P. C., *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill) (1955).
4. Liquori, A. M., Giglio, E. et Mazzarella, L., *Nuovo Cim.* **B55**, 476 (1968).
5. Cox, E. G., Cruickshank, D. W. J. et Smith, J. A. S., *Proc. Roy. Soc. London A* **247**, 1 (1958).
6. Bacon, G. E., Curry, N. A. et Wilson, S. A., *Proc. Roy. Soc. A* **279**, 98 (1964).
7. Zwerdling, J. et Halford, R. S., *J. Chem. Phys.* **23**, 2221 (1955).
8. Millazzo, G., *Ann. Chim. (Roma)* **46**, 1105 (1956).
9. Andrew, E. R. et Eades, R. G., *Proc. Roy. Soc. A* **218**, 537 (1957).
10. Anderson, J. E. et Slichter, W. P., *J. Chem. Phys.* **44**, 5, 1797 (1966).
11. Cruickshank, D. W. J., *J. Chem. Phys.* **52**, 5971 (1970).
12. Williams, D. E., *J. Chem. Phys.* **45**, 3770 (1967).
13. Das, T. P., *J. Chem. Phys.* **27**, 763 (1957).
14. Sanquer, M., Thèse Rennes (1972).
15. Ito, M. et Shigeoka, T., *Spectrochim. Acta* **22**, 1029 (1966).
16. Wyncke, B. et Hadni, A., *Phonons Rennes* (Flammarion, Paris), 228 (1971).
17. Brockway, L. O. et Robertson, J. M., *J. Chem. Soc.* 1324 (1939).
18. Hamilton, W. C., Edmonds, J. W., Tippe, A. et Rush, J. J., *Dis. Far. Soc.* **48**, 192 (1969).
19. Giglio, E. et Liquori, A. M., *Acta Cryst.* **22**, 437 (1967).
20. Allen, P. S. et Cowking, A., *J. Chem. Phys.* **47**, 11, 4286 (1967).
21. Dumas, G. et Michel, J., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **272B**, 836 (1971).
22. Sponer, H. et Kanda, Y., *J. Chem. Phys.* **40**, 3, 778 (1964).