

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 07:25
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>

Correlations Orientationnelles dans les Dérivés Hexasubstitués du Benzène

A. M. Levelut ^a & M. Lambert ^a

^a Laboratoire de Physique des Solides, Laboratoire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 91405, Orsay, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: A. M. Levelut & M. Lambert (1973): Correlations Orientationnelles dans les Dérivés Hexasubstitués du Benzène, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 23:1-2, 111-126

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407308083365>

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.

Correlations Orientationnelles dans les Dérivés Hexasubstitués du Benzène

A. M. LEVELUT et M. LAMBERT

Laboratoire de Physique des Solides†
Faculté des Sciences
91405-Orsay, France

Received September 5, 1972

Résumé—L'étude, par diffusion des rayons X, des composés hexasubstitués du benzène, montre l'existence d'un " désordre " de structure, accompagné d'un ordre local très anisotrope puisque les substituants forment des chaînes linéaires ordonnées parallèles à l'axe **b**.

Dans le cas de l'hexachlorobenzène, les atomes de chlore sont déplacés de part et d'autre du cycle benzénique: pour des cycles superposés, les déplacements sont coopératifs et l'ordre s'étend sur environ 5 cycles. Par contre, il n'existe aucune corrélation entre les déplacements des substituants de cycles voisins latéralement.

Dans la phase haute température désordonnée des composés chlorométhylés du benzène, il existe à courte distance un ordre local antiferroélectrique limité aux directions parallèles à **b**, bien que l'ordre à grande distance des substituants soit détruit par les sauts orientationnels. De plus, et comme pour l'hexachlorobenzène, les substituants sont déplacés de part et d'autre du cycle benzénique. Au-dessous de la température de transition, l'ordre antiferroélectrique s'étend à trois dimensions; le désordre lié à la disposition des substituants hors du cycle benzénique subsiste cependant et disparaît progressivement par abaissement de la température en même temps que les sauts orientationnels.

Abstract—X-ray diffuse scattering experiments performed on hexasubstituted benzene derivatives give evidence of a somewhat disordered structure characterized by a strongly anisotropic local order with linear correlation chains parallel to the **b** axis.

In the case of hexachlorobenzene, the chlorine atoms are displaced above and below the ring plane: for superposed molecules the displacements are cooperative and the order extends on a range of about 5 mol. There is no correlation between neighbouring rings in a (a, c) plane.

In the high temperature disordered phase of the chloromethyl derivatives, the molecules reorient about their pseudo-sixfold axis and there is no long range order in the distribution of the chlorine and methyl groups. Nevertheless a local antiferroelectric order exists for rings superposed along the **b** direction. Moreover, as in the case of hexachlorobenzene, the substituted atoms are displaced out of the ring plane.

† Laboratoire associé au C.N.R.S.

Below the transition temperature, the antiferroelectric order extends three-dimensionally; the disorder related to the substituted atoms displacements is always present and disappears progressively when the temperature is lowered below 100 °K.

Les dérivés hexasubstitués chlorométhylés du benzène présentent une transition de phase rotationnelle à une température variable d'un composé à l'autre: 170 °K pour le 12 dichloro 3456 méthylbenzène (DCTMB), 260 °K pour le 123 trichloro 456 triméthylbenzène (TCTMB) ainsi que le montrent les mesures d'analyse thermique différentielle.⁽¹⁾ La transition de phase a été étudiée par différentes méthodes: détermination des structures⁽²⁾, RMN,⁽³⁾ mesures diélectriques.⁽¹⁾ Dans tous les cas, elle apparaît liée aux sauts orientationnels du cycle benzénique, les différents composés présentant des structures isomorphes. Toutes les phases ont une structure monoclinique: à basse température, les cycles sont empilés le long de l'axe **b** de manière à former un arrangement antiferroélectrique. Au-dessus du point de transition, les cycles tournent dans leur plan et peuvent prendre 6 positions équivalentes; l'ordre antiferroélectrique disparaît et la période est diminuée de moitié suivant les deux axes **b** et **c**. En fait, il existe déjà un certain désordre d'orientation dans la phase ordonnée de basse température; une mise en rotation de cycles benzéniques est détectée par RMN dès 190 °K pour le DCTMB et 200 °K pour le TCTMB. Ce désordre orientationnel dynamique devient de plus en plus important au fur et à mesure que la température s'élève. Le désordre apparaît complet pour la RMN au-dessus de 250 °K. Parallèlement, les mesures de constante diélectrique statique montrent une disparition de l'ordre antiferroélectrique à mesure que la température s'élève: la constante diélectrique augmente dès 100 °K. L'ensemble de ces résultats expérimentaux et leur comparaison aux résultats d'un calcul de Monte-Carlo a conduit les auteurs à admettre que la phase haute température n'était pas complètement désordonnée. On peut alors se demander quel type d'ordre caractérise la phase "désordonnée". C'est pourquoi nous avons entrepris des expériences aux rayons X en vue de rechercher l'existence d'un ordre local à *courte distance*, ordre donnant lieu à l'apparition de rayons X diffractés en dehors des taches de diffraction de Bragg: nous avons donc recherché s'il

existait dans l'espace réciproque des régions de localisation de l'intensité diffusée.

Ces expériences sont réalisées sur un montage maintenant classique :⁽⁷⁾ le faisceau issu d'un tube à anticathode de molybdène est rendu monochromatique par réflexion sur un cristal de fluorure de lithium à double courbure qui donne une image ponctuelle d'un foyer ponctuel. Le cristal est fixe et le rayonnement diffracté est recueilli sur un plaque photographique plane située dans le plan de focalisation du monochromateur (Fig. 1).

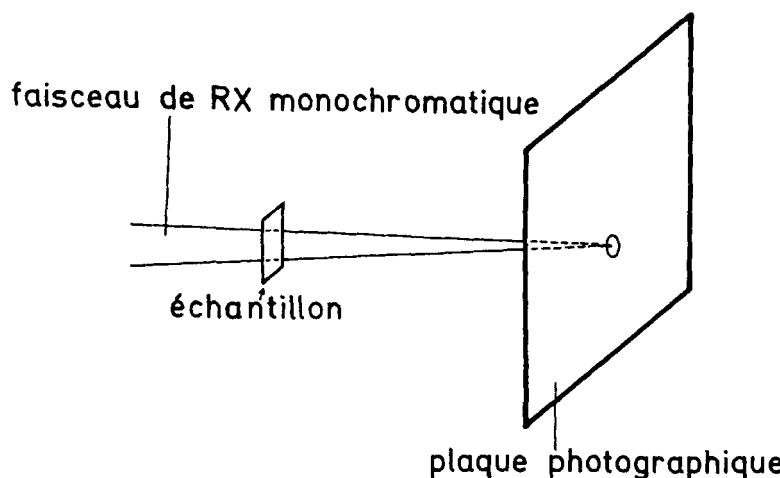
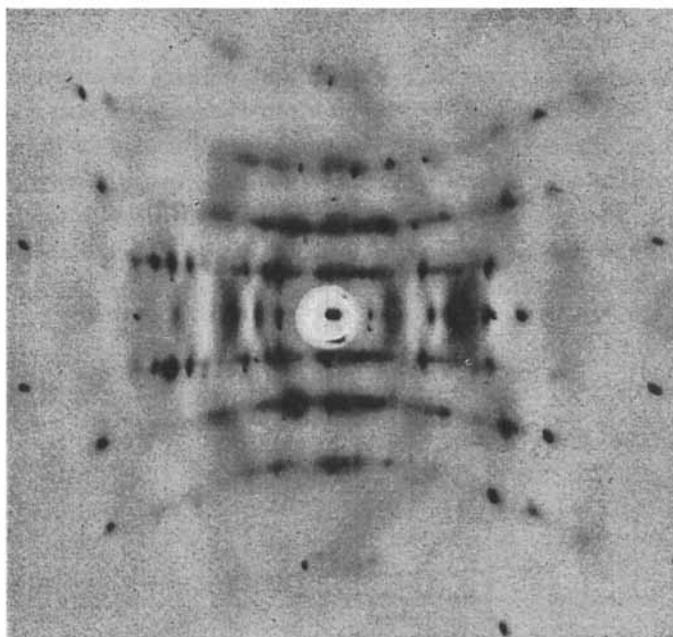


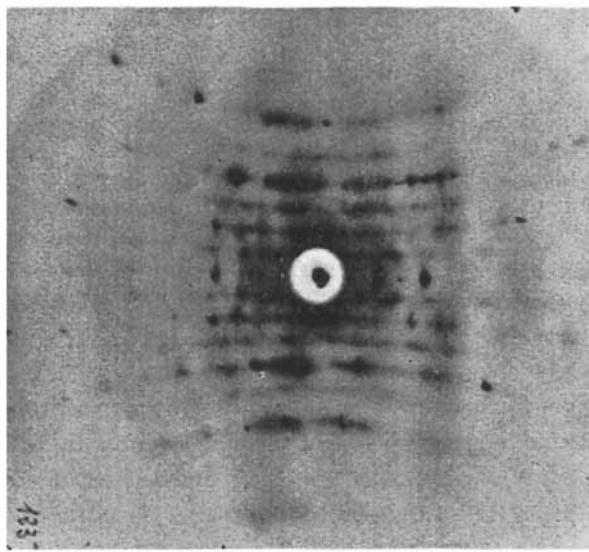
Figure 1. Schéma du montage expérimental.

Les cristaux ont la forme d'aiguilles de 1 cm de long et quelques fractions de mm d'épaisseur. L'aiguille est allongée suivant l'axe binaire. La température de l'échantillon est maintenue par un courant d'azote gazeux et peut varier de 100 à 300 °K; elle est mesurée par un thermocouple chromel-alumel et est stable à $\pm 1^\circ$ près.

Les mesures d'intensité et d'épaisseur des plans de diffusion observés sont faites par enregistrement au microdensitomètre. Nous avons effectué des mesures d'intensité intégrée (produit de l'intensité maximum par la demi largeur). Les résultats ont été moyennés sur les 3 premières strates dans le cas de l'hexachlorobenzène et sur les 5 premières dans le cas du TCTMB.



(a)



(b)

Figure 2. Photographies effectuées à 20 °C; rayonnement MoK α ; l'axe b est vertical. (a) hexachlorobenzène; (b) TCTMB.

Les diagrammes, obtenus à la température ordinaire, pour les deux composés DCTMB, et TCTMB, sont très similaires : ils mettent en évidence l'existence d'une diffusion localisée dans les plans réciproques (010). La Fig. 2b montre que la répartition de cette diffusion est relativement complexe :

- l'intensité est nulle dans le plan passant par l'origine de l'espace réciproque ;
- la diffusion existe non seulement dans les plans (010), mais dans les plans parallèles passant par les nœuds $h, k + \frac{1}{2}, l$, caractéristiques de la phase basse température.

En fait, on peut se demander si tous ces effets sont bien dus aux sauts orientationnels des cycles benzéniques ; c'est pourquoi nous avons effectué la même étude cristallographique pour l'hexachlorobenzène, composé isomorphe des deux précédents,⁽⁴⁾ mais pour lequel, si la molécule est plane, il ne peut y avoir de désordre orientationnel. La Fig. 2a montre le diagramme obtenu : la diffusion localisée dans les plans réciproques fondamentaux (010) existe également pour ce composé, mais les plans intermédiaires sont absents. Nous avons donc à interpréter les deux types de diagrammes et nous commencerons par le cas le plus simple, celui de l'hexachlorobenzène.

1. Hexachlorobenzène

Bien que les substituants soient ici tous de même nature, l'expérience montre donc que ce composé présente un certain "désordre". Aux plans de diffusion (010) correspondent dans le cristal des rangées périodiques parallèles à l'axe **b**, l'ordre entre rangées étant suffisamment perturbé pour que celles-ci diffractent les rayons X d'une manière *partiellement incohérente* : la figure réciproque d'une rangée, constituée par les plans réciproques parallèles (010), est alors visible. Nous sommes donc conduits à admettre que tous les atomes équivalents d'une même rangée parallèle à l'axe **b** sont déplacés d'un même vecteur **r** à partir de leur position moyenne déterminée par la résolution classique de la structure du cristal, le déplacement **r** devant varier d'une rangée à une autre. Une telle situation ne peut être réalisée que si les substituants (Cl) du cycle benzénique ne se trouvent pas vraiment dans le plan du cycle, mais déplacés de part et d'autre de ce plan. W. C. Hamilton *et coll.*⁽⁵⁾ ont montré par diffraction de

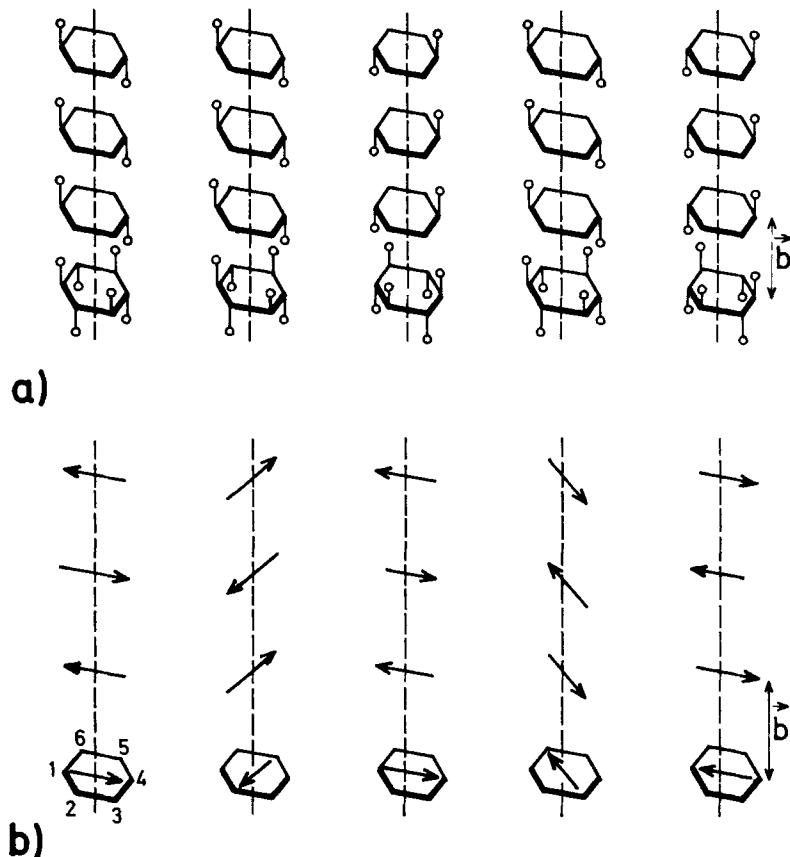


Figure 3. Schéma des corrélations linéaires:

a) Hexachlorobenzène (pour plus de clarté, tous les chlore ne sont pas représentés). Le modèle schématise la position des atomes de chlore à un instant donné, une rotation ou une vibration pouvant entraîner un changement simultané de position pour tous les chlore d'une file de molécules empilées parallèlement à l'axe b.

b) TCTMB. Chaque cycle est symbolisé par une flèche représentant son moment dipolaire. Les différents types de chaînes sont répartis au hasard; on voit ici successivement de gauche à droite des chaînes de type 4, 2, 4, 6, 1.

neutrons que la molécule d'hexaméthylbenzène avait cette configuration de symétrie ternaire dans la phase cristalline haute température. Dans ce cas, le déplacement des substituants hors du plan est inférieur à 0.1 Å. Les chlore occupent le même volume que les groupements CH_3 , il semble donc plausible que la molécule d'hexachlorobenzène prenne aussi une telle configuration non planaire pour des raisons stériques.

Nous avons donc développé dans l'annexe I un modèle où :

- pour un même cycle benzénique, les substituants sont alternativement déplacés, parallèlement à l'axe **b**, de part et d'autre du plan du cycle. On a donc ainsi deux conformations possibles pour la molécule se déduisant l'une de l'autre par rotation de $\pi/3$ autour de l'axe ternaire ;
- les cycles superposés ont une conformation identique, les atomes correspondants étant tous déplacés dans la même direction ; —il n'existe *aucune corrélation* entre les déplacements des atomes appartenant à deux cycles non superposés.

La structure correspondante est représentée Fig. 3a. Le calcul effectué dans l'annexe I montre qu'un tel modèle rend bien compte des diffusions observées. Il faut cependant remarquer que les deux conformations étant également probables, la conformation moyenne de chaque cycle reste plane. Ce déplacement alternatif de chaque substituant semble très vraisemblable, puisqu'il a déjà été mis en évidence dans l'hexaméthylbenzène.

Nous avons de plus mis en évidence une corrélation linéaire des déplacements des atomes de chlore. L'examen de diagrammes de rayons X et en particulier de la largeur des plans de diffusion nous permet de mesurer la portée de ces corrélations qui s'étendent sur 5 cycles benzéniques à la température ordinaire. Ceci signifie que les mouvements atomiques, liés à l'agitation thermique, mettent en jeu des corrélations très anisotropes et plus importantes suivant l'axe **b**.

Les rayons X ne nous permettent malheureusement pas d'obtenir des renseignements plus précis sur la dynamique de ce cristal. Cependant, la variation de l'intensité diffusée avec la température (Fig. 4) montre qu'il s'agit vraisemblablement d'un mouvement analogue à l'agitation thermique, dont l'amplitude décroît avec la température, ce qui entraîne une diminution d'intensité tandis que la longueur des corrélations ne varie pas de façon sensible.

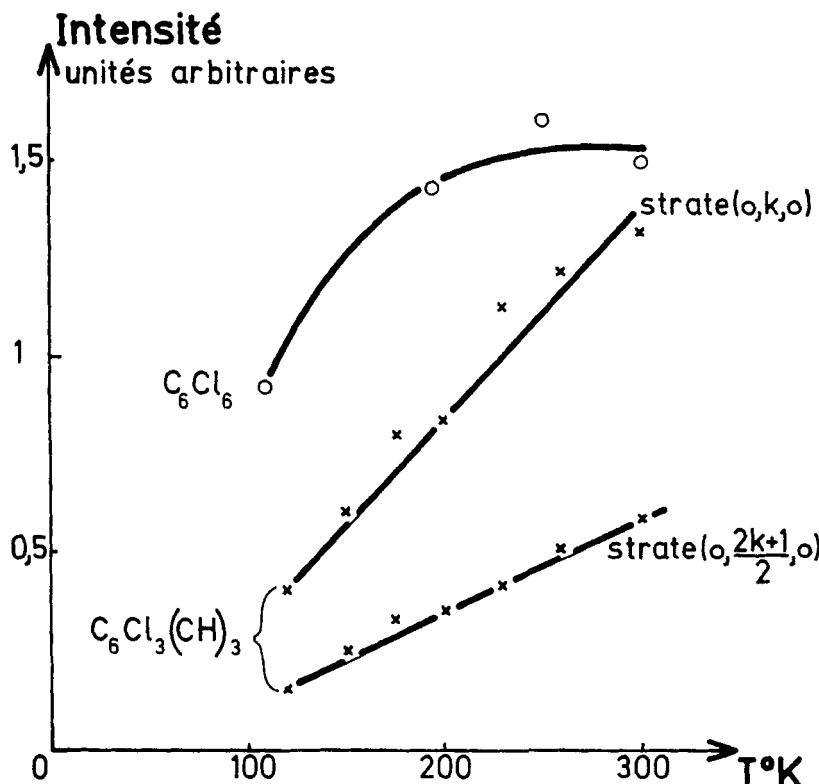


Figure 4. Variation avec la température de l'intensité diffusée dans les plans.

2. Dérivés Chlorométhylés du Benzene

Les deux composés DCTMB et TCTMB donnant des résultats très similaires, nous discuterons uniquement le cas du TCTMB. A la température ambiante, c'est-à-dire dans le cas de la phase stable à haute température, nous pouvons distinguer deux types de diffusions :

—les diffusions localisées dans les plans (010) qui sont tout à fait analogues à celles obtenues pour l'hexachlorobenzène. Le groupement méthyle et l'atome de Cl ayant sensiblement le même encombrement, nous interprétons donc également cet effet par le déplacement de ces substituants de part et d'autre du plan du cycle, déplacement mettant en jeu des corrélations anisotropes, dirigées suivant β et s'étendant à la température ambiante sur environ 5 cycles ;

—les diffusions localisées dans les plans intermédiaires passant par les nœuds $h, k + \frac{1}{2}, l$ qui correspondent toujours à un ordre local anisotrope mettant en jeu des rangées périodiques parallèles à **b**, mais, cette fois, la période est double de celle du cristal. Ces diffusions prouvent donc que *localement* les cycles ne se réorientent pas d'une manière complètement désordonnée, mais de façon à préserver partiellement l'ordre antiferroélectrique. Nous avons donc admis, pour la phase haute température de ce cristal, la structure décrite Fig. 3b : dans le plan des cycles, les 6 orientations possibles sont également probables, mais dans la direction de l'axe **b** l'empilement est antiferroélectrique et le calcul des diffusions effectué dans l'annexe II montre qu'un tel modèle rend bien compte des résultats expérimentaux.

La longueur de corrélation caractérisant cet ordre linéaire antiferroélectrique peut être mesurée à partir de la largeur des plans de diffusion : elle est aussi de l'ordre de 5 distances entre cycles benzéniques superposés. Pour ces composés, la structure à température ambiante est donc caractérisée par des réorientations correlées des cycles benzéniques superposés, associées à un déplacement parallèle à l'axe **b** des substituants superposés. Ces déplacements ne sont pas correlés d'un cycle au voisin dans le plan (**a**, **c**). Le calcul complet de l'intensité diffusée par le cristal devrait donc tenir compte à la fois, pour une même file linéaire, du déplacement parallèle à **b** et de l'ordre local antiferroélectrique. Autrement dit, les calculs effectués dans les annexes I et II expliquent bien les observations expérimentales, mais correspondent à une description très simplifiée des diffusions données par les composés chlorométhylés du benzène.

Nous avons décrit ci-dessus l'ordre local régnant dans la phase désordonnée stable à l'ambiante. Lorsqu'on refroidit le cristal, les phénomènes sont plus complexes : en effet, bien qu'apparaissent les taches de diffraction supplémentaires, dues à la période double suivant **b** de la phase basse température, il subsiste une intensité diffusée dans les plans réciproques passant par ces taches de surstructure. Alors que l'ordre antiferroélectrique s'établit dans un domaine de température relativement étroit, 10° au voisinage de 260°K , les diffusions subsistent et leur variation avec la température est lente et progressive (Fig. 4). Elles traduisent donc une mise en ordre progressive lorsqu'on refroidit le cristal.

L'ensemble des diffusions observées semble pouvoir s'expliquer uniquement en considérant un mouvement d'ensemble des substituants des cycles benzéniques parallèlement à l'axe **b**, comme dans le cas de l'hexachlorobenzène. En effet, les déplacements n'étant pas correlés d'un cycle au cycle voisin dans le plan (**a**, **c**), on observerait ici encore la figure de diffraction de chaînes linéaires partiellement incohérentes, c'est-à-dire une diffusion localisée dans les plans réciproques (010). Comme, cette fois, l'ordre antiferroélectrique introduit un doublement de période le long des rangées considérées, les plans de diffusion sont deux fois plus serrés et passent à la fois par les nœuds fondamentaux et les nœuds de surstructure de la phase basse température.

Cependant, dans ce cas, la mise en ordre des dipôles devrait entraîner une variation rapide de l'intensité diffusée au moment de la transition cristallographique. Or, lorsqu'on considère la variation avec la température de l'intensité des diffusions observées, on peut faire deux remarques :

1) le comportement du TCTMB est très différent de celui de l'hexachlorobenzène. Pour ce dernier, les diffusions varient avec la température d'une manière tout à fait compatible avec un effet d'agitation thermique. Par contre, l'intensité des diffusions observées dans le cas du TCTMB décroît dès le voisinage de la température ambiante et devient très faible au voisinage de 100 °K, sans présenter d'anomalie importante au voisinage de la transition de phase.

2) le rapport d'intensité des plans de diffusion "fondamentaux" et de "surstructure" est sensiblement constant (2,5) dans tout le domaine de température exploré. D'autre part, l'épaisseur des plans de diffusions ne semble pas varier lors de la transition de phase, c'est-à-dire que la taille des régions linéaires correlées reste la même lors de l'établissement de l'ordre antiferroélectrique qui s'étend à grande distance.

L'ensemble de ces observations tend à suggérer qu'il subsiste, même *au-dessous du point de transition*, des régions du cristal où ont lieu des *mouvements orientationnels* entraînant 5 ou 6 cycles superposés. Ces régions disparaissent au-dessous de 100 °K, ce qui est en accord avec les résultats des mesures diélectriques.⁽¹⁾ Nos expériences

ne permettent malheureusement pas de préciser si ces effets proviennent de fluctuations apparaissant au hasard dans le cristal ou de régions désordonnées qui pourraient être localisées aux frontières des domaines mis en évidence par R. Fourme.⁽²⁾

3. Discussion

L'étude par diffusion des rayons X des composés hexasubstitués du benzène nous a permis de mettre en évidence l'existence de corrélations linéaires dans les mouvements atomiques.

Dans le cas de l'hexachlorobenzène, les atomes de chlore sont déplacés en dehors du plan des cycles benzéniques. Il existe ainsi deux conformations de la molécule réparties également dans tous les sites du réseau avec cependant des corrélations linéaires s'étendant sur 5 cycles. Nos expériences ne permettent pas de distinguer si le passage d'une configuration à une autre est engendrée par un mouvement des atomes de chlore traversant le plan du cycle ou par une rotation de 60° autour de l'axe ternaire. Cependant, étant donné l'encombrement des substituants, le mouvement par sauts orientationnels semble plus probable.

Lorsqu'on passe à la phase haute température des dérivés chlorométhylés du benzène, les déplacements correlés des substituants hors du plan du cycle coexistent toujours avec les sauts orientationnels. Il s'ajoute, dans ce cas, un ordre local antiferroélectrique limité à la direction de corrélation. Dans la phase ordonnée, les mêmes phénomènes subsistent, avec une intensité plus faible, et tout désordre semble pratiquement disparaître au-dessous de 100 °K.

Enfin, nous pouvons remarquer que la portée des corrélations linéaires est dans tous les cas de l'ordre de 5 cycles benzéniques. Cette longueur de corrélation, établie d'après les mesures de rayons X, est comparable à celle que l'on peut tirer des mesures de constante diélectrique ainsi que le montre le calcul ci-dessous qui nous a été communiqué par Brot.⁽⁶⁾

Si les corrélations d'orientation alternées sont nulles dans les directions **a** et **c**, et s'atténuent exponentiellement dans la direction **b**, avec une longueur de corrélation *l* (exprimée en unité *b*) on doit avoir,⁽¹⁾ pour le paramètre de corrélation diélectrique *g*, en notant **u** le vecteur unitaire le long du dipole, et en affectant de l'indice ₀ la

molécule de référence :

$$\begin{aligned}
 g &= \mathbf{u}_0 \sum_{-8}^{+8} \mathbf{u}_i \\
 &= 2 \sum_0^8 (-1)^n \exp(-n/l) - 1 = \frac{2}{1 + \exp(-1/l)} - 1
 \end{aligned} \tag{1}$$

A température ambiante, la valeur expérimentale de g est voisine de 0,4 dans TCTMB. Un calcul de Monte Carlo plus élaboré, portant sur 240 molécules, effectué par Brot et Darmon⁽¹⁾ a fourni un chiffre en accord avec cette valeur expérimentale. En analysant ces calculs dans le cas de la température ambiante, ces auteurs ont constaté qu'effectivement les corrélations selon \mathbf{b} dominaient.

Dans l'interprétation simplifiée par l'équation ci-dessus, on trouve que $g = 0,4$ si $l = 1,2$. Ceci correspond à 3,4 molécules correlées en moyenne. Ce chiffre est en accord avec celui que nous trouvons par diffusion des rayons X.

En fait, ce calcul simplifié ne tient pas compte de la contribution au moment dipolaire due au déplacement des substituants du benzène hors du plan du cycle. Notons que ce déplacement est sans doute très faible et que, par conséquent, le calcul de Monte-Carlo de Brot et Darmon, établi dans le cas des molécules planes, reste valable.

Remerciements

Nous remercions C. Brot, I. Darmon et R. Fourme pour les discussions et commentaires concernant cette étude ainsi que pour la fourniture des cristaux de DCTMB et TCTMB.

Annexe I

HEXACHLOROBENZÈNE

Admettons que les atomes de Cl substitués sur un même cycle soient alternativement déplacés de $+r$ et $-r$ à partir de leur position moyenne située dans le plan du cycle.

L'amplitude diffractée par les 6 chlore considérés, en un point quelconque du réseau réciproque défini par le vecteur \mathbf{s} , sera donnée par l'expression suivante :

$$A(s) = \exp[2\pi is(ua + vb + wc)] \cdot [F \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) + F^* \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s})]$$

u, v, w , sont les coordonnées numériques du point 0, centre du cycle ; F est le facteur de structure correspondant aux 3 positions des chlores 1, 3, 5, caractérisées par les vecteurs $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_5$ (Fig. 3).

$$F = F_{135} = f_{\text{Cl}} [\exp(2\pi is\mathbf{R}_1) + \exp(2\pi is\mathbf{R}_3) + \exp(2\pi is\mathbf{R}_5)]$$

$$F^* = F_{246}$$

Considérons maintenant l'empilement des cycles parallèlement à l'axe \mathbf{b} et introduisons des files linéaires de N_2 molécules d'hexachlorobenzène. Dans chaque file, les chlore 1, 3, 5, d'une part, et 2, 4, 6, d'autre part, sont tous déplacés de la même quantité $+\mathbf{r}$ ou $-\mathbf{r}$. Pour différentes files parallèles, le déplacement d'un type de chlore peut prendre au hasard la valeur $+\mathbf{r}$ ou $-\mathbf{r}$.

L'amplitude totale diffractée par le cristal va s'écrire :

$$A(s) = \frac{\sin N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} \sum_u \sum_w \exp[2\pi is(ua + wc)] \\ \cdot [F \exp(\epsilon_{uw} 2\pi is \cdot \mathbf{r}) + F^* \exp(-\epsilon_{uw} 2\pi is \cdot \mathbf{r})]$$

ϵ_{uw} prenant d'un cycle à l'autre dans le plan (010) et au hasard la valeur +1 ou -1.

$$A(s) = \frac{\sin N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} \sum_u \sum_w \exp[2\pi is(ua + wc)] \\ \cdot [(F + F^*) \cos(2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) + i\epsilon_{uw}(F - F^*) \sin 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}]$$

$$A(s) = \frac{\sin N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} [(F + F^*) \cos 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} \sum_u \sum_{uw} \exp[2\pi is(ua + wc)] \\ + i \sum_u \sum_w \epsilon_{uw} (F - F^*) \sin 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} \exp[2\pi is(ua + wc)]]$$

$$A(s) = (F + F^*) \cos(2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) \frac{\sin N_1 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}} \frac{\sin N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} \frac{\sin N_3 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}} \\ + i(F - F^*) \sin 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} \frac{\sin N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} \sum_u \sum_w \epsilon_{uw} \\ \cdot \exp[2\pi is(ua + wc)]$$

N_1, N_3 étant le nombre de cycles dans les directions \mathbf{a} et \mathbf{c} .

L'intensité diffractée va donc comporter plusieurs termes :

$$I_1(s) = (F + F^*)^2 \cos^2(2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) \frac{\sin^2 N_1 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}} \frac{\sin^2 N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} \frac{\sin^2 N_3 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}}$$

$$I_2(s) = [F - F^*]^2 \sin^2(2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) \frac{\sin^2 N_2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} N_1 N_3$$

Le terme $I_1(s)$ représente l'intensité diffractée sur les nœuds du réseau réciproque, c'est-à-dire correspondant aux taches de diffraction de Bragg.

Le terme $I_2(s)$ représente l'intensité diffusée en dehors des nœuds de Bragg : nous voyons qu'elle est localisée dans les plans (010) du réseau réciproque : $s \cdot b = k$. D'autre part, on peut observer que :

—l'intensité est nulle au centre de l'espace réciproque. Ceci est commun à tous les désordres de déplacement.⁽⁷⁾

—lorsque le déplacement r est parallèle à b , l'intensité diffusée est nulle dans le plan réciproque (010) passant par l'origine, ce qui correspond bien aux observations expérimentales (Fig. 2).

L'intensité devrait être également nulle lorsque $F - F^* = 0$, c'est-à-dire en particulier lorsque $s \cdot R_1 = s \cdot R_3 = s \cdot R_5 = 0$, soit le long de l'axe perpendiculaire au plan des cycles. En fait, le cristal d'hexachlorobenzène renferme deux molécules par maille ayant des orientations différentes ; donc, on ne peut observer un tel phénomène.

Ce calcul simplifié ne tient pas compte du fait que la maille renferme deux molécules d'hexachlorobenzène ayant des orientations différentes. Par conséquent, seul un calcul détaillé et un modèle plus complet permettraient de prévoir la variation de l'intensité diffusée dans le plan.

Annexe II

TRICHLOROTRIMÉTHYLBENZÈNE

Considérons cette fois un ensemble de chaînes antiferroélectriques analogue à celui décrit Fig. 3b. Les chaînes sont parallèles à l'axe b et formées alternativement d'atomes de Cl et de groupement CH_3 . Pour deux cycles benzéniques superposés suivant l'axe b , les positions des Cl et des méthyle s'inversent et l'amplitude diffractée par une chaîne de cycles peut s'écrire :

$$A_1(s) = \exp 2\pi i s(u\mathbf{a} + w\mathbf{c}) \sum_v [F_1 \exp(2\pi i s \cdot 2v\mathbf{b}) + F_1^* \exp(2\pi i s \cdot (2v+1)\mathbf{b})]$$

u, v, w sont les coordonnées numériques du centre du cycle benzénique ; F_1 et F_1^* représentent les facteurs de structure de 2 cycles superposés.

Si, en lère approximation, on admet que le pouvoir diffusant provient

uniquement des atomes de Cl :

$$F_1 = f_{\text{Cl}} [\exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_1) + \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_2) + \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_3)] = A + iB$$

L'amplitude diffractée par cette chaîne s'écrit encore :

$$A_1(\mathbf{s}) = \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot (u\mathbf{a} + w\mathbf{c})) \frac{\sin 2\pi N_2' \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} [F_1 + F_1^* \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{b})]$$

N_2' étant le nombre de mailles contenu dans une chaîne, soit la moitié du nombre de molécules de TCTMB.

Lorsqu'on considère l'ensemble des 6 configurations possibles pour les chaînes parallèles à \mathbf{b} , on constate qu'elles peuvent être groupées 2 à 2 puisque :

$$F_4 = F_1^* = A - iB$$

L'amplitude diffractée par un cristal bâti uniquement à partir de chaînes de types 1 et 4 placées aux nœuds du réseau plan (u, w) s'écrit :

$$A(\mathbf{s}) = \frac{\sin 2\pi N_2' \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} \sum_{u,w} [(A + i\epsilon(u, w)B) + (A - i\epsilon(u, w)B) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{b})]$$

ϵ prenant au hasard les valeurs +1 et -1.

L'intensité diffusée en dehors des nœuds du réseau réciproque s'écrit donc :

$$I(\mathbf{s}) = N_1 N_3 \frac{\sin^2 2\pi N_2' \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}} B^2 |1 - \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{b})|^2$$

où N_1 et N_3 représentent le nombre de molécules dans les directions \mathbf{a} et \mathbf{c} .

En fait nous n'avons tenu compte que des 2 configurations opposées 1 et 4, le terme B^2 doit être remplacé par la moyenne prise sur les 3 configurations 1, 2, 3 :

$$\frac{B_1^2 + B_2^2 + B_3^2}{3}$$

Nous avons donc :

$$I(\mathbf{s}) = 4N_1 N_3 \frac{\sin^2 2\pi N_2' \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}}{\sin^2(2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b})} B^2 \sin^2(\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{b})$$

L'intensité diffusée est concentrée dans les plans réciproques perpendiculaires à l'axe \mathbf{b} et passant par les nœuds $h, 2k+1/2, l$: les plans de diffusions sont donc parallèles aux plans réciproques

(010) et passent par les nœuds de surstructure caractéristiques de la phase stable à basse température. Un tel modèle, ou l'arrangement *local*, le long d'une file linéaire, reste antiferroélectrique, sans mise en ordre dans le plan, (**a**, **c**), rend bien compte de l'existence des "plans de diffusion de surstructure" mais n'explique pas ceux qui passent par les nœuds fondamentaux. L'ensemble de la figure de diffusion ne peut être expliqué qu'en introduisant un déplacement d'ensemble des chaînes antiferroélectriques parallèlement à l'axe **b**.

BIBLIOGRAPHIE

1. Brot, C. et Darmon, I., *J. Chem. Phys.* **53**, 2271 (1970).
2. Fourme, R. et Renaud, M., *Mol. Cryst. et Liquid Cryst.*, **17**, 233 (1972).
3. Brot, C., Darmon, I. et Dat Xuong, N., *J. Chim. Phys.*, **64**, 1061 (1967). Chezeau, J. M., Strange, J. H. et Brot, C., *J. Chem. Phys.* **56**, 1380 (1972).
4. Tulinsky, A. et Whithe, J. G., *Acta Cryst.* **11**, 7 (1958).
5. Hamilton, W. C., Edmonds, J. W., Tippe, A. et Rush, J. J., *Faraday Disc.*
6. Brot, C., communication personnelle.
7. Comes, R., Lambert, M. et Guinier, A., *Acta Cryst.* **A26**, 244 (1970).