

Anisotropies Diamagnétiques Moléculaires Expérimentales des Composés Aromatiques Condensés

PAR G. VAN DEN BOSSCHE ET R. SOBRY

Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 6 juin 1979, accepté le 30 septembre 1980)

Abstract

For explaining diamagnetic effects observed in condensed aromatic compounds, their molecular diamagnetic anisotropies must be known. A method is proposed which, on the basis of relatively accurate structural data and of two experimental crystal anisotropies, allows the determination of molecular anisotropies in the plane and perpendicular to it. For monoclinic compounds whose magnetic tensor has no revolution symmetry, it is necessary to correct to first order the orientation of the principal magnetic axes of the crystal with respect to revolution symmetry. The proposed method is applied and discussed in the case of ten condensed aromatic compounds which crystallize in the orthorhombic and monoclinic systems. It yields, in some cases, molecular anisotropies very different from those suggested by different authors. One very simplified model produces results which fit in with the molecular anisotropies obtained as long as the arrangement of the rings is not too complex.

Introduction

Dans un article antérieur (Van den Bossche & Sobry, 1974), nous avons mis en évidence les relations linéaires qui, à partir des susceptibilités cristallines, permettent de déduire les susceptibilités moléculaires. En appliquant l'additivité tensorielle au niveau de la molécule, nous exprimons les composantes du tenseur moléculaire en termes de combinaisons linéaires des composantes de tenseurs élémentaires associés à un squelette et à différentes substitutions effectuées sur ce squelette.

La détermination, par la méthode des moindres carrés, des meilleures solutions de l'ensemble des équations relatives à différents composés faisant intervenir des squelettes et des groupements communs permet d'obtenir les tenseurs élémentaires associés aux squelettes et groupements. Sur la base de ces résultats, on peut envisager l'élaboration d'une systématique pour

les anisotropies, analogue à celles qui ont été développées pour les susceptibilités moyennes.

Nous nous proposons d'appliquer cette méthode pour l'interprétation des caractéristiques diamagnétiques des composés aromatiques condensés. Jusqu'à présent, aucune systématique incrémentale des atomes et (ou) des liaisons n'a permis de décrire, avec une précision suffisante, les susceptibilités moyennes expérimentales et les anisotropies moléculaires de ces composés (Haberditzl, 1976). Par ailleurs, la diversité des données expérimentales de la littérature, tant en ce qui concerne les susceptibilités moyennes que les anisotropies cristallines, complique singulièrement la détermination des susceptibilités principales moléculaires (SPM) expérimentales. Dans ces conditions, les comparaisons entre les résultats souvent divergents des modèles théoriques ou semi-empiriques et les données moléculaires expérimentales se révèlent toujours très délicates.

La première étape de cette étude consiste à déterminer aussi précisément que possible les SPM et à mettre en évidence les paramètres qui influencent cette détermination et qui en définissent la précision.

Principe de la détermination des anisotropies moléculaires

Les tenseurs χ et χ' représentent le tenseur cristallin respectivement rapporté pour le premier aux axes principaux magnétiques du cristal (APC) et pour le second aux axes cristallographiques orthogonaux a , b , c ou a , b , c' puisque les composés étudiés cristallisent soit dans le système orthorhombique soit dans le système monoclinique. De même, les tenseurs \mathbf{K} et \mathbf{K}' représentent le tenseur moléculaire rapporté respectivement aux axes principaux magnétiques de la molécule (APM) et à un système d'axes L , M , N liés à la molécule et choisis *a priori*, de sorte que l'on peut écrire $\mathbf{K}' = \mathbf{UKU}$.

Conformément à l'usage, les susceptibilités moléculaires suivant les axes L , M et N sont respectivement désignées par $K'_L(K'_{11})$, $K'_M(K'_{22})$ et $K'_N(K'_{33})$,

la susceptibilité moyenne par $\bar{\chi}$ et les susceptibilités principales du cristal (SPC) par :

	orthorhombique	monoclinique
χ_{11}	$\chi_a (= \chi'_{11})$	χ_1
χ_{22}	$\chi_b (= \chi'_{22})$	$\chi_3 (= \chi'_{22})$
χ_{33}	$\chi_c (= \chi'_{33})$	$\chi_2 (\chi_2 < \chi_1)$

Dans un cristal monoclinique, l'orientation de χ_1 est repérée par l'angle φ , entre χ_1 et a , celui-ci étant compté positivement dans l'angle obtus (a, c).

1. Anisotropies cristallines

Pour déterminer le tenseur χ' , on effectue généralement trois mesures d'anisotropies correspondant à trois suspensions orthogonales du cristal. De plus, dans un cristal monoclinique, on mesure l'angle φ . A partir de deux de ces anisotropies, de $\bar{\chi}$ et de la valeur mesurée de φ , on déduit χ . La troisième anisotropie mesurée permet de contrôler la compatibilité des deux autres et de l'angle φ . Les erreurs expérimentales sont de l'ordre du pourcent sur les anisotropies et de l'ordre du 1/2 degré sur φ .

De façon générale, on considère que les mesures effectuées sur un cristal déterminé constituent un tout indissociable. En réalité, les différentes mesures d'anisotropies sont réalisées indépendamment; puisque les mesures sont effectuées sur un cristal, on peut estimer que ces anisotropies mesurées sont relatives à une substance pure; les erreurs expérimentales proviennent de l'appareillage utilisé, de l'observateur ou encore du faciès plus ou moins favorable du cristal. Dans ces conditions, il n'y a aucune raison de considérer que les trois anisotropies mesurées sont indissolublement liées. A la limite, rien n'empêche de déterminer χ à partir des mesures d'auteurs différents.

2. Anisotropies moléculaires

Pour déterminer les SPM, les auteurs ont traditionnellement utilisé la méthode de Lonsdale & Krishnan (1936). Celle-ci permet de calculer \mathbf{K}' , en postulant qu'il est diagonal dans les axes L , M et N .

Les molécules aromatiques condensées sont quasiment planes; elles présentent une susceptibilité K'_N perpendiculaire au plan très élevée. L'anisotropie dans le plan de la molécule est toujours très petite comparativement à l'anisotropie moyenne plan-hors plan. Pour cette raison, plusieurs auteurs ont supposé que les tenseurs moléculaires étaient de révolution et ont seulement déterminé K'_N et $K_{\parallel} = (K'_L + K'_M)/2$. Cette dernière susceptibilité ne dépend pas de l'orientation des APM par rapport aux axes L et M . Dans certains cas favorables, des raisons de symétrie permettent de choisir avec certitude les axes dans le plan de la molécule ou, le cas échéant, d'affirmer que le tenseur moléculaire est de révolution autour de N .

Compte tenu de la forte dépendance des susceptibilités moléculaires par rapport à la valeur choisie pour $\bar{\chi}$, on doit considérer que, dans tous les cas, seule l'anisotropie $K_{\parallel} - K'_N$ peut être considérée comme crédible.

Nous désignerons par A_{ij} le cosinus directeur de l'axe moléculaire i lié à une quelconque des molécules de la maille par rapport à l'axe cristallographique j ; les matrices correspondant aux molécules équivalentes de la maille se déduisent de A par l'application des opérations de symétrie du système cristallin.

Dans ces conditions, nous pouvons écrire

$$\chi' = \frac{1}{N_m} \sum (\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K}' \mathbf{A}) = \frac{1}{N_m} \sum (\tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{U}} \mathbf{K} \mathbf{U} \mathbf{A})$$

où \sum représente la sommation sur les N_m molécules équivalentes de la maille et a pour effet d'annuler tous les termes non diagonaux dans le système orthorhombique et seulement χ'_{12} et χ'_{23} dans le système monoclinique. Plus explicitement,

$$\chi'_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 A_{ki} K'_{kl} A_{lj} \quad (1)$$

ou ce qui est équivalent

$$\chi'_{ij} = \sum_{k=1}^3 C_{ki} K_{kk} C_{kj} \quad (2)$$

avec $\mathbf{C} = \mathbf{U} \mathbf{A}$. ($i = j = 1, 2, 3$ et, en outre, pour un monoclinique $i \neq j, i + j = 4$.)

La détermination des SPM postule la résolution d'un système de trois ou quatre équations, ce qui implique le choix *a priori* de trois ou d'un seul des APM.

Dans la méthode de Lonsdale & Krishnan (1936), les trois APM sont toujours supposés connus; la quatrième équation éventuelle est utilisée pour recalculer la valeur de φ et sert de contrôle.

Dans notre méthode (Van den Bossche & Sobry, 1974), nous préférons résoudre l'un des systèmes (1) ou (2), éventuellement par moindres carrés; notre démarche se réduit à celle de Lonsdale et de Krishnan pour un cristal orthorhombique dont \mathbf{K} n'est pas de révolution. Dans le cas d'un cristal monoclinique où, seule la normale N au plan de la molécule peut être choisie comme axe magnétique principal, nous considérons une inconnue supplémentaire: le terme K'_{12} du tenseur moléculaire \mathbf{K}' . La diagonalisation de ce tenseur fournit la direction des deux autres APM; systématiquement, nous prenons $K_{11} > K_{22}$ et $K_{33} = K'_N$, ce qui fixe univoquement les matrices \mathbf{U} et \mathbf{C} .

Compte tenu de la relation entre les tenseurs cristallins χ et χ' et du système (1), nous pouvons écrire sous forme symbolique

$$\mathbf{Y} = \mathbf{B} \mathbf{X} \quad (3)$$

où \mathbf{Y} est le vecteur colonne dont les trois premières composantes sont respectivement égales à χ_{11} , χ_{22} , χ_{33} et dont les trois dernières composantes sont nulles; le vecteur χ est le vecteur colonne des inconnues. La matrice \mathbf{B} dépend de \mathbf{A} et, pour un monoclinique, de l'angle φ ; elle est construite comme nous l'avons expliqué antérieurement (Van den Bossche & Sobry, 1974).

3. L'angle φ dans les composés aromatiques condensés monocliniques

Dans les APC, nous avons

$$\chi_1 = \cos^2 \varphi \chi'_{11} + \sin^2 \varphi \chi'_{33} + 2 \cos \varphi \sin \varphi \chi'_{13},$$

$$\chi_2 = \sin^2 \varphi \chi'_{11} + \cos^2 \varphi \chi'_{33} - 2 \cos \varphi \sin \varphi \chi'_{13},$$

$$\chi_3 = \chi'_{22}$$

et

$$\chi_{12} = (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \chi'_{13} - \cos \varphi \sin \varphi (\chi'_{11} - \chi'_{33}) = 0.$$

Cette dernière relation traduit simplement le caractère diagonal du tenseur χ et elle implique

$$\operatorname{tg} 2\varphi = 2\chi'_{13}/(\chi'_{11} - \chi'_{33}).$$

Comme la matrice \mathbf{C} est orthogonale, nous avons, à partir de (2):

$$\begin{aligned} \chi'_{11} - \chi'_{33} &= (C_{33}^2 - C_{31}^2)(K_{11} - K_{33}) \\ &\quad + (C_{23}^2 - C_{21}^2)(K_{11} - K_{22}) \end{aligned}$$

et

$$\chi'_{13} = -[C_{31} C_{33}(K_{11} - K_{33}) + C_{21} C_{23}(K_{11} - K_{22})].$$

L'anisotropie dans le plan de la molécule est négligeable devant $K_{11} - K_{33}$ de sorte qu'en première approximation, $K_{11} - K_{22} = 0$ et, par suite,

$$\operatorname{tg} \varphi \simeq \operatorname{tg} 2\varphi_0 = 2C_{31} C_{33}/(C_{31}^2 - C_{33}^2).$$

Puisque χ_1 est, par définition, supérieur à χ_2 , nous déduisons

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = -C_{31}/C_{33} = -A_{31}/A_{33} \quad (0 \leq \varphi_0 < \pi). \quad (4)$$

Pour une molécule dont \mathbf{K} est de révolution, l'APC se trouve à l'intersection du plan de la molécule et du plan (a,c') ; si \mathbf{K} est presque de révolution, il s'écartera progressivement de cette position idéale au fur et à mesure que l'anisotropie dans le plan augmentera. Au premier ordre, nous pouvons écrire φ sous la forme

$$\varphi \simeq \varphi_0 + \alpha(K_{11} - K_{22})/(K_{11} - K_{33}) \quad (5)$$

avec

$$\alpha = -C_{12} C_{22} C_{32}/(C_{31}^2 + C_{33}^2)^2. \quad (6)$$

Le rapport des anisotropies est toujours très petit pour les aromatiques. Le coefficient α est également petit sauf si C_{31}^2 et C_{33}^2 sont eux-mêmes petits, c'est-à-dire sauf si le plan de la molécule est faiblement incliné par rapport au plan (a,c') . Il en résulte que, en dehors de ce dernier cas, la correction au premier ordre est négligeable. Le terme correctif est nettement inférieur aux erreurs expérimentales. Par conséquent,

1. la valeur expérimentale de φ sera avantageusement remplacée par la valeur théorique φ_0 ,

2. la mesure de l'angle φ fournit directement la direction de l'intersection du plan de la molécule avec le plan (a,c') .

Tableau 1. *Caractéristiques structurales*

Composés	Structure		Cosinus directeurs					
	Référence	Système	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{31}	A_{32}	A_{33}
Benzène	Cox, Cruickshank & Smith (1958)*	O	0,2738	-0,9613	0,0315	-0,7094	-0,2240	-0,6683
Naphtalène	Cruickshank (1957)*	$M\beta = 122,92^\circ$	-0,3226	-0,8727	-0,3664	0,8400	-0,4424	0,3143
Anthracène	Mason (1964)*	$M\beta = 124,7^\circ$	-0,3183	-0,8947	-0,3134	0,8094	-0,4286	0,4015
Phénanthrène	Kay, Okaya & Cox (1971)*	$M\beta = 98,01^\circ$	-0,4578	-0,8730	0,1681	0,8570	-0,4836	-0,1777
Pyrène	Jones & Yerkess (1971) Allmann (1970) Hazell, Larsen & Lehmann (1972)*	$M\beta = 100,28^\circ$	-0,4781	-0,2171	-0,8510	0,6428	-0,7468	-0,1706
Chrysène	Burns & Iball (1960)*	$M\beta = 116,20^\circ$	0,4820	-0,8733	0,0702	-0,8502	-0,4856	-0,2032
Triphénylène	Ahmed & Trotter (1963) Ferraris, Jones & Yerkess (1973)*	O	0,5006	-0,4026	-0,7663	0,5397	-0,5469	0,6400
Pérylène	Cameran & Trotter (1964)*	$M\beta = 100,55^\circ$	-0,1225	-0,0044	-0,9925	0,8175	-0,5675	-0,0984
1:2,5:6-Dibenzoanthracène	Robertson & White (1956)*	$M\beta = 103,5^\circ$	-0,9243	-0,3790	-0,0461	-0,3798	0,9250	0,0107
Coronène	Fawcett & Trotter (1965)*	$M\beta = 110,9^\circ$	-0,0962	-0,0806	-0,9921	0,6764	-0,7365	-0,0058

* Les structures utilisées.

Données expérimentales

Nous reprenons, aux Tableaux 1 et 2, les données structurales et magnétiques des différents composés aromatiques condensés dont l'anisotropie a été mesurée.

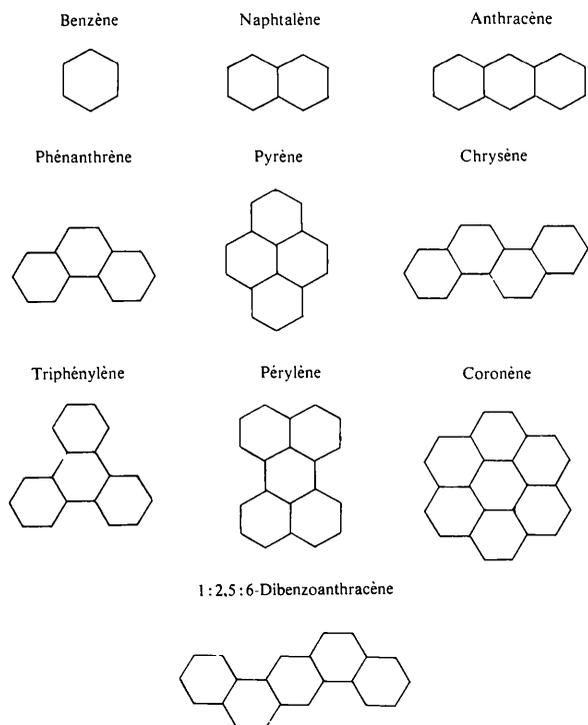


Fig. 1. Choix des axes moléculaires.

Le Tableau 1 fournit systématiquement la référence de la structure, le système cristallin (orthorhombique: *O*; monoclinique: *M*) et, le cas échéant, l'angle de la maille cristallographique. Si plusieurs structures cristallographiques sont proposées, nous indiquons par un astérisque celle dont nous utilisons les résultats.

Pour caractériser l'anisotropie moléculaire, nous nous reportons au système d'axes moléculaires, trirectangle et dextrorsum, *L*, *M*, *N*, défini de la façon suivante (Fig. 1): l'axe *N* est perpendiculaire au plan moyen des atomes de carbone (plan de la feuille) et sort du plan de la figure; l'axe *L* est la projection sur le plan moyen de la direction moyenne des liaisons C—C qui sont sensiblement orientées du haut vers le bas de la figure.

Pour chaque composé étudié, le Tableau 1 reprend également les cosinus directeurs A_{1j} de l'axe *L* et A_{3j} de l'axe *N* par rapport aux axes cristallographiques (*a, b, c*; *a, b, c'*).

Le Tableau 2 rassemble les résultats des mesures magnétiques. Pour chaque composé, nous reprenons les différentes déterminations de $\bar{\chi}$, des anisotropies $\Delta\chi'_1$, $\Delta\chi'_2$ et $\Delta\chi'_3$ ainsi que de l'angle φ étant entendu que les anisotropies sont définies comme suit:

	orthorhombique	monoclinique
$\Delta\chi'_1$	$\chi_c - \chi_b$	$\chi'_{33} - \chi_3$
$\Delta\chi'_2$	$\chi_a - \chi_c$	$\chi_1 - \chi_2$
$\Delta\chi'_3$	$\chi_a - \chi_b$	$\chi'_{11} - \chi_3$

Dans le cas des composés monocliniques, les valeurs des anisotropies sont directement extraites de la publication originale ou, à défaut, recalculées à partir de la valeur expérimentale de φ qui avait permis aux auteurs de déduire les susceptibilités principales cristal-

Tableau 2. Caractéristiques magnétiques

Composés	$\bar{\chi}$ (10^{-12} m ³ mol ⁻¹)	Anisotropie (10^{-12} m ³ mol ⁻¹)			Remarque	φ (°)
		$\Delta\chi'_1$	$\Delta\chi'_2$	$\Delta\chi'_3$		
Benzène	54,8; 55,6 (1)	-23,9	-3,8	-27,10		-
Naphtalène	91,6; 91,9; 92,88; 93,6	10,05	90,3	-59,1		110,41
			90,0	-58,05	(a)	110,92
		9,20	90,4	-58,40		110,8
Anthracène	129,4 (1); 129,7; 129,9; 130,0; 130,3; 131,3; 132,7; 134,2	-0,12	136,30	-81,38		116,7
			132,23	-75,3	(b)	
		6,83	140,5	-82,53	(4)	115,25 (4)
Phénanthrène	126,8; 127,6; 127,9 (1); 127,98; 128,5; 129,33; 132,0	35,0	126	-81,5		78,6
Pyrène	145,6; 147,9; 148,6 (2); 149,4; 154,9	118	97,5	33,2		75,28
		115,4	95,65	30,0		76,20
		39,4	170	-114		103,5
Triphénylène	156,6 (3); 157,9	-24,7	24,1	-0,6		-
Pérylène	159,6; 166,8; 167,0; 171,4; 174,0	-68,5	131,3	61,6		82,25 (c)
1:2,5:6-Dibenzoanthracène	190,0; 195,4	200	40	160		90
Coronène	243,3 (2); 268,0	209,96	180	30,04		90,9

Références: (1) Akamatu & Matsunaga (1953); (2) Akamatu & Matsunaga (1956); (3) Akamatu & Kinoshita (1959); (4) Lasheen (1968).

Remarques: (a), (b) Les valeurs expérimentales de Lumbroso-Bader (1956) corrigés. (c) La valeur de Banerjee (1938) corrigée.

lines (SPC). En l'absence de référence explicite, les résultats des mesures sont extraits de Landolt-Börnstein (1967).

Nous avons corrigé les valeurs expérimentales de Lumbruso-Bader (1956) pour le naphthalène et l'anthracène [(a) et (b) dans le Tableau 2]. Cet auteur avait fondé ses calculs sur une anisotropie $\chi_1 - \chi_3 = 83,4 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour le diphenyle, pris comme substance de référence, alors que la valeur réelle de cette anisotropie serait égale à $78,6 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Poquet, 1963).

La valeur, $\bar{\chi} = -129,33 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, du phénanthrène résulte de la détermination directe des SPC effectuée par Krishnan & Banerjee (1935). La valeur de l'angle φ donnée par ces auteurs a dû être corrigée suite à une erreur de signe dans l'article original.

Les mesures magnétiques (Banerjee, 1938) et la structure du pérylène se rapportent à des mailles nettement différentes. Nous avons corrigé l'angle φ mesuré pour le mettre en concordance avec la structure (c). Par ailleurs, les mesures d'anisotropie ne correspondent pas aux axes de suspension a et c' . Nous avons également effectué les transformations nécessaires de manière à obtenir $\Delta\chi'_1$ et $\Delta\chi'_3$.

Détermination des anisotropies moléculaires

1. Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de l'angle φ

Le Tableau 3 reprend, pour chaque composé, les valeurs expérimentales de l'angle φ , la valeur théorique φ_0 déduite de (4), le coefficient α donné par (6). Le Tableau 4 fournit les valeurs proposées antérieurement pour les anisotropies $K'_L - K'_N$ et $K'_L - K'_M$; les résultats extraits de la table de Landolt-Börnstein (1967) sont indiqués sans référence explicite. Le tenseur \mathbf{K}' a, le plus souvent, été supposé de révolution. A partir de ces données et de la relation (5), on peut voir aisément que toutes les corrections, par unité d'anisotropie $K_{11} - K_{22}$, sont inférieures à $0,15^\circ$ et qu'il est, par conséquent raisonnable, en première approximation, d'utiliser la valeur φ_0 . La valeur de α reprise au Tableau 3 est calculée à partir de la matrice \mathbf{A} ce qui correspond à $K_{11} = K'_L > K'_M = K_{22}$. Si K'_L est inférieur à K'_M , la matrice \mathbf{C} se déduit directement de \mathbf{A} et le signe de α doit être changé.

2. Détermination des anisotropies moléculaires principales

Pour tous les composés aromatiques condensés étudiés, sauf pour le chrysène et le dibenzoanthracène, il est raisonnable de considérer que les axes L , M et N sont les APM. Dans le cas du benzène et du coronène, on peut se limiter au cas d'un tenseur moléculaire de

révolution autour de l'axe N . L'hypothèse d'un tenseur moléculaire de révolution autour de N peut également être envisagée pour le triphénylène.

En combinant deux à deux les diverses anisotropies mesurées et, dans le cas des composés monocliniques, en utilisant la valeur φ_0 , nous avons déterminé les anisotropies cristallines principales.

La résolution du système d'équations (3) nous fournit les anisotropies moléculaires. Pour les composés monocliniques, le système (3) est d'abord résolu en partant de la valeur théorique φ_0 . Ces valeurs théoriques peuvent ensuite être ajustées sur la base des relations (5) et (6) compte tenu de l'anisotropie $K_{11} - K_{22}$ effectivement trouvée lors de la première estimation. Les valeurs recalculées des SPC sont réintroduites dans le système d'équations (3) où la matrice \mathbf{B} est également modifiée en fonction de la

Tableau 3. Valeurs expérimentales et théoriques de l'angle φ

Composés	φ ($^\circ$)	φ_0 ($^\circ$)	α
Naphthalène	110,41	110,51	-0,1232
	110,8		
	110,92		
Anthracène	116,7	116,38	-0,0724
	115,25		
Phénanthrène	78,6	78,28	0,0451
Pyrène	75,28	75,13	-0,5210
	76,20		
	76,20		
Chrysène	103,5	103,44	-0,0277
Pérylène	82,25	83,13	-0,0045
1:2,5:6-Dibenzo-anthracène	90	88,39	-0,4609
Coronène	90,9	89,51	-0,1904

Tableau 4. Anisotropies moléculaires (littérature)

Composés	$K'_L - K'_N$ ($K'_L - K'_M$) ($10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
Benzène	53,90 (0); 58,00 (0) (b); 59,70 (0)
Triphénylène	183,00 (0) (e); 236,30 (0) (b); 250,00 (0) (f)
	193,00 (0) (d); 240,00 (0) (g)
Pérylène	105,00 (0) (c); 106,00 (0) (d); 123,9 (0) (b); 115,1 (2,2); 115,3 (2,4); 115,5 (1,7); 120,9 (2,1); 121,3 (2,0)
Anthracène	159,0 (0) (c); 162,0 (0) (d); 179,1 (0) (b); 172,3 (0,3); 173,9 (0,6) (h); 189,2 (13,2)
Phénanthrène	155,0 (0) (c); 165,0 (0) (a); 166,0 (0) (i)
1:2,5:6-Dibenzoanthracène	-
Chrysène	217,8 (0) (b); 218,0 (0) (i); 219,0 (0) (c); 227,50 (4,70)
Pyrène	197,0 (0) (c); 222,4 (0) (i); 235,8 (0) (b); 225,89 (14,0)
Coronène	390,0 (0) (g)

Références: (a) Le Fèvre & Murthy (1966); (b) Le Fèvre & Murthy (1969); (c) Akamatu & Matsunaga (1953); (d) Akamatu & Matsunaga (1956); (e) Akamatu & Kinoshita (1959); (f) Banerjee & Guha (1937); (g) Rogers (1947); (h) Lasheen (1968); (i) Krishnan & Banerjee (1935).

Tableau 5. Anisotropies moléculaires calculées

Composés	$K'_L - K'_M$ (10^{-12}) $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$K'_L - K'_N$ (10^{-12}) $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	φ ($^\circ$)	s^2 (10^{-12}) $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta\chi'_3$ (10^{-12}) $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Benzène	0,0	60,82 (0,37)	—	0,07	
Triphénylène	0,0	211,99 (12,46)	—	2,63	
Pérylène	0,0	193,61 (1,15)	83,13	0,71	
	0,0	197,79 (0,07)	83,13	0,003	
Naphtalène	2,60 (0,02)	115,23 (0,01)	110,35	0,00009	-59,1
	1,66 (0,002)	114,12 (0,002)	110,41	0,000002	-58,4
	1,14 (0,01)	113,52 (0,01)	110,44	0,00007	-58,05
Anthracène	-7,31 (0,12)	163,37 (0,10)	116,59	0,005	-75,3
	-4,28 (0,01)	161,84 (0,01)	116,49	0,00002	-75,3
	-1,23 (0,01)	160,52 (0,01)	116,42	0,00005	-75,3
	0,27 (0,04)	172,47 (0,03)	116,37	0,0005	-81,38
	3,35 (0,05)	170,97 (0,04)	116,29	0,0008	-81,38
	6,33 (0,01)	169,59 (0,01)	116,22	0,00005	-81,38
	1,75 (0,02)	174,21 (0,01)	116,34	0,00006	-82,53
	4,81 (0,02)	172,73 (0,02)	116,26	0,0002	-82,53
	7,78 (0,02)	172,30 (0,02)	116,18	0,0002	-82,53
Phénanthrène	-2,56 (0,03)	163,71 (0,02)	78,25	0,00021	
	-2,16 (0,01)	163,04 (0,01)	78,25	0,00005	
	-1,18 (0,03)	162,94 (0,03)	78,26	0,00034	
1:2,5:6-Dibenzoanthracène	-7,58	225,00	88,39	0	
Chrysène	6,43	234,24	103,40	0	
	5,70	229,90	103,40	0	
	8,05	232,98	103,40	0	
Pyrène	0,0	225,99 (1,92)	75,13	1,88	
	0,0	222,06 (0,82)	75,13	0,34	
	0,0	219,30 (0,69)	75,13	0,24	
	0,0	217,29 (0,72)	75,13	0,26	
	0,0	214,92 (0,76)	75,13	0,29	
Coronène	0,0	390,09 (2,11)	89,51	2,28	
	0,0	389,33 (2,08)	89,51	2,22	

nouvelle valeur de φ . Par approximations successives, nous obtenons finalement les anisotropies moléculaires reproduites au Tableau 5, où nous donnons également les valeurs utilisées pour les angles. L'accord entre les SPC expérimentales et calculées en termes de K_{11} , K_{22} et K_{33} est mesuré par la variance:

$$s^2 = |\mathbf{Y}_{\text{exp}} - \mathbf{Y}_{\text{calc}}|^2 / (N - n)$$

où N et n sont respectivement les nombres d'équations et d'inconnues.

(a) Composés orthorhombiques: benzène et triphénylène

Nous ne donnons au Tableau 5 que les résultats relatifs à un tenseur moléculaire supposé de révolution autour de l'axe N . L'accord entre les SPC calculées et observées est satisfaisant pour le benzène et nettement moins bon pour le triphénylène; dans ce cas, les équations (3) s'écrivent

$$\chi_a = 0,709K_{11} + 0,291K_{33}$$

$$= -150,1 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\chi_b = 0,701K_{11} + 0,299K_{33}$$

$$= -149,5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\chi_c = 0,590K_{11} + 0,410K_{33}$$

$$= -174,2 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

lorsque $\bar{\chi}$ est pris égal à $-157,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Les données structurales indiquent clairement que χ_a doit être, en valeur absolue, inférieur à χ_b tandis que les mesures magnétiques, cohérentes entre elles, donnent indubitablement $|\chi_a| > |\chi_b|$. La solution par moindres carrés des trois équations ci-dessus conduit à une anisotropie $K_{11} - K_{33} = 211,99 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Par contre, la troisième de ces équations combinées avec l'équation $2K_{11} + K_{33} = 3\bar{\chi}$ fournit $K_{11} - K_{33} = 212,61 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, ce résultat est sensiblement indépendant de la valeur choisie pour $\bar{\chi}$.

(b) Composés monocliniques

1. Pérylène. Les trois combinaisons deux à deux des anisotropies mesurées conduisent à des anisotropies dans le plan, $K'_L - K'_M$, respectivement égales à $-2,79$, $-0,18$ et $2,26 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ alors que $K'_L - K'_N$ est de l'ordre de $195 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. La correction de l'angle φ_0 est négligeable. L'étude de la molécule en termes de tenseurs associés aux différentes liaisons C—C et C—H montrera que l'on peut se limiter au cas où $K'_L = K'_M$ (Van den Bossche & Sobry, 1981). Pour deux des trois combinaisons, l'anisotropie est voisine de $193,61 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ et l'accord entre les valeurs observées et calculées des SPC n'est que modérément satisfaisant. Pour la troisième combinaison, la concor-

dance est quasi parfaite et on trouve une anisotropie égale à $197,79 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

2. *Naphtalène*. La faible valeur de l'anisotropie $\Delta\chi'_1$ nous a incités à ne considérer que les seules combinaisons deux à deux des anisotropies expérimentales $\Delta\chi'_2$ et $\Delta\chi'_3$. Les anisotropies moléculaires dépendent essentiellement de la valeur choisie pour $\Delta\chi'_3$. Dans tous les cas, l'accord est extrêmement satisfaisant et K_{11} correspond à l'axe L , perpendiculaire à la direction d'allongement de la molécule.

Nous avons par ailleurs vérifié que l'anisotropie dans le plan apporte une contribution significative à la réduction de la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et calculées des SPC. Cette anisotropie est donc significativement différente de zéro.

Mentionnons enfin que les déterminations d'anisotropies moléculaires faites à partir des valeurs expérimentales de φ peuvent conduire à des résultats nettement différents de ceux obtenus avec la valeur théorique corrigée au premier ordre. La même remarque s'applique également à l'anthracène.

3. *Anthracène*. Comme pour le naphtalène, pour la même raison, nous nous sommes limités aux combinaisons des anisotropies $\Delta\chi'_2$ et $\Delta\chi'_3$. Chaque combinaison fournit des anisotropies moléculaires sensiblement différentes des autres. Au Tableau 5, nous avons repris l'ensemble des résultats obtenus. Pour une même anisotropie $\Delta\chi'_3$, ceux-ci sont rangés dans l'ordre correspondant à $\Delta\chi'_2$ décroissant.

La valeur $\Delta\chi'_3 = -75,3 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ conduit à un tenseur moléculaire dont l'APM relatif à K_{11} est parallèle à la direction d'allongement de la molécule, alors que pour les deux autres anisotropies, la plus grande SPM est dirigée suivant la direction de jonction des cycles, comme dans le cas du naphtalène.

4. *Phénanthrène*. L'anisotropie dans le plan est de l'ordre de grandeur de celle du naphtalène et K_{11} correspond à l'axe M (direction d'allongement de la molécule).

5. *1:2,4:6-Dibenzoanthracène*. Les trois combinaisons conduisent aux mêmes anisotropies. L'anisotropie dans le plan est de l'ordre de quatre fois celle du naphtalène changée de signe. L'APM correspondant à K_{11} fait avec les axes L et M des angles respectivement voisins de $94,1$ et $4,1^\circ$.

6. *Chrysène*. L'APM relatif à K_{11} fait avec les axes L et M des angles respectivement voisins de $4,5$ et de $85,5^\circ$.

7. *Pyrène*. Si l'on excepte l'une ou l'autre valeur nettement marginale, les combinaisons deux à deux des anisotropies expérimentales, en prenant $\varphi = \varphi_0$, conduisent aux anisotropies cristallines suivantes:

$$\chi_1 - \chi_3 = 124,5 \pm 0,2 \text{ ou } 121,7 \pm 0,8 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\chi_2 - \chi_3 = 26,8 \pm 0,8 \text{ ou } 23,8 \pm 0,5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Il importe également de remarquer que les mesures de Krishnan & Banerjee (1935) reprises à la première

ligne du pyrène dans le Tableau 2 sont toutes compatibles entre elles et conduisent aux premières valeurs proposées ci-dessus pour $\chi_1 - \chi_3$ et $\chi_2 - \chi_3$. Les autres mesures (Poquet, 1963) ne sont pas compatibles entre elles et conduisent à l'une et l'autre valeur de $\chi_2 - \chi_3$.

La SPM K_{11} correspond à l'axe L (direction d'allongement de la molécule) ou à l'axe M suivant que l'on choisit $\chi_2 - \chi_3 = 23,8$ ou $26,8 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

L'ajustement de la valeur de φ , sur base de la relation (5), ne permet pas d'obtenir des résultats convergents au contraire des autres composés étudiés ci-dessus. Pour expliquer ce fait, nous remarquerons que, dans le cas du pyrène, les équations (3) s'écrivent respectivement, pour $\varphi = \varphi_0$:

$$\chi_1 = 0,893K'_L + 0,107K'_M \quad (7)$$

$$\chi_3 = 0,047K'_L + 0,395K'_M + 0,558K'_N \quad (8)$$

$$\chi_2 = 0,059K'_L + 0,498K'_M + 0,442K'_N \quad (9)$$

$$0 = -0,230(K'_L - K'_M) + 0,00005K'_N. \quad (10)$$

A partir de (8) et de (9), il vient

$$\chi_3 - \chi_2 = -0,012K'_L - 0,103K'_M + 0,116K'_N. \quad (11)$$

Si l'on suppose que K'_L est très voisin de K'_M , cette dernière équation montre qu'une faible erreur absolue sur $\chi_3 - \chi_2$ peut affecter sensiblement l'anisotropie moléculaire $K'_L - K'_N$. Il en résulte que le système d'équations (7) à (9) ne comporte que deux équations significatives pour déterminer K'_L , K'_M et K'_N .

Nous avons dès lors décidé de rechercher K'_L et K'_N à partir de (7) et de $K'_L + K'_M + K'_N = 3\bar{\chi}$, pour une anisotropie $K'_L - K'_M$ préalablement fixée. Ces valeurs peuvent être introduites dans l'équation (10) correspondant à χ_{12} . Il est alors possible de calculer une nouvelle valeur de φ qui modifie légèrement les coefficients de l'équation (7). Par itérations successives, le processus converge rapidement. Pour une anisotropie nulle dans le plan de la molécule, on a

$$K'_L - K'_N = 3(\chi_1 - \bar{\chi}) = (K'_L - K'_N)_0. \quad (12)$$

Lorsque $K'_L - K'_M$ varie, il vient

$$K'_L - K'_N = (K'_L - K'_N)_0 - 0,68(K'_L - K'_M).$$

La valeur finale de φ , exprimée en degrés, est déduite par la relation

$$\varphi = \varphi_0 - 0,134(K'_L - K'_M).$$

Les valeurs finales de K'_L , K'_M et K'_N réintroduites dans les équations (8) et (9) conduisent à un excellent accord entre les valeurs calculées et observées des SPC obtenues en combinant deux à deux les anisotropies mesurées.

Nous donnons au Tableau 5 les valeurs les plus caractéristiques de $(K'_L - K'_N)_0$ pour les diverses

combinaisons d'anisotropies mesurées. Il est facile de voir que

$$|\chi_{2,\text{calc}} - \chi_{2,\text{obs}}| = |\chi_{3,\text{calc}} - \chi_{3,\text{obs}}| = s/\sqrt{2}$$

puisque les équations (7) et (10) sont quasi parfaitement vérifiées.

8. *Coronène*. Les trois mesures d'anisotropie donnent les mêmes anisotropies cristallines. Les équations (3) du coronène conduisent à une situation analogue à celle rencontrée dans le cas du pyrène. Comme pour l'équation (11), on obtient

$$\chi_2 - \chi_3 = 0,001K'_L + 0,084K'_M - 0,085K'_N.$$

Dans ce composé, il est toutefois logique de considérer que le tenseur moléculaire est de révolution. On trouve directement $K'_L - K'_N = 390,09 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $s^2 = 2,28 \times 10^{-24} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}$ en utilisant les équations relatives à χ_1 et $\bar{\chi}$. La solution des quatre équations du coronène par moindres carrés fournit $389,33 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour $K'_L - K'_N$ et $2,22 \times 10^{-24} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}$ pour s^2 .

Conclusions

Les différentes valeurs proposées en combinant deux à deux les anisotropies expérimentales, sont résumées au Tableau 5. Comme on peut le voir, nos résultats sont parfois sensiblement différents des valeurs antérieures reprises au Tableau 4 (triphénylène et pérylène notamment).

Nous pensons que l'avantage des valeurs que nous présentons, réside dans la compatibilité d'équations dont les coefficients dépendent uniquement de données structurales suffisamment précises et de la valeur adoptée pour l'angle φ ; celle-ci, rappelons-le, est d'abord fixée sur les critères structuraux et ensuite corrigée, au premier ordre, sur la base de l'anisotropie moléculaire dans le plan de la molécule. La seule source d'erreurs significatives réside dans le vecteur \mathbf{Y} des susceptibilités expérimentales; ns^2/N est un estimateur statistique de la variance des valeurs calculées des susceptibilités. L'écart-type sur les anisotropies s'en déduit; il a été repris, entre parenthèses, au Tableau 5.

Il est par ailleurs remarquable de constater que l'on peut, sur la base d'un modèle très simplifié, rendre compte des anisotropies moléculaires du Tableau 5. Si nous écrivons

$$K'_L - K'_N = n_c x + \rho y + n_j z$$

où n_c est le nombre de cycles accolés, ρ est le rapport du courant de cycle du composé étudié au courant de cycle du benzène et n_j est le nombre de liaisons assurant l'accolement de deux cycles. Dans cette relation x , y et z désignent respectivement les anisotropies associées à un cycle, au courant de cycle du benzène et à la liaison d'accolement de deux cycles. En

adoptant pour ρ , les valeurs calculées par Pullman & Pullman (1952) pour une intégrale de recouvrement S égale à 0,25, nous pouvons fixer, en unités $10^{12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $x \simeq +30,3$ et $z \simeq -14,1$ pour une valeur y du courant de cycle prise égale à +30,5 en accord avec les calculs théoriques multiples effectués à cet égard (Haberdtz, 1976). Ces valeurs permettent de retrouver $K'_L - K'_N$ pour le benzène ($60,8 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) et pour le naphthalène ($114,2 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Dans ces conditions, nous pouvons calculer les valeurs de $K'_L - K'_N$ pour les autres composés étudiés et nous trouvons (en unités $10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

anthracène	170,4	chrysène	198,8
phénanthrène	163,6	dibenzoanthracène	265,1
triphénylène	211,1	pyrène	193,8
pérylène	194,1	coronène	351,9.

Ces valeurs sont en excellent accord avec celles trouvées plus haut pour les quatre premiers composés. Elles s'écartent notablement de nos valeurs pour le chrysène et le dibenzoanthracène pour lesquels il n'y a pas d'axe binaire dans le plan de la molécule. Un écart appréciable, par défaut, apparaît également dans le cas du pyrène et du coronène pour lesquels plusieurs cycles sont accolés à plus de deux cycles. Ces différences illustrent la trop grande simplicité du modèle esquissé ci dessus. Dans un article ultérieur, nous proposerons un modèle tensoriel plus élaboré qui rend mieux compte des anisotropies hors plan, des anisotropies dans le plan ainsi que des susceptibilités moyennes expérimentales.

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur J. Toussaint pour l'intérêt qu'il porte à leur recherche et pour son aide logistique et financière. Ils remercient également Monsieur le Professeur A. Van de Vorst qui a partiellement subventionné ce travail.

Références

- AHMED, F. R. & TROTTER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 503-508.
 AKAMATU, H. & KINOSHITA, M. (1959). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32**, 773-774.
 AKAMATU, H. & MATSUNAGA, Y. (1953). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **26**, 364-372.
 AKAMATU, H. & MATSUNAGA, Y. (1956). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **29**, 800-802.
 ALLMANN, R. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 129-151.
 BANERJEE, S. (1938). *Z. Kristallogr.* **100**, 316-355.
 BANERJEE, S. & GUHA, B. C. (1937). *Z. Kristallogr.* **96**, 107-110.
 BURNS, D. M. & IBALL, J. (1960). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **257**, 491-507.
 CAMERMAN, A. & TROTTER, J. (1964). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **279**, 129-146.
 COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **247**, 1-21.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 504-508.

- FAWCETT, J. K. & TROTTER, J. (1965). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **289**, 366–376.
- FERRARIS, G., JONES, D. W. & YERKES, J. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 113–128.
- HABERDITZL, W. (1976). *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism*, pp. 59–233. New York: Wiley-Interscience.
- HAZELL, A. C., LARSEN, F. K. & LEHMANN, M. S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2977–2984.
- JONES, D. W. & YERKES, J. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 17–23.
- KAY, M. I., OKAYA, Y. & COX, D. E. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 26–33.
- KRISHNAN, K. S. & BANERJEE, S. (1935). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **234**, 265–298.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN (1967). Band II, Teil 10, *Magnetische Eigenschaften* II. Berlin: Springer.
- LASHEEN, M. A. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 289–295.
- LE FÈVRE, R. J. W. & MURTHY, D. S. N. (1966). *Aust. J. Chem.* **19**, 179–186.
- LE FÈVRE, R. J. W. & MURTHY, D. S. N. (1969). *Aust. J. Chem.* **22**, 1415–1419.
- LONSDALE, K. & KRISHNAN, K. S. (1936). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **156**, 597–613.
- LUMBROSO-BADER, N. (1956). *Ann. Chim.* **13**(1), 657–744.
- MASON, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 547–555.
- PULLMAN, B. & PULLMAN, A. (1952). *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*. Paris: Masson et Cie.
- POQUET, E. (1963). Thèse n° 123. Bordeaux.
- ROBERTSON, J. M. & WHITE, J. G. (1956). *J. Chem. Soc.* 925–931.
- ROGERS, M. T. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1506–1508.
- VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 616–625.
- VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1981). En préparation.

Acta Cryst. (1981). **A37**, 219–226

Investigation and Interpretation of Diffuse X-ray Scattering in Li_3N

BY R. SOMMER, HEINZ SCHULZ AND W. KRESS

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, 7000 Stuttgart 80,
Federal Republic of Germany*

(Received 26 June 1980; accepted 1 October 1980)

Abstract

Diffuse X-ray scattering in Li_3N has been investigated in the range 293 to 880 K with monochromatic $\text{Mo } K\alpha$ radiation. Crystal and film were fixed during the exposure. Diffuse intensity in the form of rods and discs was found. It increased with increasing temperature but without change of its features. The diffuse intensity distribution was calculated for various temperatures on the basis of an anisotropic shell model. Good agreement with the experimental results was achieved. The anharmonic effects detected in the difference electron density were studied taking into account split positions for the Li ions. This simulation leads to only minor changes in the calculated intensity distribution which indicates that the diffuse intensity of Li_3N is mainly caused by harmonic lattice vibrations.

Introduction

Li_3N is of interest for both fundamental and technical reasons. Being a fast ionic conductor with Li^+ ions as conducting species it offers technical application in high-energy-density batteries (von Alpen, 1979). Fun-

damental interest is concerned with the fact that Li_3N is a superionic conductor which shows nearly complete ordering (Schulz & Thiemann, 1979). This is in contrast with other fast ionic conductors, such as AgI and β -alumina which reveal a large degree of occupational disorder (Huggins & Rabenau, 1978).

The ionic conductivity of Li_3N has been investigated by Boukamp & Huggins (1976) for polycrystalline samples and by von Alpen, Rabenau & Talat (1977) and von Alpen, Bell & Gladden (1979) for single crystals. von Alpen, Rabenau & Talat (1977) found a strong anisotropy for the conductivity with an activation energy of 0.29 eV perpendicular to and 0.49 eV parallel to *c*. Studies of Li_3N ceramics for technical applications have been carried out (von Alpen, Bell & Gladden, 1979).

Zintl & Brauer (1935) proposed a hexagonal structure model for Li_3N in space group $P6/mmm$. In this model the N ions are surrounded by eight Li ions in the form of a hexagonal bipyramid (Fig. 1). This structure can also be considered as a layer structure with alternating Li_2N layers and Li layers perpendicular to *c*. Within a Li_2N layer each N ion is surrounded by six Li ions, labelled Li(2). These layers are connected by one N–Li–N bond per elementary