

SHORT COMMUNICATIONS

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1982). A38, 286–287

Anisotropies diamagnétiques cristallines et moléculaires du naphtacène. Par R. SOBRY et G. VAN DEN BOSSCHE, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B – 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 11 septembre 1980, accepté le 28 juillet 1981)

Abstract

The method developed for determining molecular anisotropies of condensed aromatic compounds crystallizing in the orthorhombic or monoclinic systems has been extended to naphthacene, C₁₈H₁₂. This compound belongs to the triclinic system and the unit cell contains two independent molecules. Some uncertainties in Banerjee's [*Z. Kristallogr.* (1938), **100**, 316–355] experimental measurements have been removed. The calculated values of the molecular anisotropies fit in with those of other, earlier investigated, condensed aromatic compounds.

Dans un article antérieur (Van den Bossche & Sobry, 1981), nous avons déterminé les anisotropies moléculaires de composés aromatiques condensés, monocliniques ou orthorhombiques. Nous avons étendu cette méthode au naphtacène (Fig. 1) qui cristallise dans le système triclinique, avec deux molécules indépendantes dans la maille (Robertson, Sinclair & Trotter, 1961; Campbell & Robertson, 1962). Les mesures d'anisotropies diamagnétiques (Banerjee, 1938) se rapportent à une maille dont les axes *a* et *b* sont inversés par rapport à ceux de la structure. En outre, Banerjee n'exclut pas la possibilité d'une confusion dans l'identification des faces du cristal.

Dans ces conditions, nous avons opté pour le remplacement des mesures angulaires expérimentales de Banerjee par des valeurs théoriques, analogues à celles que nous avons introduites pour les composés monocliniques. Nous

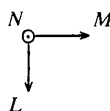
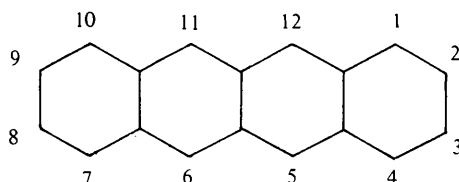


Fig. 1. Choix des axes moléculaires.

désignons par $\chi_{22}^a - \chi_{33}^a$, $\chi_{11}^{b'} - \chi_{33}^{b'}$ et $\chi_{11}^{c'} - \chi_{22}^{c'}$ les anisotropies positives mesurées correspondant à une suspension respectivement suivant les axes *a*, *b'* et *c'*. L'angle φ_a désigne l'angle entre l'axe *b'* et la direction du champ; il est compté positivement dans l'angle droit *b'*, *c'*. φ_b et φ_c sont les angles entre l'axe *a* et la direction du champ, comptés positivement dans les angles droits *a*, *c'* et *a*, *b'*. Les mesures de Banerjee sont respectivement 0,0235, 0,1695 et 0,1305 mm³ mol⁻¹ pour les anisotropies et 90, 102 et 90° pour les angles.

Nous désignons respectivement par χ et χ' les tenseurs cristallins rapportés aux axes principaux d'une part et aux axes *a*, *b'*, *c'* d'autre part. Le tenseur moléculaire est supposé identique pour les deux molécules et diagonal dans les axes *L*, *M*, *N* schématisés sur la Fig. 1. Nous avons

$$\chi' = \frac{1}{2}(\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{K}\mathbf{A} + \tilde{\mathbf{A}}'\mathbf{K}\mathbf{A}') \quad (1)$$

où les matrices *A* et *A'* caractérisent l'orientation des deux molécules par rapport aux axes. Par ailleurs, nous pouvons écrire:

$$\chi_{22}^a - \chi_{33}^a = \cos 2\varphi_a(\chi'_{22} - \chi'_{33}) + 2 \sin 2\varphi_a \chi'_{32} \quad (2)$$

et exprimer que φ_a est tel que $\chi'_{22} - \chi'_{33}$ soit extremum, ce qui fournit

$$\operatorname{tg} 2\varphi_a = 2\chi'_{32}/(\chi'_{22} - \chi'_{33}). \quad (3)$$

La relation (1) permet d'exprimer $\chi'_{22} - \chi'_{33}$ et χ'_{32} sous la forme d'une combinaison linéaire des anisotropies moléculaires $K_L - K_N$ et $K_L - K_M$. L'anisotropie $K_L - K_M$ dans le plan de la molécule est négligeable devant $K_L - K_N$ et nous définissons les valeurs théoriques $(\varphi_a)_0$, $(\varphi_b)_0$ et $(\varphi_c)_0$ par les valeurs déduites de (3), dans l'hypothèse $K_L - K_M = 0$. L'étude antérieure des composés monocliniques nous a montré que les valeurs effectives, mesurées ou calculées par affinements successifs sont peu différentes des valeurs théoriques ainsi définies. A partir de (3), nous trouvons, compte tenu de (2) pour rejeter l'une des solutions, $(\varphi_a)_0 = 103,14$, $(\varphi_b)_0 = 105,89$ et $(\varphi_c)_0 = 84,43^\circ$; ces valeurs sont notablement différentes des valeurs expérimentales.

Prenant $\bar{\chi} = -0,167$ mm³ mol⁻¹, nous pouvons calculer les susceptibilités cristallines principales en combinant, deux à deux, les anisotropies expérimentales. Nous obtenons successivement, avec un écart-type de 0,0005 mm³ mol⁻¹ sur chaque valeur:

Anisotropies	χ_{11}	χ_{22}	χ_{33}	K_L	K_M	K_N
a et b'	-0,09728	-0,13422	-0,26951	-0,09458	-0,09727	-0,30915
a et c'	-0,09512	-0,13255	-0,27333	-0,09130	-0,09512	-0,3146
b' et c'	-0,09915	-0,13058	-0,27128	-0,08937	-0,09915	-0,31247

Les directions principales font avec les axes des angles, exprimés en degrés, très voisins de

	a	b'	c'
χ_{11}	$73,7 \pm 0,1$	$76,5 \pm 0,2$	$158,6 \pm 0,2$
χ_{22}	$89,5 \pm 0,1$	$14,2 \pm 0,2$	$75,8 \pm 0,2$
χ_{33}	$16,3 \pm 0,1$	$94,4 \pm 0,1$	$74,4 \pm 0,1$

Ces résultats sont nettement différents de ceux de Banerjee (1938) qui proposait $\chi_1 = -0,093$, $\chi_2 = -0,263$ et $\chi_3 = -0,125 \text{ mm}^3 \text{ mol}^{-1}$ avec χ_3 suivant **b'**. Pour nous, l'axe χ_{11} est dirigé suivant l'axe **M** des deux molécules qui correspond, dans la structure, à l'intersection des deux plans moléculaires. Les axes χ_{22} et χ_{33} correspondent respectivement aux résultantes des axes **L** des deux molécules d'une part et des axes **N** d'autre part. Ces résultats justifient la procédure adoptée pour déterminer les valeurs théoriques des angles, les susceptibilités cristallines principales et les susceptibilités moléculaires principales. Nous signalerons que l'utilisation des valeurs angulaires de Banerjee (1938) conduit à des résultats dénués de sens physique. Les anisotropies moléculaires déduites du tableau précédent sont largement indépendantes de la valeur adoptée pour la susceptibilité moyenne [$\bar{\chi} = -0,1603$, $-0,167$, $-0,168$ ou $-0,1735 \text{ mm}^3 \text{ mol}^{-1}$, suivant Landolt-Börnstein (1967)]. Par ailleurs, elles sont cohérentes avec les valeurs calculées antérieurement pour les autres composés aromatiques condensés (Van den

Bossche & Sobry, 1981). Ainsi, l'anisotropie dans le plan est de l'ordre de trois fois celle que nous avons calculée pour le naphthalène, qui était comprise entre $0,00114$ et $0,0026 \text{ mm}^3 \text{ mol}^{-1}$. De même, la valeur calculée de $K_L - K_N$ à partir du modèle simplifié que nous avons décrit est donnée par $4x + 4,88y + 3z = 0,2278 \text{ mm}^3 \text{ mol}^{-1}$, en bon accord avec les deux dernières que l'on déduit du tableau précédent.

Les auteurs remercient M. le Professeur J. Toussaint pour l'intérêt manifesté et pour son aide logistique et financière. Ils expriment aussi leur reconnaissance à M. le Professeur A. Van de Vorst qui a partiellement subventionné ce travail.

Références

- BANERJEE, S. (1938). *Z. Kristallogr.* **100**, 316–355.
 CAMPBELL, R. B. & ROBERTSON, J. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 289–290.
 LANDOLT-BÖRNSTEIN (1967). Band II, Teil 10, *Magnetische Eigenschaften* II. Berlin: Springer.
 ROBERTSON, J. M., SINCLAIR, V. C. & TROTTER, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 697–704.
 VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 211–219.

Acta Cryst. (1982). **A38**, 287–288

Polarization factor for the X-ray powder diffraction method with a single-crystal monochromator. BY
 TAKESHI YAO and HIROSHI JINNO, *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, 606, Japan*

(Received 29 July 1981; accepted 3 November 1981)

Abstract

The polarization correction for X-ray diffraction with a single-crystal monochromator was derived by Azaroff [*Acta Cryst.* (1955), **8**, 701–704]. The correction was restricted to the arrangement in which the monochromator is set before the specimen crystal. In this case, the incident X-ray beam is monochromatized first, then projected on the specimen crystal. The inverse arrangement in which the monochromator is set after the specimen crystal is often used in powder diffraction. In this case, the X-ray beam is diffracted by the specimen crystal first, then monochromatized. This paper is an attempt to derive the polarization factor for the latter arrangement of the specimen crystal and the monochromator.

Polarization factor

For simplicity, the same setting and the symbols are used as by Azaroff (1955), except that the plane P_1 by which the X-ray is diffracted first, is the specimen crystal plane, and

the plane P_2 by which the X-ray is secondly diffracted, is the single-crystal plane of the monochromator. The equations quoted from Azaroff are expressed by the same numbers as in his paper with the prefix 'A'.

From equations (A3) and (A7), the intensity of the first diffracted X-ray beam is expressed as

$$I' = \frac{1}{2}k^2 I_0 (1 + \cos^2 2\theta_1). \quad (1)$$

From equation (A13), the intensity of the second diffracted X-ray beam is expressed as

$$I'' = \frac{1}{2}k^2 k'^2 I_0 [(\cos^2 2\theta_1 \cos^2 \rho + \sin^2 \rho) \cos^2 2\theta_2 + \cos^2 2\theta_1 \sin^2 \rho + \cos^2 \rho]. \quad (2)$$

When the monochromator is set before the specimen crystal, the final intensity is expressed from (1) and (2) as

$$I''/I' = k'^2 [(\cos^2 2\theta_1 \cos^2 \rho + \sin^2 \rho) \cos^2 2\theta_2 + \cos^2 2\theta_1 \sin^2 \rho + \cos^2 \rho] (1 + \cos^2 2\theta_1)^{-1}, \quad (3)$$

which is the same as equation (A14).