

Une Systématique Géométrique et Structurale des Liaisons pour l'Interprétation des Anisotropies et Susceptibilités Diamagnétiques Moléculaires et Cristallines 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 13 octobre 1981, accepté le 23 février 1982)

Abstract

The purpose of this communication is to put forward a tensorial increment system which allows the molecular diamagnetic susceptibilities of condensed aromatic compounds to be taken into account. The susceptibilities of these molecules can therefore be looked upon as resulting from the tensorial sum of three types of C—C bonds and of ring currents. These derived values are in good agreement with the experimental susceptibilities and with the results of theoretical calculations.

Introduction

Dans un article antérieur (Van den Bossche & Sobry, 1981), nous avons déterminé les anisotropies moléculaires des composés aromatiques condensés pour lesquels des mesures d'anisotropies cristallines existaient dans la littérature. La méthode, développée pour des composés monocliniques, a été étendue au tétracène composé triclinique cristallisant avec deux molécules indépendantes par maille (Sobry & Van den Bossche, 1982).

Le but de cet article est de tenter d'élaborer une systématique incrémentale qui permette de décrire, avec une précision suffisante, les susceptibilités moléculaires principales de ces composés et, par suite, les valeurs expérimentales des susceptibilités et anisotropies cristallines.*

O'Sullivan & Hameka (1970) ont montré que les susceptibilités des composés aromatiques condensés pouvaient s'écrire sous la forme

$$\begin{aligned} \bar{\chi} = N_C \bar{\chi}_C + N_{CH} \bar{\chi}_{CH} + N_\sigma \bar{\chi}_\sigma - N_{\sigma,\sigma} \bar{\chi}_{\sigma,\sigma} \\ - N_{\sigma,CH} \bar{\chi}_{\sigma,CH} - N_{\pi,CH} \bar{\chi}_{\pi,CH} - N_{\pi,\sigma} \bar{\chi}_{\pi,\sigma} + \rho \bar{\chi}_{\pi,b}, \end{aligned} \quad (1)$$

où N_X représente le nombre d'atomes ou de liaisons X de la molécule; $N_{X,Y}$ est le nombre de paires de liaisons

* Dans ce travail, les susceptibilités sont exprimées en $10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

X,Y adjacentes, l'indice π se rapportant aux orbitales atomiques; les susceptibilités associées sont notées $\bar{\chi}_X$ ou $\bar{\chi}_{X,Y}$; ρ est le rapport entre la susceptibilité associée au courant de cycle des électrons π dans le composé considéré et la même susceptibilité $\bar{\chi}_{\pi,b}$ dans le benzène. Cette décomposition ne tient aucun compte de la géométrie de l'arrangement des cycles. L'anthracène et le phénanthrène, par exemple, ne diffèrent entre eux que par le seul facteur ρ .

Anisotropies moléculaires

Pour aborder une étude de l'anisotropie, nous préférons une décomposition géométrique fondée sur la distinction de trois types de liaisons C—C suivant qu'elles sont adjacentes à deux, trois ou quatre liaisons C—C, comme on le voit sur la Fig. 1. Nous noterons respectivement α , β , et γ les tenseurs des susceptibilités associés à ces trois types de liaison et rapportés à un système d'axes l , m et n , trirectangle et dextrorsum, tel que l soit suivant la liaison C—C et que n soit la normale au plan moyen des atomes de carbone de la Fig. 1. Les tenseurs α et γ peuvent être supposés diagonaux dans les axes choisis; dans le cas du tenseur β , nous définissons l'orientation des axes principaux dans le plan (l, m) par l'angle ψ entre l'axe l et l'axe correspondant à β_1 , la plus grande susceptibilité, en valeur algébrique, dans le plan considéré; ψ est compté positivement dans l'angle aigu entre la liaison C—C et la liaison C—H (Fig. 1). En outre, pour traiter sans difficulté le problème par le calcul matriciel, le système d'axes auquel le tenseur β est rapporté, est orienté de telle façon que l'axe l pointe vers la liaison C—H et l'axe m pointe dans le demi-plan contenant la liaison C—H. Les tenseurs α , β , et γ englobent non seulement le tenseur propre de la liaison C—C mais aussi les tenseurs relatifs aux liaisons C—H adjacentes éventuelles, comptés pour moitié, et les tenseurs correspondant aux interactions de la liaison C—C ou des orbitales π avec les diverses liaisons C—C ou C—H adjacentes, ceux-ci intervenant également soit pour moitié soit pour un tiers puisqu'ils doivent être partagés entre deux ou trois liaisons C—C adjacentes.

En termes des susceptibilités moyennes, on peut montrer que

$$\bar{\alpha} = \bar{\chi}_C + \bar{\chi}_\sigma + \bar{\chi}_{CH} - \bar{\chi}_{\sigma,\sigma} - 2\bar{\chi}_{\sigma,CH} - \bar{\chi}_{\pi,CH} - 2\bar{\chi}_{\sigma,\pi} \quad (2)$$

$$\bar{\beta} = \frac{2}{3}\bar{\chi}_C + \bar{\chi}_\sigma + \frac{1}{2}\bar{\chi}_{CH} - \frac{3}{2}\bar{\chi}_{\sigma,\sigma} - \bar{\chi}_{\sigma,CH} - \frac{1}{2}\bar{\chi}_{\pi,CH} - 2\bar{\chi}_{\sigma,\pi} \quad (3)$$

$$\bar{\gamma} = \frac{2}{3}\bar{\chi}_C + \bar{\chi}_\sigma - 2\bar{\chi}_{\sigma,\sigma} - 2\bar{\chi}_{\sigma,\pi} \quad (4)$$

et on voit immédiatement que $\bar{\alpha} + \bar{\gamma} = 2\bar{\beta}$; les mêmes relations valent aussi pour les composantes diagonales homologues de ces tenseurs. Nous désignons par $\rho\mathbf{D}$ le tenseur associé au courant de cycle de la molécule. Il est diagonal dans les axes moléculaires L , M et N , tels qu'ils ont été définis antérieurement (Van den Bossche & Sobry, 1981; Sobry & Van den Bossche, 1982) et on a $D_N = 3\bar{D}$. Le tenseur moléculaire \mathbf{K} s'exprime directement en termes des tenseurs α , β , γ et $\rho\mathbf{D}$ et de la géométrie de la molécule. Nous représentons respectivement par n_α , n_β et n_γ le nombre de liaisons de type α , β et γ intervenant dans la molécule. Pour chaque molécule nous avons une relation de la forme

$$\bar{\chi} = n_\alpha \bar{\alpha} + n_\beta \bar{\beta} + n_\gamma \bar{\gamma} + \rho\bar{D}. \quad (5)$$

Compte tenu de la relation entre les composantes diagonales du tenseur β et celles des tenseurs α et γ , le problème se réduit à la détermination des huit inconnues suivantes α_1 , α_m , α_n , γ_1 , γ_m , γ_n , β_{lm} et D_N . A cet effet, nous disposons, pour chaque molécule, des équations donnant K_L , K_M , K_N et K_{LM} .

Modèle géométrique idéalisé

Nous nous placerons d'abord dans le cas idéal où les molécules sont toutes supposées planes et formées de cycles hexagonaux réguliers. Dans ces conditions, le

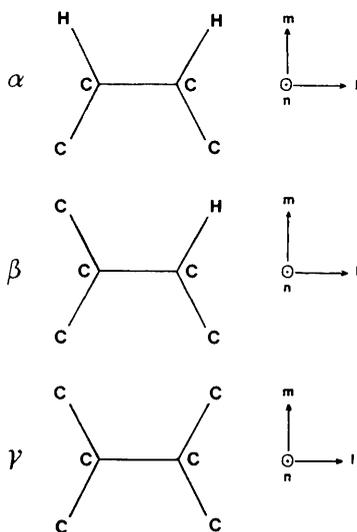


Fig. 1. Types de liaison.

Tableau 1 reprend, pour chaque molécule, les valeurs de n_α , n_β et n_γ , les coefficients de $\bar{\alpha}$ et $\bar{\gamma}$ dans (5) compte tenu de $\bar{\alpha} + \bar{\gamma} = 2\bar{\beta}$, les coefficients de α_1 , α_m , γ_1 et β_{lm} dans l'expression de K_L et les valeurs de ρ calculées par Pullman & Pullman (1952) pour les valeurs 0 et 0,25 de l'intégrale de recouvrement. Les coefficients de γ_m sont systématiquement égaux à ceux de γ_1 , de sorte que l'on pourra seulement déterminer la somme de ces deux inconnues. L'expression de K_M se déduit de celle de K_L en changeant le signe du coefficient de β_{lm} et en permutant les coefficients de α_1 et α_m . Le Tableau 1 reprend également les coefficients de l'anisotropie dans le plan, $K_L - K_M$, exprimée en termes de $\alpha_1 - \alpha_m$ et de β_{lm} . Cette anisotropie est, pour tous les composés étudiés, un multiple entier ou demi-entier de l'anisotropie, dans le plan, du naphthalène. L'expression de K_N est similaire à celle de $\bar{\chi}$ mais en termes des composantes normales α_n , γ_n et D_N . Les composantes K_{LM} sont toutes identiquement nulles sauf pour le chrysène où l'on a

$$K_{LM} = -\frac{\sqrt{3}}{4}(\alpha_1 - \alpha_m) + 3\beta_{lm}. \quad (6)$$

On remarque en outre que les coefficients de α_1 , α_m et β_{lm} dans les différentes équations ne sont pas indépendants. Le système d'équations permet donc seulement la détermination de six inconnues; nous avons choisi comme inconnues indépendantes $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}$, \bar{D} , $x = \alpha_1 - 2\sqrt{3}\beta_{lm}$, $y = \alpha_m + 2\sqrt{3}\beta_{lm}$ et $z = \gamma_1 + \gamma_m$. Il serait toutefois possible d'aller plus loin en tenant compte du défaut de planéité des molécules ou de l'irrégularité des cycles hexagonaux, tels qu'ils résultent des structures dont les références ont été données dans nos deux articles précédents (Van den Bossche & Sobry, 1981; Sobry & Van den Bossche, 1982).

La dispersion des valeurs expérimentales des susceptibilités moyennes d'une part et des anisotropies diamagnétiques d'autre part, également rappelée dans ces deux articles, ne nous permet pas de fixer univoquement les valeurs de $\bar{\chi}$, K_L , K_M et K_N . Nous avons d'abord analysé le système formé des seules équations (5) de manière à étudier l'effet des valeurs choisies pour la susceptibilité moyenne. L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est mesuré par la somme s^2 des carrés des écarts

$$s^2 = \sum (\bar{\chi}_{\text{exp}} - \bar{\chi}_{\text{calc}})^2. \quad (7)$$

Les diverses équations ont été affectées d'un poids p , inversement proportionnel à $\bar{\chi}$, de manière à tenir compte du fait que les susceptibilités expérimentales les plus grandes, en valeur absolue, sont affectées des erreurs expérimentales les plus grandes. L'analyse des résultats montre que la valeur de s^2 est systématiquement plus faible pour les valeurs de ρ correspondant à une intégrale de recouvrement nulle. En outre, les

Tableau 1. Coefficients des composantes des tenseurs α , β , γ et D dans l'expression du tenseur K

	n_α	n_β	n_γ	$\bar{K} = \bar{\chi}$		K_L				$K_L - K_M$		ρ	
				$\bar{\alpha}$	$\bar{\gamma}$	α_1	α_m	$\gamma_1(\gamma_m)$	β_{lm}	$\alpha_m - \alpha_1$	β_{lm}	$S = 0$	$S = 0,25$
Benzène	6	0	0	6	0	3	3	0	0	0	0	1,0	1,0
Triphénylène	9	6	6	12	9	6	6	9/2	0	0	0	4,076	4,333
Naphtalène	6	4	1	8	3	7/2	9/2	3/2	$2\sqrt{3}$	1	$4\sqrt{3}$	2,185	2,219
Anthracène	6	8	2	10	6	4	6	3	$4\sqrt{3}$	2	$8\sqrt{3}$	3,448	3,530
Phénanthrène	7	6	3	10	6	9/2	11/2	3	$2\sqrt{3}$	1	$4\sqrt{3}$	3,246	3,307
Pyrène	6	8	5	10	9	11/2	9/2	9/2	$-2\sqrt{3}$	-1	$-4\sqrt{3}$	4,580	4,696
Chrysène	8	8	5	12	9	21/4	27/4	9/2	$3\sqrt{3}$	3/2	$6\sqrt{3}$	3,806	3,930
Pérylène	8	8	8	12	12	6	6	6	0	0	0	4,118	4,171
1:2,5:6-Dibenzoanthracène	8	12	6	14	12	6	8	6	$4\sqrt{3}$	2	$8\sqrt{3}$	5,449	5,575
Coronène	6	12	12	12	18	6	6	9	0	0	0	9,794	10,132
Tétracène	6	12	3	12	9	9/2	15/2	9/2	$6\sqrt{3}$	3	$12\sqrt{3}$	4,747	4,881
Pentacène	6	16	4	14	12	5	9	6	$8\sqrt{3}$	4	$16\sqrt{3}$	6,062	6,255

valeurs de $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}$ et \bar{D} se classent en trois groupes distincts suivant la valeur choisie pour la susceptibilité moyenne du pérylène ($-159,6$, $-167,0$ ou $-171,4$). Les résultats sont résumés dans le Tableau 2. On remarque que les solutions correspondant à $\bar{\chi} = -159,6$ pour le pérylène fournissent une valeur de $D_N = 3D$ comparable à la valeur de London ($K_{\parallel} - K_{\perp}$, dans le benzène) et, par conséquent, trop élevée pour rendre compte de la réalité.

Nous avons ensuite abordé le problème de la résolution du système formé par les équations exprimant K_L , K_M et $\bar{\chi}$. Dans le cas du pyrène, l'anisotropie 'expérimentale' $K_L - K_M$ n'a pas été déterminée (Van den Bossche & Sobry, 1981) mais nous savons, par le Tableau 1, qu'elle doit être égale, au signe près, à celle du naphtalène, pour lequel nous avons trouvé des valeurs $K_L - K_M$ comprises entre 1,14 et 2,66. Pour le pyrène, nous avons adopté la valeur moyenne de celles-ci, soit $K_L - K_M = -1,8$, dont nous déduisons $K_L - K_M = (K_L - K_N)_0 - 0,68(K_L - K_M)$ en vertu des résultats de notre article précédent. Aux équations précédentes, nous avons adjoint l'équation (5) pour le pentacène, dont l'anisotropie n'a pas été mesurée, en prenant $\bar{\chi} = -205,4$. Il est rapidement apparu que les équations relatives au chrysène et les équations en K_L et K_M du dibenzoanthracène n'étaient pas compatibles avec les autres quelles que soient les données expérimentales utilisées. Nous les avons éliminées du système qui finalement comportait 25 équations pour six inconnues, compte tenu de l'élimination de l'équation en K_M pour les composés dont le tenseur magnétique moléculaire est de révolution. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de ρ correspondant à une intégrale de recouvrement nulle fournissent le meilleur accord; de même, les valeurs de s^2 , défini comme ci-dessus, sont nettement inférieures lorsque l'on adopte $\bar{\chi} = -167,0$ pour le pérylène. Les valeurs trouvées des inconnues ne varient pratiquement pas pour un large choix des

Tableau 2. Valeurs de $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}$, \bar{D} , au signe près, en fonction de la valeur de l'intégrale de recouvrement et des combinaisons de $\bar{\chi}$

Intégrale de recouvrement	$S = 0$			$S = 0,25$		
	159,6	167,0	171,4	159,6	167,0	171,4
$-\bar{\chi}$ pérylène	159,6	167,0	171,4	159,6	167,0	171,4
$\bar{\alpha}$	6,07	7,61	7,66	6,17	7,66	7,71
$\bar{\gamma}$	0,89	2,80	3,53	1,07	2,87	3,59
\bar{D}	18,32	10,42	8,96	17,14	9,88	8,49
s^2	17,08	19,68	19,56	25,40	21,71	26,25

différentes combinaisons des anisotropies et des susceptibilités moléculaires et elles sont les suivantes:

$$\bar{\alpha} = -7,50 \pm 0,16$$

$$\bar{\gamma} = -2,81 \pm 0,34$$

$$\bar{D} = -10,63 \pm 0,81$$

$$x = \alpha_1 - 2\sqrt{3}\beta_{lm} = -6,28 \pm 0,26$$

$$y = \alpha_m + 2\sqrt{3}\beta_{lm} = -5,23 \pm 0,26$$

$$z = \gamma_1 + \gamma_m = -4,84 \pm 0,22$$

$$\alpha_n = -10,99 \pm 0,60$$

$$\gamma_n = -3,59 \pm 1,11$$

$$D_n = -31,89 \pm 2,42.$$

Dans le cas du chrysène, on peut écrire, en vertu du Tableau 1 et de l'équation (6) $K_L - K_M = 3(y - x)/2$ et $K_{LM} = \sqrt{3}(y - x)/4$ dont on déduit que les axes principaux moléculaires sont tournés de 15° par rapport aux axes L et M et que les susceptibilités principales K_{11} et K_{22} ($K_{11} > K_{22}$) sont respectivement données par

$$6(x + y) \pm \sqrt{3}(y - x)/2 + 9z/2.$$

L'axe K_{11} forme respectivement des angles de 15 et 105° avec les axes L et M . En termes des valeurs de x , y et z déterminées ci-dessus, on a $K_{11} = -89,93$ et $K_{22} = -91,75$ alors que les valeurs expérimentales, pour $\bar{\chi} = -159,0$, sont respectivement $-80,47$ et $-86,17$ et les angles expérimentaux entre K_{11} et les axes L et M sont voisins de 4,5 et 85,5°. Afin de dégager la raison de ce désaccord, nous écrivons les susceptibilités cristallines principales χ_1 , χ_2 et χ_3 sous la forme

$$\begin{aligned}\chi_1 &= K_M - 0,087K_{LM} \\ \chi_2 &= 0,235K_L + 0,764K_N - 0,021K_{LM} \\ \chi_3 &= 0,763K_L + 0,236K_N - 0,067K_{LM}.\end{aligned}$$

Les valeurs calculées de K_L , K_M , K_N et K_{LM} déduites des inconnues trouvées ci-dessus fournissent $\chi_2 = -239,67$ alors que toutes les valeurs expérimentales que l'on peut déduire des données magnétiques collationnées au Tableau 2 de notre article antérieur (Van den Bossche & Sobry, 1981) sont inférieures à $-245,13$. Ce désaccord résulte d'une mauvaise estimation de K_N qui est probablement due à l'utilisation d'une valeur erronée pour ρ [Tableau 1; Haley & Hamerka (1974)]. Haberditzl (1976) a proposé $\rho = 4,44$ dont nous déduisons, compte tenu de la relation (5) de l'article antérieur, $\varphi = 103,44^\circ$ et des relations ci-dessus les valeurs théoriques $\chi_1 = -91,67$, $\chi_2 = -254,83$, $\chi_3 = -140,91$ et $\bar{\chi} = -162,5$. Les valeurs expérimentales que l'on déduit de cette valeur de φ sont respectivement

$$\chi_1 = -89,63 \quad \chi_2 = -259,63 \quad \chi_3 = -138,23$$

nettement en meilleur accord avec les valeurs théoriques quoique χ_2 reste surestimé. Pour rendre compte de l'anisotropie expérimentale $\chi_1 - \chi_2$, il faudrait prendre $\rho = 4,72$ dont on déduit alors $\chi_2 = -261,63$ et $\chi_3 = -142,99$, nettement en meilleur accord avec les données expérimentales si l'on tient compte du fait que la susceptibilité moyenne est alors égale à $-165,4$. La valeur correcte de ρ est probablement comprise entre 4,44 et 4,72.

Pour le dibenzoanthracène, nous avons de même

$$\begin{aligned}\chi_1 &= K_M \\ \chi_2 &= 0,852K_L + 0,144K_N \\ \chi_3 &= 0,148K_L + 0,856K_N.\end{aligned}$$

Les valeurs de x , y et z donnent $K_L = -108,56$; pour rendre compte de la valeur expérimentale de $\chi_2 - \chi_3 = 160$, il faudrait $K_N \simeq -333,9$, ce qui correspondrait à une valeur de ρ égale à 4,29, manifestement trop faible pour un composé à cinq cycles. De plus la susceptibilité moyenne calculée serait égale à $-184,4$ alors que toutes les valeurs expérimentales sont inférieures à $-190,0$ et compatibles avec les susceptibilités moyennes expérimentales de tous les autres composés.

Enfin, les données expérimentales fournissent $K_L - K_M = -7,36$ alors que notre modèle donne $K_L - K_M = 2,1$. Rappelons que Krishnan & Banerjee (1935) ont, d'une part, mesuré la valeur absolue de $\chi_1(-109)$ et ont, d'autre part, beaucoup insisté sur l'imprécision des mesures d'anisotropies car les cristaux utilisés n'étaient pas bien développés. Si nous utilisons $\chi_1 = -109$ et $\bar{\chi} = -195,4$ et si nous adoptons la valeur 2,1 pour $K_L - K_M$, nous trouvons

$$K_L = -106,9 \quad K_M = -109,0 \quad \text{et} \quad K_N = -370,3$$

en excellent accord avec les valeurs déduites des tenseurs α , γ et \mathbf{D} qui sont

$$K_L = -108,56 \quad K_M = -110,66 \quad \text{et} \quad K_N = -370,71.$$

L'incompatibilité du modèle et des mesures expérimentales résulte probablement des erreurs sur les mesures d'anisotropies. Les valeurs calculées de celles-ci seraient $\chi_1 - \chi_2 = 35,6$ et $\chi_1 - \chi_3 = 223,6$ à comparer aux valeurs expérimentales 40 et 200.

Modèle structural

Lorsque l'on tient compte de la structure cristalline réelle, on relie directement le tenseur cristallin à trois, quatre ou six composantes non identiquement nulles, suivant le système cristallin (Van den Bossche & Sobry, 1974), aux composantes des tenseurs α , β , γ et \mathbf{D} sous la forme $\chi^* = \mathbf{B}\mathbf{X}$ où χ^* et \mathbf{X} sont des vecteurs colonnes formés respectivement à partir des composantes du tenseur cristallin χ et des composantes des tenseurs inconnus. Le nombre d'inconnues n'est pas modifié mais le nombre d'équations est accru; de plus, la méthode nous libère des nécessaires approximations effectuées dans la détermination des susceptibilités moléculaires principales; enfin, elle nous permet de tenir compte des orientations relatives effectives des différentes liaisons C—C. Il était toutefois indispensable de passer par l'étape intermédiaire du modèle géométrique régulier car celui-ci met plus directement en évidence les relations entre les différents composés étudiés d'une part et les anomalies des mesures expérimentales ou des données théoriques d'autre part. Dans ces conditions, compte tenu des difficultés spécifiques au chrysène et au dibenzoanthracène, nous n'avons pas introduit les équations relatives à ces composés et nous sommes, dès lors, conduits à un système de 36 équations contre 25 dans le modèle géométrique.

Par ailleurs, l'utilisation des données structurales permet de distinguer les susceptibilités associées au courant de cycle de chacun des cycles constitutifs de la molécule compte tenu des valeurs individuelles de ρ déduites des déplacements chimiques (Jonathan, Gordon & Dailey, 1962).

En outre, les particularités structurales induisent de faibles différences entre les coefficients de γ_l et γ_m d'une part et entre ceux de α_l , α_m et $\sqrt{3}\beta_{lm}$ d'autre part; il en résulte qu'en théorie, tout au moins, il serait possible de déterminer séparément γ_l , γ_m , α_l , α_m et β_{lm} , ce qui porterait à huit le nombre d'inconnues. On remarquera enfin que la texture commune des différentes molécules aromatiques condensées étudiées implique que le nombre de liaisons C—H est fixé par le nombre de liaisons de type α , β et γ , ce qui exclut la possibilité de déterminer des inconnues supplémentaires liées aux liaisons C—H ou à leurs interactions.

Afin de tenir compte des erreurs expérimentales plus grandes sur les susceptibilités les plus grandes en valeur absolue, nous avons pondéré les équations en adoptant successivement des poids $p_i = 1$, $p_i = 1/\chi_i^*$ et $p_i = 1/(\chi_i^*)^2$ pour les termes diagonaux du tenseur cristallin. Les équations relatives aux termes non diagonaux ont été affectées d'un poids uniforme égal à la moyenne des poids des équations correspondant aux termes diagonaux.

Le Tableau 3 résume l'évolution de la somme des carrés des écarts entre les valeurs χ^* expérimentales et les mêmes grandeurs calculées, en fonction du nombre d'inconnues (huit, sept ou six), du système de poids adopté et pour des courants de cycle individuels. Dans le cas de sept inconnues, il faut en outre distinguer le cas où $\beta_{lm} = 0$ de celui où $\gamma_l = \gamma_m$. Dans tous les cas, un test F de Snedecor montre que la réduction de la somme des carrés des écarts introduite en considérant une septième, voire une huitième inconnue, n'est pas significative. Ce résultat n'implique pas que le tenseur β soit diagonal ni que le tenseur γ soit de révolution; il traduit simplement la limite des données expérimentales dont nous disposons pour déterminer simultanément β_{lm} , γ_l et γ_m . On remarquera que le Tableau 3 reprend la somme des carrés des écarts et non pas la somme des écarts pondérés, quantité minimisée dans le calcul. De plus, les données reprises au Tableau 3 se rapportent à la combinaison des données expérimentales qui conduit au meilleur accord entre l'expérience et notre modèle. Compte tenu de ces résultats, nous limiterons les développements ultérieurs au cas de six inconnues. Les courants de cycle individuels conduisent à des résultats absolument comparables à

ceux des courants de cycle moléculaires; bien que du point de vue mathématique, ces derniers fournissent le meilleur accord, nous avons préféré le modèle des courants de cycle individuels qui, à notre sens, rendent mieux compte de la réalité physique.

Le Tableau 4 regroupe l'ensemble des valeurs trouvées pour les inconnues dans les deux systèmes de poids; on voit que le choix de celui-ci n'affecte pas significativement les résultats; le Tableau 5 permet la comparaison des susceptibilités cristallines et moléculaires expérimentales (Van den Bossche & Sobry, 1981) aux valeurs calculées, dans le cas de poids inversement proportionnels aux susceptibilités. Pour les susceptibilités cristallines l'accord est excellent; pour les susceptibilités moléculaires, on note des divergences plus marquées notamment pour le triphénylène et le pyrène; ce sont précisément les composés dont la détermination des susceptibilités moléculaires avait présenté le plus de difficultés. Notre démarche nous permet maintenant d'éviter le passage intermédiaire au niveau de la molécule et les valeurs calculées des susceptibilités moléculaires, grâce à notre modèle, sont probablement plus significatives que celles que l'on peut déduire directement des mesures expérimentales relatives au pyrène et au triphénylène. Elles ont le mérite d'être cohérentes avec ces mesures expérimentales d'une part et avec l'ensemble des autres molécules aromatiques condensées. Il est en effet remarquable que notre modèle permette d'expliquer l'ensemble des propriétés diamagnétiques de ces composés; on observera encore que les valeurs trouvées pour les inconnues (Tableau 4) ne diffèrent pas significativement de celles qui résultent du modèle géométrique; on peut, dès lors, considérer que celui-ci est largement satisfaisant pour prévoir les susceptibilités moléculaires d'un composé aromatique condensé en l'absence de données expérimentales ou structurales. Inversement, ces susceptibilités moléculaires calculées peuvent être confrontées aux résultats fournis, à l'échelle moléculaire, par la résonance magnétique nucléaire.

Le Tableau 6 fournit les valeurs expérimentales et calculées des susceptibilités cristallines et moléculaires du chrysène et du dibenzoanthracène; pour le chrysène, nous avons utilisé les deux valeurs extrêmes de ρ .

Tableau 3. Somme des carrés des écarts en fonction des inconnues retenues

	Huit inconnues	Sept inconnues		Six inconnues
		$\beta_{lm} = 0$	$\gamma_l = \gamma_m$	$\beta_{lm} = 0$ et $\gamma_l = \gamma_m$
$p_i \div (1/\chi_i^*)$	74,53	74,64	74,61	74,68
$p_i \div (1/\chi_i^*)^2$	97,94	97,16	98,22	97,19
$p_i = 1$	64,11	64,29	64,28	64,39

Tableau 4. Tenseurs associés aux liaisons en fonction du système de poids et du modèle

$p_i \div$	Modèle géométrique	Modèle structural	
	$1/K_i$	$1/\chi_i^*$	$1/(\chi_i^*)^2$
α_l	$-6,28 \pm 0,26$	$-6,37 \pm 0,21$	$-6,36 \pm 0,24$
α_m	$-5,23 \pm 0,26$	$-5,22 \pm 0,25$	$-5,21 \pm 0,27$
α_n	$-10,99 \pm 0,60$	$-10,93 \pm 0,23$	$-10,70 \pm 0,29$
$\gamma_l = \gamma_m$	$-2,42 \pm 0,22$	$-2,47 \pm 0,10$	$-2,45 \pm 0,08$
γ_n	$-3,59 \pm 1,11$	$-3,35 \pm 0,47$	$-3,71 \pm 0,55$
D_N	$-31,89 \pm 2,42$	$-32,17 \pm 1,09$	$-32,11 \pm 1,53$

Tableau 5. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des susceptibilités cristallines et moléculaires (au signe près)

	$(\chi_i)_{\text{exp}}$	$(\chi_i)_{\text{calc}}$	$(K_i)_{\text{exp}}$	$(K_i)_{\text{calc}}$
Benzène	65,3	66,5	34,53	34,69
	37,6	37,9	34,53	34,74
	61,5	62,9	95,35	96,29
Triphénylène	150,1	150,4	87,24	91,50
	149,5	151,5	87,24	91,56
	174,2	174,1	299,23	292,52
Naphthalène	54,84	54,27	53,68	53,07
	75,71	75,77	54,82	54,22
	145,14	145,29	167,20	166,85
Anthracène	0,0	0,13		
	74,57	73,82	71,29	71,48
	102,75	102,76	74,64	73,67
Phénanthrène	210,87	209,30	242,26	239,91
	0,0	0,14		
	71,71	73,41	72,88	71,94
Pyrène	110,99	110,19	71,70	73,22
	197,71	195,77	235,92	233,4
	0,0	0,32		
Pérylène	77,7	80,6	77,95	80,77
	197,2	195,1	76,15	79,58
	173,3	171,4	294,09	286,80
Coronène	0,0	0,09		
	100,9	99,2	100,87	99,15
	164,7	165,1	100,87	99,22
Tétracène	235,2	237,9	298,66	303,83
	0,0	0,09		
	113,27	113,96	113,27	113,96
Tétracène	323,35	326,70	113,27	114,04
	293,27	293,86	503,36	506,53
	0,0	0,16		
Tétracène	190,24	187,32	91,29*	89,85
	265,10	262,79	95,11	93,74
	546,66	545,00	314,59	313,97
Tétracène	0,0	-0,48	91,29*	89,97
	0,0	-0,50	95,11	93,59
	0,0	-0,18	314,59	314,00

* Deux molécules indépendantes par maille.

Tableau 6. Susceptibilités cristallines et moléculaires expérimentales et calculées pour le chrysène et le dibenzoanthracène (au signe près)

	Chrysène*			1:2,5:6-dibenzoanthracène	
	Exp.	$\rho = 4,44$	$\rho = 4,72$	Exp.	Calc.
χ_1	92,53	92,73	92,73	115,4	112,08
χ_2	262,53	253,84	260,72	155,4	146,81
χ_3	141,13	141,12	143,25	315,4	331,17
χ_{12}	0,0	-0,03	-0,03	0,0	0,03
K_L	86,87	90,72	90,72	122,95	109,46
K_M	92,57	92,82	92,82	115,37	112,08
K_N	316,77	304,14	313,15	347,38	368,51

* Les axes du tenseur moléculaire sont tournés de 15° par rapport aux axes L et M .

Discussion et conclusions

La contribution du courant de cycle des électrons π , $D_N = -32,2$, à l'anisotropie moléculaire du benzène est en excellent accord avec tous les calculs théoriques récents (Amos & Roberts, 1969*a, b*; Caralp & Hoarau, 1972). Par contre, notre décomposition géométrique du tenseur moléculaire en deux tenseurs α et γ ne permet pas de comparaison directe avec les résultats de calculs théoriques antérieurs lesquels séparent, le plus souvent, les contributions des liaisons σ et π en négligeant les interactions $\sigma-\pi$. Sous forme symbolique, on peut écrire l'anisotropie sous la forme

$$\Delta K = (\Delta K)_\sigma + (\Delta K)_\pi + (\Delta K)_{\sigma,\pi}$$

où $(\Delta K)_\pi$ comprend l'anisotropie associée au courant de cycle, le terme de Langevin, le terme paramagnétique de haute fréquence ainsi que deux termes correctifs tenant compte d'approximations théoriques et d'un couplage entre les facteurs de jauge et les orbitales atomiques perturbées au premier ordre (Caralp & Hoarau, 1971, 1972). Les calculs théoriques de la susceptibilité perpendiculaire au plan associée aux seuls électrons π (K_π^\perp) effectués par Caralp & Hoarau (1972) et par Coulson, Gomez & Mallion (1975) conduisent à des résultats comparables. Selon Pople (1962*a, b*, 1963, 1964), le terme $(\Delta K)_{\sigma,\pi}$ doit être important; il a été évalué par Pople (1964) et par Caralp, Hoarau & Pesquer (1969); la valeur trouvée pour l'anisotropie $(\Delta K)_{\sigma,\pi}$ est voisine de 17,3 pour le benzène.

Compte tenu de ces décompositions habituellement utilisées sur le plan théorique et de l'exploitation, dans nos calculs, des valeurs de ρ données par Pullman & Pullman (1952), il conviendrait d'ajouter un terme $N_\pi \chi_\pi$ à l'expression (1) de O'Sullivan & Hamerka (1970) et de modifier en conséquence les expressions (2) (3) et (4) de $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ et $\bar{\gamma}$ puisque le courant de cycle D_N correspond exclusivement au terme de London. Si l'on admet les valeurs de Caralp & Hoarau (1972), $K_\pi^\parallel = -14,36$ et $K_\pi^\perp = -46,60$, on constate, par comparaison avec notre valeur de D_N , que, le courant de cycle excepté, les électrons π ne contribuent pratiquement pas à l'anisotropie du benzène et, par suite, des composés aromatiques condensés. Leurs contributions à $\alpha_\parallel(\gamma_\parallel)$ et à $\alpha_\perp(\gamma_\perp)$ seraient respectivement égales à $-2,39$ ($-1,60$) et $-2,41$ ($-1,60$); après déduction de cette contribution spécifique aux électrons π , les valeurs de $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}$, α_\parallel , γ_\parallel , α_\perp et γ_\perp seraient alors

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}' &= -5,1 & \alpha_\parallel' &= -3,4 & \alpha_\perp' &= -8,5 \\ \bar{\gamma}' &= -1,2 & \gamma_\parallel' &= -0,9 & \gamma_\perp' &= -1,8. \end{aligned}$$

Compte tenu de la valeur de l'anisotropie $(\Delta K)_{\sigma,\pi}$ rappelée ci-dessus, l'anisotropie d'une liaison α , imputable aux seules liaisons σ serait égale à 2,2, ce qui correspond à 13,2 pour le benzène, valeur intermédiaire entre celles qui ont été calculées par Davies (1963) et

par Baudet, Guy & Tillieu (1960). De même, pour une liaison γ , la contribution spécifique des liaisons σ à l'anisotropie serait $-2,0$.

En nous reportant aux données du Tableau 1, nous pouvons non seulement interpréter l'anisotropie dans le plan, $K_L - K_M$, en fonction de la différence $\alpha_l - \alpha_m = -1,15 \pm 0,33$, mais nous pouvons aussi estimer les différentes contributions à la susceptibilité moyenne d'une part et à l'anisotropie plan-hors plan, $K_{\parallel} - K_{\perp}$, d'autre part. Plus précisément, $\bar{\chi}$ est représenté par l'expression (5) avec $\bar{\alpha} = -7,51 \pm 0,13$, $\bar{\beta} = -5,14 \pm 0,10$, $\bar{\gamma} = -2,76 \pm 0,16$ et $\bar{D} = -10,72 \pm 0,36$, au sein de laquelle on peut éventuellement distinguer une contribution spécifique aux électrons π , de l'ordre de $-2,4$ pour une liaison α et de l'ordre de $-1,6$ pour une liaison γ . L'anisotropie $K_{\parallel} - K_{\perp}$ peut être exprimée en fonction de $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 5,14 \pm 0,28$, $\beta_{\parallel} - \beta_{\perp} = 3,01 \pm 0,28$, $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = 0,88 \pm 0,48$ et $D_N = -32,17 \pm 1,09$ par une expression analogue à (5), au sein de laquelle nous pouvons mettre en évidence les contributions spécifiques aux interactions $\sigma-\pi$ et aux seules liaisons σ . Le Tableau 7 résume les diverses contributions à $K_{\parallel} - K_{\perp}$ dont les valeurs calculées du Tableau 5 sont également reprises.

Nous avons enfin pensé qu'il était intéressant de comparer nos résultats, d'origine essentiellement expérimentale, à ceux obtenus théoriquement par Coulson *et al.* (1975); ces auteurs ont calculé la contribution totale des électrons π , y compris le courant de cycle, à K_N . Ils déduisent la contribution σ , en ce compris les interactions $\sigma-\pi$, à K_N en s'appuyant sur les constantes de

Pascal qui leur permettent aussi d'évaluer K_{\parallel} , à partir des données expérimentales relatives au benzène, combinées avec leurs résultats théoriques pour ce même composé. Le Tableau 8 permet la comparaison entre ces valeurs d'origines différentes. Les résultats montrent que nos valeurs de K_{\parallel} sont en excellent accord avec celles qui résultent des constantes de Pascal. Pour ce qui concerne la composante K_{\perp} , on voit que nos valeurs de la contribution des électrons π sont systématiquement plus élevées en valeur absolue que celles de Coulson *et al.* (1975) sauf pour le pérylène. Inversement, sauf pour le benzène, nous trouvons des contributions σ , en ce compris l'interaction $\sigma-\pi$, plus faibles en valeur absolue que celles qui résultent des constantes de Pascal estimées par ces mêmes auteurs. La cause de ce désaccord réside probablement dans l'inadéquation des constantes de Pascal pour décrire la susceptibilité normale au plan dans les molécules aromatiques condensées. En effet, la seule donnée théorique que nous exploitons est $K_{\pi}^{\perp} = -46,80$, en excellent accord avec la valeur de Coulson *et al.* (1975), à savoir $K_{\pi}^{\perp} = -45,92$.

En conclusion, le modèle géométrique proposé nous permet de rendre compte des données magnétiques anisotropes des composés aromatiques condensés et il fournit une évaluation cohérente des susceptibilités moléculaires. Par ailleurs, il justifie les anisotropies moléculaires en fournissant des résultats, d'origine expérimentale, qui, pour la première fois, ne s'écartent pas notablement des évaluations théoriques. Ce modèle présente, sur les constantes de Pascal, le double

Tableau 7. Diverses contributions à l'anisotropie plan-hors plan des molécules aromatiques condensées

	$K_{\parallel} - K_{\perp}$	D_N	$\alpha_{\sigma,\pi}$	$\beta_{\sigma,\pi}$	$\gamma_{\sigma,\pi}$	α_{σ}	β_{σ}	γ_{σ}
Benzène	61,6	32,2	17,3	0	0	13,2	0	0
Triphénylène	201,0	131,1	25,9	17,3	17,3	19,8	0,3	-12,6
Naphtalène	113,2	70,3	17,3	11,5	2,9	13,2	0,2	-2,1
Anthracène	167,3	110,9	17,3	23,1	5,8	13,2	0,4	-4,2
Phénanthrène	160,8	104,4	20,2	17,3	8,6	15,4	0,3	-6,3
Pyrène	206,6	147,3	17,3	23,1	14,4	13,2	0,4	-10,5
Chrysène	221,4	151,8	23,1	23,1	14,4	17,6	0,4	-10,5
Pérylène	204,6	132,5	23,1	23,1	23,1	17,6	0,4	-16,8
1:2,5:6-Dibenzoanthracène	257,7	175,3	23,1	34,6	17,3	17,6	0,6	-12,6
Coronène	392,5	315,1	17,3	34,6	34,6	13,2	0,6	-25,2
Tétracène	222,2	152,7	17,3	34,6	8,6	13,2	0,6	-6,3
Pentacène		195,0	17,3	46,1	11,5	13,2	0,8	-8,4

Tableau 8. Comparaison des contributions calculées dans ce travail à celles de Coulson *et al.* (1975) (au signe près)

	Coulson <i>et al.</i>			K_N (ce travail)				K_{\parallel} (ce travail)			
	$K_{N(\sigma)}$	$K_{N(\pi)}$	K_{\parallel}	α'_{\perp}	γ'_{\perp}	$K_{N(\sigma+\pi)}$	$K_{N(\pi)}$	α'_{\parallel}	γ'_{\parallel}	$K_{\parallel(\pi)}$	K_{\parallel}
Benzène	48,70	45,92	34,85	51,0	0,0	51,0	46,6	20,4	0,0	14,4	34,8
Naphtalène	77,19	90,96	54,11	68,0	5,4	73,4	94,4	27,2	2,7	23,9	53,8
Anthracène	105,68	138,86	73,21	85,0	10,8	95,8	144,6	34,0	5,4	33,5	72,9
Phénanthrène	105,68	133,53	73,21	85,0	10,8	95,8	138,1	34,0	5,4	33,5	72,9
Pyrène	117,93	178,81	81,17	85,0	16,2	101,2	185,8	34,0	8,1	38,3	80,4
Pérylène	146,42	184,14	100,27	102,0	21,6	123,6	180,6	40,8	10,8	47,9	99,5

avantage de tenir compte de la géométrie moléculaire et de la réalité physique du problème, en termes de liaisons et d'interactions entre celles-ci.

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs J. Toussaint et A. Van de Vorst pour l'intérêt manifesté à ce travail.

Références

- AMOS, A. T. & ROBERTS, H. G. FF. (1969a). *J. Chem. Phys.* **50**, 2375–2381.
 AMOS, A. T. & ROBERTS, H. G. FF. (1969b). *Theor. Chim. Acta* **13**, 421–427.
 BAUDET, J., GUY, J. & TILLIEU, J. (1960). *J. Phys. Radium*, **21**, 600–608.
 CARALP, L. & HOARAU, J. (1971). *J. Chim. Phys.* **68**, 63–72.
 CARALP, L. & HOARAU, J. (1972). *J. Chim. Phys.* **69**, 774–782.
 CARALP, L., HOARAU, J. & PESQUER, M. (1969). *C. R. Acad. Sci.* **269**, 480–482.
 COULSON, C. A., GOMEZ, J. A. N. F. & MALLION, R. B. (1975). *Mol. Phys.* **30**, 713–732.
 DAVIES, D. W. (1963). *Mol. Phys.* **6**, 489–492.

- HABERDITZL, W. (1976). *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism*, pp. 59–233. New York: Wiley – Interscience.
 HALEY, L. V. & HAMEKA, H. F. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2020–2024.
 JONATHAN, N., GORDON, S. & DAILEY, B. P. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 2443–2448.
 KRISHNAN, K. S. & BANERJEE, S. (1935). *Trans. R. Soc. London Ser. A*, **234**, 265–298.
 O'SULLIVAN, P. S. & HAMEKA, H. F. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1821–1824.
 POPLE, J. A. (1962a). *J. Chem. Phys.* **37**, 53–59.
 POPLE, J. A. (1962b). *J. Chem. Phys.* **37**, 60–66.
 POPLE, J. A. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 1276–1278.
 POPLE, J. A. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 2559–2560.
 PULLMAN, A. & PULLMAN, B. (1952). *Les Théories Électroniques de la Chimie Organique*. Paris: Masson.
 SOBRY, R. & VAN DEN BOSSCHE, G. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 286–287.
 VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 616–625.
 VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 211–219.

Acta Cryst. (1982). **A38**, 537–549

A Profile-Fitting Method for the Analysis of Diffractometer Intensity Data

BY STUART OATLEY AND SIMON FRENCH*

Laboratory of Molecular Biophysics, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3PS, England

(Received 5 June 1981; accepted 24 February 1982)

Abstract

For diffractometer data collected using a step-scan method, various procedures have been proposed by which the integrated peak intensity may be estimated from the measured reflection profile. However, these all ignore some of the information available in the data, thereby reducing the accuracy of the estimation. Moreover, some make assumptions about structure present in the sequence of counts and so produce a large positive bias in their estimation of weak reflections. A profile-fitting approach based upon the Bayesian three-stage regression model is presented, which avoids these failings. The underlying theory is discussed, its implementation for off-line data reduction and its potential for on-line diffractometer control is described and its application to various protein data sets collected using both single- and multiple-counter diffractometers is reported.

* Present address: Department of Decision Theory, University of Manchester, Manchester M13 9PL, England.

1. Introduction

For a diffractometer operating in a step-scan mode, each reflection is recorded by measuring a sequence of counts as the machine steps across the peak and its local background. Each count c_i is an observation on the true (mean) count λ_i at the i th step. Thus

$$c_i \sim P_{c_i}(\cdot | \lambda_i), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.1)$$

where the notation indicates that each c_i is drawn from a distribution with parameter λ_i . [A fuller explanation of the notation used in this paper may be found in French (1978).] The distributions $P_{c_i}(\cdot | \lambda_i)$ are approximately Poisson ('counting statistics') with means λ_i but are perturbed slightly through instrument instability, such as small variations in the strength of the incident beam and slight breakdowns in the counting chains, and counting losses through saturation of the detector for intense reflections. The latter effect is unlikely to be of importance in protein crystallography.

Each λ_i is the sum of two elements: a contribution