

Facteur de Température et Librations de Grande Amplitude. Application au *p*-Terphényle

PAR J. L. BAUDOUR

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, Equipe Associée au C.N.R.S. no. 15, Faculté des Sciences de Rennes, 35-Rennes Beaulieu, France

(Reçu le 13 septembre 1971)

Several methods giving the temperature factor for a rigid molecule undergoing librational motion about a site fixed by symmetry have been compared. In the range of amplitudes of rotation ω of the central ring of *p*-terphenyl ($\langle\omega^2\rangle \simeq 280^\circ$), the expression derived by Kay & Behrendt is a rather good approximation, even for high order reflexions. This is not always the case for methods involving expansion of $\exp 2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}$ (\mathbf{u} being the displacement of the atom), though it is usually correct to the fourth order in $2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}$. Therefore the crystal structure of *p*-terphenyl has been refined using the expression given by Kay & Behrendt. Assuming the molecule is rigid except for the librations of rings round the single bonds, the number of thermal parameters to calculate is 10 instead of 61 in a conventional refinement. The R value is improved and there is a general lengthening of bonds although the correction for librations had been carried out using the standard procedure. As a result of thermal motion the nearly planar configuration of the molecule given by X-rays does not necessarily correspond to an equilibrium position.

Introduction

L'équation donnant le facteur de structure s'écrit :

$$F(\mathbf{H}) = \sum_k f_k \exp(2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_k) \langle \exp(2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_k) \rangle. \quad (1)$$

\mathbf{H} est un vecteur du réseau réciproque, f_k est le facteur de diffusion de l'atome k , \mathbf{r}_k définit la position d'équilibre de l'atome et \mathbf{u}_k son déplacement à partir de cette position d'équilibre. Les parenthèses angulaires désignent une moyenne sur les déplacements de l'atome.

$$T_k = \langle \exp(2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_k) \rangle \quad (2)$$

est le facteur de température dont l'expression conventionnelle est

$$T_k = \exp - \sum_i \sum_j b_{ij}^k h_i h_j \quad (3)$$

où les h_i sont les indices de Miller de la réflexion et les b_{ij}^k les paramètres habituels d'agitation anisotrope.

L'expression (3), qui fait de T un terme réel, résulte de l'approximation harmonique dans laquelle la fonction de densité de probabilité de déplacement de l'atome $P(\mathbf{u}_k)$ est centrosymétrique. Pour un atome soumis à un mouvement de libration on a $P(\mathbf{u}_k) \neq P(-\mathbf{u}_k)$ et l'expression (2) laisse prévoir que le facteur de température est alors un nombre complexe

$$T = A \exp(i\varphi). \quad (4)$$

A inférieur à l'unité est un terme d'affaiblissement, $\exp(i\varphi)$ un terme de phase.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour évaluer T avec précision dans le cas des systèmes effectuant des librations. La plus rigoureuse celle de Atoji, Watanabe & Lipscomb (1953) aboutit à une formule trop compliquée pour être pratiquement utilisable dans un af-

finement par moindres carrés. Une comparaison sera donc faite ici des expressions plus simples établies par Willis & Pawley (1970) et Kay & Behrendt (1963), lesquelles s'appliquent au cas d'une molécule rigide possédant un centre unique de libration, fixé par symétrie. La formule considérée comme la plus précise pour l'amplitude de libration maximum du *p*-terphényle sera utilisée dans un affinement de celui-ci après avoir été adaptée pour tenir compte de l'oscillation indépendante des cycles autour des simples liaisons. L'exemple ainsi traité montrera que l'utilisation d'un facteur de température moins approximatif que celui de l'expression (3) permet d'expliquer en partie certains effets d'extinction des réflexions intenses et peut modifier systématiquement les longueurs de liaison établies dans un affinement conventionnel même si ces dernières sont corrigées des effets de libration suivant la méthode de Cruickshank (1956, 1961).

Enfin sera abordé le problème lié à l'agitation thermique de la distinction entre la configuration moyenne fournie par les rayons X et la configuration d'équilibre d'une molécule formée de plusieurs blocs rigides unis par de simples liaisons et pouvant osciller indépendamment autour de celles-ci.

Libration de grande amplitude

L'affinement de la structure du *p*-terphényle utilisant la formule conventionnelle du facteur de température a été réalisé indépendamment par Dejace (1969) et Rietveld, Maslen & Clews (1970). Tous ces auteurs ont, à partir des paramètres d'agitation thermique anisotrope, calculé les tenseurs de translation et de rotation, suivant la méthode de Cruickshank (1956). L'amplitude quadratique moyenne de libration du cycle benzénique central autour de l'axe des simples liaisons est

$\langle \omega^2 \rangle = 280 \pm 8^{\circ 2}$ (Dejace, 1969). Le centre de ce cycle coïncide avec un centre de symétrie du groupe spatial $P2_1/a$. La molécule de *p*-terphényle constitue donc un bon exemple de système effectuant autour d'un point fixé par symétrie des librations de grande amplitude.

Posant $\sigma^2 = \langle \omega^2 \rangle$ et admettant que la densité de probabilité $P(\omega)$ d'oscillation du cycle central autour de l'axe des liaisons, est une fonction de Gauss :

$$P(\omega) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(\frac{-\omega^2}{2\sigma^2}\right). \quad (5)$$

La Fig. 1 indique que l'amplitude des oscillations peut atteindre des valeurs voisines d'un radian. Par la suite, il faudra s'assurer que les approximations faites soient compatibles avec de tels angles de rotation.

Facteur de température

Soit une molécule rigide, un cycle benzénique par exemple (Fig. 2) admettant le point fixe O comme centre de symétrie. Pour simplifier, nous supposons qu'il n'existe qu'un seul mode de libration s'effectuant autour de Oy ; ω désignant une rotation quelconque

$$\omega_1 = \omega_3 = 0.$$

L'atome de référence dont la position d'équilibre est définie par r est tel que $r_1 = 0$.

Les hypothèses qui précèdent simplifient considérablement les formules, sans que les conclusions qui seront tirées cessent d'être générales. L'expression du facteur de température s'écrit donc :

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}(\omega_2)] P(\omega_2) d\omega_2. \quad (6)$$

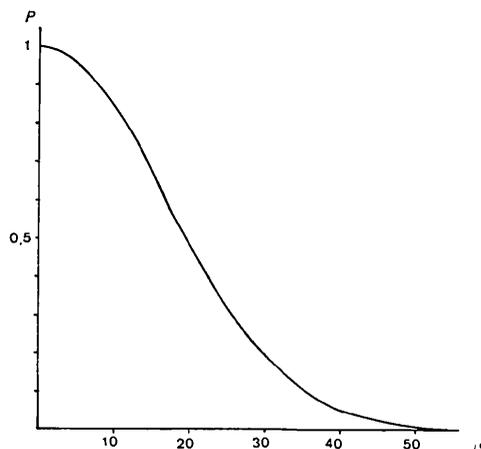


Fig. 1. Densité de probabilité relative de rotation $P(\omega)$ pour $\langle \omega^2 \rangle = 280^{\circ 2}$.

Tableau 1. Terme d'affaiblissement A du facteur de température $T = A \exp i\rho$

La libration est supposée se faire uniquement autour de l'axe Oy . Les coordonnées de l'atome de référence sont $r_1 = 0, r_3 = 1,20 \text{ \AA}$. L'amplitude quadratique moyenne de rotation est $\langle \omega^2 \rangle = 280^{\circ 2}$.

(a) Calcul numérique, (b) Formule de Kay & Behrendt (1963), (c) 2ème cumulante de la formule de Willis & Pawley (1970), (d) 2ème et 4ème cumulants de la formule de Willis & Pawley (1970).

* Erreur > 10 %, ** Erreur > 20 %, *** Erreur > 30 %.

		$h_3 = 0,1$	$h_3 = 0,3$	$h_3 = 0,5$	$h_3 = 0,7$	$h_3 = 0,9$	$h_3 = 1,1$
$h_1 = 0,1$	(a)	0,977	0,970	0,958	0,939	0,917	0,893
	(b)	0,975	0,968	0,954	0,936	0,914	0,889
	(c)	0,977	0,969	0,953	0,929	0,898	0,861
	(d)	0,977	0,968	0,951	0,925	0,892	0,853
$h_1 = 0,3$	(a)	0,816	0,814	0,811	0,804	0,796	0,786
	(b)	0,804	0,803	0,801	0,796	0,790	0,781
	(c)	0,818	0,811	0,798	0,778	0,752	0,721
	(d)	0,821	0,809	0,786	0,752	0,709	0,660
$h_1 = 0,5$	(a)	0,563	0,568	0,577	0,588	0,599	0,609
	(b)	0,546	0,552	0,563	0,577	0,591	0,603
	(c)	0,574	0,569	0,559	0,545	0,527*	0,506
	(d)	0,590	0,575	0,546	0,506*	0,457**	0,402***
$h_1 = 0,7$	(a)	0,313	0,324	0,342	0,366	0,393	0,419
	(b)	0,306	0,315	0,332	0,356	0,382	0,409
	(c)	0,337	0,334	0,329	0,320*	0,310**	0,297**
	(d)	0,377**	0,361*	0,332	0,292**	0,247***	0,200***
$h_1 = 0,9$	(a)	0,133	0,145	0,167	0,195	0,226	0,258
	(b)	0,141	0,149	0,165	0,187	0,214	0,244
	(c)	0,166**	0,164*	0,162	0,158*	0,152***	0,146***
	(d)	0,226***	0,211***	0,186*	0,153**	0,119***	0,086***
$h_1 = 1,1$	(a)	0,039	0,050	0,066	0,089	0,114	0,142
	(b)	0,054***	0,059*	0,068	0,083	0,103*	0,128*
	(c)	0,068***	0,068***	0,067	0,065**	0,063***	0,060***
	(d)	0,136***	0,124***	0,104***	0,079*	0,055***	0,035***

Formule de Willis & Pawley (1970)

Dans cette formule, notée WP en abrégé, les coordonnées atomiques r_i sont définies dans un système d'axes métriques et orthogonaux parallèles aux vecteurs propres du tenseur du libration Ω . Seuls subsistent donc les termes diagonaux Ω_i . Les indices de Miller h_i sont transformés dans ce système d'axes. Les probabilités $P(\omega)$ sont des fonctions de Gauss.

Avec les simplifications définies dans le paragraphe précédent, la formule (4) de WP s'écrit

$$y = 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}(\omega_2) = 2\pi \{ [(h_1 \omega_2 r_3) (1 - \frac{1}{6} \omega_2^2)] - [(h_3 \omega_2^2 r_3) (\frac{1}{2} - \frac{1}{24} \omega_2^2)] \}. \quad (7)$$

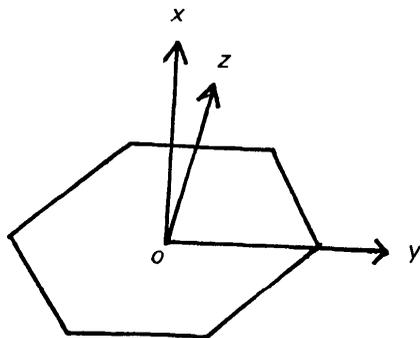


Fig. 2. Choix du système d'axes.

Les formules (8) de WP deviennent

$$\begin{aligned} \langle y \rangle &= \pi h_3 r_3 \Omega_2 \left(-1 + \frac{\Omega_2}{4} \right) \\ \langle y^2 \rangle &= 4\pi^2 \{ h_1^2 r_3^2 \Omega_2 + (\frac{1}{4} h_3^2 r_3^2 - \frac{1}{3} h_1^2 r_3^2) 3\Omega_2^2 \} \\ \langle y^3 \rangle &= -36\pi^3 h_1^2 h_3 r_3^3 \Omega_2^2 \\ \langle y^4 \rangle &= 48\pi^4 h_1^4 r_3^4 \Omega_2^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Le facteur de température étant donné par

$$T = \langle \exp iy \rangle \text{ ou } T = \exp (l_n \langle \exp iy \rangle). \quad (9)$$

Willis & Pawley (1970) introduisent dans (9) les développements limités d'ordre 4:

$$\begin{aligned} \langle \exp iy \rangle &= 1 + \left\langle iy - \frac{y^2}{2} - i \frac{y^3}{6} + \frac{y^4}{24} \right\rangle \\ &= 1 + x \\ \text{et } l_n(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4}. \end{aligned} \quad (10)$$

Ils obtiennent finalement une expression identifiable aux cumulants de Johnson (1969):

Tableau 2. Phase φ résultant de facteur de température $T = A \exp i\varphi$

Les conditions sont les mêmes que dans le Tableau 1. (a) Calcul numérique (b) Formule de Kay & Behrendt (1963), (c) ler cumulant de Willis & Pawley (1970), (d) ler et 3ème cumulants de Willis & Pawley (1970).

		$h_3=0,1$	$h_3=0,3$	$h_3=0,5$	$h_3=0,7$	$h_3=0,9$	$h_3=1,1$
$h_1=0,1$	(a)	1,73°	5,14°	8,46°	11,54°	14,43°	16,99°
	(b)	1,75	5,20	8,50	11,59	14,43	16,98
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	1,71	5,18	8,82	12,71	16,98	21,72
$h_1=0,3$	(a)	1,11	3,41	5,66	7,87	10,11	12,21
	(b)	1,04	3,13	5,26	7,43	9,61	11,74
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	0,96	2,93	5,06	7,45	10,21	13,45
$h_1=0,5$	(a)	-0,18	-0,40	-0,34	0,12	0,98	2,26
	(b)	-0,38	-0,99	-1,20	-0,88	-0,02	1,26
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-0,54	-1,58	-2,46	-3,07	-3,32	-3,09
$h_1=0,7$	(a)	-2,54	-7,19	-10,72	-12,78	-13,62	-13,39
	(b)	-2,51	-7,20	-10,92	-13,36	-14,47	-14,45
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-2,80	-8,35	-13,74	-18,87	-23,62	-27,90
$h_1=0,9$	(a)	-6,83	-18,56	-27,27	-32,41	-34,83	-35,23
	(b)	-5,36	-15,46	-23,87	-29,99	-33,75	-35,41
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-5,81	-17,37	-28,78	-39,92	-50,70	-61,00
$h_1=1,1$	(a)	-15,16	-38,80	-53,14	-61,07	-64,22	-64,84
	(b)	-8,92	-25,80	-40,06	-50,79	-57,83	-61,60
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-9,57	-28,66	-47,58	-66,25	-84,54	-102,36

$$\begin{aligned}
 T &= \exp i\langle y \rangle && \text{1er cumuland} \\
 &\times \exp \left[-\frac{\langle y^2 \rangle}{2} + \frac{\langle y \rangle^2}{2} \right] && \text{2ème cumuland} \\
 &\times \exp \left[-i \left(\frac{\langle y^3 \rangle}{6} - \langle y \rangle \frac{\langle y^2 \rangle}{2} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\langle y \rangle^3}{3} \right) \right] && \text{3ème cumuland} \\
 &\times \exp \left[\frac{\langle y^4 \rangle}{24} - \frac{\langle y^2 \rangle^2}{8} - \langle y \rangle \frac{\langle y^3 \rangle}{6} \right. \\
 &\quad \left. + \langle y \rangle^2 \frac{\langle y^2 \rangle}{2} - \frac{\langle y \rangle^4}{4} \right]. && \text{4ème cumuland (11)}
 \end{aligned}$$

Formule de Kay & Behrendt (1963)

Un traitement équivalent à celui de Kay & Behrendt (1963) a d'ailleurs été formulé par Maslen (1968). En conservant les notations du paragraphe précédent, nous pouvons résumer l'analyse de Kay & Behrendt, notée KB de la façon suivante: l'équation (7) s'écrit sous la forme simplifiée

$$y = 2\pi(h_1\omega_2r_3 - \frac{1}{2}h_3\omega_2^2r_3). \tag{12}$$

Cette expression (12) reportée dans (5) et (6) donne pour le facteur de température

$$\begin{aligned}
 T &= (2\pi\langle\omega_2^2\rangle)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [2i\pi(h_1\omega_2r_3 - \frac{1}{2}h_3\omega_2^2r_3)] \\
 &\exp \left[-\frac{\langle\omega_2^2\rangle}{2\langle\omega_2^2\rangle} \right] d\omega_2. \tag{13}
 \end{aligned}$$

L'intégrale (13) peut être évaluée exactement:

$$\begin{aligned}
 T &= [1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_3r_3)^2]^{-1/4} \exp \left[\frac{-2\pi^2\Omega_2(h_1r_3)^2}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_3r_3)^2} \right] \\
 &\times \exp \left[-i \left\{ \frac{1}{2} \text{arc tg} (2\pi\Omega_2h_3r_3) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{4\pi^3\Omega_2^2(h_1r_3)^2h_3r_3}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_3r_3)^2} \right\} \right]. \tag{14}
 \end{aligned}$$

Comparaison des différentes formules

L'équation (12) de KB donnant y résulte de l'approximation $\sin \omega = \omega$ et $\cos \omega = 1 - \frac{1}{2!} \omega^2$. L'équation (7) de WP exprime y avec une meilleure précision car elle implique: $\sin \omega = \omega - \frac{1}{3!} \omega^3$ et $\cos \omega = 1 - \frac{1}{2!} \omega^2 + \frac{1}{4!} \omega^4$.

Le problème qui se pose est le suivant: pour les grandes valeurs de y c'est-à-dire pour les réflexions d'indices élevés, les développements limités (10) de WP n'introduisent-ils pas d'erreurs appréciables suscep-

tibles de détruire l'avantage résultant d'une meilleure précision sur y ?

Pratiquement l'intégrale (6) convergeant assez rapidement les limites d'intégration peuvent être fixées à 1 radian. $y = 2\pi H \cdot u$ est alors donné avec une bonne précision par l'équation (7). Il est donc possible d'évaluer le facteur de température par intégration numérique sur ordinateur et de comparer les résultats ainsi obtenus à ceux fournis par les expressions analytiques de WP et de KB. Les calculs ont été effectués avec les valeurs numériques suivantes (qui s'appliquent aux atomes de carbone du cycle central du *p*-terphényle).

$$\begin{aligned}
 r_3 &= 1,2 \text{ \AA} \\
 \Omega_2 &= 280^{\circ 2}.
 \end{aligned}$$

La densité de probabilité $P(\omega_2)$ est donnée sur la Fig. 1. Comme il a été dit précédemment les indices de Miller h_i sont définis dans un système d'axes métriques et orthogonaux parallèles aux vecteurs propres du tenseur de libration Ω . Si ces vecteurs sont parallèles aux axes de la maille cristallographique supposée orthorhombique, les formules de changement d'axes sont

$$h_1 = \frac{H_1}{a}, \quad h_2 = \frac{H_2}{b}, \quad h_3 = \frac{H_3}{c},$$

où H_1, H_2, H_3 sont les indices de Miller habituels et a, b, c , les paramètres de la maille. Dans le système choisi, les indices ne sont donc pas des nombres entiers.

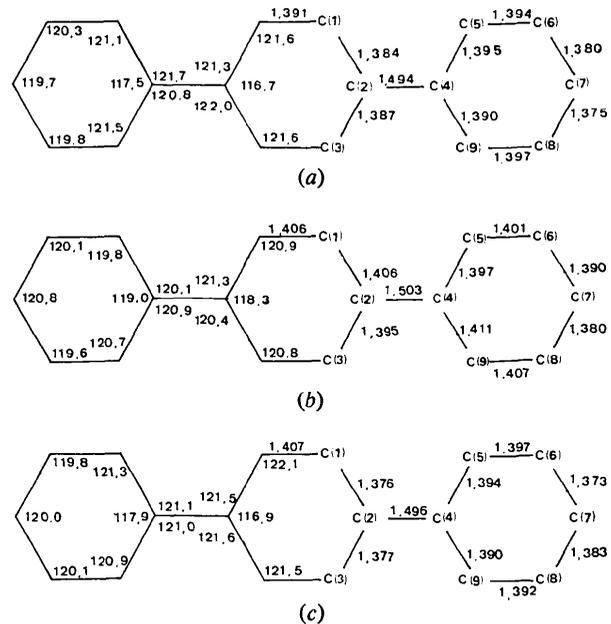


Fig.3. Distances interatomiques (en Å) et angles de valence (en degrés) (a) dans l'affinement conventionnel (Dejace) après correction des effets de libration, (b) dans le présent affinement, (c) dans l'affinement conventionnel de Rietveld *et al.* après correction des effets de libration (données différentes).

Le facteur de température étant exprimé sous la forme

$$T = A \exp(i\varphi).$$

le Tableau 1 donne le terme d'affaiblissement A , le Tableau 2 la phase φ . Pour chaque couple h_1, h_3 on trouve successivement la valeur quasi exacte du facteur de température calculée numériquement, le résultat donné par la formule de KB, le résultat donné par la formule de WP. Pour cette dernière, les valeurs fournies par les cumulants successifs sont indiquées. De l'examen de ces Tableaux il ressort que les deux traitements donnent des résultats très voisins pour les réflexions d'indices faibles, la formule de WP pouvant même présenter une légère supériorité. Par contre, pour les réflexions d'indices élevés, seule la formule de KB constitue une approximation satisfaisante. On peut remarquer que pour certaines réflexions, le fait d'ajouter des cumulants ne fait qu'aggraver l'erreur. Cela signifie que, pour des valeurs élevées de y , les développements (10) limités au quatrième ordre comportent un nombre insuffisant de termes. Par exemple pour $\omega_2 = 1$ radian $h_1 = 1, h_3 = 0$ on a $y \simeq 2\pi$. Le développement limité au quatrième ordre de $\exp iy$ fournit dans ce cas une valeur aberrante.

Un affinement de la structure du *p*-terphényle, basé sur la formule de KB a donc été entrepris.

Application au *p*-terphényle

Les facteurs de structure observés que nous avons utilisés sont ceux de Dejace (1969). Le facteur de structure est donné par l'équation

$$F_{h_1 h_2 h_3} = \sum_k f_k \exp [2i\pi(h_1 r_1^k + h_2 r_2^k + h_3 r_3^k)] \\ \times \exp \left[-i \left\{ \frac{1}{2} \arctg (2\pi\Omega_2[h_1 r_1^k + h_3 r_3^k]) - \frac{4\pi^3\Omega_2^2 (h_1 r_1^k - h_3 r_3^k)^2 (h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2 (h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)^2} \right\} \right] \times \dots \times \dots \\ \times [1 + 4\pi^2\Omega_2^2 (h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)^2]^{-1/4} \times \dots \times \dots \\ \times \exp \left[-\frac{2\pi^2\Omega_2 (h_1 r_1^k - h_3 r_3^k)^2}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2 (h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)^2} \right] \times \dots \times \dots \\ \times \exp [-2\pi^2 (h_1^2 T_{11} + h_2^2 T_{22} + h_3^2 T_{33} + 2h_1 h_2 T_{12} + 2h_1 h_3 T_{13} + 2h_2 h_3 T_{23})].$$

Les symboles $\times \dots$ désignent des termes déduits du premier par permutation circulaire des indices.

Le système d'axes, dont l'origine est au centre de symétrie, est ainsi défini (Fig. 3): Ox est perpendiculaire au plan passant par C(1), C(2) et C(4), Oy parallèle à la liaison C(2)–C(4), Oz perpendiculaire à Ox et Oy . Ce système est orthogonal, ce qui ne serait pas néces-

sairement le cas si Ox était pris perpendiculaire au plan moyen du cycle. Dans ce repère, les tenseurs de rotation sont supposés réduits à leur forme diagonale. La molécule est considérée comme rigide, sauf pour la rotation des cycles supposée indépendante autour de la liaison C(2)–C(4). La translation d'ensemble de la molécule est donc exprimée au moyen d'un unique tenseur symétrique T_{ij} à 6 coefficients indépendants. La rotation du cycle central est décrite par un tenseur Ω_i à 3 coefficients indépendants; celle du cycle externe par le tenseurs Ω'_i , ce qui ne nécessite qu'un seul coefficient supplémentaire Ω'_2 car $\Omega'_1 = \Omega_1$ et $\Omega'_3 = \Omega_3$. Dans l'affinement par moindres carrés, les atomes d'hydrogène n'interviennent pas dans le calcul des tenseurs de translation et de rotation. Leur facteur de température est cependant calculé à l'aide de ces tenseurs et est donc anisotrope. Le nombre total de paramètres d'agitation thermique à déterminer est donc 10: 6 T_{ij} , 3 Ω_i , Ω'_2 . Dans l'affinement conventionnel il est de 61: 6 b_{ij} par atome de carbone, 1 B isotrope par atome d'hydrogène. Les résultats fournis par les deux méthodes sont comparés dans les paragraphes suivants.

Accord entre F_o et F_c

A la fin de l'affinement conventionnel effectué par Dejace, le facteur d'accord est $R = 0.124$ ($R = 0.097$ pour les réflexions observées). A la fin du présent affinement $R = 0.103$ ($R = 0.086$ pour les réflexions observées). D'autre part, dans la méthode conventionnelle les F_c des réflexions les plus intenses sont le plus souvent supérieurs aux F_o , bien que ces derniers aient été corrigés par Dejace en cours d'affinement, pour tenir compte des effets d'extinction. C'est ce qui apparaît dans le Tableau 3. La présente analyse diminue le F_c de ces réflexions intenses et améliore généralement l'accord.

Tableau 3. Liste des réflexions les plus intenses

h	k	l	F_o	F_{c1}	F_{c2}
0	0	3	36,6	41,1	38,2
1	1	0	57,8	72,4	63,9
1	1	1	50,6	60,0	53,2
2	0	1	90,6	97,4	92,6
2	0	-6	38,7	36,8	35,3
2	1	1	74,3	76,7	69,2

F_o Facteur de structure observé.

F_{c1} Facteur de structure calculé dans l'affinement conventionnel (Dejace, 1969).

F_{c2} Facteur de structure calculé dans le présent affinement.

Longueurs de liaison et angles de valence

Les distances interatomiques et les angles de valence ont été calculés à partir des coordonnées du Tableau 4 et sont donnés sur la Fig. 3. Les déviations standards moyennes sont comme dans l'affinement de Dejace de 0,005 Å sur une liaison et 0,3° sur un angle. Les longueurs de liaison obtenues dans la présente étude ne nécessitent aucune correction. Elles sont systématiquement

quement plus grandes que celles trouvées par Dejace, bien que celui-ci ait effectué les corrections habituelles dues aux libérations. L'allongement moyen des liaisons est de 0,011 Å.

Tableau 4. Coordonnées atomiques et déviations standards

	X (× 10 ⁵)	Y (× 10 ⁵)	Z (× 10 ⁵)
C(1)	-9994 (63)	-18036 (81)	3484 (28)
C(2)	-4613 (37)	63 (56)	9968 (21)
C(3)	5413 (62)	18005 (81)	6376 (28)
C(4)	-9590 (40)	-94 (60)	20492 (22)
C(5)	-19784 (49)	-17982 (72)	23999 (25)
C(6)	-24298 (54)	-18147 (80)	33836 (27)
C(7)	-18439 (50)	-429 (76)	40178 (26)
C(8)	-8457 (53)	17530 (78)	36865 (26)
C(9)	-3929 (49)	17958 (72)	26990 (25)
	(× 10 ⁴)	(× 10 ⁴)	(× 10 ⁴)
H(1)	-1326 (92)	-3473 (116)	601 (38)
H(2)	783 (93)	3393 (117)	1035 (39)
H(3)	-2321 (63)	-3333 (89)	2000 (32)
H(4)	-3118 (67)	-3156 (97)	3605 (33)
H(5)	-2186 (58)	-31 (88)	4709 (30)
H(6)	-509 (68)	3328 (97)	4159 (33)
H(7)	137 (63)	3344 (89)	2438 (32)

Les valeurs obtenues par Rietveld *et al.* (1970) (Fig. 3), à partir de données différentes, sont, elles aussi généralement inférieures à celles trouvées ici.

Tableau 5. Tenseurs de translation et de rotation avec déviations standards

(a) Tenseur de translation
Méthode conventionnelle (Dejace, 1969)

$$\begin{vmatrix} 398 (25) & -14 (11) & -32 (16) \\ & 486 (10) & 5 (10) \\ & & 453 (16) \end{vmatrix} \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

Présent affinement

$$\begin{vmatrix} 335 (13) & 20 (5) & 8 (6) \\ & 416 (6) & -12 (5) \\ & & 356 (10) \end{vmatrix} \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

(b) Tenseurs de rotation du cycle central
Méthode conventionnelle (Dejace, 1969)

$$\begin{vmatrix} 3,24 (0,28) & 1,10 (0,96) & -0,49 (0,28) \\ & 280,12 (8,10) & -0,41 (0,49) \\ & & 3,35 (0,39) \end{vmatrix} \text{ deg}^2$$

Présent affinement

$$\begin{vmatrix} 3,58 (0,20) & 0 & 0 \\ & 260,29 (7,46) & 0 \\ & & 2,74 (0,27) \end{vmatrix} \text{ deg}^2$$

(c) Tenseur de rotation du cycle externe
Les coefficients sont les mêmes que ceux du cycle central, à l'exception de Ω_{22}
Méthode conventionnelle (Dejace, 1969)
 $\Omega_{22} = 68,26 (5,78) \text{ deg}^2$
Présent affinement
 $\Omega_{22} = 68,89 (3,81) \text{ deg}^2$

Paramètres d'agitation thermique

Les tenseurs de translation et de rotation des différents cycles sont donnés avec les déviations standards dans le Tableau 5. Dejace les calcule en fin d'affinement à partir des paramètres d'agitation thermique anisotrope suivant la méthode de Cruickshank (1956). Dans la présente étude, ils sont obtenus directement puisqu'ils interviennent comme paramètres dans l'expression du facteur de structure. Les T_{ij} et les Ω_{ij} de cette analyse ont, à l'exception de Ω_{11} , des valeurs légèrement plus faibles que celles de Dejace.

Configuration moyenne et configuration d'équilibre

La localisation des atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X est assez imprécise. Dejace trouve

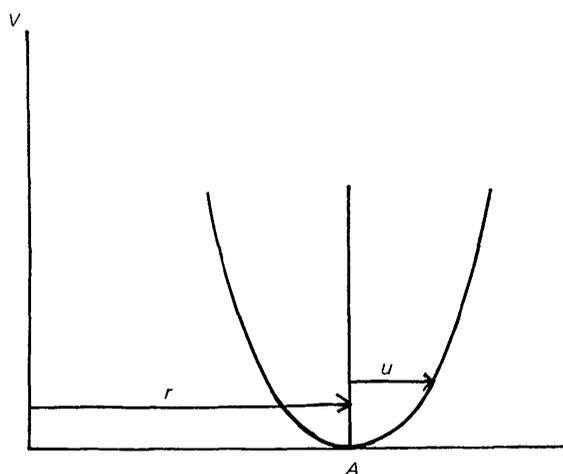


Fig. 4. Dans l'approximation harmonique la position moyenne et la position d'équilibre de l'atome sont confondues en A.

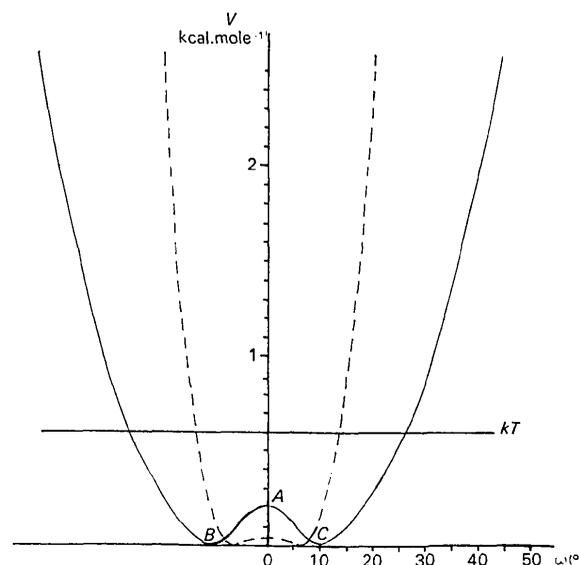


Fig. 5. Puits double de potentiel: ———— $\langle \omega^2 \rangle = 280^{\circ 2}$ (cycle central), - - - - $\langle \omega^2 \rangle = 68^{\circ 2}$ (cycle externe).

que les longueurs de liaison C-H varient de 0,95 à 1,12 Å. Dans la présente étude, elles varient de 0,99 à 1,12 Å. Rietveld *et al.* ont, par diffraction des neutrons suivant deux projections, localisé les atomes d'hydrogène d'une façon plus précise. Ils trouvent que, par suite de la quasi planéité de la molécule la distance entre les hydrogènes en *ortho* de deux cycles adjacents est inférieure de 0,3 Å à la somme des rayons de van der Waals. On peut se demander si cette mesure a une signification physique ou si elle ne résulte pas simplement de la méthode de calcul utilisée pour rendre compte de l'agitation thermique.

Supposons, pour simplifier, que le mouvement de l'atome soit rectiligne et régi par l'approximation harmonique. La formule conventionnelle du facteur de température (3), rend alors parfaitement compte de l'agitation réelle. Elle suppose que l'atome s'agite au fond d'un puits de potentiel de forme parabolique $V = \alpha u^2$ avec une probabilité relative $P(u)$ donnée par la formule de Boltzmann :

$$P(u) = \exp - \frac{\alpha u^2}{k_B T}$$

k_B étant la constante de Boltzmann et T la température absolue (Fig. 4).

L'affinement dans ce cas fait varier r et α jusqu'à ce que l'atome soit situé en A , position moyenne et aussi position de probabilité maximale ou d'équilibre.

Admettons maintenant que l'atome (où la molécule si elle est rigide) soit soumis au seul mouvement de rotation ω . Les formules de WP et KB supposent elles aussi que la rotation s'effectue dans un potentiel parabolique $V = \beta \omega^2$. Si le mouvement réel s'effectue dans un puits double de potentiel tel qu'il est représenté sur la Fig. 5, les formules du facteur de température impliquant que $P(\omega)$ soit symétrique, l'affinement fournira la position moyenne A , différente des positions d'équilibre B et C .

Rietveld *et al.* ont, dans le cas du *p*-terphényle, effectué des calculs d'énergie potentielle tenant compte des interactions inter et intramoléculaires. Ceux-ci indiquent que le potentiel du cycle central tournant autour de C(2)-C(4) présente un minimum à environ 15° de la configuration moyenne fournie par les rayons X. Le potentiel du cycle externe présente un minimum à peine marqué vers 7°.

La diffraction des rayons X constitue-t-elle une méthode assez fine pour mettre en évidence de telles variations de forme du potentiel régissant le mouvement d'un atome ou d'une molécule? Le facteur de tempé-

Tableau 6. Facteur de température d'un s'agitant dans un puits double de potentiel

La libration est supposée se faire uniquement autour de l'axe Oy .

Les coordonnées de l'atome de référence sont $r_1 = 0, r_2 = 1,20$ Å.

A_s terme d'affaiblissement dans le cas du puits simple de forme parabolique correspondant à la probabilité $P(\omega)$ de la Fig. 1.

A_d terme d'affaiblissement dans le cas du puits double représenté sur la Fig. 5.

φ_s et φ_d phases correspondantes.

Pour le puits simple et pour le puits double l'amplitude quadratique moyenne de rotation est $\langle \omega_s^2 \rangle = 280 \text{ deg}^2$.

	$h_3 = 0,1$	$h_3 = 0,3$	$h_3 = 0,5$	$h_3 = 0,7$	$h_3 = 0,9$	$h_3 = 1,1$	
$h_1 = 0,1$	A_s	0,977	0,970	0,958	0,939	0,917	0,893
	A_d	0,977	0,972	0,963	0,949	0,932	0,912
	φ_s	1,73°	5,14	8,46	11,54	14,43	16,99
	φ_d	1,76°	5,26	8,74	12,10	15,36	18,50
$h_1 = 0,3$	A_s	0,816	0,814	0,811	0,804	0,796	0,786
	A_d	0,809	0,807	0,803	0,796	0,788	0,777
	φ_s	1,11°	3,41	5,66	7,87	10,11	12,21
	φ_d	1,33°	3,98	6,59	9,20	11,74	14,24
$h_1 = 0,5$	A_s	0,563	0,568	0,577	0,588	0,599	0,609
	A_d	0,535	0,538	0,542	0,546	0,553	0,559
	φ_s	-0,18°	-0,40	-0,34	0,12	0,98	2,26
	φ_d	0,20°	0,69	1,28	2,01	2,97	4,16
$h_1 = 0,7$	A_s	0,313	0,324	0,342	0,366	0,393	0,419
	A_d	0,247	0,255	0,270	0,291	0,314	0,339
	φ_s	-2,54°	-7,19	-10,72	-12,78	-13,62	-13,39
	φ_d	-2,82°	-8,18	-12,33	-15,13	-16,50	-16,81
$h_1 = 0,9$	A_s	0,133	0,145	0,167	0,195	0,226	0,258
	A_d	0,028	0,060	0,098	0,134	0,169	0,203
	φ_s	-6,83°	-18,56	-27,27	-32,41	-34,83	-35,23
	φ_d	-40,95°	-64,02	-66,36	-64,92	-62,01	-58,36
$h_1 = 1,1$	A_s	0,039	0,050	0,066	0,089	0,114	0,142
	A_d	0,106	0,111	0,124	0,140	0,159	0,179
	φ_s	-15,16°	-38,80	-53,14	-61,07	-64,22	-64,84
	φ_d	-98,72°	-115,45	-130,17	-142,68	-153,46	-162,68

rature d'un atome a été calculé par intégration numérique de la formule (6), avec la répartition de potentiel $V(\omega)$ non parabolique représentée sur la Fig. 5 et correspondant à $\Omega_2 = 280^\circ$. Les autres données sont les mêmes que celles des Tableaux 1 et 2: $r_1 = 0$, $r_3 = 1,20 \text{ \AA}$.

Les résultats du Tableau 6 montrent que, pour les réflexions d'indices élevés, le facteur de température dépend sensiblement de la forme du puits de potentiel pour une même amplitude quadratique moyenne de libration.

Un calcul de facteur de structure a alors été effectué sur le *p*-terphényle, le facteur de température des atomes des différents cycles étant, pour la rotation ω_2 , calculé à l'aide des potentiels de la Fig. 5. Seuls les F_c des réflexions d'indices élevés varient sensiblement; mais ces réflexions étant généralement très faibles, l'influence sur le facteur R est quasiment négligeable. On obtient $R = 0,103$ et $R = 0,085$ pour les réflexions observées. Il faut noter que, dans le modèle du puits double de potentiel, le facteur de température pour la rotation autour de Oy est obtenu par intégration numérique, non par une formule analytique. Il n'est donc pas possible de calculer ici ses dérivées partielles par rapport aux coordonnées r_1 et r_3 et donc d'effectuer un affinement. Il semble difficile de conclure. Il n'y a cependant aucune raison d'affirmer que la configuration plane correspond à un équilibre et de remettre en cause le rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène.

Conclusion

L'affinement que nous avons effectué sur le *p*-terphényle montre la nécessité d'utiliser un facteur de température adapté aux librations de grande amplitude. Cette condition ne semble pas entièrement satisfaite par les formules basées sur un développement de $\exp 2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}$, limité au quatrième ordre, qu'elles supposent une agitation indépendante pour chaque atome (Johnson, 1969) ou qu'elles imposent des contraintes en supposant la molécule rigide (Willis & Pawley, 1970; Pawley & Willis, 1970). L'amplitude de rotation du cycle central du *p*-terphényle autour de l'axe C(2)-C(4) a la plus grande valeur que nous ayons relevée pour un bloc rigide. $\Omega_2 = 280^\circ$. La formule de Kay & Behrendt (1963) rend compte des effets de cette agitation thermique, d'une manière pratiquement toujours satisfaisante, même pour les réflexions d'indices élevés. Ses auteurs avaient, semble-t-il, beaucoup trop minimisé ses limites d'emploi. C'est peut-être la raison pour laquelle elle a été peu employée jusqu'à présent. Pryor & Sanger (1970) l'ont utilisée dans un affinement de l'urée. Mais les effets de libration étant assez fai-

bles et la molécule n'étant pas très rigide, le meilleur facteur d'accord R restait fourni par l'affinement conventionnel.

L'analyse de Schomaker & Trueblood (1968) des vibrations d'ensemble d'une molécule en termes de trois tenseurs avait été appliquée à certaines molécules formées de deux parties rigides simplement liées, les librations des deux blocs autour de la simple liaison étant considérées comme indépendantes (Baudour & Delugeard, 1971). Dans le présent affinement, on introduit *a priori*, dans l'expression du facteur de structure, l'hypothèse de la rotation indépendante des cycles autour de la simple liaison, la molécule étant considérée comme rigide pour tous les autres modes de libration. La méthode, dans le cas du *p*-terphényle, divise par six le nombre de paramètres d'agitation thermique à déterminer et fournit un gain de temps de calcul considérable tout en améliorant sensiblement la valeur R . L'utilisation du facteur de température conventionnel se traduit ici par une erreur appréciable sur le facteur d'échelle, qui se superpose, en semblant les aggraver, aux effets d'extinction.

Cette étude montre clairement que les longueurs de liaison corrigées suivant la méthode de Cruickshank après un affinement conventionnel, peuvent différer systématiquement de celles obtenues dans une analyse tenant compte dans l'expression même du facteur de structure, des effets de libration.

Enfin, il semble théoriquement possible, à condition de disposer de mesures très précises, de discerner, dans le cas d'une molécule formée de plusieurs blocs rigides, si la configuration obtenue aux rayons X correspond à un équilibre.

Références

- ATOJI, M., WATANABE, T. & LIPSCOMB, W. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 62.
 BAUDOUR, J. L. & DELUGEARD, Y. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 222.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1005.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.
 DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **92**, 141.
 JOHNSON, C. K. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 187.
 KAY, M. I. & BEHRENDT, D. R. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 157.
 MASLEN, E. N. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 434.
 PAWLEY, G. S. & WILLIS, B. T. M. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 260.
 PRYOR, A. W. & SANGER, P. L. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 543.
 RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. & CLEWS, C. J. B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 693.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
 WILLIS, B. T. M. & PAWLEY, G. S. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 254.