

## Transition Structurale dans les Polyphényles.

I. Structure Cristalline de la Phase Basse Température du *p*-Terphényle à 113 K

PAR J. L. BAUDOUR, Y. DELUGEARD ET H. CAILLEAU

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E. R. A. au CNRS n° 015, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 16 mai 1975, accepté le 23 mai 1975)

The crystal structure of the ordered phase of *p*-terphenyl has been determined from X-ray diffraction data collected at 113 K on a single-crystal diffractometer. The structure was solved by the interpretation of the unusually large thermal motion in the disordered phase. The space group of the superstructure is  $P\bar{1}$  ( $Z=4$ ) but for comparison with the high-temperature monoclinic cell  $a, b, c$  ( $P2_1/a, Z=2$ ) it is more convenient to choose a pseudo-monoclinic cell centred on the face (001) with  $Z=8, a'=16.01$  ( $\approx 2a$ );  $b'=11.09$  ( $\approx 2b$ ),  $c'=13.53$  Å ( $\approx c$ );  $\beta'=92.0^\circ$ . The ordering results from a stabilization of each ring in one of the two possible wells occupied at random in the disordered phase. Molecules are situated on a centre of symmetry. The angles between the external and central rings can take two values, about 16 and  $25^\circ$ . All the long molecular axes remain parallel. The ordering is accompanied by a decrease in symmetry; in particular the glide plane of  $P2_1/a$  disappears. Consequently the interpretation of the experimental result  $I_{hkl}=I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  requires the existence of two sorts of domains related by a glide plane and equally probable. In the refinement, constraints have been applied to molecular geometry and thermal parameters. The large librational amplitude of the central ring at room temperature about the long molecular axis [ $\langle\theta^2\rangle=260(^{\circ})^2$ ] resulting from the double well potential, decreases to a normal value [ $\langle\theta^2\rangle=19(^{\circ})^2$ ] in the ordered structure.

## Introduction

La configuration de la molécule de *p*-terphényle à l'état gazeux résulte de l'équilibre entre deux effets principaux qui s'opposent: la délocalisation des électrons  $\pi$  qui tend à amener les cycles dans le même plan; la répulsion des atomes d'hydrogène situés en position *ortho* sur deux cycles adjacents, qui tend au contraire à mettre ceux-ci dans des plans perpendiculaires (Polansky, 1963). La résultante de ces contributions internes donne une configuration non plane pour la molécule isolée, mise en évidence par l'étude en diffraction électronique du biphenyle gazeux, système essentiellement similaire au *p*-terphényle (Bastiansen & Træteberg, 1962).

Dans le cristal, par contre, la molécule était considérée comme plane dans l'interprétation des résultats de la diffraction X, à température ordinaire: groupe spatial  $P2_1/a, Z=2$  molécules par maille (Dejace, 1969; Rietveld, Maslen & Clews, 1970). La moyenne quadratique de l'amplitude de libration du cycle central ( $\varphi=16.1^\circ, \sigma=0,25$ ) autour de l'axe long est exceptionnellement élevée (Baudour, 1972). Elle est en effet du même ordre de grandeur que celle calculée dans le durène (Baudour & Sanquer, 1974) pour un groupement méthyle dont le moment d'inertie est beaucoup plus faible que celui d'un cycle benzénique. Cette agitation anormale peut s'expliquer par l'anharmonicité du puits de potentiel (puits double) dans lequel s'agit le cycle central. L'hypothèse du puits double est étayée par des calculs d'énergie potentielle, concernant donc la statique du système (Rietveld *et al.*, 1970) et par un calcul dynamique simple utilisant les fréquences spectroscopiques (Baudour, Delugeard & Sanquer,

1974). A basse température, les spectres infrarouge (Wincke, Hadni & Gerbaux, 1970) et de diffusion inélastique de neutrons (Reynolds & White, 1972) en faisant apparaître plus de bandes que n'en laisse prévoir le groupe spatial centrosymétrique  $P2_1/a$ , indiquent une perturbation de la symétrie de ce groupe. Des clichés de diffraction X effectués à 113 K (Baudour & Charbonneau, 1974) montrent l'existence d'une surstructure monoclinique ayant les paramètres suivants:  $a=16,01$

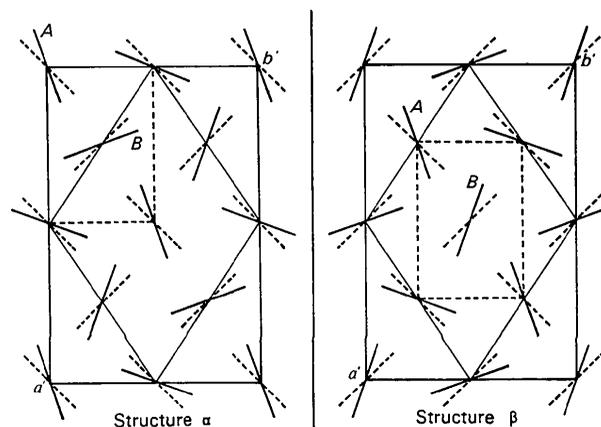


Fig. 1. Représentation schématique de l'arrangement des molécules, en projection sur le plan (001). La maille basse température  $a'b'$  est pseudo monoclinique. La véritable maille triclinique ( $P\bar{1}$ ) est dessinée en traits fins. La maille haute température  $a'/2, b'/2$  est monoclinique. Seuls sont représentés par des segments les cycles centraux des molécules de *p*-terphényle. Les segments en pointillés représentent les cycles dans la phase haute température. Les domaines  $\alpha$  et  $\beta$  se correspondent par un plan de symétrie perpendiculaire à  $b'$ .

(3),  $b=11,09$  (3),  $c=13,53$  (3) Å,  $\beta=92,0$  (2)°,  $Z=8$ . Par rapport à la maille primitive les paramètres  $a$  et  $b$  sont doublés,  $c$  est inchangé, à la contraction thermique près. Les indices des réflexions satisfaisant à la condition  $h+k=2n$ , la maille est centrée sur la face (001). On peut penser que cette surstructure correspond à la stabilisation à basse température du cycle central de chaque molécule, dans l'un des deux puits qu'il peut occuper aléatoirement à température ordinaire par suite de l'agitation thermique. Des mesures de diffraction de neutrons (Baudour, Cailleau & Yelon, 1976) effectuées à 200 K renforcent cette hypothèse du puits double. Elles révèlent en effet qu'à cette température, supérieure d'une vingtaine de degrés seulement à la température de transition ( $T_c \simeq 178$  K), l'amplitude de libration du cycle central est presque aussi forte qu'à température ordinaire:  $\varphi=15,8^\circ$ ,  $\sigma=0,3$ .

L'étude de la surstructure a été entreprise dans le but de préciser la nature de l'ordre qui apparaît dans le cristal à basse température.

### Données expérimentales

Le monocristal utilisé, obtenu par évaporation d'une solution dans le dioxane est un prisme de dimensions  $0,6 \times 0,4 \times 0,2$  mm. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 3, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène. Le cristal a été refroidi par jet gazeux jusqu'à la température de 113 K. Dans le domaine compris entre  $\theta=2,5^\circ$  et  $\theta=30,0^\circ$ , 980 réflexions ont été mesurées en employant la méthode de balayage  $\theta/2\theta$ . 589 réflexions, dont 164 réflexions de surstructure, avaient une intensité significativement non nulle.

Les intensités satisfont à la condition:

$$I_{hkl} = I_{h\bar{k}l}.$$

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée ( $\mu=0,77$  cm<sup>-1</sup>).

### Résolution de la structure cristalline

On peut prévoir, comme mentionné précédemment, d'après les résultats obtenus à température ordinaire, que les librations du cycle central se font dans un puits double de potentiel dont les deux minima sont à environ  $15^\circ$  de la position moyenne vue par diffraction X (Baudour *et al.*, 1974). L'hypothèse la plus simple pour rendre compte du doublement des paramètres  $a$  et  $b$  à basse température, consiste alors à stabiliser chaque cycle au fond d'un des deux puits possibles, en respectant l'alternance puits gauche, puits droit, à chaque translation  $\mathbf{a}'/2$  ou  $\mathbf{b}'/2$ ,  $\mathbf{a}'$  et  $\mathbf{b}'$  désignant les paramètres de la surstructure (Fig. 1). On explique ainsi en même temps que la maille soit centrée sur la face (001). L'application de la règle précédente d'alternance laisse le choix entre deux structures possibles: la molécule  $A$  située à l'origine étant stabilisée à gauche ou à droite, ces deux cas correspondant à une simple

translation de l'origine, on peut placer la molécule  $B$  située en  $x'=0,25$ ,  $y'=0,25$  soit dans le puits gauche, soit dans le puits droit correspondant. On voit sur la Fig. 1 que ces deux structures que l'on désignera par  $\alpha$  et  $\beta$  se déduisent l'une de l'autre par un plan de glissement perpendiculaire à l'axe  $b'$ .

Un problème surgit alors, car le plan de glissement perpendiculaire à  $\mathbf{b}$  de la phase haute température ( $P2_1/a$ ) n'existe plus dans aucune des structures  $\alpha$  et  $\beta$  et la condition  $|F_c(hkl)| = |F_c(h\bar{k}l)|$  n'est plus remplie, alors qu'expérimentalement  $I_{hkl} = I_{h\bar{k}l}$ . Cette situation avait déjà été rencontrée par Fourme & Renaud (1972) dans l'étude de la surstructure du trichloro-1,2,3 triméthyl-4,5,6 benzène, qui présente beaucoup d'analogie avec celle du  $p$ -terphényle. Pour la résoudre, nous sommes comme eux, amenés à prévoir l'existence de deux sortes de domaines  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant aux deux structures possibles définies précédemment et qui se correspondent par un plan de symétrie perpendiculaire à  $\mathbf{b}$ .

On a donc, entre les facteurs de structure des deux sortes de domaines, la relation:

$$F_{c,\alpha}(hkl) = F_{c,\beta}(h\bar{k}l). \quad (1)$$

Les deux structures  $\alpha$  et  $\beta$  étant reliées par une opération de symétrie sont énergétiquement équivalentes et ont donc la même probabilité d'être générées. Il faut d'autre part que les domaines soient de dimensions assez grandes pour que les intensités s'ajoutent, sans qu'il y ait relation de phase entre domaines différents.

L'expression du carré du facteur de structure devient alors:

$$F_c^2(hkl) = \frac{1}{2}|F_{c,\alpha}^2(hkl) + F_{c,\beta}^2(hkl)| \quad (2)$$

et, en utilisant la relation (1):

$$F_c^2(hkl) = \frac{1}{2}|F_{c,\alpha}^2(hkl) + F_{c,\alpha}^2(h\bar{k}l)|. \quad (3)$$

L'expression (3) vérifie bien  $F_c^2(hkl) = F_c^2(h\bar{k}l)$ .

Les raisonnements que l'on vient de faire pour le cycle central peuvent être reproduits pour les cycles externes qui eux doivent, d'après les prévisions, s'agiter à température ordinaire dans un puits double dont les minima sont environ à  $6^\circ$  de la position moyenne vue par diffraction X. L'hypothèse la plus simple pour la configuration basse température est de conserver le centre de symétrie de la molécule et de faire tourner les deux cycles externes en sens inverse du cycle central. Les réflexions de surstructure ( $k$  impair) qui n'apparaissent qu'à basse température permettent de tester la validité du modèle ainsi choisi. En effet, pour les autres réflexions ( $k$  pair) qui existaient déjà à température ordinaire, il revient au même de calculer leur facteur de structure avec la surstructure ou en prenant une configuration moyenne, donc sans surstructure, et un facteur de température anharmonique convenable (puits double). Ces dernières réflexions sont donc beaucoup moins sensibles au choix d'un modèle de surstructure.

Un calcul de facteurs de structure a alors été effectué avec les 60 réflexions de surstructure les plus intenses et sept réflexions intenses d'indice  $k$  pair, ces dernières servant à fixer la valeur du facteur d'échelle. Avec un facteur de température global et isotrope  $B=2 \text{ \AA}^2$ , ce premier essai a donné un facteur  $R=0,25$ , suffisamment faible pour entreprendre un affinement.

La véritable maille est triclinique (Fig. 1) avec le groupe spatial  $P\bar{1}$  et 4 molécules dans la maille, mais pour faciliter la comparaison avec la maille haute température on peut choisir une maille pseudo-monoclinique avec quatre positions équivalentes:  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z; \bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}$ . Le calcul de facteurs de structure utilise quatre demi molécules indépendantes, ce qui donne huit molécules dans la pseudo maille monoclinique et quatre dans la maille triclinique.

Dans le modèle proposé, le passage de la structure haute température à la structure basse température s'accompagne dans un domaine donné, d'une disparition d'éléments de symétrie: perte des plans de glissement et des axes hélicoïdaux et perte d'un centre de symétrie sur deux, celui situé entre les molécules.

### Affinement

Le schéma de pondération utilisé est le suivant:

$$W^{-1} = \sigma^2(F_o) = \frac{1}{N} \frac{F_o^2}{4I^2} \left( CN + B + \frac{I^2}{400} \right)$$

où  $CN$  représente le nombre total de coups collectés pendant le balayage,  $B$  la somme des bruits de fond,  $I$  l'intensité nette et  $N$  le nombre de cycles de mesures.

Un affinement par moindres carrés nécessite de connaître l'expression de la dérivée de  $F_c$  par rapport à une variable quelconque  $u$ . La formule (3) donne:

$$\frac{\partial |F_c(hkl)|}{\partial u} = \frac{1}{2|F_c(hkl)|} \left[ |F_{c,\alpha}(hkl)| \frac{\partial |F_{c,\alpha}(hkl)|}{\partial u} + |F_{c,\alpha}(h\bar{k}l)| \frac{\partial |F_{c,\alpha}(h\bar{k}l)|}{\partial u} \right] \quad (4)$$

Cette expression a été introduite dans le programme *WAGG* (Baudour, 1972) qui permet d'affiner les coordonnées atomiques et les tenseurs moléculaires de libration et de translation, avec la possibilité pour le cycle central et le cycle externe d'osciller différemment autour de l'axe long de la molécule.

Un affinement incluant uniquement les atomes de carbone au nombre de 36 (quatre demi molécules) a été effectué. La convergence est mauvaise pour les coordonnées atomiques et les tenseurs moléculaires. Le facteur  $R$  atteint une limite de 0,16, pour les réflexions observées mais on constate alors une déformation considérable des cycles benzéniques dont les liaisons varient entre 1,30 et 1,50 Å.

Cela signifie que le point de départ de l'affinement est trop éloigné de la solution. Il faut aussi remarquer que, par rapport à la structure haute température, le nombre de variables atomiques indépendantes a été

multiplié par quatre (36 atomes de carbone au lieu de neuf) sans que l'information enregistrée ait augmenté sensiblement, le nombre de réflexions observées ayant peu varié. Ceci explique en partie l'instabilité de l'affinement, un atome donné ayant un 'poids' quatre fois plus faible qu'à température ordinaire.

Il n'est d'autre part pas possible de replacer les atomes dans leurs positions correctes à l'aide de fonction différence, puisque, en raison de l'existence des domaines, les facteurs de structure n'ont pas leur signification habituelle de transformée de Fourier d'une densité électronique unique.

Un affinement a alors été entrepris en fixant le maximum de paramètres dans la géométrie moléculaire: les longueurs de liaison C-C étant fixées à 1,40 Å dans les cycles, à 1,50 Å entre les cycles et les angles à 120° (Fig. 2). Le nombre de paramètres géométriques variables est alors de quatre par molécule: un angle entre le cycle central et le cycle externe définissant la géométrie moléculaire et trois angles pour préciser l'orientation de la molécule. Le nombre total de paramètres géométriques est donc 16, le centre de chaque molécule restant fixé au point occupé dans la phase haute température. Les facteurs de température sont isotropes et au nombre de neuf, le calcul imposant la même agitation thermique aux atomes équivalents à haute température. Avec les paramètres ainsi définis, l'affinement, contrairement au précédent, converge très rapidement avec un  $R$  final de 0,15.

A ce stade, les atomes d'hydrogène ont été introduits dans le calcul avec des facteurs de température fixés à  $B=3 \text{ \AA}^2$ , les longueurs de liaison C-H étant égales à 1,05 Å. Trois cycles d'affinement conduisent aux valeurs  $R=0,109$  et  $R_w=0,119$  pour l'ensemble des réflexions observées avec

$$R = \frac{\sum ||F_o - F_c||}{\sum |F_o|}$$

et

$$R_w = \frac{\sum w |F_o - F_c|^2}{\sum w |F_o|^2}^{1/2}$$

Les déviations standards sur les angles définissant l'orientation des molécules sont d'environ 1° pour l'axe long et de 0,3° pour les deux autres. Les coordonnées ainsi obtenues pour les 64 atomes indépendants de la structure apparaissent dans le Tableau 1, avec les fac-

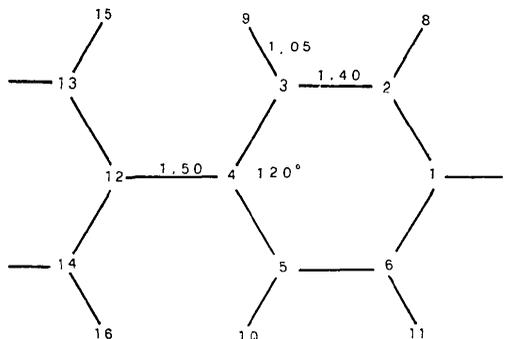


Fig. 2. Longueurs de liaison (Å) et angle de valence (°) imposés dans l'affinement par blocs rigides.

Tableau 1. *Coordonnées ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température isotropes des atomes*

Les numéros des atomes sont indiqués sur la Fig. 2.

Molécule 1 (centre en $x=0, y=0, z=0$ )			Molécule 2 (centre en $x=0,5, y=0, z=0$ )			<i>B</i>
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
C(1)	-914	-20	4034	4083	48	4033 2,0 (0,16)
C(2)	-459	945	3663	4640	909	3689 2,1 (0,17)
C(3)	-235	950	2672	4865	897	2698 1,9 (0,17)
C(4)	-465	-10	2052	4533	24	2051 1,5 (0,16)
C(5)	-920	-976	2422	3976	-837	2395 1,8 (0,17)
C(6)	-1145	-1981	3413	3751	-825	3386 2,3 (0,18)
H(7)	-1083	-24	4777	3914	56	4776 3,0
H(8)	-287	1666	4128	4889	1564	4174 3,0
H(9)	106	1675	2395	5283	1544	2440 3,0
H(10)	-1093	-1696	1957	3727	-1492	1910 3,0
H(11)	-1486	-1705	3691	3333	-1471	3644 3,0
C(12)	-225	-5	990	4774	11	990 1,6 (0,14)
C(13)	388	792	675	5021	1079	534 1,9 (0,22)
C(14)	-613	-797	314	4753	-1067	456 1,9 (0,22)
H(15)	679	1386	1182	5036	1888	935 3,0
H(16)	-1072	-1395	551	4569	-1867	798 3,0

Molécule 3 (centre en $x=0,25, y=0,25, z=0$ )			Molécule 4 (centre en $x=0,75, y=0,25, z=0$ )			<i>B</i>
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
C(1)	1561	2575	4024	6572	2560	4029 2,0 (0,16)
C(2)	2129	1714	3706	7026	1589	3666 2,1 (0,17)
C(3)	2360	1695	2717	7254	1574	2676 1,9 (0,17)
C(4)	2022	2538	2047	7028	2530	2049 1,5 (0,16)
C(5)	1453	3399	2366	6573	3501	2412 1,8 (0,17)
C(6)	1223	3417	3354	6346	3516	3402 2,3 (0,18)
H(7)	1388	2589	4766	6401	2571	4771 3,0
H(8)	2383	1082	4208	7196	872	4136 3,0
H(9)	2787	1049	2478	7595	846	2404 3,0
H(10)	1199	4031	1863	6403	4217	1942 3,0
H(11)	796	4063	3593	6006	4244	3674 3,0
C(12)	2269	2518	988	7272	2514	989 1,6 (0,14)
C(13)	2635	1486	598	7954	1825	706 1,9 (0,22)
C(14)	2133	3532	390	6817	3188	283 1,9 (0,22)
H(15)	2737	726	1047	8296	1320	1236 3,0
H(16)	1859	4306	682	6305	3705	495 3,0

teurs de température isotropes correspondants. Ces coordonnées ont été ensuite réintroduites dans le programme *WAGG* et un affinement a été effectué sur les tenseurs moléculaires de translation et de libration, les quatre molécules indépendantes étant supposées avoir la même agitation thermique. Les résultats sont contenus dans le Tableau 2. Les valeurs finales des facteurs définis précédemment sont  $R=0,103$ ,  $R_w=0,111$  pour l'ensemble des réflexions observées et  $R=0,130$  et  $R_w=0,138$  pour les réflexions de surstructure.

Tableau 2. *Tenseurs de translation et de libration*

*Ox* est perpendiculaire au plan moyen de la molécule, *Oy* est confondu avec le grand axe de la molécule, *Oz* = *Ox* × *Oy*. Les tenseurs sont déterminés dans un affinement par bloc rigide.

	<i>i, j</i>	11	22	33	12	13	23
Translation	$T_{ij}$ ( $10^{-3}$ Å <sup>2</sup> )	7 (3)	23 (1)	25 (2)	-4 (4)	-4 (4)	2 (1)
Libration	$L$ (°) <sup>2</sup>		$T=113$ K	$T=300$ K			
	$L_{11}$		1,04 (0,4)	3,58 (0,20)			
	$L_{22}$ cycle central		19,3 (8,0)	260,3 (7,5)*		47,1†	
	$L_{22}$ cycle externe		12,1 (5,9)	68,9 (3,8)*		36,7†	
	$L_{33}$		0,99 (0,5)	2,74 (0,27)			

\* Valeurs expérimentales très élevées résultant du désordre (Baudour, 1972).

† Valeurs calculées à partir des fréquences spectroscopiques (Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974).

Les coordonnées individuelles de chaque atome n'ont pas été affinées, le rapport élevé du nombre d'atomes sur le nombre de facteurs de structure observés imposant un affinement par bloc rigide.\*

### Arrangement des molécules dans la surstructure

La Fig. 3 représente l'arrangement des molécules dans la surstructure en projection sur le plan (001). Les axes longs de toutes les molécules restent parallèles, compte tenu de la déviation standard de  $0,3^\circ$ . Le passage de la structure désordonnée à température ordinaire à la surstructure ordonnée à basse température se fait essentiellement par une rotation alternée des cycles centraux pour toute translation  $a'/2$  ou  $b'/2$ . Les amplitudes de ces rotations mesurées à partir de la configuration plane à température ordinaire, sont indiquées sur la Fig. 3. Les cycles externes d'une molécule tournent en sens inverse du cycle central et d'un angle nettement plus faible. Pour les quatre demi-molécules indépendantes considérées les angles entre les cycles ont les valeurs suivantes: 15,2; 26,8; 18,2; 23,4°. Compte tenu des déviations standards de un degré sur chaque cycle, on peut ranger les molécules en deux groupes suivant que l'angle de torsion est d'environ  $16^\circ$  ou d'environ  $25^\circ$ . A chaque translation  $a'/2$  ou  $b'/2$  on passe d'un type à l'autre.

L'ordre qui apparaît dans la surstructure est de caractère 'antiferroorientationnel' comme dans le trichlorotriméthylbenzène (Fourme & Renaud, 1972) ou dans le bromure d'ammonium (Levy & Peterson, 1953).

### Agitation thermique dans la surstructure

Les tenseurs de translation et de libration sont donnés dans le Tableau 2. Les déviations standards relativement élevées sur les tenseurs de libration sont liées à l'impossibilité de déterminer très précisément les paramètres de déformation et d'orientation de chaque molécule. Bien que ces déviations standards importan-

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31166: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

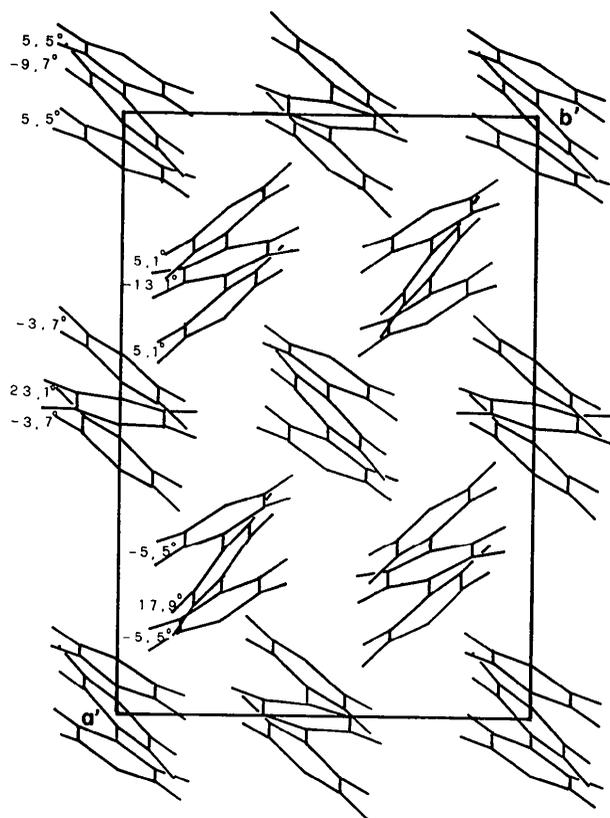


Fig. 3. Arrangement des molécules dans la surstructure en projection sur le plan (001). Les angles représentent les rotations des cycles, mesurées à partir de la configuration plane haute température.

tes doivent inciter à la prudence, il est intéressant de constater que, pour les librations  $Ox$  et  $Oz$ , les tenseurs  $L_{11}$  et  $L_{33}$  varient à peu près proportionnellement à la température absolue  $T$ . Il est à remarquer également que les tenseurs de libration  $L_{22}$  du cycle central et du cycle externe, autour de l'axe long  $Oy$ , varient aussi proportionnellement à  $T$ , si on prend non pas les valeurs obtenues par diffraction X à température ordinaire, mais les valeurs calculées à partir d'un modèle dynamique simple (Baudour *et al.*, 1974). L'agitation anormalement élevée constatée à température ordinaire s'est pour la plus grande partie 'condensée' à basse température dans les torsions qui apparaissent entre les cycles de chaque molécule de la surstructure.

### Conclusion

La détermination de la structure cristalline de la phase basse température du *p*-terphényle a été rendue possible grâce à l'interprétation de l'amplitude anormalement élevée constatée à température ordinaire, des librations autour de l'axe long de la molécule. Cette interprétation, qu'elle soit de nature statique (calcul d'énergie potentielle) ou de nature dynamique (calcul de tenseurs à partir des fréquences spectroscopiques) conclue à l'existence d'un puits double de potentiel, en particulier pour le cycle central.

La mise en ordre des molécules dans le cristal peut se faire dans deux sortes de domaines qui se correspondent par une opération de symétrie de la phase désordonnée (plan de symétrie ou axe binaire) mais qui n'existe plus dans une phase ordonnée. Ce phénomène est très général (van Tendeloo & Amelinckx, 1974). L'affinement de la surstructure montre que les molécules ne se déforment pas toutes de la même façon, l'angle entre les cycles pouvant être d'environ 16 ou de 25°.

L'ordre qui apparaît dans la surstructure est de caractère 'antiferroorientationnel'. Il est intéressant de noter que pour le *p*-terphényle, les deux puits sont beaucoup plus rapprochés que dans le cas d'un retournement complet d'un dipôle (trichlorotriméthylbenzène) ou d'un tétraèdre (ion  $ND_4^+$  dans  $ND_4Br$ ).

Une étude des phénomènes critiques par diffusion des neutrons est en cours.

Nous avons pris connaissance après l'envoi de notre manuscrit d'un travail à paraître effectué sur le *p*-terphényle par Jones, Thomas & Williams (1975). Ils montrent que la transformation de la phase triclinique ordonnée à la phase monoclinique désordonnée peut être induite à basse température (au-dessous de 130 K) en irradiant l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Leurs clichés de diffraction électronique sont interprétables avec la structure que nous avons déterminée à 113 K. Nous remercions vivement le Professeur J. M. Thomas et ses collègues pour l'envoi de leur manuscrit antérieurement à la publication.

### Références

- BASTIANSEN, O. & TRÆTTEBERG, M. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 147-154.  
 BAUDOUR, J. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1649-1656.  
 BAUDOUR, J. L., CAILLEAU, H. & YELON, W. B. (1976). *Acta Cryst.* A paraître.  
 BAUDOUR, J. L. & CHARBONNEAU, G. P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1379-1379.  
 BAUDOUR, J. L., DELUGEARD, Y. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 691-696.  
 BAUDOUR, J. L. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2371-2378.  
 DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 141-159.  
 FOURME, R. & RENAUD, M. (1972). *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **17**, 222-236.  
 JONES, W., THOMAS, J. M. & WILLIAMS, J. O. (1975). *Mater. Res. Bull.* A paraître.  
 LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1536-1542.  
 MARQUETON, Y. & DÉCAMPS, E. A. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 644-647.  
 POLANSKY, O. E. (1963). *Mh. Chem.* **94**, 22-31.  
 REYNOLDS, P. A. & WHITE, J. W. (1972). *J. Chem. Soc. Faraday*, **8**, 1434-1438.  
 RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. & CLEWS, C. J. B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 693-706.  
 TENDELOO, G. VAN & AMELINCKX, S. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 431-440.  
 WINCKE, B., HADNI, A. & GERBAUX, X. (1970). *J. Phys. Radium*, **31**, 893-898.