



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Spectres de vibration du Cristal de Biphenyle à Basse Température

B. Pasquier ^a

^a Laboratoire de Chimie Physique CNRS, 2 rue Henry Dunant, 94, Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: B. Pasquier (1970): Spectres de vibration du Cristal de Biphenyle à Basse Température, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 11:1, 35-60

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947008084926>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or

damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Spectres de Vibration du Cristal de Biphenyle à Basse Température

B. PASQUIER

Laboratoire de Chimie Physique
CNRS, 2, rue Henry Dunant
94 Thiais, France

Received March 12, 1970

Sommaire—Les spectres infrarouge et Raman, à basse température, du biphenyle cristallisé ont été étudiés entre 3100 et 25 cm⁻¹, et ceux du biphenyle D₁₀ entre 200 et 25 cm⁻¹. En spectrométrie infrarouge, le dichroïsme d'un cristal orienté, a été mesuré dans la région 3100-400 cm⁻¹, à 77 °K. L'attribution des modes internes $\nu_5(B_{2u})$, $\nu_6(B_{2u})$, $\nu_1(B_{1u})$, $\nu_{10}(B_{1g})$, $\nu_2(B_{2g})$ et $\nu_3(B_{3g})$ est précisée. L'éclatement des bandes est analysé et les composantes dues à l'effet de corrélation sur les fondamentales sont séparées de celles dues aux combinaisons. Les rapports isotopiques ont été utilisés pour l'attribution des neuf modes externes et de la vibration de torsion. L'effet de l'abaissement de température sur les fréquences situées au dessous de 500 cm⁻¹ est discuté.

Abstract—Low-temperature infrared and Raman spectra of crystalline biphenyl have been investigated in the 3100-25 cm⁻¹ range, and those of biphenyl-D₁₀ between 200 and 25 cm⁻¹. The infrared dichroism of an oriented crystal at 77 °K has been measured in the 3100-400 cm⁻¹ region. The assignment for the internal modes $\nu_5(B_{2u})$, $\nu_6(B_{2u})$, $\nu_1(B_{1u})$, $\nu_{10}(B_{1g})$, $\nu_2(B_{2g})$ et $\nu_3(B_{3g})$ is given.

The band splitting is analyzed and the components due to the correlation effect in the fundamentals are separated from the components due to combinations. Isotopic shifts are used to assign the nine external vibrations as well as the torsional mode. The temperature effect on the frequencies occurring below 500 cm⁻¹ is discussed.

1. Introduction

On sait que la molécule de biphenyle à l'état cristallin est plane dans les limites des erreurs expérimentales,⁽¹⁻³⁾ mais qu'elle ne l'est pas à l'état gazeux.⁽⁴⁾ Dans un travail récent,⁽⁵⁻⁶⁾ nous avons montré, principalement par le nombre de raies Raman polarisées, que la molécule en solution était de forme gauche. Zerbi et Sandroni,⁽⁷⁾ considérant surtout les spectres infrarouges sont également en faveur d'une molécule gauche à l'état dissous.

On observe quelques changements notables dans les intensités et les fréquences entre les spectres de vibration de l'état dissous et de l'état cristallin. Par ailleurs, on peut se demander si l'effet de site et l'effet de corrélation ne seraient pas importants dans le cas de ce cristal moléculaire où les interactions moléculaires provoquent un changement de configuration. Enfin malgré de nombreux travaux⁽⁵⁻¹¹⁾ sur la spectrométrie de vibration du biphenyle, dans tous les états physiques, l'attribution d'une dizaine de modes internes et de trois modes externes reste incertaine.

Le but de ce travail est donc d'expliquer les principales modifications spectrales observées entre la solution et le solide, de mesurer les effets de corrélation afin de les comparer à ceux d'autres cristaux moléculaires et de compléter l'attribution des modes internes et externes du cristal de biphenyle.

Nous avons donc étudié par spectrométrie infrarouge et Raman, entre 3100 et 25 cm⁻¹ le biphenyle cristallisé et en matrice vitreuse dans le nujol, à la température de l'azote liquide; nous avons utilisé les rapports isotopiques pour l'attribution des modes externes et le dichroïsme en spectroscopie infrarouge pour celle des modes internes.

2. Conditions Experimentales

Le biphenyle (Fluka purum) a été purifié par sublimation et plusieurs recristallisations. Le biphenyle D₁₀ (Sharp and Dohme) à 98% de deutérium contenait à peu près 20% de biphenyle-D₉; une seule recristallisation a été faite avant l'utilisation.

La concentration du biphenyle dans la matrice de nujol était de 0,2 mole par litre. Dans ces conditions, à -180 °C, l'échantillon restait parfaitement transparent et aucune cristallisation, facilement détectable par quelques absorptions caractéristiques, n'était observée.

Des échantillons polycristallins ont été préparés à partir soit des pastilles de biphenyle pur, soit de pastilles de bromure de potassium.

Les lamelles monocrystallines de biphenyle ont été obtenues soit à partir de solutions saturées dans le cyclohexane et le méthanol, soit par fusion et recristallisation lente entre deux faces de NaCl ou de KBr. L'examen aux rayons X des lamelles obtenues à partir de la solution a permis de les identifier à la face *ab* (plan {001}) du cristal

et de repérer la direction du paramètre a de la maille. Les lamelles mono-cristallines, plus fines, obtenues par fusion, ont été comparées aux premières en lumière naturelle et polarisée; seules celles donnant des spectres infrarouges très voisins ont été conservées. Seulement quelques traces d'état vitreux ont été détectées sur les deux bandes intenses à 730 et 700 cm^{-1} .

En spectroscopie Raman, les échantillons ont été refroidis au moyen d'un cryostat Coderg de type "cryocire", à la température de l'azote liquide. Les spectres ont été enregistrés avec un appareil Coderg PH1, équipé d'un laser He-Ne Spectraphysics 125, d'une puissance de 65 mW pour la raie excitatrice à 6328 \AA . Les fentes spectrales relevées sur les figures sont inférieures ou égales à $2,5\text{ cm}^{-1}$. L'erreur sur les fréquences est de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$; les mesures ont été effectuées par rapport aux raies du néon enregistrées en référence interne.

En spectroscopie infrarouge, les échantillons ont été refroidis à une température proche de celle de l'azote liquide au moyen d'un cryostat conventionnel. Les supports en infrarouge lointain étaient en téflon ou en silicium. Les spectres ont été enregistrés en infrarouge moyen jusqu'à 380 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 225, équipé d'un polariseur à fil d'or Perkin-Elmer placé devant la fente d'entrée, et en infrarouge lointain à l'aide des spectrophotomètres Beckman IR 11 et Caméca SI 36. Les fentes spectrales données sur les figures sont comprises entre $0,5$ et $4,5\text{ cm}^{-1}$. L'erreur sur les fréquences est inférieure à $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ en infrarouge moyen; elle peut atteindre $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ pour les bandes faibles dans l'infrarouge lointain.

3. Discussion des Résultats Expérimentaux

CLASSEMENT DES VIBRATIONS

Le cristal de biphenyle appartient au groupe spatial $P2_1/a$ (C_{2h}^5) avec deux molécules par maille de Bravais. Les molécules, planes dans les limites des erreurs expérimentales, appartiennent au groupe moléculaire D_{2h} et occupent dans la maille des sites C_i . À la température ordinaire l'axe x (B_{3u}) (plus petit moment d'inertie) des molécules est dans le plan ac et fait un angle de 27° avec l'axe c ;

l'axe z (B_{1u}) perpendiculaire au plan de la molécule est incliné d'environ 33° par rapport à l'axe b (fig. 1).

On dénombre les vibrations de ce cristal moléculaire avec la méthode du groupe facteur et en séparant les modes internes des modes externes.⁽¹²⁾ Le tableau 1 donne les types de symétrie des 129

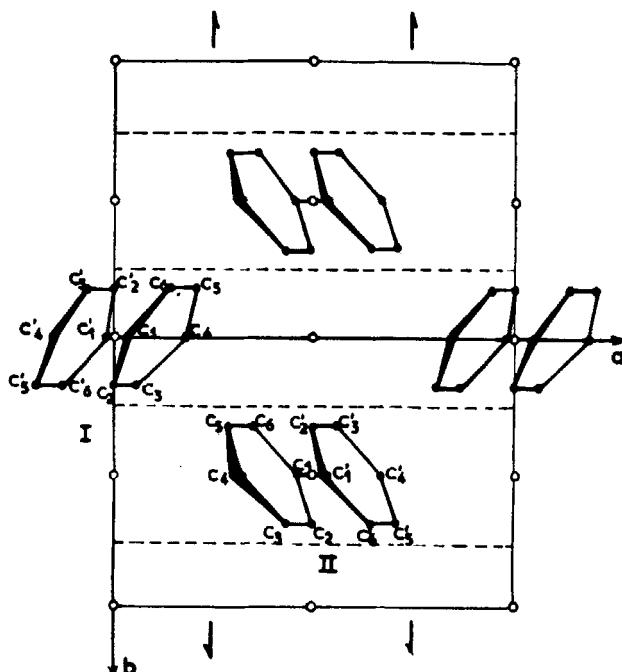


Figure 1. Cristal de biphenyle, groupe spatial $P2_1/a$: projection sur le plan $\{001\}$.

modes ainsi dénombrés qui se répartissent en neuf modes externes $3A_g + 3B_g + 2A_u + 1B_u$ et cent vingt modes internes soit $30A_g + 30B_g + 30A_u + 30B_u$, le groupe facteur étant C_{2h} . Les six modes externes, attendus en Raman, correspondent aux vibrations de rotation ou librations des deux molécules. Les trois modes externes attendus en infrarouge correspondent à des vibrations de translation. Les cent vingt modes internes, tous optiquement actifs, proviennent du dédoublement par effet de corrélation des soixante modes de la molécule isolée. En spectroscopie infrarouge l'une des composantes,

TABLEAU 1 Dénombrement et types de symétrie des modes normaux et des modes externes de la molécule de biphenyle^(a)

Groupe moléculaire D_2 n	Groupe moléculaire D_{2h} n	Groupe de site C _i	Groupe facteur C_{2h} n' R' T' T
A 15	Ag 11	30	Ag 30 3
B_1 16 R _z , T _z	B _{1g} R _z 10 B _{2g} R _y 6 B _{3g} R _x 3	R _x , R _y , R _z	B _g 30 3
B_2 16 R _y , T _y	A _u 4		A _u 30 2 1
B_3 13 R _x , T _x	B _{1u} T _x 6 B _{2u} T _y 10 B _{3u} T _x 10	30 T _x , T _y , T _z	B _u 30 1 2

(a) Dans le cas d'un cristal moléculaire, on peut décrire les modes externes en termes de rotation R' et de translation T' de la molécule. n' est alors le nombre des modes internes et T désigne les trois modes acoustiques. n est le nombre des modes internes de la molécule supposée isolée, R_x , R_y , R_z , T_x , T_y , T_z sont les mouvements de rotation et de translation de la molécule selon ses axes d'inertie principaux.

celle de type A_u , aura son moment de transition parallèle à l'axe b du cristal, l'autre, de type B_u , l'aura perpendiculaire à l'axe b .

Le tableau 1 donne également la corrélation entre les différents types de symétrie des groupes D_2 et D_{2h} correspondants respectivement aux états gazeux et dissous et à l'état cristallisé. Il faut noter qu'aux vibrations de types B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} , et B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} du groupe D_{2h} correspondront des vibrations de type B_1 , B_2 , B_3 du groupe D_2 actifs à la fois en infrarouge et en Raman. Par contre, aux modes de type A_u du groupe D_{2h} il doit correspondre, uniquement des raies Raman polarisées pour le groupe D_2 .

On a repris pour la notation des modes internes celle utilisée par

Zerbi,⁽⁷⁾ par type de symétrie du groupe moléculaire D_{2h} et par ordre de fréquences décroissantes.

Nous étudierons successivement le domaine spectral situé au-dessous de 200 cm^{-1} où l'on attend surtout les modes externes puis la région supérieure à 200 cm^{-1} , domaine exclusif des vibrations moléculaires internes.

VIBRATIONS EXTERNES

Resultats expérimentaux

Seuls des échantillons polycristallins ont été examinés dans le domaine de fréquence inférieure à 200 cm^{-1} . En spectroscopie Raman, les spectres des biphenyles H_{10} et D_{10} , à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, sont représentés sur la figure 2; il faut noter que les intensités observées à basse température, sont très inférieures à celles de la température ordinaire, ce qui n'a pas été respecté sur le dessin de la figure 2. En spectroscopie infrarouge, les spectres du biphenyle H_{10} , enregistrés entre 200 et 30 cm^{-1} et ceux du biphenyle D_{10} entre 200 et 60 cm^{-1} seulement, sont reproduits sur la figure 3. Enfin, on a relevé dans le même domaine spectral les spectres Raman de solutions de biphenyle H_{10} et D_{10} et celui du biphenyle H_{10} à l'état fondu (fig. 4).

Discussion

Cinq des six librations attendues ont déjà été observées par Ito et coll.⁽¹¹⁾ en spectrométrie Raman; Wyncke et coll.⁽¹⁰⁾ ont placé deux modes de translation vers 90 cm^{-1} en infrarouge à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par diffusion de neutrons lens Krebs et coll.⁽⁹⁾ apportent des données sur les librations et positionnent pour la première fois la vibration de torsion interne $\nu_4(A_u)$ du biphenyle.

Vibrations de rotation. En raison du groupe de site C_i , on peut analyser séparément les spectres infrarouges et les spectres Raman. Ces derniers (fig. 2) présentent, selon les conditions expérimentales, de trois à six raies situées vers 100 cm^{-1} , 60 cm^{-1} et 40 cm^{-1} . Dans le cas du biphenyle D_{10} on observe des largeurs de raie nettement plus petites qu'avec le composé hydrogéné. Ainsi à l'épaulement de la raie à 67 cm^{-1} observée par Ito pour le biphenyle H_{10} , correspond un doublet bien résolu dans le cas du composé deutérié. Il semble donc que la très fine raie vers 40 cm^{-1} , présentée par le biphenyle D_{10} , s'oppose à la superposition de deux raies vers 43 cm^{-1} comme le

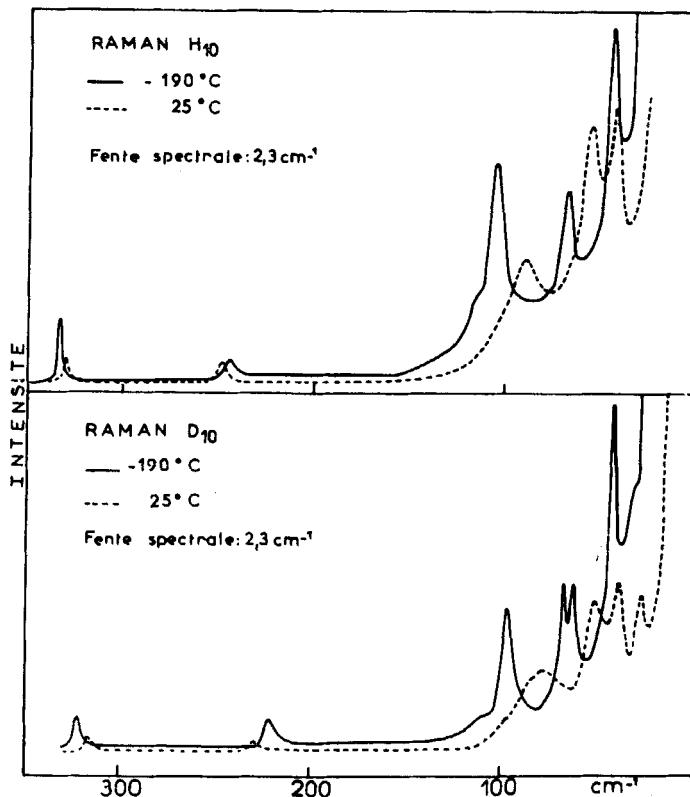


Figure 2. Spectres Raman, de basses fréquences, des biphenyles H_{10} et D_{10} l'état solide; l'intensité des spectres à basse température a été fortement augmentée par rapport à celle de la température ordinaire.

propose Ito pour le biphenyle H_{10} ; la raie manquante doit plutôt correspondre à la raie Stokes et anti-Stokes, bien observée vers 26 cm^{-1} , avec le biphenyle D_{10} à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, température pour laquelle les spectres sont bien plus intenses. L'existence de cette raie semble confirmée par le doublet $30\text{--}39\text{ cm}^{-1}$ observé par diffusion de neutrons lents⁽⁹⁾ pour le biphenyle H_{10} . Cependant on ne peut pas expliquer actuellement pourquoi la raie vers 30 cm^{-1} n'est pas observée avec le biphenyle H_{10} .

Bien que les axes des libractions ne coïncident pas forcément avec ceux des moments d'inertie principaux, on peut comparer les rapports isotopiques observés à la racine carrée des rapports des moments

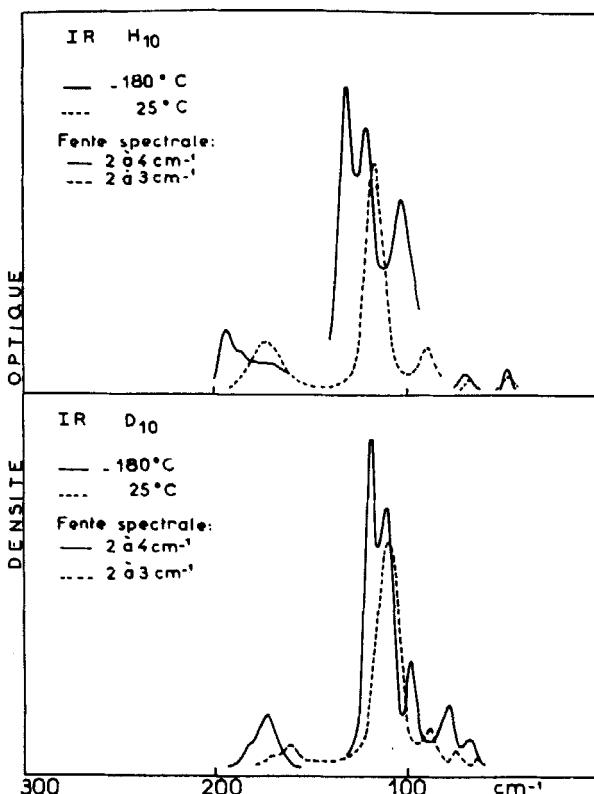


Figure 3. Spectres infrarouges, de basses fréquences, des biphenyles H_{10} et D_{10} à l'état solide.

d'inertie principaux des deux molécules, soit 1,10 pour l'axe x de petit moment d'inertie, 1,05 pour l'axe y de moment d'inertie moyen et 1,06 pour l'axe z . Les rapports isotopiques du doublet le plus élevé en fréquence, vers 100 cm^{-1} , indiquent qu'il appartient à des librations pratiquement autour de l'axe x . Pour les deux autres groupes de fréquences, l'attribution est plus incertaine car les rapports isotopiques attendus sont très voisins. Cependant, les valeurs toujours plus faibles observées pour le rapport isotopique du doublet vers 60 cm^{-1} incitent à leur assigner des librations s'effectuant autour d'un axe voisin de l'axe y ; les plus basses fréquences correspondraient alors à des vibrations approximativement autour de l'axe z . Notons que c'est l'ordre relatif le plus fréquemment observé pour les

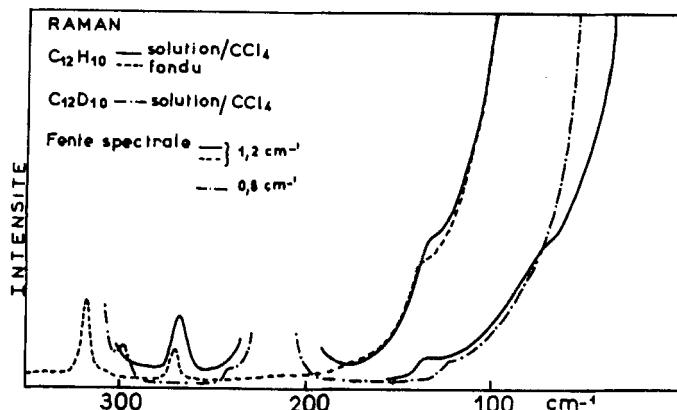


Figure 4. Spectres Raman, de basses fréquences, des biphenyles H_{10} et D_{10} à l'état fondu et en solution.

librations des cristaux moléculaires aromatiques.⁽¹¹⁾ L'ensemble des attributions est rassemblé dans le tableau 2. On peut remarquer que les fréquences de librations autour de l'axe z sont peu sensibles à la température.

Vibrations de translation. Les spectres infrarouges du même domaine spectral sont plus complexes car trois modes internes,

TABLEAU 2 Librations du cristal de biphenyle H_{10} et D_{10} , groupe facteur C_{2h}

-190 °C		25 °C				$\rho^{(a)}$	Ito ⁽¹⁰⁾ $C_{12}H_{10}$	I.N.S. ^(b) $C_{12}H_{10}$	$\Delta\nu_{\text{cr}}(T)^{(b)}$	
$C_{12}H_{10}$	$C_{12}D_{10}$	$C_{12}H_{10}$	$C_{12}D_{10}$	$\rho^{(a)}$	-190 °C					
43,5	41	1,06	41,6	39,5	26,5	1,05	43	Ag	30	$R'z^{(c)}$
67	62	1,05	53,5	51,5	65	1,04	65	Ag	39	$R'z$
105	105	1,00	88	79,5	71	1,10	107	Bg	46	$R'y$
115	108	1,06	84	R'x	118	1,05	118	Bg	53	$R'x$

(a) ρ : rapport isotopique ν_H/ν_D .

(b) $\Delta\nu_{\text{cr}}(T)$, glissement de fréquence avec la température: $(\nu_{-190^\circ\text{C}} - \nu_{25^\circ\text{C}}) \times 100/\nu_{-190^\circ\text{C}}$.

(c) $R'x$, $R'y$, $R'z$: librations autour des axes d'inertie principaux de la molécule.

$\nu_4(A_u)$, $\nu_6(B_{1u})$ et $\nu_{10}(B_{2u})$, sont attendus en plus des trois modes externes de translation T' .

Le spectre du biphenyle H_{10} cristallisé présente essentiellement cinq zones d'absorption observées à 25 °C, vers 175 cm^{-1} faible, 118 cm^{-1} forte, 91 cm^{-1} faible, 69 cm^{-1} et 38 cm^{-1} très faible (fig. 3).

Les deux absorptions de fréquences les plus élevées correspondent aux deux modes internes de types B_{1u} et B_{2u} .⁽⁵⁻⁸⁾ En effet, une bande à 110 cm^{-1} est observée avec la solution.⁽⁵⁻⁸⁾ En raison du dédoublement observé à basse température (10 cm^{-1}) et de l'intensité de la bande à 118 cm^{-1} , nous lui conservons l'attribution déjà faite au type B_{1u} ,^(5,8,9) c'est à dire à une vibration hors du plan de la molécule, contrairement à ce que propose Zerbi.⁽⁷⁾ La fréquence plus élevée correspond alors à la vibration plane, de type B_{2u} , dont le dédoublement n'est bien observé qu'avec le composé deutérié.

Pour attribuer le dernier mode interne, de type A_u , qui correspond à la torsion du biphenyle et les vibrations T' on peut utiliser les rapports isotopiques. On attend que les fréquences des translations T' aient un rapport isotopique proche de la racine carrée du rapport des masses des deux molécules soit 1,03. En première approximation le rapport isotopique de la vibration de torsion aurait la valeur de la racine carrée des rapports des moments d'inertie réduits de la rotation interne, soit 1,10, en admettant que cette vibration est indépendante des autres modes de type A_u , ce qui est plausible car les fréquences de ces derniers sont beaucoup plus élevées (960 , 840 et 400 cm^{-1}). L'hypothèse précédente semble confirmée par l'étude du cas de la molécule gauche. En effet, les spectres Raman de solutions de biphenyle H_{10} et D_{10} présentent soit deux raies ($76\ddagger$ et 136 cm^{-1}) soit une raie (123 cm^{-1}) respectivement; le rapport des fréquences des deux raies vers 130 cm^{-1} , raies qui seraient les harmoniques des vibrations de torsion, observée à 76 cm^{-1} avec le biphenyle H_{10} gauche, a la valeur 1,10.

Expérimentalement le plus grand rapport isotopique est présenté par la bande à 68 cm^{-1} à 25 °C. On lui fait donc correspondre la vibration $\nu_4(A_u)$. La bande observée vers 90 cm^{-1} qui présente un rapport isotopique de 1,03 à 1,04 est attribuable à un mouvement T' , probablement même à deux, bien qu'elle ne se dédouble pas à

† Il n'a pas été possible de descendre en fréquence assez près de la raie excitatrice pour observer cette raie avec le composé deutérié.

froid. En effet, à 25 °C Wyncke et coll.⁽¹⁰⁾ observent toujours une absorption à cette fréquence que le vecteur lumineux soit parallèle (type A_u) ou perpendiculaire (type B_u) à l'axe b de la maille. Le glissement de fréquence, l'augmentation d'intensité ainsi que la valeur même de la fréquence sont tout à fait comparables au comportement vis-à-vis de la température de modes externes de translation du naphtalène et de l'anthracène.⁽¹³⁾ Il reste donc à attribuer la dernière vibration T' attendue; elle pourrait correspondre à la bande très faible observée vers 38 cm⁻¹. Enfin, l'absorption supplémentaire vers 75 cm⁻¹ présentée par le biphenyle D_{10} peut être assignée à la deuxième composante du mode interne de torsion, trop faible pour être observée avec le composé H_{10} : les deux bandes vers 65 cm⁻¹ sont en effet un peu plus intenses avec le biphenyle deutérié; peut-être est-ce dû à la présence de molécule de biphenyle D_9 , de symétrie moindre.

L'ensemble de ces attributions, donné dans le tableau 3, est en accord avec les résultats obtenus par diffusion de neutrons lents.⁽⁹⁾ Toutefois, nos résultats expérimentaux ne permettent pas d'exclure l'attribution à un mode externe de l'absorption supplémentaire du biphenyle D_{10} vers 75 cm⁻¹, ce qui remettrait en question l'existence de la deuxième composante du mode interne $\nu_4(A_u)$ et d'une vibration T' vers 38 cm⁻¹.

Il est important de noter que, bien que la plus grande variation de fréquence avec la température soit présentée par la vibration de translation à 90 cm⁻¹ (11,5%), les modes internes présentent également une variation de fréquence importante (de 5, 6 à 9%).

VIBRATIONS INTERNES

Résultats expérimentaux

En spectrométrie Raman seuls les spectres d'échantillons polycristallins du biphenyle H_{10} ont été enregistrés entre 3100 et 200 cm⁻¹ aux températures de 25 °C et -180 °C. Les spectres entre 1600 et 200 cm⁻¹ sont représentés sur les figures 2 et 5. En spectrométrie infrarouge on a enregistré entre 3100 et 380 cm⁻¹, à 25 °C et à -180 °C, les spectres de la matrice dans le nujol, de plusieurs pastilles de KBr, de différentes lamelles monocristallines, parallèles au plan {001} en lumière naturelle et polarisée, en orientant successivement, dans le dernier cas, le vecteur électrique parallèlement et

TABLEAU 3 Attribution du spectre infrarouge inférieur à 200 cm⁻¹. Cristal de Biphenyle H₁₀ et D₁₀.
Groupe facteur C_{2h}, Groupe moléculaire D_{2h}

C ₁₂ H ₁₀	C ₁₂ D ₁₀	ρ	25 °C ^(a)			D _{2h} ^(b)	Wyncke ^(c) 25 °C	I.N.S. ^{(a)(b)} 25 °C		Δν _{cr} (T) ^(c)
			C ₁₂ H ₁₀	C ₁₂ D ₁₀	ρ			C ₁₂ H ₁₀	C _{2h}	
—	—	0	0	0	—	—	—	31	R'	—
39	0	—	38	0	—	—	—	37	—	—
~72	69	~1,04	68	64	1,06	—	ν ₄	—	—	~ + 7%
—	79	—	—	74	—	—	—	—	—	~ + 6%
103	99	1,04	91	88	1,03	T'	—	90	T'	Bu
120	111	1,08	118	110	1,07	—	—	94	T'	Au
130	118	1,10	—	—	—	—	B _{1u}	116	I	Bu
—	—	—	—	—	—	—	—	119	Au	128
191	174	1,10	174	162	1,07	—	—	135	—	ν ₆
183	—	—	—	—	—	—	—	145	—	B _{1u}
—	—	—	—	—	—	—	—	158	ν ₁₀	B _{2u}
—	—	—	—	—	—	—	—	185	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	187	—	—

(a) ρ : rapport isotopique $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$; — pas d'absorption correspondante; 0 domaine spectral non étudié.

(b) R', T': modes externes de rotation et de translation; ν₄, ν₆, ν₁₀ ou I: modes internes.

(c) Δν_{cr} (T), glissement de fréquence avec la température: $(\nu - 180 \text{ °C} - \nu_{25} \text{ °C}) \times 100/\nu - 180 \text{ °C}$.

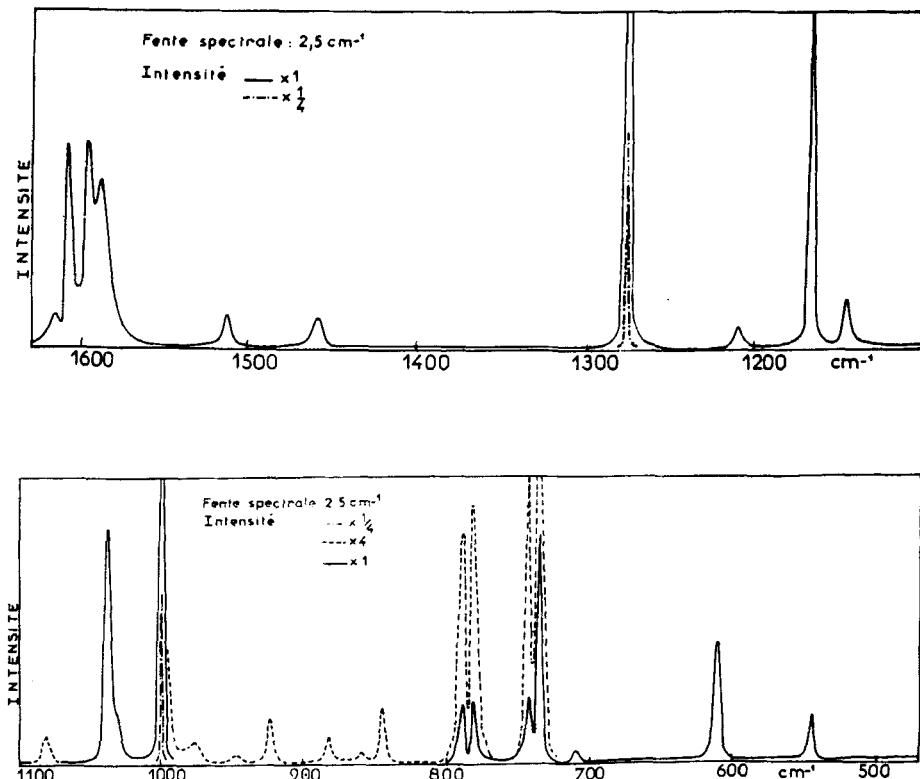


Figure 5. Spectre Raman, entre 1620 et 480 cm^{-1} , du biphenyle cristallisé à $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

perpendiculairement à l'axe b . Seuls sont reproduits sur les figures 6, 7 et 8 les spectres obtenus à basse température entre 1600 et 380 cm^{-1} et vers 3000 cm^{-1} .

Toutes les raies et absorptions observées dans tous les états physiques ont été relevées avec une indication d'intensité, l'attribution aux types de symétrie du groupe D_{2h} et, pour les vibrations actives en infrarouge, à l'un des deux types de symétrie du groupe facteur C_{2h} . Toutes les bandes et raies non attribuables à des modes normaux, ont été assignées à des vibrations de combinaisons, établies en tenant compte des variations de fréquences des modes normaux avec l'état physique et la température et des types de symétrie déterminés d'après le dichroïsme; dans ces conditions les ambiguïtés sont souvent levées. Les anharmonicités des combinaisons retenues restent inférieures à 10 cm^{-1} .

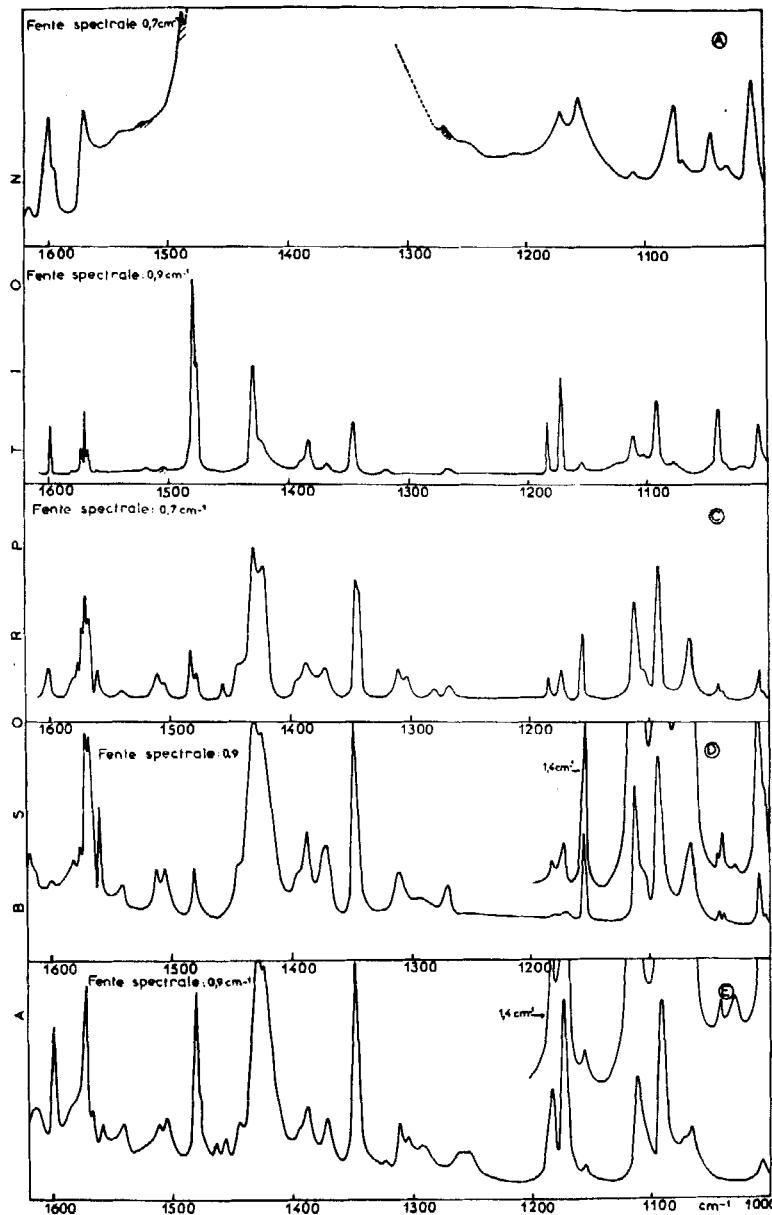


Figure 6. Spectres infrarouges, entre 1000 et 350 cm^{-1} , du biphenyle à -180°C
 A—matrice vitreuse dans le nujol; B—pastille de KBr; C—face *ab* éclairée en lumière naturelle; D—face *ab* avec $\mathbf{E} \parallel b$; E—face *ab* avec $\mathbf{E} \perp b$. Les parties hachurées marquent une absorption due au nujol. Les épaulements vers 736 et 700 cm^{-1} , en D, sont dus à quelques traces d'état vitreux.

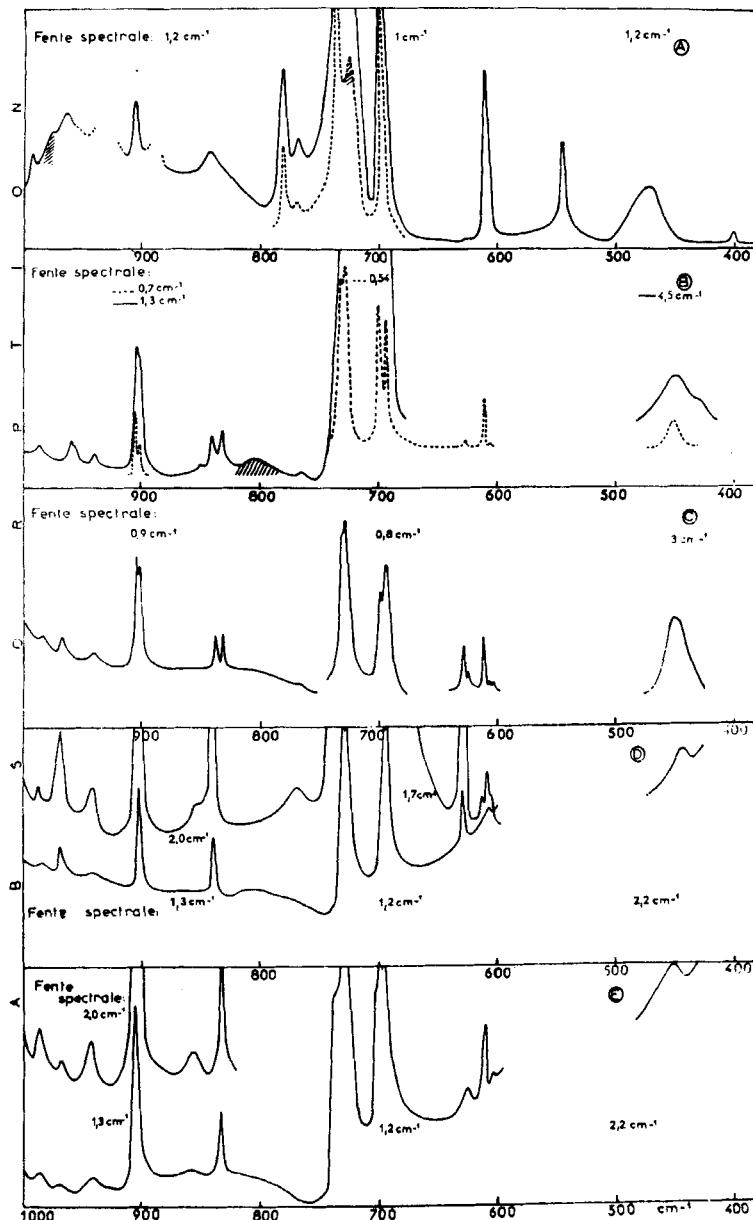


Figure 7. Spectres infrarouges, entre 1620 et 1000 cm^{-1} du biphenyle à -180°C . A—matrice vitreuse dans le nujol; B—pastille de KBr; C—face ab éclairée en lumière naturelle; D—face ab avec $\mathbf{E} \parallel b$; E—face ab avec $\mathbf{E} \perp b$. Les parties hachurées marquent une absorption due au nujol.

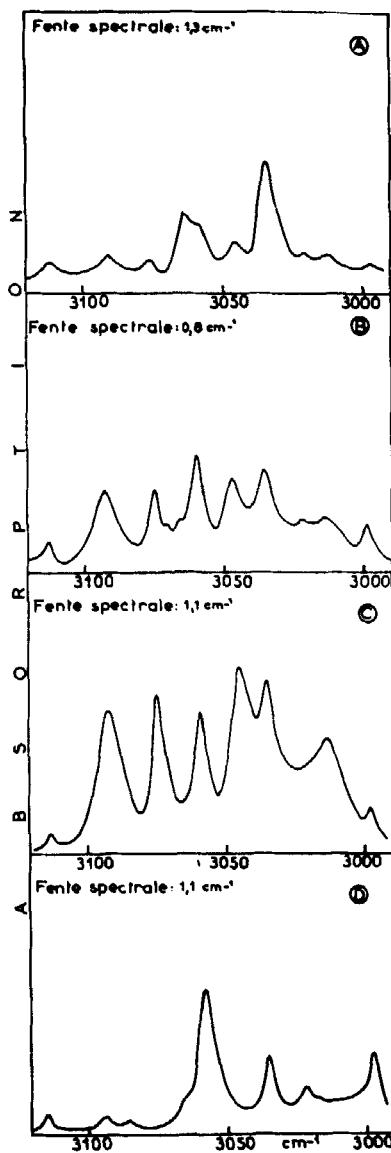


Figure 8. Spectres infrarouges, entre 3100 et 3000 cm^{-1} , du biphenyle à -180°C . A—pastille de KBr; B—face *ab* éclairée en lumière naturelle; C—face *ab* avec $\mathbf{E} \parallel b$; D—face *ab* avec $\mathbf{E} \perp b$.

TABLEAU 4 Cristal de biphenyle; modes internes "gerade"

Modes normaux	ν calculé cm ⁻¹ Type No.	ν observé ^(a) Fréquence Sup. cm ⁻¹ , - 190 °C	$S\nu$ ^(b) cm ⁻¹ - 190 °C	$\Delta\nu_{cr}(T)$ ^(b) cm ⁻¹ cristal	$\Delta\nu_{cr-sn}$ ^(b) cm ⁻¹ 25 °C
Ag	ν_1	3072	3085	?	—
	ν_2	3070	3071,5	?	+ 4
	ν_3	3068	3046	?	0
	ν_4	1612	1616,5	7	+ 6,5
	ν_5	1507	1513	~ 2,5	+ 2
	ν_6	1285	1274,5	~ 0,5	- 3,5
	ν_7	1190	1166	~ 2,5	0
	ν_8	1030	1039	~ 7	0
	ν_9	1003	1000,5	~ 0,5	- 2,5
	ν_{10}	742	742,5	6	+ 1,5
	ν_{11}	315	334	~ 2,5	+ 4
B _{1g}	ν_1	3069	3052	?	—
	ν_2	3068	3019	?	+ 3
	ν_3	1595	1597	7	+ 2,5
	ν_4	1452	1458,5	~ 2,5	- 4
	ν_5	1376	1329	~ 2,5	+ 5
	ν_6	1316	1259	~ 2,5	—
	ν_7	1158	1145	~ 2,5	- 4
	ν_8	1090	1081	~ 2,5	—
	ν_9	612	610	~ 3,5	0
	ν_{10}	407	(364) ^(e)	—	—
B _{2g}	ν_1	— ^(d)	(963) ^(e)	< 2,5	—
	ν_2	—	924	< 2,5	?
	ν_3	780	788,5	5,5	0
	ν_4	545	~ 720 ^(f)	—	—
	ν_5	441	544	< 2,5	+ 2
	ν_6	260	243,5	< 2,5	- 4,5
B _{3g}	ν_1	—	977	< 2,5	?
	ν_2	—	847	< 2,5	?
	ν_3	—	(403) ^(e)	—	—

(a) Fréquence supérieure du doublet, quand il y a dédoublement.

(b) $S\nu$ valeur en cm⁻¹ de l'éclatement (effet Davidov); $\Delta\nu_{cr}(T)$ glissement en cm⁻¹ des fréquences du cristal avec la température: $\nu_{-190}^{\circ}\text{C} - \nu_{25}^{\circ}\text{C}$; ν_{cr-sn} glissement en cm⁻¹ des fréquences entre le cristal et la solution, à 25 °C.

(c) Attribution incertaine, proposée par comparaison avec une série de dérivés monosubstitués du benzène.

(d) Valeurs expérimentales données par Zerbi et Sandroni⁽⁷⁾; nous n'avons pas réussi à observer la fréquence à 441 cm⁻¹.

(e) Fréquences relevées sur les spectres infrarouges et Raman d'une solution de biphenyle, attribution confirmée par une série de combinaisons dans le cristal.

(f) Fréquence proposée à partir de l'observation de trois combinaisons, fortes en infrarouge.

Le tableau qui rassemble tous ces résultats ne figure pas dans le texte, mais sera envoyé sur demande. Les fréquences des vibrations normales sont données dans les tableaux 4 et 5.

Discussion des résultats expérimentaux

Tous les résultats obtenus à basse température sont inédits. A température ordinaire les deux travaux les plus récents^(6,7) sur tous les états physiques du biphenyle par spectrométrie de vibrations ont été déjà mentionnés. Le biphenyle présente encore quelques modes, ν_4 et $\nu_{10}(B_{1g})$, ν_1 , ν_2 et $\nu_5(B_{2g})$, $\nu_1(B_{1u})$, ν_5 et $\nu_6(B_{2u})$ † dont les fréquences expérimentales sont incertaines. Pour faire cette attribution on a utilisé en spectrométrie infrarouge la comparaison des rapports dichroïques observés avec les bandes à attribuer, à ceux relevés pour des modes normaux connus.

Ces attributions faites, nous avons cherché essentiellement à connaître la grandeur de l'effet de corrélation sur tous les modes internes et, en spectrométrie infrarouge à l'aide de l'étude en lumière polarisée, à déterminer le type de symétrie de chacune des composantes. On a également relevé les variations de fréquences avec la température, effet important, comme nous l'avons vu avec les modes internes de très basses fréquences.

Il faut faire ici une remarque importante: à 25 °C on n'observe qu'un petit nombre d'éclatements, attendus par effet Davidov. Seules les bandes vers 460, 695, 730, 838, 1040, 1110 et 1570 cm⁻¹ manifestent des épaulements ou des dédoublements. En refroidissant à -180 °C un grand nombre d'éclatements en deux composantes est observé: il en est ainsi des bandes vers 400, 452, 625, 695, 730, 840, 903, 968, 1008, 1040, 1110, 1310, 1347, 1430 et 1480 cm⁻¹; celle vers 1570 cm⁻¹ est triple. Cependant en orientant le vecteur lumineux parallèlement ou perpendiculairement à l'axe *b*, on constate que presque tous les éclatements en deux composantes des bandes de fréquences supérieures à 1000 cm⁻¹ se conservent au moins dans une des deux directions du vecteur lumineux, alors qu'il n'en est pas ainsi pour les bandes inférieures à 1000 cm⁻¹. Il s'agit des bandes vers 1008, 1040, 1310, 1430, 1480 et 1570 cm⁻¹. On doit donc attribuer

† Ne sont pas comprises dans cette énumération les vibrations ν_{CH} dont l'attribution est très ambiguë en raison du grand nombre de combinaisons présentes.

ces dédoublements à des superpositions ou même à des interactions de bandes de combinaison, qui apparaissent très nombreuses par ailleurs.

Rapports dichroïques et attributions. Zerbi et Sandroni⁽⁷⁾ ont rejeté la possibilité d'utiliser les résultats du dichroïsme pour compléter l'attribution du biphenyle; mais ils se basaient sur une étude en lumière polarisée où les axes *a* et *b* de la face *ab* observée avaient été intervertis. En effet, les spectres que nous avons obtenus, à 25 °C, en polarisant la lumière selon les directions *a* et *b* repérées par rayons X, sont exactement inverses de ceux de Zerbi et Sandroni, et par contre tout à fait semblables à ceux rapportés par Kuwata.⁽¹⁴⁾

Deux rapports d'intensité ont été établis: l'un $R_1 = D_{ab}/D_{\text{past.}}$, est le rapport de la densité optique d'une bande obtenue lorsque la face *ab* est éclairée en lumière naturelle à la densité optique de la même bande observée avec une pastille (polycristaux désorientés) à 25 °C, les bandes n'étant alors pas dédoublées; l'autre $R_2 = D_{\text{Au}}/D_{\text{Bu}}$ est le rapport de la densité optique d'une bande, ou de la composante A_u du doublet, quand le vecteur *E* est parallèle à *b*, à la densité optique de la même bande, ou de la composante B_u du même doublet, quand le vecteur *E* est perpendiculaire à *b*, à -180 °C. A cette température, des erreurs importantes dues aux conditions expérimentales sont attendues. Malgré cela, on constate que les deux rapports R_1 et R_2 ainsi définis, prennent 3 et 4 valeurs caractéristiques (tableau 6) et que les mêmes fréquences se retrouvent classées ensemble, que l'on considère R_1 ou R_2 . Les quelques changements de classe d'un rapport à l'autre correspondent aux modes reconnus perturbés par des combinaisons en raison des composantes qui restent doubles pour une des directions du vecteur électrique **E**. Les différentes classes des valeurs caractéristiques contiennent respectivement des modes normaux dont l'attribution, grâce aux enveloppes de bandes à l'état gazeux,^(5,7) est sans ambiguïté. Les valeurs des rapports R_1 et R_2 que l'on peut ainsi affecter aux différents types du groupe D_{2h} , s'écartent quelquefois notablement des valeurs calculées dans l'hypothèse du gaz orienté, soit 0,15 et 0 pour le type B_{3u} , 0,94 et 3 pour le type B_{2u} et 0,86 et 0,5 pour le type B_{1u} , mais en respectent bien les ordres relatifs.

Ainsi quelques attributions peuvent être précisées. Les fréquences infrarouges vers 986 cm^{-1} et 1270 cm^{-1} dans le solide sont respective-

TABLEAU 5 Cristal de biphenyle; modes internes "ungerade"

Modes	ν calculé cm ⁻¹	ν observé ^(a) Fréquence sup. cm ⁻¹ , -180 °C	Attribu- tion	$S_{\nu}^{(b)}$ cm ⁻¹	$R_1^{(b)}$ D _{ab} /D _p , 25 °C	$R_2^{(b)}$ D _{tb} /D _b , -180 °C	$\Delta\nu_{\text{var}}(T)^{(b)}$ crystal cm ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{fr} - \text{su}}^{(b)}$ 25 °C cm ⁻¹	Solution em ⁻¹
B_{3u} Type No.	ν_1	3072	—						
	ν_2	3070	—						
	ν_3	3069	—						
	ν_4	1597	1599	Bu	?	0,10	0,08	0	0
	ν_5	1482	1480 \dagger	Bu	?	0,01	0,16	0	3,5
	ν_6	1176	1173 \ddagger	Bu	?	0,04	0,03	+ 3,5	- 5
	ν_7	1040	1042 \ddagger	Bu	3	0,03	0,34	0	+ 1
	ν_8	1008	1008,5 \dagger	Bu	?	0,07	2,5	+ 2,5	0
	ν_9	967	(984) ^(a)	—	—	—	—	—	—
	ν_{10}	609	611	Bu	?	0,04	0	0	0
B_{3u} Type No.	ν_1	3070	—						
	ν_2	3068	—						
	ν_3	1570	1573 \dagger	Bu	> 3	0,4	1,4	0	0
	ν_4	1432	1430 \dagger	Au	< 1	—	0,9	0	+ 1
	ν_5	1382	1387 \dagger	Au	1,5	0,90	1,1	+ 3	—
	ν_6	1272	1269,5 \dagger	Au	?	0,85	2	+ 1,5	—
	ν_7	1156	1155	Au	1	1,00	9	0	—
	ν_8	1074	1066,5 \dagger	Au	1	0,90	2,2	- 9,5	0
	ν_9	628	627,5	Au	2,5	1,0	6	0	+ 3
	ν_{10}	116	191	—	(9) \ddagger	—	+ 17	—	—
B_{3u} Type No.	ν_1	— ^(c)							
	ν_2	986	Bu	2	0,54	0,65	0	- 6	0
	ν_3	903	Bu	2,5	0,25	0,4	0	0	0
	ν_4	736	731,5	—	3	—	+ 3	- 10	- 1
	ν_5	698	699,5	Bu	5,5	—	1	+ 2	+ 1,5
	ν_6	484	454	Bu	11	0,54	1	- 10	- 3
	ν_7	174	130	?	10	—	—	+ 7	- 3

ν_1	965 ^(e)	968 [†]	Bu	1	—	6	0	+	3,5	—
ν_2	838	839	Au	6,5	0,6	1,2	—	—	2,5	—
Au	400	401	?	5	—	—	—	—	7	—
ν_3	70	72	—	(10) ^(d)	—	—	—	—	8	—
ν_4										

(a) Fréquence supérieure du doublet, quand il y a dédoublement; † mode normal perturbé par une combinaison,[†] mode en résonance de Fermi.

(b) S_ν : valeur de l'éclatement (effet Davidov) en cm^{-1} ; R_1 : rapport des densités optiques observées avec la face *ab*, {001}, du monocrystal et le composé polycristallin en lumière naturelle; R_2 : rapport des densités optiques observées avec $\mathbf{E} \parallel b$ (composante Au) et $\mathbf{E} \perp b$ (composante Bu), de la face *ab*; $\Delta\nu_{\text{er}}(T)$, $\Delta\nu_{\text{an}}(T)$: glissements, en cm^{-1} , des fréquences du cristal et de la solution avec la température: $\nu - 16^\circ\text{C} - \nu_{25^\circ\text{C}}$; $\Delta\nu_{\text{er-sn}}$: glissement en cm^{-1} , des fréquences entre le cristal et la solution à 25°C .

(c) Valeurs expérimentales données par Zerbi et Sandroni.⁽⁷⁾

(d) Entre crochets: fréquence infrarouge observée en solution; entre parenthèses: éclatements observés avec le biphenyle D_{10} .

TABLEAU 6 Classification des rapports dichroïques observés avec le cristal de biphenyle

Classe III $R_1 = 0,030 \pm 0,015^{(a)}$		Classe II $R_1 = 0,50 \pm 0,20^{(a)}$		Classe I $R_1 = 1,00 \pm 0,20^{(a)}$	
$R_2 < 0,10^{(a)}$	$0,3 < R_2 < 0,7^{(a)}$	$1,0 < R_2 < 2,0^{(a)}$		$R_2 > 2,0^{(a)}$	
611 cm^{-1} III "A" ^(b)	460 cm^{-1} II	607 cm^{-1}		627 cm^{-1} I	
1029 —	856 II	837 II		968 —	
1173 III	903 II	942 I		1066 I	" B "
1183 III	985 II	1308 [†] I		1091 I	
1456	1289 —	1346 I		1112 I	
1463	1004 —	1430 [†] I " B "		1154 I	" B "
1599 III	1042 [†] III "A"	1511 I		1270 I	
1480 ^{†(c)} III "A"		1540 —		1370 I	
		1570 [†] II		1387 I	
				1560 —	
				1008 [†]	III " A "
Type B_{3u}	Type B_{1u}	Types Au et B_{2u}		Type B_{2u}	

(a) R_1 : rapport des densités optiques observées avec la face ab, {001}, d'un monocristal et le composé polycristallin, à 25 °C. R_2 : rapport des densités optiques observées avec $E \parallel b$ (composante Au) et $E \perp b$ (composante Bu) de la face ab, à -180 °C.

(b) "A", "B": Structure des enveloppes de bandes à l'état gazeux.

(c) [†] Fréquences perturbées par des combinaisons (voir texte).

ment de type B_{1u} et B_{2u} et attribuables aux vibrations ν_1 et ν_6 . Les absorptions à 1385 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} présentent un dichroïsme B_{2u} et pourraient être assignées à la vibration ν_5 , ce qui serait en accord avec la valeur calculée par Zerbi.⁽⁷⁾ Cependant, l'intensité importante d'une bande à 1347 cm^{-1} , plutôt de type A_u d'après le dichroïsme, n'est pas explicable par une résonance de Fermi car il n'existe pas de fondamentale proche. Il faut donc penser que cette bande correspond à la vibration $\nu_5(B_{2u})$, plutôt que celles à 1380 ou 1370 cm^{-1} faibles, mais qu'elle est perturbée par une combinaison. Par contre, les absorptions notables supplémentaires, que présente le cristal à 1090 cm^{-1} et 1183 cm^{-1} par rapport à la solution, s'expliquent très bien par une résonance de Fermi entre les fondamentales $\nu_8(B_{2u})$ et $\nu_6(B_{3u})$ d'une part et les combinaisons $\nu_2(A_u) + \nu_6(B_{2u})$ et $\nu_4(B_{2u}) + \nu_5(B_{1u})$ respectivement d'autre part; les rapports dichroïques observés sont ceux des fondamentales B_{2u} et B_{3u} . Un grand nombre d'autres bandes qui présentent des rapports dichroïques caractéristiques sont dues à des combinaisons; ceci permet d'attribuer des modes de type "gerade". Ainsi l'attribution des vibrations $\nu_{10}(B_{1u})$ placée vers

364 cm^{-1} dans le cas de la solution, $\nu_2(\text{B}_{2g})$, observée à 917 cm^{-1} en solution, à 924 cm^{-1} en Raman à l'état solide, $\nu_3(\text{B}_{3g})$ assignée à la bande à 403 cm^{-1} de la solution, est confirmée par les combinaisons observées en infrarouge à 1259 et 1347 cm^{-1} , 1310 et 1540 cm^{-1} , 1105, 1370 et 1444 cm^{-1} respectivement. Enfin, en étudiant les combinaisons fortes à 1112, 1182 et 1558 cm^{-1} , on peut proposer une fondamentale du cristal de type B_{2g} vers 720 cm^{-1} , plutôt qu'à 441 cm^{-1} .⁽⁷⁾

Effets de corrélation. Dans les tableaux 5 et 6, on a relevé pour les modes "gerade" et "ungerade", à côté de la fréquence supérieure du doublet, la valeur de l'éclatement observé.

En spectrométrie Raman, six dédoublements seulement sont observés à -180°C : 1616f—1609m, 1039F—1032ep, 742,5f—736,5F de type A_g ; 1597m—1590m, 610F—606,5ép de type B_{1g} ; 788,5f—783f de type B_{2g} . Ceux des autres raies, s'ils existent, sont inférieurs à la résolution utilisée, soit 2,5 cm^{-1} , sauf pour les raies intenses à 1280 et 1000 cm^{-1} qui restent simples même avec une résolution de 0,5 cm^{-1} . Le même phénomène est observé pour le benzène⁽¹⁵⁾ avec la raie intense située vers 1000 cm^{-1} dont dérivent les deux vibrations citées ci-dessus. Il n'est pas exclu que certains de ces dédoublements ne soient dus à des interactions entre fondamentales et combinaisons, mais la probabilité en paraît faible en raison du peu de raies observées dans le spectre Raman.

En spectrométrie infrarouge, nous avons vu que nombre d'éclatements relevés au-dessus de 1000 cm^{-1} étaient dus à des combinaisons. Ils ne sont évidemment pas relevés dans le tableau 5. Par ailleurs, nous avons précisé aussi, grâce au dichroïsme, l'attribution des deux composantes aux types de symétrie du groupe facteur C_{2h} .

Les éclatements $S\nu$, ainsi relevés, sont à peu près comparables à ceux observés pour les modes "ungerade" et à ceux calculés pour les modes "gerade" du naphtalène,⁽¹⁶⁾ mais inférieurs à ceux du benzène^(15,17,18,19); ainsi, on relève avec les modes "gerade" des valeurs de 7 cm^{-1} pour des vibrations planes de squelette et des vibrations δCH , et 5,5 cm^{-1} pour des vibrations γCH . Les valeurs correspondantes calculées par Rich et Dows⁽¹⁶⁾ sont respectivement de 1 cm^{-1} , 6 cm^{-1} et 6 cm^{-1} alors que celles observées avec le benzène sont de l'ordre de 12 cm^{-1} et 13 cm^{-1} . Remarquons que les éclatements les plus importants sont observés pour les vibrations planes. Dans le cas des modes "ungerade" du biphenyle, les éclatements

atteignent 11 cm^{-1} , seulement pour les vibrations de squelette hors du plan de la molécule, alors qu'avec le naphtalène on observe aussi 11 cm^{-1} pour les vibrations γCH . Dans les deux cas ces éclatements sont inférieurs à ceux du benzène: $15,5\text{ cm}^{-1}$ pour la vibration de squelette hors du plan vers 400 cm^{-1} et 18 cm^{-1} pour la vibration γCH vers 700 cm^{-1} .⁽¹⁸⁾ Enfin notons que les modes de type A_u (groupe D_{2h}), tous optiquement actifs dans le cas du biphenyle, présentent des éclatements assez importants, 5 cm^{-1} et $6,5\text{ cm}^{-1}$.

Sur les tableaux 4 et 5, on a relevé les glissements de fréquences observés en fonction de la température; inférieurs à 0,5% pour les fréquences supérieures à 500 cm^{-1} , ils sont compris entre 1,5% et 10% pour six des sept modes situés au-dessous de cette fréquence; ce glissement qui indique soit un couplage avec les modes externes, soit une plus grande sensibilité des modes internes aux distances intermoléculaires C—H, H—H et C—C, n'est pas négligeable. En effet, les quelques glissements de fréquences avec la température, observés dans la matrice de nujol sont bien inférieurs à ceux du cristal; ainsi, pour la vibration vers 460 cm^{-1} , il est de 0,7% alors qu'il atteint 2,5% dans le cristal.

4. Conclusion

L'étude des lamelles monocrystallines, en lumière polarisée, qui a permis quelques attributions, manifeste l'importance des interactions des modes internes avec des vibrations de combinaisons. Les différences spectrales importantes qui caractérisent l'état dissous et l'état solide sont dues à des résonances de Fermi. Il ne semble pas que les combinaisons observées, relativement fixes en fréquence quand la température varie, mettent en jeu des modes externes qui y sont très sensibles.

D'autre part Rich et Dows,⁽¹⁶⁾ Harada et Shimanouchi⁽²⁰⁾ ont montré que l'on explique bien les éclatements en fréquences des modes normaux en considérant seulement les interactions de Van der Waals H—H et C—H dans le cas des cristaux moléculaires tels que le benzène et le naphtalène. C'est à ces interactions que Hargreaves et coll.⁽²⁾ et Casalone et coll.⁽²¹⁾ imputent la planéité de la molécule de biphenyle. Ce travail expérimental montre que ces interactions sont

du même ordre de grandeur dans le cristal de biphenyle et dans celui du naphtalène.

En outre, les glissements de fréquences pour un abaissement de température d'environ 200 °C, affectent les modes internes dans les proportions de 1,5% à 10% pour les fréquences de vibration inférieures à 500 cm⁻¹, modifications le plus souvent égales, à la valeur de l'effet Davidov.

Remerciements

Nous remercions vivement Madame P. Herpin qui a orienté par rayons X nos échantillons monocrystallins, détermination indispensable à cette étude. Nous remercions sincèrement Mesdemoiselles M. L. Josien et J. M. Lebas et Monsieur A. Novak de tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Trotter, J., *Acta Cryst.* **14**, 1135 (1961).
2. Hargreaves, A. et Rizvi, S. H., *Acta Cryst.* **15**, 365 (1962).
3. Robertson, G. B., *Nature* **192**, 1026 (1961).
4. Bastiansen, O. et Traetteberg, M., *Tetrahedron* **17**, 147 (1962).
5. Pasquier, B. et Lebas, J. M., *J. Chim. Phys.* **64**, 765 (1967).
6. Pasquier, B. et Lebas, J. M., IX^{ème} Congrès Européen de Spectroscopie Moléculaire, Madrid (1967).
7. Zerbi, G. et Sandroni, S., *Spectrochim. Acta* **24A**, 483 (1968).
8. Katon, J. E. et McDevitt, N. T., *J. Mol. Spect.* **14**, 308 (1964).
9. Krebs, K., Sandroni, S. et Zerbi, G., *J. Chem. Phys.* **40**, 3502 (1964).
10. Wyncke, B., Hadni, A., Chanal, D. et Decamps, E., *Ann. Phys. France* **2**, 123 (1967).
11. Ito, M., Suzuki, M. et Yokoyama, T., *Excitons, Magnons and Phonons of Molecular Crystals*, A. B. Zahlan ed., Cambridge University Press (1968).
12. Mitra, S. S., *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, Academic Press, New York (1962).
13. Hadni, A., Wyncke, B., Morlot, G. et Gerbaux, X., *J. Chem. Phys.* **51**, 3514 (1969).
14. Kuwata, H., *J. Sci. Hiroshima Univ.* **32 A-II**, 87 (1968).
15. Gee, A. R. et Robinson, G. W., *J. Chem. Phys.* **46**, 4847 (1966).
16. Rich, N. et Dows, D. A., *Mol. Cryst.* **5**, 11 (1968).
17. Hollenberg, J. L. et Dows, D. A., *J. Chem. Phys.* **37**, 1800 (1962), **39**, 495 (1963).
18. Bernstein, E. R. et Robinson, G. W., *J. Chem. Phys.* **49**, 4962 (1968).
19. Pasquier, B., Sourisseau, C. et Josien, M. L., *C. R. Acad. Sci. Paris* **B268**, 1366 (1969).

20. Harada, I. et Shimanoushi, T., *J. Chem. Phys.* **44**, 2016 (1966).
21. Casalone, G., Mariani, C., Mugnoli, A. et Simonetta, M., *Mol. Phys.* **15**, 339 (1968).