

50376 1973 154-1

# THESE

présentée à L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

> pour obtenir le titre de DOCTEUR TROISIÈME CYCLE (MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

> > Gérard VERGOTEN

# CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DE LA STASE MESOMORPHE NEMATIQUE



# SPECTRES DE VIBRATION DE LA N (p. méthoxy) BENZYLIDENE (p.n butyl) ANILINE



# DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	М.	DELHAYE	Président
	J.	BILLARD	Examinateur
	C.	CERF	Examinateur
Melle	N.	GAROT	Membre invité
М.	G.	FLEURY	Membre invité

# LISTE DES PROFESSEURS

Année scolaire 1972 - 1973

# UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

## DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

M.H. LEFEBVRE, PARREAU

# PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

# PRESIDENT de L'UNIVERSITE

# DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

#### Professeur de Biologie Marine,

Directeur de L'Institut de biologie Maritime et Régionale de Wimereux

#### PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre

M. BEAUFILS Jean-Pierre

M. BECART Maurice

- M. BIAYS Pierre
- M. BLOCH Vincent
- M. BONNEMAN Pierre
- M. BONTE Antoine

M. BOUGHON Pierre

M. BOURIQUET Robert

M. CAPET Marcel-Francis

M. CELET Paul

Astronomie Chimie Générale Physique Géographie Psychophysiologie Chimie et Physico-Chimie Industrielle Géologie Appliquée Mathématiques Biologie Végétale Institut de Préparation aux Affaires

Géologie

M. CONSTANT Eugène M. CORSIN Pierre M. DECUYPER Marcel **DEFRETIN** René M. DELATTRE Charles M. DURCHON Maurice M. FAURE Robert M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GEHU Jean-Marie M. GLACET Charles M. GONTIER Gérard M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph M. JOLY Robert Me LENOBLE Jacqueline M. LONBARD Jacques M. MONTARIOL Frédéric M. MONTREUIL Jean M, POUZET Pierre Mre SCHWARTZ Marie-Hélène M. TILLIEU Jacques M. TRIDOT Gabriel M. VAILLANT Jean M. VIDAL Pierre M. VIVIER Emile M. WERTHEIMER Raymond M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Physique Industrielle-Electronique Paléobotanique Mathématiques Générales Biologie Marine Géologie Générale Zoologie Générale et Appliquée Mécanique Physique Radio-Electricité-Electronique Institut Agricole Chimie Organique Mécanique Biologie Végétale Chimie Minérale Biologie (Amiens) Physique Expérimentale Sociologie Chimie Appliquée Chimie Biologique Informatique Analyse Supérieure Physique Théorique Chimie Mathématiques Automatique Biologie Animale Physique Mathématiques

# PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon M. DELHAYE Michel M. FLATRES Pierre M. LEBRUN André M. LINDER Robert M. LUCQUIN Michel M. PARREAU Michel M. PRUDHOMME Rémy M. SCHILTZ René

Physiologie Animale Chimie Géographie Electronique Botanique Chimie Physique Mathématiques Appliquées Droit et Sciences Economiques Physique M. BELLET Jean M. BILL ARD Jean M. BODARD Marcel M. BOILLET Pierre M. DERCOURT Jean-Michel M. DEVRAINNE Pierre M. GOUDMAND Pierre M. GRUSON Laurent M. GUILBAULT Pierre M. LACOSTE Louis M. LANDAIS Jean M. LEHMANN Daniel Mme LEHMANN Josiane M. LOUCHEUX Claude M. MAES Serge Mle MARQUET Simone M. MONTEL Marc M. MONTUELLE Bernard M. PANET Marius M. PROUVOST Jean

Physique Physique Botanique Physique Géologie Chimie Minérale Chimie Physique Mathématiques Biologie Biologie Chimie Mathématiques Mathématiques Chimie Physique Mathématiques Physique I.U.T. Lille I.E.E.A. Minéralogie

# MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. KROUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	<b>I.E.E.A.</b>

M. CORDONNIER Vincent M. CORTOIS Jean M. COULON Jean M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DEBRABANT Pierre M. DELAUNAY Jean-Claude M. DEPREZ Gilbert M. DERIEUX Jean-Claude M. DOUKHAN Jean-Claude M. DRIEUX Beaudouin M. DYMENT Arthur M. ESCAIG Bertrand Mme EVRARD Micheline M. FONTAINE Jacques André M. FONTAINE Jacques Marie M. FOURNET Bernard M. FROELICH Daniel M. GAMBLIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel M. GRANELLE Jean-Jacques M. GUILLAUME Henri M. HERMAN Maurice M. JOURNEL Gérard Mle KOSMANN Yvette M. KREMBEL Jean M. LABLACHE COMBIER Alain M. LAURENT François M. LAVAGNE Pierre Mle LEGRAND Denise Mle LEGRAND Solange M. LENTACKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LEROY Yves M. LHENAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis M. LOUCHET Pierre

Informatique Physique I.E.E.A. Sciences Economiques et Sociales Sciences Appliquées Sciences Economiques et Sociales Physique (I.U.T.) Biologie (I.U.T.) Physique I.E.E.A. Mathématiques Physique Chimie (I.U.T.) Génie Electrique I.U.T. Lille I.U.T. Lille Sciences Appliquées Géographie Mathématiques Sociologie Sciences Economiques Sciences Economiques et Sociales Physique Sciences Appliquées Mathématiques Chimie Chimie Automatique Sciences Economiques et Sociales Mathématiques Mathématiques Géographie et Aménagement Spatial E.N.S.C.I. Electronique Géographie Physique Sciences Appliquées C.U.E.E.P.

M. MAHTEU Jean-Marie Mme MAILLET Monique M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis M. MERTAUX Emile M. MESSELYN Jean M. MIGEON Michel M. NICOLE Jacques M. PAQUET Jacques. M. PARSY Fernand M. PECQUE Marcel M. PERROT Pierre M. PERTUZON Emile M. PONSOLLE Louis M. POVY Jean-Claude M. RACZY Ladislas Mme RENVERSEZ Françoise M. ROUSSEAU Jean-Paul M. ROY Jean-Claude M. SALMER Georges M. SEGUIER Guy M. SIMON Michel M. SLIWA Henri M. SMET Pierre M. SOMME Jean Mle SPIK Geneviève M. THERY Pierre M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILETTE Michel M. WERNER Georges M. WATERLOT Michel Mme ZINN JUSTIN Nicole

Physique (I.U.T.) Sciences Economiques T.E.E.A. Sciences Economiques et Sociales Sciences de la Terre Physique Chimie (Sciences Appliquées) Chimie (E.N.S.C.I.) Sciences Appliquées Mathématiques Chimie Chimie Biologie Chimie (Valenciennes) Sciences Appliquées Physique Sciences Economiques et Sociales Physiologie Animale Biologie Radio Electricité Electronique Electronique Psychologie Chimie Physique Géographie Chimie Biologique Calais Sciences Appliquées Sciences Economiques et Sociales Chimie Physique Génir Mécanique Informatique (I.U.T.) Géologie Mathématiques

\* Macht doch den zweiten Fensterladen auch auf, damit mehr Licht hereinkomme

GOETHE

A MES PARENTS, A TOUS LES MIENS TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE ET D'AFFECTION.

# A VANT - PROPOS

Monsieur M. DELHAYE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, a su par son enseignement m'attirer vers la Chimie -Physique et susciter mon orientation définitive dans cette voie. Il m'a accueilli dans son laboratoire et m'a proposé le sujet de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il m'a toujours prodigués et la formation qu'il m'a donnée.

Monsieur J. BILLARD, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE et au Collège de FRANCE, auprès duquel j'ai trouvé une bienveillante attention, me fait l'honneur de siéger dans ce jury de thèse. Qu'il veuille croire en ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur G. FLEURY, Professeur aggrégé à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE, a su par son enthousiasme me **renforc**er dans l'idée que je me fais de la recherche scientifique. **Qu'i**l me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour la formation qu'il m'a donnée tout au long de ce travail et l'aide précieuse qu'il m'a constamment apportée. Il me donne aujourd'hui la caution de sa haute autorité scientifique ; qu'il veuille bien croire en ma profonde reconnaissance.

Mademoiselle N. GAROT, Professeur à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE, m'a accueilli dans son laboratoire. Elle me fait l'honneur aujourd'hui de siéger dans ce Jury de thèse. Qu'elle veuille croire en ma respectueuse gratitude.

Monsieur C. CERF, Docteur-es-Sciences, a accepté de juger mon travail. Qu'il veuille bien croire en ma profonde reconnaissance.

J'ai bénéficié de l'aide précieuse de **Mesdames** CONNES, PERRIQUET et BOTTU du Centre Inter-régional de Calcul Numérique du C.N.R.S. à ORSAY et de Messieurs P. DEPORCQ, Y.ROUSSEL, C. LEFEBVRE, et J.M.KIMPE de la Société Anonyme "La Redoute" à Roubaix. Mes plus vifs remerciements leurs sont acquis. Mes remerciements s'adressent également à mes Collègues chercheurs et techniciens du Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE et en particulier à Monsieur R. DEMOL ainsi qu'à Madame DESCATOIRE et Monsieur J.P.LABAEYE qui ont participé à la réalisation matérielle de l'ouvrage.

## INTRODUCTION

#### CHAPITRE PREMIER : GENERALITES SUR LES STASES MESOMORPHES

- I.1. Existence d'états intermédiaires de la matière
- 1.2. Différents types de stases mésomorphes nomenclature -
- I.3. Importance dans les systèmes biologiques
- I.4. Applications et importance biologique
- I.5. Solvants en spectroscopie et en résornance magnétique nucléaire
- I.6. Conclusion.

Bibliographie.

- CHAPITRE II : L'ETAT NEMATIQUE
  - II.1. Généralités, théories et propriétés d'anisotropie
  - II.2. Molécules donnant naissance à la stase nématique Fibliographie.

#### CHAPITRE III : L'EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX LIQUIDES

III.1. Bibliographie de l'effet Raman dans les stases mésomorphes III.2. Choix du composé Bibliographie.

CHAPITRE IV : CALCUL A PRIORI DU SPECTRE DE VIBRATION DU BENZYLIDENE -ANILINE IV-1-a Géométrie de la molécule de benzylidène-aniline

IV-1-b Emploi des coordonnées locales

IV-2- CHAMP DE FORCE DU BENZENE

- IV-2-a coordonnées de symétrie des différents benzènes
- IV-2-b champ de force de UREY et BRADLEY et raffinement du champ de force
- IV-3- CALCUL A PRIORI DES FREQUENCES DE VIBRATION DU BENZYLIDENE-ANILINE
  - IV-3-a coordonnées de symétrie utilisées
  - IV-3-b champ de force utilisé
  - IV-3-c résultats
  - Bibliographie.
- Chapitre V ATTRIBUTION DES BANDES RAMAN AUX MODES NORMAUX DES GROUPEMENTS ALCOYL et ALCOXY TERMINAUX
  - V-1- Vibration de réseau et vibrations intramoléculaires de basse fréquence de n paraffines solides
  - V-2- Résultats : spectre Raman de basse fréquence de l'hexatriacontane linéaires ( <sup>C</sup><sub>36</sub> <sup>H</sup><sub>74</sub> ) à l'état solide. Bibliographie.

Chapitre VI ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN du M.B.B.A.

- VI-1- Spectre Raman du M.B.B.A. dans la phase isotrope
- VI-2- Evolutions du spectre Raman avec la température

- VI-3- Spectres Raman de bassesfréquences du M.B.B.A. dans les différentes stases
- VI-4- Mesures de polarisation Bibliographie .

<u>Conclusion</u>

Annexes

# INTRODUCTION

Longtemps considérées comme des curiosités de laboratoire, les stases mésomorphes ou "cristaux liquides" connaissent depuis une dizaine d'années un regain d'intérêt essentiellement dû aux possibilités d'applications technologiques qu'elles offrent. Cependant peu de choses sont connues sur ces stases du point de vue de la structure moléculaire.

La spectrométrie de diffusion Raman permet d'atteindre des informations en ce qui concerne les mouvements intermoléculaires de phases condensées.

Avant d'étudier l'ordre à courte et longue distance dans les stases mésomorphes, il était nécessaire d'étudier les mouvements internes de molécules némat**c**gènes.

Nous avons porté notre intérêt sur un composé présentant une seule stase mésomorphe du type nématique à température ambiante : la N (p-méthoxy) benzylidène (p-n-butyl) aniline (M.B.B.A.)

Dans un premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les stases mésomorphes en insistant en particulier sur l'importance qu'elles ont dans les systèmes biologiques et en technologie.

Un second chapitre est consacré à un type particulier de stase mésomorphe, l'état nématique. Nous y donnons quelques exemples de composés nématogènes.

Le chapitre III, traitant de l'effet Raman dans les cristaux liquides, s'attache à présenter une bibliographie complète de ce sujet. Les raisons qui nous ont conduit à choisir le M.B.B.A. y sont données.

Dans le but de proposer une attribution de spectre Raman du M.B.B.A., nous avons été amenés à effectuer le calcul complet "à priori" du spectre de vibration de la benzylidène-aniline (chapitre IV) et à envisager les spectres Raman de n - paraffines solides (chapitre V).

Le chapitre VI est consacré à l'étude structurale par spectrométrie Raman du M.B.B.A.

## CHAPITRE - I -

### GENERALITES SUR LES STASES MESOMORPHES

## I-1 EXISTENCE D'ETATS INTERMEDIAIRES DE LA MATIERE -

Quand on chauffe certains solides tels que le paraazoxyanisole, ceux-ci ne passent pas directement à l'état liquide isotrope mais adoptent un état condensé dont les propriétés structurales sont intermédiaires entre celles d'un solide cristallin et d'un véritable liquide. Un tel solide, à température donnée caractéristique du composé, subit une transformation vers un état trouble, qui est à la fois biréfringent et fluide. A une température supérieure il se produit une nouvelle transformation au cours de laquelle la substance passe à l'état liquide isotrope. Au refroidissement les mêmes transformations ont lieu mais en sens inverse. On observe cependant parfois quelques phénomènes de surfusion lorsqu'on atteint les températures de transition, comme dans le cas de la cristallisation ordinaire.

On peut former également un fluide biréfringent par dissolution de certains composés dans une quantité appropriée de solvant tel l'eau ou un autre solvant polaire. Ces systèmes biréfringents sont obtenus avec des molécules assez grandes telles le stéarate de sodium. De nombreuses substances biologiques possèdent cette propriété. L'état "cristal liquide" a été découvert par un botaniste autrichien, F. REINITZER (1), mais c'est O. LEHMANN qui a décrit les premières propriétés (2). Il mit en particulier en évidence de nombreux exemples de composés possédant simultanément les propriétés de fluidité et de biréfringence. Il découvrit ainsi le benzoate de cholesteryl, l'oléate d'ammonium et le paraazoxyphénétole. Pour ces substances, liquides dans leur mobilité et cristallines

dans leurs propriétés optiques, LEHMANN a proposé le nom de "cristaux liquides". Cette dénomination, bien que peu adaptée à ce type de composés, est encore conservée de nos jours car elle fait image.

G. FRIEDEL (3,4) a proposé la notion de "stase mésomorphe" en remplacement de celle de "cristal liquide". En effet, les stases mésomorphes ne sont pas cristallisées en ce sens qu'elles ne possèdent rien de comparable au faisceau de plans réticulaires qui caractérise les cristaux. Leurs propriétés d'anisotropie sont des propriétés continues alors qu'elles sont discontinues dans le cas des cristaux. De plus, l'anisotropie n'est pas ce que ces corps ont de plus caractéristique, car c'est une propriété qui peut également appartenir aux liquides lorsqu'ils sont soumis à des contraintes extérieures, actions mécaniques, champs électrique et magnétique (effets KERR et COTTON). FRIEDEL utilise le terme "stase" pour désigner les différents types structuraux de la matière (les mots "état" et "forme" ayant d'autres acceptions). Le qualificatif "mésomorphe" signifie que ces stases sont bien des stases intermédiaires de la matière, séparées des stases cristalline et liquide isotrope par des discontinuités. La stase mésomorphe peut être obtenue à partir de substances solides, soit par fusion, soit par dissolution dans des solvants appropriés. Dans le premier cas on parle de thermotropie et de substances thermotropes, dans le second cas on parle de lyotropie et de substances lyotropes.

Depuis leur découverte, les cristaux liquides ont fait l'objet de nombreuses mises au point bibliographiques (5 - 17).

I-2 DIFFERENTS TYPES DE STASES MESOMORPHES -

L'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres permet de distinguer deux types de stases mésomorphes : la stase smectique et la stase nématique. Un troisième type, la stase cholestérique qu'on décrit séparément car elle possède des propriétés singulières telles une forte activité optique, semble n'être qu'une forme particulière de la stase nématique.

Un composé capable de donner naissance soit par fusion soit par dissolution dans un solvant, à une stase nématique, sera dit nématogène. De même on parlera de composés smectogènes.

Dans la classification proposée par G. FRIEDEL, la matière peut exister sous différentes stases qui sont :

- la stase cristalline, caractérisée par un arrangement des molécules dans un réseau cristallin tridimensionnel. Les positions des centres de gravité des molécules sont fixées dans le réseau, aux vibrations près. Les rotations ne sont pas possibles.

- les cristaux plastiques dans lesquels les positions des centres de gravité des molécules sont encore fixées dans le réseau mais la rotation moléculaire est permise autour d'un ou plusieurs axes. Ainsi en est-il, par exemple, des halogénures de butyl (18).

- la stase smectique : les centres de gravité des molécules allongées sont arrangés dans des plans équidistants (plans smectiques) et sont mobiles dans ces plans. La rotation moléculaire est possible autour de l'axe d'allongement. Dans un même plan smectique, les axes d'allongement des molécules sont orientés dans une même direction. On distingue plusieurs types d'états smectiques suivant la valeur moyenne de l'angle que fait cette direction avec la normale au plan smectique.

- la stase nématique : les centres de gravité de molécules allongées sont arrangés au hasard et sont mobiles dans trois directions. Les axes d'allongement des molécules sont orientés suivant une certaine direction. La rotation des molécules est possible autour de l'axe d'allongement.

- la stase amorphe caractérisée par le désordre tant dans l'arrangement que dans les mouvements des molécules. En particulier celles-ci peuvent tourner autour de tout axe arbitrairement choisi.

Pour un composé donné, les limites de températures entre lesquelles la stase mésomorphe est stable ont des valeurs bien d'éfinies qui varient en fonction de la pression suivant l'équation de CLAUSIUS - CLAPEYRON (19)

Les transitions entre les différentes stases sont du premier ordre et on observe toujours l'ordre suivant par températures croissantes : cristal istase smectique istase nématique istase isotrope. Une substance donnée peut être polymésomorphe et présenter ainsi plusieurs stases mésomorphes séparées elles-mêmes les une des autres par des transitions du premier ordre. A ce stade il est à nouveau possible de distinguer deux types de stases mésomorphes :

- stase mésomorphe énicantrope : cristal 🛁 mésophase 🛁 liquide isotrope

- stase mésomorphe monotrope : liquide isotrope cristal \_\_\_\_\_ mésophase

I-3 IMPORTANCE DANS LES SYSTEMES BIOLOGIQUES -

On trouve, dans les systèmes biologiques, des composés dont l'arrangement moléculaire représente chaque degré intermédiaire d'crientation, de plasticité et de viscosité entre les substances cristallines et les substances mésomorphes et même isotropes.

La première observation d'une stase mésomorphe dans les systèmes biologiques se rapporte aux formes de myéline (20).

Depuis quelques années, les stases mésomorphes suscitent un intérêt considérable dans les sytèmes biologiques. G.T. STEWART (21) a montré définitivement que les stases mésomorphes entraient dans la structure de cellules vivantes et des tissus et que de nombreux lipides complexes entrant dans la composition de nombreux systèmes vivant présentaient, à la température du corps humain, une stase mésomorphe.

Une cellule modèle faisant intervenir les stases nématique et smectique a été proposée par G.H. BROWN et J.L, FERGASON (22), et ses caractéristiques connues ont été corrélées avec la structure et les propriétés de la cellule vivante. Ce modèle permet d'expliquer plusieurs fonctions cellulaires parmir lesquelles le transfert des molécules et des ions au travers de leurs membranes et la division de la cellule.

Les stases mésomorphes que l'on rencontre dans les systèmes vivants sont de type lyotrope. Ces stases mésomorphes lyotropes sont constituées de molécules amphiphiles. Une molécule amphiphile est caractérisée par le fait qu'elle possède 2 parties présentant des propriétés de solubilité très différentes. Une des parties est hydrophile, soluble dans l'eau et insoluble dans les composés hydrocarbonés. Ainsi en est-il des groupements \_ OH,  $_{0}(CH_{2}-CH_{2}-0)_{n}H$ ,  $_{-}CO_{2}Na$ , \_  $SO_{3}K$ , \_  $NMe_{3}Br$ ,

$$_{-PO_4} - _{CH_2} - _{CH_2} - _{NH_3}^+ , co_2 H$$

L'autre partie est lipophile et possède des propriétés de solubilité inverse. Des exemples de groupements lipophiles sont  $C_{n}H_{2n+1}$ ,  $- O_2C - CH - CH_2CO_2C_nH_{2n+1}$ .

Il existe toute une série de composés amphiphiles depuis les composés essentiellement hydrophiles jusqu'aux composés de prédominance lipophiles. Les molécules amphiphiles donnant naissance aux stases mésomorphes avec l'eau sont celles possédant de forts groupement hydrophiles et lipophiles également répartis. LUZZATI et ses collaborateurs ont proposé une classification systématique des stases mésomorphes lyotropes basée sur les propriétés optiques et les structures obtenues par Rayons X (23 - 26).

Il est cependant un domaine dans lequel les stases mésomorphes semblent jouer un rôle important et qui a été longtemps négligé, c'est celui de la chimie des protéines.

Depuis quelques temps, apparaissent dans la littérature scientifique, des articles et mises au point de plus en plus nombreux traitant des stases mésomorphes dans les systèmes vivants (27 - 30).

## I-4 APPLICATIONS ET IMPORTANCE TECHNOLOGIQUE -

De nombreuses propriétés originales des stases mésomorphes ont été mises à profit pratiquement.

Citons par exemple les variations très sensibles de coloration des phases cholestériques avec la température. Ainsi a-t-on réalisé des thermomètres à très faible inertie thermique. Il est également possible de visualiser des courbes isothermes, de contrôler la température des malades, de déceler des anomalies de circulation sanguine et des tumeurs souscutanées etc...

Un utilise la biréfringence de préparations nématiques orientées pour fabriquer des lames demi-onde, quart d'onde et des polariseurs rectilignes dans le cas de nématiques constitués de molécules dichroïques. On fabrique également avec des cholestériques des polariseurs circulaires. On utilise aussi la propriété de "diffusion dynamique" que présentent les nématiques lorgqu'ils sont soumis au champ électrique pour fabriquer des éléments électro-optiques, des panneaux d'affichage numérique et des écrans de téléviseurs.

En analyse chimique, les stases mésomorphes sont utilisées comme phase stationnaire par la chromatographie en phase gazeuse et comme solvants en spectroscopie et en résonance magnétique nucléaire.

I-5 SOLVANTS EN SPECTROSCOPIE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE -

Grâce à leurs propriétés originales, les stases mésomorphes représentent une méthode d'étude de molécules orientées possédant de nombreux avantages :

- avec les stases nématiques et quelques smectiques, il est facile d'obtenir des échantillons alignés uniformément, correspondant aux monocristaux à l'état solide**f**.

- les mésomorphes de type nématique ont des propriétés de solvant pratiquement aussi bonnes que celles des liquides isotropes et il n'est pas dif<sup>fi-</sup> cile de trouver un solvant adapté à presque tout composé organique.

- la combinaison de l'ordre orientationnel et de la haute mobilité moléculaire que l'on atteint avec les solvants nématiques est très utile en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. C'est une méthode d'étude des géométries moléculaires.

L'analyse des spectres de résonance magnétique du proton permet la détermination de l'orientation moyenne de la molécule en solution pourvu que la structure de celle-ci soit suffisamment connue. On obtient aussi des informations gur les propriétés moléculaires anisotropes, qui ne pourraient être observées dans les solutions isotropes, telles que l'anisotropie du déplacement chimique et sur la géométrie de la molécule en solution.

Dans de tels solvants il est relativement aisé d'observer les composantes anisotropes des interactions de spin. Celles-ci d'ailleurs provoquent de profonds changements dans les spectres de résonance magnétique nucléaire comparés à ceux obtenus dans les solutions normales. L'utilisation de stases mésomorphes en spectroscopie, et plus particulièrement en résonance magnétique nucléaire, a fait l'objet de nombreuses mises au point et articles théoriques (31 - 41).

#### I-6 CONCLUSION :

L'importance que prennent les stases mésomorphes tant du point de vue de la recherche fondamentale que du point de vue économique et technologique n'est pas à démontrer. Il suffit de consulter la littérature scientifique pour se rendre compte de l'intérêt qu'elles suscitent. Les efforts consentis par des firmes puissantes suffisent à montrer que le

développement de leurs applications pratiques apparait sérieux. Il reste cependant de nombreuses voies à explorer et de nombreuses études fondamentales restent à effectuer en particulier dans le domaine de la biologie et de la biochimie.

La science des stases mésomorphes est encore jeune et on peut s'attendre à ce que des phénomènes physiques nouveaux soient découverts dans ce domaine. BIBLIOGRAPHIE

(1) -	F. REINITZER	Monatsh. Chem. 9,421 (1888)
(2)	O. LEHMANN	Z. physik. Chem. 4,462 (1889)
(3)	G. FRIEDEL	In colloïd Chemistry, édité par J; Alexander volume <b>1</b> p. 102 The chemical catalog Company Inc. New York (1926)
(4)	G. FRIEDEL	Z. Krist 79,1 (1931)
(5)	O. LEHMANN	Flüssige Kristalle, Engelmann, Leipzig, (1904)
(6)	O. LEHMANN	Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens,Barth,Leipzig (1908)
(7)	G. FRIEDEL	Les états mésomorphes de la matière annales de Physique série IX, vol 18 p 273 à 474 (1922)
(8)	G. et E. FRIEDEL	Les propriétés physiques des stases méso- morphes et leur importance comme principe de classification,Z. Für Krist,vol 79, p 1 à 60 (1931)
(9)	Ch. MAUGUIN	Cristaux liquides in "Traité de Chimie"orga- nique" de V. Grignard Tome 1 Masson (1935) Paris, p 81 à 119
(10)	P. CHATELAIN	"Cristaux liquides" Bull. Soc. Franç. de Miné. Cristallog. vol 77 (1954), p 323.352
(10)	P. CHATELAIN G.H. BROWN	"Cristaux liquides" Bull. Soc. Franç. de Miné. Cristallog. vol 77 (1954), p 323.352 Chem. Reviews,vol 57, p 1049 (1957)
(10)	P. CHATELAIN G.H. BROWN W.G. SHAW	"Cristaux liquides" Bull. Soc. Franç. de Miné. Cristallog. vol 77 (1954), p 323.352 Chem. Reviews,vol 57, p 1049 (1957)
(10) (11) (12)	P. CHATELAIN G.H. BROWN W.G. SHAW G.W. <b>G</b> RAY	<pre>"Cristaux liquides" Bull. Soc. Franç. de Miné. Cristallog. vol 77 (1954), p 323.352 Chem. Reviews,vol 57, p 1049 (1957) Molecular strcture and the properties of liquid crystals Academic Press London (1962)</pre>
(10) (11) (12) (13)	P. CHATELAIN G.H. BROWN W.G. SHAW G.W. GRAY	<pre>"Cristaux liquides" Bull. Soc. Franç. de Miné. Cristallog. vol 77 (1954), p 323.352 Chem. Reviews,vol 57, p 1049 (1957) Molecular strcture and the properties of liquid crystals Academic Press London (1962) Chemical characteristics structure</pre>
(10) (11) (12) (13)	P. CHATELAIN G.H. BROWN W.G. SHAW G.W. GRAY V.A. USOL'TSEVA I.G. CHISTYAKOV	<pre>"Cristaux liquides" Bull. Soc. Franç. de Miné. Cristallog. vol 77 (1954), p 323.352 Chem. Reviews,vol 57, p 1049 (1957) Molecular strcture and the properties of liquid crystals Academic Press London (1962) Chemical characteristics structure and properties of liquid crystals Russian Chem. Rev. vol. 32, p 495 à 509 (1963).</pre>

(15)	A. SAUPE	"Recent results in the field of liquid cristals".Ang. Chemie,Int. Ed vol 7 p. 97 à 112 (1968)
(16)	G.H. BROWN	"Liquid crystals and some of their applica- tions in chemistry" vol. 41 A p. 26 à 39 (1969) Analytical Chemistry
(17)	H. SACKMANN	"Eigenschaften und strukturen thermotroper Kristallin-flüssiger Zustände" – Fortschritte der Chemischen Forschung – Vol. 12, p. 349 à 385 (1969).
(18)	W.R. ANDERSON	"Outline of Physiology"
	D.C. SMITH	Williams and Wilkins, Baltimore Maryland (1940) (1940)
(19)	G.H. HULETT	Z. Phys. Chem. 28, 629, (1899)
(20)	R. VIRCHOW	Virchow's Arch. pathol. Anat. u . Physiol. 6, 562, (1854).
(21)	G.T. STEWART	Nature 183, 873 (1959).
(22)	G.H. BROWN J.L. FERGASON	J. Amer. Oil. Chem. Soc. 45, 120 (1968).
(23)	V. LUZZATI F. REISS-HUSSON	Adv. Biol. Med. Phys. 11, 87 (1967)
(24)	V. LUZZATI	Nature (London) 210, 1351 (1966).
	F. REISS-HUSSON	
(25)	V. LUZZATI, M. CESARI,	
	G. SPACH, F. MARSON	J. Mol. Biol. 3, 566, (1961)
	J.M. VINCENT	
(26)	V. LUZZATI, M. MUSTACCHI	
	A. SKOULIOS, F. REISS- HUSSON	Acta Crystallog. 13, 660 (1960).
(27)	G.H. BROWN, R.K. MISHRA	J. Agri. Food chem. vol. 19 nº4 p. 645,-(1971)
(28)	G.H. BROWN	American Scientists vol. 60, p. 64 (1972).
· (29)	G.T. STEWART	Molec. Cryst. vol.1,p. 563 (1966).

(30)	R.M. WILLIAMS	Progress in chemistry of fats and
	D. CHAPMAN	other lipids p. 1-79 (1970).
(31)	T.S. HANSEN	<b>Z.</b> Naturforsch.24 a, 866 (1969)
(32)	W. MAIER, A. SAUPE	Z. Physik. Chem. NF, 6 327 (1956).
(33)	A. SAUPE	Z. Naturforsch 18 a, 336 (1963)
(34)	G.R. LUCKHURST	Osten. Chem. Ztg 68, 113 (1967)
(35)	A.D. BUCKINGHAM	"Progress in NMR spectroscopy vol.2
	K.A. Mc LANGHLAN	Pergamon Press, p. 87 Oxford NY (1967)
(36)	A. SAUPE	Z. Naturforsch.19 a (2), 161 (1964).
(37)	A. SAUPE	Z. Naturforsch.19 a (2), 172 (1964).
(38)	L.C. SNYDER	J. Chem. Phys. 43, 4041 (1965)
(39)	S. MEIBOOM, L.C. SNYDER	Account of chemical research 4 (3), p. 81 (1971).
(40)	S. MEIBOOM, L.C. SNYDER	Science vol. 162 (3860), 1357 (1968)
(41)	G.R. LUCKHURST	Quaterly reviews (1968)

# CHAPITRE - II -

#### L'ETAT NEMATIQUE

II-4 GENERALITES, THEORIES ET PROPRIETES D'ANISOTROPIE -

Nous ne décrirons pas ici les stases smectique**s** et cholestérique . D'ailleurs la description que nous ferons de la stase nématique sera assez sommaire.

Dans la stase nématique, la répartition spatiale des molécules paraît être assez semblable à celle des corps amorphes. Les centres de gravité de celles-ci semblent être répartis au hagard. Mais comme, d'autre part, la stase nématique est spontanément biréfringente (et souvent très fortement), on est nécessairement conduit à attribuer cette anisotropie à une orientation commune des molécules sous l'action d'un champ déterminé par leurs actions mutuelles. L'uniaxie constante nous amène de plus à considérer que les molécules sont tournées de toutes les manières possibles autour d'une direction commune mais il faut se rappeler que ces molécules ne sont pas de révolution. Cette orientation commune des molécules explique bien les propriétés de l'état nématique et en particulier lier l'opalescence et la diffusion de la lumière.

La stase nématique pose un problème fondamental, à savoir : pourquoi les molécules se placent-elles spontanément parallèlement les unes aux autres ? Il est à noter que l'on ne connait pas encore de réponse totalement satisfaisante à cette question. Cependant, l'existence de la stase nématique n'est pas aussi paradoxale qu'il le parait. Ainsi, pour des molécules allongées un arrangement parallèle de celles-ci conduit indubitablement à un empilement plus compact qu'un arrangement désordonné. Il existera donc des minima possibles pour l'énergie d'empilement qui se situeront entre les énergies du cristal et du liquide vrai.

La connaissance de la stase nématique pose un problème double,

un problème de structure et un problème de texture.

La structure de l'état nématique ne sera connue que si l'on connait précisément l'environnement d'une molécule donnée, les distances moyennes entre molécules et les interactions entre celles-ci. C'est donc avant tout un problème d'ordre à courte distance.

La texture, c'est à dire le mode d'arrangement d'ensembles de molécules dont on sait qu'elles restent parallèles entre elles dans des domaines de dimensions grandes par rapport aux dimensions moléculaires pose un problème bien plus délicat.

Deux hypothèses théoriques visant à <u>la</u> compréhension de la stase nématique ont été effectivement envisagées.

La première stipule l'existence dans la stase nématique de domaines de dimensions bien définies, ou essaims, groupant des molécules parallèles et tels que les interactions entre domaines sont faibles. La théorie des essaims a été proposée par BOSE en 1909. L'essaim contient environ 10<sup>5</sup> molécules. A l'intérieur de celui-ci les molécules sont parallèles. Chaque essaim possède donc un axe d'isotropie et l'on peut estimer que les axes des divers essaims sont orientés au hagard à moins qu'une contrainte extérieure n'impose une orientation statistique commune. L'essaim lui-même est de nature statistique, il a une durée de vie limitée, il se défait et se reforme de façon permanente.

Cette théorie, bien qu'elle rende compte de façon satisfaisante des propriétés de la stase nématique qui mettent en jeu des ensembles de molécules, ne parait pas indispensable. En effet, on n'a jamais pu prouver que les effets d'orientation mutuelle des essaims étaient faibles, ce qui aurait permis de préciser l'existence physique de l'essaim. De fait, la structure de la stase nématique parait plus continue que ne le suppose cette théorie.

La seconde théorie envisage justement, pour rendre compte de la texture de la stase nématique, une déformation continue du milieu. Elle a engendré la théorie continue, proposée pour la première fois par ZOCHER sous le nom d'hypothèse de distorsion, qui a l'avantage de s'appliquer à toutes les stases mésomorphes. Il est supposé qu'en chaque point d'une stase mésomorphe non perturbée, il existe une orientation bien définie des molécules : cette direction varie de façon continue dans le milieu, ce qui confère aux stases mésomorphes des textures élastiques. Une théorie complète de la stase nématique semble difficile à réaliser. Il est nécessaire, en effet, de tenir compte dans l'expression du potentiel intermoléculaire des forces d'interaction entre dipoles permanents, des forces que l'on désigne par forces de Van der Waals et qui conduisent à des forces de cohésion en  $r^{-7}$  (c'est à dire des forces de dispersion de LONDON essentiellement) et des forces de répulsion entre molécules. Le problème est rendu complexe par le fait que le milieu est fortement anisotrope et qu'il est constitué de molécules elles-mêmes anisotropes.

Une théorie de l'ordre à longue distance semblable à la théorie de Weiss du ferromagnétisme semble être une approximation convenable pour un traitement statistique de la stase nématique. Sur cette idée, BORN a proposé, dès 1916, une théorie qui suppose que les forces d'interaction sont essentiellement des forces d'orientation entre dipoles permanents Elles ne concorde pas avec l'expérience car elle prévoit en effet la ferroélectricité des stases nématiques, propriété qui n'a jamais été observée, bien qu'il reste des doutes à ce sujet (1,2). Le passage à l'état isotrope se ferait par un point de transition du deuxième ordre (point de Curie) aloxs qu'il s'agit en fait d'un changement de phase discontinu.

MAIER et SAUPE (3 - 6) ont proposé une théorie de l'ordre à longue distance basée sur l'hypothèse que les principales causes responsables de la formation de la stase nématique sont les forces de dispersion entre molécules.

Rappelons que les forces intermoléculaires se divisent en forces à longue distance (type Van der Waals) et forces à courte distance (force de valence ou chimique) (7).

Dans l'étude des forces à longue distance, il est habituel de considérer 3 types de forces : forces électrostatiques, forces d'induction, force de dispersion de London. Certains problèmes particuliers nécessitent l'introduction d'un quatrième type de forces : ce sont les forces de résonance. Si les forces électrostatiques et d'induction peuvent être expliquées classiquement, en revanche les forces de dispersion de London et de résonance sont strictement d'origine quantique.

L'énergie d'interaction à longue distance peut donc s'écrire de façon générale :

$$W = W_{es} + W_{ind} + W_{dis}$$

où

 $W_{es.}$  est l'énergie purement électrostatique résultant de l'interaction entre distributions permanentes de charges

W<sub>ind.</sub> est l'énergie d'induction de DEBYE et FALKENHAGEN qui représente l'interaction entre la distribution permanente de charges d'une molécule

et les moments induits dans une autre

W<sub>dis</sub>est l'énergie de dispersion de London qui exprime l'interaction entre deux distributions induites de charges.

L'énergie de dispersion de London joue un rôle important dans l'interaction de molécules comportant des doubles liaisons conjuguées ou de molécules aromatiques (8). Il en résulte que, lorsque deux molécules à double liaisons conjuguées ou deux molécules aromatiques s'approchent l'une de l'autre, les forces deviennent hautement directionnelles.

A cause de l'agitation thermique, les molécules dans la stase nématique ne sont pas tout à fait parallèles. Cet écart au parallé lisme est mesuré par la fonction "degré d'ordre" définie par

$$S = \langle P_2 | (\cos \Theta) \rangle$$

où  $\Theta$ est l'angle entre l'axe d'allongement de la molécule et l'axe d'isotropie du milieu, P<sub>2</sub> représente le polynôme de Legendre d'ordre 2, pris en moyenne thermodynamique.

Pour une orientation parfaite (cas du cristal), S=1. Pour le désordre complet (liquide isotrope), S=0. S est une fonction décrois<del>s</del> sante de la température.

La théorie statistique de Maier et Saupe prévoit les résultants suivants :

 toutes les stases nématiques ont le même degré d'ordre au voisinage du point de clarification (point de transition nématique - liquide isotrope)
 T<sub>c</sub>: S=0,44

- si on porte le degré d'ordre en fonction de la variable  $\overline{\zeta}$  définie par  $\overline{\zeta} = \frac{T}{T_c} \cdot \frac{Vn^2}{V_{nc}}$  2 où  $V_n$  est le volume molaire de la phase nématique à la température T, on obtient une courbe généralement valable pour toutes les stases nématiques. Les stases nématiques satisfont à ces lois au moins de façon qualitative.

Les propriétés de la stase nématique sont essentiellement des propriétés d'anisotropie aussi bien optique que magnétique, électrique et hydrodynamique. Ces propriétés sont en particulier utilisées pour orienter de façon uniforme une préparation nématique.

## ORIENTATION PAR LES PAROIS :

C'est un phénomène fondamental car les préparations nématiques sont limitées par des lames solides. Il est connu depuis longtemps que les parois possèdent la propriété d'orienter les molécules situées

à leur contact de façons diverses, suivant les traitements chimiques ou mécaniques subis par elles. Si les parois sont très propres (nettoyage chimique important), les molécules s'orientent perpendiculairement aux parois. Par contre, quand on frotte dans une certaine direction deux parois limitant une préparation nématique, l'axe d'isotropie de la préparation coïncide avec la direction de frottement (9).

### ACTION D'UN CHAMP .MAGNETIQUE :

Un champ magnétique extérieur se couple avec l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique du milieu nématique pour orienter celui-ci macroscopiquement et de façon uniforme.

En effet, les molécules organiques sont le plus souvent diamagnétiques c'est à dire qu'en présence d'un champ magnétique  $\overrightarrow{H}$ , elles développent un moment magnétique de même direction que le champ magnétique mais de sens opposé. Cette effet est **p**articulièrement marqué chez les molécules aromatiques.

Pour des raisons énergétiques, un noyau benzénique tend à mettre son plan parallèlement au champ magnétique. Néanmoins, l'énergie de couplage est très faible. Ainsi, pour un champ magnétique de IO 000 gauss, elle serait de l'ordre de  $5 \ge 10^{-21}$  erg soit  $10^6$  fois plus faible que l'énergie thermique kT. Pour une molécule isolée, l'alignement est donc complètement détruit par l'agitation thermique. Les molécules nématiques possèdent souvent deux noyaux benzéniques. En présence d'un champ magné-tique  $\vec{H}$ , la molécule tend à mettre son axe d'allongement dans la même direction que le champ. Dans le cas d'une préparation nématique, on a affaire, semble-t-il à un nombre élevé (typiquement N=10<sup>20</sup>) de molécules qui se meuvent ensemble. L'énergie de couplage,  $10^{20} \ge 5.10^{-21}$  erg est alors très supérieure à kT, ce qui explique succintement l'orientation par le champ magnétique.

### ACTION DU CHAMP ELECTRIQUE :

Un champ électrique extérieur se couple avec l'anisotropie de la constante diélectrique du milieu nématique mais le résultat de cette action est beaucoup plus complexe que dans le cas d'un champ magnétique. En général, le champ électrique produit une orientation qui dépend de la nature du cristal liquide. Pour de faibles fréquences, le champ électrique agit comme le champ magnétique. Pour des fréquences élevées, par suite de la création de moments induits, l'orientation se fait perpendiculairement au champ.

ACTION D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE OU D'UN GRADIENT DE VITESSE :

L'écoulement d'un fluide nématique en l'existence d'un gradient de température entraine une orientation des molécules du milieu nématique.

II-2 MOLECULES DONNANT NAISSANCE A LA STASE NEMATIQUE :

Il est impossible de définir la structure type d'une molécule donnant naissance à une stage mésomorphe. On rencontre le phénomène de mésomorphie chez des composés aromatiques, aliphatiques, polycycliques etc... Le plus simple des composés aliphatiques présentant une stage mésomorphe est l'acide 2,4 nonadiénoïque. Les plus simples parmi les composés aromatiques sont l'acide p-propoxy-benzoïque, l'acide p-butylbenzoïque, l'acide p-methoxyacinnamique.Il existe également des composés qui présentent plusieurs stages mésomorphes. Des exemples typiques sont : - le pelargonate de cholestérvl :

- 0	78°C		79°C	`	90,5°C	
cristal		smectique	-	cholestérique		liquide
				, ,		isotrope

Les substances qui présentent le phénomène de mésomorphie ont toutes en commun une anisotropie de la géométrie moléculaire. Les molécules de substances nématogènes sont allongées en forme de bâtonnets. Cette propriété n'est cependant pas suffisante pour l'apparition d'une stase mésomorphe. Par exemple, les molécules de n-décane ou n-dodécane sont très longues et étroites ; elles remplissent donc la condition d'anisotropie géométrique et pourtant ces composés ne témoignent pas de propriétés mésomorphes.

Pour donner éventuellement naissance à une stase mésomorphe, les molécules longues et étroites doivent posséder certains atomes ou groupements d'atomes auxquels sont associés des moments dipolaires permanents. La molécule elle-même doit être hautement polarisable.

Quelles sont les composantes moléculaires qui contribuent le plus à la polarisabilité d'une molécule ? D'une manière générale, on sait que la polarisobilité d'un atome augmente avec son rayon atomique, la polarisobilité d'une liaison entre 2 atomes augmente avec l'ordre de liaison La majorité des composés organiques mésomorphes ont un caractère aromatique et possèdent souvent par ailleurs des doubles ou triples liaisons.

Il est de plus nécessaire de maintenir la linéarité de la molécule. Si on prend l'éxemple du cycle benzénique, les dérivés ortho ou méta disubstitués ne donnent pas des molécules allongées et linéaires. Par contre les dérivés paradisubstitués le sont, Dans le cas particulier de substances nématogènes, une structure moléculaire type comporte 2 noyaux benzéniques reliés entre eux par un groupement central et substitués en para par des groupements terminaux.

Dans la stase mésomorphe, les interactions doivent être suffisamment fortes pour maintenir les molécules dans un arrangement parallèle après que la fusion se soit produite. Les groupements dipolaires que l'on rencontre peuvent être terminaux ou centraux. Les attractions supplémentaires sont dues à la présence de groupements polarisables tels que les cycles aromatiques. La façon dont les molécules s'empilent dans le réseau cristallin conditionne le type de stase mésomorphe que la substance montrera. Ainsi, un arrangement imbriqué de molécules parallèles donnera naissance à une mésophase nématique pourvu que le point de fusion ne soit pas trop élevé. Par contre un arrangement en couche dans le solide donnera naissance soit à une stase nématique soit à une stase smectique selon le point de fusion du composé.

L'importance relative des forces de cohésion latérale et terminale entre les molécules est prédominante. Un réseau cristallin dans lequel les cohésions intermoléculaires seraient fortes latéralement et faibles aux terminaisons donnera naissance probablement à une stase smectique, et si les cohésions latérales sont suffisamment fortes, cette stase smectique subsistera jusqu'à ce que le liquide isotrope soit formé. Des attractions latérales plus faibles conduiraient à l'apparition d'une stase nématique à partir, de la stase smectique avant de former le liquide isotrope. Pour un système de molécules allongées entre lesquelles il y aurait équilibre des attractions latérales et terminales, la stase nématique est plus probablement formée à partir de l'état solide. Si les groupements dipolaires sont situés aux terminaisons de la molécule, ils augmentent les attractions intermoléculaires terminales et favorisent donc le comportement nématique. Ainsi des longues chaînes alcoyl terminales favorisent l'apparition de propriétés smectiques puisqu'alors les interactions terminales sont faibles. Un critère général de la stabilité thermique de la mésophase est la température de clarification T<sub>c</sub> (transition mésophase liquide isotrope). En ce point Les forces responsables de l'ordre à longue

distance ne peuvent plus soutenir la concurrence de l'agitation thermique. Il y a donc une corrélation possible entre  $T_c$  et la structure moléculaire.  $T_c$  est le meilleur critère de pureté d'un composé mésomorphe. En effet, la transition stase mésomorphe - liquide isotrope est bien définie. Pour toute structure moléculaire de base, on trouve généralement qu'un accroissement de la polarité des groupes terminaux conduit à un abaissement de la température  $T_c$  de fusion isotrope. Une exception cependant, lorsque le gouppement central est un groupement carboxylique. La polarité du groupement central, pour des groupements terminaux donnés, influence également le point  $T_c$  du composé. Mais dans ce cas il n'est pas possible de relier simplement la polarité du proupement central et la valeur de  $T_c$ . En effet, des facteurs autres que la polarité, tels que la résonance, sont également à prendre en considération.

Dans le but de relier  $T_c$  à la structure moléculaire, de nombreuses recherches ont été effectuées dans les voies suivantes :

- variations de T<sub>c</sub> dans une série de composés homologues.

effet d'un changement du groupement central dans la molécule sur T<sub>c</sub>.
influence de la nature et du nombre de substituants d'un noyau aromatique sur le caractère mésomorphe.

Le comportement mésomorphe existe aussi chez des composés qui ne possèdent pas de moments dipolaires. Ainsi en est-il de la série de p, p'-di-n-alcoylazobenzène récemment synthétisés (10).

Les exemples de composés nématogènes que nous donnons sont du type :

pour lesquels X = -CH = N - CH. Ce sont donc des bases de Schiff (azométhines) (11).

On envisage deux séries de composés I et II :

 $I \begin{cases} R = nC_n H_{2n+1} \\ R' = nC_4 H_9 \end{cases}$ 

tableau 1

	Tableau:I	R-0-CH		۹ <sub>9</sub>
	Températur	e de transition en	fonction de R	
R	cristal-smectique1	smectique1-smectique2	smectique-nématique (ou cristal-nématique)	nématique-isotrope (ou smectique-isotrope)
CH3(a)			20	41
$C_2H_5(a)$			36	80
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			41	58,9
nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	46		59	75
n C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	49,6	52,5	57,8	70,2
n C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	58		70,4	78
$nC_7H_{15}$	63	64,6	74,1	76,4
nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2)Ref: 16 (	65,4			80,5

II 
$$\begin{cases} R = CH_{3}O(a) & C_{2}H_{5}O(b) \\ R' = nC_{n}H_{2n+1} \end{cases}$$

tableau 2

Habituellement les températures de transition mésomorphe – isotrope, pour une série homologue, décroissent quand croît la longueur de chaine, après être parfois passées par un maximum pour n = 2 - 4. Dans le cas des composés de la série I par exemple, on se rend compte d'une tendance inverse pour les transitions (fig. 1) nématique – isotrope, smectique – isotrope, cristal – nématique, cristal – smectique. On remarque également une alternance régulière des valeurs paires de n aux valeurs impaires. La courbe qui relie les points de transition pour les composés avec n pair se trouve au-dessus de celle correspondant aux n impairs. Cette alternance dans les températures de transition est tout à fait commune et a été expliquée par G.W. GRAY (12) sur des bases d'analyse conformationnelle.

GRAY suppose en effet qu'une chaine alcoyl dans une base de Schiff adopte la conformation "cog-wheel" plutôt que la conformation "zig-zag" de la chaine carbonée.

conformation "cog-wheel"

conformation "zig-zag"

Lorsqu'on passe d'un méthyl à un propyl puis pentyl et heptyl (série impaire), ou bien qu'on passe d'un groupement éthyl à un butyl puis hexyl et octyl (série paire), il se produit dans la longueur de la chaine alcoyl une variation constante.

Si la température de la transition nématique - isotrope est déterminée par les attractions intermoléculaires terminales, on doit s'attendre à ce que ces forces de cohésion varient et plus précisément décroissent de façon régulière quand on passe d'un membre à un autre, d'une série paire ou d'une série impaire. Quand on passe d'un membre au suivant dans une série impaire, on rajoute le groupement :



Points de fusion (pf) et de clarification (Tc) de composés du type:

22

$$CH_3O \longrightarrow X \longrightarrow C_nH_{2n+1}$$

X	C = N(a)	N= C (c)
	l	l i i i
	Н	н
		•

Н	p.f (°C)	Tc(°C)	p.f (°C)	Tc (°C)

86

2			θ1	
3	42	57	58	58
4	22	47(b)	46	48
5	38	58	48	64

(a) ref.: 15

1

(b) ref.: 16

(c) ref.: 17

 $\begin{pmatrix} \theta | l \\ \mu_{LLE} \end{pmatrix}$


Quand on passe d'un membre au suivant dans une série paire, on rajoute le groupement CH<sub>2</sub> --- CH<sub>3</sub>

Le vecteur force terminale d'une chaine alcoxy avec un nombre pair d'atomes de carbone dans une conformation "cog-wheel", dévie de l'axe d'allongement de la molécule, contribue ainsi plus aux cohésions latérales et destabilise la phase nématique. Les mêmes arguments prédisent pour les transitions smectique - nématique, une alternance opposée. Les membres d'une série impaire devraient montrer un domaine de température plus élevé à cause de Ja plus faible stabilité de la stase nématique par rapport à la stase smectique. Or ce n'est pas le cas des composés de la série I. On peut donc conclure que le facteur prépondérant dans la transition vers l'état nématique - isotrope est le même. Cette alternance est dûe à des variations dans la densité d'empilement; semblables à celles responsables des fluctuations dans le point de fusion d'une série homologue de n-paraffines (fig. 2).

Par comparaison avec les n - paraffines paires, il est supposé qu'un groupement alcoxy impair (en comptant l'oxygène comme un méthylène), dans les composés de la série I, occupe plus de place en longueur pour une masse donnée, que les groupements pairs aussi bien dans les phases cristalline que smectique et nématique (13).

Pour les composés "pairs" l'axe d'allongement de la molécule prend une position angulaire par rapport à l'axe cristallographique c , comme dans le cas des paraffines et des mono-et diacides carboxyliques correspondants (18).

Cet hypothèse d'empilement dans les stases mésomorphes est basée sur l'alternance parallèle des courbes de transition des composés de la série I.

Il apparait ainsi que les forces responsables des structures des différentes phases sont semblables et que la division en interactions latérales et terminales, comme déterminant la stabilité de la phase, est moins étroite que ce que l'on pense.

Par analogie donc avec les n-paraffines, il est probable que les substituants (chaines alcoyl ou alcoxy) existent dans une conformation "zig-zag" pratiquement rigide, dans toutes les phases qui présentent des transitions alternées, puisque ceci est responsable des fluctuations dans les points de fusion des n - paraffines.



Ref: 14

Dans cette série I, la résultante des forces attractives, même dans les phases cristalline et smectique, doit être suffisamment faible pour permettre aux facteurs configurationnels des chaînes alcoyl ou alcoxy de devenir prépondérants lors des transitions.

### BIBLIOGRAPHIE

\_\_\_\_\_

1	R. WILLIAMS, G. HEILMEIER	J. Chem. Phys. 44 (2), p, 638 (1966)
2	G. HEILMEIER	J. Chem. Phys. 44 (2), p, 644 (1966)
3	W. MAIER, A. SAUPE	Z. Naturforsch 13 a, p, 564 (1958)
4	W. MAIER, A. SAUPE	Z. Naturforsch 14 a, p, 235 (1959)
5	W. MAIER, A. SAUPE	Z. Naturforsch 15 a, p, 287 (1960)
6	A. SAUPE	A. Naturforsch 15 a, p, 815 (1960)
7	HIRSCHFELDER, CURTISS,	"Molecular theory of gases and
	BIRD	liquids" - John Wiley (1954)
8	P.L. DAVIES, C.A. COULSON	Trans. Faraday Soc. 48, 777 (1952)
9	P. CHATELAIN	"Cristaux liquides" - Bull. Soc.
		Franç. Miné Cristallog. vol. 77,
		p. 323 à 352 (1954)
10	J. VAN DER VEEN, W.M. de	Lolec. Cryst. liq. cryst.
	JEU, A.H. GROBBEN, J. BOVEN	(à paraitre)
11	The chemistry of the carbon-nit	rogen double-bond
	S. PATAI - Ed. Interscience - P	ublishers - London (1970)
12	G.W. GRAY	"Molecular structure and the proper-
		ties of liquid crystals" - Academic
		Press New York (1962)
13	H.J. DIETRICH, E.L. STEIGER	Molecular crystals, liquid crystals
		vol. 16, p. 263 (1972)
14	J.S. DORE, P.R. PATEL	"Liquid crystals" Proceedings of the
		International conference on liquid
		crystals held at Kent State Univer-
		sity August 16.20.1965 edited by
		G.H. BROWN, G.J. DIENES, M.M. LABES
		GORDON and BREACH Science Publishers
		NY 363 (1967)
15	H. KELKER, B. SCHEURLE	Ang. Chemie 81, 903 (1969)
16	H. KELKER, B. SCHEURLE	
	R. HATZ, W. BARTSCH	Ang. Chemie 82, 984 (1970)
17	H.M. ROSENBERG, R.A. CHAMPA	Molec. cryst. liq. 11, 191 (1970)
18	R.W. WYCKHOFF	"Crystal structure" Sec. ed.
		Interscience publishers New York
		(1966)

### CHAPITRE - III -

\_\_\_\_\_

EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX LIQUIDES

\_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_

III-1 BIBLIOGRAPHIE DE L'EFFET RAMAN DANS LES STASES MESOMORPHES -

La première étude relative à l'effet Raman d'une substance présentant une stase mésomorphesdate de 1945 et a été faite par R. FREYMANN et R. SERVANT (1). Dans cette étude, les auteurs ne notent aucun changement notable entre les raies Raman de la stase solide et de Ja stase nématique du paraazoxyanisole (PAA). Une raie (1247 cm<sup>-1</sup>) disparait par contre à l'état isotrope. Ils en concluent donc que le PAA existe sous deux formes et qu'une seule subsiste à l'état liquide isotrope ; l'état nématique se rapproche donc plus de l'état cristallin que de l'état liquide isotrope et l'effet Raman permet de distinguer nettement les phases nématique et liquide isotrope.

Il faut ensuite attendre 1965 pour voir réapparaitre dans la littérature un article traitant de l'effet Raman d'une substance nématogène (2). Dès lors, et alors que la spectrométrie Raman connait un renouveau grâce à l'apparition des premiers lasers comme source excitatrice des spectres Raman, on va voir apparaitre une foule de travaux portant sur les stases mésomorphes dans tous les domaines et en particulier celui des vibrations moléculaires. De nombreuses équipes de chercheurs se sont alors mis à l'étude des spectres Raman des stases mésomorphes (3 - 26). Les recherches effectuées concernent surtout la série des composés alcoxyazoxybenzène



et traitent de domaines divers tels que :

- transition de phase

-mesures des largeurs de raies et détermination de barrières de potentiel

- spectres Raman de basses fréquences
- infra-rouge lointain

- mesure du degré de dépolarisation des raies Raman etc...

Des études ont été également faîtes sur des substances présentant des stases cholestérique et smectique et sur des substances lyotropes.

#### III-2 CHOIX D'UNE MOLECULE NEMATOGENE : LE M.B.B.A.

Le composé que nous avons retenu fait partie de la série des bases de Schiff (27). C'est la para-méthoxy-benzylidène-para-n-butylaniline synthétisé récemment (28), désigné couramment par les initiales M.B.B.A. et qui a pour formule développée :

$$CH_3 = 0 - C_6H_4 - CH = N - C_6H_4 - C_4H_9$$

C'est un composé de couleur jaune pâle caractérisé par un point de fusion nématique  $T_N = 20^{\circ}$ C et un point de fusion isotrope (point de clarification)  $T_C = 44^{\circ}$ C, ces deux caractéristiques dépendant fortement du degré de pureté du produit. Il a pour provenance deux origines différentes (29,30). Il a essentiellement l'avantage de présenter une stase mésomorphe à température ambiante ce qui longtemps a semblé devoir le vouer à un important développement technologique (31), bien qu'il soit assez instable chimiquement. En effet, par hydrolyse, le M.B.B.A. se décompose en p-anisaldéhyde (pAde) est en p-n-butyl-aniline (pBA) selon la réaction :

$$CH_{3} = 0 - CH = N - O - C_{4}H_{9} + H_{2}O$$
  
 $\frac{1}{2} CH_{3} = 0 - O - C_{H}^{0} + C_{4}H_{9} - O NH_{2}$ 

Cet équilibre est fortement déplacé dans le sens 1 (32,33). l'évolution temporelle de cette réaction a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse par A. DENAT et ses collaborateurs sur un échantillon de MBBA contenu dans une cellule hermétique. Ces auteurs ont aussi déterminé la constante de vitesse k' relative à l'hydrolyse définie par :

$$d\left[C\left(pBA\right)\right]/dt = k\left[C\left(MBBA\right)\right]\left[C\left(H_{2}0\right)\right] = k'\left[C_{0}(H_{2}0)\right]\left[-C(pBA)\right]$$

 $C_0(H_20)$  étant la concentration initiale en eau. Cette relation a été vérifiée expérimentalement et k' a été déterminé :

$$k' = 1,3 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$
.

L'hydrolyse du M.B.B.A. modifie ses propriétés physiques telles que les températures de transition et la résistivité. Ainsi la température de clarification T<sub>c</sub> décroit avec la concentration des produits d'hydrolyse. Cette varation put ainsi être décrite par la relation.

où k = 8,2 si  $\triangle$  C représente la v**an**iation en % de la concentration en pBA (ou pAde) qui apparaît dans l'échantillon.

Pour conserver un échantillon de M.B.B.A. avec les caractéristiques maximales, il faut utiliser, lors de son stockage, des méthodes qui ralentissent le déplacement de l'équilibre d'hydrolyse (conservation au froid) ou des méthodes déplaçant l'équilibre dans le sens de la formation du M.B.B.A. (M.B.B.A gardé au contact de tamis moléculaire desséchant ou sous un bon vide).

Malgré cette instabilité chimique, nous avons retenu ce composé pour plusieurs raisons. Il est de structure simple et ne possède qu'une stase mésomorphe, de type nématique, qui, et c'est la raison essentielle de notre choix, apparaît à température ambiante. C'était d'ailleurs en 1970, le seul composé nématique à température ambiante. L'instabilité chimique du M.B.B.A n'est pas gênante en spectroscopie Raman. En effet la cellule Raman qui contient l'échantillon est scellée sous vide, l'échantillon lui-même étant éventuellement distillé sous vide élevé  $(10^{-5}$  torr) avant d'y être introduit.

Depuis 1970, de nombreux composés nématiques à température ambiante ont été synthétisés. Ainsi en est-il des composés du type :

$$R - O = N = N - O = R$$

pour lesquels  $R = n C_4 H_9$ ,  $n C_5 H_{11}$ ,  $n C_6 H_{13}$  (34)

et du composé

$$CH_{3} = 0 - C_{4}H_{9}$$
  
(35, 36).

Un mélange eutectique des composés

$$CH_{3} = 0 - O = N = N - O - C_{4}H_{9}$$
 et  

$$CH_{3} = 0 - O = N = N - O - C_{4}H_{9}$$

présente également une phase nématique à température ambiante et est stable chimiquement (37,39)

Les propriétés physiques :

- propriétés diélectriques (40)

- propriétés magnétiques (41)

- élasticité, viscosité (42,43)

- indices de réfraction (44,45)

ont été étudiées.

; Ainsi que nous le verrons par la suite (chapitre VI) le spectre Raman du MBBA est très voisin de celui du B.A. Afin d'en donner l'attribution nous avons été amenés à effectuer le calcul complet du spectre du B.A. BIBLIOGRAPHIE

Ann. Phys. 20, p. 131 (1945) R. FREYMANN, R. SERVANT 1 2 K. KOLLER, K. LORENZEN, G.M. Z. für Physik. Chemie, NF SCHWAB Bd 44, 101 (1965) A.S. LVORA, M.M. SUSH-Optics and Spectroscopy - suppl. 2 3 CHINSKŤÍ Molecular spectroscopy p. 139 (1963) A.S. LVORA, L.M. SABIROV 4 Opt and Spectr p. 322 (1968) L.M. AREFEV, M.M. SUSHvol. 24 CHINSKŤÍ A.S. LVORA, V.A. CHIRKOV 5 V.A. ZUBOV, M.M. SUSHCHINKŤŤ Opt. and Spectr. p.88 (1968) A.S. ZHDANOVA, L.F. MOROZOVA 6 Ppt. and Spectr. vol. 26 (2) G.V. PEREGUDOV, M.M. SUSHCHINKII p. 112 (1969) M. YA. TSENTER, YA.S. BOBOVITCH Opt. and Spectr. p. 27 (1970) 7 N.M. BELYAEVSKAYA A.S. ZHDANOVA, V.S. GORELIC 8 Opt. and Spectr. p. 490 (1971) M.M. SUSHCHINSKİİ NABIL.M. AMER, Y.R. SHEN, Phys. Rev. Lett. 24 (13) 9 H. ROSEN p. 718 (1970) J. Chem. Phys. 56 (6) p. 2654 (1972) 10 NABIL.M. AMER, Y.R. SHEN 11 B.J. BULKIN, D. GRUNBAUM, J. Chem. Phys. 51 (4) p. 1602 A.V. SANTORO (1969). **q**2 B.J. BULKIN, F.T. PROCHASKA J. Chem. Phys. 54 (2) p. 635 (1971) B.J. BULKIN, K. KRAM PLAN J. Amer. Chem. Soc. 93,23, 5998, 13 (1971).14 B.J. BULKIN, N. KRISHNAMACHARI J. Amer. Chem. Soc. 94, 4 1109 (1972)B.J. BULKIN, WAI. BONG LOK 15 J. of Phys. Chem. 77 (3) 326 (1973).16 B.J. BULKIN, F.T. PROCHASKA J. Chem. Phys. 55 (12) D.L. BEVERIDGE p. 5828 (1971) 17 J.M. SCHNUR, M. HASS, W.L. ADAIR Physics letters 41 A nº 4 p. 326 (1972)18 Phys. Rev. Lett. vol. 29 (17) J.M. SCHNUR p. 1141 (1972) Phys. Rev. Lett. 23 (17) p. 947 19 R. CALLENDER, P.S. PERSHAN (1969)20 D.V.G.L. NARASIMHA RAO Physics letters 37 A (5) p. 383 (1971)

Molecular crystals liq. cryst. 21 R. CHANG (1971) vol. 12 p. 105 Phys. Rev. Lett. 27 (7) p. 379 W.J. BORER, S.S. MITRA 22 (1971)C.W. BROWN Résultats non publiés. 23 C. JAUBERTHIE N. KIROV, P. SIMOVA Physics letters 37 A (1) p. 51 24(1971)Spectrochim. Acta 29 A p. 55 N. KIROV, P. SIMOVA 25 (1973)J. Amer. Chem. Soc. 94, 24 p. 8605 26 C.H. WANG, A.L. LEU (1972)27 The Chemistry of carbon-nitrogen double-bond S. PATAI Interscience Publishers London (1970) Ang. Chemie int. ed. vol. 8 Nº 11 28 H. KELKER, B. SCHEURLE p. 884 (1969) 29 RIEDEL.DE.HAEN AG Seelze - Hannover Princeton organics, Princeton, New Jersey 08540 30 Ossay liquid crystal group in "La recherche" vol. 2 nº 12 p. 433 (1971) 31 A. DENAT, B. GOSSE, J.P. GOSSE Chem. Phys. Lett. 18 (2) p. 235 (1973) 32 A. DENAT, B. GOSSE, J.P. GOSSE J. Chimie Physique 70 (2) p. 319(1973) 33 34 J. VAN DER VEEN, W.H. de JEU Molec. cryst. liquid cryst. A.H. GROBBEN, J. BOVEN (1972), vol. 17 p. 291 Molec. Cryst. liquid crystals I. TEUCHER, C.M. PALEOS 35 vol. 11 p. 187 (1970) M.M. LABES M. SORAI, S. SEKI : Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (10) p. 2887 (1971) 36 R. STEINSTRÄSSER : Deutsche Patentanmeldung 20149897 (1970) 37 R. STEINSTRÄSSER, L. POHL : Tetrahedron letters 22, 1921 (1971) 38 H. KELKER, B. SCHEURLE, R. HATZ, W. SARTSCH : Aug Chem. 82 (24) p. 984 39 (1970)F. RONDELEZ : Thèse 3ème cycle Paris (1970) 40 H. GASPAROUX, B REGAYA :, J. PROST, Comptes rendus 272 (B) 1168 (1971) 41 I. MARTINOTY, S. CANDAU : Molec.cryst. Liq. crystals 14, 243 (1971) 42 H. GRÜLER, T.J. SCHEFFER, G. MEIER : Z. Naturforsch (1972) 27 a, 966 43 M. BRUNET-GERMAIN : Comptes rendus 271 (B), 1075 (1970) 44 I. HALLER, H.A. HUGGINS, M.J. FREISER : Molec.cryst, liq. crystals 45 (1972) 16, 53.

CHAPITRE - IV -

IV-1 METHODE DE CALCUL

IV-1.2 GEOMETRIE DE LA MOLECULE DE BENZYLIDENE-ANILINE

Pour la molécule de N (benzylidène) aniline, que ce soit à l'état solide ou en solution, l'énergie ninimale est atteinte pour une conformation non coplanaire, contrairement aux molécules isoélectroniques, stilbène et azobenzène. Ce phénomène est mis en évidence par de nombreuses méthodes (1). Dans le spectre ultra-violet de la benzylidène-aniline (que nous désignons dans la suite par les initiales B.A.) l'intensité de transition  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{T}^*$  des électrons du groupement azométhine-- CH = N -- est beaucoup plus faible que celle que l'on attend pour un composé plan. Des calculs basés sur le spectre U.V. (2 - 4) montrent l'existence d'un angle de torsion de 55° du cycle aniline par rapport au plan de groupement azométhine dans le B.A. dû à l'encombrement stérique des 2 atomes d'hydrogène dans le cycle aniline et le groupement azométhine. Des mesures de moments dipolaires indiquent que les bases de Schiff aromatiques ont une configuration trans (5). L'analyse par rayons X montre que le plan du cycle aniline fait avec le plan de groupement azométhine un angle de 55° et que l'angle entre le plan du cycle benzylidène et ce même groupement est de 10° (6,7)Ce résultat est également expliqué par un modèle simple qui tient compte de l'influence de l'énergie des électrons W et des interactions non liantes sur la conformation de la molécule (8). D'autre part, aussi bien les spectres de résonance magnétique nucléaire que les spectres infrarouge indiquent qu'un substituant en para dans le cycle aniline n'exerce

pas un effet appréciable sur le groupement azométhine. Dans notre calcul à priori des fréquences de vibration du B.A., nous avons utilisé une géométrie simplifiée déduite de la géométrie obtenue par BÜRGI et DUNITZ à la suite d'un calcul d'orbitales moléculaires de Hückel étendues. Tous les angles de liaisons ont été pris égaux à 120°, toutes les liaisons CH ont la valeur 1,084 Å. Les liaisons CC des angles benzéniques sont de 1,397 Å. En ce qui concerne le groupement azométhine



la liaison CN simple a pour longueur 1,460 Å, la liaison NC double 1,237 Å, la liaison CC, 1,496 Å.

l'angle de torsion du cycle aniline est de 55,2°, l'angle de torsion du cycle benzylidène est de 10,3°.

Nous donnons en annexe A VII les coordonnées cartésiennes des atomes du B.A. :

- dans un repère XYZ d'origine l'atome 6 (voir fig. 7) tel que l'axe X passe par les atomes 6 et 7 ; l'axe Y est perpendiculaire à X, dans le plan défini par les atomes 6, 7 et 8 est tel que Y (3) > 0 ; l'axe Z est tel que le trièdre XYZ soit direct.

- dans un repère translaté du précédent au centre de gravité de la molécule.

- dans le repère principal d'inertie.

Nous donnons également les moments principaux d'inertie, les constantes rotationnelles et les paramètres d'asymétrie (9) La figure 1 présente le modèle moléculairede labenzylidène-aniline.

IV - 1b EMPLOI DES COORDONNEES LOCALES

On peut considérer les dérivés du benzylidène-aniline comme une juxtaposition de 3 motifs moléculaires.

2 motifs benzéniques du type

- pour le premier cycle  $X = X_1$ , Y = N



Fig. 1 MODELE MOLECULAIRE DE LA N/BENZYLIDENE/ANILINE

- pour le second cycle X = C ,  $Y = Y_2$ Un motif central simple



La construction de ces matrices est automatique puisque nous disposons des programmes adéquats (10), donnant accès aux coordonnées cartésiennes principales, ainsi qu'aux matrices  $G_R$  et  $F_R$ qui nous permettent de construire les matrices  $G_S$  et  $F_S$  en introduisant la symétrie de la molécule au moyen d'une matrice U. Le calcul des fréquences revient à diagonaliser :

|GF - AE| = 0

Nous nous servons alors du programme LSMB mis au point à TOKYO par l'équipe de T. SHIMANOUCHI (11).

Les données d'entrée sont :  $\phi$ , Z, L<sub>G</sub> et  $\Lambda_i$  exp (10).

Dans le cas d'un simple calcul à priori de fréquences, les sorties sur imprimante sont :

- la matrice P.E.D. de distribution d'énergie potentielle suivant les coordonnées de symétrie.

- le jacobien J.

- la matrice P.E.F. de distribution d'énergie potentielle suivant les constantes de force.

- la matrice carrée L qui décrit les modes normaux.

Le problème majeur qui reste à résoudre est donc d'obtenir un champ de force, modèle fiable, capable d'expliquer les fondamentales, transféré de molécule5 à groupements voisins.

Puisque nous découpons la molécule en 2 motifs distincts, l'un benzénique X V et l'autre central type aldéhyde H C ,

nous avons choisi de travailler dans l'espace des coordonnées de symétrie locale au sens de T. SHIMANOUCHI. Ceci revient à substituer la notion

37

c -

de constantes de force de groupe à celle de fréquences de groupe caractéristiques. Il nous fallait alors utiliser les coordonnées de symétrie dérivées des expressions que T. SHIMANOUCHI a systématisées (12).

Dans cet espace les constantes de force ne sont influ encées que par les substituants les plus proches et le champ de force correspondant,champ de force de symétrie locale (L.S.F.F.), déjà connu, nous permettra toutes les vérifications nécessaires.

Nous avons décomposé les coordonnées du B.A comme l'indique la figure 2 pour les mouvements plan (pour chaque groupe) et la figure 3 pour les mouvements hors plan. Cette méthode présente deux avantages :

- lorsque nous calculerons les spectres de dérivés du B.A., il nous suffira d'ajouter les blocs de groupe  $X_1$  et  $Y_2$  sans avoir aucune modification à apporter aux blocs figurant dans les figures 2 et 3 - pour chacun des groupes X - Y, c'est à dire pour les blocs indiqués cycle 1 et cycle 2, les termes de  $F_S$  figurant dans les blocs  $A_1$  et  $B_1$  correspondent aux classes  $A_1$  et  $B_1$  d'un benzène  $C_{2v}$  et les valeurs numériques des termes de force sont exactement celles du benzène en ce qui concerne les mouvements plan.

Il en est de même pour les blocs marqués  ${\rm A}_2$  et  ${\rm B}_2$  pour les mouvements hors plan.

Le regroupement effectué revient à considérer chacun des cycles de symétrie  $C_s$  en regroupant dans la classe A' les coordonnées provenant des classes  $A_1$  et  $B_1$  (pour les mouvements plans) et dans la classe A'' celles de  $A_2$  et  $B_2$  (mouvements hors du plan).

IV-2 CHAMP DE FORCE DU BENZENE -

Malgré la complexité relative du cycle aromatique, de très nombreux auteurs ont cherché à expliquer les propriétés des spectres de vibration du benzène et de ses espèces deutériées. LA LAU et SNYDER (13), auteurs du travail le plus récent, déterminent un champ de force de valence en reprenant les conclusions émises par SCHERER (14) en 1964 "un champ de force de valence de 26 constantes de force donne un meilleur accord pour les mouvements dans le plan qu'un champ de force d'UREY et BRADLEY (U.B.) à 38 paramètres". Cependant, dès 1966, HARADA et SHIMA-NOUCHI (15) (notés H.S.) ont proposé un champ de force U.B. à 22 paramètres pour les mouvements dans le plan et 10 paramètres pour les mouvements hors du plan. En ce qui concerne les mouvements hors du plan,





4σ

le travail le plus récent (16) ne mentionne pas davantage les résultats d'HARADA et SHIMANOUCHI.

Dans le but de calculer le spectre du B.A., un champ de force de type U.B. est beaucoup plus simple d'emploi qu'un champ de valence, c'est la raison de notre choix. Nous avons donc été amenés à utiliser le champ déterminé par HARADA. Dans le cas du B.A., il est nécessaire d'utiliser un benzène de symétrie inférieure à D<sub>6h</sub>. Nous avons donc déterminé les coordonnées de symétrie des différents benzènes dans le but de raffiner le champ de force des benzènes d<sub>0</sub> et d<sub>6</sub> symétriques sur l'espèce méta d<sub>3</sub> que n'avaient pas considéré H.S.

IV-20 COORDONNEES DE SYMETRIE DES DIFFERENTS BENZENES -

La symétrie la plus élevée de la molécule totalement symétrique est D<sub>6h</sub>, nous utilisons les paramètres moléculaires suivants déterminés par STOICHEFF (17) :

 $R_{CH} = 1,084$  Å,  $R_{CC} = 1,397$  Å, tous les angles sont égaux à 120°.

Les coordonnées internes se décomposent en :

- 6 étirements CH
- 6 étirements CC

- 6 déformations angulaires CCC

- 12 déformations angulaires CCH

- 6 déformations hors du plan CH

- 6 torsions autour des liaisons CC (24 au sens de MIYAZAWA)

On a de plus 6 redondances locales (autour de chacun des atomes de carbone), 3 redondances dans le plan et 3 redondances hors du plan.

Dans les figures 4 et 5 nous donnons la numérotation des atomes et des coordonnées internes dans le plan et hors du plan du benzène.

A partir de ces coordonnées internes on définit 36 coordonnées de symétire locale (fig. 6)

Les 20 coordonnées de symétrie (au sens de Wilson) du benzène d $_0$  <sup>(ou</sup> d $_6$ ) utilisées par H.S., sont reproduites dans les tableaux

1 et 2. Ces coordonnées de symétrie tiennent compte de la redondance du cycle. Remarquons que pour les classes dégénérées  $E_{1g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$ ,  $E_{2u}$  il n'intervient qu'une coordonnée d'un type donné par classe. Lorsqu'au lieu de considérer un benzène  $D_{6h}$  on s'intéresse à un benzène  $C_{2v}$ , à chaque coordonnée de type a du benzène  $D_{6h}$  doit correspondre une



Fig:5 COORDONNEES INTERNES ET NUMEROTATION





Fig:6 COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE



$$t_{i} = \Delta R_{i}$$

$$s_{i} = \Delta r_{i}$$

$$\Psi_{i} = R(\Delta \varphi_{i} - \Delta \varphi_{i+1}) / (2)^{1/2}$$

$$\varphi_{i} = R(2\Delta \beta_{i} - \Delta \varphi_{i} - \Delta \varphi_{i+1}) / (6)^{1/2}$$

$$\delta_{i} = \Delta \Theta_{H_{i}} \cdot \sin \beta_{i}$$

$$\delta_{i} = (\Delta z_{i} + \Delta z_{i}' + \Delta z_{i}'' + \Delta z_{i}''') / 4$$

R = distance CC à l'équilibre



## Tableau: 1 45

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE D6H

CLASSE A<sub>19</sub>  

$$S_1 = (6)^{-\frac{1}{2}}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6)$$
  
 $S_2 = (6)^{-\frac{1}{2}}(t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6)$   
CLASSE A<sub>29</sub>  
 $S_3 = (6)^{-\frac{1}{2}}(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{1}{6})$   
CLASSE B<sub>29</sub>  
 $S_4 = (6)^{-\frac{1}{2}}(\frac{5}{1} - \frac{5}{2} + \frac{5}{3} - \frac{5}{4} + \frac{5}{5} - \frac{5}{6})$   
 $S_5 = (6)^{-\frac{1}{2}}(\frac{5}{1} - \frac{5}{2} + \frac{5}{3} - \frac{5}{4} + \frac{5}{5} - \frac{5}{6})$   
 $S_5 = (6)^{-\frac{1}{2}}(\frac{5}{1} - \frac{5}{2} + \frac{5}{3} - \frac{5}{4} + \frac{5}{5} - \frac{5}{6})$   
 $S_5 = (6)^{-\frac{1}{2}}(\frac{5}{1} - \frac{5}{2} + \frac{5}{3} - \frac{5}{4} + \frac{5}{5} - \frac{5}{6})$   
 $S_5 = (12)^{-\frac{1}{2}}(2s_1 - s_2 - s_3 + 2s_4 - s_5 - \frac{5}{6})$   
 $S_7 = (12)^{-\frac{1}{2}}(2s_1 - s_2 - s_3 + 2s_4 - s_5 - \frac{5}{6})$   
 $S_8 = (12)^{-\frac{1}{2}}(2s_1 - s_2 - \frac{5}{3} + 2s_4 - \frac{5}{5} - \frac{5}{6})$   
 $S_8 = (12)^{-\frac{1}{2}}(2s_1 - s_2 - \frac{5}{3} + 2s_4 - \frac{5}{5} - \frac{5}{6})$   
 $S_9 = (2)^{-1}(\frac{4}{2} - \frac{4}{3} + \frac{4}{5} - \frac{4}{6})$   
CLASSE E<sub>19</sub>

$$S_{10} = (3/52)^{1/2} (2 \aleph_1 + \aleph_2 - \aleph_3 - 2 \aleph_4 - \aleph_5 + \aleph_6) + (39)^{-1/2} (S_1 + 2S_2 + S_3 - S_4 - 2S_5 - S_6)$$

# Tableau: 2 46

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE D6H

$$\frac{\text{CLASSE A}_{2u}}{S_{11} = (6)^{1/2} (\gamma_{1} + \gamma_{2} + \gamma_{3} + \gamma_{4} + \gamma_{5} + \gamma_{6})}{S_{12} = (6)^{-1/2} (s_{1} - s_{2} + s_{3} - s_{4} + s_{5} - s_{6})}{S_{13} = (6)^{-1/2} (\phi_{1} - \phi_{2} + \phi_{3} - \phi_{4} + \phi_{5} - \phi_{6})}$$

$$\frac{\text{CLASSE B}_{2u}}{S_{14} = (6)^{-1/2} (\psi_{1} - \psi_{2} + \psi_{3} - \phi_{4} + \phi_{5} - \phi_{6})}{S_{15} = (6)^{-1/2} (\psi_{1} - \psi_{2} + \psi_{3} - \psi_{4} + \psi_{5} - \psi_{6})}$$

$$\frac{\text{CLASSE E}_{2u}}{S_{16} = (2)^{-1} (S_{1} - S_{3} + S_{4} - S_{6})}{S_{17} = (12)^{-1/2} (2\gamma_{1} - \gamma_{2} - \gamma_{3} + 2\gamma_{4} - \gamma_{5} - \gamma_{6})}$$

$$\frac{\text{CLASSE E}_{1u}}{S_{18} = (12)^{-1/2} (2s_{1} + s_{2} - s_{3} - 2s_{4} - s_{5} + s_{6})}{S_{19} = (10)^{-1/2} (t_{1} - t_{3} - t_{4} + t_{6})}$$

$$+ (20)^{-1/2} (-2\phi_{1} - \phi_{2} + \phi_{3} + 2\phi_{4} + \phi_{5} - \phi_{6})$$

 $\left(\begin{array}{c} 805\\ 0006\end{array}\right)$ 

coordonnée de type b équivalente pour le cas  $D_{6h}$ . Il est donc nécessaire de savoi**r** traiter la redondance cyclique du benzène.

### EXPRESSION DE COORDONNEES DE REDONDANCES

M

La représentation générale des mouvements de vibrations se décompose suivant les coordonnées internes en :

$$\int (R_{CC}) = 1 A_{1g} + 1 E_{2g} + 1 B_{2u} + 1 E_{1u}$$

$$\int (\phi CCC) = 1 A_{1g} + 1 E_{2g} + 1 B_{1u} \neq 1 E_{1u}$$

$$\int (r_{CH}) = 1 A_{1g} + 1 E_{2g} \neq 1 B_{1u} + 1 E_{1u}$$

$$\int (\phi_{CCH}) = 1 A_{2g} + 1 E_{2g} + 1 B_{2u} + 1 E_{1u}$$

$$\int (\phi_{CCH}) = 1 A_{2u} + 1 B_{2g} + 1 E_{1g} + 1 E_{2u}$$

$$\int (\phi_{CC}) = 1 A_{1u} + 1 B_{2g} + 1 E_{1g} + 1 E_{2u}$$

Ceci permet de donner la structure des relations de redondances :

$$\int (\text{redondances}) = 1 \text{ A}_{1g} (\phi) \oplus 1 \text{ E}_{1u} (R, \phi) + 1 \text{ E}_{1g} (\zeta) \oplus 1 \text{ A}_{1u}(\zeta)$$

Si l'obtention de la redondance  $E_{1u}$  (R,  $\phi$ ) présente quelques difficultés (18), les redondances en  $\zeta$  et  $\phi$  s'obtiennent directement :

<sup>A</sup><sub>1g</sub> -<sup>1/2</sup>  
<sup>S</sup> ccc = (6) (
$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$
))  
<sup>A</sup><sub>1u</sub> -<sup>1/2</sup>  
<sup>S</sup> = (6) ( $\zeta_{12} + \zeta_{23} + \zeta_{34} + \zeta_{45} + \zeta_{56} + \zeta_{61}$ )  
<sup>E</sup><sub>1g</sub> -<sup>1/2</sup>  
<sup>S</sup> ( $\zeta_{12} + 2\zeta_{23} + \zeta_{34} + \zeta_{45} - 2\zeta_{56} - \zeta_{61}$ )

Considérons les redondances de la classe  $E_{1u}$ ; elles mettent en jeu des coordonnées de symétrie en

$$R(s_{R,a}^{E_{1u}} et s_{R,b}^{E_{1u}}) et \phi(s_{A,a}^{E_{1u}} et s_{A,b}^{E_{1u}}) suivantes :$$

$$s_{R,a}^{E_{1u}} = (12)^{-\frac{1}{2}} (t_{1} + 2t_{2} + t_{3} - t_{4} - 2t_{5} - t_{6})$$

$$s_{R,a}^{E_{1u}} = (2)^{-1} (t_{1} - t_{3} - t_{4} + t_{6})$$

$$s_{A,b}^{E_{1u}} = (2)^{-1} (\beta_{2} + \beta_{3} - \beta_{5} - \beta_{6})$$

$$s_{A,a}^{E_{1u}} = (12)^{-\frac{1}{2}} (2\beta_{1} + \beta_{2} - \beta_{3} - 2\beta_{4} - \beta_{5} + \beta_{6})$$

En écrivant une combinaison linéaire de ces coordonnées on obtient les coordonnées de symétrie cherchées :

$$s_{R, \mathbf{\Phi}, a}^{E_{1u}} = (\alpha^{2} + \beta^{2})^{-\frac{1}{2}} (\beta s_{R, a}^{E_{1u}} - \alpha^{2} s_{\mathbf{\Phi}, a}^{E_{1u}})$$

$$s_{R, \mathbf{\Phi}, b}^{E_{1u}} = (\alpha^{1/2} + \beta^{1/2})^{-\frac{1}{2}} (\beta^{2} s_{R, b}^{E_{1u}} - \alpha^{2} s_{\mathbf{\Phi}, b}^{E_{1u}})$$

sont indentiques aux vraies redondances Red 1 et Red 2 (19).

Il nous reste à établir ces relations de redondances. Pour ce faire, nous écrivons que la dérivée première de la relation vectorielle  $\overrightarrow{R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{45} + R_{56} + R_{61}}$  est identiquement nulle (tableaux 3 et 4)



ETABLISSEMENT DE LA COORDONNEE DE SYMETRIE REDONDANTE DU TYPE E14



$$R_i = C_i C_{i+1}$$

$$\vec{R_1} = -R_1 \cos(\pi - \beta_2)\vec{u} + R_1 \sin(\pi - \beta_2)\vec{v} = \vec{u} R_1 \cos\beta_2 + \vec{v} R_1 \sin\beta_2$$

$$\vec{R_2} = -\vec{u} R_2$$

$$\vec{R_3} = -\vec{u} R_3 \cos(\pi - \beta_3) - \vec{v} R_3 \sin(\pi - \beta_3) = \vec{u} R_3 \cos\beta_3 - \vec{v} R_3 \sin\beta_3$$

$$\vec{R_4} = \vec{u} R_4 \cos(\pi - \beta_5) - \vec{v} R_4 \sin(\pi - \beta_5) = -\vec{u} R_4 \cos\beta_5 - \vec{v} R_4 \sin\beta_5$$

$$\vec{R_5} = \vec{u} R_5$$

$$\vec{R_6} = \vec{u} R_6 \cos(\pi - \beta_6) + \vec{v} R_6 \sin(\pi - \beta_6) = -\vec{u} R_6 \cos\beta_6 + \vec{v} R_6 \sin\beta_6$$



### Tableau: 4

ETABLISSEMENT DE LA COORDONNEE DE SYMETRIE REDONDANTE DU TYPE E<sub>1u</sub>

$$dR_{1} = \overline{u} \cos \beta_{2} dR_{1} + \overline{v} \sin \beta_{2} dR_{1} - \overline{u} R_{1} \sin \beta_{2} d\beta_{2} + \overline{v} R_{1} \cos \beta_{2} d\beta_{2}$$

$$dR_{2} = -\overline{u} dR_{2}$$

$$dR_{3} = \overline{u} \cos \beta_{3} dR_{3} - \overline{v} \sin \beta_{3} dR_{3} - \overline{u} R_{3} \sin \beta_{3} d\beta_{3} - \overline{v} R_{3} \cos \beta_{3} d\beta_{3}$$

$$dR_{4} = -\overline{u} \cos \beta_{5} dR_{4} - \overline{v} \sin \beta_{5} dR_{4} + \overline{u} R_{4} \sin \beta_{5} d\beta_{5} - \overline{v} R_{4} \cos \beta_{5} d\beta_{5}$$

$$dR_{5} = \overline{u} dR_{5}$$

$$dR_{6} = -\overline{u} \cos \beta_{6} dR_{6} + \overline{v} \sin \beta_{6} dR_{6} + \overline{u} R_{6} \sin \beta_{6} d\beta_{6} + \overline{v} R_{6} \cos \beta_{6} d\beta_{6}$$

Projection suivant 
$$\vec{u}$$
:  

$$-\frac{1}{2} \left( dR_1 + 2 dR_2 + dR_3 - dR_4 - 2 dR_5 - dR_6 \right) + R \frac{\sqrt{3}}{2} \left( d\beta_2 - d\beta_3 + d\beta_5 + d\beta_6 \right)$$

 $\frac{\text{Projection suivant } \vec{v}:}{\frac{\sqrt{3}}{2} \left( dR_1 - dR_3 - dR_4 + dR_6 \right) + \frac{R}{2} \left( - d\beta_2 + d\beta_3 + d\beta_5 - d\beta_6 \right)}$ 

En projectant sur les vecteurs unitaires  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$ , on obtient les 2 relations de redondance cherchées Red 1 = projection sur  $\vec{u}$ Red 2 = projection sur  $\vec{v}$  (tableau 5). Pour déterminer les  $\vec{a}$ ,  $\vec{a}$ ',  $\vec{\beta}$  et  $\vec{\beta}$ ' il suffit d'écrire Red  $s^{E_{1u}}_{R, \vec{\phi}, a}$  = Red 1 Red  $s^{E_{1u}}_{R, \vec{\phi}, a}$  = Red 2 R,  $\vec{\phi}$ ,  $\vec{a}$ : Connaissant les  $\vec{a}$ ,  $\vec{a}$ ',  $\vec{\beta}$  et  $\vec{\beta}$ ', on obtient les expressions:  $s^{E_{1u}}_{R, \vec{\phi}, a} = (30)^{-\frac{1}{2}} (t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6) - (3/20)^{\frac{1}{2}} (\vec{\phi}_2 + \vec{\phi}_3 - \vec{\phi}_5 - \vec{\phi}_6)$  $s^{E_{1u}}_{R, \vec{\phi}, b} = (10)^{-\frac{1}{2}} (t_1 - t_3 - t_4 + t_6) + (20)^{-\frac{1}{2}} (-2\vec{\phi}_1 - \vec{\phi}_2 + \vec{\phi}_3 + 2\vec{\phi}_4 + \vec{\phi}_5 - \vec{\phi}_6)$ 

Seule la composante b de cette coordonnée avait été donnée par H.S. (S<sub>10</sub> du tableau 2).

Nous établissons dans le tableau 6, la coordonnée de type a. A ce stade nous sommes donc capables de donner l'expression des 30 coordonnées de symétrie du benzène  $D_{6h}$  en complétant les 20 coordonnées des tableaux 1 et 2 par les 10 coordonnées du tableau 7. Nous pouvons donc classer les coordonnées de symétrie d'un benzène  $D_{6h}$  suivant les espèces de symétrie du groupe  $C_{2v}$ . Il suffit de faire la corrélation entre le groupe  $D_{6h}$  et le groupe  $C_{2v}$  en respectant l'orientation des composantes a et b des coordonnées de type E. (tableau 8). Les résultats figur**e**nt dans les tableaux 9,10,11.

COORDONNEES DE SYMETRIE D'UN BENZENE C $_{2v}$ SOIT UN BENZENE PARADISUBSTITUE, DE SYMETRIE C $_{2v}$ :

$$x \longrightarrow y$$

	52
Tableau:5	

ETABLISSEMENT DE LA COORDONNEE DE SYMETRIE REDONDANTE DU TYPE E14

$$\Phi_i = \frac{3 R}{V_6} \beta_i$$

Composante suivant 
$$\overline{U}$$
  

$$-\frac{1}{2}(t_1+2t_2+t_3-t_4-2t_5-t_6)+\frac{1}{\sqrt{2}}(-\phi_2-\phi_3+\phi_5+\phi_6) \equiv 0$$
Composante suivant  $\overline{V}$   

$$\frac{Composante suivant}{\sqrt{3}(t_4-t_5-t_4+t_6)} + \frac{1}{2}(-\phi_2+\phi_3+\phi_5-\phi_6) \equiv 0$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2}(t_1 - t_3 - t_4 + t_6) + \frac{1}{\sqrt{6}} \quad (-\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \equiv$$



$$S_{R,a}^{E_{1u}} = (12)^{-1/2} (t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6)$$

$$S_{\phi_1a}^{E_{1u}} = (2)^{-1} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$S_{Red,R,\phi_a}^{E_{1u}} = -\frac{1}{2} (t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} (-\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$S_{Red,R,\phi_1a}^{E_{1u}} = (\alpha^2 + \beta^2)^{-1/2} (\alpha S_{R,a}^{E_{1u}} + \beta S_{\phi_1a}^{E_{1u}})$$

$$S_{R_{j}\phi_{j,a}}^{E_{1u}} = C_{14} = (\alpha^{2} + \beta^{2})^{-1/2} (\beta S_{R_{j,a}}^{E_{1u}} - \alpha S_{\phi_{j,a}}^{E_{1u}})$$
$$\alpha = (3/2)^{1/2} \qquad \beta = 1$$
$$C_{14} = (3/2)^{-1/2} (1 + 21 + 5 - 5 - 21 - 5 - 5)$$

 $\begin{array}{c} (14 = (30)^{12} (t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6) \\ + (3/20)^{1/2} (-\phi_{2^-}\phi_3 + \phi_5 + \phi_6) \end{array}$ 

Tableau: 7 54

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE D6H

$$\frac{\text{CLASSE } \text{E}_{2g}}{\text{S}_{21} = (2)^{-1} (s_{2} - s_{3} + s_{5} - s_{6})} \\ \text{S}_{22} = (2)^{-1} (t_{1} - t_{3} + t_{4} - t_{6})} \\ \text{S}_{23} = (2)^{-1} (\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} - \phi_{6}) \\ \text{S}_{24} = (12)^{-1/2} (2 \psi_{1} - \psi_{2} - \psi_{3} + 2 \psi_{2} - \psi_{5} - \psi_{6}) \\ \frac{\text{CLASSE } \text{E}_{1g}}{\text{S}_{25} = (4/52)^{1/2} (\xi_{2} + \xi_{3} - \xi_{5} - \xi_{6})} \\ + (9/52)^{1/2} (\xi_{1} - \xi_{3} - \xi_{4} + \xi_{6}) \\ \frac{\text{CLASSE } \text{E}_{2u}}{\text{S}_{26} = (12)^{-1/2} (\xi_{1} - 2\xi_{2} + \xi_{3} + \xi_{4} - 2\xi_{5} + \xi_{6})} \\ \frac{\text{S}_{27} = (2)^{-1} (\xi_{2} - \xi_{3} + \xi_{5} - \xi_{6})}{\text{S}_{29} = (30)^{-1/2} (t_{1} + 2t_{2} + t_{3} - t_{4} - 2t_{5} - t_{6})} \\ + (3/20)^{4/2} (-\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} + \phi_{6}) \\ \text{S}_{30} = (12)^{-1/2} (2 \psi_{1} + \psi_{2} - \psi_{3} - 2 \psi_{4} - \psi_{5} + \psi_{6}) \\ \end{array}$$





Diagramme de corrélation  $\mathscr{O}_{6h}$  –  $\mathscr{O}_{3h}$  –  $\mathscr{C}_{2v}$  –  $\mathscr{C}_{5}$ Tableau: 8

> (BUS) WLLE

₅₀ Tableau:9

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE D6H-C2V

•

$$\begin{array}{l} \underline{\text{CLASSE A}_{1}} \\ \hline C_{1} = S_{12} = (6)^{-1/2} (s_{1} - s_{2} + s_{3} - s_{4} + s_{5} - s_{6}) \\ \hline C_{2} = S_{6} = (12)^{-1/2} (2 s_{1} - s_{2} - s_{3} + 2 s_{4} - s_{5} - s_{6}) \\ \hline C_{3} = S_{1} = (6)^{-1/2} (s_{1} + s_{2} + s_{3} + s_{4} + s_{5} + s_{6}) \\ \hline C_{4} = S_{18} = (12)^{-1/2} (2 s_{1} + s_{2} - s_{3} - 2 s_{4} - s_{5} + s_{6}) \\ \hline C_{5} = S_{7} = (12)^{-1/2} (t_{1} - 2 t_{2} + t_{3} + t_{4} - 2 t_{5} + t_{6}) \\ \hline C_{6} = S_{2} = (6)^{-1/2} (t_{1} + t_{2} + t_{3} + t_{4} + t_{5} + t_{6}) \\ \hline C_{7} = S_{19} = (10)^{-1/2} (t_{1} + t_{3} - t_{4} + t_{6}) \\ + (20)^{-1/2} (2 \phi_{1} - \phi_{2} + \phi_{3} + 2 \phi_{4} + \phi_{5} - \phi_{6}) \\ \hline C_{8} = S_{8} = (12)^{-1/2} (2 \phi_{1} - \phi_{2} - \phi_{3} + 2 \phi_{4} - \phi_{5} - \phi_{6}) \\ \hline C_{9} = S_{13} = (6)^{-1/2} (\phi_{1} - \phi_{2} + \phi_{3} - \phi_{4} + \phi_{5} - \phi_{6}) \\ \hline C_{10} = S_{9} = (2)^{-1} (\psi_{2} - \psi_{3} + \psi_{5} - \psi_{6}) \\ \hline C_{11} = S_{20} = (2)^{-1} (\psi_{2} + \psi_{3} - \psi_{5} - \psi_{6}) \end{array}$$

(805) (ULLE)



COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE D6H C2V

$$\frac{\text{CLASSE B}_{1}}{\text{C}_{12} = \text{S}_{21} = (2)^{-1}(\text{s}_{2} - \text{s}_{3} + \text{s}_{5} - \text{s}_{6})}$$

$$C_{13} = \text{S}_{28} = (2)^{-1}(\text{s}_{2} + \text{s}_{3} - \text{s}_{5} - \text{s}_{6})$$

$$C_{14} = \text{S}_{29} = (30)^{1/2}(\text{t}_{1} + 2\text{t}_{2} + \text{t}_{3} - \text{t}_{4} - 2\text{t}_{5} - \text{t}_{6})$$

$$+ (3/20)^{1/2}(-\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} + \phi_{6})$$

$$C_{15} = \text{S}_{22} = (2)^{-1}(\text{t}_{1} - \text{t}_{3} + \text{t}_{4} - \text{t}_{6})$$

$$C_{16} = \text{S}_{14} = (6)^{-1/2}(\text{t}_{1} - \text{t}_{2} + \text{t}_{3} - \text{t}_{4} + \text{t}_{5} - \text{t}_{6})$$

$$C_{17} = \text{S}_{23} = (2)^{-1}(\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} - \phi_{6})$$

$$C_{18} = \text{S}_{15} = (6)^{-1/2}(\Psi_{1} - \Psi_{2} + \Psi_{3} - \Psi_{4} + \Psi_{5} - \Psi_{6})$$

$$C_{19} = \text{S}_{3} = (6)^{-1/2}(\Psi_{1} + \Psi_{2} + \Psi_{3} + \Psi_{4} + \Psi_{5} + \Psi_{6})$$

$$C_{20} = \text{S}_{30} = (12)^{-1/2}(2\Psi_{1} + \Psi_{2} - \Psi_{3} - 2\Psi_{4} - \Psi_{5} + \Psi_{6})$$

$$C_{21} = \text{S}_{24} = (12)^{-1/2}(2\Psi_{1} - \Psi_{2} - \Psi_{3} + 2\Psi_{4} - \Psi_{5} - \Psi_{6})$$

58 Tableau : 11

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE D6H-C2V

$$\frac{\text{CLASSE } A_2}{C_{22} = S_{17} = (12)^{-1/2} (2 \delta_1 - \delta_2 - \delta_3 + 2 \delta_4 - \delta_5 - \delta_6)}{C_{23} = S_{10} = (3/52)^{1/2} (2 \delta_1 + \delta_2 - \delta_3 - 2 \delta_4 - \delta_5 + \delta_6)} + (39)^{-1/2} (\delta_1 + 2 \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 - 2 \delta_5 - \delta_6)} C_{24} = S_{16} = (2)^{-1} (\delta_1 - \delta_3 + \delta_4 - \delta_6)$$

$$\frac{\text{CLASSE } B_2}{C_{25} = S_5} = (6)^{-1/2} (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 + \delta_5 - \delta_6) C_{26} = S_{11} = (6)^{-1/2} (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 + \delta_5 - \delta_6) C_{27} = S_{25} = (4/52)^{1/2} (\delta_2 + \delta_3 - \delta_5 - \delta_6) + (9/52)^{1/2} (\delta_1 - \delta_3 - \delta_4 + \delta_6) C_{28} = S_{27} = (2)^{-1} (\delta_2 - \delta_3 + \delta_5 - \delta_6) C_{29} = S_{26} = (12)^{-1/2} (S_{1-2} \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 + \delta_5 - \delta_6) C_{30} = S_4 = (6)^{-1/2} (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 + \delta_5 - \delta_6)$$
Afin de pouvoir vérifier les termes de la matrice énergie potentielle,  $F_s$ , lorsque X et Y varient, nous avons choisi de distinguer les mouvements d'élongation CX et CY, de déformation angulaire dans le plan CCX et CCY, de déformation angulaire hors du plan  $\mathcal{F}_{CX}$  et  $\mathcal{F}_{CY}$ lorsque X et Y diffèrent de H. Nos résultats figurent dans les tableaux 12,13 et 14.

COORDONNEES DE SYMETRIE D'UN BENZENE C

Dans le cas du benzylidène-aniline, il est avantageux de considérer les cycles  $\phi_1$  et  $\phi_2$  comme étant de symétrie C<sub>s</sub>, c'est à dire en regroupant d'une part les mouvements dans le plan, d'autre part les mouvements hors du plan.

Les résultats sont reportés dans les tableaux 15,16 et 17.

IV-2 b CHAMP DE FORCE DE UREY ET BRADLEY : RAFFINEMENT DU CHAMP DE FORCE -

Nous avons utilisé le champ de force d'H.S., établi pour un benzène de symétrie  $D_{6h}$ . Nous avons été amenés à le modifier en le raffinant pour une espèce isotopique supplémentaire, le benzène méta d<sub>3</sub> considéré comme ayant la symétrie C<sub>s</sub>.

En ce qui concerne les mouvements dans le plan, les constantes non diagonales de  $F_R$  sont déterminées à partir des forces d'interactions entre atomes non liés. Les éléments diagonaux correspondant aux élongations CH et CD sont supposés indépendants l'un de l'autre. Le champ d'Urey et Bradley a été modifié pour tenir compte d'interactions entre les coordonnées de symétrie locale du même type, les constantes de force correspondantes sont notées constantes d'interactions du type ortho, méta et para. L'expression de l'énergie potentielle est donnée dans le tableau 18. Les constantes de force  $O_{CC}$ ,  $M_{CC}$  et  $P_{CC}$  correspondent aux constantes de Kékulé,  $+\rho$ ,  $-\rho$ , et  $\rho$ , introduites par OVEREND et SCHERER (20).

#### RAFFINEMENT DU CHAMP DE FORCE

20 fréquences fondamentales de chacune des espèces d<sub>0</sub>, d<sub>3</sub> et d<sub>6</sub> ont été utilisées pour déterminer les 28 constantes de force. Les valeurs expérimentales utilisées (21) sont données dans le tableau 19.

59

	Tableau : 12
	COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE C2V
•	$CLASSE A_1 \qquad \square = 3R_{cc} + 4\phi_{ccc} + 4r_{cH} + 2\Psi_{ccH}$
	$SC_1 = S_{CH}^{A_{1g}} = (6)^{-1/2} (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6)$
	$SC_2 = S_{CH}^{E_{1u}^{b}} = (12)^{-1/2} (2s_1 + s_2 - s_3 - 2s_4 - s_5 + s_6)$
	$SC_3 = S_{CH}^{B_{1u}} = (6)^{-1/2} (s_1 - s_2 + s_3 - s_4 + s_5 - s_6)$
	SC <sub>4</sub> = $S_{CH}^{E_{2g}^{a}}(12)^{-1/2} (2s_{1} - s_{2} - s_{3} + 2s_{4} - s_{5} - s_{6})$
	$SC_5 = S_{cc}^{E_{29}^{a}} = (12)^{-1/2} (t_1 - 2t_2 + t_3 + t_4 - 2t_5 + t_6)$
	SC <sub>6</sub> = $S_{R,\phi}^{E_{1u}^{b}} = (10)^{-1/2} (t_1 - t_3 - t_4 + t_6) + (20)^{-1/2} (-2\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 + 2\phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$
	$SC_7 = S_{\psi}^{E_2^{b}g} = (2)^{-1} (\Psi_2 - \Psi_3 + \Psi_5 - \Psi_6)$
	$SC_8 = S_{\psi}^{E_{1u}^{a}} = (2)^{-1} (\Psi_2 + \Psi_3 - \Psi_5 - \Psi_6)$
	SC <sub>9</sub> = $S_{\phi}^{B_{1u}} = (6)^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$
	$SC_{10} = S_{cc}^{A_{1g}} = (6)^{-1/2} (t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6)$
BUS	$SC_{11} = S_{\phi}^{E_{2g}^{a}} = (12)^{-1/2} (2\phi_{1} - \phi_{2} - \phi_{3} + 2\phi_{4} - \phi_{5} - \phi_{6})$



COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE C2V

CLASSE B1  $\Gamma^{-} = 3R_{cc} + 2\phi_{ccc} + 2r_{cH} + 4\Psi_{ccH}$  $SC_{12} = S_{cu}^{E_{1u}} = (2)^{-1} (s_2 + s_3 - s_5 - s_6)$  $SC_{13} = S_{c_1}^{E_{2g}^{b}} = (2)^{-1} (s_2 - s_3 + s_5 - s_6)$  $SC_{14} = S_{22}^{E_{2}^{D}} = (2)^{-1} (t_1 - t_3 + t_4 - t_6)$  $SC_{15} = S_{R,\phi}^{E_{1u}^{a}} = (30)^{-1/2} (t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6)$  $+(3/20)^{1/2}(-\phi_2-\phi_3+\phi_5+\phi_6)$  $SC_{16} = S_{\psi}^{A_{2}} = (6)^{-1/2} (\Psi_{1} + \Psi_{2} + \Psi_{3} + \Psi_{4} + \Psi_{5} + \Psi_{6})$  $SC_{17} = S_{CC}^{B_{2u}} = (6)^{-1/2} (t_1 - t_2 + t_3 - t_4 + t_5 - t_6)$  $SC_{18} = S_{\psi}^{E_{2}^{o}g} = (12)^{-1/2} \left( 2 \psi_{1} - \psi_{2} - \psi_{3} + 2 \psi_{2} - \psi_{5} - \psi_{6} \right)$  $SC_{10} = S_{11}^{E_{11}^{D}} = (12)^{-1/2} (2 \Psi_1 + \Psi_3 - \Psi_3 - 2 \Psi_2 - \Psi_5 + \Psi_6)$  $SC_{20} = S^{B_{2u}}_{W} = (6)^{-1/2} (Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6)$  $SC_{21} = S_{\perp}^{E_{2g}^{b}} = (2)^{-1} (\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} - \phi_{6})$ 







COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE Cs

64

$$C_{11} = SC_{11} = (12)^{-1/2} (2\phi_{1} - \phi_{2} - \phi_{3} + 2\phi_{4} - \phi_{5} - \phi_{6})$$

$$C_{12} = SC_{12} = (2)^{-1} (s_{2} + s_{3} - s_{5} - s_{6})$$

$$C_{13} = SC_{13} = (2)^{-1} (t_{1} - t_{3} + t_{4} - t_{6})$$

$$C_{14} = SC_{14} = (2)^{-1} (t_{1} - t_{3} + t_{4} - t_{6})$$

$$C_{15} = SC_{15} = (30)^{-1/2} (t_{1} + 2t_{2} + t_{3} - t_{4} - 2t_{5} - t_{6})$$

$$+ (3/20)^{1/2} (-\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} + \phi_{6})$$

$$C_{16} = SC_{17} = (6)^{-1/2} (t_{1} - t_{2} + t_{3} - t_{4} + t_{5} - t_{6})$$

$$C_{17} = SC_{18} = (2)^{-1} (\Psi_{2} + \Psi_{3} + \Psi_{5} + \Psi_{6})$$

$$C_{18} = SC_{19} = (2)^{-1} (\Psi_{2} - \Psi_{3} - \Psi_{5} + \Psi_{6})$$

$$C_{19} = SC_{21} = (2)^{-1} (\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} - \phi_{6}) ,$$

$$C_{20} = SC_{20} = \Psi_{4}$$

$$C_{21} = SC_{3} = s_{4} = V_{CV}$$

(BUS)

#### Tableau: 17<sup>65</sup>

#### COORDONNEES DE SYMETRIE BENZENE Cs







Mouvements dans le plan:

$$2V_{i:p} = 2V_{U:B,F,F} + 2\left\{O_{CH}\sum_{i=1}^{6} s_{i} s_{i+1} + m_{CH}\sum_{i=1}^{6} s_{i} s_{i+2} + p_{CH}\sum_{i=1}^{3} s_{i} s_{i+3}\right\}$$
  
+2
$$\left\{O_{CCH}\sum_{i=1}^{6} \psi_{i} \psi_{i+1} + m_{CCH}\sum_{i=1}^{6} \psi_{i} \psi_{i+2} + p_{CCH}\sum_{i=1}^{3} \psi_{i} \psi_{i+3}\right\}$$
  
+2
$$\left\{O_{CC}\sum_{i=1}^{6} t_{i+1} + m_{CC}\sum_{i=1}^{6} t_{i+2} + p_{CC}\sum_{i=1}^{3} t_{i+3}\right\}$$
  
+2
$$\left\{O_{CC}\sum_{i=1}^{6} \psi_{i+1} + m_{CC}\sum_{i=1}^{6} \psi_{i+2} + p_{CC}\sum_{i=1}^{3} \psi_{i+3}\right\}$$

 $\frac{\text{Mouvements hors du plan}}{2\bigvee_{0,p}=A\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}^{2}+B\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}^{2}+2C\left\{\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i-1}\right\}+2D\left\{\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i+1}-\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i-2}\right\}$  $+2\left\{a_{o}\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i+1}+a_{m}\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i+2}+a_{p}\sum_{i=1}^{3}\delta_{i}\cdot\delta_{i+3}\right\}$  $+2\left\{b_{o}\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i+1}+b_{m}\sum_{i=1}^{6}\delta_{i}\cdot\delta_{i+2}+b_{p}\sum_{i=1}^{3}\delta_{i}\cdot\delta_{i+3}\right\}$ 



Tableau ; 19

BENZENES: Fréquences calculées et observées

symétrie			No	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		sym-C	$C_6H_3D_3$	C 6 D 6		
C <sub>2v</sub>	D <sub>6h</sub>	D <sub>3h</sub>	Freq	obs. cal.		obs.	cal.	obs.	cal.	
•	A <sub>1g</sub>	A'1	1 2	3073 993	· 3072 989	3065 956	3064 957	2 30 3 94 5	2293 950	
	B <sub>1u</sub>		12 13	1010 3057	1013 3056	1004 2294	1004 2291	· 970 2285	969 2285	
	E <sub>g</sub>	E'	6 7 8 9	606 3056 1599 1178	601 3054 1599 1192	594 2282 1580 1101	592 2283 1580 1098	579 2274 1558 869	582 2274 1557 858	
B <sub>1</sub>	E		18 19 20	3064 1482 1037	3068 1483 1025	306 <b>3</b> 1414 833	3061 1425 824	2288 1333 814	2290 1341 800	
	A <sub>2g</sub> B <sub>2u</sub>	A'2	3 14 15	1350 1309 1146	1354 1299 1157	1259 1321 912	1272 130 9 908	1059 1282 824	1053 1291 823	
	B <sub>2g</sub>	A″2	4	707 990	706 991	697 917	700 91.6	599 829	597 828	
B <sub>2</sub>	$\left( \begin{array}{c} A_{2u} \\ E_{g} \end{array} \right)$	Е″	11 10	673 846	674 847	531 708	529 708	496 660	495 659	
	Eu	( <b>a</b> )	16 17	398 967	397 967	368 924	370 924	345 787	345 787	

8 at 14

Les calculs numériques ont été effectués à l'aide de l'ordinateur IBM 370.165 du C.I.R.C.E. (Centre Inter-régional de Calcul électronique du CNRS à Orsay) et les ordinateurs IBM 360.65 et 370.155 de la Société "La Redoute" à Roubaix. Nous avons utilisé le programme L.S.M.B. (22) modifié pour ce type d'ordinateurs. Parmi les 28 constantes de force nous avons été obligés d'en garder certaines fixes car la procédure de moindres carrés divergeait lorsqu'on faisait varier les constantes.

C'est le cas des constantes  $F_{CC}$ ,  $O_{CH}$ ,  $O_{CD}$ ,  $M_{CH}$ ,  $P_{CH}$ ,  $M_{CD}$ ,  $P_{CD}$ ,  $P_{CD}$ ,  $P_{CC}$ 

Afin d'évaluer les écarts possibles à partir des valeurs obtenues, nous avons calculé les éléments de la matrice P<sub>AB</sub> définie par

$$\mathbf{k}_{A} = \mathbf{k}_{A}^{\circ} + \mathbf{P}_{AB} \cdot \mathbf{\Delta} \mathbf{k}_{B}$$

Dans cette expression :

k<sub>A</sub> est le vecteur des constantes de force qui peuvent être raffinées.
k<sub>A</sub>° représente le vecteur obtenu à l'issue du raffinement.
k<sub>B</sub> est le vecteur des constantes de force non raffinées.
les éléments de P<sub>AB</sub> . A k<sub>B</sub> représentent la valeur des changements des éléments de k<sub>A</sub> qui entraine un léger écart des termes k<sub>B</sub> de la valeur choisie.

Si les éléments de  $P_{AB}$  sont petits, les valeurs des éléments de  $k_{A}^{c}$  ont une bonne signification physique en ce qui concerne leur trasférabilité. Le calcul de  $P_{AB}$ , décrit par T. SHIMANOUCHI (23) repose sur l'équation :

$$\mathbf{P}_{AB} = \mathbf{L}_{J.A.L.} \qquad \mathbf{L}^{-1}_{J.B.L.}$$

Dans cette équation  $L_{JAL}$  et  $L_{JBL}$  représentent les mineurs de la matrice  $L_{I}$  (24) , donnés par



K<sub>JH</sub> et K<sub>JL</sub> étant respectivement les constantes de force déterminées avec une bonne et une mauvaise prévision.

L'accord etre les fréquences expérimentales et leurs valeur

calculées est très satisfaisant, comme l'indique le tableau 19. Le tableau 20 présente les constantes de force à l'issue du raffinement et en annexe A V 4 on trouvera leur dispersion. On peut constater la très forte imprécision sur les constantes provenant des mouvements hors du plan. Une étude est en cours pour préciser l'origine de ces fortes dispersions et les considérations physiques qui s'y rattachent. On trouvera aussi en annexe A V 2 les termes de la matrice  $P_{AB}$  et en annexe A V 3 les corrélations entre les différentes constantes de force de l'ensemble A. l'attribution desdifférents modes de vibration figure dans les annexe AI , AII et AIII, qui donnent les distributions d'énergie potentielle suivant les coordonnées de symétrie et les constantes de force.

Une fois ce travail terminé, nous avons connaissance de celui du groupe de Bordeaux (25) (noté F.C.F.). Un champ de valence à 30 paramètres a été déterminé dans l'espace des coordonnées de groupe. Ces coordonnées de groupe correspondent à nos coordonnées de symétrie locales. Notre champ de force de UREY et BRADLEY modifié, nous permet d'expliquer les corrélations mises en évidences par F. C. F.

Nous avons pu classer certaines constantes dans l'ensemble B et notamment O<sub>CCC</sub>, M<sub>CCC</sub> et P<sub>CCC</sub> qui contribuent aux termes f<sub>Ri</sub>, di f<sub>Ri</sub>, di+9, fdi di+4, et fdi, di+9 nous pouvons donc donner l'origine physique de cette corrélation mais auparavant nous estimons nécessaire de refaire le raffinement sur les mêmes espèces isotropiquesque F. C. F.

Il noussemble important de souligner que l'indétermination mise en évidence par ces auteurs provient en partie du fait qu'ils ont utilisé des coordonnées de symétrie surabondantes au lieu de déduire les coordonnées de symétrie à partir de la redondance ainsi que nous l'avons fait. En ce qui concerne les constantes correspondant aux mouvements hors du plan, nous obtenons des valeurs numériques différentes de celles obtenues par F.C.F. là encore, ces auteurs n'ont pas fait intervenir toutes les redondances, condition indispensable à la détermination du champ de force (16).

En conclusion nous avons déterminé un champ de force qui donne un excellent accord avec les fréquences observées. Malgré ses défauts nous pouvons donc le transférer dans le calcul à priori du B.A. en vue d'unesimple attribution. nous pensons que, moyennant quelques

69

#### TABLEAU 20

70

CONSTANTES DE FORCE (md/A°)

N°					
1		K(CH)		4,6740	
2		K(CD)		4,8082	
3		0(CH)		0,0240	
4		O(CD)		0,0420	
5		M(CH)		0,0	
6		M(CD)		0,0060	
7		P(CH)	-	0,0060	
8		P(CD)	-	0,0080	
9		H(CCH)		0,1701	
EO	5 (* ¢ ) (* 5	0(CCH)		0,0015	
11		M(CCH)	_	0,0070	
12		P(CCH)		0,0049	
13		K(CC)		5,2499	
14		0(CC)		0,4954	
15		M(CC)	-	0,2115	
16		P(CC)		0,3528	
17		H(CCC)		0,4189	
18		0(CCC)	_	0,0090	
19		M(CCC)		0,0	
20		P(CCC)		0,0	
21		F(CH)		0,3845	
22		F(CC)		0,2417	
23		Α		0,3850	
24		В		0,4238	
25		С		0,0377	
26		D	-	0,0067	
27		AO		0,0054	
28		AM	-	0,0066	
29		AP		0,0076	
30		во		0,0732	
3I		BM		0,0761	
32		BP		0,0365	

travaux supplémentaires, nous serons à même de donner l'origine physique des constantes du champ de valence déterminé par F.C.F. ainsi que cela a déjà été fait sur l'acétaldéhyde (26).

IV-3 CALCUL A PRIORI DES FREQUENCES DE VIBRATION DU BENZYLIDENE-ANILINE (B.A.)

Connaissant les champs de force des deux groupes constituants, après raffinement du champ de force des molécules de benzène et de diverses aldéhydes, amines, oximes, imines (27), nous pouvons envisager le calcul complet du B.A.

IV-3a COORDONNES DE SYMETRIE UTILISEES -

La molécule est constituée de 25 atomes (fig. 7)

Les mouvements intramoléculaires peuvent être décrits à partir de 94 coordonnées internes qui de décomposent en :

- 66 coordonnées internes décrivant les mouvements plans (fig. 8) soit 26 étirements et 40 déformations angulaires.

- 28 coordonnées internes décrivant les mouvements hors du plan (fig. 9) soit 13 déformations hors du plan et 15 torsions.

Les 94 coordonnées ne sont pas indépendantes et il existe 25 relations de redondance : 13 redondances locales (une pour chaque motif du type



et 6 redondances cycliques pour chaque benzène (3 dans le plan et 3 hors du plan).

Les coordonnées codifiées sont entrées dans le programme GSMAT à l'aide d'une matrice V de symétrie adéquate, on passe de cet espace à l'espace des coordonnées de symétrie ce qui nous donne la matrice  $G_S$ . Pour construire V, nous avons utlisé pour chaque cycle les coordonnées utilisées dans le raffinement du benzène, nous les avons rangées de façon de respecter les dispositions des figures (2) et (3). Les tableaux (20 - 24) en donnent les expressions.

Les notations  $t, s, \Psi, \Psi, \Psi, \Lambda, f$  ont été définies lors du calcul relatif au benzène. Les coordonnées locales non primées correspondent au cycle 1, des coordonnées locales primées correspondent au cycle 2.







### Tableau: 20

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZYLIDENE-ANILINE

$$\begin{split} S_{1} &= s_{1} = \hat{V}_{CH} \\ S_{2} &= \Psi_{1} \\ S_{3} &= (2)^{-1} (s_{2} - s_{3} - s_{5} + s_{6}) \\ S_{4} &= (2)^{-1} (s_{2} + s_{3} + s_{5} + s_{6}) \\ S_{5} &= (12)^{-1/2} (t_{1} - 2t_{2} + t_{3} + t_{4} - 2t_{5} + t_{6}) \\ S_{6} &= (10)^{-1/2} (t_{1} - t_{3} - t_{4} + t_{6}) + (20)^{-1/2} (-2\phi_{1} - \phi_{2} + \phi_{3} + 2\phi_{4} + \phi_{5} - \phi_{6}) \\ S_{7} &= (2)^{-1} (\Psi_{2} - \Psi_{3} + \Psi_{5} - \Psi_{6}) \\ S_{8} &= (2)^{-1} (\Psi_{2} + \Psi_{3} - \Psi_{5} - \Psi_{6}) \\ S_{9} &= (6)^{-1/2} (t_{1} + t_{2} + t_{3} + t_{4} + t_{5} + t_{6}) \\ S_{10} &= (6)^{-1/2} (t_{1} + t_{2} + t_{3} + t_{4} + t_{5} + t_{6}) \\ S_{11} &= (12)^{-1/2} (2\phi_{1} - \phi_{2} - \phi_{3} + 2\phi_{4} - \phi_{5} - \phi_{6}) \\ S_{12} &= (2)^{-1} (s_{2} + s_{3} - s_{5} - s_{6}) \\ S_{13} &= (2)^{-1} (s_{2} - s_{3} + s_{5} - s_{6}) \\ S_{14} &= (2)^{-1} (t_{1} - t_{3} + t_{4} - t_{6}) \\ S_{15} &= (30)^{-1/2} (t_{1} + 2t_{2} + t_{3} - t_{4} - 2t_{5} - t_{6}) + (3/20)^{1/2} (-\phi_{2} - \phi_{3} + \phi_{5} + \phi_{6}) \\ \end{split}$$

	70						
Tab	leau:	21					

COORDONNEES DE SYMETRIE BENZYLIDENE-ANILINE

$$\begin{split} S_{16} = (6)^{-1} & (t_1 - t_2 + t_3 - t_4 + t_5 - t_6) \\ S_{17} = (2)^{-1} (\Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_5 + \Psi_6) \\ S_{18} = (2)^{-1} (\Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_5 + \Psi_6) \\ S_{19} = (2)^{-1} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) \\ S_{20} = & \Psi_4 \\ S_{21} = & s_4 = \psi_{CN} \\ S_{22} = & \Delta r_{CH} \\ S_{23} = & \Delta r_{CH} \\ S_{23} = & \Delta r_{CH} \\ S_{24} = (2)^{-1} & (\Delta \beta_{NCH} - \Delta \beta_{CCH}) \\ S_{25} = & \Delta \beta_{C-N} = c \\ S_{26} = & \Delta \beta_{N} = c - c \\ S_{27} = s_1' = & \psi_{CC} \\ S_{28} = & \Psi_1' \\ S_{29} = (2)^{-1} & (s_2' - s_3' - s_5' + s_6') \\ S_{30} = (2)^{-1} & (s_2' + s_3' + s_5' + s_6') \end{split}$$

(BUS LUCE)



# COORDONNEES DE SYMETRIE BENZYLLDENE-ANILINE

$$\begin{split} & S_{31} = (12)^{-1/2} \left( t_1' - 2t_2' + t_3' + t_4' - 2t_5' + t_6' \right) \\ & S_{32} = (10)^{-1/2} \left( t_1' - t_3' - t_4' + t_6 \right) + (20)^{-1/2} \left( -2\varphi_1' - \varphi_2' + \varphi_3' + 2\varphi_4' + \varphi_5' - \varphi_6' \right) \\ & S_{33} = (2)^{-1} \left( \Psi_2' - \Psi_3' + \Psi_5' - \Psi_6' \right) \\ & S_{34} = (2)^{-1} \left( \Psi_2' + \Psi_3' - \Psi_5' - \Psi_6' \right) \\ & S_{35} = (6)^{-1/2} \left( \varphi_1' - \varphi_2' + \varphi_3' - \varphi_4' + \varphi_5' - \varphi_6' \right) \\ & S_{36} = (6)^{-1/2} \left( t_1' + t_2' + t_3' + t_4' + t_5' + t_6' \right) \\ & S_{37} = (12)^{-1/2} \left( 2\varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3' + 2\varphi_4' - \varphi_5' - \varphi_6' \right) \\ & S_{38} = (2)^{-1} \left( s_2' + s_3' - s_5' - s_6' \right) \\ & S_{40} = (2)^{-1} \left( t_1' - t_3' + t_4' - t_6 \right) \\ & S_{41} = (30)^{-1/2} \left( t_1' + 2t_2' + t_3' - t_4' - 2t_5' - t_6' \right) \\ & S_{43} = (2)^{-1} \left( \Psi_2' + \Psi_3' + \Psi_5' + \Psi_6' \right) \\ & S_{43} = (2)^{-1} \left( \Psi_2' - \Psi_3' - \Psi_5' - \Psi_6' \right) \\ & S_{44} = (2)^{-1} \left( \Psi_2' - \Psi_3' - \Psi_5' - \Psi_6' \right) \\ & S_{45} = (2)^{-1} \left( \varphi_2' - \varphi_3' + \varphi_5' - \varphi_6' \right) \\ & S_{46} = \Psi_4' \\ & S_{47} = s_4' = \tilde{V}_{CH} \end{split}$$

77

### Tableau:23

## COORDONNEES DE SYMETRIE BENZYLIDENE-ANILINE

BUS LILLE)



$$\begin{split} & S_{64} = \chi_{1}' = \chi_{CC} \\ & S_{65} = (2)^{-1} \left( \chi_{2}' - \chi_{3}' + \chi_{5}' - \chi_{6}' \right) \\ & S_{66} = (2)^{-1} \left( \chi_{2}' + \chi_{3}' - \chi_{5}' - \chi_{6}' \right) \\ & S_{67} = (12)^{-1/2} \left( \chi_{1}' - 2 \chi_{2}' + \chi_{3}' + \chi_{4}' - 2 \chi_{5}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{68} = (6)^{-1/2} \left( \chi_{1}' + \chi_{2}' + \chi_{3}' + \chi_{4}' + \chi_{5}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{69} = (2)^{-1} \left( \chi_{1}' - \chi_{3}' - \chi_{4}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{70} = (12)^{-1/2} \left( \chi_{1}' + \chi_{3}' + \chi_{5}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{71} = (2)^{-1} \left( \chi_{2}' + \chi_{3}' + \chi_{5}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{72} = (2)^{-1} \left( \chi_{2}' - \chi_{3}' - \chi_{5}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{73} = (6)^{-1/2} \left( \chi_{1}' - \chi_{3}' + \chi_{5}' + \chi_{6}' \right) \\ & S_{75} = \chi_{4}'' = \chi_{CH} \end{split}$$



Nous avons transféré le champ de force de molécules analogues les constantes de force utlisées sont définies dans les tableaux 25 et 26

Les valeurs mumériques de ces constantes de force figurent dans le tableau 27.

La construction de la matric<sup>e</sup>  $F_S$  a été faîte en 2 temps : - passage du champ dans les coordonnées internes  $F_R$  au champ dans les coordonnées locales  $F_L$  à l'aide d'une matrice de passage  $\mathcal{U}_L$  telle que

 $F_L = \mathcal{U}_L F_R$ .

- passage dans l'espace des coordonnées de symétrie défini dans les tableaux (20 - 24) à l'aide d'une matrice  $\mathcal{U}_S$  telle que  $F_S = \mathcal{U}_S F_L$ .

Cette méthode nous permet toutes les vérifications nécessaires à la bonne marche du calcul.

A ce stade, nous possédons toutes les données nécessaires au calcul du spectre.

IV-3c RESULTATS -

A l'aide du programme L.S.M.B. nous calculons les fréquences de vibration de la molécule en entrant les données définies précédemment. On trouvera dans les annexes A.VI.I à A.VI.8 la distribution d'énergie potentielle suivant les coordonnées de symétrie et dans les annexes A.VI.9 à A.VI.16 la distribution d'énergie potentielle suivant les constantes de force. Ces résultats permettent l'attribution et notamment donnent les détails des dégénérescences accidentelles.

Bien souvent les auteurs considère les raies très intenses comme caractéristiques d'un mode unique de vibration. Cette approximation très grossière n'est pas valable dans ce cas.

Par exemple les modes  $V_9$  ( $E_{2g}$ ),  $V_8$  ( $E_{2g}$ ) et  $V_{19}(E_{1u})$  des groupes phényles considérés comme très intenses pour tous les dérivés benzéniques appraissent comme fortement couplées dans ce cas.

 $\sqrt[9]{9} (E_{1u}) = 1177 \text{ cm}^{-1}$  dans le benzène contribue de façon importante dans les modes correspondants aux bandes à 1076, 1078, 1168, 1169, 1189, 1191, 1313, 1318, 1341, 1352 et 1620 cm <sup>-1</sup>.

De même  $\sqrt{[E_{10}]{}^{(E_{1u})}}$  = 1333 cm<sup>-I</sup> dans le benzène se retrouve dans les bandes 1021, 1022, 1076, 1078, 1463, 1466, 1501, 1519.cm<sup>-I</sup>.

. 81

Tableau : 25

## BENZYLIDENE-ANILINE NUMEROTATION DES CONSTANTES DE FORCE

Modification	BEN	ZE	NE	HAR	ADA
n°	1	K	(CH	)	
	2	0	(CH	)	
	3	m	(CH	)  )	
	4	D	(CH	)	
	5	H	(CC	н)	
	6	0	(CC	H)	
	7	m	(CC	H)	
	8	р	(CC	H)	
	9	K	(CC	)	
	10	0	(CC	; )	
	11	m	(CC	)	
	12	р	(CC)		
	13	H	(CC)	(C)	
	14	0		(C)	
	16	m		(C)	
	17	۲ F	$(C \vdash$	4)	
	18	F	(C)	· )	
	19	A		• ]	
	20	В			
	21	C			
	22	D			
	23	a.			. *
	24	àn			
	25	ap	)		
	26	bc	)		
	27	br	n		
	28	þŗ	0		



50 ℃ (X<sub>2</sub>-C)

BUS ULLE

43

 $H(Y_{1}-X_{2}-C)$ 

Tableau: 27

Constantes de force du B.A

# FERCE CENSTANTS (m dyne / A)

1	K(CH)	4.6740	2	D(CH)	0.0240	3	M(CH)	9.0	4	P(CH)	-0.0060
5	H(CCH)	0.1700	6	D(CCH)	0.0015	· 7	M(CCH)	-0.0070	8	P(CCH)	0.0050
9	K(CC)	5.2490	10	0(00)	0.4950	11	M(CC)	-0.2110	12	P (CC)	0.3530
13	H(CCC)	0.4190	14	0(000)	-0.0090	15	M(CCC)	0.0	16	P (CCC)	0.0
17	F(CH)	0.3850	18	F(CC)	<b>B.</b> 2420	19	A	0.3730	20	8	0.3100
21	C	0.0300	22	D	-0.0200	-23	AD	0.0030	24	AM	0.0020
25	AP	0.0090	26	BD	-0.0420	27	BM	-9.0250	28	8 P	-0.0490
29	K(CC)	3.1000	30	H(CC=C)	0.4190	31	F(CC=C)	0.3000	32	PI(CCC)	0.3700.
33	K(C-N)	5.5000	34	H(NC=C)	0.4000	35	F(NC=C)	0.4500	36	PI(NCC)	0.3700
37	K(N=C)	0000.8	38	К(С-Н)	4.5000	39	H(N≃CH)	0.2700	40	F(N=C+)	0.5200
41	H(H-C-C)	0.3600	42	F(H-C-C)	0.2700	43	H(N=C-C)	0.4600	44	F (N=C-C)	1.5000
45	PI(CH)	0.3700	46°	H(C-N=C)	0.6000	- 47	F(C-N=C)	0.3500	48	TAU(C-N)	0.1300
49	TAU(C=N)	0.4100	50	TAUIC-CE	0.1200						



Aucun mode n'est caractéristique. Les couplages dynamiques et cinématiques sont très importants même pour les modes représentant les mouvements du groupe central.

Les figures (10,11 et 12) présentent l'ensemble de nos résultats en même temps que les spectres Raman redessinés.



المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع في يتركم من المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع الم المراجع في المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المر المراجع في المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المراجع المر

الا الحالي (1996) والا التركي الذي التي أن التي المحافظ المحافظ التي المحافظ التي المحافظ التي التي التي التي المحافظ والتي المحافظ التي ومنه المحافظ ومحافظ المحافظ التي المحافظ والا المحافظ والعام العام التي التي التي الم







INTERPRETATION DU SPECTRE DU B.A.

Fig. 12

#### BIBLEOGRAPHIE

- 1 J. VAN DER VEEN, ALH GIGROBBEN: : MMolec.crystals lig.crystals 15 239, (1971)
- 2 V.I. MINKIN, YU.A. ZHDANOV, E.A. MEDYANTZEWA, YU.J. OSTROUMOV Tetrahedron 23, 3651 (1967)
- 3 E. HASELBACH, E.HHEILBRONNER HELVetica Chimica Acta 51, 16 (1968)
- 4 D. PITEA, G. FAVINI, D. GRASSO : Gazz. Chim. Ital 10, 301 (1970)
- 5 V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV, YU.A. ZHDANOV : "Dipole moments in organic chemistry" - Plenum Pness, New york, London (1970) p. 136-137
- 6 H.B. BURGI, J.D. DUNLITZ : Ghem. Comm. p. 472 (1969)
- 7 H.B. BURGI, J.D. DUNLTZ : Helvetica Chimica Acta 53, 1747 (1970)
- 8 H.B. BURGI, J.D. DUNETZ : Helvetic Chimica Acta 54, 1255 (1971)
- 9 V. TABACIK, G. FLEURY : "Vibrational spectra analysis", computer program nº 1

Computer programm exchange libnary

Sponsored by BERKIN Elmer Corporation Norwalk, Connecticut, U.S.A.

- 10 G. FLEURY: : ""Calcul à priorides fréquences de vibration" UER de chimie UNIVERSITE DES SCTENCES ETTECHNIQUES de BILLE Mai 1972 -
- 11 T. SHIMANOUCHI: : ("Gompater programs for normal coordinate treatment of polyatomic melecules ((Toky (1968))
- 12 T. SHIMANOUCHI :: NSRS NBSG US) Departement of commerce Nashington 1967.
- 13 C. LA. LAU et R.G. SNYDER : Spectrochim. Acta 27 B, 2073 (1971)
- 14 J.R. SCHERER Spectrochim. \ Acta 20, 345 (1964)
- 15 I. HARADA, T. SHIMANOUCHI : J.Chem. Phys. 44, 2016 (1966)
- 16 R.A. KYDD : Spectrochim. Acta 27 A, 2067 (1971)
- 17 B.P. STOICHEFF : Canad, J. Phys. 32, 389 (1954)
- 18 V. TABACIK : Communication privée Novembre 1972.
- 19 V. TABACIK : à paraître

- 20 J.R. SCHERER, J. OVEREND : Spectrochimica Acta 17, 719 (1961)
- 21 S. BRODERSEN, A. LANGSETH ; Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk 1,1 (1956)
- 22 T. SHIMANOUCHI : "Computer programs for normal coordinate analysis" Tokyo 1968

in the cost

Sec. 22 Ac

and a state of the

. Charles and

i se chart martin en ser se ser anderer anderer

- 23 T. SHIMANOUCHI : Physical Chemistry vol IV Academic Press New York 1970,
- 24 T. SHIMANOUCHI I. SUZUKI : J. Chem. Phys. 42, 296 (1965)
- 25 J. FAVROT, P. CAILLET, M.T. FOREL, : à paraître
- 26 S. SUZUKI, G. FLEURY : à paraître

......

27 - G. FLEURY, S. SUZUKI : à paraître.

CHAPITRE - V-

90

#### ATTRIBUTION DES BANDES RAMAN AUX MODES NORMAUX DES GROUPEMENTS MECOYL ET MECOXY TERMINAUX

V-1 VIBRATIONS DE RESEAU ET VIBRATIONS INTRAMOLECU'AIRES DE BASS : FREQUENCE DE N-PARAFFINES SOLIDES -

Dans le but de suivre l'éffet des changements de phase sur les substituants alcoyl su alcoxy, nous avons entrepris l'étude par spectrométrie Raman de basse fréquence d'une série d'alcanes linéaires ( $_{n} H_{2n+2}$  (n = 6 à 35) à l'état solide.

Chaque mode vibrationnel dans un cristal de polyméthylène orthorhombique peut être caractérisé par les différences de phases  $S_{a,j}$  $S_{b} \neq S_{c,j}$  le long des axes cristallographiques. Des calculs de fréquence des modes normaux pour lesquels  $S_{a,z} \leq S_{b,z,0} \neq 0$ ont été effectués par Tasumi et Shimanouchi (1) et par Tasumi et Krimm (2). Des calculs des fréquences normales pour les points généraux dans la première zone de Briffiouin ont été effectués par Kitagawa et Miyazawa (3). Les résultats de tels criteuls peuvent être comparés aux données expérimentales déduites des spectres Raman et infra-rouge du polyméthylèn et de n paraffines.

La relation entre la différence de phase et la fréquence d'un cristal de polyméthylène est regroupée en 9 branches (courbes de dispersion) ; chacune de ces branches possède 2 sous branches (qu'on désignera par les indices a et b) (fig. 1) qui proviennent des interactions intermoléculaires dans le réseau cristablin. 7 branches  $\sqrt{1}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{6}$ ,  $\sqrt{9}$ consistent en des vibrations purement moléculaires et ont des fréquences supérieures à 700 cm<sup>-1</sup>. Pour les cas où  $\delta_{q,z}$ ,  $\delta_{f,z}$ ,  $\delta_{f,z}$ , les courbes de dispersion calculées de  $\sqrt{14}$ ,  $\sqrt{6}$ ,  $\sqrt{6}$  ont été vérifiées par l'analyse



des bandes infra-rouge de n paraffines (4 et 5).

Les deux autres branches  $(\sqrt{5} + \sqrt{5})$  sont décrites dans la figure (2).  $\sqrt{5}(\pi) \notin \sqrt{5}(\pi)$  ont été observées dans le spectre infra-rouge lointain de polyméthylène (6 et 7). Les modes de la branche  $\sqrt{5}$  dans la région  $0 < S_C < \frac{\pi}{3}$  ont été observés dans le spectre Raman de n paraffines solides (3,9,10). Les bandes Raman observées par une molécule de n paraffines comportant N atomes de carbone correspondant aux modes pour lequel  $S_C = \frac{m\pi}{N} (M=1, 2, ..., N-1)$  (10 et 11).

La fréquence du mode d'accordéon (pour lequel m = 1) peut être utilisée pour déterminer la longueur du segment complètement tr**a**ns dans un monocristal de polyméthylène (12,13).

Par contre on a peu de renseignements en ce qui concerne les spectres Raman et Infra-rouge relatifs aux deux autres régions des courbes de dispersion  $\sqrt{5}$  is  $\sqrt{5}$ , bien que la diffusion inélastique des neutrons soit en bon accord avec les courbes de dispersion calculées (14,15).

V-2 <u>RESULTATS</u>: SPECTRE RAMAN DE BASSE FREQUENCE DE L'HEXATRIACONTANE LINEAIRE  $(C_{35} H_{74})$  A L'ETAT SOLIDE -

Nous discutons ici les attributions des bandes Raman de basses fréquences du cristal de MC observées pour la première fois (16).

Les figures 3 et 4 montrent les spectres Raman à la température de l'azote liquide et à la température ambiante. Ces mesures ont été effectuées avec un spectromètre Raman CODERG T 800. La radiation animetre trice est la Raie 514,5 nm d'un laser à Argonionisé Spectra-Physics 165.05

accordéon  $\sqrt{9}$  (MetAF) a déjà été observée et attribuée au mode

Les bandes dont les fréquences sont inférieures à la fréquence accordéon ne peuvent être attribuées à la branche  $\sqrt{2}$  dans la région  $O(S_{C})$ puisque la fréquence accordéon est la plus basse que l'on attend dans cette région. Ceci signifie que ces bandes Raman proviennent de la branche  $\sqrt{2}$ dans la région  $\sqrt{2}$   $\sqrt{2}$   $\sqrt{2}$  que l'on voit sur la figure 5.

Dans cette région, la branche  $\sqrt{9}$  consiste en des modes pour lesquels les modes de déformation de squelette et les modes de torsion sont couplés. De tels modes peuvent être caractérisés par la différence de phase  $S_c = \frac{4}{35}$  (Meutice  $\langle 34 \rangle$  (11) Les modes A<sub>g</sub> actifs en Raman ont des valeurs de m impairs.








Si la composante de torsion est prédominante, il est préférable de prendre  $\delta_{c} = \frac{m}{34} \left( \frac{m}{34} + \frac{m}{34} \right)$ . Ceci n'apporte pas de changement essentiel dans la présente discussion. Les fréquences observées à 15, 24, 35, 44, 57 et 76 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux fréquences calculées pour lesquelles m = 33, 31, 29 (tableau 1). La bande à 76 cm<sup>-1</sup> peut également être attribuée à  $\delta_{c} \left( \frac{m}{34} \right)$  couplée avec la vibration accordéon. La fréquence calculée de  $\delta_{c} \left( \frac{m}{34} \right)$  est de 30 cm<sup>-1</sup>. Le mode de cette vibration cst également de type accordéon.

Les bandes intenses à 6 et 9 cm<sup>-1</sup> (fig.6) sont attribées à des vibrations de réseau de type rotationnel des longues molécules autour des axes perpendiculaires à la direction de la chaine. De tels modes de réseau rotationnels sont approximativement les modes pour lesquels de est voisin de T (dans notre cas sont voisines de celles de  $\sqrt{\binom{1}{100}}$  et les fréquences correspondantes culées  $\sqrt{\binom{100}{100}}$  sont 5 et 8 cm<sup>-1</sup> (tableau 1) fréquences qui correspondent bien aux fréquences observées à 6 et 9 cm<sup>-1</sup>. La première correspond à la libration autour de l'axe cristallographique b et la seconde à celle autour de l'axe a.

Puisqu'il y a deux molécules par cellule unité (18) on s'attend à 4 modes de réseau libratoires autour des axes a et b. Les bandes 6 à 9 cm<sup>-1</sup> correspondent aux mouvements rotatoires en phase des 2 molécules dans la cellule unité. Les deux autres modes en opposition de phase correspondent à  $\sqrt[3]{(\frac{1}{2}\pi)}$  d  $\sqrt[3]{(\frac{1}{2}\pi)}$ . Les fréquences calculées pour ces modes sont pratiquement égales à  $\sqrt[3]{(\frac{1}{2}\pi)}$   $(\sqrt[3]{(\frac{1}{2}\pi)})$   $(\sqrt[3]{(\frac{1}{2}\pi)})$  observées dans l'infra-rouge à 80 et 110 cm<sup>-1</sup>. Nous attribuons à ces modes les bandes observées en Raman à 81 et 116 cm<sup>-1</sup>.

Ces bandes sont difficilement observées à température ambiante, mais apparaissent bien à température de l'azote liquide (fig.7). On s'attend à ce que, par analogie au cas de  $\sqrt[4]{5}(\pi)$  (19,20) la fréquence de ce mode glisse vers les basses fréquences d'environ 7 cm<sup>-1</sup> en passant de la température ambiante à la température de l'azote liquide.

En conséquence, il est difficile d'observer la bande Raman correspondant à ce mode à température ambiante (située environ à 73 cm<sup>-1</sup>) à cause du recouvrement de la bande à 76 cm<sup>-1</sup> et de l'aile de la bande intense à 69 cm<sup>-1</sup>.

Une autre bande à 132 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à  $\sqrt[6]{6}$  correspondant à un mode de réseau de type rotationnel autour de l'axe c.

Tableau: 1 $^{98}$  Fréquences calculées et observées de  $\overline{V_9}$  pour nC36H74 dans la région 4T1/5  $<\delta_{\rm C}<{\rm T}$ 

				·····	
ordre de vibration	fréquence calculée		fréquence observée		
m <b>*</b>	cm <sup>-1</sup>		cm <sup>1</sup>		
	branche a	branche b	branche a	branche b	
34	5	8	(6)	(9)	
33	14	20	15	24	
32	24	31	<del></del>		
31	36	45	35	44	
30	48	60	·	_	
29	60	76	57	76	
28	73	93		<u> </u>	
* $\mathcal{S}_{c} = \frac{m\pi}{35}$	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				

. .

vibrations de réseau rotatoires pour nC<sub>36</sub>H<sub>74</sub>

axe de rotation	mode	fréquence calculée cm <sup>1</sup>	fréquence observée cm <sup>1</sup>	
Ь	$\nu_9^{a}\left(\frac{34}{35}\pi\right)$	5	6	
а	$\sqrt[3]{b}\left(\frac{34}{35}\pi\right)$	8	9	
а	$\sqrt[3]{0}{5}\left(\frac{34}{35}\pi\right)$	81	81	
Ь	$\sqrt[3]{b}_{5}\left(\frac{34}{35}\mathrm{T}\right)$	113	116	
С	√ <sup>b</sup> <sub>5</sub> (0)	139	132 BUS	
С	Vª(0)	182	Luice	





ta frequence calculee de ce mode est 139 cm<sup>-1</sup> pour les constantes de réseau à la température de l'azote liquide.

La fréquence calculée d'un autre mode de réseau de type . rotatours autour de l'axe c  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  est 182 cm<sup>-1</sup>. Mais la bande Raman correspondante est cartagnement recouverte par la bande intense à 189 cm<sup>-1</sup> correspondant a  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Les résultats de la discussion de ces modes de réseau sont résonnes dans le tableau 1.

Pour confirmer cette attribution, nous avons étudié une série d'aicones linearres ( $\int \frac{1}{1+\frac{1}{1$  BIBLIOGRAPHIE

1 M. TASUMI , T. SHIMANOUCHI J. Chem. Phys. 43, 1245 (1965) J. Chem. Phys. 46,755 2 M. TASUMI , S. KRIMM (1967)T. KITAGAWA , T. MIGAZANA 3 Adv. Polym. Sci 9,335 (1972) R.G. SNYDER J Molec Spectroscopy 4,4II (1960) 4 J.H. SCHACHTSCHNEIDER, R.G. SNYDER Spectrochimica acta 19,117 (1963) 5 6 J.E. BERTIE, E. WHALLEY J. Chem. Phys. 41,575 (1964) M.I. BANK, S. KRIMM J. Appl Phys 39,4951 (1968)7 8 T. SHIMANOUCHI, S. MIZUSHIMA J. Chem. Phys. 17,1102 (1949) S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCHI 9 J. Amer, Chem. Soc 71,1320 (1949)10 R.F. SHAUFELE, T. SHIMANOUCHI J. Chem. Phys. 47,3605 (1968) T. SHIMANOUCHI, M. TASUMI Ind J. Pure Appl. Phys 9,958 11 (1971)12 W.L. PETICOLAS, G.W. HIBLERT, J.L. LIPPERT, A. PETERLIN, G.OLF Appl. Phys. Lett 18,87 (1971) A. PETERCHIN, H.G. OLF, W.L. PETICOLAS , G.W. HIBLERT, J.L. LIPPER 13 Polym. Lett 9,583 (1971)14 T. KITAGAWA, T.MIYAZAWA Adv. Polym Sci 9,335 (1972)H. BERGHMANS, G.J. STAFFORD, P.S. LEUNG 15 J. Polym Sci part A.2 9,1219 (1971) 16 G. VERGOTEN, G. FLEURY, M. TASUMI, T. SHIMANOUCHI Chem. Phys. Lett 19(2) 191 - 194 (1973)17 R.F. SHAUFELE, T. SHIMANOUCHI J. Chem. Phys. 47,3605 (1968) 18 M.M. M SHEARER, V. VAND Acta cryst. 9,379 (1956) 19 M. TASUMI, S. KRIMM J. Chem. Phys. 46,755 (1967) 20 G.D. DEAM, D. N. MARTIN Chem. Phys. Lett. 1415 (1967) G. VERGOTEN, G. FLEURY, M. TASUMI, T. SHIMANOUCHI 21à paraitre

## CHAPITRE - VI -

## ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DU M.B.B.A.

VI-1 SPECTRE RAMAN DU MBBA DANS LA PHASE ISOTROPE

Le spectre Raman du MBBA porté à la température de 50°C a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Raman Laser Coderg type PH 1, équipé de réseaux à 1800 traits/mn utilisés dans le premier ordre. L'échantillon a été éclairé par la radiation 632,8 nm d'un laser He-Ne (0.I.P. 181 E).

Il présente cinq raies fortes (d'intensité comparable à la raie 992 cm<sup>-1</sup> du benzène pur (fig. 1,2,3) et un grand nombre de raies moyennement intenses ou faibles. La mesure des taux de polarisation a été effectuée en excitant l'échantillon en lumière polarisée et en ana-lysant en lumière naturelle (tableau 1).

L'interprétation complète du spectre Raman du MBBA est rendue flifficile en raison du nombre élévé de raies auquel on peut s'attendre (3N - 6 = 117) qui seront toutes actives en Raman à cause de l'absence de symétrie de la molécule.

Nous remarquons de l'on retrouve cependant dans le spectre la plupart des raies du benzylidène-aniline (B.A.), dont le spectre infra-rouge est connu (fig. 4 - 8), (1 à 4).

Dans le but de pouvoir s'orienter dans l'interprétation du spectre du MBBA, nous avons eu recours aux méthodes de prévisions des fréquences de vibrations moléculaires, à la fois en ce qui concerne le benzylidène-aniline mais également pour un substituant de type alcoyl.

On trouvera dens les chapitres IV et V la méthode suivie et les résultats de ces calculs, et en annexe, la distribution d'énergie potentielle suivant les coordonnées de symétrie et suivant les constantes







$cm^{-1}$	n de la constante de la constante de la constante de la constante de la constante de la constante de la constan En la constante de la constante de la constante de la constante de la constante de la constante de la constante	intensité relative(Î)	taux de dépolarisation
180		6	067
315		1	062
340		2	067
410		4	055
630		5	081
720		2	057
760		2	026
775		4	025
790		4	029
825		3	055
886		3	060
934		1	058
975		7	088
1014		1	067
1105		4	040
1164		70	041
1182		37	046
1245	· · · · · ·	5	041
1305		5	048
1370		4	049
1422		12	050
1503		9	057
1575		53	053
1596		100	055
1626		41	048

(Ì) l'intensité de la raie la plus forte a été prise arbitrairement égale à 100

tableau 1 Nombres d'onde, intensités relatives et taux de dépolarisation MBBA ( T = 50°C)





BUS







de force pour le benzène et benzylidène-aniline.

Nos calculs montrent qu'aucune des raies Raman du MBBA n'est attribuable à un mode normal unique. De plus un certain nombre de modes intéressants (en particulier des modes de torsion) correspondent à des raies Raman de basses fréquences. Celles-ci ne sont pas observées à l'état liquide isotrope par suite de la diffusion quasi élastique (ailes de la raie Rayleigh) très importante pour ces molécules fortement anisotropes. On doit par contre s'attendre à les voir apparaître dans le spectre Raman de basses fréquences à l'état solide.

J.H. SCHACHTSCHNEIDER et R.G. SNYDER (5) ont calculé le spectre des vibrations moléculaires de n-paraffines (branches  $\sqrt{1}_{1}$  à  $\sqrt{4}_{4}$  et  $\sqrt{6}_{6}$  à  $\sqrt{8}_{8}$ ), spectre qui se situe au-delà de 700 cm<sup>-1</sup>. Nous nous servons de leurs résultats pour attribuer les raies Raman aux modes normaux du groupement n-butyl. En ce qui concerne les raies Raman de basses fréquences (inférieures à 700 cm<sup>-1</sup>) du groupement n-butyl, la courbe de dispersion ( $\sqrt{5}_{5}$  et  $\sqrt{9}$ ) donnée dans le chapitre V, permet de prévoir, pour la molé-cule de n-butane trans, 6 raies qui se répartissent comme suit :

 $-\sqrt{\frac{a}{5}} \left(\frac{2\pi}{3}\right) = \sqrt{\frac{b}{5}} \left(\frac{2\pi}{3}\right) = 250 \text{ cm}^{-1}$   $-\sqrt{\frac{a}{5}} \left(\frac{\pi}{3}\right) = \sqrt{\frac{b}{5}} \left(\frac{\pi}{3}\right) = 560 \text{ cm}^{-1} \text{ (mode accordéon)}$   $-\sqrt{\frac{a}{9}} \left(\frac{2\pi}{3}\right) = 130 \text{ cm}^{-1}$   $-\sqrt{\frac{b}{9}} \left(\frac{2\pi}{3}\right) = 150 \text{ cm}^{-1}$   $-\sqrt{\frac{a}{9}} \left(\frac{\pi}{3}\right) = 200 \text{ cm}^{-1}$   $-\sqrt{\frac{b}{9}} \left(\frac{\pi}{3}\right) = 185 \text{ cm}^{-1}$ 

Dans le cas d'un groupement n-butyl, substituant d'un ensemble rigide, on doit s'attendre à ce que ces raies soient déplacées vers les basses fréquences, comme nous le verrons par la suite sur le mode accordéon.

VI-2 EVOLUTION DU SPECTRE RAMAN AVEC LA TEMPERATURE -

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la région spec-

trale supérieure à 250 cm<sup>-1</sup>. Nous avons suivi l'évolution du spectre Raman avec la température depuis 100°K jusqu'à 323°K. Nous cherchons en particulier à étudier l'influence des changements de phases sur le spectre Raman du MBBA. Pour cela reportons-nous aux spectres enregistrés (fig. 9) à 8°C (stase cristalline), 25°C (stase nématique) et 46°C (stase liquide isotrope). Au premier examen on s'aperçoit de différences très nettes entre le spectre du solide et ceux des 2 autres phases Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, bien que ces deux transitions soient du premier ordre, la transition solide-nématique est accompagnée de variations d'entropie et de volumes 10 à 50 fois plus fortes que la transition nématique-liquide isotrope. Lors de la transition solidenématique, toutes les raies décroissent d'intensité de façon quasi-discontinue à la température de transition et s'élargissent. Par contre, le peu de différence entre les spectres de la phase nématique et dans la phase liquide isotrope spécifie que les interactions moléculaires ne doivent pas être très différentes dans ces 2 phases. Si on regarde un peu plus en détail, et en particulier les raies de faibles intensités, (fig. 10) on remarque alors de profonds changements lorsqu'on passe de l'état solide à l'état liquide isotrope. En particulier les raies 760, 790, 1015, 1290 et 1460 cm<sup>-1</sup> attribuables au groupement  $n-C_4H_9$  (5), présentes dans le spectre du solide, décroissent d'intensité et parfois même disparaissent dans les 2 autres états. Il en est de même des raies 340 et 460 cm<sup>-1</sup>. En particulier si on attribue la raie 460 cm<sup>-1</sup> au mode accordéon de la chaîne n-butyl dont l'une des extrémités est fixe, il est possible de calculer le module de YOUNG correspondant et de déterminer la relation générale donnant la fréquence du mode accordéon d'une chaine alcoyle quelconque dont l'une des extrémités est maintenue fixe. On a en effet  $\Lambda \tilde{\gamma} = \frac{a}{n} (m=1 \text{ pour le module accordéon})$  avec  $a = (E/\rho)^{\frac{1}{2}/2} cl$ ,  $(1 = 1,275.10^{-8} \text{ cm})$  dans lequel E est le module de YOUNG,  $\rho$  la densité et c la célérité de la lumière.

A partir de la fréquence 460 cm<sup>-1</sup> on détermine E = 2,15.10<sup>12</sup> dynes/cm<sup>2</sup>. La fréquence du mode accordéon pour une chaine alcoyle possédant n atomes de carbone, fixée en l'une de ces extrémités, est donnée par  $\sqrt{3} = \frac{1900}{n}$  cm<sup>-1</sup>. On en conclut par exemple que la fréquence du mode accordéon pour la chaine n-heptyl, fixe en l'une de ses extrémités, est de 270 cm<sup>-1</sup>, valeur qui est en bon accord avec la valeur proposée par J.M. SCHNUR (chapitre III, Réf 18). La présence de cette raie dans le spectre Raman de la stase solide du MBBA indique que la chaine n-butyl



LA TEMPERATURE EVOLUTION DU SPECTRE RAMAN AVEC

Fig:9

-805 1461



Fig 10

adopte préférentiellement dans cet état la conformation trans. Par contre, sa disparition dans les autres stases signifie qu'il apparait alors d'autres conformères et en particulier des conformères gauches qui conduisent à un raccourcissement de la chaine latérale.

## VI-3 SPECTRES RAMAN DE BASSES FREQUENCES DU MBBA DANS LES DIFFERENTES STASES -

La spectrométrie Raman de basses fréquences permet l'étude des transitions de phase et de l'ordre à courte distance.

L'étude du composé a été effectué à différentes températures comprises entre 100 et 323°K. Nous avons choisi pour exciter le spectre Raman la radiation 647, 1**û**md'un laser à Krypton ionisé CRL model 52, de puissance 60 nw au niveau de l'échantillon, à cause de l'absence de raies parasites dans le domaine 0-250 cm<sup>-1</sup>. Les techniques employées ont été largement décrites par ailleurs (6). Nous présentons le spectre Raman de basses fréquences stokes du MBBA (fig. 11) porté à la température de l'azote liquide et l'évolutiondde celui-ci lors des changements de phase. Dans cette région spectrale, à l'état solide, on **doit** s'attendre à voir apparaître plusieurs types de raies Raman :

- raies Raman correspondant aux modes du réseau cristallin.

- raies internes et en particulier les modes de torsion masquées par la diffusion quasi-élastique à l'état liquide isotrope.

- les raies intramoléculaires de basses fréquences du groupement n C $_4{
m H}_9$  --. Il ne nous est pas possible d'envisager ce dernier type de raies. En effet si nous connaissons bien les modes intramoléculaires de basses fréquences de basses fréquences pour une molécule  $C_{n+2n+2}$  linéaire (7 et 8) il n'en est pas de même pour un substituant alcoyle maintenu rigide en l'une de ses extrémités. C'est en première approximation le cas du groupement  $nC_4H_9$  du MBBA. Le spectre Raman de basses fréquences du MBBA, dont les trois états, solide, nématique et liquide isotrope a déjà été reporté (9) mais aucune étude de raies correspondantes aux modes de réseaux cristallin n'a été effectué. La structure cristalline du MBBA n'est pas connue. Même si l'on suppose qu'il cristallise dans le système monoclinique comme de nombreuses substances nématogènes et comme d'autres dérivés du benzylidène-aniline, les raies observées (au nombre de huit) ne permettent pas de conclure quant au groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur. La théorie des groupes prévoit en effet, que l'on ait dans le cas des groupes ponctuels de symétrie C2 ou C5 neuf modes de réseau actifs en Raman et dans le cas d'un groupe ponctuel de système C $_{2\mathrm{h}}$ .



douze modes de réseau actifs en Raman ainsi qu'on peut le voir sur les déagrammes de corrélation (tableau 2

L'évolution du spectre Raman de basses fréquences (10) du MBBA à l'état solide en fonction de la température nous amène à considérer (11) que :

- les raies 107 et 119 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à des modes résultant du couplage des librations dés molécules suivant leur axe de plus faible moment d'inertie (axe d'allongement) par rapport aux éléments de symétrie du cristal. On constate en effet que ces raies, de nombres d'onde relativement élevés, glissent de façon importante au voisinage de la transition solide-nématique.

- la raie à 142 cm<sup>-1</sup> provient d'un mode de translation de la molécule. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3. Les moments principaux d'inertie calculés de la molécule de MBBA étant  $I_A = 430.10^{-40}$ g.cm<sup>2</sup>,  $I_B = 10292.10^{-40}$  g.cm<sup>2</sup> et  $I_C = 10440.10^{-40}$  g.cm<sup>2</sup>, on doit \$'attendre à trouver une raie correspondant à la libration suivant un axe perpendiculaire à l'axe d'allongement vers 25 cm<sup>-1</sup>. Ces attributions doivent faire l'objet d'une vérification lorsqu'on aura connaissance de données cristallographiques, du spectre infra-rouge lointain et lorsque seront possibles des mesures sur monocristaux.

On prévoit également, dans le cas de chacun des groupes facteurs envisagés, un couplage dit couplage du champ de corrélation ou couplage du groupe facteur, A B, A' A' ou Ag Bg sur chaque vibration de la molécule libre. Un tel couplage est habituellement faible dans les cristaux moléculaires (12) et par conséquent rarement observé. Sur les modes internes, l'abaissement de la température a pour effet d'affiner les composantes du spectre et de lever ainsi certaines des dégénérescences accidentelles (à l'exemple des raies 1164 et 1182 cm<sup>-1</sup>)(fig. 12).

L'élargissement des raies au voisinage de la transition solide-nématique n'a pas permis une étude détaillée des autres modes externes. Nous avons également enregistré le spectre Raman de basses fréquences du MBBA dans les états nématiques (T = 20°C et 25°C) et liquide isotrope (T = 50°C). Des raies de basses fréquences précédemment observées, il n'existe plus à l'état nématique qu'une déformation importante de l'aile de la raie Rayleigh au voisinage de 100 cm<sup>-1</sup>. Cette déformation disparait totalement à l'état liquide isotrope.

Considérons la transition nématique-liquide isotrope du point de vue de la théorie des groupes. Une transition de phase peut alors







 $3A_{g+}3B_{g+}2A_{u+}B_{u}$ .

 $3A_{g}+3B_{g}+3A_{u}+3B_{u}$ 

u:actifs en IR

g: actifs en Raman



BUS



être définie de la façon suivante : un groupe continu de symétrie dans la phase désordonnée est rompu dans la phase ordonnée. Lorsque la symétrie du groupe continu est rompue, il va alors apparaitre une série de modes collectifs dans la phase condensée. Lors du passage de l'état liquide isotrope à l'état nématique, la symétrie rotationnelle 0<sub>3</sub> est rompue en 0 qui est le groupe uni-dimensionnel de symétrie de rotation. Dans ces conditions les modes collectifs qui apparaitront dans la phase nématique peuvent être décrits comme des ondes rotationnelles classiques. Ces quelques considérations nous ont amenés à reprendre

le spectre Raman de basses fréquences du MBBA dans les phases nématique et liquide isotrope dans des conditions plus favorables à l'observation de raies Raman de basses fréquences faibles. En effet l'enregistrement des spectres Raman de basses fréquences des milieux anisotropes constitués de molécules anisotropes est considérablement perturbé par la lumière parasite diffusée quasi-élastiquement. Pour palier cet inconvénient, nous avons choisi d'utiliser un montage consistant en un spectrographe très lumineux muni d'un double prémonochromateur à dispersion nulle (13).

Ce prémonochromateur joue le rôle de filtre optique passebande. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 13. Il se compose d'une platine porte-échantillon, du prémonochromateur et d'un spectrographe muni de 2 chambres photographiques (fig. 14). Le prémonochromateur est constitué de 2 monochromateurs du type Littrow comprenant chacun un réseau plan de 1200 traits/mm et un collimateur de distance foçale 300 mm et d'ouverture f/5.

Le spectrographe utilisé comporte un réseau Bausch and Lomb de 1800 traits/mm que l'on peut faire pivoter dans l'une ou l'autre des 2 chambres photographiques. La première est équipée d'un objectif à 4 lentilles, de focale 80 mm et d'ouverture effective f/i, 1. La seconde est munie d'un objectif à 4 lentilles, de distance focale 250 mm d'ouverture f/3,5 donnant une dispersion réciproque de 30 cm<sup>-1</sup>/mm vers 6500 Å avec une excellente résolution. En utilisant ce dernier objectif, le spectre Raman de basses fréquences du M.B.B.A. à l'état nématique et à l'état liquide isotrope, excité par la raie 647,1 mm d'un Laser à Krypton ionisé C.R.L. 52 est obtenu sur film KODAK H.I.E. 135 avec une pose de l'ordre de 2 h (fig. 15). L'avantage essentiel que présente dans notre cas l'émulsion photographique est, par accumulation, l'observation de phénomènes peu intenses.

La bande observée dans le spectre Raman de basses fréquences du M.B.B.A. à l'état nématique est attribuée à un mode collectif d'oscil-



Figf13 Dispositif général





lations des molécules par rapport à un axe perpendiculaire à leur axe d'allongement (14). La fréquence de ce mode est à relier aux coefficients d'élasticité de Frank  $k_{II}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{33}$  associés à la phasenématique et qui correspond respectivement aux modes de distorsion type éventail, torsion et flexion.

Ces études doivent être poursuivies en particulier par des mesures de polarisation sur préparations orientées.

## VI-4 MESURES DE POLARISATION -

Lorsqu'une substance se trouve dans l'état liquide isotrope les molécules qui la composent sont distribuées et orientées au hasard. Un traitement rigoureux des activités de diffusion Raman peut être défini à partir d'un ensemble aléatoire de molécules non interagissantes, bien qu'aucun liquide ne satisfasse ce dernier critère, ce qui est à l'origine d'anomalies.

Ainsi donc, dans les fluides isotropes, beaucoup de l'information est perdue à cause de l'orientation aléatoire des molécules. Dans ces conditions, les activités de diffusion Raman s'expriment en fonction de 2 invariants du tenseur de polarisabilité dérivé (15) qui sont alors les seules grandeurs que l'on peut sauvegarder.

Les 2 invariants sont :

	<b>~</b>	لم'	$=\frac{1}{3}$ ( $\mathcal{A}_{1}^{}$ )	$_{1} + d_{22} +$	$a_{33}^{\prime})$	
et $B^{-2}$	$= \frac{1}{2} \left( \begin{array}{c} 0 \\ 11 \end{array} \right)$	_q <sup>22</sup> ) <sup>2</sup> +	$(d_{22} - d_{22}) = d_{22}$	$\binom{1}{33}^{2} + (0)$	$\binom{1}{33} - \binom{1}{33}$	1) <sup>2</sup> +
$\int (d_{12}^{\prime})^2$	$+\alpha_{13}^{\prime} + \alpha_{23}^{\prime}$	]		т		
שר			er en er er er er er er er er er er er er er	$(x_i,y_i) \in [0,\infty,\infty]$		

dans lesquels les  $d'_{ij}$  sont les éléments du tenseur de polarisabilité dérivé. Les observations sur les fluides isotropes sont cependant facilitées par le comportement optique complètement isotrope et libre de défauts macroscopiques. Pour un fluide isotrope, il est clair que l'on ne peut prédire l'orientation de la molécule diffusante. Néanmoins, la nature du tenseur (symétrique) de diffusion conduit à certaines propriétés directionnelles de la lumière diffusée même quand on considère l'orientation aléatoire des molécules. Ces propriétés directionnelles sont exprimées en fonction du tenseur de diffusion moyen :

La conséquence de ce tenseur de diffusion moyen est que la lumière diffusée observée a les caractéristiques directionnelles de la lumière d'un diffuseur (orienté avec ce tenseur de diffusion).

On considère en particulier une "diffusion isotrope" régie par les termes  $\frac{1}{2}^{2}$  dans laquelle la lumière diffusée est engendrée par un dipole oscillant dans la même direction que le vecteur électrique de la radiation excitatrice et une "diffusion anisotrope" engendrée par les termes  $d_{ij}^{2}$  dans laquelle les vecteurs électriques qui donnent naissance à la lumière diffusée sont dans le plan perpendiculaire au vecteur champ électrique de la radiation excitatrice.

Par contre, lorsqu'une substance se présente sous forme monocristalline, les molécules sont des positions et orientations définies et fixes, à l'agitation thermique près. Dans ce cas, des mesures de polarisation sur monocristal orienté permettent d'atteindre chacun des éléments  $d_{i,i}^{\dagger}$  du tenseur de polarisabilité dérivé.

Entre ces deux états de la matière, il existe des situations d'ordre partiel. Ainsi en-est-il des fibres de polmères, de molécules ou macromolécules dissoutes dans des cristaux liquides ou incluses dans des clathrates et des cristaux liquides eux-mêmes.

R.G. Snyder (16) a calculé les activités de diffusion Raman dans deux cas d'uniaxie moléculaire, pour des molécules appartenant aux groupes ponctuels possédant un axe unique de symétrie.

Nous avons mesuré le taux de dépolarisation d'une raie Raman  $(\sqrt{1} = 1626 \text{ cm}^{-1})$  du M.B.B.A. (fig. 16) contenu dans un tube de verre de diamètre inférieur 1 mm, l'échantillon n'ayant été soumis à aucune action orientatrice, en fonction de la température (T = 22°C à 55°C). Le taux de dépolarisation@est mesuré de la façon suivante :

l'échantillon est éclairé par la radiation = 632,8 nm d'un Laser He-Ne et on analyse la lumière diffusée à 90° par rapport à la direction de propagation du faisceau incident. Devant la fente d'entrée se trouve une lame quart d'onde pour la radiation 632,8 nm afin de corriger afin de corriger les effets de polarisation introduits par les réseaux. Le taux de dépolarisation est le rapport entre l'intensité diffusée pour un vecteur champ électrique de l'onde excitatrice perpendiculaire au plan de diffusion et l'intensité diffusée pour un vecteur champ électrique de l'onde excitatrice dans le plan de diffusion. Les résultats sont reportés dans le tableau 4. Le fait que ait la valeur 1 pour l'échantillon à l'état nématique semble indiquer que la lumière incidente subit, lorsqu'elle traverse une telle épaisseur d'échantillon non transparent, une dépolarisation totale ou "brouillage". Ce phénomène se produit également lorsque la lumière polarisée traverse des verres , des substances solidifiées




à partir d'un état fondu et certains types de polymères.

A l'état liquide isotrope Q décroit et atteint la valeur  $\mathbf{\hat{N}} = 0,475$ . Cette valeur indique d'ailleurs que la diffusion Raman est alors essentiellement commandée par l'isotropie du tenseur de diffusion Raman. Nous pouvons donc admettre que, pour cette molécule, l'ellipsoïde des polarisabilités a la symétrie cylindrique et que par suite on peut définir une composante de la polarisabilité suivant l'axe d'allongement de la molécule et une composante suivant un axe perpendiculaire. Nous remarquons qu'autour du point de clarification Tc, Q subit des effets prétransitionnels marqués. Nous nous garderons cependant de les interpréter quantitativement, ces effets pouvant n'être dûs qu'à des phénomènesde fusion locale.

Nous nous proposons maintenant de calculer les activités de diffusion Raman dans le cas de molécules dans l'état nématique et pour un échantillon sous l'effet d'actions orientatrices extérieures, (champ magnétique par exemple).

Une première approximation consiste à considérer les molécules comme étant parfaitement orientées dans le milieu. Si  $\Theta$  est l'angle entre l'axe d'allongement d'une molécule et l'axe d'isotropie au milieu (axe défini par la direction du champ magnétique extérieur), dans ces conditions la fonction "degré d'ordre" définie par  $S = \langle \frac{I}{2} (3 \cos^2 \Theta - I) \rangle$ vaut 1.

Dans la suite, les indices g, g' = x, y, z désignent les axes du référentiel attaché à la molécule, les indices F,F', = X,Y,Z désignent les axes de référentiel de laboratoire.

Pour une radiation excitatrice polarisée suivant l'axe F, l'intensité de la radiation diffusée polarisée suivant l'axe F' est proportionnelle à  $\alpha_{FF}$ , 2. Pour condenser la notation, nous désignerons par $\sqrt{non primé les éléments}$  du tenseur de polarisabilité dérivé. Il s'agit donc essentiellement d'exprimer les éléments  $\sqrt{FF}$ , en fonction des éléments  $\sqrt{r\sigma'}$ .

Si  $\oint$  est la matrice de passage entre les référentiels g et F et  $\oint'$  sa transposée,, on a les relations suivantes :

 $\begin{pmatrix}
\langle (F) = \phi' \langle (g) , \phi \\
On a ainsi à calculer les sommes suivantes :$  $<math>
\langle FF' = \sum_{g;g'} \phi_{Fg} \langle_{gg'} \phi_{F'g'} \\
Examinons l'exemple du cas d'orientation représenté sur la$ 

figure 17.

 $F = \bigcirc g$ 



L'axe d'allongement z de la molécule est parallèle à l'axe Z du référentiel de laboratoire tandis que les axes x et y tournent librement autour de l'axe $\overline{Z}$  (l'axe $\overline{Z}$  est parallèle à la direction du champ magnétique extérieur).

La rotation des axes x et y autour de  $\frac{7}{2}$  est définie par l'angle  $\swarrow$ . Il conviendra par la suite de faire la moyenne sur toutes les orientations autour de  $\frac{7}{2}$ c'est à dire sur  $\aleph$ .

Dans ce cas, la matrice s'écrit :

$$\Phi = \begin{pmatrix}
Xx & Xy & Xz \\
Yx & Yg & Yz \\
Zx & Zy & Zz
\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}
\cos \phi & \sin 0 \\
\sin \phi & \cos \phi & 0 \\
0 & 0 & \phi
\end{pmatrix}$$

Quatre mesures de polarisation seront ainsi possibles (fig. 17)

X (Z Z) Y, X (Z X) Y, X (Y Z) Y, X (Y X) Ysuivant la notation définie par Porto (17).

On est donc amené à calculer les éléments suivants :

$$d_{ZZ}, d_{XX}, d_{YZ}, d_{YX}.$$
  
C'est ainsi que l'on obtient :  
 $d_{ZZ} = d_{XZ}$   
 $d_{ZX} = d_{XX} codd - d_{YZ} d_{YZ}$   
 $d_{YZ} = d_{XZ} hind + d_{YZ} codd$   
 $d_{YZ} = d_{XZ} hind + d_{YZ} codd$   
 $d_{YX} = (d_{XX} - d_{YY}) hind codd + d_{XY} (codd - hind)$ 

Après avoir élevé chaque élément  $\alpha_{\rm FF}$ , au carré, nous effectuons la moyenne sur  $\sqrt{}$ . Il en résulte, en se rappelant que le tenseur  $\alpha_{\rm pr}$ , est symétrique que :

- (1)  $\sqrt{\frac{2}{z_z}} = \sqrt{\frac{2}{z_z}}^2$
- (2)  $\sqrt{\frac{2}{4x}} = \frac{1}{2} (\chi_{xy}^2 + \chi_{yz}^2)$

(3) 
$$d_{y_z}^2 = \frac{1}{2} (d_{xz}^2 + d_{yz}^2)$$

(4)  $\overline{\sqrt{\frac{2}{YX}}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{Xy}^2} + \frac{1}{8} (\sqrt{\frac{2}{XX}} - \sqrt{\frac{2}{YY}})^2$ 

Pour une molécule aussi anisotrope la composante de la polarisabilité suivant l'axe d'allongement est beaucoup plus grande que les autres (18). Les figures 18 et 19 rapportent les spectres Raman observés suivant les 4 états de polarisation définis , pour des échantillons dans des capillaires d'épaisseur 100  $\mu$ . L'intensité diffusée (I) commandée par la composante du tenseur de polarisabilité dérivé relative à l'axe d'allongement est en effet beaucoup plus grande que les autres. On retrouve bien des intensités égales dans les cas de polarisation X (ZX) Y et X (Y Z) Y.

GN, axe nodal, est l'intersection des plans GXY et Gxy, G étant le centre de gravité de la molécule. Les 2 systèmes d'axes se déduisent l'un de l'autre par la série des transformations suivantes :

Rot $(GZ, \Psi)$	Rot (GN, $\Theta$ )	Rot $(Gz, \gamma')$	
GXYZ	GNVZ>	GNvz	$\mathbf{z}$

La matrice (M) qui permet de passer du système d'axes (F) au système d'axes (g) à la forme indiquée sur la figure 20 . Son déterminant étant égal à +1, c'est donc une matrice orthogonale droite, il en résulte que son inverse est égale à sa transposée.

La molécule est inclinée de  $\theta$  par rapport à l'axe  $\overline{z}$  qui décrit l'uniaxie du milieu. Sa rotation autour de l'axe d'allongement est décrite par  $\ell$ . Chaque molécule est caractérisée par une valeur de  $\psi$ . Pour une préparation homogène de substance nématique, et par suite de la propriété d'invariance ratationnelle, toutes les valeurs de  $\psi$  et  $\psi$  sont également

134



BUS





 $(M) = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \Psi - \sin \varphi \sin \Psi \cos \varphi / \sin \Psi \cos \Psi + \cos \Psi \sin \Psi \cos \varphi / \sin \varphi \sin \varphi \\ \cos \Psi \sin \Psi - \sin \Psi \cos \varphi \cos \varphi / - \sin \Psi \sin \Psi + \cos \Psi \cos \varphi / \sin \varphi \cos \varphi \\ \sin \Psi \sin \varphi & -\cos \Psi \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$ 

Fig:20

Angles d'EULER

probables. Il conviendra donc d'effectuer la moyenne sur toutes les valeurs de  $\psi$  et  $\psi$ , L'angle  $\Theta$  n'étant pas constant, les expressions décrivant les composantes du tenseur de polarisabilité dérivé dans le repère fixe contiendront des valeurs moyennes de fonctions de  $\Theta$ .

Dans la suite de ce calcul, nous admettons que la molécule est caractérisée par 2 composantes du tenseur de polarisabilité, l'une suivant l'axe d'allongement notée 1 et l'autre suivant un axe perpendiculaire, notée 2. Dans ces conditions l'activité de diffusion Raman s'écrivent :

$$\begin{aligned} \lambda_{ZZ}^2 &= \lambda_1^2 \cos \frac{4}{9} + \lambda_2^2 \sin \frac{4}{9} + 2 \lambda_1 \lambda_2 \sin \frac{2}{9} \cos \frac{2}{9} \\ \lambda_{ZX}^2 &= \sin \frac{2}{7} \cos \frac{2}{9} \sin \frac{2}{9} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \\ \lambda_{ZZ}^2 &= \cos \frac{2}{7} \cos \frac{2}{9} \sin^2 \frac{2}{9} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \\ \lambda_{YX}^2 &= \sin \frac{2}{7} \cos \frac{2}{7} \sin^4 \frac{2}{9} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \\ \theta &= t \sqrt{\frac{1}{7} \tan \frac{1}{1} \sin \frac{2}{9} \cos \frac{2}{9} \sin \frac{4}{9} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \\ \sin \frac{2}{7} \sin \frac{2}{9} \cos \frac{2}{9} = \sin^2 \frac{1}{7} \cdot \frac{1}{1} \sin \frac{2}{9} \cos \frac{2}{9} \end{aligned}$$

Dans ces conditions, les activités de diffusion Raman moyennées s'expriment comme :

$$\begin{array}{l}
\overline{\left( \begin{array}{c} \chi_{ZZ}^{2} \right)^{2}} = \left( \begin{array}{c} \chi_{1}^{2} & \overline{\cos^{4}\theta} + \chi_{2}^{2} \sin^{4}\theta + \frac{2}{2} \eta_{1}^{2} \eta_{2}^{2} \sin^{2}\theta \cos^{2}\theta \right) \\
\overline{\left( \begin{array}{c} \chi_{Z}^{2} \right)^{2}} = \frac{1}{2} \sin^{2}\theta \cos^{2}\theta + \left( \begin{array}{c} \chi_{1}^{2} - \eta_{2}^{2} \right)^{2} \\
\overline{\left( \begin{array}{c} \chi_{YZ}^{2} \right)^{2}} = \frac{1}{2} \sin^{2}\theta \cos^{2}\theta + \left( \begin{array}{c} \chi_{1}^{2} - \eta_{2}^{2} \right)^{2} \\
\overline{\left( \begin{array}{c} \chi_{YZ}^{2} \right)^{2}} = \frac{1}{8} \sin^{4}\theta + \left( \begin{array}{c} \eta_{1}^{2} - \eta_{2}^{2} \right)^{2} \\
\overline{\left( \begin{array}{c} \chi_{1}^{2} - \eta_{2}^{2} \right)^{2}} \\
\overline{\left( \begin{array}{c} \chi_{1}^{2} - \eta_{2}^{2} \right)^{2}} \\
\end{array}$$

On définit ainsi les taux de dépolarisation  $\rho$  et  $\rho'$  de la façon suivante :



On a par exemple :  

$$p' = \frac{\sin^4 \theta}{2}$$
  
 $soit \sin^4 \theta = 4 p' \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta = 4 p' \cdot (1 - \sin^2 \theta) \cdot \sin^2 \theta$ 

Il vient donc 2

$$\frac{\sin^4 \Theta}{\sin^2 \Theta} = \frac{4 \ \varrho'}{1 + 4 \ \varrho'}$$

La mesure de  $p^2$  permet donc d'atteindre le rapport  $\frac{1}{4}$  qui peut être évalué en fonction du degré d'ordre S en utilisant  $\frac{1}{1}$  théorie de Maier et Saupe.

Il sera nécessaire de poursuivre cette étude par la mesure de variation (° avec la température et de comparer les valeurs de 5 obtenues ainsi à celles déduites des mesures de résonance magnétique nucléaire en particulier.

## MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental consiste en un laser à Argon ionisé Spectra-Physics 165 03 opérant à 514,5 nm avec une puissance de 100 mW au niveau de l'échantillon. Celui-ci est contenu dans une capillaire de faible épaisseur (typiquement 100 ) placé dans l'axe des pièces polaires d'un électro-aimant Beaudouin type D7A fournissant un champ de 20 000 Gauss pour un entrefer de 0,5 cm et une puissance électrique de 180 Watts.

Une lame demi- $\checkmark$ onde 514,5 nm (Soptel) permet d'obtenir les directions E<sub>Z</sub> et E<sub>Y</sub> du champ électrique de la radiation excitatrice, sur le faisceau diffusé un jeu de lames polaroïd (KES MIK, ERWIN KASEMANN) permet d'analyser successivement les composantes polarisées perpendiculairement et parallèlement au plan de diffusion. Une lame quart d'onde 5145 Å (Soptal) est placée devant la fente d'entrée du spectromètre afin de corriger les effets de polarisation des réseaux. Le spectromètre est du type PHI Coderg équipé de 2 réseaux à 1200 traits/mm blazés à 500 nm, utilisés dans le premier ordre, (fig. 21 et 22).





Fig. 22 MESURES DE POLARISATION : MONTAGE EXPERIMENTAL

BIBLIOGRAPHIE

1 B. OSTROWSKA, A. TRAMER : Acta Physica Polonica 33 fasc 1 (7) 111 (1967)  $\mathbf{2}$ H. SHINDO, B. UMEZAWA : Chem. and Pharmac. Bull. 10, 492 (1962) W. MAIER, G. ENGLERT : Z. für Electrochem. 62, 1020 (1959) 3 4 W. MAIER, G. ENGLERT : Z. Phys. Chem. N.F. 19, 168 (1959) J.H. SCHACHTSCHNEIDER, R.G. SNYDER : Spectrochim. Acta 19, 5 117 (1963) 6 F. WALLART : Thèse d'Etat - LILLE - Décembre 1970 G. VERGOTEN, G. FLEURY, M. TASUMI, T. SHIMANOUCHI : Chem. Phys. 7 Letters 19 (2) p. 191-194 (1973) 8 M.G. OLF, B. FANCONI : à paraitre 9 W.J. BORER, S.S.MITRA, C.W. BROWN : 27 (7) p. 379 (1971) Phys. Rev. Letters 10 I. ICHISHSMA : J. Chem. Soc. Jap. 71, 332 (1951) J. BILLARD, M. DELHAYE J.C. MERLIN, G. VERGOTEN, comptes-rendus 11 273 B 1105 - 1109 (1971) 12 M. ITO Excitons, Magnons and Phonons in molecular crystals Zahlen ed. Oxford (1954) 13 F. WALLART, M. LECLERCQ : Communication privée. 14 G. VERGOTEN IIIrd ICORS Reims 1970 Adv. in Raman Spect. vol 1, 219 Heyden London 1973 E.B. WILSON Jr., J.C. DECIUS, P.C. CROSS 15 "Molecular vibrations" chap. 3 Mac. Graw Hill New York (1955) 16 R.G. SNYDER J. Molec. Spectroscopy Vol. 37, N° 2, p. 353 (1971) T.C. DAMEN, S.P.S. PORTO, B. TELL 17 Phys. Rev. Vol.142, 570 (1966) 18 A. SAUPE Ang. Chemie Int. Ed. Vol.7, 97, (1968)

CONCLUSION

Les spectres de diffusion Raman du M.B.B.A. que nous avons présentés constituent les premiers spectres de vibration complets (de 20 à 3500 cm<sup>-1</sup>) d'une substance présentant une stase mésomorphe nématique.

Dans un but d'interprétation nous avons également mesuré les spectres de diffusion Raman de la benzylidène-aniline et complèté ainsi les données infra-rouge déjà connues en mettant en évidence de nombreuses raies dans la région spectrale inférieure à 700 cm<sup>-1</sup>.

Nous donnons l'attribution complète du spectre de vibration de la benzylidène-aniline grâce à un calcul de fréquences "à priori" qui nous a permis de chiffrer les couplages dynamiques et cinématiques très importants pour ces molécules. Pour ce faire, il nous a fallu déterminer le champ de force du benzène insuffisamment décrit pour les dérivés deutériés asymétriques.

La manière dont nous avons envisagé le calcul doit nous permettre d'effectuer ceux relatifs à de nombreuses strucrures de base de substances nématogènes dérivées de l'azobenzène, l'azoxybenzène, le stilbène et le tolane, en transférant en particulier le champ de force déterminé pour le benzène.

L'étude que nous avons entreprise sur les alcanes linéaires, en plus plus des conclusions qu'elle permet, quant aux substituants alcoyl et alcoxy des molécules mésomorphes, est riche de promesses car elle conduit à une meilleure connaissance des mouvements d'ensemble (intramoléculaires) des molécules modèles de polymères. Or dans le cas de mofécules biologiques, ces mouvements d'ensemble sont directement reliés aux propriétés physicochimiques et aux activités biologiques.

A l'aide de ces résultats, outre l'attribution du spectre, nous apportons un élément d'explication aux transitions de phase observées, basé sur des considérations d'ordre conformationnel relatives aux substituants terminaux. Nous avons pu montrer que la spectrométrie de diffusion Raman, permettait, grâce aux mesures en lumière polarisée, d'attendre la fonction d'ordre S qui intervient dans l'expression des grandeurs thermodynamiques du milieu nématique. Néanmoins ce dernier point mérite d'être approfondi.