



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

### Spectroscopie Vibrationnelle de Cristaux Liquides: 1 spectres Raman de la (p-méthoxy)benzylidène (p-n-butyl)aniline (MBBA) dans les phases solide, nématische et liquide isotrope

Gérard Vergoten <sup>a c</sup> & Guy Fleury <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, rue du Pr Laguesse, 59045, Lille, Cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Spectroscopie Raman C5, Université des Sciences et Techniques de Lille BP36, 59650, Villeneuve-D'Ascq, France

<sup>c</sup> Centre de Technologie Biomédicale, I.N.S.E.R.M. Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, rue du Pr Laguesse, 59045, Lille, Cedex, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Gérard Vergoten & Guy Fleury (1975): Spectroscopie Vibrationnelle de Cristaux Liquides: 1 spectres Raman de la (p-méthoxy)benzylidène (p-n-butyl)aniline (MBBA) dans les phases solide, nématische et liquide isotrope, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 30:3-4, 213-222

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407508083433>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## Spectroscopie Vibrationnelle de Cristaux Liquides

### I Spectres Raman de la (*p*-méthoxy)benzylidène (*p*-*n*-butyl)aniline (MBBA) dans les phases solide, nématische et liquide isotrope

GÉRARD VERGOTEN†

*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, rue du Pr Laguesse, 59045 Lille, Cedex, France*

et

*Laboratoire de Spectroscopie Raman C5, Université des Sciences et Techniques de Lille BP36, 59650. Villeneuve-D'ascq, France*

GUY FLEURY

*Centre de Technologie Biomédicale, I.N.S.E.R.M. Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, rue du Pr Laguesse 59045 Lille, Cedex, France*

(Received January 20, 1975)

Les spectres RAMAN de la (*p*-méthoxy) benzylidène (*p*-*n*-butyl) aniline (MBBA) ont été enregistrés dans les phases solide, nématische et liquide isotrope. L'évolution du spectre avec la température permet de distinguer les bandes correspondant aux mouvements du noyau rigide benzylidène-aniline central de celles caractéristiques des mouvements de chaînes latérales aliphatiques. L'attribution aux modes du groupement benzylidène-aniline a été effectuée à l'aide d'un calcul à priori des fréquences de vibration de ce composé. L'attribution aux modes des chaînes alcoyles est basée sur les courbes de dispersion du polyméthylène. Les transitions de phase n'affectent essentiellement que les mouvements des groupements alcoyles terminaux.

Raman spectra were recorded for (*p*-methoxy) benzylidene (*p*-*n*-butyl) aniline (MBBA) in the solid, nematic, and isotropic liquid states. A clear difference has been observed in the temperature-dependent behaviour of Raman bands of rigid benzylidene aniline group and those of the aliphatic side chains. A normal coordinate analysis of benzylidene aniline has enabled us to distinguish the skeletal modes of MBBA among the observed bands. The assignment of the side chain bands was done on the basis of dispersion curve obtained for polymethylene. It has been found that the phase transitions mostly affect these alkyl parts of the nematic molecule.

---

† à qui la correspondance doit être adressée.

## I INTRODUCTION

Les stases mésomorphes ou "cristaux liquides" ont longtemps été considérées comme des curiosités de laboratoires. Depuis une dizaine d'année cependant, elles connaissent un regain d'intérêt essentiellement du aux possibilités d'applications technologiques qu'elles offrent. Cependant on connaît peu de choses sur ces stases du point de vue de la structure moléculaire. La spectroscopie Raman permet d'atteindre des informations en ce qui concerne les mouvements intra et intermoléculaires dans les phases condensées.

La première étude relative, à l'effet Raman d'une substance présentant une stase mésomorphe date de 1945.<sup>1</sup> Dès lors et en particulier depuis 1965, date de l'apparition des premiers lasers commerciaux, le nombre de publications traitant de ce sujet n'a fait que croître.<sup>2-43</sup>

## II PARTIE EXPERIMENTALE

La (*p*-méthoxy) benzylidène (*p*-n-butyl) aniline est une base de SCHIFF<sup>44</sup> de couleur jaune pâle, caractérisée par un point de fusion nématique  $T_n = 20^\circ\text{C}$  et un point de fusion isotope (point de clarification)  $T_c = 44^\circ\text{C}$ , ces deux caractéristiques dépendant fortement du degré de pureté du produit. Le composé avait pour provenance deux origines différentes.<sup>45,46</sup> Nous l'avons retenu, bien qu'il soit assez instable chimiquement<sup>47,48</sup> car il ne présente qu'une seule stase mésomorphe, du type nématique qui apparaît à la température ambiante.

La cellule RAMAN qui contient l'échantillon est scellée sous vide, l'échantillon lui-même étant distillé sous vide élevé ( $10^{-5}$  torr) avant d'y être introduit.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre CODERG type PHO, équipé de réseau de 1800 traits/mm utilisés dans le premier ordre.

L'échantillon a été éclairé, suivant le cas, par la radiation 632,8 nm d'un laser  $\text{H}_e - \text{N}_e$  (OIP 181 E) ou les radiations 647,1 nm et 568,2 nm d'un laser à krypton ionisé (CRL model 52 A).

## III RESULTATS ET INTERPRETATION DES SPECTRES

Nous ne discuterons pas ici des résultats obtenus dans le domaine spectral des basses fréquences puisque ceux-ci ont déjà été reportés.<sup>36</sup>

L'interprétation complète du spectre des vibrations internes de la *N*-(*p*-méthoxy) benzylidène (*p*-n-butyl) aniline est rendue difficile en raison

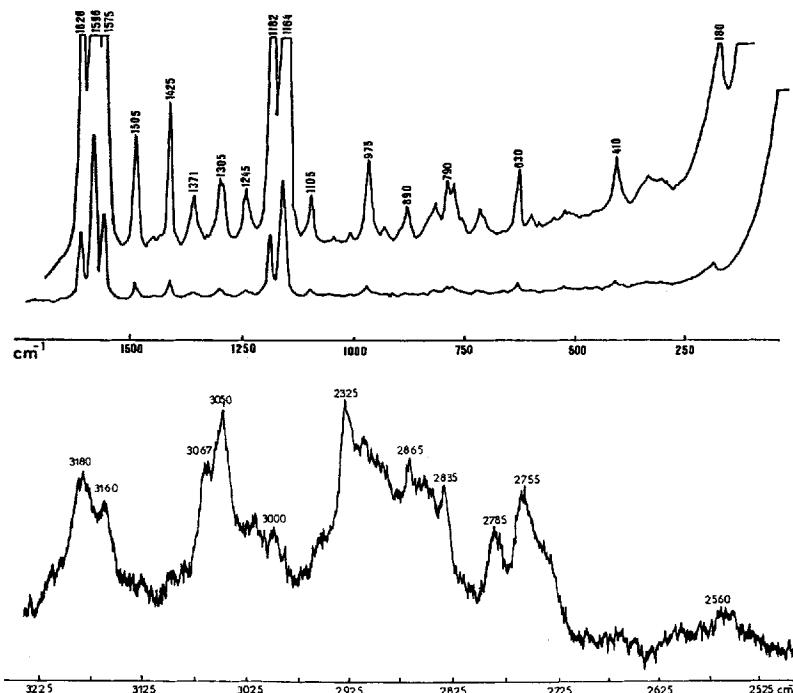


FIGURE 1 Spectre Raman de la *N*(*p*-méthoxy) benzylidène (*p*-*n*-butyl) aniline.

du nombre élevé de raies auquel on peut s'attendre. Celles-ci, du fait de l'absence de symétrie de la molécule, seront toutes actives en spectrométrie de diffusion Raman.

La figure 1 présente le spectre Raman obtenu pour ce composé à l'état liquide isotrope ( $T = 50^\circ\text{C}$ ). Il présente cinq raies fortes et un grand nombre de raies moyennement intenses ou faibles.

Nous remarquons que nous retrouvons dans ce spectre la plupart des raies de la benzylidène-aniline dont les spectres Raman et Infra-Rouge sont connus.<sup>36,49,50,51,52</sup>

Dans le but de s'orienter dans l'interprétation du spectre de la *N*(*p*-méthoxy) benzylidène (*p*-*n*-butyl-aniline), nous avons effectué un calcul à priori des fréquences vibrationnelles de la benzylidène-aniline.<sup>53</sup>

Nous donnons dans le tableau I, l'attribution proposée. Celle-ci est basée sur la distribution d'énergie potentielle suivant les vecteurs propres obtenus pour la benzylidène-aniline. Nous n'avons signalé que les coordonnées de symétrie qui avaient une contribution égale ou supérieure à 10%.

En ce qui concerne les mouvements des cycles benzéniques, la notation utilisée est décrite dans le tableau II. Nous y avons donné également la

TABLEAU I

Benzylidene Aniline		M.B.B.A		Attribution
Raman état liquide	Infra- Rouge	Raman nos résultats état solide	état liquide	Infra- Rouge
130				$\left\{ \begin{array}{l} \text{C--N torsion} + \text{C--C torsion} \\ \quad + \text{S}(16) \\ \phi-\text{C bending} + \text{N} \\ \quad = \text{C--C bending} \end{array} \right.$
250		180	180	$\text{S}(16) + \text{C--C torsion}$ $\quad + \text{C--N torsion}$
		315 340	315 (340)	$\text{S}(16) + \text{S}(17)$ accordéon chaîne $\text{C}_4$
350				
405		415	410	$\text{S}(16) + \text{S}(17) + \text{S}(4)$ $\quad + \phi-\text{C wagging}$
		450	—	
475	516 530 540			$\phi-\text{N bending} + \phi-\text{N wagging}$
				$\left\{ \begin{array}{l} \text{N} = \text{C--C bending} \\ \quad + \phi-\text{C bending} + \text{S}(6) \\ \text{S}(6) + \text{S}(4) + \text{S}(10) \end{array} \right.$
620	650	630	630	$\quad + \phi-\text{C wagging}$
650	650		674 700	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(4) + \text{S}(6) + \text{S}(17) \end{array} \right.$
720		720	720	$\text{S}(17)$
	747	750		$\text{CH}_2$ rocking
770	762	760	760	$\text{S}(17)$
		780	775	
		790	790	
		814		$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(17) \\ \phi-\text{C stretching} + \text{S}(2) \\ \quad + \phi-\text{C bending} + \text{S}(10) \\ \text{S}(10) \end{array} \right.$
825	827	825	825	
875	870	890	886	
		895	(—)	$\text{CH}_3$ rocking
		905		$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(2) + \text{S}(5) + \text{S}(16) + \text{S}(17) \\ \text{N} = \text{C--C bending} + \text{C--N} \\ \quad = \text{C bending} \end{array} \right.$
920	915	935	934	
		970		$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(17) + \text{S}(16) + \text{S}(5) \\ \text{CH central wagging} \end{array} \right.$
970	972	980	975	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(5) + \text{S}(4) + \text{S}(2) + \text{S}(13) \\ \text{CH}_2$ twisting
1000	1000	1015	(1014)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} = \text{N torsion} + \text{S}(17) + \text{S}(12) \\ \quad + \text{S}(19) + \text{S}(20) \end{array} \right.$
1025				$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(19) + \text{S}(10) \end{array} \right.$
1080	1072	1105	1105	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(17) + \text{S}(16) + \text{S}(10) + \text{S}(8) \end{array} \right.$
		1156		$\phi-\text{N bending}$
1165	1168	1164	1164	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(9) + \text{S}(8) \end{array} \right.$
1190	1196	1182	1182	

TABLEAU I (Continued)

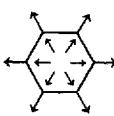
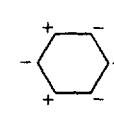
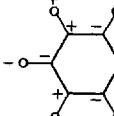
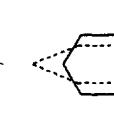
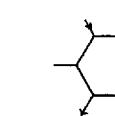
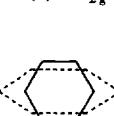
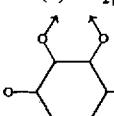
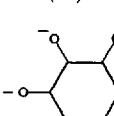
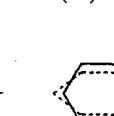
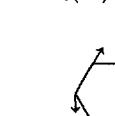
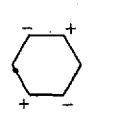
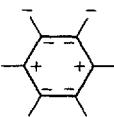
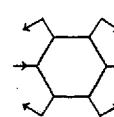
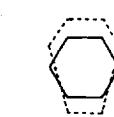
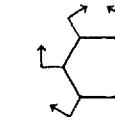
Benzylidene Aniline		M.B.B.A		Attribution
Raman état liquide	Infra-Rouge	Raman état solide	nôs résultats état liquide	Infra-Rouge
1240		1250	1245	1250
		1290		$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH (central) bending} + \phi-\text{C} \\ \text{stretching} + \text{S}(9) + \text{S}(13) \\ + \text{S}(5) + \text{S}(16) \\ \text{CH}_2 \text{ twisting} \end{array} \right.$
1320	1299	1305	1305	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH (central) bending} + \text{S}(14) \\ + \phi-\text{N} \\ \text{stretching} + \text{S}(10) + \text{S}(20) + \text{S}(9) \end{array} \right.$
1370	1312 1368 1387	1370	1370	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(9) + \phi-\text{N stretching} \\ \text{S}(19) + \phi-\text{N bending} + \text{S}(10) \end{array} \right.$
1450	1453	1425 1448	1422	1420 1455 HCH bending
1480	1485	1462 1505	1503	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(20) + \text{S}(19) \\ \text{S}8 + \text{S}7 + \text{S}9 + \text{C}=\text{N stretching} \end{array} \right.$
1575	1580	1575	1575	1570
1590	1592	1596	1596	1594
1630	1628	1626	1626	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}=\text{N stretching} \\ + \phi-\text{N stretching} + \text{S}(8) \end{array} \right.$
2560				
2595				
2670				
2755		2755		
2790		2785		
2810	2850	2835		
2880	2875	2865		
2955		2925	2920	
2995	3000	3000	2950	
			3020	CH (central) stretching
3050	3023 3060 3077	3050 3067		$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}(6) + \text{S}(8) + \text{S}(18) \end{array} \right.$
3100				
3155		3160		
3175		3180		
3190				

symétrie du mouvement (dans le cas d'un benzène de symétrie  $D_{6h}$ ), ainsi que la fréquence correspondante pour le benzène  $d_0$ .

Il est à remarquer essentiellement que nous ne pouvons trouver dans le spectre des modes de vibration "purs". Les couplages dynamiques et cinématiques sont particulièrement importants dans ce composé.

Il est courant de trouver 4 ou 5 coordonnées qui participent à un mouvement moléculaire. Pour cette molécule, dont il a été montré que le squelette

TABLEAU II

S(2) $A_{1g}$	S(4) $B_{2g}$	S(5) $B_{2g}$	S(6) $E_{2g}$	S(7) $E_{2g}$
				
993 $\text{cm}^{-1}$	601 $\text{cm}^{-1}$	995 $\text{cm}^{-1}$	607 $\text{cm}^{-1}$	3056 $\text{cm}^{-1}$
S(8) $E_{2g}$	S(9) $E_{2g}$	S(10) $E_{1g}$	S(12) $B_{1u}$	S(14) $B_{2u}$
				
1600 $\text{cm}^{-1}$	1177 $\text{cm}^{-1}$	849 $\text{cm}^{-1}$	1010 $\text{cm}^{-1}$	1309 $\text{cm}^{-1}$
S(16) $E_{2u}$	S(17) $E_{2u}$	S(18) $E_{1u}$	S(19) $E_{1u}$	S(20) $E_{1u}$
				
405 $\text{cm}^{-1}$	975 $\text{cm}^{-1}$	3064 $\text{cm}^{-1}$	1333 $\text{cm}^{-1}$	1037 $\text{cm}^{-1}$

central benzylidène-aniline était peu résonant,<sup>54,55,56</sup> les mouvements des cycles se couplent néanmoins avec ceux du groupement azométhine central.

De plus, certains mouvements du cycle benzylidène se couplent avec d'autres mouvements du cycle aniline et réciproquement. Ce type de couplage tient essentiellement son origine dans la dynamique de la molécule.

Ces couplages intramoléculaires sont essentiels, et il est nécessaire d'en tenir compte. En particulier, il est possible d'effectuer sur des préparations nématisques orientées, des mesures de polarisation,<sup>25,26,27,37</sup> qui peuvent conduire à la détermination des degrés d'ordre de la phase nématische. Ceux-ci sont donnés par les polynômes de LAGRANGE  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$  et  $\langle P_4(\cos \theta) \rangle$  pris en moyenne thermodynamique, dans lesquels  $\theta$  est l'angle entre l'axe d'isotropie de la préparation, et l'axe d'allongement moléculaire.

De telles mesures n'ont évidemment de sens que si l'on se base sur des raies Raman correspondant à des mouvements moléculaires pour lesquels

la direction du moment de transition est bien connue. Ainsi en est-il par exemple, du mode correspondant à la fréquence  $1505\text{ cm}^{-1}$ .

Dans la région spectrale  $2500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , le calcul permet l'attribution des vibrations fondamentales.

#### IV EVOLUTION DU SPECTRE RAMAN AVEC LA TEMPERATURE

La figure 2 présente le spectre Raman de la *N*(*p*-méthoxy) benzylidène (*p*-*n*-butyl) aniline à  $8^\circ\text{C}$  (état solide),  $27^\circ\text{C}$  (état nématiche) et à  $45^\circ\text{C}$  (état liquide isotrope).

Au premier examen, on s'aperçoit de différences très nettes entre le spectre du solide et ceux des deux autres phases. Lors de la transition solide-nématische, 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 nématische et de la phase isotrope montre que les interactions moléculaires ne doivent pas être très différentes dans ces deux phases.

Si l'on regarde un peu plus en détail et en particulier les raies de faible intensité, on remarque alors de profonds changements lorsqu'on passe de l'état solide à l'état liquide isotrope. En particulier les raies  $340, 450, 750, 780, 1015, 1290, 1449$  et  $1466\text{ cm}^{-1}$ , attribuables le plus souvent au groupe-

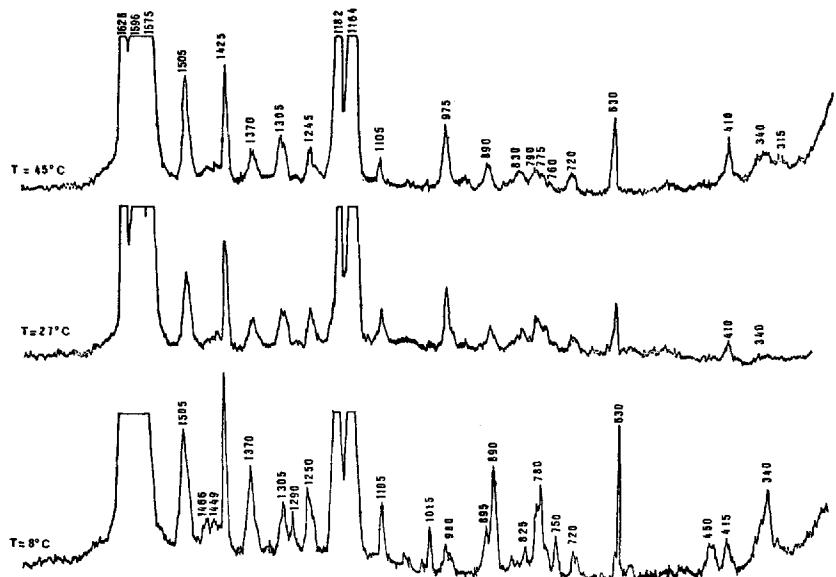


FIGURE 2 Evolution du spectre Raman avec la température.

ment  $nC_4H_9$ ,<sup>57</sup> présentes dans le spectre du solide, décroissent d'intensité et parfois même disparaissent dans les deux autres états.

Un phénomène semblable a été observé par J. M. SCHNUR dans les spectres Raman d'alcoxyazoxybenzene.<sup>23</sup> Une raie à  $340\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée par lui au mode accordéon de la chaîne alcoyl  $nC_4H_9$ .

Nous trouvons également cette raie dans nos spectres, et nous l'attribuons à un mode longitudinal acoustique de la chaîne butyl faisant intervenir également l'atome de carbone du cycle aniline auquel est attachée cette chaîne. La raie à  $450\text{ cm}^{-1}$  a un comportement avec la température tout à fait analogue.

Elle peut être attribuée à un mode longitudinal acoustique de la chaîne butyl ne faisant intervenir que les quatre carbones. Ces attributions sont à vérifier par l'étude d'une famille de composés dérivés de la benzylidène-aniline, de longueurs de chaînes latérales variées.

La présence de ces raies dans le spectre du composé à l'état solide indique que la chaîne butyl adopte préférentiellement dans cet état la conformation complètement trans. Par contre, leur disparition dans les deux autres phases signifie qu'il apparaît alors d'autres conformères et en particulier des conformères gauches, qui conduisent à un raccourcissement de la chaîne latérale, qui confère à ces phases leur propriété de fluidité.

## CONCLUSION

Nous connaissons bien l'importance prise par les substituants alcoyles et alcoxy quant à l'existence même et la stabilité des phases mésomorphes.

La spectrométrie de diffusion Raman nous a permis de mettre en évidence de profonds changements conformationnels lors des transitions de phase d'une substance mésomorphe.

Le mode accordéon qui est un mode longitudinal acoustique, nous renseigne par sa présence et sa fréquence sur la conformation et la longueur du substituant alcoyle ou alcoxy.

Il a été montré récemment<sup>58</sup> qu'il existait dans le cas des alcanes linéaires d'autres modes de basse fréquence actifs en spectroscopie Raman, de type transversal acoustique.

Ceux-ci sont très sensibles à l'environnement moléculaire<sup>59</sup> et semblent en conséquence, plus adaptés à une étude des forces responsables de l'ordre dans les phases mésomorphes.

## Bibliographie

1. R. Freymann and R. Servant, *Ann. Phys.*, **20**, 131 (1945).
2. K. Koller, K. Lorenzen and G. M. Schwab, *Z. Phys. Chemie*, NF, **44**, 101 (1965).
3. A. S. Lvora and M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, **2**, 139 (1963).

4. A. S. Lvora, L. M. Sabirov, L. M. Arefev and M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, **24**, 322 (1968).
5. A. S. Lvora, V. A. Chirkov and M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, **25**, 88 (1968).
6. A. S. Zhdanova, L. F. Morozova, G. V. Peregudov and M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, **26**, 112 (1969).
7. M. Ya. Tsenter, Ya. S. Bobovitch and N. M. Belyaevskaya, *Opt. Spectrosc.*, **27**, 27 (1970).
8. A. S. Zhdanova, V. S. Gorelic and M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, **28**, 490 (1971).
9. N. M. Amer, Y. R. Shen and H. Rosen, *Phys. Rev. Lett.*, **24**(13), 718 (1970).
10. N. M. Amer and Y. R. Shen, *J. Chem. Phys.*, **56**(6), 2654 (1972).
11. N. M. Amer and Y. R. Shen, *Solid. State. Comm.*, **12**, 263 (1973).
12. N. M. Amer, Y. S. Lin and Y. R. Shen, à paraître.
13. B. J. Bulkin, D. Grunbaum and A. V. Santoro, *J. Chem. Phys.*, **51**(4), 1602 (1969).
14. B. J. Bulkin and F. T. Prochaska, *J. Chem. Phys.*, **54**(2), 635 (1971).
15. B. J. Bulkin and K. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(23), 5998 (1971).
16. B. J. Bulkin and N. Krishnamachari, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(4), 1109 (1972).
17. B. J. Bulkin, J. O. Lephardt and K. Krishnan, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **19**, 294 (1973).
18. B. J. Bulkin and Wai Bong Lok, *J. Phys. Chem.*, **77**(3), 306 (1973).
19. B. J. Bulkin, F. T. Prochaska and D. L. Beveridge, *J. Chem. Phys.*, **55**(12), 5828 (1971).
20. J. M. Schnur, M. Mass and W. L. Adair, *Phys. Lett.*, **41A**(4), 326 (1972).
21. J. M. Schnur, *Phys. Rev. Lett.*, **29**(17), 1141 (1972).
22. J. M. Schnur, J. P. Sheridan and M. Fontana, *Proc. Conf. Liq. Cryst. Bangalore* (India).
23. J. M. Schnur, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **23**, 155 (1973).
24. R. Callender and P. S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.*, **23**(17), 947 (1969).
25. E. B. Priestley, P. S. Pershan, R. B. Meyer and D. M. Dolhin, *Raman Memorial Volume, Vijnana Parishad Dusanshan Patrika*, **14**(3-4), 93 (1971).
26. S. Jen, N. A. Clark, P. J. Pershan and E. B. Priestley, *Phys. Rev. Lett.*, **31**(26), 1552 (1973).
27. E. B. Priestley and P. S. Pershan, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **23**, 369 (1973).
28. D. V. G. L. Narasimha Rao and D. K. Agrawal, *Phys. Lett.*, **37A**(5), 383 (1971).
29. R. Chang, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **12**, 105 (1971).
30. W. J. Borer, S. S. Mitra and C. W. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **27**(7), 379 (1971).
31. C. Jauberthie, *Résultats non publiés*.
32. N. Kirov and P. Simova, *Phys. Lett.*, **37A**(1), 51 (1971).
33. N. Kirov and P. Simova, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 55 (1973).
34. C. H. Wang and A. L. Len, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(24), 8605 (1972).
35. J. Billard, M. Delhaye, J. C. Merlin and G. Vergoten, *Comptes Rendus*, **273B**, 1105 (1971).
36. G. Vergoten, *Adv. Raman. Spectroscopy*, **1**, 219 (1972).
37. G. Vergoten, R. Demol and G. Fleury, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **33**(3), 321 (1973).
38. B. Lavrencic and S. Lugomer, *Adv. Raman. Spectroscopy*, **1**, 215 (1972).
39. J. P. Meger and R. Mercier, *Rapport de la session de Printemps de la Société Suisse de Physique*, **45**, 867 (1972).
40. H. Itom, H. Nakatsuka and M. Matsuoka, *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 841 (1973).
41. A. Gruger, N. Le Calve and F. Romain, *J. Mol. Struct.*, **21**, 97 (1974).
42. J. M. Schnur and M. Fontana, *J. Phys. Lett.*, **35**, L53 (1974).
43. A. Sakamoto, K. Yoshino, U. Kubo and Y. Inuishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**(2), 359 (1974).
44. S. Patai, *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Interscience Publishers, London (1970).
45. Riedel De Haen Ag, Seelze, Hannover (Germany).
46. Princeton Organics, Princeton, New Jersey, 08540 (U.S.A.).
47. A. Denat, B. Gosse and J. P. Gosse, *Chem. Phys. Lett.*, **18**(2), 235 (1973).
48. A. Denat, B. Gosse and J. P. Gosse, *J. Chimie. Physique*, **70**(2), 319 (1973).
49. B. Ostrowska and A. Tramer, *Acta Physica Polonica*, **33**, 1(7), 111 (1967).
50. H. Shindo and B. Umezawa, *Chem. Pharm. Bull. Jap.*, **10**, 492 (1962).
51. W. Maier and G. Englert, *Z. Elektrochem.*, **62**, 1020 (1959).
52. N. Maier and G. Englert, *Z. Phys. Chemie. NF*, **19**, 168 (1959).
53. G. Vergoten and G. Fleury, à paraître.
54. H. B. Burgi and J. P. Dunitz, *Chem. Comm.*, 472 (1969).

55. H. B. Burgi and J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta.*, **53**, 1747 (1970).
56. H. B. Burgi and J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta.*, **54**, 1255 (1971).
57. J. M. Schachtschneider and R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, **19**, 117 (1963).
58. G. Vergoten, G. Fleury, M. Tasumi and T. Shimanouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **19(2)**, 191 (1973).
59. H. Takeuchi, M. Tasumi, T. Shimanouchi, G. Vergoten and G. Fleury, A paraître dans *Chem. Phys. Lett.*