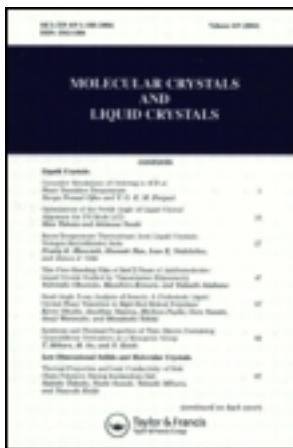


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 20 February 2013, At: 13:10
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-n-alcoxyazoxybenzenes—I—Enthalpimétrie Differentielle—Spectroscopie Raman (Modes de Réseau)

Alain Gruger ^a, François Romain ^a & Nicole Le Calvé ^a

^a LASIR-CNRS-2, rue Henri, Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Alain Gruger , François Romain & Nicole Le Calvé (1984): Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-n-alcoxyazoxybenzenes—I—Enthalpimétrie Differentielle—Spectroscopie Raman (Modes de Réseau), Molecular Crystals and Liquid Crystals, 116:1-2, 57-84

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948408072496>

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.

Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-*n*-alcoxyazoxoxybenzenes I—Enthalpimetrie Differentielle— Spectroscopie Raman (Modes de Réseau)†

ALAIN GRUGER, FRANÇOIS ROMAIN et NICOLE LE CALVÉ
LASIR-CNRS-2, rue Henri Dunant-94320 Thiais-France

(Received May 17, 1984)

A crystalline polymorphism has been detected in the seven first members of the homologous series 4,4'-di-*n*-alkoxyazoxoxybenzenes ($n = 1$ to 7)‡ by D.S.C and Raman spectroscopy. In the case of the compounds $n = 1, 3, 4, 5$, the crystalline polymorphism is characterized in the high temperature phase by a statistical disorder of the azoxy group, the molecules being pseudo-centrosymmetrical. Besides, for $n = 3$ and 5, contrarily to $n = 1$ and 4, an important increase of the molecular volume due to conformational changes appears at the transition. As for the members $n = 2, 6$ and 7, the crystalline systems of the two solids are practically similar.

INTRODUCTION

Les composés mesogènes constitués d'un cœur rigide portant à ses extrémités des queues flexibles présentent souvent en raison de cette structure complexe des transitions polymorphiques dans l'état so-

†This work has been partially presented at the 4th European Winter Conference on "Liquid Crystals of Low Dimensional Order and Their Applications" which occurred in Bovec, Yugoslavia, March 26-30, 1984.

‡*n* denotes the number of carbons in the tail of the 4,4'-di-*n*-alkoxyazoxoxybenzenes $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$.

uide;¹⁻¹¹ ces parties flexibles peuvent en effet être le siège de changements de configurations qui entraînent une modification de l'ordre tridimensionnel, le réseau de la phase solide haute température ayant une symétrie plus grande que celle de la phase basse température.^{3,7,9,10} L'étude de ce polymorphisme cristallin qui représente la première étape de la désorganisation conduisant à l'ordre partiel de la mésophase est d'un grand intérêt pour la compréhension du phénomène mésomorphique.

Le série des 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes (DAAB) est souvent prise comme référence lorsqu'est abordé le problème de la mésomorphie;^{12,13} elle a été l'objet de nombreux travaux expérimentaux qui ont servi de base à l'élaboration des théories relatives à ce phénomène.¹⁴ En rapport avec les possibilités de changements de configurations des chaînes latérales de ces composés, il nous a semblé intéressant de rechercher dans les sept premiers termes de la série un polymorphisme cristallin.

Pour aborder ce problème, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle et les spectroscopies infrarouge et Raman; la première technique permet à la fois de mettre en évidence le polymorphisme et de mesurer les variations d'enthalpie et d'entropie qui lui correspondent alors que les deux autres, par l'étude des changements spectraux observés, aident à préciser la nature des perturbations structurales accompagnant la transition solide-solide.

Dans ce premier article, nous nous limiterons à rendre compte de nos travaux d'analyse thermique concernant les transitions solide-solide et solide-cristal liquide ainsi que ceux relatifs à l'étude des modes de réseau par spectroscopie Raman, qui rendent compte des mouvements intermoléculaires. Puis, à la lumière de ces résultats, sera abordée, dans un second article, une analyse par spectrométries infrarouge et Raman des vibrations internes de ces composés dans les différentes phases solides, cristal liquide et liquide.

PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

A. Calorimétrie différentielle

Les thermogrammes des composés $n = 1$ à $n = 7$ de la série des DAAB ainsi que celui du *trans*-azoxybenzène étudié dans un but de comparaison, font apparaître dans tous les cas un phénomène de polymorphie cristalline endothermique dans le sens des températures croissantes (Fig. 1 à 3). Afin de faciliter l'exposé des nos résultats,

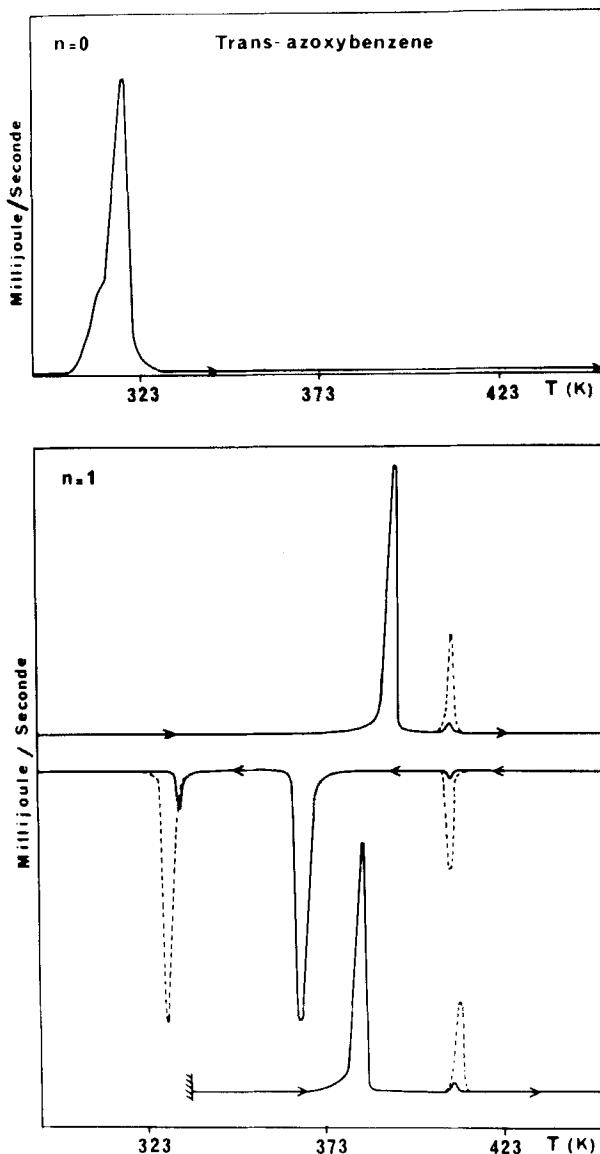


FIGURE 1 Thermogrammes du *trans*-azoxybenzène et du 4,4'-dimethoxyazoxybenzène à température croissante (→) (effet endothermique et décroissante (effet exothermique) (←) (---×10).

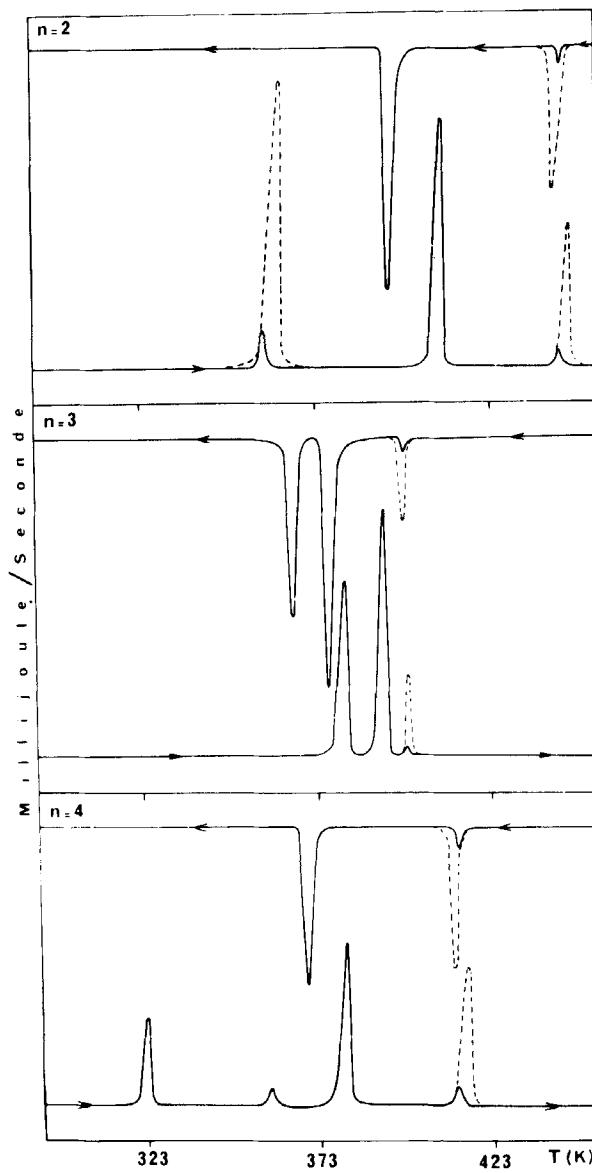


FIGURE 2 Thermogrammes de 4,4'-di-n-alcoxyazoxybenzenes ($n = 2$ à 4) à température croissante (→) et décroissante (←) (--- $\times 10$).

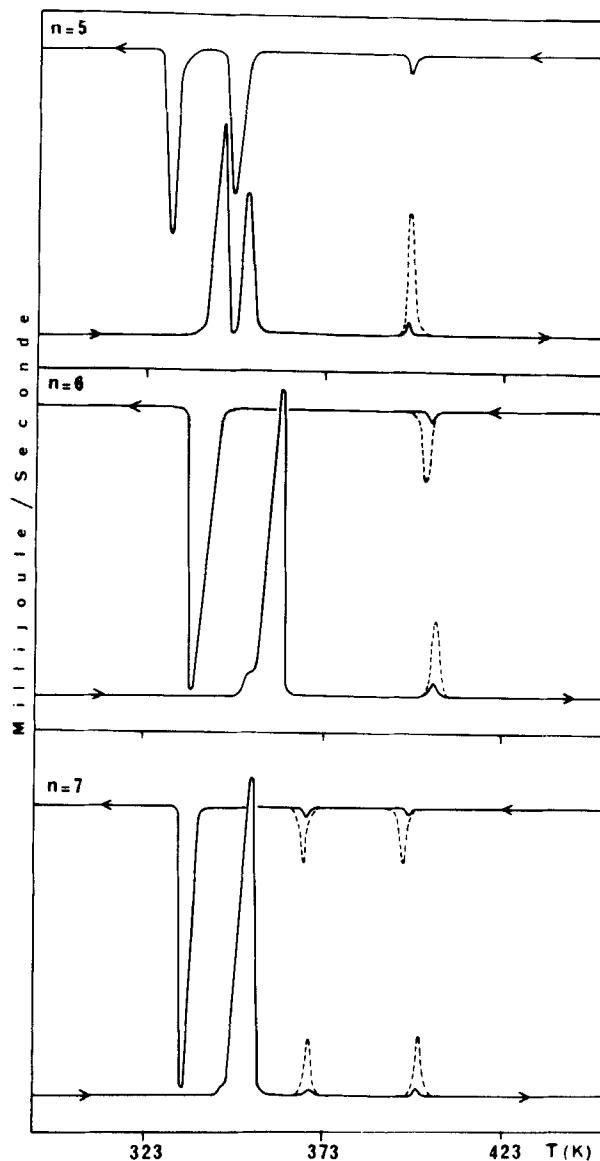


FIGURE 3 Thermogrammes de 4,4'-di-n-alcoxyazoxybenzenes ($n = 5$ à 7) à température croissante (→) et décroissante (←) (--- $\times 10$).

nous désignerons par II la phase solide thermodynamiquement stable à température ordinaire (phase solide basse température); les autres phases solides seront désignées par I, I' dans le sens des températures croissantes de leur domaine d'existence (phases solides haute température). Les températures, les variations d'enthalpie et d'entropie des transitions sont reportées dans le Tableau I. Si l'on exclut les transitions I-II du 4,4'-diméthoxyazoxylbenzène et I-I' du 4,4'-di-*n*-butyloxyazoxylbenzène, aucune de ces transitions solide-solide n'était connue, soit en raison d'une pureté insuffisante des composés étudiés,

TABLEAU I

Températures, variations d'enthalpie et d'entropie en valeurs absolues, des transitions du *trans*-azoxylbenzène et des 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxylbenzènes ($n = 1$ à 7) en fonction de la longueur de la chaîne latérale

n	Transition	T (K)	ΔH (kJ.mole $^{-1}$)	ΔS (J.mole $^{-1}$ K $^{-1}$)
0	solide II-solide I	306	2,75	8,98
	solide I-isotrope	309	17,4	56,4
1	solide II-nématique	391	29,2	74,6
	nématique-isotrope	409	0,735	1,80
	nématique-solide I	367	22,1	60,2
	solide I-nématique	380	22,4	59,0
	solide I-solide II	333	2,76	8,42
2	solide II-solide I	360	2,09	5,81
	solide I-nématique	410	26,8	65,4
	nématique-isotrope	441	1,66	3,76
3	solide II-solide I	376	20,7	55,0
	solide I-nématique	389	27,5	70,7
	nématique-isotrope	398	1,03	2,58
4	solide II-solide I	321	7,18	22,4
	solide I-solide I'	358	1,19	3,32
	solide I'-nématique	377	20,3	53,8
	nématique-isotrope	411	1,29	3,14
5	solide II-solide I	341	23,0	67,4
	solide I-nématique	349	13,8	39,5
	nématique-isotrope	397	0,86	2,16
6	solide II-solide I	349	3,84	11,0
	solide I-nématique	355	36,3	102
	nématique-isotrope	403	1,35	3,35
7	solide II-solide I	346	1,12	3,23
	solide I-smectique	348	41,0	118
	smectique-nématique	368	1,13	3,07
	nématique-isotrope	398	1,24	3,11

soit qu'en vue d'analyse thermique les échantillons, ayant préalablement été fondus afin d'homogénéiser le contenu de la cellule de mesure, se trouvent dans la phase I, en raison d'un phénomène d'hystérésis qui existe lors des transitions solide-solide de ces dérivés.

Dans le cas du dérivé $n = 1$, Bernal et al.,¹⁵ dès 1933, ont tenté sans succès de déterminer la structure cristalline de la phase solide métastable couramment appelé "forme blanche". On note ensuite de nombreux travaux calorimétriques¹⁶⁻²⁰ mais aucun ne nous paraît rendre compte de façon satisfaisante de l'histoire thermique complète de ce composé. Nous n'observons qu'une seule phase métastable contrairement à certains auteurs;^{16,18} pour la transition I—nématische, les températures et les variations d'enthalpie que nous proposons sont proches des valeurs déjà publiées; ce n'est pas le cas pour la transition nématische—I pour laquelle, de plus, nous avons relevé un phénomène de surfusion qui n'avait été observé précédemment que par Bata *et al.*²⁰ En ce qui concerne la transition I-II, nous l'avons toujours observée à 333 K sans qu'il nous ait jamais été possible de maintenir le domaine d'existence de la phase solide I jusqu'à 298 K contrairement à Bata *et al.*²⁰ seuls auteurs à avoir observé ce phénomène. Les résultats antérieurs joints aux nôtres ont été réunis dans le Tableau II.

Pour le 4,4'-di-*n*-butyloxyazoxybenzène, Schnur²¹ met en évidence une transition solide-solide à 358 K sans préciser la variation d'enthalpie qui lui correspond; notons que cet auteur ne signale pas la transition à 321 K qui est beaucoup plus énergétique (Tableau I).

Moscicki *et al.*²² à l'aide de la calorimétrie adiabatique, par refroidissement brutal de la phase nématische du 4,4'-di-*n*-heptyloxyazoxybenzène à la température de l'azote liquide puis réchauffement montre l'existence dans ce composé d'une phase solide métastable qui se transforme spontanément dans la phase stable à 340

TABLEAU II

Comparaison des données thermiques ($T(K)$, $\Delta H(kJ.mol^{-1})$ en valeur absolue) obtenues pour le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène

II—némat. ↑ ↕ ↓ III ← I	II—némat. T	II—némat. ΔH	némat.—II T	némat.—II ΔH	I—némat. T	I—némat. ΔH	I—III T	III—II ou I—II T	III—II ou I—II ΔH
Robinder <i>et al.</i> ¹⁶	390		376		376		363	332	
Chow <i>et al.</i> ¹⁷	390		377	30,2	377	23,5		337	4,31
Neuman <i>et al.</i> ¹⁸				349,5			346,5	345,5	
Bata <i>et al.</i> ²⁰	392		363		378			359	
Smith ¹⁹	392	29,17			377	22,2			
Nos résultats	392	29,23	367	22,1	380	22,4	333		2,76

K. La forme solide haute température que nous observons est obtenue par chauffage du produit solide thermodynamiquement stable à température ambiante; son domaine de stabilité est compris entre 346 et 348 K qui est la température de fusion du composé.

En ce qui concerne les transitions solide-mésophase et mésophase-liquide, les valeurs des températures, des variations d'enthalpie et d'entropie que nous avons mesurées coïncident, aux incertitudes inhérentes à la méthode employée près, avec celles obtenues par calorimétrie adiabatique par Arnold.²³ Notons que ce dernier travail qui sert de référence en ce qui concerne la série des DAAB ne mentionne pas l'existence des polymorphies cristallines, les valeurs calorimétriques données par cet auteur pour la transition solide-mésophase correspondent pour nous, hormis le cas $n = 1$, au passage solide I-mésophase ($n = 2, 3, 5, 6, 7$) ou solide I'-mésophase ($n = 4$).

Toutes les transitions solide-solide observées présentent un phénomène d'hystéresis et sont isothermes (Fig. 1 à 3); elles sont donc du premier ordre. Si l'on exclut le composé $n = 1$ auquel correspond une forme métastable et le terme $n = 7$ premier composé de la série à présenter une mésophase smectique qui semble jouer le rôle de la phase solide haute température, les enthalpies des transitions solide-solide sont proches ou supérieures aux enthalpies de fusion pour les termes impairs ($n = 3, 5$) tandis qu'elles sont très inférieures pour les termes pairs ($n = 2, 4, 6$) (Tab. I).

Nous avons reporté sur la Fig. 4 les variations d'enthalpie et d'entropie en fonction de la longueur de la chaîne latérale, relatives respectivement aux transitions solide I-cristal liquide, solide II-solide I et à la somme des deux transitions solide II-solide I et solide I-mésophase. Jusqu'à présent la phase solide II n'ayant pas été observée, le bilan énergétique et entropique correspondant au passage à l'état mésomorphe était représenté par la courbe relative à la transition solide I-mésomorphe (Fig. 4).

B. Spectres Raman. Modes de réseau

En dehors des transitions solide-solide, I-I' et II-I correspondant respectivement aux dérivés $n = 4$ et $n = 7$ très peu énergétiques (Tableau I), tous les polymorphismes cristallins précédemment observés en calorimétrie l'ont été également par spectroscopie Raman.

Les spectres Raman des solides II dans la région des modes de réseau enregistrés à des températures croissantes montrent, en effet, un changement brutal à une température très proche de celle relevée en calorimétrie pour la transition polymorphe; ce changement

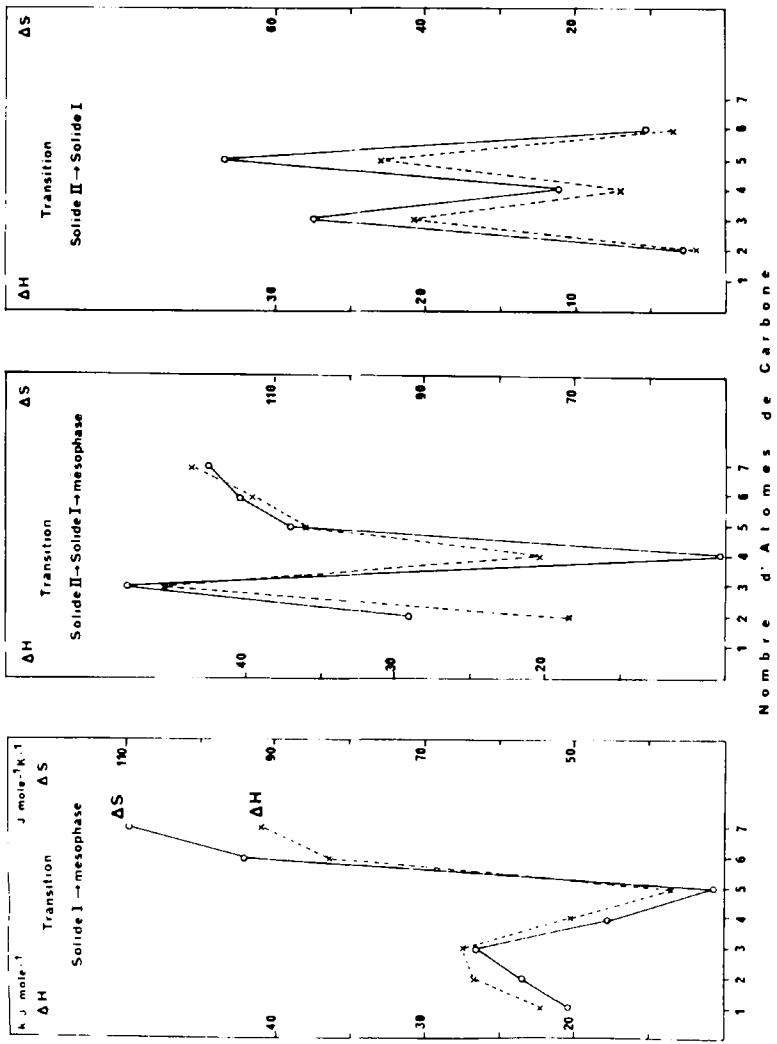


FIGURE 4 Evolution, en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle, des variations d'enthalpie et d'entropie des transitions solide I-mesophase, solide II-solide I et solide II-mesophase dans la série des 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes.

persiste jusqu'à la température de la transition mésomorphe où est observée une diminution discontinue de l'intensité des raies.

En raison d'un phénomène d'hystérésis important, il a été possible, dans les conditions expérimentales utilisées, de maintenir les phases I des dérivés $n = 2, 3, 4, 6, 7$ jusqu'à la température de l'azote liquide: les

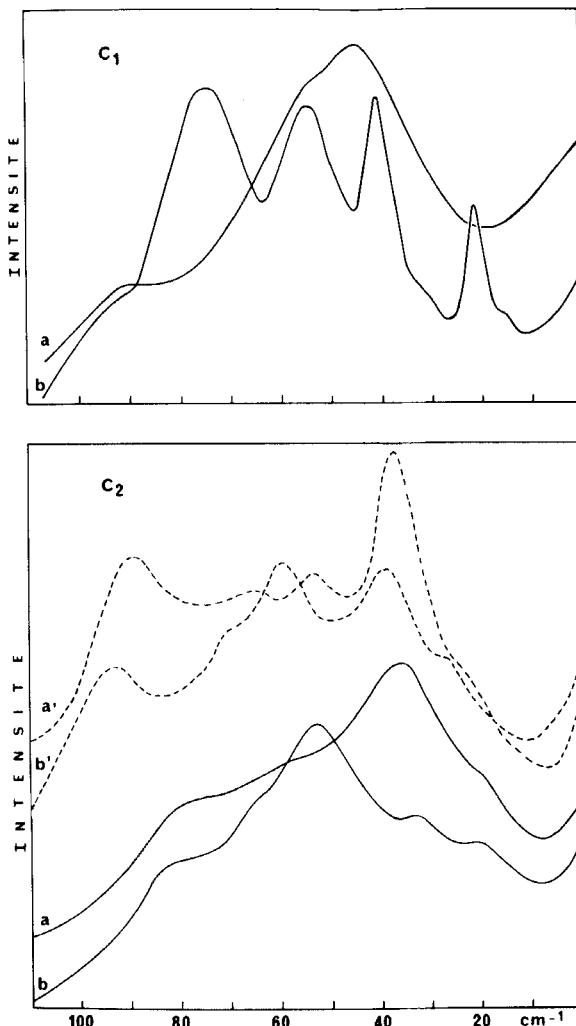


FIGURE 5 Spectres Raman des modes de réseau du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène et du 4,4'-diéthoxyazoxybenzène dans les phases solides I (a, a') et II (b, b').:— 298 K.
---: 90 K.

spectres Raman de tous ces composés dans les états solide II et I ont donc pu être comparés à basse température; précisons que nous avons chaque fois pris la précaution de nous assurer qu'une transformation du composé I dans sa forme solide II ne s'était pas produite au cours du refroidissement en enregistrant le spectre Raman de l'échantillon réchauffé. Les spectres enregistrés ont été reportés sur les Figs. 5 à 10.

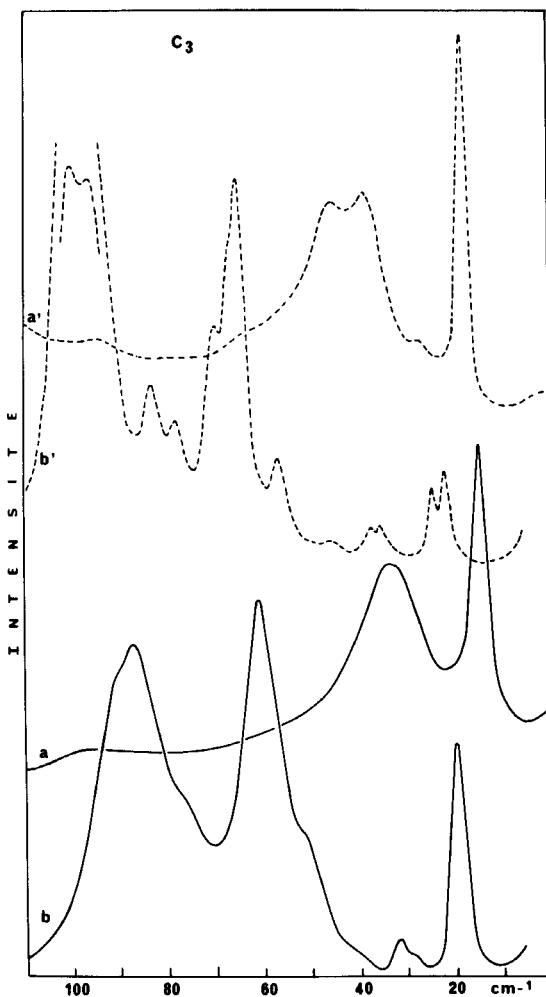


FIGURE 6 Spectres Raman des modes de réseau du 4,4'-di-*n*-propoxyazobenzène dans les phases solides I (a, a') et II (b, b').:— 298 K. ---: 90 K.

Dans un but de comparaison, nous avons repris l'étude des modes externes du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène (PAA) dans les formes solides stable et métastable. Dans la phase stable à température ordinaire, le composé a fait l'objet de nombreuses études Raman²⁴⁻²⁸ discutées dans un travail précédent;²⁹ contrairement à notre première

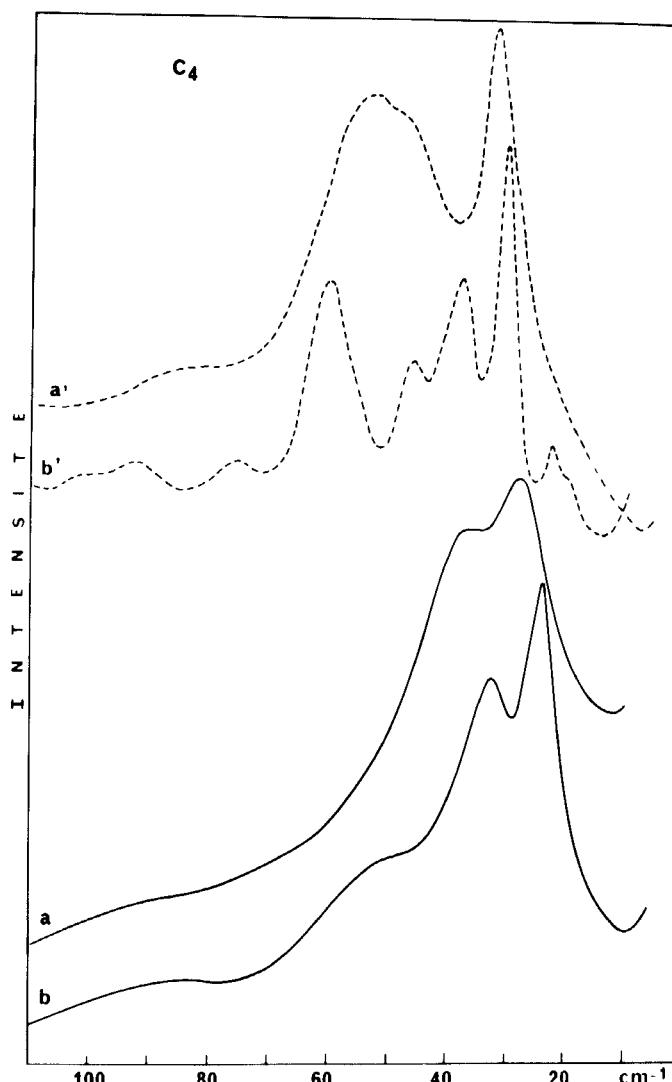


FIGURE 7 Spectres Raman des modes de réseau du 4,4'-di-*n*-butoxyazoxybenzène dans les phases solides I (a, a') et II (b, b').:— 298 K. ---: 90 K.

DIALCOXYAZOXYBENZENES: POLYMORPHISME (I)

étude, nous observons cette fois, en raison de meilleures conditions techniques une raie Raman moyennement intense vers 19 cm^{-1} en accord avec Bulkin *et al.*²⁷ et Vergoten *et al.*³⁰ Pour la phase métastable "blanche" de ce dérivé, la seule étude Raman relevée dans la littérature est celle de Schnur.²⁸ La validité de notre spectre, très différent de celui publié par cet auteur, est confortée par la très bonne

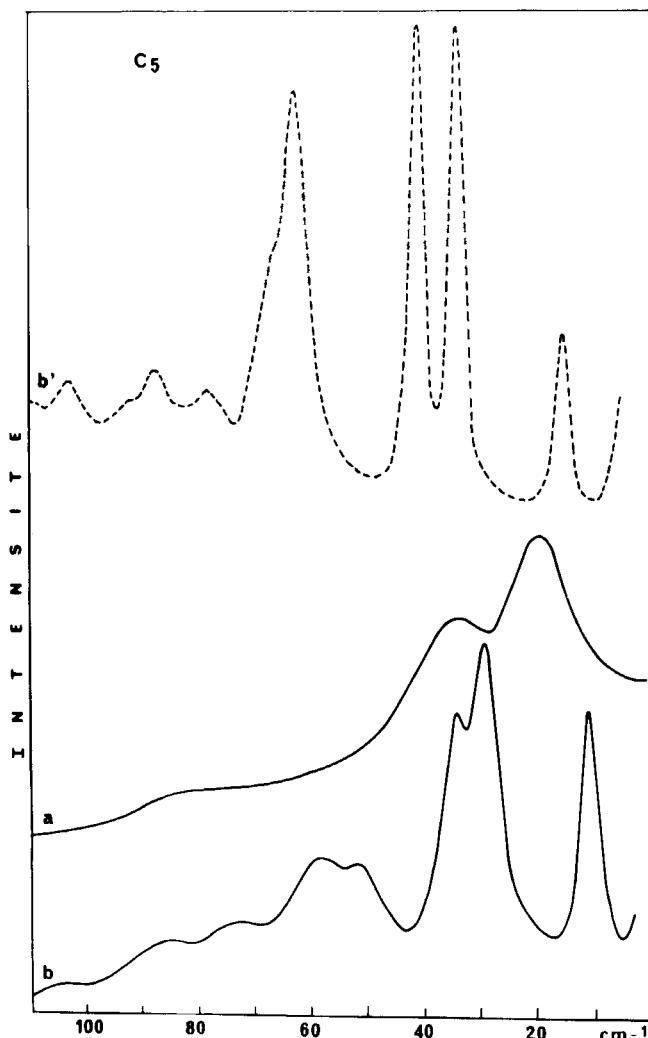


FIGURE 8 Spectres Raman des modes de réseau du 4,4'-di-*n* pentoxyazobenzène dans les phases solides I (*a*, *a'*) et II (*b*, *b'*). — 298 K. ---: 90 K.

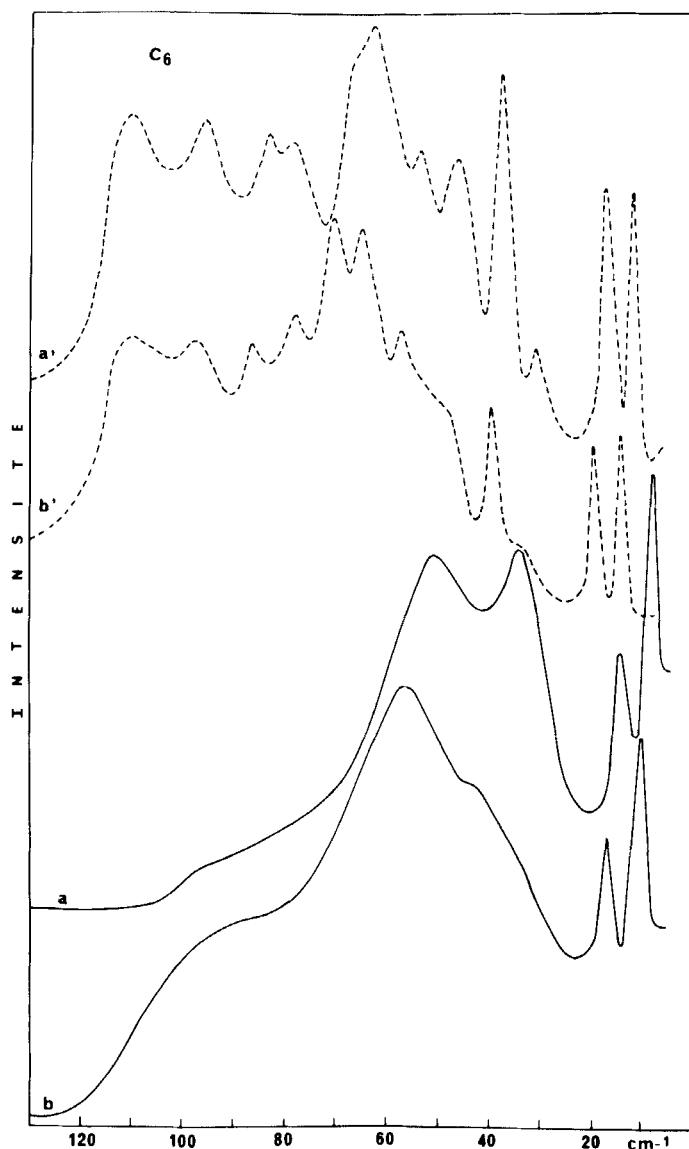


FIGURE 9 Spectres Raman des modes de réseau du 4,4'-di-*n* hexyloxyazobenzène dans les phases solides I (a, a') et II (b, b'). —: 298 K. ---: 90 K.

reproductibilité de nos mesures. Notons, dans le spectre proposé par Schnur,²⁸ la présence d'une raie forte centrée à 75 cm^{-1} qui correspond à une raie de diffusion intense du spectre de la forme stable. Pour les autres composés, les travaux antérieurs, qui excluent l'existence des phases haute température se limitent à des publications de spectres sans aucun essai d'interprétation. En ce qui concerne le dérivé $n = 7$, nous sommes en accord avec le spectre publié par Schnur.²⁸ Pour le dérivé $n = 6$, Vergoten et al.³⁰ se limitant au domaine de fréquence inférieur à 25 cm^{-1} , observent deux raies moyennement intenses à 10 et $17,5\text{ cm}^{-1}$; nous sommes en accord avec ce résultat mais par contre nous n'observons pas la raie intense notée par Schnur à 75 cm^{-1} dans ce même composé.²⁸ Nous sommes également en désaccord avec ce dernier auteur quant au spectre Raman du dérivé $n = 4$ dans la région des modes externes.

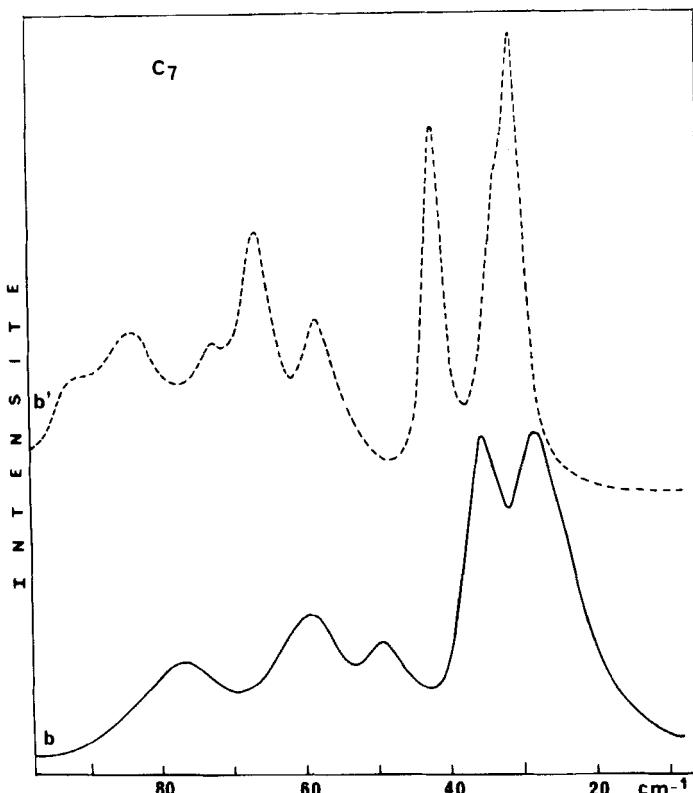


FIGURE 10 Spectres Raman des modes de réseau du 4,4'-di-*n* heptyloxyazobenzène dans les phases solides II ou I. —: 298 K. ---: 90 K.

I. PHASE II

a. Structures

Les structures des formes solides II des composés $n = 1$,^{15,31,32} $n = 3$,³³ $n = 7$ ³⁴ ont été obtenues par diffraction des rayons X. Le cas du dérivé $n = 2$ est particulier. Pour le composé hydrogéné deux études par diffraction des rayons X conduisent à une structure monoclinique Cc avec quatre molécules par maille de Bravais.^{15,31} Par contre, pour l'homologue perdeutérié sur les chaînes alkyles une structure triclinique centrée $P\bar{1}$ avec deux molécules par maille, chacune sur un site C_i , ce qui suppose un désordre au niveau des groupements azoxy, a été proposée à partir de résultats de diffraction de neutrons.³⁵ Les spectres Raman des deux espèces isotopiques dans la région des modes de réseau sont rigoureusement identiques, ce qui suggère une même structure. Nous proposons donc de garder pour ce composé la structure monoclinique: en effet, d'une part le nombre de raies observées à la température de l'azote liquide est supérieur à celui attendu dans le cas d'une structure triclinique centrée, de plus la structure triclinique proposée par Filipenko *et al.*³⁵ entraîne l'existence dans le cristal de deux familles de molécules non équivalentes, ce qui n'est observé dans aucune des structures connues des composés de cette série.

Pour $n = 4$ et $n = 5$, une étude par Rayons X a permis de leur attribuer la structure triclinique $P\bar{1}$ sans que le nombre de molécules par maille ait été précisé;³³ si, comme pour le composé $n = 2$, nous faisons l'hypothèse que toutes les molécules sont équivalentes, ce nombre peut être égal à un ou deux selon que la molécule est ou non pseudo-centrosymétrique par suite de la plus ou moins grande importance du désordre statistique dans le cristal. Pour le composé $n = 6$, nous n'avons relevé aucune étude structurale.

Les structures des composés ainsi que le dénombrement et l'activité des vibrations externes ont été reportés dans le Tableau III.

b. Attribution des spectres

Les modes externes sont situés au-dessous de 100 cm^{-1} , région dans laquelle aucune vibration interne n'est attendue pour des chaînes alkyles courtes.³⁶ Pour nous guider dans nos attributions, nous avons considéré que dans les cristaux moléculaires présentant uniquement des liaisons de van der Waals, les vibrations de libration sont généralement intenses en Raman tandis que celles dues aux translations apparaissent surtout en infrarouge. En outre, nous avons admis en première approximation que les fréquences des librations R' sont

TABLE III

Structure cristalline des 4, 4'-di-*n* alcoxyazoxybenzènes dans la phase solide II. Dénombrement et activité infrarouge et Raman des modes externes. *R'* et *T'* correspondent respectivement aux mouvements de libration et de translation des molécules.

n	Structure monoclinique						Structure triclinique		
	1 Groupe spatial Groupe facteur C _{2h}	2 P ₂ ₁ / _a C _c	3 P ₂ ₁ / _n C _{2h}	6 ?	4 P ₁ C _i	5 P ₁ C _i			
Nombre de molécules par maille de Bravais	4	4	4	4	1	2	1	2	2
Symétrie de site moléculaire	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C _i	C _i	C _i	C _i	C _i
Nombre de modes externes attendus	21 6R' (3A _g , 3B _g)	9	21 6A' (3A _g , 3B _g)	21 6R' (3A _g , 3B _g)	3	9	3	9	9
Actifs en Raman	6T' (3A _g , 3B _g) 6R' (3A _u , 3B _u)	6R' (3A', 3A'') 6R' (3A _u , 3B _u)	6T' (3A _g , 3B _g) 6R' (3A _u , 3B _u)	6T' (3A _g , 3B _g) 6R' (3A _u , 3B _u)	3R' (A _g) 3T' (A _g) (A _g)	3R' (A _g) 3T' (A _g) (A _g)	3R' (A _g) 3T' (A _g) (A _g)	3R' (A _u) 3T' (A _u) —	3R' (A _u) 3T' (A _u) —
Actifs en infrarouge	3T' 3T' (2A _u , 1B _u)	3T' (1A', 2A'') 3T' (2A _u , 1B _u)	3T' 3T' (2A _u , 1B _u)	3T' 3T' (2A _u , 1B _u)	—	3R' (A _u) —	3R' (A _u) —	3R' (A _u) 3R' (A _u)	3R' (A _u) 3R' (A _u)

TABLEAU IV

Fréquences Raman et Attributions des modes de réseau des phases I et II des 4, 4'-di-*n* alcoxyazoxybenzènes (*n* = 1 à 7) dans la phase solide basse température (*n* = 1 à 7) et haute température (*n* = 2, 6)

	<i>n</i> = 1			<i>n</i> = 2			<i>n</i> = 3			<i>n</i> = 4			<i>n</i> = 5			<i>n</i> = 6			<i>n</i> = 7		
	II	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	298 K	90 K	Attribution	
15f																					
20 <i>m</i>	25 <i>m</i>	33ép	38 <i>f</i>	36 <i>f</i>	38 <i>f</i>	19 <i>m</i>	24 <i>m</i>	26 <i>F</i>	30 <i>F</i>	35 <i>F</i>	16 <i>m</i>	18 <i>F</i>	14 <i>F</i>	18 <i>F</i>	27 <i>F</i>	34 <i>f</i>	<i>R</i> _y ou <i>R</i> _z				
32ép	38 <i>f</i>	20ép	26ép	20ép	26ép	33 <i>f</i>	35 <i>f</i>	19 <i>F</i>	13 <i>m</i>	16 <i>m</i>	20ép	28 <i>f</i>	28 <i>f</i>	24ép	32ép	<i>T</i>					
41 <i>m</i>	45 <i>m</i>	40 <i>f</i>	46 <i>f</i>			55 <i>m</i>	54ép	57 <i>m</i>	40ép	47 <i>m</i>	58 <i>m</i>	66ép	46ép	54 <i>m</i>	54 <i>m</i>	49 <i>m</i>	58 <i>m</i>	<i>T</i>			
49ép	54 <i>m</i>	52 <i>F</i>	60 <i>F</i>	55ép	65 <i>m</i>	62 <i>F</i>	65 <i>F</i>	35 <i>F</i>	39 <i>F</i>	34 <i>F</i>	42 <i>F</i>	38 <i>F</i>	33 <i>F</i>	38 <i>F</i>	37 <i>F</i>	42 <i>F</i>	<i>R</i> _z ou <i>R</i> _y				
56 <i>m</i>	61 <i>m</i>																				
72ép	75ép	63ép	70ép					70ép	80ép	78 <i>f</i>	73 <i>f</i>	78 <i>f</i>		76 <i>m</i>		75ép	75 <i>m</i>	83 <i>f</i>	<i>T</i>		
74 <i>F</i>	79 <i>F</i>	82ép	93 <i>TF</i>	74ép	89 <i>TF</i>			80ép	84ép					84 <i>m</i>		85ép					
79 <i>F</i>	87 <i>F</i>					88 <i>F</i>	98 <i>TF</i>	54 <i>m</i>	61 <i>F</i>	50 <i>m</i>	63 <i>F</i>	55 <i>F</i>	67 <i>F</i>	50 <i>F</i>	60 <i>m</i>	67 <i>m</i>	<i>R</i> _x				
								92ép	101 <i>TF</i>					70 <i>F</i>							

inversement proportionnelles à la valeur des moments d'inertie correspondants; ceci nous a permis, en raison de la forte anisotropie des moments d'inertie de ces molécules, de séparer les mouvements s'effectuant autour de l'axe d'allongement R'_x des deux autres libractions R'_y et R'_z . Les attributions sont reportées dans le Tableau IV.

1. *Composés possédant la structure monoclinique.* Dans le dérivé $n = 1$, l'attribution que nous proposons est différente de celle que nous avons suggérée précédemment, la raie forte à 20 cm^{-1} n'ayant pas alors été observée;²⁹ cette nouvelle interprétation est en accord avec les résultats de Bulkin *et al.*²⁴ Les spectres Raman des dérivés $n = 2$ et $n = 3$ ont été attribués selon les critères précédents (Tableau IV); pour le composé $n = 3$, l'éclatement observé à froid de chacune des trois raies intenses a été attribué aux deux composantes A_g, B_g .

A 90 K, le spectre Raman du dérivé $n = 6$ présente 11 raies qui proviennent, hormis le couple $13-18 \text{ cm}^{-1}$ et la raie à 38 cm^{-1} , d'un éclatement en deux composantes de raies simples à température ordinaire (Fig. 9). Si l'on admet que dans ce composé toutes les molécules sont équivalentes, comme c'est le cas pour les dérivés de cette famille de structure connue, on notera que ce nombre de raies est compatible avec une structure monoclinique. Ceci, ainsi que l'analogie spectrale observée dans cette région avec les dérivés $n = 1$ et 3 (Fig. 5, 6), nous incite à faire pour le terme $n = 6$ l'hypothèse d'une telle structure avec quatre molécules par maille primitive. Notons toutefois que les éclatements observés pour les modes internes sont trop faibles dans ce cas pour permettre de confirmer cette hypothèse (Partie II).

2. *Composés possédant la structure triclinique.* Pour les composés de structure triclinique $n = 4$ et $n = 5$, dont le nombre de molécules par maille peut être égal à deux ou un selon l'importance du désordre, le nombre de raies observées dans la région des modes de réseau à 90 K est toujours supérieur à trois. Ceci est favorable à l'existence de deux molécules par maille, ce qui correspond à un désordre insuffisant pour que les molécules soient statistiquement centrosymétriques. Dans cette hypothèse, qui apparaîte la structure de ces deux composés à celle du dérivé $n = 7$, il a été possible, en tenant compte des critères d'attribution précédents, de proposer pour ces trois dérivés une interprétation des spectres (Tableau IV).

c. Evolution des spectres Raman de la phase II en fonction de la température. Transition solide II-solide I.

A partir de la température ambiante, un abaissement ou une élévation de température respectivement jusqu'à 90 K ou jusqu'à la température

de la transition II-I ne provoque que des modifications continues en fréquence et en intensité des raies de diffusion, la plus sensible étant celle attribuée à la libration s'effectuant autour de l'axe d'allongement de la molécule, R'_x . A la transition mésomorphique des changements discontinus en fréquence et en intensité sont observés excluant l'existence d'un mode mou, ce qui confirme le caractère de premier ordre de cette transition.

II. PHASES I ET I'

Les travaux antérieurs ne mentionnant pas l'existence des phases solides I ou I' et nous-mêmes n'ayant pas pu effectuer d'étude cristallographique, l'analyse spectrale sera faite essentiellement par comparaison avec le travail que nous venons d'exposer concernant les phases II.

a. $n = 2, 6, 7$. (Phase solide I), $n = 4$. (Phase solide I'). Pour les composés $n = 2$ et 6, la similitude des spectres des deux phases solides II et I à 90 K (Fig. 5 et 9) conduit à conserver pour les phases solides haute température des attributions proches de celles proposées pour les phases stables thermodynamiquement à température ordinaire (Tableau IV). Ceci met en évidence des perturbations inter et intramoléculaires très faibles au cours de cette transition et nous conduit à conserver pour les phases solides haute température les caractéristiques structurales (groupe spatial, nombre de molécules par maille) des phase solides basse température. Les transitions II → I ou I → I' des composés $n = 7$ ou $n = 4$ ne sont pas observées en Raman ce qui suggère des perturbations structurales encore plus faibles que dans les cas précédents; ces résultats sont cohérents avec les faibles valeurs de ΔH ou ΔS de ces transitions. Toutefois notons que dans des composés mésomorphogènes tels que le 4,4'-azoxybenzoate d'éthyle (PAEB)³ et le térephthal-bis-*n*-butylaniline (TBBA)⁹ qui possèdent un polymorphisme cristallin mettant en jeu des énergies faibles et comparables, il a été observé au cours de la transition solide-solide un changement de symétrie du réseau cristallin.

b. $n = 1, 3, 4, 5$ (Phase solide I). Dans le cas des composés $n = 1, 3, 4, 5$ de fortes perturbations vibrationnelles sont observées lors des transitions II → I (Fig. 5-8). L'importance de ces modifications, jointe à l'absence de toute étude concernant la structure des solides haute température rend impossible une attribution précise; dans le cas

des composés $n = 1$ et 3 , le nombre de raies observées dans les spectres du solide I est très inférieur à celui relevé dans les spectres du solide II, même à froid dans le cas du composé $n = 3$ (Fig. 5,6) (la phase solide I du composé $n = 1$ ne peut être maintenue à froid). Ceci suggère l'existence d'un nombre plus faible de molécules dans la nouvelle maille cristalline. Notons que pour le dérivé $n = 1$, ces résultats sont peu favorables à l'hypothèse de Bata *et al.*²⁰ qui, à partir de mesures de diffraction de neutrons ont suggéré dans la forme blanche I, un doublement de la maille primitive ce qui devrait donner lieu à un nombre de raies plus importantes en spectroscopie Raman. Une structure triclinique $P\bar{1}$, $Z = 2$, indiquerait une diminution de la symétrie du groupe spatial lorsque la transition polymorphique s'effectue dans le sens des températures croissantes ce qui est peu probable; si l'on conserve la symétrie monoclinique de la phase II (Tableau III) lors de la transition $II \rightarrow I$, il est possible d'envisager une diminution du nombre de molécules dans la maille à condition que ces molécules soient centrosymétriques; cette centrosymétrie ne peut être que statistique et provenir d'un désordre cristallin dû à des mouvements des molécules le long de leur grand axe; ce phénomène a été observé dans des composés de structures proches à partir de spectres de diffraction des rayons X.^{31,32} Pour les dérivés $n = 1$ et 3 nous proposons donc pour la phase solide I, une structure monoclinique, la maille primitive contenant deux molécules pseudocentrosymétriques. Notons par ailleurs que si nous acceptons cette pseudocentrosymétrie un groupe spatial D_{2h} , $Z = 4$ ou $P\bar{1}$, $Z = 1$ est incompatible avec le nombre de raies observées dans le cas du dérivé $n = 3$ à 90 K. Dans la phase haute température, les composés $n = 4$ et 5 présentent des spectres Raman semblables à ceux des dérivés $n = 1$ et 3 (Fig. 7 et 8); ceci nous incline à attribuer à ces quatre composés la même type de structure: monoclinique isomorphe de C_{2h} avec 2 molécules par maille primitive.

Pour les dérivés $n = 3$ et $n = 5$ (Fig. 6,8), contrairement à $n = 1$ et $n = 4$ l'importance de la perturbation apportée dans le réseau cristallin par la transition solide-solide apparaît dans la valeur moyenne des fréquences Raman, très différente d'une phase à l'autre (57 et 37 cm^{-1} pour le dérivé $n = 3$, 43 et 32 cm^{-1} pour le dérivé $n = 5$); ceci met en évidence, dans la mesure où les moments d'inertie des deux molécules sont peu différents, une augmentation importante du volume moléculaire au cours de cette transition.

Afin de préciser les perturbations apparaissant dans les sept termes de la série au cours des transitions solide-solide, nous avons calculé, pour chacun des composés, la variation d'entropie maximum

TABLEAU V

Variations d'entropie ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en valeur absolue correspondant aux transitions solide-solide des 4, 4'-di-n alcoxyazoxybenzène ($n = 1$ à 7)

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7
Transition	II-I	I-II	II-I	II-I	II-I II-I'	II-I	II-I	II-I
ΔS^a		11,6	11,6	30	27	36,8	46,3	63,6
ΔS^b	8,98	8,42	5,81	55	22,4 3,32	67,4	11,0	3,23

^a ΔS calculée dans l'hypothèse d'une isomérie *cis-trans* ou d'une fusion des chaînes aliphatiques latérales (origine intramoléculaire): ΔS intra; maximum.

^b ΔS obtenue à partir des données expérimentales: ΔS inter + ΔS intra.

d'origine intramoléculaire attendue ($R \ln \Omega$). Le calcul du nombre de conformations possibles Ω a été fait en excluant les changements entraînant une déformation trop grande de la forme allongée des molécules, spécifique des composés mésomorphogènes; ont donc été éliminés une isomérie de type *cis-trans* au-delà du terme $n = 3$ et les défauts de type g^\pm en milieu de chaîne ou de type $g^\pm g^\mp$. Les valeurs des variations d'entropie calculées (ΔS intra; maximum) et mesurés (ΔS inter + intra) ont été rassemblées dans le Tableau V.

Pour $n = 1$, seul composé à présenter une transition I → II monotrope la variation d'entropie mesurée est du même ordre de grandeur que celle mise en jeu au cours de la transition solide-solide du *trans*-azoxybenzene (Tableau I), elle semble donc correspondre plutôt à la disparition du désordre statistique présent dans la forme blanche (solide I) qu'à des changements configurationnels de type *cis-trans* des groupements methoxy par rapport à la liaison NO, comme l'avait supposé Andrews.⁴²

Dans le cas du dérivé $n = 2$ comme pour $n = 1$, la faible valeur du ΔS mesuré, inférieure à celle qui lui correspond dans le *trans*-azoxybenzène, rend peu probable l'apparition, à côté d'un désordre trop faible pour perturber les caractéristiques structurales, de nouvelles configurations *cis-cis* ou *cis-trans*.

Pour les dérivés $n = 3$ et 5, les valeurs de ΔS mesurées supérieures à celles calculées montrent l'existence de perturbations conformationnelles importantes lors de la transition polymorphique sans qu'il nous soit possible de les préciser.

Pour le composé $n = 4$, la faible différence entre les valeurs de ΔS calculée et mesurée ne permet pas d'exclure, au cours de la transition

$\text{II} \rightarrow \text{I}$ en plus du désordre intermoléculaire au niveau du groupement azoxy, la possibilité d'un changement conformationnel des chaînes; celui-ci serait toutefois trop faible pour que le volume moléculaire soit perturbé.

La valeur du ΔS mesuré dans le cas de $n = 6$ élimine la possibilité de changement conformationnel important au cours de la transition $\text{II} \rightarrow \text{I}$. Comme pour le dérivé $n = 4$, il nous est impossible de connaître la structure moléculaire des ces composés dans la phase solide II de préciser si la faible valeur ΔS ($\text{II} \rightarrow \text{I}$) mesurée signifie que la désorganisation de la chaîne latérale préexiste dans la phase solide II ou bien si les perturbations conformationnelles n'apparaissent qu'à transition solide-mésophase.

Pour le composé $n = 7$, Cotrait *et al.*³⁴ ont montré par RX que la désorganisation conformationnelle n'a lieu qu'à la transition solide-mésophase ce qui est en accord avec nos résultats.

c. Evolution des spectres Raman de la phase I en fonction de la température. Transition solide I-mésophase.

Le comportement des vibrations de réseau des phases solides haute température lors d'un abaissement ou d'une élévation de température est semblable à celui observé dans le cas de des phases solides basse température, c'est la raie correspondant au mouvement de libration par rapport au grand axe de la molécule, R'_x , qui est la plus sensible aux variations de température.

Dans l'état cristal liquide l'ordre partiel qui subsiste implique que les rotations s'effectuant suivant les axes perpendiculaires à la direction d'allongement de la molécule restent générées tandis que celle qui s'effectue suivant cet axe devient plus libre, ce qui se traduit en spectroscopie vibrationnelle par un abaissement de sa fréquence. Pour le dérivé $n = 1$, MacLaughlin *et al.*³⁷ ont conclu à partir des changements de volume moléculaire mesurés aux transitions cristal-nématique et nématique-liquide isotrope qu'il n'y a pas de possibilité de rotation libre pour la molécule autour de son axe d'allongement dans la mésophase nématique ou dans le liquide; on s'attendrait donc à observer en Raman, dans la mésophase, des modes de libration. Ceci a conduit plusieurs auteurs, dont nous-mêmes, à envisager la présence dans les spectres Raman de composés mésomorphogènes de modes de réseau au voisinage de la température de la transition cristal-nématique.^{27,28,38,39} Toutefois, l'étude approfondie de la transition cristal-mésophase reprise pour le dérivé $n = 1$ et effectuée pour la première fois sur les composés $n = 2$ à $n = 7$ nous a montré qu'il

n'existe dans le spectre Raman de la mésophase nématique ($n = 1$ à $n = 6$) ou smectique ($n = 7$) à une température juste supérieure à la température de transition aucune raie de diffusion attribuable à des vibrations intermoléculaires. Chaque fois que des raies sont observées au-dessous de 90 cm^{-1} , elles se situent à des fréquences proches de celles de la phase I et l'observation immédiate dans les mêmes conditions de température, des modes internes caractéristiques montre la présence dans l'état cristal liquide de solide I. L'absence de modes externes dans le spectre du cristal liquide vérifie l'inexistence dans la mésophase (en l'absence de champ électrique ou magnétique) d'un ordre partiel à longue distance, le milieu pouvant être considéré comme un ensemble de domaines dont les différents axes optiques présentent toutes les orientations possibles.⁴⁰

CONCLUSION

Un phénomène de polymorphie dans l'état solide, commun à tous les composés étudiés a été mis en évidence à la fois par mesures enthalpimétriques et par spectroscopie Raman dans la région des modes de réseau. Ces transitions polymorphiques ont un comportement calorimétrique et spectroscopique caractéristique de transitions de premier ordre: phénomène isotherme, hystérésis, disparition discontinue des raies à la température de transition, absence de mode mou.

Les attributions des modes externes proposées à l'aide des résultats de diffusion Raman nous conduisent aux remarques suivantes:

i. Le caractère particulier que présente l'axe d'allongement des molécules est mis en évidence spectroscopiquement par le comportement caractéristique de la vibration de libration autour de cet axe par rapport aux autres mouvements de libration, que ce soit lors de la transition solide-solide ou solide-mésophase.

ii. Il a été également prouvé, en raison du grand nombre de composés étudiés, que dans l'état cristal liquide aucune raie n'est observée, ce qui est en accord avec l'absence d'un ordre à longue distance dans l'état mésomorphe.

iii. Par analogie avec les dérivés $n = 3$ et 5 nous avons proposé pour la phase solide basse température du composé $n = 6$ une structure monoclinique isomorphe de C_{2h} avec quatre molécules par maille primitive.

iv. Enfin cette étude montre que dans tous les composés, il apparaît au cours de la transition II-I un désordre provenant de mouvements

des molécules le long de leur grand axe. Ce désordre, faible pour $n = 2, 6, 7$, n'entraîne dans ce cas aucune perturbation structurale; par contre, pour $n = 1, 3, 4, 5$, en raison de l'importance de ce désordre, les molécules apparaissent pseudo-centrosymétriques dans la phase I, ce qui entraîne un changement des caractéristiques cristallographiques de la maille. De plus, pour $n = 3, 4, 5$, ces modifications structurales s'accompagnent de l'apparition de défauts configurationnels dans les chaînes latérales par rapport à une structure toute *trans*.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

A. Purification des composés. Obtention des formes solides basse température

Les composés, d'origine Eastman Kodak, ont été purifiés par chromatographie en phase liquide. Le support de la colonne est constitué par de l'alumine neutre Prolabo, l'éluant étant du benzène R. P. Prolabo. Les têtes d'élution possèdent une forte coloration rouge orangée liée à la présence d'une quantité importante du dérivé azo non totalement oxydé au cours de la dernière étape de la préparation. Une fois l'élution terminée, reste sur la colonne un anneau rouge constitué par du 2-hydroxy 4,4'-di-*n*-alcoxyazobenzène ou sa forme quinonique. On élimine le solvant des fractions formant le cœur de l'élution à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Le solide recueilli qui est dans la phase solide basse température est ensuite recristallisé dans l'alcool à froid, puis sublimé. L'ensemble de ces opérations est effectué à l'abri de la lumière. Le rendement chimique final de la purification est égal à 60%. Le solide obtenu est dans tous les cas le solide basse température. Nous avons indiqué précédemment pourquoi les méthodes classiques de purification (fusion de zone, chromatographie préparatoire en phase gazeuse, recristallisation à chaud) étaient inefficaces: d'une part, elles créent sous l'action de la chaleur les impuretés que l'on cherche à éliminer, d'autre part elles conduisent à la forme solide haute température.

B. Enthalpimétrie différentielle.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées avec un enthalpimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer DSC 1B. Le composé de référence utilisé pour la détermination des enthalpies est l'acide benzoïque dont le point de fusion se situe dans le milieu de la gamme de température utilisée. La vitesse de chauffage est choisie constante et

égale à 4°/mn pour l'enregistrement des thermogrammes. Le produit est disposé dans une capsule en aluminium préalablement lavée avec du tétrachlorure de carbone puis pesé sur une microbalance CAHN, les prises d'essai étant de l'ordre de 5 à 10 mg. La capsule ainsi que celle de référence sont serties hermétiquement. Le calibrage des températures dans la gamme de 323-573 K a été effectué à l'aide de substances utilisées habituellement pour l'étalonnage des bancs de Kofler.

C. Spectroscopie Raman

1. *Conditions d'obtention des phases solides haute et basse température.* Dans le cas des termes $n = 2, 4, 6, 7$, la faible valeur de la chaleur de transition solide-solide entraîne pour la phase haute température un domaine d'existence métastable que nous avons étendu jusqu'à la température de l'azote liquide. Le passage de la forme II à la forme I se fait à température ordinaire par simple effet de pression (broyage dans un mortier); par contre, la cinétique de transformation inverse est lente: pour le composé $n = 2$, on n'observe aucun passage I-II même après plusieurs mois à température ordinaire, tandis que pour les dérivés $n = 4$ et 6, la transformation s'effectue à cette même température respectivement au bout de 24 heures et d'une semaine.

Dans le cas des termes impairs ($n = 3, 5$), le simple broyage dans un mortier n'est pas suffisant pour que s'opère le passage II-I. Pour $n = 5$, la phase I se transforme spontanément au-dessous de la température II-I en phase II; pour $n = 3$, les effets de tensions superficielles dues à la nature des parois et aux dimensions de l'enceinte jouent un rôle essentiel dans la cinétique de transformation I-II; dans des conditions opératoires de l'analyse thermique la transformation est spontanée au-dessous de la température de transition tandis que dans un tube de verre (Ø3 mm) il est possible de garder la phase haute température jusqu'à la température de l'azote liquide.

En ce qui concerne le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène la forme métastable dite "forme blanche" n'a pu être obtenue que dans des conditions d'épaisseur bien déterminées (tube de diamètre d'environ 1 mm); ceci, joint au comportement thermique différent du composé $n = 3$ selon les conditions expérimentales, met en évidence l'importance dans les phénomènes de cristallisation de ces composés des effets de tension superficielle liés à la nature des parois des récipients utilisés et à l'épaisseur des échantillons.

2. *Spectres Raman.* Les enregistrements ont été effectués sur un appareil Coderg T 800 équipé d'un triple monochromateur et d'un

tube photo-multiplicateur RCA refroidi. La raie excitatrice ($\lambda = 647$ nm) provient d'un laser Spectra-Physics. Les fentes spectrales sont de l'ordre de 300μ permettant une résolution de 2 cm^{-1} . Pour les mesures à basse température, un cryostat conventionnel à circulation d'azote liquide a été utilisé. Pour l'enregistrement des spectres au voisinage de la température de fusion, l'échantillon contenu dans un tube en Pyrex de diamètre 3 mm (ou de diamètre 1 mm pour la forme blanche du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène) est placé dans un bain d'huile de silicone, la température du bain étant régulée avec une précision de $\pm 0,25^\circ$. A tout moment la température de l'échantillon est enregistrée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan placé dans l'échantillon.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Messieurs R. Perron† et J. Petit† pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans l'enregistrement des thermogrammes ainsi que Madame H. Gillier-Pandraud‡ et Monsieur J. Guilhem§ pour les études cristallographiques qu'ils ont bien voulu effectuer.

†Laboratoire O.M.M, Centre CNRS de Vitry-Thiais.

‡U.E.R. expérimentale de Santé-médecine et Biologie Humaine. Paris XIII.

§I.C.S.N., Gif-sur-Yvette.

Bibliographie

1. A. J. Herbert, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 555 (1967).
2. E. M. Barrall, II, R. S. Porter, et J. F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **3**, 299 (1968).
3. W. R. Krigbaum, et Tooru Taga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 85 (1964).
4. S. Venugopalan, J. R. Fernandes, et E. V. Vani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **31**, 29 (1975).
5. J. A. Janik, J. M. Janik, J. Mayer, E. Sciesinska, *J. Phys. (Paris)* **36**, 159 (1975).
6. F. Poldy, M. Dvoletsksky, et C. Taupin, *J. Phys. (Paris)* **36**, 27 (1975).
7. A. Roviello, et A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **33**, 19 (1976).
8. D. Lecoin, A. Hochapfel, R. Perroni et J. Petit, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **44**, 163 (1978).
9. J. Doucet, Thèse de doctorat d'Etat, Université Paris-Sud Orsay (1978).
10. J. Bernstein, et A. T. Hagler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 223 (1979).
11. M. J. Vogel, E. M. Barral, et C. P. Mignosa, *Second Symposium on Ordered Fluids and Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, 1970) 333.
12. G. H. Brown, *Liquid Crystals*, Part 2, (Gordon and Breach, New York, 1974).
13. G. W. Gray, et P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals, Part I and II* (John Wiley and Sons 1974).
14. P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press Oxford 1974).

15. J. D. Bernal, et D. Crowfoot, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 1032 (1933).
16. R. C. Robinder, et J. C. Poirier, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4760 (1968).
17. L. C. Chow, et D. E. Martire, *J. Phys. Chem.* **73**, 1127 (1969).
18. A. W. Neumann, R. W. Springer, et R. T. Bruce, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, 23 (1974).
19. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 101 (1975).
20. L. Bata, V. L. Broude, V. G. Fedotov, N. Kroo, L. Rosta, J. Szabon, L. M. Umarov, et I. Vizi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **44**, 71 (1978).
21. J. M. Schnur, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1141 (1972).
22. J. K. Mosciki, X. P. N'Guyen, S. Urban, S. Wrobel, M. Rachwalka, et J. A. Janik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 177 (1977).
23. H. Z. Arnold, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **226**, 146 (1964).
24. J. Bulkin, D. Grunbaum, et A. V. Santoro, *J. Chem. Phys.* **51**, 1602 (1969).
25. N. Amer, Y. R. Shen, et H. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 718 (1970).
26. A. S. Zhdanova, V. S. Gobelik, et M. M. Suschchinskii, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **31**, 903 (1971).
27. J. Bulkin, et F. T. Prochaska, *J. Chem. Phys.* **54**, 635 (1971).
28. J. M. Schnur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 155 (1973).
29. A. Gruger, N. Le Calvé, F. Romain, *J. Mol. Struct.* **21**, 97 (1974).
30. G. Vergoten, et G. Fleury, *Raman Letters* (1975).
31. C. H. Carlisle, et C. H. Smith, *Acta Cryst. A* **25**, S47 (1969).
32. W. R. Krigbaum, Y. Chatani, et P. G. Barber, *Acta Cryst. B* **26**, 97 (1970).
33. F. Romain, et J. Guilhem, à paraître.
34. M. Cotrait, P. Marsau, et M. Pesquer, *Acta Cryst. B* **35**, 1102 (1979).
35. O. S. Filipenko, V. I. Ponomarev, et L. O. Atourian, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **242**, 99 (1978).
36. L. C. Brunel, et D. A. Dows, *Spectrochim. Acta* **30A**, 929 (1974).
37. E. MacLaughlin, M. A. Shakespeare, et A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 25 (1964).
38. N. Amer, et Y. R. Shen, *Solid State Commun.* **12**, 263 (1973).
39. K. Shibata, M. Kutsukake, H. Takahashi, et K. Higasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 406 (1976).
40. P. Delord, et G. Malet *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 223 (1974).
41. N. Boden, Y. K. Levine, D. Lighttowers, et R. T. Squires, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 63 (1975).
42. J. T. S. Andrews, *Phys. Lett.* **46A**, 377 (1974).