



Spectres infrarouge lointain de monocristaux organiques monocliniques à température ambiante et à température de l'azote liquide

Bruno Wincke, Armand Hadni, Xavier Gerbaux

► To cite this version:

Bruno Wincke, Armand Hadni, Xavier Gerbaux. Spectres infrarouge lointain de monocristaux organiques monocliniques à température ambiante et à température de l'azote liquide. *Journal de Physique*, 1970, 31 (10), pp.893-898. 10.1051/jphys:019700031010089300 . jpa-00206993

HAL Id: jpa-00206993

<https://hal.science/jpa-00206993>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SPECTRES INFRAROUGE LOINTAIN DE MONOCRISTAUX ORGANIQUES MONOCLINIQUES A TEMPÉRATURE AMBIANTE ET A TEMPÉRATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

par Messieurs Bruno WINCKE, Armand HADNI et Xavier GERBAUX

Université de Nancy, Nancy, France

(Reçu le 6 avril 1970, révisé le 16 juin 1970)

Résumé. — Cinq cristaux monocliniques de paradichlorobenzène (27, 44 et 64 cm^{-1}), parachlorobromobenzène (27, 36 et 59 cm^{-1}), pyrène (69, 46 et 105 cm^{-1}), terphényle (61, 57 et 107 cm^{-1}) et 2-3 diméthylnaphtalène (64, 104 et 154 cm^{-1}) donnent trois bandes d'absorption dans l'infrarouge lointain à la température de l'azote liquide. Leur polarisation, la diminution de leur fréquence lorsqu'on augmente la température, et leur disparition en solution permettent de les attribuer à des translations parallèle à l'axe monoclinique (1 bande), ou perpendiculaires (2 bandes). Les premières donnent toujours une composante importante du moment dipolaire sur la direction **a** du plan de clivage.

Pour certains cristaux, il n'y a pas d'autres raies d'absorption dans l'infrarouge lointain (paradichlorobenzène, parachlorobromobenzène). D'autres au contraire présentent quelques raies additionnelles souvent faibles, et parfois une raie de vibration interne (diméthylnaphtalène vers 130 cm^{-1}) de telle sorte qu'alors vibrations externes et internes ne sont plus séparées.

Abstract. — Five monoclinic crystals : paradichlorobenzene (27, 44 and 64 cm^{-1}), parachlorobromobenzene (27, 36 and 59 cm^{-1}), pyrene (69, 46 and 105 cm^{-1}), terphenyl (61, 57 and 107 cm^{-1}) and 2-3 dimethylnaphthalene (64, 104 and 154 cm^{-1}) give three absorption bands in the far infrared at liquid nitrogen temperature. Their specific polarization, the decrease of their frequency when the temperature is raised up to room temperature, and their disappearance in solutions allow to ascribe them to one translation parallel to the monoclinic **b** axis, and two others perpendicular to it. The first one gives always a strong component of the dipole moment on the **a** direction perpendicular to **b** in the easy cleavage plane.

For a few monoclinic crystals (paradichlorobenzene or parachlorobromobenzene) only are seen these translational bands, for other crystals there are additional weak lines, and sometimes an internal vibration (dimethylnaphthalene around 130 cm^{-1}). In that case internal and external vibrations are no longer separated.

Introduction. — Dans un article précédent [1], nous avons étudié les fréquences de translation de trois cristaux monocliniques aromatiques : naphtalène, durène et anthracène. Ces fréquences sont actives en infrarouge et donnent trois bandes dont les fréquences augmentent d'environ 10 % lorsqu'on refroidit le cristal ; ces bandes disparaissent lorsqu'on le dissout dans un solvant transparent. Une des trois bandes d'absorption du cristal correspond à une variation du moment dipolaire électrique de la maille perpendiculaire à l'axe monoclinique **b**. Les deux autres correspondent à des variations parallèles à l'axe monoclinique. Notre étude avait porté sur des lames cristallines convenablement taillées, éclairées en lumière polarisée, de telle sorte qu'on avait pu distinguer les deux types de vibrations. Toutefois, dans le cas du naphtalène, nous n'avions observé que deux bandes d'absorption, et nous avons été conduits à penser que les deux vibrations donnant une variation du moment dipolaire parallèle à l'axe monoclinique **b**

étaient confondues dans la bande assez large observée à 96 cm^{-1} à température ordinaire.

Nous nous proposons ici de résumer l'étude de cinq autres cristaux aromatiques monocliniques. Nous avons taillé deux lames de chaque cristal respectivement parallèlement aux plans (001) (plan de clivage facile) et normalement à ce plan de clivage suivant (010). Cette manière de procéder permet de discerner les bandes d'absorption polarisées suivant l'axe **b**, ou dans le plan normal à cet axe.

Les cristaux que nous avons étudiés sont : le paradichlorobenzène, le parachlorobromobenzène, le pyrène, le terphényle, le 2-3 diméthylnaphtalène. Ils appartiennent tous au système monoclinique et possèdent le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5(P_{21/a})$. La maille élémentaire contient $Z = 2$ molécules sauf pour le pyrène où $Z = 4$. Nous avons rassemblé dans le tableau I les paramètres de la maille élémentaire et quelques propriétés physiques. La théorie des groupes appliquée à ces cristaux moléculaires permet

TABLEAU I

	Paradichlorobenzène α (triclinique)	β (monoclinique)	Parachlorobromobenzène	Pyrène	Paraterphényle ou 1-4 diphénylnylbenzène	2-3 Diméthyl-naphtalène	Naphtalène
Paramètres de la maille							
a	14,80 Å	7,32 Å	15,20 Å	13,60 Å	8,08 Å	—	8,34 Å
b	5,78 Å	5,95 Å	5,86 Å	9,24 Å	5,60 Å	Cf. Réf. (9)	5,98 Å
c	4,00 Å	3,98 Å	4,11 Å	8,37 Å	13,59 Å	—	8,68 Å
α	—	93° 10'	—	—	—	—	—
β	112° 38'	113° 35'	113° 12'	100° 2'	91° 55'	—	122° 49'
γ	—	93° 30'	—	—	—	—	—
Plan de clivage	(001)	—	(001)	(001)	(001)	—	(001)
Orientations	θ 37° 49° 106°	—	—	61,1° 52,2° 128,7°	3,5°	115,8° 71,2° 32,8°	—
Moléculaires	Ψ 127° 54° 114°	—	—	77,7° 52,4° 40,2°	15°	102,6° 29,45° 116,3°	—
(*)	χ 91° 60° 31°	—	—	31,9° 120,1° 80,5°	34°	29,0° 68,2° 71,9°	—
	(OU) (OV) (OW)	—	—	(OU) (OV) (OW)	(OU)	(OU) (OV) (OW)	—
Masse moléculaire M	147,01	—	191,46	202,06	230,31	156,22	128,18
Point de fusion ou de transformation	30,8°	53°	67°	149°	213,5°	104°	80,22°
Formule brute	$C_6H_4Cl_2$	—	C_6H_4ClBr	$C_{16}H_{10}$	$C_{18}H_{14}$	$C_{12}H_{12}$	$C_{10}H_8$
Symétrie moléculaire	mmm	—	mm	mmm	mmm	mm	mm
NB. Molécules/maille	1	—	2	4	2 (?)	4 (?)	2

(*) θ , Ψ et χ sont les angles que font les axes d'inertie **OU**, **OV**, **OW** avec les axes **a**, **b** et **c'** de la maille (**c'** perpendiculaire à **a** et **b**).

de prévoir l'activité infrarouge des vibrations de translation. Pour les cristaux contenant deux molécules par maille, deux modes translationnels ont la symétrie a_u et un mode présente la symétrie b_u . Ils sont actifs en absorption et donnent un moment dipolaire dirigé respectivement suivant l'axe binaire **b**(a_u) et perpendiculairement à celui-ci (b_u). Dans le cas du pyrène, la maille élémentaire contient deux paires de molécules qui se déduisent l'une de l'autre comme les deux molécules de naphtalène, et chaque paire possède un centre de symétrie. On attend

$$3Z - 3 = 3 \times 4 - 3 = 9$$

modes translationnels répartis en triplets correspondant chacun à un mouvement de translation. Ces modes se répartissent en $3 + 3 + 2 + 1$ dont la symétrie est respectivement a_g , b_g , a_u , b_u , seuls les modes a_u et b_u sont actifs.

Ainsi pour chacun des cristaux étudiés, nous devons observer trois bandes d'absorption. Deux d'entre elles sont polarisées suivant l'axe binaire **b** et l'autre est située dans le plan (010).

En ce qui concerne les méthodes spectroscopiques, nous avons utilisé un interféromètre de Michelson à lentilles de quartz, présenté pour la première fois en 1961 [2].

La figure 1 en donne le schéma. Une lentille collimatrice en quartz [L_1], de diamètre $\varnothing = 50$ mm et de distance focale $f = 80$ mm, taillée perpendiculairement à l'axe optique, donne un faisceau parallèle à

partir d'une image égale à la source [Hg] obtenue à l'aide d'un miroir sphérique [M_1] de diamètre $\varnothing = 120$ mm et de distance focale $f = 200$ mm. Le faisceau parallèle issu de la lentille collimatrice est intercepté par une lame séparatrice [**S**] en mylar, d'épaisseur convenable (Tableau II). Les deux miroirs fixe et mobile [M_3 et M_4] ont une section carrée de 55 mm de côté. Ils renvoient les deux faisceaux sur la séparatrice qui les recombine en direction de l'objectif de chambre [L_2] formé d'une lentille de quartz de diamètre $\varnothing = 50$ mm et de distance focale $f = 40$ mm. Au foyer de cette lentille, on obtient une image codée dont le diamètre est deux fois plus petit que celui de la source.

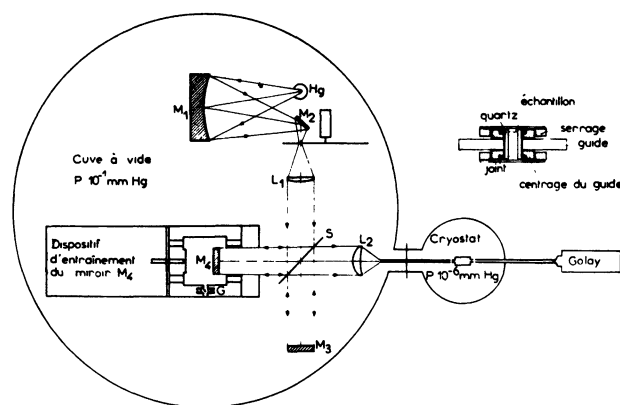


FIG. 1. — Schéma de principe de l'interféromètre et coupe détaillée du porte-échantillon.

Les lentilles en quartz permettent d'éliminer les petites longueurs d'onde par la célèbre méthode de l'isolement focal de Rubens [3]. Toutefois, du fait de l'absorption du quartz, le seuil d'exploitation de l'appareil se situe à 100 μm . La plage de longueurs d'onde disponibles, comprises entre 100 et 2 000 μm , est couverte en trois domaines se chevauchant largement :

TABLEAU II

Domaine	Epaisseur de la lame séparatrice	Filtre
100 à 400 μm	13 microns	Polythène noir ($e = 80 \mu\text{m}$)
200 à 650 μm	50 microns	Polythène noir ($e = 80 \mu\text{m}$)
500 à 2 000 μm	125 microns	Polythène noir ($e = 80 \mu\text{m}$) Mousse de polythène (6 mm)

Le chariot d'entraînement du miroir mobile permet 2,5 cm de course et donne une limite de résolution égale à 1/2,5, soit 0,4 cm^{-1} pour un interférogramme symétrique.

Dans ces conditions l'anneau central d'interférence présente un rayon de 2,5 mm pour $\lambda = 100 \mu\text{m}$. Le faisceau issu de l'anneau central d'interférence est dirigé vers l'extérieur de l'interféromètre à travers un guide de lumière en acier inoxydable ayant 5 mm de diamètre. Ce guide débouche au niveau de la carotte d'un cryostat à hélium liquide. Un guide coaxial, identique au précédent, est placé derrière la carotte pour transmettre le faisceau lumineux à un récepteur de Golay placé à l'extérieur du cryostat. La transmission des guides de lumière n'est que de 15 % du fait de la grande ouverture du faisceau à l'entrée, de la coupure dans le guide nécessaire pour placer l'échantillon, et d'un cône placé à son extrémité pour diminuer le diamètre de 5 à 3 mm et l'adapter à la fenêtre du récepteur. La carotte du cryostat peut recevoir des échantillons cylindriques de 5 à 7 mm de diamètre, dont la longueur maximum peut atteindre 60 mm. Des échantillons d'épaisseur inférieure à 5 mm peuvent avoir un diamètre compris entre 5 et 16 mm. Le réservoir central du cryostat présente une capacité d'un litre d'hélium liquide et se termine par la carotte porte-échantillon. On peut conserver l'hélium liquide pendant près de neuf heures après remplissage. Le réservoir d'azote périphérique se termine par un écran amovible qui isole la carotte de l'enceinte extérieure.

I. Fréquences de translation d'un cristal monoclinique de paradichlorobenzène. — La figure 2 représente le spectre de cylindres de 3,5 mm d'épaisseur et de diamètre 8 mm, dont les faces sont taillées parallèlement au plan de clivage (001) et parallèlement au plan (010) perpendiculaire au plan de clivage. Les deux raies centrées à 38 et 56 cm^{-1} à 300 °K, qui passent à 44 et 64 cm^{-1} à 80 °K, seront attribuées aux vibrations de translation T_{ac} des molécules dans le plan (010) qui donnent une variation du moment dipolaire

parallèle à l'axe monoclinique **b**. La raie à 26 cm^{-1} qui passe à 27 cm^{-1} à 80 °K, particulièrement intense dans la lame (010) sera attribuée à la vibration de translation T_b des molécules parallèlement à l'axe **b** qui doit donner une variation du moment dipolaire situé dans le plan (010). On la retrouve dans la lame

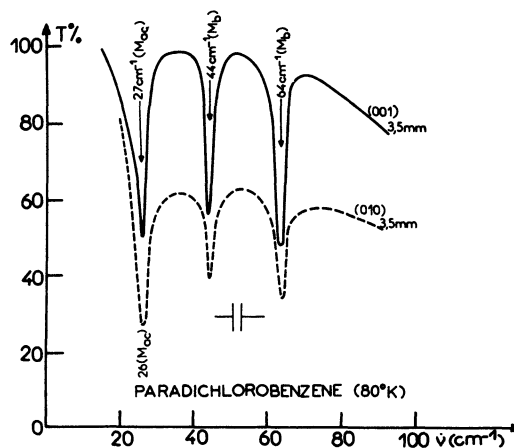


FIG. 2. — Transmission d'une lame de paradichlorobenzène taillée parallèlement au plan (001) et (010) à température de l'azote liquide.

(001) ce qui montrerait que la composante dans la direction **a** est très importante. Rappelons qu'il en était de même pour le naphthalène [1]. On sait qu'à 30,8 °C, le paradichlorobenzène subit une transition du premier ordre qui le fait passer de la forme monoclinique dite α , à une forme triclinique dite β où les deux molécules de la maille monoclinique sont devenues parallèles de telle sorte que la maille triclinique ne contient plus qu'une seule molécule. On doit donc s'attendre à voir disparaître les vibrations de translation. Par ailleurs, les paramètres de la maille se sont modifiés de quelques degrés pour les angles et de quelques dixièmes d'Angström pour les vecteurs translation [4] de telle sorte que le cristal se fracture en domaines d'orientations légèrement différentes dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre. La figure 3 montre qu'un cristal maintenu douze

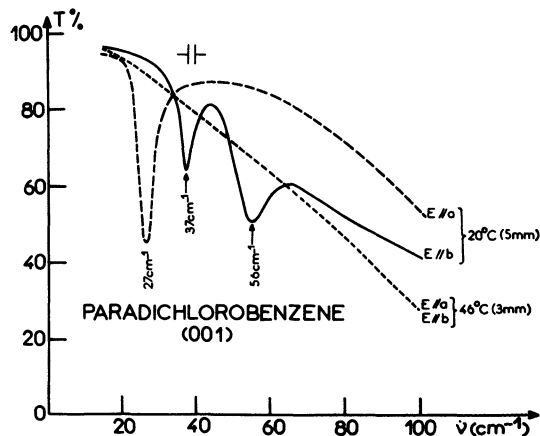


FIG. 3. — Transmission, en lumière polarisée, d'une lame (001) de paradichlorobenzène à 20 et 46 °C. Le champ électrique est orienté successivement suivant l'axe binaire **b** et suivant **a**.

heures à 46 °C voit sa transmission diminuer dans tout l'infrarouge lointain. On a réduit l'épaisseur et les trois bandes n'apparaissent plus. C'est un argument important à leur attribution à des fréquences de translation. Il resterait à expliquer l'origine du fond continu d'absorption qui apparaît lorsqu'on dépasse la température de la transition. Peut-être s'agit-il simplement de diffusion par les domaines submillimétriques.

En résumé, on observe trois raies dans la forme monoclinique du paradichlorobenzène et nous les attribuons aux vibrations de translation des molécules : T_{ac} (56 cm^{-1} et 38 cm^{-1}) ; T_b (26 cm^{-1}), leur polarisation est conforme à cette attribution, la position des deux premières raies varie de plus de 10 % lorsqu'on refroidit le cristal mais la dernière est très peu sensible à la température. Les trois raies disparaissent dans un fond continu d'absorption lorsqu'on passe à la forme β triclinique.

Notons que le spectre Raman a été décrit par plusieurs auteurs [5] avec de nombreuses raies : 8-17-27,5-35-47,5-48,7-56 et 93 cm^{-1} .

II. Parachlorobromobenzène. — La figure 4 donne le spectre des lames (001) et (010). Les raies observées à 32 et 54 cm^{-1} à 300 °K se retrouvent à 36 et 59 cm^{-1} à 80 °K pour la lame (001) et doivent être attribuées à des vibrations externes. Comme on ne les retrouve pratiquement pas dans une lame (010), on les attribue aux vibrations T_{ac} de translation. Une étude directe en lumière polarisée a confirmé que la variation du moment dipolaire électrique se faisait bien parallèlement à l'axe b .

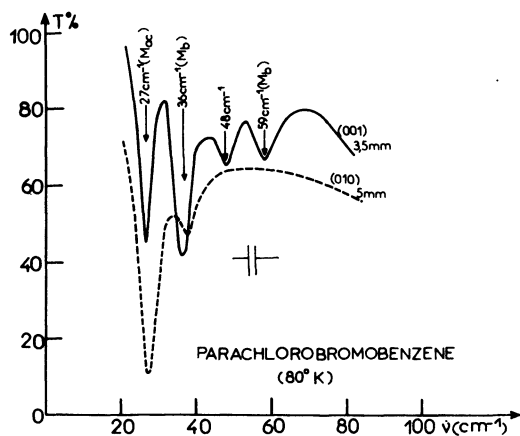


FIG. 4. — Transmission des lames (001) et (010) de parachlorobromobenzène à 80 °K.

La raie intense qu'on observe à 26 cm^{-1} à 300 °K pour la lame (010), qui passe à 27 cm^{-1} à 80 °K, se retrouve dans la lame (001) et correspond sans doute à la vibration T_b de translation où la variation du moment dipolaire électrique présente là encore une composante très importante dans la direction a .

Ici il n'apparaît pas d'autres raies dans le spectre infrarouge lointain si ce n'est la bande faible qui

apparaît à 48 cm^{-1} pour $T = 80\text{ °K}$. Le spectre d'absorption du parachlorobromobenzène présente une très grande analogie avec celui du dichlorobenzène bien que la molécule possède la symétrie mm . Ceci confirme la symétrie statistique, avec un centre de symétrie au centre de la molécule moyenne proposé par Klug [6]. Les positions des halogènes dans les molécules composant la structure est remplie en moyenne par le brome ou le chlore.

III. Pyrène. — La figure 5 donne le spectre des lames (001) et (010). Les raies observées à 300 °K vers 35 et 98 cm^{-1} passent à 46 et 105 cm^{-1} à 80 °K pour la lame (001) et doivent être attribuées à des vibrations externes. Comme on ne les retrouve pas dans la lame (010), nous les attribuons aux vibrations T_{ac} , et nous avons vérifié sur un spectromètre à réseau, en lumière polarisée, que le moment dipolaire associé à ces deux raies se trouvait bien orienté parallèlement à l'axe b .

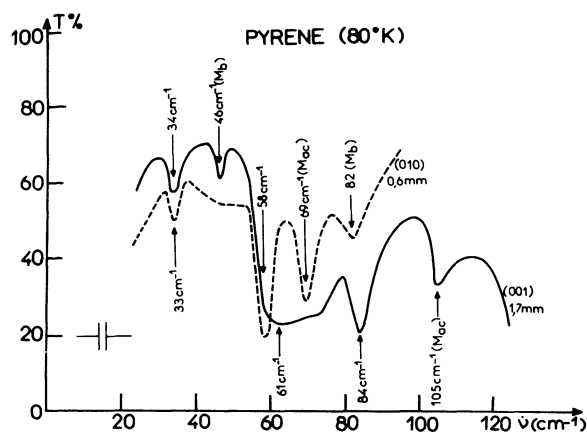


FIG. 5. — Transmission des lames (001) et (010) de pyrène à 80 °K.

La raie observée à 300 °K vers 58 cm^{-1} pour la lame (010) semble passer à 69 cm^{-1} lorsqu'on refroidit le cristal. En fait l'étude d'une lame (001) en lumière polarisée sur un spectromètre à réseau, montre trois composantes à 80 °K vers 60 cm^{-1} (M_b), 64 cm^{-1} (M_a et M_b) et 69 cm^{-1} (M_a). La raie à 64 cm^{-1} serait d'origine interne. La raie à 69 cm^{-1} correspondrait à la translation T_b et la raie à 60 cm^{-1} qui se retrouve bien pour la lame (001) reste à expliquer.

IV. Terphényle. — La figure 6 donne le spectre des lames d'orientation (001) et (010) d'épaisseur 1,25 mm et 2,25 mm. Les raies observées à la température ordinaire vers 47 et 91 cm^{-1} se retrouvent respectivement à 55 et 107 cm^{-1} à la température de l'azote liquide pour la lame (001) et doivent être attribuées à des vibrations externes. Les raies à 55 et 107 cm^{-1} ne se retrouvent pas pour la lame (010), et nous les attribuons aux translations T_{ac} . L'absorption à 107 cm^{-1} n'est pas reportée sur la figure 6 mais une

étude en lumière polarisée effectuée sur un spectromètre à réseau, a confirmé que la polarisation du champ électrique se faisait parallèlement à l'axe **b**. Pour la lame (010), la raie intense à 58 cm^{-1} qui passe à 61 cm^{-1} à basse température correspond à la vibration T_b qui donne une variation du moment dipolaire électrique parallèle au plan (010). La raie à 61 cm^{-1} se retrouve pour la lame (001), la variation du moment dipolaire électrique donne donc une composante importante dans la direction **a**.

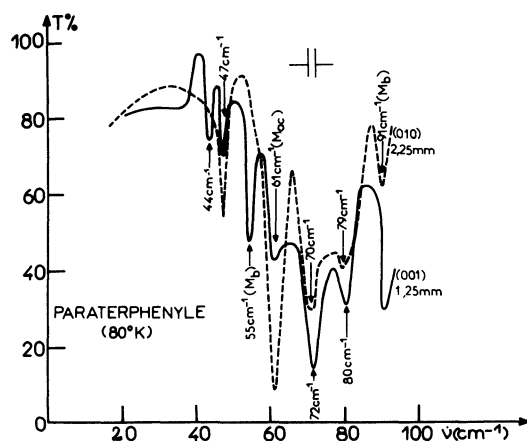


FIG. 6 — Transmission des lames (001) et (010) de terphényle à 80°K .

Il reste à interpréter les raies observées à l'azote liquide vers $44\text{--}47\text{--}72$ et 80 cm^{-1} dans les deux spectres. Plusieurs ont été observées en Raman [6]. La structure à deux molécules par maille sur laquelle repose notre analyse n'a pas été vérifiée depuis 1933 [7].

V. 2-3 diméthylnaphtalène. — L'étude est faite entièrement en lumière polarisée sur des spectromètres à réseaux. La figure 7 donne le coefficient d'absorption à température ordinaire, de lames (001) et (010). La bande observée à 123 cm^{-1} à 300°K ne se déplace pas lorsqu'on refroidit le cristal et subsiste en solution. Nous l'attribuons à une vibration interne. Il ne reste plus alors que trois bandes d'absorption d'origine externe. Les bandes à 97 et 144 cm^{-1} passent à 104 et 154 cm^{-1} à la température de l'azote liquide, la variation du moment dipolaire électrique se fait parallèlement à l'axe **b** et nous l'attribuons aux translations T_{ac} .

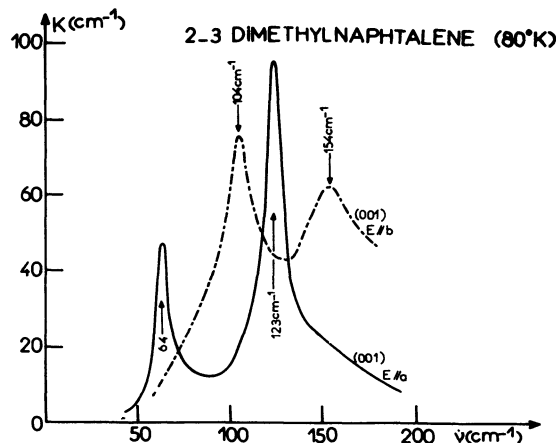


FIG. 7. — Coefficient d'absorption, en lumière polarisée, des lames (001) et (010) de 2-3 diméthylnaphtalène, avec le champ électrique **E** parallèle aux directions **a** et **b** à la température de l'azote liquide.

La bande à 57 cm^{-1} passe à 64 cm^{-1} à 80°K , la variation du moment dipolaire électrique se fait parallèlement à la direction **a** comme pour le naphthalène [8] et on l'attribue à la vibration T_b de translation. La mise en évidence de trois raies de translation actives en infrarouge est un argument en faveur d'une structure voisine du naphthalène. Il reste à vérifier par diffraction des rayons X si la structure est bien du type C_{2h}^5 , car les seules données relatives à la structure du 2-3diméthylnaphtalène ont été obtenues en étudiant le spectre infrarouge proche en lumière polarisée et l'anisotropie diamagnétique [9].

VI. Conclusion. — Les trois raies de translation attendues pour les cristaux monocliniques ont été trouvées dans le cas du paradichlorobenzène (44 , 64 et 27 cm^{-1} à 80°K), du parachlorobromobenzène (36 , 59 et 27 cm^{-1}), du pyrène (46 , 105 et 69 cm^{-1}), du terphényle (55 , 107 et 61 cm^{-1}), et du 2-3 diméthylnaphtalène (64 , 104 et 154 cm^{-1}). Dans le cas du paradichlorobenzène et du parachlorobromobenzène, on ne trouve pas d'autres bandes d'absorption. Pour tous les autres cristaux, on trouve un certain nombre de raies supplémentaires, quelques-unes sont peu sensibles à la température ou persistent en solution et peuvent être attribuées à des vibrations internes, d'autres disparaissent en solution, correspondant sensiblement à des fréquences observées en diffusion

TABLEAU III

	$\frac{k_b}{4\pi^2 c^2} 10^8\text{ N/m}$	<i>b</i>	$\frac{k_{ac}}{4\pi^2 c^2} 10^8\text{ N/m}$	$\frac{k'_{ac}}{4\pi^2 c^2} 10^8\text{ N/m}$	<i>a</i>
Paradichlorobenzène	10	5,78	47	21	14,80
Parachlorobromobenzène	11	5,86	55	16	15,20
Pyrène	67	9,24	194	24	13,60
Terphényle	77	5,60	190	50	8,08
2-3 Diméthylnaphtalène	51		318	147	

Raman, et sont peut-être dues à des librations bien que la symétrie du cristal interdise leur activité en infrarouge.

En première approximation nous assimilons les molécules à des points de masse m et nous désignons par k_b , k_{ac} et k'_{ac} les constantes de force qui interviennent dans les trois vibrations normales du réseau.

La fréquence de vibration ν est alors donnée par

$$\dot{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \text{ soit } k = 4\pi^2 m \dot{\nu}^2. \text{ Le Tableau III}$$

donne la constante de force k_b des cristaux monocliniques appartenant au groupe de symétrie infini C_{2h}^5 comparée au paramètre b , les constantes k_{ac} et k'_{ac} comparées à a et résumant simplement nos résultats.

Bibliographie

- [1] HADNI (A.), WYNCKE (B.), MORLOT (G.) and GERBAUX (X.), Translational frequencies of molecules in naphthalene, durene and anthracene single crystals at low temperatures, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 3514.
- [2] HADNI (A.), BOUSTER (C.), DECAMPS (E.), MUNIER (J.-M.) et POINSOT (P.), Spectres d'absorption de quelques composés minéraux et organiques dans l'infrarouge lointain (50-1000 microns) Colloque de Lyon (1961), Publication du G. A. M. S., Murray Print Ed. Paris, 1961, Vol. III, p. 11.
- [3] HADNI (A.), Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared, Pergamon Press Ed., Oxford, 1967.
- [4] HOUSTY (J.) et CLASTRE (J.), Structure cristalline de la forme triclinique du paradichlorobenzène, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 695.
- [5] RAY (A. K.), On the origin of low frequency Raman lines in paradichlorobenzene, *Indian J. Phys.*, 1951, **25**, 459.
- [6] KLUG (A.), Cristalline structure of p-bromochlorobenzene, *Nature*, 1947, **160**, 570.
- [7] MUKERJI (S. K.) and SINGH (L.), On the Raman spectrum of p-diphenyl benzene, *Phil. Mag.*, 1946, **37**, 874.
- [8] PICKETT (L. W.), On the structure of p-diphenylbenzene, *Nature*, London, 1933, **131**, 513.
- [9] WYNCKE (B.) et HADNI (A.), Sur la polarisation infrarouge de la raie de translation parallèle à l'axe monoclinique du naphthalène à 66 cm^{-1} , *J. Physique*, 1969, **30**, 943.
- [10] TOMCZAK (Z.), TRAMER (A.), ROHLER (J. W.) and LUTY (T.), Molecular and crystal structure of 2-3 dimethylnaphthalene from polarized infrared spectra and diamagnetic anisotropy studies, *Acta Physica Polonica*, 1967, **32**, 731.