

# ÉTUDE DU POLYMORPHISME DU p-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE-p-n-BUTYL ANILINE (M.B.B.A.) PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE INFRAROUGE ET RAMAN

J. Le Brumant, M. Jaffrain, A. Nguyen

## ▶ To cite this version:

J. Le Brumant, M. Jaffrain, A. Nguyen. ÉTUDE DU POLYMORPHISME DU p-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE-p-n-BUTYL ANILINE (M.B.B.A.) PAR SPECTROSCOPIE VIBRA-TIONNELLE INFRAROUGE ET RAMAN. Journal de Physique Colloques, 1979, 40 (C3), pp.C3-193-C3-198. 10.1051/jphyscol:1979338. jpa-00218734

## HAL Id: jpa-00218734 https://hal.science/jpa-00218734

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.

### ÉTUDE DU POLYMORPHISME DU p-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE-p-n-BUTYL ANILINE (M.B.B.A.) PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE INFRAROUGE ET RAMAN

#### J. LE BRUMANT, M. JAFFRAIN et A. T. NGUYEN

Physique Expérimentale Moléculaire, Tour 22, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

et

U.E.R. Etudes Médicales et Biologiques Saints-Pères, 45, rue des Saints-Pères, Université René-Descartes, 75270 Paris Cedex 06, France

**Résumé.** — Les phases solides du M.B.B.A. ont été étudiées par spectroscopie vibrationnelle infrarouge ( $4\ 000-400\ \text{cm}^{-1}$ ) et Raman ( $4\ 000-5\ \text{cm}^{-1}$ ). Les spectres obtenus permettent l'observation de deux ou trois formes solides selon la technique utilisée. Ce résultat tient en partie à des vitesses de refroidissement légèrement différentes, mais aussi à une différence dans le conditionnement de l'échantillon (capillaire ou film mince) susceptible d'influencer la cinétique de transformation de l'échantillon. La nature et les caractéristiques des différentes phases sont discutées.

Abstract. — Infrared and Raman spectra of the solid phases of p-methoxybenzylidene-p-nbutylaniline (M.B.B.A.) have been recorded. Two or three solid phases have been observed, depending upon the experimental technique used (infrared absorption or Raman diffusion). Thus we confirm the previous results of Janik (specific heat and infrared measurements) and Destrade (Raman diffusion). This apparent conflicting result may be due to a difference in the cooling rates but also to the sample handling : we used a thin film for the infrared measurements and a cylindrical capillary for the Raman experiments. The nature and main features of the different phases are discussed.

Outre la variété de leurs mésophases, de nombreux composés thermotropes présentent un polymorphisme cristallin plus ou moins complexe. Des phases métastables peuvent également être observées. C'est par exemple le cas du p-azoxyanisole (P.A.A.) [1, 2], de l'acide octadécylbenzoïque [3] et de nombreuses bases de Schiff : p-méthoxybenzylidène-p-n-butylaniline [4], p-éthoxybenzylidène-p-cyanoaniline [5], p-éthoxybenzylidène-p-n-butylaniline [6, 7], téréphtalbis-butylaniline [8]. A la pression atmosphérique, la mise en évidence de ces phases n'apparaît pas toujours comme un phénomène bien reproductible. En particulier, l'histoire thermique de l'échantillon joue un rôle déterminant [9]. Il peut en être de même pour la technique utilisée [9].

Nous nous sommes particulièrement intéressés au M.B.B.A., base de Schiff ne présentant qu'une seule phase mésomorphe, nématique, entre l'état cristallin et le liquide isotrope. En 1972, à partir de mesures de chaleur spécifique, J. Mayer *et coll.* [4] avaient mis en évidence une forme stable et une forme métastable entre 80 K et le point de transformation solidenématique. Ils avaient confirmé leurs résultats par

une étude en spectroscopie vibrationnelle, en infrarouge moyen [10, 11] et lointain [12]. Le nombre de phases observées a cependant été contesté par Shinoda [13] (mesures de chaleur spécifique) et Destrade et Gasparoux [14] (Diffusion Raman), ceux-ci ayant observé trois phases au-dessous de la transition solide-nématique. Notons que, dans certains cas, le refroidissement rapide de l'échantillon peut également conduire à un verre [15, 16].

Nous avons repris l'étude vibrationnelle du M.B.B.A. par spectroscopie infrarouge et Raman, en utilisant pour les deux techniques des modes opératoires aussi identiques que possible. L'obtention, en diffusion Raman, du spectre de basses fréquences (jusqu'à  $5 \text{ cm}^{-1}$  de la raie Rayleigh), nous a permis de proposer quelques hypothèses relatives à la nature des phases observées. Le nombre de celles-ci semble dépendre, non seulement de la vitesse de refroidissement de l'échantillon, mais aussi du mode de conditionnement de celui-ci (film mince, tube capillaire).

1. Conditions expérimentales. — Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés avec un spectro-

mètre CODERG T 800 à triple monochromateur. La source excitatrice est un laser à Argon ionisé SPECTRA-PHYSICS ( $\lambda = 5$  145 Å).

L'étude Infrarouge a été effectuée avec un spectromètre PERKIN-ELMER 225 et un spectromètre BECKMAN 4240.

Le M.B.B.A. étudié est un produit VARI-LIGHT conservé dans un tube scellé et utilisé sans purification ultérieure. Les températures et enthalpies de transition ont été déterminées par Analyse Thermique Différentielle (Analyseur METTLER TA 2000 [17] : transition solide-nématique 21,5 C,

$$\Delta H = 15.8 \text{ cal. g}^{-1};$$

transition nématique-isotrope 46 C,

$$\Delta H = 0,6 \text{ cal.g}^{-1}).$$

Ces températures correspondent à l'intersection de la ligne de montée du pic avec la ligne de base; c'est cette température qui varie le moins avec les conditions expérimentales [18].

2. Spectroscopie de diffusion Raman. — 2.1 SPECTRES DE BASSES FRÉQUENCES [19, 20, 21]. — Le domaine des fréquences inférieures à 50 cm<sup>-1</sup> est particulièrement sensible aux conditions expérimentales.

Après une descente rapide à 80 K à partir de la phase nématique (15 à 40°/min.) on obtient, au-dessous de 40 cm<sup>-1</sup>, un spectre de 5 raies pointées à 9, 16, 20, 27 et 34 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1). Les intensités relatives de ces raies, notamment de celles à 16 et 27 cm<sup>-1</sup>, varient avec la vitesse de refroidissement ainsi qu'avec les traitements thermiques antérieurs subis par l'échantillon. La phase solide ainsi obtenue sera désignée par *forme III* dans la suite du texte.

En réchauffant lentement le solide III jusqu'à 270 K et en le maintenant plusieurs heures à cette température, on observe deux types d'évolution qui dépendent de la durée pendant laquelle l'échantillon est maintenu à 80 K avant réchauffement, ainsi que des intensités relatives des raies à 16 et  $27 \text{ cm}^{-1}$  de la forme III. Le plus souvent, nous avons obtenu un solide III dans lequel ces deux raies ont une intensité relative comparable. Dans ce cas :

α) Si le solide III n'est conservé à 80 K que pendant quelques minutes, on observe, à 270 K, une évolution de la forme III vers une forme désignée dans la suite par *forme I*. Le solide I peut être conservé par trempe à 80 K. Son spectre de basses fréquences à cette température est caractérisé par deux raies principales à 27 et  $34 \text{ cm}^{-1}$  et par un épaulement à  $21 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1).

 $\beta$ ) Si le solide III est maintenu au moins une heure à 80 K avant réchauffement à 270 K, la forme III évolue vers une forme appelée *forme II*. Ramené par trempe à 80 K, le solide II a un spectre de basses fréquences caractérisé par deux raies principales à



FIG. 1. — Spectres de diffusion Raman basses fréquences du M.B.B.A. dans les différentes phases, T = 80 K.

[Low frequency Raman spectra of the different phases of M.B.B.A., T = 80 K.]

7 et 17 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1). La forme II, piégée à 80 K, peut y être conservée. Par contre•à 270 K, le solide II se transforme lentement en solide I.

Une fois obtenu, le spectre de la forme I n'évolue plus en fonction du temps, et ceci quels que soient les traitements thermiques ultérieurs que l'on fasse subir à l'échantillon solide. Lorsque, dans le spectre de la forme III, l'intensité de la raie à  $16 \text{ cm}^{-1}$  était très faible par rapport à celle de la raie à  $27 \text{ cm}^{-1}$ , nous n'avons pas pu obtenir la forme II. Ceci a notamment été observé après refroidissement lent de l'échantillon à partir de la phase nématique (environ  $3^{\circ}/\text{min.}$ ). Le spectre III est alors très voisin de celui de la forme I.

Nous n'avons jamais pu obtenir directement les formes solides I ou II par refroidissement rapide de la phase nématique d'un échantillon n'ayant jamais subi de traitements thermiques antérieurs. Par contre, un échantillon nématique ayant déjà été solidifié sous

C3-195

la forme I cristallise ensuite directement sous cette forme. Ceci pourrait indiquer que l'échantillon garde le *souvenir* de la forme I quand on lui fait subir des cycles de transformation solide-nématique-solide.

Le tableau I résume le mode opératoire et les résultats obtenus.



2.2 SPECTRES DE VIBRATIONS INTERNES [21]. — A chacune des trois formes correspond, dans le domaine des vibrations internes, un spectre très bien résolu. Les différences entre les trois formes sont observées entre 1 550 et  $1650 \text{ cm}^{-1}$  d'une part, entre 1 150 et 1 210 cm<sup>-1</sup> d'autre part [19, 20, 21].

Le spectre de la forme I est voisin de celui de la forme stable enregistré par Destrade et Gasparoux [14] dans la région 1 550-1 650 cm<sup>-1</sup>. Par contre, il en diffère notablement dans le domaine 1 150-1 250 cm<sup>-1</sup>, région dans laquelle Destrade et Gasparoux [14] n'ont pas observé la décomposition de la raie pointée à 1 163 cm<sup>-1</sup> en phase nématique en un quadruplet dans la forme I. Par ailleurs les spectres des formes II et III sont qualitativement semblables aux spectres respectivement obtenus par les auteurs précités [14] pour les formes B et A.

3. Spectroscopie d'absorption infrarouge. — Nous avons fait subir à l'échantillon *les mêmes cycles thermiques* que ceux décrits plus haut, toujours à partir de la phase nématique. Après une descente rapide à 80 K, on obtient un spectre bien résolu entre 4 000 et 400 cm<sup>-1</sup>. En réchauffant l'échantillon jusqu'à 270 K et en le maintenant à cette température, on note, après environ quatre heures, le début d'une évolution du spectre. Celle-ci est très lente et le spectre ne se stabilise qu'au bout d'une quinzaine d'heures. Par la suite, quels que soient les traitements ultérieurs en phase solide, nous n'avons pu déceler d'autre transformation de l'échantillon. Nous avons désigné par forme I la forme finale obtenue, par forme III la première forme. Les deux phases ainsi mises en évidence peuvent, comme en Raman, être maintenues par trempe à 80 K. La figure 2 montre les deux spectres, à 80 K, dans la région 1 000-400 cm<sup>-1</sup>, région dans laquelle les différences spectrales sont les plus importantes.



FIG. 2. — Spectres d'absorption infrarouge du M.B.B.A. solide  $\prime$  dans les deux phases observées, T = 80 K.

[Infrared absorption spectra of two solid modifications of M.B.B.A., T = 80 K.]

La comparaison des spectres que nous avons obtenus avec ceux de J. M. Janik *et coll*. [10, 11] est difficile à faire par suite de la différence de résolution entre les deux séries de spectres. Néanmoins, il apparaît que les spectres des formes III et I correspondent qualitativement aux spectres respectivement attribués par ces Auteurs aux phases métastable et stable.

4. Discussion des résultats expérimentaux. — 4.1 NOMBRE DE PHASES SOLIDES DU M.B.B.A. — En conclusion, nous avons mis en évidence trois formes solides du M.B.B.A. par spectroscopie Raman et seulement deux formes par spectroscopie Infrarouge. Nous confirmons ainsi à la fois les résultats précédemment acquis par Janik *et coll.* [10, 11, 12] d'une part, par Destrade et Gasparoux [14] d'autre part. Ces résultats apparemment contradictoires peuvent être dus entre autres, à deux causes :

— une différence dans la vitesse de refroidissement pour les deux types de mesures. Dans les deux cas, nous avons suivi le même processus expérimental mais, par suite de l'inertie thermique respective des deux cryostats, la vitesse de refroidissement était de 7 à  $15^{\circ}/min$ . en infrarouge alors qu'elle variait de 15 à  $40^{\circ}/min$ . en Raman,

- une différence dans le conditionnement de l'échantillon. Pour les mesures Raman, l'échantillon est enfermé dans un tube capillaire (d = 1 mm); pour les mesures infrarouge, il se présente sous la forme d'un film mince de 10 à 15  $\mu$  d'épaisseur, pris entre deux fenêtres de KBr ou NaCl. Dans ce dernier cas, les effets de parois doivent être importants et influent certainement sur le processus de cristallisation.

4.2 HYPOTHÈSES CONCERNANT LA NATURE DES PHASES OBSERVÉES. — 4.2.1 Phase stable. — Les données de chaleur spécifique [4] concluent à l'existence d'une phase stable du M.B.B.A. à pression ordinaire, dans la gamme 80 K-295 K. Les résultats acquis jusqu'à présent nous conduisent à identifier cette phase avec la forme I. En effet, les différents traitements que nous avons fait subir aux échantillons ont toujours abouti à la forme I. Une fois celle-ci obtenue, aucune évolution n'a pu être observée, même après plusieurs jours. Par ailleurs, un refroidissement lent conduit toujours à un spectre très voisin de celui de la forme I. Enfin, un échantillon porté à 273 K et maintenu à cette température pendant une semaine se caractérise par le spectre de la forme I.

En cela, nos conclusions vont cependant à l'encontre d'observations faites par d'autres expérimentateurs : J. K. Moscicki et Coll. [22, 23, 24] ont mesuré la permittivité diélectrique complexe du M.B.B.A. et ont toujours obtenu d'abord une forme métastable. même à des vitesses de refroidissement très lentes. Or la phase solide stable se caractérise par l'absence de tout phénomène de relaxation diélectrique, alors qu'un important domaine radiofréquences apparaît en phase métastable. Nous avons donc effectué des mesures de relaxation diélectrique sur nos échantillons. Un échantillon ayant subi un refroidissement rapide ( $\simeq 7^{\circ}/\text{min.}$ ) présente, au réchauffement, une zone de relaxation radiofréquences analogue à celle observée par les Auteurs précités [22-24]. Par contre, après un refroidissement lent ( $\simeq 1^{\circ}/\text{min.}$ ), nous n'avons observé aucune relaxation diélectrique dans le même domaine de températures et de fréquences [25].

On peut aussi faire la remarque suivante. Les chaleurs spécifiques sont directement reliées aux fréquences des différents modes de vibration des molécules dans le cristal [26, 27, 28] et la contribution d'un mode donné est d'autant plus grande que sa fréquence est plus basse. Si on admet que la contribution globale des modes internes est sensiblement la même dans les trois phases, il apparaît que c'est la forme I qui doit avoir la chaleur spécifique la plus basse, en accord avec l'expérience [4]. Notons qu'une remarque identique a permis l'identification de la phase  $\gamma$  du p-dichlorobenzène [29].

On peut enfin penser que les mouvements de libration moléculaires dans la phase stable annoncent la liberté de rotation en phase nématique. Or si on observe l'évolution du spectre de la forme I en fonction de la température (Fig. 3), on constate qu'un des modes  $(34 \text{ cm}^{-1})^2$  à 80 K se déplace de plus en plus rapidement vers les basses fréquences quand on approche de la fusion. Simultanément, le spectre des



FIG. 3. — Evolution, avec la température, des spectres basses fréquences du M.B.B.A. dans les formes I et II.

[Temperature evolution of the low frequency spectra of the I and II phases of M.B.B.A.]

raies basses fréquences s'élargit tandis que la diffusion Rayleigh augmente, rendant difficile toute mesure précise au-dessus de 270 K. Le massif obtenu annonce alors la raie large observée en phase nématique [30, 21]. De plus, si la raie à 34 cm<sup>-1</sup> à 80 K correspond à la libration autour de l'axe long moléculaire, l'amplitude quadratique moyenne de libration peut être estimée à partir de son déplacement en fonction de la température [31]. Elle passerait de 4,5° à 80 K à environ 9,5° à 270 K. Les librations moléculaires seraient anharmoniques au voisinage de la fusion, ce qui expliquerait aussi l'élargissement des raies basses fréquences.

4.2.2 Phases métastables. - Toutes les expériences effectuées en Raman montrent que c'est la forme III qui est la plus facilement obtenue lors du refroidissement d'un échantillon n'ayant pas subi de traitements thermiques antérieurs. D'autre part, les expériences, tant de relaxation diélectrique [22-25] que de Résonance Magnétique Nucléaire large bande [32] montrent qu'on obtient d'abord sans difficulté une forme métastable. Nous pensons pouvoir faire correspondre à la forme III la phase métastable observée par les techniques dynamiques citées ci-dessus. Il reste alors le problème de l'identification de la forme II<sup>e</sup> qui, apparemment n'aurait été observée qu'en diffusion Raman. Cette phase est plus difficile à obtenir que la phase I; l'évolution de la phase III vers la phase II est beaucoup plus lente que l'évolution III  $\rightarrow$  I et elle ne se produit pas dans toutes les expériences [21]. On peut donc se demander si la phase II ne serait pas une phase solide stable à basse température, avec une vitesse de croissance des germes très lente. A 270 K, elle serait alors métastable. D'autre part, les mesures de chaleur spécifique étant effectuées à l'équilibre thermodynamique, il n'est pas impossible

que la transformation III  $\rightarrow$  II soit à l'origine de l'anomalie de chaleur spécifique notée par Mayer et Waluga [4] dans leur phase métastable. Des mesures à différentes pressions permettraient de préciser ce point (<sup>1</sup>).

Les mesures dynamiques de relaxation diélectrique [22-25] et de résonance nucléaire [32] suggèrent que la forme III est désordonnée. Par ailleurs, son spectre de vibrations externes (Fig. 1) est la juxtaposition des spectres basses fréquences des formes I et II. La forme III pourrait donc être proche d'un mélange des réseaux des formes I et II. Cette hypothèse est étayée par des mesures d'Analyse Thermique Différentielle qui montrent le plus souvent une double fusion dans laquelle les proportions relatives des deux pics de fusion dépendent de l'histoire de l'échantillon [33]. Cependant les spectres de vibrations internes varient d'une phase à l'autre [19-21]. Cette différence doit être liée au nombre de conformères possibles du M.B.B.A. [34]. Ils résultent, soit de déformations au niveau du cœur de la molécule, soit de déformations des chaînes latérales. Le calcul conformationnel [34] montre, par exemple, que la rotation du cycle benzylidène autour de la liaison  $C_{ar}$ —C est plus facile que la rotation du cycle aniline autour de la liaison Car-N. Les fréquences de torsion autour de ces deux liaisons ont été calculées par Vergoten [30] : elles se situent à 45 et  $142 \text{ cm}^{-1}$ dans la benzylidène-aniline. Elles sont fortement couplées : la spectroscopie ne permet pas de les séparer. Dans le M.B.B.A., on les observe toutes les deux dans le spectre de la forme III à 80 K (Fig. 1); une d'elles est déplacée dans le spectre de la forme II, les deux le sont dans le spectre de la forme I. Des différences spectrales se manifestent aussi dans le spectre Raman, dans la région 1 150-1 250 cm<sup>-1</sup> où se trouve la vibration de valence  $v_{\varphi-CHN}$ , et la région  $1 500-1 650 \text{ cm}^{-1}$  (vibrations couplées de valence

des cycles benzéniques et de la liaison C—N). Sur le spectre infrarouge, on remarque également des déplacements en fréquences importants pour les vibrations de déformation des cycles aromatiques hors du plan (500-550 cm<sup>-1</sup>), dans le plan (aux environs de  $600 \text{ cm}^{-1}$ ), les déformations des liaisons aromatiques CH hors du plan (vers  $800 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour ce qui concerne les différentes conformations dues aux chaînes latérales, la déformation du groupement C-O-C se situe dans la région des déformations de cycle [35]; par contre, des différences spectrales importantes apparaissent dans la région des vibrations du squelette de la chaîne butyle et des balancements CH<sub>2</sub> (700 à 800 cm<sup>-1</sup>).

5. Conclusion. — En conclusion, on pourrait faire l'hypothèse suivante : dans la forme III, obtenue par refroidissement de la phase nématique exempte de germes cristallins, les degrés de liberté intramoléculaires sont progressivement libérés au cours du réchauffement [32]. Ceci implique des temps de relaxation d'autant plus longs à 80 K qu'ils sont libérés à température plus élevée. Dans ce cas, le temps de séjour à 80 K, la vitesse de réchauffement jusqu'à 270 K, la durée du maintien à cette température permettraient l'obtention de formes cristallines différentes selon le conformère qui aurait pu se stabiliser à 80 K. Des expériences complémentaires (spectroscopie, rayons X, relaxation, pression) sont cependant nécessaires à une identification certaine des différentes phases. Les expériences que nous avons réalisées ont permis de donner les caractéristiques spectroscopiques des différentes phases et de proposer quelques hypothèses concernant leur identification. Elles ont d'autre part mis l'accent sur la nécessité de bien préciser les conditions d'expérimentation, surtout lorsqu'il s'agit de comparer les résultats fournis par des techniques différentes.

#### **Bibliographie**

- [1] VORLANDER, D., Ber. Bunsenges Phys. Chem. 40 (1907) 1415.
- [2] ROBINDER, R. C. et POIRIER, J. C., J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 4760.
- [3] IKEDA, M., HATAKEYAMA, T., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39 (1977) 109.
- [4] MAYER, J., WALUGA, T., JANIK, J. A., Phys. Lett. 41A (1972) 102.
- [5] OGORODNIC, K. Z., Fiz. Tv. Tela 17 (1975) 2781.
- [6] OGORODNIC, K. Z., Sixth Intern. Liquid Crystal Conference, Kent, August (1976).
- [7] CAVATORA, F., FONTANA, M. P., KIROV, N., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 34 (1977) L-241.
- [8] DOUCET, J., LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 301.
- [9] LECOIN, D., HOCHAPFEL, A., PERRON, R., PETIT, J., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44 (1978) 163.

(<sup>1</sup>) A basse température, la pression au-dessus des échantillons n'est pas la même dans les expériences Infrarouge et Raman. Ceci peut également expliquer la différence de comportement des échantillons.

- [10] JANIK, J. M., JANIK, J. A., WITKO, W., Acta Phys. Polonica A 44 (1973) 483.
- [11] JANIK, J. A., JANIK, J. M., MAYER, J., SCIESINSKA, E., SCIESINSKI, J., TWARDOWSKI, J., WALUGA, T., WITKO, W., J. Physique Collog. 36 (1975) C1-159.
- [12] SCIESINSKA, E., SCIESINSKI, J., TWARDOWSKI, J., JANIK, J. A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 27 (1974) 125.
- [13] SHINODA, T., MAEDA, Y., ENOKIDO, H., 8th Japanese Calorimetry Conf. Okoyama (1972).
- [14] DESTRADE, C., GASPAROUX, H., J. Physique Lett. 36 (1975) L-105.
- [15] KESSLER, J. O., LYDON, J. E., Liquid Crystals and Ordered Fluids (Plenum Press) Vol. 2 (1974) 331.
- [16] LYDON, J. E., KESSLER, J. O., J. Physique Colloq. 36 (1975) C1-153.
- [17] Ces mesures ont été effectuées par les soins des établissements METTLER à Zürich, que nous remercions.
- [18] BRION, D. et GARSON, J. C., D.E.A. Physique Expérimentale Moléculaire, Paris (1970).
- [19] LE BRUMANT, J., NGUYEN, A. T., JAFFRAIN, M., C. R. Hebd. Séan. Acad. Sc. 280B (1975) 719.

- [20] LE BRUMANT, J., NGUYEN, A. T., JAFFRAIN, M., Molecular Spectroscopy of dense Phases (Elsevier Publ., Amsterdam) 1976, 287.
- [21] NGUYEN, A. T., Thèse de Troisième Cycle, Paris (1977).
- [22] MOSCICKI, J. K., Solid State Commun. 20 (1976) 481.
- [23] MOSCICKI, J. K., NGUYEN, X. P., URBAN, S., WROBEL, S., RACHWALSKA, M., JANIK, J. A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 40 (1977) 177.
- [24] MOSCICKI, J. K., URBAN, S., Proceedings of the IInd Liquid Crystal Conf. of Socialist Countries, Bulgaria (1977).
- [25] JAFFRAIN, M., JOMAIN, M. (Résultats non publiés).
- [26] JANZ, G. J., Thermodynamic Properties of Organic Compounds (Academic Press) 1967.

- [27] DUMAS, G. G., Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1978).
- [28] VOVELLE, F., Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1977).
- [29] GHELFENSTEIN, M. et SWARC, H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 14 (1971) 283.
- [30] VERGOTEN, G., Thèse de Troisième Cycle, Lille (1973).
- [31] CRUICKSHANK, D. W. J., Acta Cryst. 9 (1956) 1005.
- [32] KRONBERG, B., GILSON, D. F. R., Chem. Phys. Lett. 47 (1977) 503.
- [33] JAFFRAIN, M., LE ROLLAND, J. P. (Résultats non publiés).
- [34] BERGES, J., PERRIN, H., JAFFRAIN, M., J. Mol. Struct., à paraître.
- [35] LEBAS, J. M., J. Chimie Phys. 59 (1962) 1072.