Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain d'un cristal de benzamide

J. Serrier, B. Wyncke, F. Brehat, A. Hadni

► To cite this version:

J. Serrier, B. Wyncke, F. Brehat, A. Hadni. Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain d'un cristal de benzamide. *Journal de Physique Lettres*, 1976, 37 (10), pp.271-273. 10.1051/jphyslet:019760037010027100 . jpa-00231290

HAL Id: jpa-00231290

<https://hal.science/jpa-00231290>

Submitted on 1 Jan 1976

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.

Classification
Physics Abstracts
8.822

SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN D'UN CRISTAL DE BENZAMIDE

J. SERRIER, B. WYNCKE, F. BREHAT et A. HADNI (*)

Université de Nancy I, C.O. N° 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Reçu le 28 juin 1976, accepté le 13 juillet 1976)

Résumé. — L'absorption d'un cristal de benzamide dans l'infrarouge lointain est étudiée en lumière polarisée de 15 à 250 cm^{-1} aux températures de 80 et 300 K. Nous avons mis en évidence les deux modes internes attendus au-dessous de 200 cm^{-1} . Les autres fréquences observées sont attribuées aux modes de réseau et s'expliquent par l'association des molécules en dimères. En particulier les fréquences des vibrations de translation des deux dimères de la maille sont situées à 25,5 ; 28 et 36,5 cm^{-1} à 300 K et à 29 ; 32 et 42 cm^{-1} à 80 K.

Abstract. — Far infrared absorption by a benzamide single crystal is studied with polarized light between 15 and 250 cm^{-1} at 80 and 300 K. We have observed the two internal modes expected below 200 cm^{-1} . The other active frequencies are assigned to lattice modes and can be explained by dimerization. We find that the translational frequencies of the two dimers of the unit cell are located at 25.5 ; 28 and 36.5 cm^{-1} at 300 K and shift to 29 ; 32 and 42 cm^{-1} at 80 K.

1. **Introduction.** — La benzamide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$) cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe d'espace $\text{P}_{21/c}$ avec quatre molécules par maille [1, 2]. La molécule n'est pas plane. L'angle formé par le plan du noyau benzénique et le plan du groupement amide est de $24,6^\circ$ [2]. Les molécules sont associées deux à deux par des liaisons par pont d'hydrogène et forment des dimères centro-symétriques. Les dimères sont reliés en chaînes infinies parallèles à l'axe binaire **b** par un second système de liaisons par pont d'hydrogène. On passe d'un dimère à l'autre et également d'une chaîne à l'autre par un

axe binaire hélicoïdal. Notre étude a pour but de mettre en évidence les mouvements de translation et de torsion de ces dimères.

2. **Expérimentation.** — Les cristaux ont été préparés par la méthode de Bridgman et nous avons utilisé des lames de $16 \times 16 \text{ mm}^2$ parallèles au plan de clivage (100). Les spectres entre 12 et 150 cm^{-1} sont obtenus avec un spectromètre à réseau équipé d'un cryostat et d'un polariseur à feuilles de polyéthylène. Le champ électrique **E** de l'onde incidente est orienté successivement suivant l'axe **b** (Fig. 1) et normalement à celui-ci (Fig. 2). Le coefficient

FIG. 1. — Coefficient d'absorption K en cm^{-1} de la benzamide à 300 et 80 K en fonction de la fréquence spatiale ν en cm^{-1} . Le champ électrique **E** de l'onde incidente est parallèle à l'axe binaire.

FIG. 2. — Coefficient d'absorption K en cm^{-1} de la benzamide à 300 et 80 K en fonction de la fréquence spatiale ν en cm^{-1} . Le champ électrique **E** de l'onde incidente est dirigé normalement à l'axe binaire ($\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$).

(*) Equipe de Recherches Associée au C.N.R.S. N° 14.

d'absorption de la benzamide variant de 5 à 200 cm^{-1} , il a été nécessaire d'utiliser des lames d'épaisseur différente (0,18; 0,7; 1,4 et 3 mm) pour couvrir tout le domaine spectral.

3. Résultats et discussion. — Sur les figures 1 et 2 nous avons représenté la variation du coefficient d'absorption K de la benzamide en fonction du nombre d'onde $\tilde{\nu}$ pour les températures de 80 et 300 K. L'ensemble des résultats à 80 et 300 K est résumé par les figures 1 et 2 et par le tableau I.

TABLEAU I
Fréquences $\tilde{\nu}$ cm^{-1} des vibrations
d'un cristal de benzamide

$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	E // b		E // c		Solution p-dioxanne	Attribution
	300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	
25,5 → 29						$T'_{ac}(a_u)$
			28 → 32			$T'_b(b_u)$
36,5 → 42						$T'_{ac}(a_u)$
59 → 63			56 → 62			$R_w(a_u, b_u)$
90(f) → 105			91 → 97,5			$R_v(a_u, b_u)$
					100	
110 → 123			110 → 122			$R_u(a_u, b_u)$
150 → 162			152 → 160			} ν_{10p} [3] Internes
172 → 175			177 → 182		172	

T_b : Translations suivant l'axe binaire ;

T'_{ac} : Translations dans le plan (010) ;

R_i ($i = U, V, W$) : Pivotelements des molécules de benzamide autour des axes d'inertie $O(U', V', W')$ du dimère.

3.1 VIBRATIONS INTERNES. — Le spectre d'absorption d'une solution de benzamide dans le p-dioxanne donne une bande d'intensité moyenne à 172 cm^{-1} et une bande faible vers 100 cm^{-1} .

La bande située à 172 cm^{-1} est large, d'intensité moyenne et correspond aux fréquences 150-172 et 177 cm^{-1} du solide que nous attribuons donc à des vibrations internes de la molécule. R. Parellada *et al.* [3] prévoient l'existence de deux vibrations internes inférieures à 200 cm^{-1} . L'une se situe selon eux à 154,4 cm^{-1} et donne une fréquence de combinaison à 925 cm^{-1} avec le mode situé à 770,6 cm^{-1} . La fréquence 154,4 cm^{-1} est attribuée à ν_{10b} . Expérimentalement nous observons dans le cristal deux bandes d'absorption situées à 150 ± 1 cm^{-1} (E // b) et 152 ± 1 cm^{-1} (E // c) à 300 K qui correspondent à ν_{10b} .

L'autre correspond à un mouvement de torsion $t(c' - c)$ et nous l'observons expérimentalement à 172 ± 3 cm^{-1} (E // b) et 177 ± 3 cm^{-1} (E // c) pour une température de 300 K.

Dans la solution, l'absorption faible centrée vers 100 cm^{-1} correspond à l'enveloppe des raies externes situées au-dessous de 100 cm^{-1} .

3.2 VIBRATIONS EXTERNES. — Les molécules sont en position générale dans la maille et le dénombrement

des modes de réseau conduit à 5 modes a_u et 4 modes b_u se répartissant en translations (2 a_u + 1 b_u) et en pivotelements (3 a_u + 3 b_u) des molécules dans la maille élémentaire. Ces molécules sont associées et forment deux dimères [1, 2]. Pour simplifier, on peut considérer les mouvements de ces dimères qui font partie des modes de réseau dénombrés ci-dessus.

• Les mouvements de translation actifs en absorption infrarouge sont ceux dans lesquels le dimère ne se déforme pas, de telle sorte que les 3 modes (2 a_u + 1 b_u) correspondent à des antitranslations des dimères dans la maille élémentaire. C'est à ces mouvements que nous attribuons les trois plus basses fréquences observées dans le spectre infrarouge lointain. Deux sont polarisées suivant l'axe binaire à 25,5 et 36,5 cm^{-1} et correspondent à des translations des dimères dans le plan normal à l'axe binaire. La troisième fréquence (28 cm^{-1}) est attribuée au mouvement de translation suivant l'axe binaire.

• Lorsque les molécules de benzamide pivotent, il se produit une déformation du dimère. En première approximation on peut supposer que les pivotelements se font autour des axes d'inertie du dimère. Les pivotelements antisymétriques par rapport au centre d'inversion du dimère seront actifs en absorption infrarouge, le moment dipolaire créé a une orientation quelconque. Le couplage symétrique par rapport à l'axe binaire des pivotelements des deux dimères donne un mode de type a_u et le couplage antisymétrique un mode b_u . On doit donc s'attendre à observer en absorption infrarouge des doublets (a_u, b_u) correspondant aux pivotelements des molécules de benzamide.

L'examen du tableau I montre que l'on peut attribuer les doublets 59(a_u)-56(b_u); 90(a_u)-91(b_u); 110(a_u)-110 cm^{-1} (b_u) aux pivotelements des molécules autour des axes d'inertie du dimère OW, OV et OU respectivement. OU représente le grand axe et passe par le centre d'inversion et le centre des noyaux benzéniques, OV par le plan bissecteur des plans des noyaux benzéniques, OW est normal à OU et OV, avec OU perpendiculaire à OV.

3.3 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Les fréquences des modes a_u et b_u d'un même pivotement sont peu différentes l'une de l'autre à 300 K. Ceci montre que le couplage entre les dimères est faible contrairement à ce que l'on pouvait penser, compte tenu de l'existence d'un système de liaisons par pont d'hydrogène reliant les dimères entre eux. L'abaissement de la température à 80 K ne provoque pas d'écart de fréquence plus important entre les modes a_u et b_u . A cette température les doublets se situent à 63(a_u)-62(b_u); 105(a_u)-97,5(b_u); 123(a_u)-122 cm^{-1} (b_u). Il faut cependant noter un renforcement du mode a_u situé à 90 cm^{-1} à 300 K.

4. Conclusion. — L'étude d'un monocristal de benzamide en lumière polarisée dans l'infrarouge lointain nous a permis de déterminer expérimentalement :

— Deux modes de vibration interne de la molécule de benzamide de basse fréquence situés à 151 et 175 cm^{-1} .

— Les modes de réseau où l'on peut distinguer les translations des dimères dans la maille élémentaire à 25,5(a_u); 28(b_u) et 36,5 cm^{-1} (a_u) et les déformations de ceux-ci. Le groupe facteur C_{2h} auquel appartient le cristal provoque le dédoublement des modes a_u

de libration des molécules dans le dimère en sorte qu'il apparaît une composante suivant l'axe binaire de type a_u et une composante normale à cet axe de type b_u . Les doublets correspondant aux torsions se situent à : 59(a_u)-56(b_u); 90(a_u)-91(b_u); 110(a_u)-110 cm^{-1} (b_u). Les fréquences de chaque doublet sont très voisines : le couplage entre deux dimères de la maille est peu important.

Bibliographie

- [1] BRUCE, PENFOLD, P. and WHITE, J. C. B., *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 130.
 - [2] BLAKE, C. C. F. and SMALL, R. W. H., *Acta Crystallogr. B* **28** (1972) 2201.
 - [3] PARELLADA, R. and ARENAS, J., *An. Quim.* LXVI (1970) 365.
-