

CCA - 220

535.34-1:547.672

## Le spectre infrarouge des cristaux d'anthracène. La symétrie des vibrations fondamentales\*

L. Colombo

*Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb, Croatie, Yougoslavie*

Manuscrit reçu le 28 septembre 1961

Les spectres infrarouge de l'anthracène sont étudiés dans la région de  $3\ \mu$  à  $40\ \mu$ . Les échantillons étaient sous forme de solution, de poudre et des monocristaux orientés. L'interaction des molécules du cristal étant faible, on a pu déterminer la symétrie des différentes bandes, ce que a permis de déterminer les symétries des 24 fréquences fondamentales.

### INTRODUCTION

L'objet de ce travail est de déterminer les symétries des bandes fondamentales d'absorption de l'anthracène. Après que les spectres du benzène et du naphthalène ont été connus, le besoin de connaître le spectre d'anthracène devient de plus en plus important.

La molécule contenant  $N = 24$  atoms, le spectre de vibration aura 66 fréquences, dont 28 sont actives dans le spectre infrarouge. Ce dernier est encore plus complexe, à cause d'un nombre assez important des bandes de combinaisons qui ont parfois une intensité comparable à celle des bandes fondamentales.

Les symétries des différentes bandes du spectre infrarouge peuvent être déterminées en étudiant en lumière polarisée les spectre d'absorption des cristaux orientés. Le spectre d'absorption d'un monocristal s'obtient en examinant la densité optique d'une lame mince. L'échantillon doit être orienté suivant les axes principaux du cristal. L'onde lumineuse garde sa polarisation linéaire à l'intérieur du cristal si le vecteur  $\vec{E}$  de l'onde électromagnétique reste parallèle à un des axes principaux de la lame. Pour les directions des axes principaux du cristal nous adopterons la notation suivante:

- X = bissectrice de l'angle aigu des axes optiques
- Z = bissectrice de l'angle obtu des axes optiques
- Y = normale au plan des axes optiques

L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré du produit scalaire  $\vec{M} \cdot \vec{E}$  ( $\vec{M}$  désignant le moment de transition pour la vibration donnée). Si le champ cristallin ne déforme pas la molécule, le moment  $\vec{M}$  garde les valeurs qui caractérisent la molécule isolée. Les moments actifs dans les différentes

\* Rapport présenté au V. Congrès de Spectroscopie Moléculaire Amsterdam (29 Mai — 3 Juin, 1961.).

directions du cristal seront donc donnés par les projections du moment  $\vec{M}$  sur les axes principaux:

$$M_X = M \cdot \alpha \qquad M_Y = M \cdot \beta \qquad M_Z = M \cdot \gamma$$

( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont les cosinus directeurs de  $\vec{M}$  par rapport aux axes principaux). Si le vecteur  $\vec{E}$  est constant, pour une fréquence donnée, les intensités des trois composantes se comportent comme les carrés de cosinus directeurs  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Si la maille contient  $Z$  molécules, ce même raisonnement est valable pour chacune d'elles. Mais comme les axes principaux sont des axes de symétrie de la maille, les cosinus directeurs des moments peuvent différer seulement de signe. Dans les cristaux monocliniques, comme l'anthracène, le moment de transition pour une vibration donnée peut être orienté soit suivant l'axe binaire, soit dans le plan perpendiculaire<sup>1</sup>. Pour les cristaux monocliniques, on a introduit la notion de rapport dichroïque<sup>2</sup> comme le rapport des intensités de la composante normale et composante parallèle à l'axe binaire:

$$\rho = I \perp / I \parallel.$$

Il est donc nécessaire que les lames cristallines étudiées contiennent toujours l'axe binaire.

Les études faites précédemment sur la solution solide anthracène — naphthalène<sup>3</sup> indiquent que l'interaction des molécules dans ces cristaux est très faible. La comparaison des spectres faites sur le cristal et en solution confirme cette supposition, car l'écart des fréquences ne dépasse jamais  $5 \text{ cm}^{-1}$  et souvent est de l'ordre de l'incertitude des mesures. Pour deux fréquences ( $727$  et  $468 \text{ cm}^{-1}$ ) on observe le dédoublement, avec polarisation différente des deux composantes, comme c'est prévu par la théorie de l'effet Davidov<sup>4</sup>.

En conclusion, étant donné que l'interaction des molécules du cristal est faible, nous pouvons appliquer au cas de l'anthracène la méthode indiquée ci-dessus pour la détermination des intensités relatives des bandes d'absorption.

#### CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les spectres infrarouges d'anthracène ont été obtenus à la fois sur les monocristaux, sur la poudre et sur des solution. Les poudres ont été étudiés par la technique des pastilles de KBr. Comme solvant on a utilisé soit  $\text{CS}_2$ , soit  $\text{CCl}_4$ . Les monocristaux ont été obtenu par solidification (méthode de Bridgman). Les cristaux d'anthracène sont monocliniques. L'axe binaire  $b$  coïncide avec l'axe principal  $Y^5$ . Un clivage parfait se produit suivant le plan  $(ab)$ . La préparation des lames d'étendue suffisante et assez minces présentait de grandes difficultés. Les lames ont été orientées par méthodes optiques. Elles étaient taillées normalement à l'axe  $X$  ( $\perp X$ ) ou à l'axe  $Z$  ( $\perp Z$ ), de façon qu'elles contiennent toujours l'axe binaire  $Y$ . Dans la région de  $3 \mu$  à  $25 \mu$ , l'épaisseur des lames était de  $50 \mu$  à  $70 \mu$ , tandis que dans la région de prisme CsBr elle était de  $700 \mu$  environ. La polarisation de la lumière a été obtenu avec un polariseur à six plaques de AgCl. Dans la région de  $25 \mu$  à  $40 \mu$ , ou AgCl n'est plus transparent, on a utilisé la lumière naturelle.

Les spectres ont été pris sur des spectrographes Perkin Elmer type 112C, 221 et 21.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La molécule d'anthracène est plane et appartient au groupe de symétrie  $D_{2h}$ , donc avec un centre de symétrie. Les vibrations seront alors actives soit en Raman soit en infrarouge. Le dénombrement des vibrations est donné dans le tableau I. On voit qu'en absorption seront actives seulement les vibrations

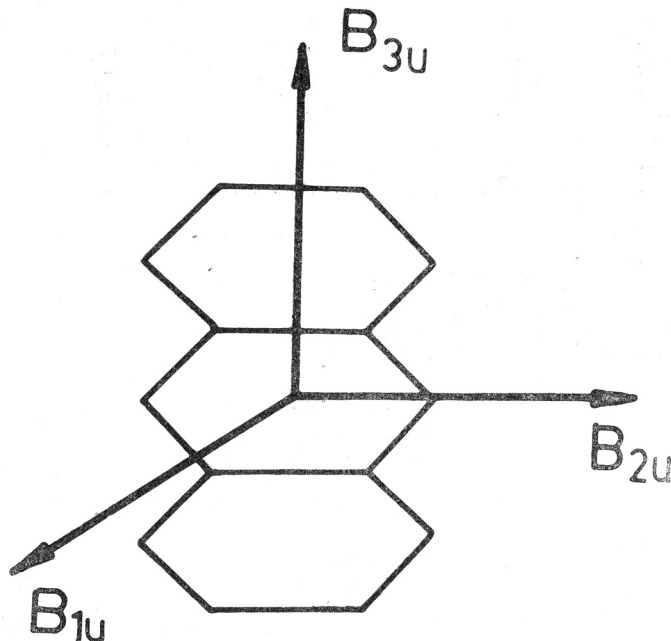


Fig. 1. L'orientation des moments de transition dans la molécule d'anthracène

de symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ . La figure 1. représente l'orientation des moments de transition appartenant à ces vibrations. Ils coïncident avec les axes d'inertie de la molécule. Puisque les cosinus directeurs de la molécule par rapport aux axes principaux du cristal sont connus<sup>6</sup>, nous pouvons construire le tableau II. des intensités, en tenant compte de ce que l'intensité des composantes est proportionnelle au carré des cosinus directeurs.

Avec les valeurs numériques nous donnons les notations que nous avons utilisées pour le classement des intensités des bandes d'absorption. Puisque la qualité des échantillons et leur épaisseur ne sont pas constantes, les rapports dichroïques sont beaucoup plus pratiques pour la détermination des symétries. Nous donnons dans le tableau III. les rapports dichroïques pour trois orientations du cristal: normalement à X, normalement à Z et suivant le plan de clivage (ab). Ce dernier a été utilisé dans la région de prisme CsBr.

Le tableau IV. renferme les spectres d'absorption dans la région  $3\mu-23\mu$ . Il contient les spectres d'absorption du cristal, de la poudre et des solutions. Les intensités sont exprimées en notation données dans le tableau II. Pour le cristal sont données les deux orientations, et pour chaque orientation, l'intensité des composantes perpendiculaire ( $I_{\perp}$ ) et parallèle ( $I_{\parallel}$ ) à l'axe binaire. La symétrie d'une bande peut être déterminée en se servant du tableau des intensités (tableau II.) ou des rapports dichroïques (tableau III.).

TABLEAU I  
Dénombrement des vibrations

Type de symétrie	Regles de sélection	Nombre des vibrations
A <sub>g</sub>	R	3ν + 4ω + 3Δ + 2δ = 12
B <sub>1g</sub>	R	2ν + 4ω + 2Δ + 3δ = 11
B <sub>2g</sub>	R	2γ + 2Γ = 4
B <sub>3g</sub>	R	3γ + 3Γ = 6
A <sub>u</sub>	—	2γ + 3Γ = 5
B <sub>1u</sub>	IR	3γ + 3Γ = 6
B <sub>2u</sub>	IR	3ν + 4ω + 2Δ + 2δ = 11
B <sub>3u</sub>	IR	2ν + 4ω + 2Δ + 3δ = 11

ν = C—H tension

ω = C—C tension

Δ = déformation de noyau dans le plan

Γ = déformation de noyau hors le plan

δ = déformation de C—H dans le plan

γ = déformation de C—H hors le plan

TABLEAU II  
Tableau des intensités

	$\vec{E} \parallel X$	$\vec{E} \parallel Y \equiv b$	$\vec{E} \parallel Z$	$\vec{E} \parallel a$
B <sub>1u</sub>	0,004 tf	0,185 m	0,811 F	0,65 F
B <sub>2u</sub>	0,015 f	0,800 F	0,184 m	0,103 m
B <sub>3u</sub>	0,981 F	0,015 f	0,001 tf	0,245 m

F = forte; m = moyenne; f = faible; tf = très faible

TABLEAU III  
Rapport dichroïque pour l'anthracène

Type de symétrie	I <sub>⊥</sub> /I <sub>∥</sub>		
	orientation ⊥ X	orientation ⊥ Z	orientation plan (ab)
B <sub>1u</sub>	4,38	0,02	3,52
B <sub>2u</sub>	0,23	0,018	0,127
B <sub>3u</sub>	0,066	65,4	16,8

Les symétries pour toutes les bandes sont données dans la dernière colonne.

Nous avons donné toutes les bandes qui ont une intensité appréciable. Une grande partie des bandes qu'on a enregistrées n'ont pas été prises en considération, même si on a déterminé leur symétrie. Les bandes faibles ont souvent des rapports d'intensités beaucoup plus prononcés que les bandes fortes. Elles

peuvent servir pour contrôler les symétrie des fondamentales, en se servant des règles de symétrie pour les combinaisons.

Les spectres d'absorption dans la région de  $23\ \mu$ — $40\ \mu$  sont donnés dans le tableau V. Pour cette région, nous ne disposons pas d'un polariseur et avons utilisé la lumière naturelle. Etant donné qu'on ne peut pas éviter la polarisation

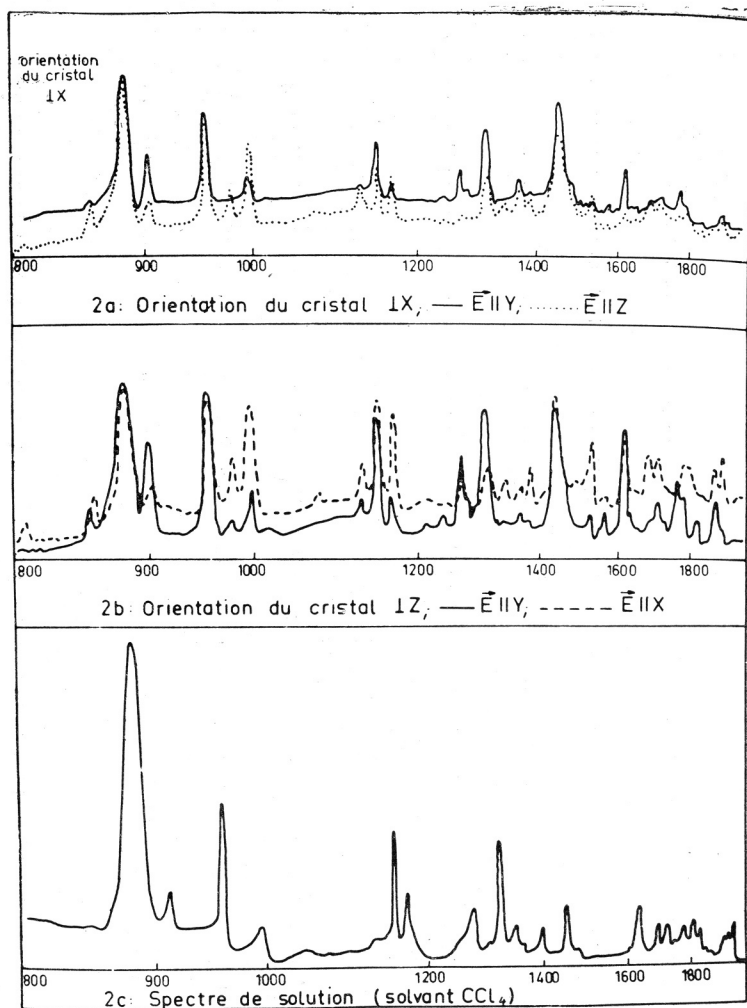


Fig. 2. Spectre d'absorption de l'anthracène dans la région du prisme NaCl.  
2a et 2b: spectres du cristal avec la lumière polarisée;  
2c: spectre de la solution

partielle causée par le monochromateur, elle nous a servi comme analyseur de la lumière transmise. En effet, on voit dans le tableau V. que l'intensité des bandes varie avec l'orientation des axes par rapport à la fente. Ici le cristal est orienté suivant le plan de clivage (ab). Si on considère les rapports dichroïques pour cette orientation du cristal, on voit que seules les vibrations

TABLEAU IV  
Spectre d'absorption de l'anthracène de  $3\mu$ — $23\mu$

Fréquence	Cristal				Poudre		Solution		Type de symétrie
	orientation ⊥ X		orientation ⊥ Z		Fré- quence cm <sup>-1</sup>	I	Fré- quence cm <sup>-1</sup>	I	
	I⊥	I	I⊥	I					
464	f	F	f	F	464	F	468	F	B <sub>2u</sub>
476	F	m	tF	F	474	F	—	—	B <sub>1u</sub>
600	tF	m	F	m	600	m	600	m	B <sub>1u</sub>
652	f	m	m	F	651	m	650	tf	B <sub>2u</sub>
719	m	F	f	F	—	—	—	—	B <sub>2u</sub>
727	F	m	m	F	727	F	728	F	B <sub>1u</sub>
737	—	F	m	F	737	F	—	—	B <sub>2u</sub>
744	F	—	m	F	—	—	—	—	B <sub>1u</sub>
808	f	—	m	f	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
857	m	f	m	F	860	f	—	—	B <sub>1u</sub>
883	F	> F	F	≈ F	886	F	880	F	B <sub>1u</sub>
907	m	F	m	F	909	m	907	m	B <sub>2u</sub>
956	F	> F	F	< F	958	F	957	F	B <sub>1u</sub>
979	f	m	m	f	981	m	—	—	B <sub>3u</sub>
1001	m	f	F	f	1001	m	1000	m	B <sub>3u</sub>
1071	f	tf	m	tf	1074	f	—	—	B <sub>3u</sub>
1127	m	f	F	m	1129	m	1129	f	B <sub>3u</sub>
1144	f	m	m	F	1152	F	1151	F	B <sub>2u</sub>
1169	m	f	F	m	1171	F	1170	m	B <sub>3u</sub>
1206	f	tf	tf	f	—	—	—	—	B <sub>1u</sub>
1227	f	m	m	f	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
1255	f	m	f	m	—	—	1250	f	B <sub>1u</sub>
1283	m	F	F	tF	1278	m	1279	m	B <sub>2u</sub>
1291	f	tf	tf	f	1288	f	—	—	B <sub>1u</sub>
1302	tf	f	f	m	—	—	—	—	B <sub>2u</sub>
1324	F	tF	F	tF	1321	tF	1324	F	B <sub>2u</sub>
1352	f	tf	m	f	1352	m	1352	f	B <sub>3u</sub>
1361	tf	f	tf	f	1361	f	1366	tf	B <sub>2u</sub>
1396	m	f	F	f	1405	m	1399	m	B <sub>3u</sub>
1425	tf	f	m	f	1425	f	—	—	B <sub>3u</sub>
1445	m	F	tF	F	1455	F	1448	m	B <sub>3u</sub>
1495	tf	f	m	tf	1494	f	—	—	B <sub>3u</sub>
1510	tf	f	m	f	1511	f	—	—	B <sub>3u</sub>
1518	—	f	m	—	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
1525	m	f	—	f	1526	f	—	—	B <sub>1u</sub>
1538	m	f	F	m	1542	F	—	—	B <sub>3u</sub>
1575	m	f	—	f	1576	m	—	—	B <sub>1u</sub>
1625	m	F	m	F	1625	F	1624	F	B <sub>2u</sub>
1635	tf	f	m	—	1643	f	—	—	B <sub>3u</sub>
1652	f	f	m	f	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
1660	—	f	f	f	1660	f	—	—	B <sub>3u</sub>

Fréquence	Cristal				Poudre		Solution		Type de symétrie
	orientation $\perp X$		orientation $\perp Z$		Fréquence $\text{cm}^{-1}$	I	Fréquence $\text{cm}^{-1}$	I	
	I $\perp$	I $\parallel$	I $\perp$	I $\parallel$					
1681	f	—	m	f	1682	m	1680	m	B <sub>3u</sub>
1702	—	f	m	f	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
1723	f	—	m	f	1724	f	—	—	B <sub>3u</sub>
1775	f	—	—	f	1770	f	—	—	B <sub>1u</sub>
1790	F	m	m	F	1790	F	1780	f	B <sub>1u</sub>
1802	F	m	f	m	—	—	1800	m	B <sub>1u</sub>
1815	f	m	tF	m	1818	F	1820	m	B <sub>3u</sub>
1840	—	f	m	tf	1850	f	1850	f	B <sub>3u</sub>
1915	—	f	F	f	—	—	1914	f	B <sub>3u</sub>
1930	f	m	—	f	1930	f	1928	f	B <sub>2u</sub>
1950	m	—	F	—	1942	m	1950	F	B <sub>3u</sub>
2722	f	f	f	m	—	—	—	—	B <sub>2u</sub>
2988	f	m	F	f	—	—	2988	f	B <sub>3u</sub>
3022	f	f	F	f	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
3050	m	F	f	m	—	—	3048	f	B <sub>2u</sub>
3083	f	—	m	—	—	—	—	—	B <sub>3u</sub>
3104	f	m	—	m	—	—	3100	tF	B <sub>2u</sub>

de type B<sub>2u</sub> ont la composante I $\perp$  plus faible de I $\parallel$ , et elles peuvent être attribuées sans aucune doute. Les autres fréquences sont de type B<sub>1u</sub> ou B<sub>3u</sub>. Certaines de ces bandes (386, 378, 286) sont très fortes et ont un dichroïsme très prononcé, pourtant la symétrie des bandes 286 et 378  $\text{cm}^{-1}$  reste indéterminée. Mais si on considère la distribution des intensités donnée dans le tableau II. on voit que la symétrie B<sub>1u</sub> est plus probable que la symétrie B<sub>3u</sub>. De même façon on pourrait attribuer à la fréquence 402  $\text{cm}^{-1}$  la symétrie B<sub>2u</sub>, d'autant plus que dans le spectre existe la bande 808 (B<sub>3u</sub>) qu'on peut supposer être l'harmonique de 402  $\text{cm}^{-1}$ .

Finalement, en tenant compte des symétries, des intensités et de la distribution des fréquences dans les diverses classes de symétrie, nous proposons dans le tableau VI. les vibrations qu'on peut supposer être les vibrations fondamentales de la molécule d'anthracène.

Les fréquences 727 et 468  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas très sûres, car dans le spectre de cristal on a des paires de fréquences:

$$(727; 737) \text{ et } (476; 464),$$

mais d'après la distribution de l'énergie, on peut les supposer de symétrie B<sub>1u</sub>. Dans la classe B<sub>1u</sub> on a sept fréquences au lieu d'en avoir six comme c'est prévu, mais les symétries des quatre entre eux (727, 468, 378, 286  $\text{cm}^{-1}$ ) sont encore à vérifier.

Pour une attribution définitive des types de vibration, on prépare un spectre sur l'anthracène deutéré.

Pendant que ce travail était en presse, un'article de W. Bruhn et R. Mecke<sup>7</sup> est apparu sur le même sujet. Les auteurs ont trouvé trois fréquences

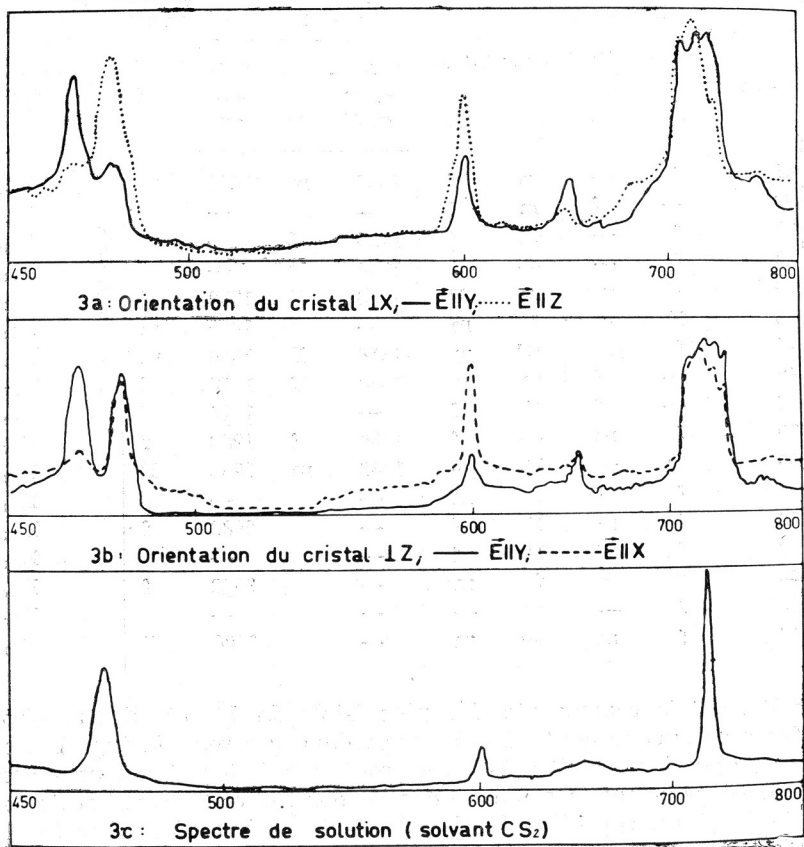


Fig. 3. Spectre d'absorption de l'anthracène dans la région du prisme KBr.  
 3a et 3b: spectres du cristal avec la lumière polarisée;  
 3c: spectre de la solution

TABLEAU V

Spectre d'absorption de l'anthracène de  $23\mu$ — $40\mu$

Fréquence $\text{cm}^{-1}$	Cristal (ab)		Solution		Type de symétrie
	Fente parallèle à Y	Fente perpendicul. à Y	Fréquence $\text{cm}^{-1}$	I	
278	m	F	286	m	B <sub>1u</sub>
292	f	—	—	—	B <sub>2u</sub>
307	m	tf	306	f	B <sub>2u</sub>
378	m	F	376	m	B <sub>1u</sub>
384	m	f	386	tf	B <sub>2u</sub>
403	f	< m	399	f	B <sub>3u</sub>



TABLEAU VI  
Les vibrations fondamentales

B <sub>1u</sub> cm <sup>-1</sup>	B <sub>2u</sub> cm <sup>-1</sup>	B <sub>3u</sub> cm <sup>-1</sup>
286? F	306 m	402? m
378? F	386 F	980 m
468? F	652 m	1000 F
600 m	907 F	1129 m
727? F	1150 m	1170 F
883 F	1280 F	1400 F
957 F	1324 F	1446 F
	1624 F	1540 F
	3050 m	1680 F
	3104 F	2988 F
		3083 F

(492, 692, 620) que nous n'avons pas trouvée dans les classes B<sub>1u</sub>, B<sub>2u</sub>, B<sub>3u</sub>. La différence de détermination des symétries existe seulement pour les bandes 980 et 1446 cm<sup>-1</sup>. Pour toutes les deux nous trouvons la symétrie B<sub>3u</sub>, tandis que Bruhn et Mecke les trouvent de symétrie A<sub>u</sub> (980) et B<sub>2u</sub> (1450). La bande 980 cm<sup>-1</sup> n'est pas présente dans le spectre de solution, mais comme les bandes de solution étaient souvent faibles, c'est possible qu'elle soit restée couverte par les vibrations voisines.

Nous remercions Prof. B. Marković (Institut »Ruder Bošković«) des conseils et des discussions utiles. Nous remercions Prof. J. P. Mathieu (L. R. P. S. Sorbonne) pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et Dr. A. Tramer (L. R. P. S. Sorbonne) de son aide précieuse pendant ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Mathieu, *J. phys. radium* **16** (1955) 219.
2. E. J. Ambrose et A. Elliot, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 206** (1954) 192, 206.
3. H. J. Hrostowski et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 661.
4. A. S. Davidov, *Zhur. Ekspl. i Teoret. Fiz.* **18** (1943) 210.
5. A. Benel, Thèse, Bordeaux 1940.
6. L. Colombo et J. P. Mathieu, *Bull. soc. franc. mineral. et crist.* **83** (1960) 250.
7. W. Bruhn et R. Mecke, *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 543.

## IZVOD

## Infracrveni spektar kristala antracena. Simetrija osnovnih titraja

L. Colombo

Ispitivani su infracrveni spektri antracena u području od 3–40 μ. Upoređujući spektre otopine, praha i kristala, vidi se da su, osim u dva slučaja, promjene frekvencija kod kristala vrlo male, što ukazuje na slabu interakciju među molekulama. U tim uvjetima mogli smo odrediti intenzitete (tab. II) odnosno dikroičke odnose (tab. III) za razne orijentacije kristala i razne tipove simetrije. Na osnovu gornjih pravila svakoj dobivenoj vrpici određena je simetrija (tab. IV, V). Oslanjajući se na intenzitete pojedinih vrpca u spektrima otopine, praha i kristala izdvojeno je 7 frekvencija simetrije B<sub>1u</sub> (4 nesigurne), 10 frekvencija simetrije B<sub>2u</sub> i 11 frekvencija B<sub>3u</sub> koje predstavljaju osnovne frekvencije molekule antracena (tab. VI).