



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Étude d' Absorption des Composés Organiques Dissous dans un Cristal Liquide Nématique Orienté

T. Watanabe ^a, M. Sukigara ^a, K. Honda ^a, K. Toda ^b & S. Nagaura ^b

^a Institut des Sciences Industrielles, Université de Tokio, Roppongi, Minato-ku, Tokio, Japon

^b Faculté de Technologie, Université Municipale d'Osaka, Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka, Japon

Version of record first published: 29 Aug 2007.

To cite this article: T. Watanabe, M. Sukigara, K. Honda, K. Toda & S. Nagaura (1975): Étude d' Absorption des Composés Organiques Dissous dans un Cristal Liquide Nématique Orienté, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 31:3-4, 285-293

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407508082881>

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.

Étude d'Absorption des Composés Organiques Dissous dans un Cristal Liquide Nématique Orienté

T. WATANABE, M. SUKIGARA, et K. HONDA

Institut des Sciences Industrielles, Université de Tokio, Roppongi, Minato-ku, Tokio (Japon)

K. TODA et S. NAGAURA

Faculté de Technologie, Université Municipale d'Osaka, Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka (Japon).

(Received July 17, 1974; in final form July 11, 1975)

Nous avons déterminé les directions du moment de transition des quelques composés organiques, à la température ambiante, par le mesure d'absorption spectrale des composés à l'aide de la lumière polarisée, à l'état dissous dans le *p*-méthoxybenzylidène-*p*-*n*-butylaniline, un cristal liquide nématique, orienté par le traitement mécanique. Nous avons d'autre part constaté que cette méthode est très utilisable pour la détermination du paramètre d'ordre d'orientation de la phase nématique. Dans le certain cas, on a pu montré que non seulement l'état monomère mais également l'état agrégé est polarisé dans la direction de la grande dimension de la molécule. Pour l'azobenzène, on a constaté que les directions de la grande dimension de la molécule et du moment dipolaire de transition ne coïncident pas.

We have determined the directions of transition moments of several organic compounds, at room temperature, by dissolving them in *p*-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline oriented by mechanical treatment, and measuring their spectral absorption by use of the polarized light. This method on the other hand has been found to be very convenient for the determination of the orientational order parameter of the nematic phase. For one compound, not only the monomer state but also the aggregate state was found to be polarized along the long molecular axis. In the case of azobenzene, it has been found that the directions of the long molecular axis and of the dipole transition moment do not coincide.

1 INTRODUCTION

Connu depuis longtemps, un cristal liquide nématique peut s'orienter, en totalité de la phase, non seulement par l'application du champ électrique ou magnétique, mais aussi sur un support convenable tel qu'une plaque de verre traitée par frottement mécanique. Cette propriété d'un cristal liquide

nématique nous incite à l'employer comme un solvant anisotropique pour la recherche spectroscopique d'un composé organique, si ce dernier est en forme pareille à la molécule du cristal liquide, c'est-à-dire en forme moléculaire allongée, et par conséquent peut s'orienter suivant le solvant.

Sackmann^{1,2} et Ceasar et Gray³ ont en effet remarqué que tels mesures sont très utilisables pour obtenir des informations concernant les caractères spectroscopiques des molécules. Les investigations quantitatives sur les spectres de RMN des composés dissous dans les solvants anisotropiques ont été rapportées par Sackmann⁴ et d'autres chercheurs^{5,6} mais aucune étude quantitative sur le spectre électronique n'a été effectuée.

Nous rapporterons ici sur quelques résultats expérimentaux obtenus au cours des mesures d'absorption dans le visible de la lumière polarisée rectilignement par composés organiques colorés dissous dans un cristal liquide nématique orienté par frottement du support.

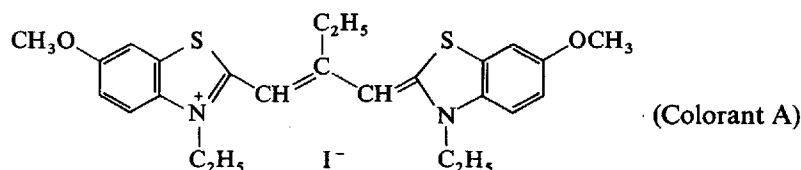
2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Nous avons employé comme le solvant le *p*-méthoxybenzylidène-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) après avoir distillé trois fois. Ce composé se rend à la phase nématique dans l'intervalle de température de 20 jusqu'à 41°C. Tous les mesures décrits ci-dessous ont été effectués à 22°C.

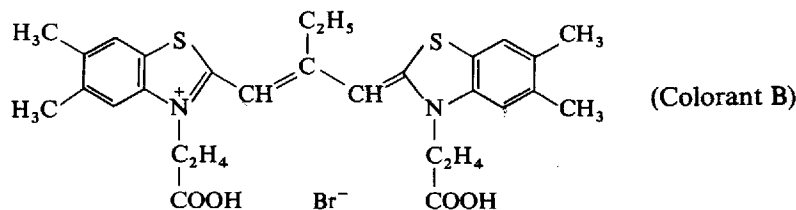
Comme l'absorption du MBBA se trouve dans le domaine ultraviolet, débutant à 420 nm, ce composé est particulièrement convenable pour l'étude spectroscopique des composés organiques ayant l'absorption dans le visible.

Comme les solutés, trois colorants organiques suivants, dont les molécules sont en formes allongées, ont été utilisés;

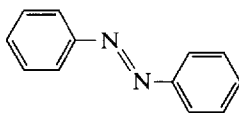
(i) 3,3',9-triéthyl-6,6'-diméthoxy-thiacarbocyanine



(ii) 3,3'-bis- β -carboxyéthyl-5,5',6,6'-tétraméthyl-9-éthylthiacarbocyanine



(iii) azobenzène



Cellules en verre, ayant la dimension intérieure de $50 \times 50 \times 0,05$ mm, ont été préparées. Les surfaces intérieures des cellules ont été préalablement traitées par frottement d'un tissu de Teflon, pour orienter la phase nématique en totalité parallèlement aux fenêtres. La cellule a été remplie avec la solution, et la détermination finale de la direction d'orientation a été effectuée à l'aide d'une microscope polarisante.

On a pu réaliser une autre mode d'orientation, c'est-à-dire l'orientation des molécules du cristal liquide nématique ainsi que du soluté perpendiculaire aux fenêtres, par application préalable de la lécithine aux fenêtres de la cellule et addition successive à la solution d'une petite quantité d'un dérivé de l'acide benzoïque.

Les mesures des spectres d'absorption ont été faits sur le Shimadzu Spectrophotomètre MPS-50. La polarisation de la lumière incidente a été effectuée à l'aide d'un polarisateur rectiligne placé entre la cellule et la source lumineuse.

3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

(1) Colorant A

La figure 1 montre les spectres d'absorption du Colorant A dissous dans le MBBA orienté dans une direction parallèle aux fenêtres de la cellule, en fonction de l'angle entre la direction d'orientation et celle du vecteur du champ électrique de la lumière incidente. La concentration d'ordre de 1–2 mM a été suffisante pour obtenir une absorption avec l'intensité assez forte. Le spectre d'absorption de ce colorant en solution alcoolique est aussi présenté dans la même figure. On peut remarquer un déplacement du pic d'absorption vers longueurs d'onde plus longues, dans le cas de la solution du MBBA, probablement à cause de la différence de la constante diélectrique du milieu.

Étant donné que les formes des molécules du soluté et du solvant ont une ressemblance particulière, il pourrait être raisonnablement supposé que les deux sortes des molécules s'orientent de telle façon que les directions de leur grandes dimensions se coïncident.

La figure montre que l'intensité d'absorption est d'autant plus importante que l'angle entre la direction du vecteur du champ électrique de la lumière incidente et celle d'orientation des molécules décroît. Il en ressort

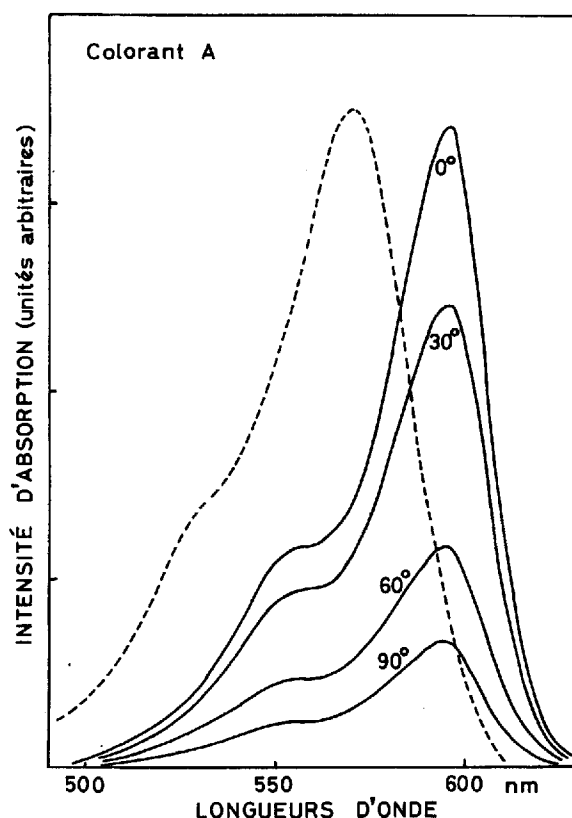


FIGURE 1 Spectres d'absorption du Colorant A dissous en concentration de 1,0 mM dans le MBBA orienté (—) et celui en solution alcoolique (---). Les chiffres sur les courbes signifient l'angle entre la direction d'orientation et celle du champ électrique de la lumière incidente.

que la direction du moment de transition d'une molécule de colorant A se trouve suivant la grande dimension de la molécule.

Aucun pic d'absorption attribuable à la formation d'un état agrégé, qui se forme facilement en solution aqueuse ou au cas d'adsorption sur les surfaces des solides, n'est pas distingué. Il en résulte que les molécules du Colorant A existent principalement à l'état des molécules isolées dans le MBBA orienté.

Lorsque les molécules du cristal liquide ont été orientées perpendiculairement aux fenêtres de la cellule, l'intensité d'absorption du colorant est devenue considérablement plus basse, et n'a indiqué aucune dépendance de la direction de polarisation de la lumière incidente. Ce fait peut être la

preuve pour la supposition que les directions d'orientation du solvant et aussi du soluté s'accordent.

(2) Estimation du paramètre d'ordre de la phase nématique

On va déduire une formule reliant l'intensité d'absorption avec l'angle ϕ entre la direction d'orientation de la phase nématique (et aussi du soluté pratiquement) et celle du vecteur du champ électrique de la lumière incidente. On partira d'un arrangement illustré dans la figure 2. Les fenêtres de la cellule en verre se placent en parallèle au plan y - z . L'axe d'orientation de préférence se coïncide avec l'axe z , et la disposition des molécules est symétrique rotatoirement autour cet axe, en formant l'angle moyen θ contre celui-ci. L'angle θ peut se relier par la formule suivante avec le paramètre d'ordre d'orientation S défini par Maier et Saupe;⁷

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

Supposons que la direction du moment dipolaire de transition de la molécule forme l'angle α contre celle de la grande dimension de la molécule. L'intensité d'absorption $D(\phi, \alpha)$ d'une molécule peut se décrire en utilisant l'angle β indiqué dans la figure, comme

$$D(\phi, \alpha) = D_0 \langle \cos^2 \beta \rangle \quad (2)$$

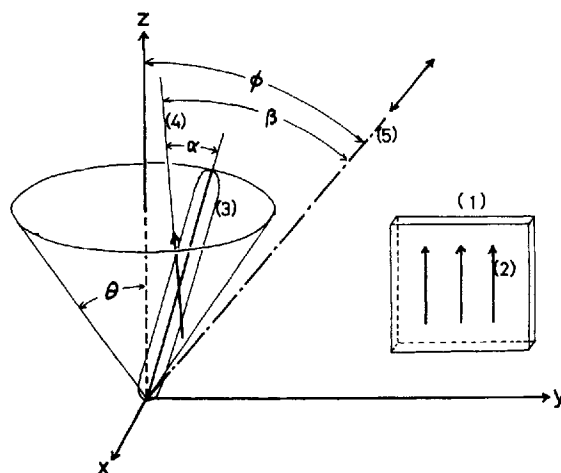


FIGURE 2 Arrangement du système. (1) cellule; (2) direction de frottement; (3) une molécule du soluté; (4) direction du moment de transition; (5) direction du champ électrique de la lumière incidente.

où D_0 est une constante. Après avoir fait la moyenne de l'équation (2) autour l'axe z et l'axe de la molécule, on obtient

$$D(\phi, \alpha) = D_0 \left[\left(\frac{S}{2} \sin^2 \alpha + \frac{1-S}{3} \right) + \frac{S}{2} (2 - 3 \sin^2 \alpha) \cos^2 \phi \right] \quad (3)$$

Dans le cas du Colorant A, nous supposons que les directions de la grande dimension de la molécule et du moment de transition se coïncident, c'est-à-dire $\alpha = 0$, de sorte que la formule (3) se rend à

$$D(\phi) = D_0 \left(\frac{1-S}{3} + S \cos^2 \phi \right) \quad (4)$$

Dans la figure 3, nous donnons les variations de l'intensité d'absorption en fonction de $\cos^2 \phi$, sur les données montrées dans la figure 1. On voit une bonne linéarité, sur laquelle nous déterminerons la valeur de S suivant la formule (4). On a obtenu $S = 0,58$. Cette valeur est de même ordre que celles rapportées par d'autres auteurs utilisant la méthode de mesure⁸ différente que la nôtre.

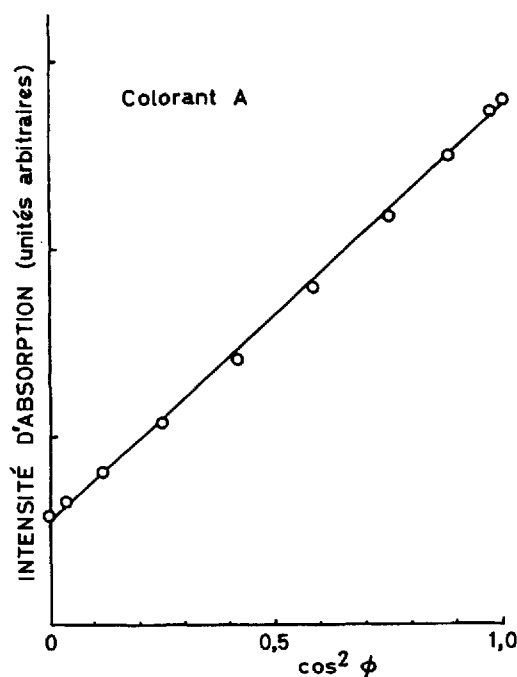


FIGURE 3 Variations de l'intensité d'absorption du Colorant A en fonction de $\cos^2 \phi$.

(3) Colorant B

Les spectres d'absorption du Colorant B dissous en concentration saturée dans le MBBA orienté sont illustrés dans la figure 4, avec celui de la solution alcoolique. Il est évident que le moment de transition de ce composé se situe dans la direction de la grande dimension de la molécule, à la suite d'une discussion similaire au cas du Colorant A.

Un phénomène caractéristique à ce colorant est l'apparition d'un pic d'absorption à la longueur d'onde 538 nm, plus courte que le pic correspondant à l'état monomère. Le nouveau pic se situe à la longueur d'onde d'autant plus courte que la concentration du colorant est élevée, tandis que le pic correspondant à l'état monomère ne se déplace jamais. Ces observations évidemment suggèrent que le nouveau pic correspond à la formation d'un

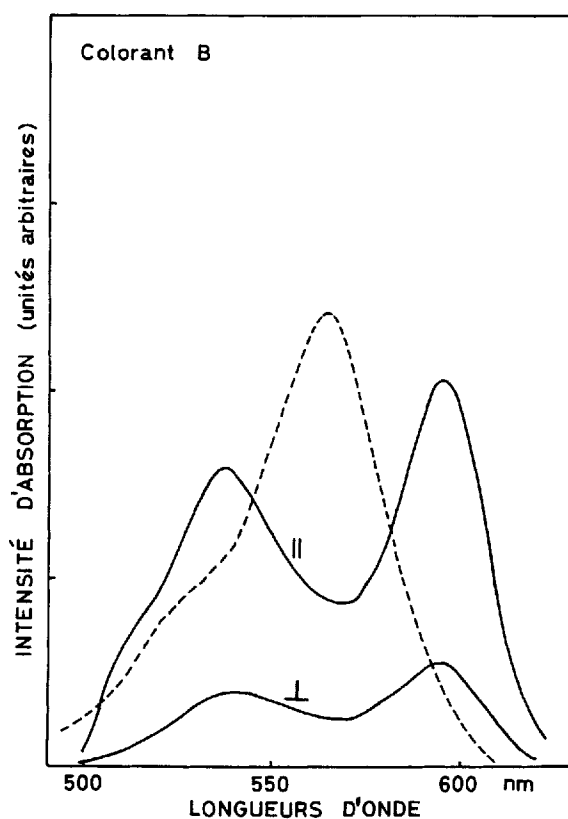


FIGURE 4 Spectres d'absorption du Colorant B dissous en concentration saturée dans le MBBA orienté (—) et celui en solution alcoolique (---). La direction d'orientation et celle du champ électrique de la lumière incidente sont parallèles (||) et perpendiculaires (⊥).

état agrégé, nommé l'agrégé H dans les littératures photographiques,⁹ et que cet état est aussi polarisé suivant la direction de la grande dimension de la molécule.

(4) Azobenzène

Dans la figure 5, nous donnons les variations de l'intensité d'absorption de l'azobenzène dissous dans le MBBA orienté, en fonction de $\cos^2 \phi$. On voit l'établissement d'une bonne linéarité.

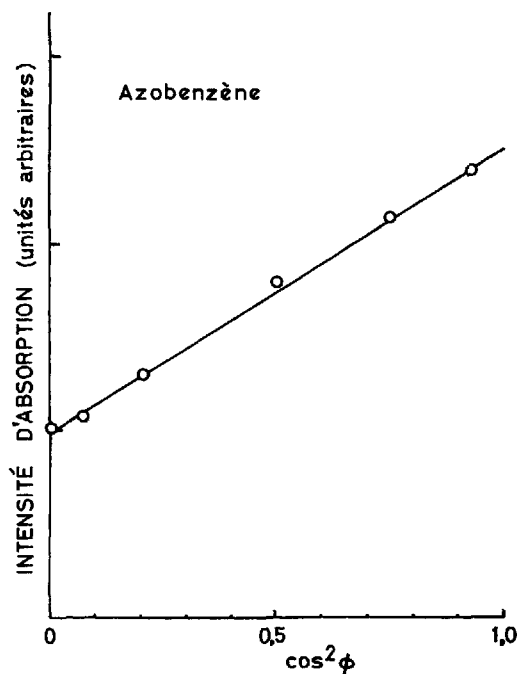


FIGURE 5 Variations de l'intensité d'absorption de l'azobenzène en fonction de $\cos^2 \phi$.

Comparé avec les résultats sur les deux composés précédents, le rapport de l'intensité lorsque l'axe de polarisation est parallèle à celui d'orientation sur l'intensité lorsque ces deux axes sont perpendiculaires est plus bas, ce qui probablement indique que la direction du moment de transition ne coïncide pas avec celle de la grande dimension de la molécule.

En utilisant la valeur $S = 0,58$ qui a été obtenue dans le cas du Colorant A, et employant l'équation (3), on obtient $\alpha = 32^\circ$. Cette valeur est cependant plus grande que celles rapportées par d'autres chercheurs.^{10,11} Cette

différence pourrait s'expliquer par le fait que les molécules d'azobenzène ne sont pas bien orientées, vraisemblablement à cause de la longueur de la molécule plus courte que celle du MBBA, en comparaison avec les deux colorants précédents.

Bibliographie

1. E. Sackmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3569 (1968).
2. E. Sackmann, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 253 (1969).
3. G. P. Ceasar et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 191 (1969).
4. E. Sackmann, et Möhwald, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2984 (1969).
5. G. Englert et A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 172 (1964).
6. L. C. Snyder et S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1480 (1967).
7. W. Maier et A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 882 (1959); *Z. Naturforsch.*, **15a**, 287 (1960); *Z. Naturforsch.*, **16a**, 816 (1961).
8. S. Chandrasekhar, D. Krishnamurti et N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst., Liquid Cryst.*, **8**, 45 (1969).
9. W. West et B. H. Carrol, dans *The Theory of the Photographic Process*, ed. par C. E. K. Mees, et T. H. James, 3rd ed., Chap. 12, Macmillan Co., New York (1966).
10. M. B. Robin et W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 580 (1962).
11. R. M. Hochstrasser et S. K. Lower, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3505 (1962).