

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:47

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Cristallogénèse et Propriétés Optiques non Linéaires de Dérivés Métadisubstitués du Benzène

A. Carencó^a, A. Perigaud^a & J. Jerphagnon^a

^a Centre National d'Etudes des Telecommunications, 92220, Bagneux, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: A. Carencó, A. Perigaud & J. Jerphagnon (1976): Cristallogénèse et Propriétés Optiques non Linéaires de Dérivés Métadisubstitués du Benzène, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 101-104

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083632>

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.

Cristallogénèse et Propriétés Optiques non Linéaires de Dérivés Métadisubstitués du Benzène

A. CARENCO, A. PERIGAUD and J. JERPHAGNON

Centre National d'Etudes des Telecommunications, 92220 Bagneux, France

I. Pour trouver les matériaux les plus prometteurs en optique non linéaire, il faut connaître l'origine des non linéarités et les relier aux diverses propriétés physiques et chimiques d'un matériau ou d'une famille de matériaux. Dans le cas des solides inorganiques, l'application de l'idée de Robinson (Robinson, 1967), selon laquelle la susceptibilité non linéaire d'un matériau est la somme géométrique des susceptibilités non linéaires des liaisons chimiques entre atomes, a permis de formuler des estimations théoriques en bon accord avec les valeurs expérimentales. Il était donc tentant d'essayer d'étendre cette idée aux solides moléculaires. Si, parmi les différents types de liaisons intervenant dans ces cristaux, on distingue les liaisons entre molécules et celles intervenant dans la molécule elle-même, on constate (Davydov, 1970) que ce sont ces dernières qui sont les plus aptes à apporter une forte contribution aux termes non linéaires. Ce phénomène mettant en jeu un transfert de charge intramoléculaire est observé dans les molécules contenant un noyau benzénique, ou dans tout autre système à liaisons conjuguées avec un radical donneur ou accepteur, en substitution. De ce fait, les molécules dans lesquelles des radicaux de nature électronique opposée (donneur et accepteur) occupent des positions asymétriques, et sont conjugués à un groupe d'électrons π (noyau benzénique), paraissent les plus aptes à produire des effets non linéaires importants. Des tests de génération de 2ème harmonique d'un rayonnement laser à 1.06μ sur des poudres de dérivés métadisubstitués du benzène ont confirmé la présence de fortes susceptibilités non linéaires; ces tests (Jerphagnon, 1971) ont aussi mis en évidence des biréfringences suffisamment importantes pour permettre l'accord de phase entre les ondes fondamentale et harmonique.

II. Ces résultats ont conduit à entreprendre la cristallogenèse de cinq dérivés métadisubstitués du benzène dans le but d'examiner en détail leurs propriétés optiques. Il s'agit du méta-aminophénol (m-AP), du méta-chloronitrobenzène (m-CINB), du méta-bromonitrobenzène (m-BrNB), du méta-dinitrobenzène (m-dNB) et de la méta-nitroaniline (m-NA).

L'objectif était de réaliser des monocristaux de grandes dimensions (un centimètre-cube environ), homogènes (absence de voiles et d'inclusions) et dont le faciès permette l'utilisation directe dans des montages optiques. Bien que la cristallogenèse en solution répondît le mieux à ces exigences, dans trois cas, il fallut avoir recours aux méthodes de croissance en bain fondu.

Les dérivés organiques ont été purifiés avant emploi: le m-AP, le m-CINB et le m-BrNB par distillation sous vide, la m-NA par recristallisation dans l'eau bouillante. Seul le m-dNB a été utilisé directement, le produit commercial présentant un très haut degré de pureté.

La présence simultanée des fonctions amine et phénol sur le noyau aromatique confère au m-AP en solution une instabilité particulière qui se traduit par une grande facilité de décomposition ou d'oxydation, surtout en présence de lumière et d'air humide. C'est ainsi que les solutions alcooliques du composé brunissent au cours du temps. Pour retarder ce phénomène d'oxydation, la cristallogenèse est effectuée à l'abri de la lumière à des températures voisines de l'ambiante (entre 10 et 40°C). Lorsque la vitesse de croissance des monocristaux est suffisamment élevée (2 à 3 mm par jour dans la direction de croissance la plus grande—axe C), la durée de cristallogenèse n'excède pas quinze jours et les monocristaux obtenus sont parfaitement incolores. Ceci implique un fort gradient de température (10 à 15°C) au cours de la croissance par convection thermique ou un abaissement rapide de température (0,6 à 1,2 degré par jour) dans le cas de la méthode de refroidissement. Des monocristaux de 4 grammes environ ont été préparés dans ces conditions, leurs dimensions moyennes suivant les axes cristallographiques étant $12 \times 24 \times 30$ mm.

Le m-CINB, trop soluble dans les solvants aromatiques, présente une solubilité dans l'heptane normal plus compatible avec la cristallogenèse par refroidissement. Les solutions sont saturées à 25°C; leur abaissement de température est programmé de façon à maintenir constante la vitesse de croissance du germe, aiguille de 2 à 4 cm de longueur, obtenue par sublimation du m-CINB. Des monocristaux de 2 grammes ($12 \times 4 \times 34$ mm environ) ont été préparés en trois semaines; la plus grande dimension correspond sensiblement à la longueur initiale de l'aiguille.

La cristallogenèse du m-BrNB en solution (benzène, xylène, acide acétique, heptane) donne des cristaux non homogènes. Au cours de nos recherches pour trouver une méthode de croissance mieux adaptée, nous avons constaté qu'il est possible de faire croître un germe cristallin au sein du composé

liquide à l'état surfondu (un à deux dixième de degré au-dessous du point de fusion). Des aiguilles, préparées par sublimation du m-BrNB et utilisées comme germes de croissance, permettent d'obtenir, en une semaine, des monocristaux de 3 à 4 grammes et de dimensions moyennes $25 \times 8 \times 24$ mm. Là encore, le cristal se développe très peu suivant la direction correspondant à l'axe de l'aiguille de départ (axe C).

La cristallogénèse des deux derniers dérivés (m-dNB et m-NA) a été réalisée par la méthode de Bridgman-Stockbarger. L'appareillage tient compte des températures relativement basses des points de fusion de ces composés (89,5 et iii, 8°C respectivement). Un tube vertical en verre, fermé à une de ses extrémités, est rempli, à mi-hauteur, de mercure et est recouvert d'une couche de glycérine de deux centimètres d'épaisseur. Un four maintient la partie supérieure à 135°C. La partie inférieure est munie d'une double paroi dans laquelle circule un fluide thermostaté à 50°C. Un dispositif électromécanique, reposant sur l'extrémité supérieure du tube, contraint à s'enfoncer dans le mercure l'ampoule qui contient le composé organique. Avec une vitesse de déplacement de 0,65 mm/heure, la préparation de barreaux monocristallins de 20 mm de diamètre et de 70 mm de longueur a donné d'excellents résultats.

III. Les matériaux obtenus cristallisent dans le système orthorhombique et possèdent la symétrie mm 2. Ils sont transparents dans le visible et le proche infrarouge (0, 4 à 2 μ environ).

La connaissance des propriétés linéaires étant indispensable à l'évaluation correcte des coefficients non linéaires, les indices de réfraction principaux de ces matériaux biaxes ont été mesurés à l'aide d'un goniomètre et de sources lasers (YAG : Nd³⁺, He-Cd à cathode creuse, Argon). Des courbes de dispersion des indices ont ainsi pu être ajustées par un programme de calcul. L'observation des figures conoscopiques au microscope polarisant a permis de vérifier la valeur de l'angle entre les axes optiques, calculée à partir des indices.

Pour le groupe ponctuel mm 2, le tenseur de susceptibilité non linéaire du 2ème ordre se réduit à 5 éléments, dont 3 seulement sont indépendants en première approximation (Kleinman, 1962). La valeur de ces coefficients d_{31} , d_{32} , d_{33} a été obtenue par rapport au coefficient d_{11} du quartz par la méthode des franges de Maker (Maker, 1962). Une méthode d'exploitation des résultats a été adaptée au cas des milieux biaxes. Le signe relatif des coefficients a été déterminé. Les angles pour lesquels l'accord de phase est réalisé entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique ont été mesurés; une bonne coïncidence a été trouvée avec les valeurs calculées à partir des indices.

L'ensemble des résultats obtenus confirme la présence de fortes non linéarités dans des matériaux ayant des indices de réfraction (n) faibles. Leur

facteur de mérite pour l'optique non linéaire (d^2/n^3) est donc important. Cependant, cet intérêt dans les applications est fortement atténué par une mauvaise tenue mécanique des échantillons. Pourtant la connaissance des propriétés de ces cristaux organiques, ainsi que de leur structure cristalline a servi de base à l'établissement d'un modèle théorique reliant les non-linéarités à la nature des radicaux de substitution dans la molécule benzénique (Chemla, 1975).

Bibliographie

- B. L. Davydov, *et al.*, *J.E.T.P. Letters, USSR*, **12**, 16 (1970).
D. S. Chemla, *et al.*, à paraître (1975).
J. Jerphagnon, *IEEE Q.E., U.S.A.*, **7**, 42 (1971).
D. A. Kleinman, *Phys. Rev., U.S.A.*, **126**, 1977 (1962).
P. D. Maker, *et al.*, *Phys. Rev. Letters, U.S.A.*, **8**, 21 (1962).
F. N. H. Robinson, *Bell System Tech. J., U.S.A.*, **46**, 913 (1967).