

## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

### Determination du Parametre D'ordre de Quelques Composes Nematiques a l'aide d'un Laser Submillimetrique

D. Decoster<sup>a</sup> & J. Depret<sup>a</sup>

<sup>a</sup> C.H.S. L.A. C.N.R.S. n° 287, Bât. P3 Université de Lille I, 59655, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: D. Decoster & J. Depret (1980): Determination du Parametre D'ordre de Quelques Composes Nematiques a l'aide d'un Laser Submillimetrique, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 56:5, 151-156

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01406568008070903>

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.

DETERMINATION DU PARAMETRE D'ORDRE DE  
QUELQUES COMPOSES NEMATIQUES A L'AIDE  
D'UN LASER SUBMILLIMETRIQUE.

D. DECOSTER, J. DEPRET  
C.H.S. L.A. C.N.R.S. n° 287, Bât. P3  
Université de Lille I  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - France.

(Submitted for publication October 17, 1979)

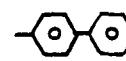
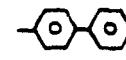
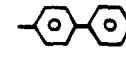
We have measured the far infrared (FIR) absorption of some alkyl-cyano-biphenyl compounds ( $CB_5$ ,  $CB_7$ ,  $CB_8$ ) and a cyclohexane derivative ( $PCH_7$ ) in their liquid and nematic phases ; the measures were performed with an optically pumped FIR waveguide laser for the methyl alcohol  $118,8 \mu\text{m}$  wavelength. The use of this new type source enables measures in FIR on good oriented sample (with a magnetic field). From our experimental results we deduced order parameters as a function of temperature.

Le récent développement des techniques laser infrarouge lointain (IRL)<sup>(1,2)</sup> nous a conduits à utiliser cette source pour caractériser des substances anisotropes. Son principal intérêt réside dans le niveau élevé de puissance qu'elle délivre ( $> 1 \text{ mW}$ ), ce qui permet des mesures d'absorption rapides et relativement précises ainsi que l'utilisation commode d'un champ magnétique<sup>(3,4)</sup> pour orienter les substances anisotropes.

Les techniques de mesures sont décrites en détail par ailleurs<sup>(3,4)</sup>. Rappelons brièvement que nous avons réalisé un laser moléculaire qui fournit des raies entre 1 mm et  $100 \mu\text{m}$  et délivre quelques mW sur les raies les plus puissantes. La mise au point d'une méthode de mesure qui s'affranchit des instabilités de puissance inhérentes à la conception de ce type de laser en font un appareil pratique pour la caractérisation du coefficient d'absorption de matériaux diélectriques. La source est constituée d'une cavité submillimétrique contenant un gaz de

molécules polaires optiquement pompée par un laser à CO<sub>2</sub>. Un guide conduit le rayonnement IRL jusqu'à la cellule de mesure et jusqu'au détecteur. La cellule de mesure est une cuve constituée de deux lames de quartz séparées par une cale en téflon. Afin d'étudier les propriétés anisotropes de la phase nématische, un polariseur est placé entre la cellule de mesure et la source et définit l'axe du champ électrique IRL. En outre, la cellule est placée entre les pièces polaires d'un électroaimant ; le champ magnétique créé permet d'orienter la substance en phase nématische parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique IRL. La mise en température de la cellule est effectuée à l'aide de résistances chauffantes et la température est mesurée à l'aide de thermosondes de platine ; elle est régulée à 0,5°C près. Un dispositif original, fondé sur l'utilisation d'un diviseur analogique (<sup>3,4</sup>) permet de s'affranchir des instabilités de puissance de la source.

Nous avons étudié quatre composés, en phases nématische orientée et liquide isotrope, que nous présentons dans le tableau ci-dessous :

Dénomination	Formule	Domaine d'existence de la phase nématische (°C)
CB <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> 	C ≡ N      22,5-35
CB <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> 	C ≡ N      28,5-42
CB <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> 	C ≡ N      32,5-40
PCH <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> 	30   -57

Nous avons relevé (figure 1) leur coefficient d'absorption en fonction de la température à la longueur d'onde  $\lambda = 118,8 \mu\text{m}$  de l'alcool méthylique. Des essais préliminaires (<sup>4</sup>) nous ont conduits à travailler avec des champs magnétiques supérieurs à 2000 Gauss afin d'être sûrs de la qualité de l'orientation de la substance anisotrope.

En phase nématische, on observe deux valeurs distinctes  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  du coefficient d'absorption selon que la substance est orientée parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique IRL ; l'existence de ces deux valeurs distinctes est une conséquence de l'anisotropie orientationnelle de la phase nématische. En phase isotrope, il ne subsiste qu'une seule valeur  $\alpha_{is}$  du coefficient d'absorption.

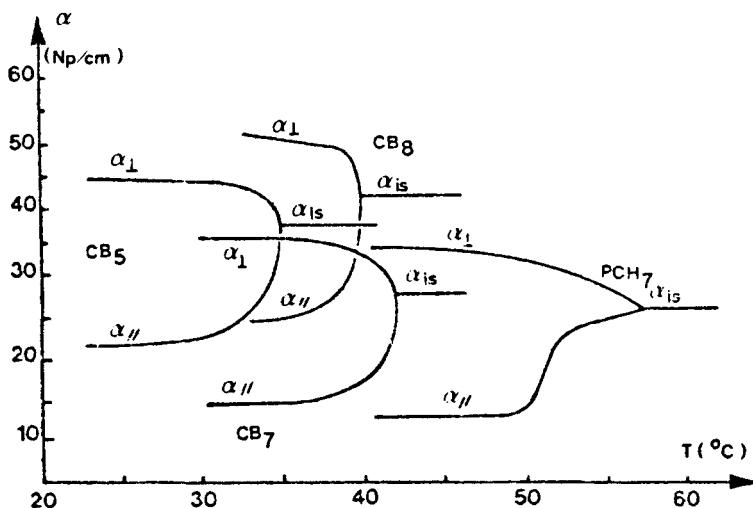


Fig. 1 : Coefficient d'absorption du CB<sub>5</sub>, CB<sub>7</sub>, CB<sub>8</sub>, PCH<sub>7</sub>, en phases nématische orientée et liquide isotrope à la longueur d'onde  $\lambda = 118,8 \mu\text{m}$ .

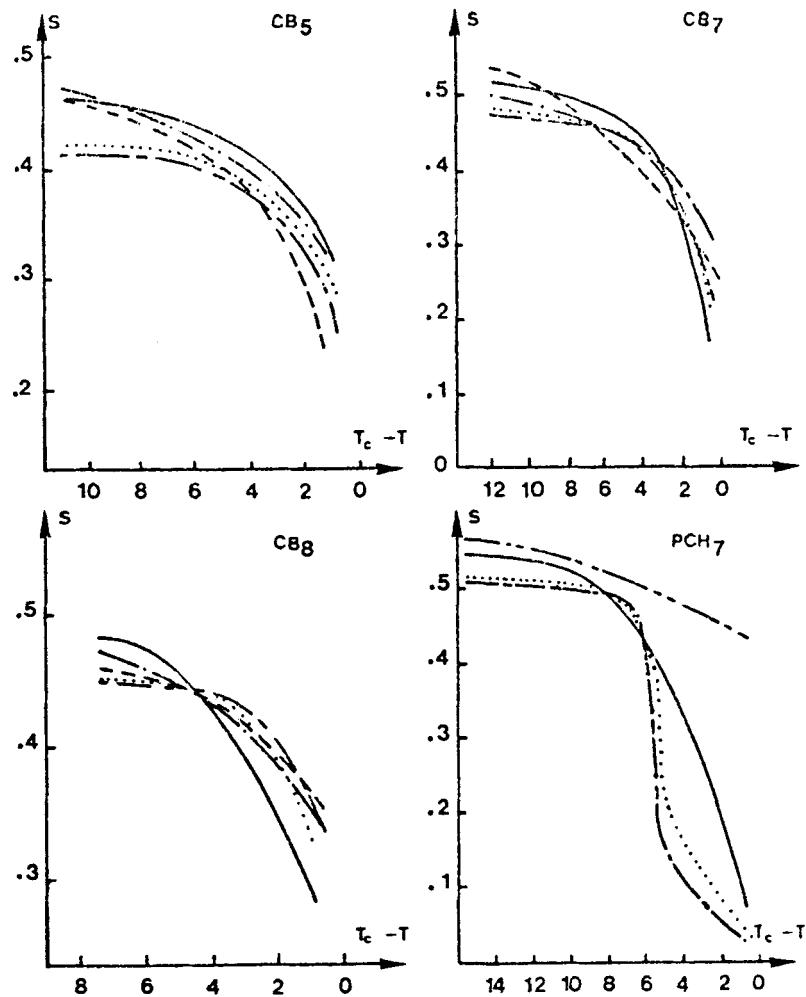
Des études récentes <sup>(5)</sup> menées en spectroscopie IRL relatives au CB<sub>7</sub> en phase nématische ont montré que les mécanismes d'absorption en IRL sont essentiellement d'origine intramoléculaire. Ces analyses ont été confirmées par une étude relative aux quatre composés (CB<sub>5</sub>, CB<sub>7</sub>, CB<sub>8</sub>, PCH<sub>7</sub>) que nous avons menée tout récemment <sup>(6)</sup> en

spectroscopie IRL, et que nous publierons ultérieurement. L'absorption IRL à 118,8 μm est très probablement due à un mode intramoléculaire lié aux vibrations internes des noyaux benzéniques<sup>(7)</sup> ; si l'on assimile ce mode à une vibration perpendiculaire et qu'on applique au domaine IRL une méthode de détermination du paramètre d'ordre S utilisée en spectroscopie IR<sup>(8,9)</sup>, le paramètre d'ordre S est, en première approximation, relié au coefficient d'absorption d'une substance orientée parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique IRL à l'aide des expressions :

$$S = 1 - \frac{\alpha_{\parallel}}{\alpha_{is}}, \quad S = 2 \left[ \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_{is}} - 1 \right] \quad \text{et} \quad S = \frac{1 - \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}}{1 + \alpha_{\parallel}/2\alpha_{\perp}}$$

Chaque courbe α(T) conduit, à l'aide des trois relations, à trois déterminations du paramètre d'ordre selon que l'on compare α<sub>||</sub> à α<sub>is</sub>, α<sub>⊥</sub> à α<sub>is</sub> ou α<sub>||</sub> à α<sub>⊥</sub> ; ces trois déterminations (dont deux sont indépendantes) doivent se vérifier entre elles ; nous noterons S<sub>||</sub>, S<sub>⊥</sub> et S<sub>||/⊥</sub> les valeurs obtenues successivement à l'aide de la 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> expression.

Les paramètres d'ordre obtenus pour le CB<sub>5</sub>, CB<sub>7</sub> et CB<sub>8</sub> (figure 2) sont conformes aux résultats déduits d'autres techniques<sup>(10,11)</sup>. Quant au PCH<sub>7</sub>, la courbe du paramètre d'ordre est équivalente à celle obtenue pour tout nématische ; nous ne l'avons pas comparée aux résultats déduits d'autres techniques, aucune autre détermination n'ayant, à notre connaissance, été effectuée ; elle indique, une fois de plus, un ordre au voisinage de la température de clarification plus faible que celui prévu par la théorie de Maier et Saupe<sup>(12)</sup>. Les écarts entre S<sub>||</sub>, S<sub>||/⊥</sub> et S<sub>⊥</sub>, en particulier au voisinage de la température de clarification, pourraient être dus aux imprécisions dans la mesure du coefficient d'absorption ; compte tenu de l'écart moins grand entre α<sub>⊥</sub> et α<sub>is</sub>, qu'entre α<sub>||</sub> et α<sub>is</sub> ou α<sub>||</sub> et α<sub>⊥</sub>, S<sub>⊥</sub> devrait être moins précis que S<sub>||</sub> ou S<sub>||/⊥</sub>. Il convient donc d'affiner encore les mesures du coefficient d'absorption, ce qui fera l'objet d'un travail ultérieur. Il est



*Fig. 2 : Paramètre d'ordre du  $CB_5$ ,  $CB_7$ ,  $CB_8$ ,  $PCH_7$*   
 —  $S_I$ ; - - -  $S_{II}$ ; .....  $S_{II/I}$ ; - - - d'après (10)  
 - - - - d'après (11); - - - - courbe de Maier-Saupe (12).

également possible que des mécanismes d'absorption différents d'une vibration perpendiculaire, par exemple l'absorption dipolaire, viennent entacher d'erreurs, et avec des degrés différents,  $S_{\parallel\parallel}$ ,  $S_{\perp\perp}$  et  $S_{\parallel\perp}$ . Une étude expérimentale et théorique plus fine de ces mécanismes devrait permettre de préciser ce dernier point.

C'est, à notre connaissance, la première fois que des substances anisotropes sont caractérisées en IRL à l'aide d'un laser moléculaire. C'est également la première fois que de tels résultats expérimentaux sont interprétés en termes de paramètre d'ordre. Cette méthode de détermination du paramètre d'ordre n'est certes pas meilleure que les autres, mais elle est au moins complémentaire, et en tout cas commode à utiliser expérimentalement. Il serait intéressant de tenter de l'appliquer aux substances non polaires et aux mésophases discotiques, pourvu qu'un mouvement intramoléculaire ou qu'une vibration soit actif en IRL.

Nous tenons à remercier ici, M. le Professeur E. CONSTANT pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués et M. J-P. PARNEIX pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

#### REFERENCES

1. D.T. HODGES, Infr. Phys. 18, 375 (1978)
2. J.M. LOURTIOZ, R. ADDE, D. BOUCHON, J. PONTNEAU  
Rev. Phys. App., 14, 323 (1979)
3. J. DEPRET, D. DECOSTER, Coll. O.H.D. (Lille, 1979)
4. J. DEPRET, Thèse Doct. Ing. (Univ. de Lille I, 1979)
5. G.J. EVANS, M. EVANS, J.C.S. Faraday II, 73, 285 (1977)
6. M. BOUAMRA, Rapport D.E.A. (Univ. de Lille I, 1979)
7. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra (D. Van Nostrand Company, New York, 1966), p. 365.
8. A. SAUPE, W. MAIER, Z. Naturforsch., 16a, 816 (1961)
9. J.R. FERNANDES, S. VERNUGOPALAN, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 35, 113 (1976).
10. D.A. DUNMUR, M.R. MANTERFIELD, W.H. MILLER,  
J.K. DUNLEAVY, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 45, 127 (1978).
11. P.P. KARAT, N.V. MADHUSUDANA, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 36, 51 (1976).
12. W. MAIER, A. SAUPE, Z. Naturforschg., 13a, 564 (1958).