

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 06:08
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>

Mesure de l'Anisotropie des Indices de Réfraction des Cristaux Liquides: Interpretation des Différences Observées lors de l'Utilisation des Diverses Méthodes

M. Laurent ^a & R. Journeaux ^a

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Pigments Végétaux et Substances Modèles, Ecole Normale Supérieure, 92211, Saint Cloud, France

Version of record first published: 29 Aug 2007.

To cite this article: M. Laurent & R. Journeaux (1976): Mesure de l'Anisotropie des Indices de Réfraction des Cristaux Liquides: Interpretation des Différences Observées lors de l'Utilisation des Diverses Méthodes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 36:1-2, 171-178

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947608084840>

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.

Mesure de l'Anisotropie des Indices de Réfraction des Cristaux Liquides: Interpretation des Différences Observées lors de l'Utilisation des Diverses Méthodes

M. LAURENT et R. JOURNEAUX

Laboratoire de Physico-Chimie des Pigments Végétaux et Substances Modèles, Ecole Normale Supérieure, 92211—Saint Cloud, France

(Received May 3, 1976; in final form June 8, 1976)

Les différences observées dans la mesure des indices et des biréfringences dans les cristaux liquides, lors de l'utilisation de deux séries de méthodes: utilisation de cuve prismatique à longueur d'onde fixe ou de cuves à faces parallèles à longueur d'onde variable sont relevées et confirmées.

Il ne s'agit pas d'un défaut d'orientation lié à un facteur géométrique mais une analyse théorique rigoureuse des méthodes à longueur d'onde variable permet de montrer que les formules classiques employées jusqu'alors sont inapplicables, par suite de la variation rapide des indices avec la longueur d'onde.

Une méthode de correction tenant compte de ces variations est proposée; elle permet, dans certaines conditions qui sont précisées de retrouver des résultats compatibles avec les autres méthodes. Les avantages des méthodes à longueur d'onde variable sont ainsi conservés.

Une vérification expérimentale a été faite sur la MBBA[†] orientée par la méthode de Chatelain.

The differences observed when measuring the indexes and the birefringences of liquid crystals when utilizing the two following series of methods: use of a prismatic cell at a fixed wavelength or use of a cell with parallel windows at varying wavelengths are noted and confirmed.

This is not due to an orientation defect related to a geometric factor. A very careful theoretical analysis of the method with varying wavelengths shows that the classical formulas employed up to now are not applicable because of the rapid variation of indexes depending on the various wavelength.

A method of correction taking into account these variations is proposed which makes it possible, under certain well defined conditions, to find results corresponding to those obtained with other methods. The advantages of the varying wavelength methods are thus maintained.

The experimental evidence has been made with MBBA[†] oriented by the Chatelain method.

[†] p. méthoxybenzylidène-p. butylaniline.

INTRODUCTION

La mesure des indices de réfraction et de leur différence, est une technique importante dans l'étude des cristaux liquides. L'anisotropie optique permet en particulier d'atteindre le paramètre d'ordre S si on connaît en plus les polarisabilités moléculaires.^{1,2} La mesure de ces indices ou de leur différence a fait l'objet de nombreuses publications ces dernières années, en particulier pour la MBBA.³⁻⁷

Quatre techniques expérimentales ont été utilisées jusqu'à présent: déviation par le prisme,³ franges d'égale épaisseur en lumière polarisée monochromatique,⁷ interférence en lumière polarisée ("spectre cannelé d'interférence"),⁶ interférence d'une lame à face parallèle entre polariseurs croisés ("spectre cannelé de biréfringence").^{5,6} Les deux premières méthodes donnent des résultats très différents des deux dernières mais aucune explication n'a été fournie jusqu'à présent sur ces résultats contradictoires.

Nous présentons ici une discussion plus approfondie, à la fois au niveau expérimental et théorique, permettant d'expliquer cette contradiction.

METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons repris les mesures selon les quatre méthodes expérimentales suivantes; dans tous les cas, l'orientation est faite selon la méthode de CHATELAIN; les mesures sont faites à la température normale (20°C), sur du MBBA synthétisé au laboratoire.

A Méthode du prisme

L'originalité de notre dispositif consiste à utiliser un prisme d'angle continu variable entre 0° et 5° environ.

Les orientations ont été faites avec "l'orientation CHATELAIN" soit parallèle au dièdre, soit perpendiculaire; dans les deux cas, les résultats sont identiques.

B Franges d'égale épaisseur

On étudie les franges d'égale épaisseur dans le même prisme que précédemment, éclairé en lumière monochromatique, entre polariseurs croisés.⁷

C Spectre cannelé d'interférence dû à n_o ou n_c ⁶

La lumière blanche, réfléchie sur les deux surfaces limitant la couche mince ($< 100 \mu\text{m}$) de cristal liquide est analysée par un spectrographe à prisme Hilger et Watts.

D Spectre cannelé de biréfringence

On enregistre le spectre de transmission, entre polariseurs croisés à 45° des lignes neutres, sur des cellules parallèles de 25 à $650 \mu\text{m}$; le spectromètre utilisé est un Cary 14.

ANALYSE CRITIQUE DES INCOMPATIBILITES

Pour chacune des techniques expérimentales que nous avons testées, nous retrouvons, compte tenu des incertitudes de mesure—d'ailleurs faibles—les résultats publiés précédemment. (Tableau I)

Deux hypothèses pourraient, à priori, interpréter les incompatibilités.

TABLEAU I

Nos mesures				Mesures publiées			
λ	n_o	n_c	Δ_n	λ	n_o	n_c	Δ_n
Méthode du prisme [Réf. (3)]							
0,5460	1,561	1,795	0,234	0,5086	1,563	1,808	0,245
0,4358	1,588	1,890	0,302	0,4678	1,575	1,843	0,268
Franges d'égale épaisseur [Réf. (7)]							
0,5460			0,220	0,5893			0,23
0,4358			0,283				
Spectre cannelé d'interférence dû à n_o ou n_c (exploité sans correction)							
0,500	1,72	2,20	0,48				
0,600	1,63	1,95	0,32				
0,650	1,61	1,89	0,28				
Spectre cannelé de biréfringence (exploité sans correction) [Réf. (4)]							
0,45		0,79	0,45				0,77
0,50		0,55	0,50				0,53
0,60		0,36	0,60				0,35
0,70		0,29	0,70				0,29

1^{ère} hypothèse: effet "geométrique" Les biréfringences mesurées par les méthodes prismatiques sont systématiquement inférieures aux autres; ceci pourrait être interprété comme une plus mauvaise orientation des molécules, due aux conditions limites d'ancrage.

Deux séries d'expériences ont été réalisées:

- méthode A pour différents angles (Tableau II)
- méthode D pour différentes épaisseurs

TABLEAU II

Mesure de Δn à $0,5460\mu$ par des prismes de différents angles.

Angles du prisme en minutes	n_v	n_o	Δn
91,78	1,561	1,797	0,236
78,22	1,560	1,795	0,235
68,33	1,560	1,792	0,232
56,26	1,556	1,793	0,237
45,38	1,566	1,803	0,237
35,01	1,563	1,803	0,240
24,90	1,580	1,808	0,228
11,89	1,61	1,85	0,24
11,39	1,62	1,85	0,23

Dans le domaine exploré, l'incompatibilité subsiste (Figure 1).

De plus, la méthode D a été appliquée à une des cuves prismatiques.

L'angle faible ($20'$) et le faisceau étroit ($< 10^{-1}$ mm) permettent encore d'observer les interférences; seul le contraste est diminué.

La biréfringence mesurée dans ce dernier cas est compatible avec celle des cuves parallèles (compte-tenu de l'incertitude sur l'épaisseur traversée, plus grande dans ce cas) (Figure 1); il ne peut donc pas s'agir d'un effet géométrique.

2^{eme} hypothèse: effet "optique" Les indices mesurés (et leur différence) variant rapidement avec la longueur d'onde, il est légitime de se demander si les formules habituelles établies dans le cas de variations lentes restent fondées.

Soient λ_i et λ_j (avec $i < j$ et $\lambda_i < \lambda_j$) deux longueurs d'onde correspondant à 2 franges, et Δn_i , Δn_j les biréfringences correspondant à ces longueurs d'onde.

La relation rigoureuse fondamentale est:

$$\frac{\Delta n_i}{\lambda_i} - \frac{\Delta n_j}{\lambda_j} = \frac{(j - i)}{e} \quad (1)$$

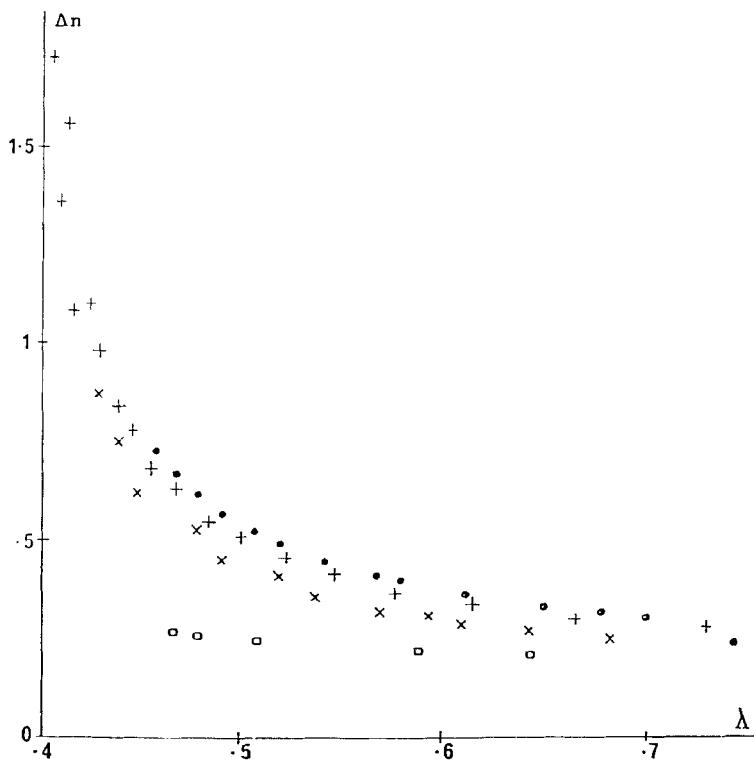


FIGURE 1 Mesure de Δn par spectre cannelé de biréfringence. + cuve de $27\mu\text{m}$; ● cuve de $275\mu\text{m}$; x prisme $85\mu\text{m}$; ○ Mesure par la méthode du prisme A selon MBG (3).

Pour 2 cannelures voisines ($j = i + 1$), on obtient

$$\frac{\Delta n_i}{\lambda_i} - \frac{\Delta n_{i+1}}{\lambda_{i+1}} = \frac{1}{e} \quad (2)$$

L'hypothèse généralement admise^{4,6} est que, Δn , variant peu d'une cannelure à la suivante, on a $\Delta n_{i+1} = \Delta n_i$, soit

$$\Delta n_{i, i+1} = \frac{1}{e} \frac{\lambda_i \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_i}$$

Avec les substances étudiées, les variations rapides des indices amènent à remettre en cause cette simplification.

Posons par exemple $\Delta n_{i+1} = \Delta n_i - \varepsilon$.

La substitution de Δn_{i+1} dans la relation (2) conduit à

$$\Delta n_i = \frac{1}{e} \frac{\lambda_i \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} - \frac{\varepsilon \lambda_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{e} - \varepsilon \right)$$

On voit donc apparaître, par rapport à la relation simplifiée, le terme "correctif", de module $(\varepsilon\lambda_i)/(\lambda_{i+1} - \lambda_i)$; une application numérique montre que ce terme, loin d'être négligeable, est du même ordre de grandeur que le précédent.

Pour la MBBA avec une épaisseur de 55μ , nous avons deux cannelures successives à $\lambda_i = 0,6140 \mu$ et $\lambda_{i+1} = 0,6338 \mu$.

ε vaut, à ces longueurs d'onde $0,00493$ (la suite de la discussion montrera comment il a été calculé).

On trouve donc

$$\frac{1}{e} \frac{\lambda_i \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} = 0,357 \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon \lambda_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} = 0,160$$

Pour calculer ε , il faut faire intervenir une troisième longueur d'onde λ_{i+2} ; il reste alors à résoudre le système suivant:

$$\begin{aligned} \Delta n_i &= \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{e} - \varepsilon \right) \\ \Delta n_{i+1} &= \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_{i+2} - \lambda_{i+1}} \left(\frac{\lambda_{i+2}}{e} - \varepsilon \right) \\ \Delta n_{i+1} &= \Delta n_i - \varepsilon \end{aligned}$$

où Δn_i , Δn_{i+1} , sont les inconnues.

Notons que l'écriture de la deuxième de ces équations suppose implicitement que $\Delta n_{i+2} = \Delta n_{i+1} - \varepsilon$.

La Figure 2 indique, en fonction de λ , les variations de Δn mesuré par les méthodes A ou B, par D non corrigé, par D corrigé par la méthode ci-dessus.

On constate que, pour les longueurs d'onde grandes, l'accord devient maintenant bon entre les méthodes A, B et D.

Par contre, pour λ faible, on trouve cette fois, par la méthode D corrigée des Δn inférieurs à ceux de la méthode A. Cela tient à ce que la courbure de la courbe $\Delta n = f(\lambda)$ devient importante dans cette région et l'hypothèse $\Delta n_i + 2 = \Delta n_i + 1 - \varepsilon = \Delta n_i - 2\varepsilon$ est alors insuffisante.

Pour exploiter entièrement les résultats expérimentaux il convient donc

- d'effectuer la correction en ε dans la région de faible courbure ($0,6$ à $0,7 \mu$ pour le MBBA) pour obtenir un Δn_j de référence exact;
- d'utiliser la relation 1 sous la forme

$$\Delta n_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_j} \Delta n_j + \frac{(j - i)\lambda_i}{e}$$

pour obtenir tous les autres points.

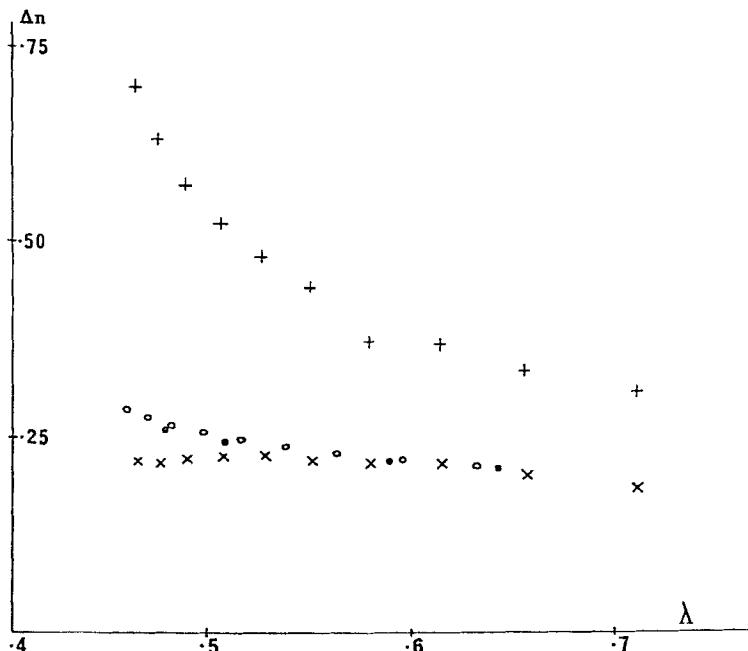


FIGURE 2 Mesure de Δn . + Méthode D sans correction; \circ Méthode D exploitée par relation (1) à partir d'un point; \times Méthode D avec correction en ε ; ● Mesures au prisme selon MBG.³

Les résultats obtenus par l'exploitation complète d'un spectre cannelé par cette dernière méthode sont représentés Figure 2.

Pour la méthode C, la formule 1 devient:

$$\frac{n_i}{\lambda_i} - \frac{n_j}{\lambda_j} = \frac{j - i}{2e} \quad (3)$$

n représentant soit n_0 , soit n_e

Une correction de même nature est donc applicable.

La courbure de chacune des courbes $n_0 = f(\lambda)$ et $n_e = g(\lambda)$ étant plus grande, la correction en ε est insuffisante, même pour λ grand.

Toutefois, nous avons vérifié que la méthode C, en prenant un point de référence mesuré par A, et en appliquant (3) conduit à des résultats corrects (Figure 3).

CONCLUSION

Nous avons montré que l'incompatibilité apparente entre les mesures sur cellules prismatiques et celles sur cellules parallèles n'est pas imputable aux

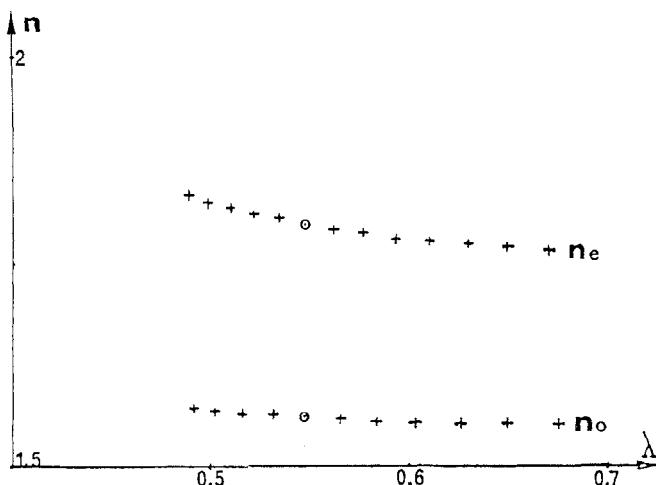


FIGURE 3 Mesure de n_o et n_e avec la méthode C, exploitée par la relation (3) à partir de références à $0,5460 \mu\text{m}$.

propriétés du cristal liquide; elles tiennent uniquement à l'utilisation abusive d'une formule habituellement utilisée lorsque Δn varie peu.

La correction que nous proposons permet de s'affranchir entièrement de la détermination annexe d'une valeur particulière de Δn : toute l'expérimentation peut alors se faire en cuve parallèle; on conserve alors tous les avantages des mesures à λ variable: large domaine de fréquence, nombreuses valeurs expérimentales et surtout possibilité d'orientation par un champ électrique bien défini.

Bibliographie

1. A. Saupe et W. Maier, *Z. naturforschg.*, **16a**, 816 (1961).
2. M. F. Vuks, *Optics and spectroscopy*, **20**, 361 (1966).
3. M. Brunet Germain, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **271B**, 1075 (1970).
4. R. Chang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **28**, 1-8 (1974).
5. R. Chang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **30**, 155-165 (1975).
6. W. Kuczynski et B. Stryla, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **31**, 267-273 (1975).
7. I. Haller, H. A. Huggins, et M. J. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 53-59 (1972).