

DEUX METHODES PHOTOTHERMIQUES A L'ETUDE D'UNE PREPARATION DE CONTACT D'UN MELANGE BINAIRE DE CRISTAUX LIQUIDES

S. Delenclos, C. Kolinsky, S. Longuemart, A. Hadj Sahraoui and
J. M. Buisine*

Laboratoire de Thermophysique de la Matière Condensée, Université du Littoral Côte d'Opale,
145 avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

(Reçu le 8 Mai 2002; la forme révisée le 19 Juillet 2002)

Abstract

The photopyroelectric (PPE) method is proposed as a sensitive technique to study a binary mixture of liquid crystals in a contact preparation. The photothermal signal is generated while scanning the contact preparation. The crystal–smectic A, smectic A–nematic, and nematic–isotropic interphase boundaries are detected. The displacement of these boundaries due to the variation of the temperature is monitored. The study of these displacements allows us to draw the complete temperature–concentration phase diagram of a binary mixtures.

Keywords: contact preparation, liquid crystals, phase diagram, photopyroelectric technique, photothermal deflection

Introduction

Les diagrammes de phase isobares concentration–température de mélanges binaires sont utilisés pour étudier les domaines de stabilité des mésophases. Ils permettent également de déterminer les séquences de phase de ces mélanges et d'identifier les phases de nouveaux composés en appliquant le critère de miscibilité : si deux composés sont miscibles en toutes proportions pour une mésophase donnée, les mésophases correspondantes des corps purs sont de même type. Généralement ces diagrammes de phase sont établis en utilisant la calorimétrie différentielle ou la thermomicroscopie appliquées à des échantillons de concentration fixée. Une autre méthode, la méthode de contact, imaginée par Kofler et Kofler [1], consiste en l'observation sous microscope optique d'une préparation de contact d'un mélange binaire ; l'avantage ici est de regrouper, sur un seul échantillon, toutes les concentrations possibles du mélange binaire, réduisant ainsi la quantité de matériau utilisé. Ces observations sous microscope reposent sur

* Author for correspondence: E-mail: hadj@univ-littoral.fr

l'identification des textures de phase. L'efficacité de cette technique dépend donc de l'habileté de l'observateur à distinguer deux phases successives ; ceci devient très difficile lorsque deux textures sont similaires ou lorsque les transitions sont faiblement du 1^{er} ou du 2^{ème} ordre.

Depuis quelques années les méthodes photothermiques ont été appliquées à l'étude des transitions de phase dans les cristaux liquides où elles ont notamment permis de détecter à la fois des transitions du 1^{er} et du 2^{ème} ordre [2]. En effet, le signal photothermique dépend des propriétés thermiques et optiques de l'échantillon. L'information contenue dans ce signal caractérise une région de l'échantillon limitée au point d'impact du faisceau exciteur sur l'échantillon. En déplaçant ce point sur sa surface, toute variation des propriétés thermiques et/ou optiques peut être détectée. En particulier, le balayage d'une préparation de contact permettra de détecter la position des différentes interphases et leurs déplacements avec la température rendant ainsi possible le tracé du diagramme de phase isobare concentration-température d'un mélange binaire. En outre cette technique rendra plus objective la détermination et la localisation des domaines d'existence des différentes phases.

Le travail présenté ici est consacré à la réalisation d'un tel diagramme. Le mélange binaire utilisé présentant des transitions du 1^{er} et du 2^{ème} ordre est le mélange de deux composés cristal liquide commerciaux.

Deux méthodes photothermiques différentes par leur mode de détection ont été utilisées pour ce travail : la détection mirage colinéaire [3] et la détection photopyroélectrique [4, 5].

Composés et préparation de l'échantillon

Les composés étudiés sont le 4-*n*-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) et le 4-*n*-octyl-oxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB). Les échantillons étudiés sont préparés par la méthode de contact ; celle-ci consiste à observer sous microscope optique une 'préparation de contact' en fonction de la température et à noter les températures auxquelles des changements de texture ont lieu. Cette préparation est un mélange binaire de cristaux liquides dont on connaît les températures de transition des corps purs. Les différentes étapes de son élaboration à partir de deux corps A et B sont représentées schématiquement sur la figure 1. La première étape consiste à déposer sur le support, à proximité de la lame de verre, le composé A dont la température de fusion T_A^F est la plus élevée. A une température $T > T_A^F$ ce composé s'introduit par capillarité entre le support et la lamelle (étape 2). Le refroidissement du composé A permet de stopper la propagation par capillarité et de laisser un espace libre pour le composé B. Ce dernier est inséré de la même manière que le composé A à une température T telle que $T_B^F < T < T_A^F$ (étape 3). Une fois le contact établi les deux composés diffusent l'un dans l'autre (étape 4). On obtient à chaque extrémité de la préparation les deux corps purs et dans la zone de contact toutes les compositions intermédiaires du mélange A-B. Dans la suite, on appellera 'interphase' la limite de séparation de deux phases adjacentes. Le gradient de concentration ainsi formé n'est pas linéaire et varie avec le temps. Cependant, cette variation étant très lente, le gradient de concentration peut être

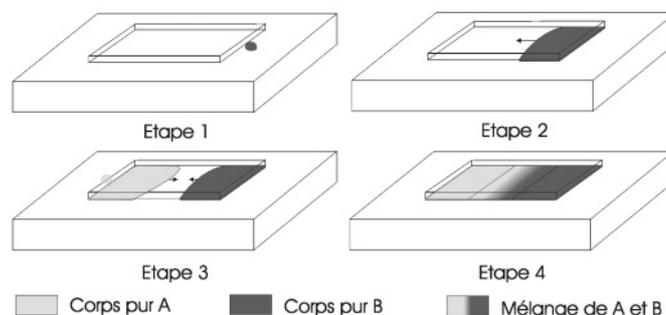


Fig. 1 Les différentes étapes d'élaboration d'une préparation de contact de deux corps A et B

considéré comme constant sur la durée d'une observation. La concentration ne pouvant être déterminée exactement en chaque point de la préparation, la méthode reste qualitative.

Le diagramme de phase concentration-température du mélange binaire 8CB-8OCB obtenu par les méthodes classiques (microscopie optique et calorimétrie différentielle) sur des échantillons de composition fixe est présenté figure 2a. Les deux composés présentent, sous pression atmosphérique, les phases cristal (K), smectique A (S_A), nématique (N) et isotrope (I). On observe un comportement eutectique pour le mélange des phases solides et une miscibilité totale pour les phases smectique A, nématique et liquide.

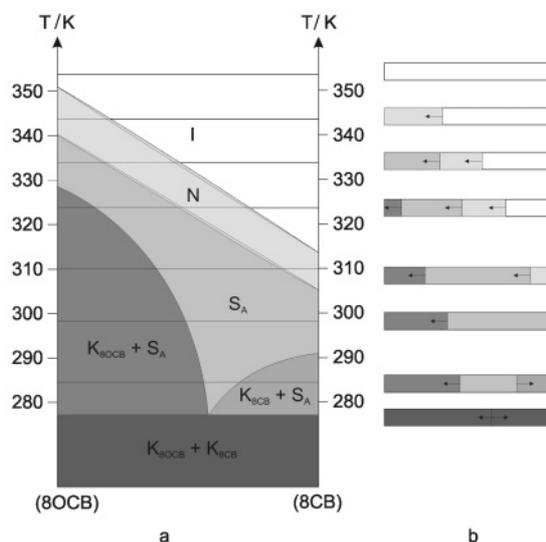


Fig. 2 Diagramme de phase d'un mélange binaire 8CB-8OCB (a) ; Représentation schématique de l'évolution de la préparation de contact en fonction de la température (b)

Une préparation de contact d'un tel mélange aurait une évolution avec la température telle que décrite par la figure 2b. A une température donnée, la préparation présente une ou plusieurs phases. L'étude en fonction de la température du déplacement des interphases observées sur la préparation permet le tracé de l'allure générale du diagramme de phase du mélange binaire étudié.

Dispositifs expérimentaux

La mise en œuvre expérimentale des deux méthodes photothermiques utilisées nécessite le montage représenté sur la figure 3.

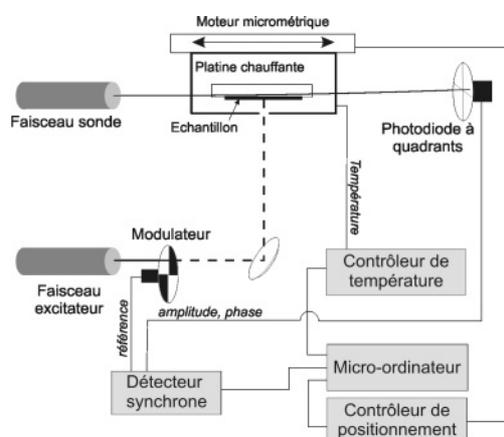


Fig. 3 Montage expérimental pour l'étude d'une préparation de contact

La création de la chaleur au sein de l'échantillon est obtenue à l'aide d'un laser infrarouge He-Ne (Photonetics) de longueur d'onde $\lambda=3,39 \mu\text{m}$ et de puissance 8 mW ou d'un laser Argon ($\lambda=580 \text{ nm}$) de puissance variable. La puissance est choisie relativement faible afin de ne pas induire un échauffement trop important au sein de l'échantillon étudié. Le faisceau pompe est focalisé à l'aide d'une lentille en fluorure de calcium CaF_2 de distance focale égale à 50 mm. Le diamètre du faisceau sur la surface de l'échantillon est l'ordre de $80 \mu\text{m}$.

La modulation du faisceau excitateur est obtenue à l'aide d'un modulateur (Stanford SR 540) constitué d'un disque à secteurs entraîné par un moteur à champ tournant. Sa vitesse ajustable est stabilisée par un asservissement en fréquence. Le disque utilisé comporte quatre secteurs. La fréquence peut être choisie entre 2 et 100 Hz. Une diode électroluminescente et un phototransistor placés de part et d'autre du disque délivrent un signal électrique de référence, modulé à la même fréquence que l'excitation lumineuse.

Une détection synchrone (Stanford Research SR830) amplifie le signal photothermique et délivre son amplitude et sa phase. L'ensemble des données est recueilli par un micro-ordinateur via une connexion IEEE.

Détection mirage colinéaire

Le dispositif de détection (Fig 4a) comporte un laser sonde et un détecteur de position quatre plages qui permet de mesurer l'angle de déviation de ce faisceau sonde. Chaque plage est une photo-diode polarisée en inverse et fonctionnant en mode photorésistif. Ces quatre diodes sont utilisées deux à deux pour mesurer soit la déviation normale, soit la déviation transversale. Le laser sonde He-Ne (NEC) utilisé émet dans le visible ($\lambda=632,8$ nm) et possède une puissance de 1,5 mW. Il présente une grande stabilité directionnelle et une bonne stabilité d'intensité. Le diamètre de sortie du faisceau est de 0,65 mm. Une lentille de focale 12,5 cm permet d'obtenir un faisceau de 65 μm de rayon au niveau de la zone d'interaction.

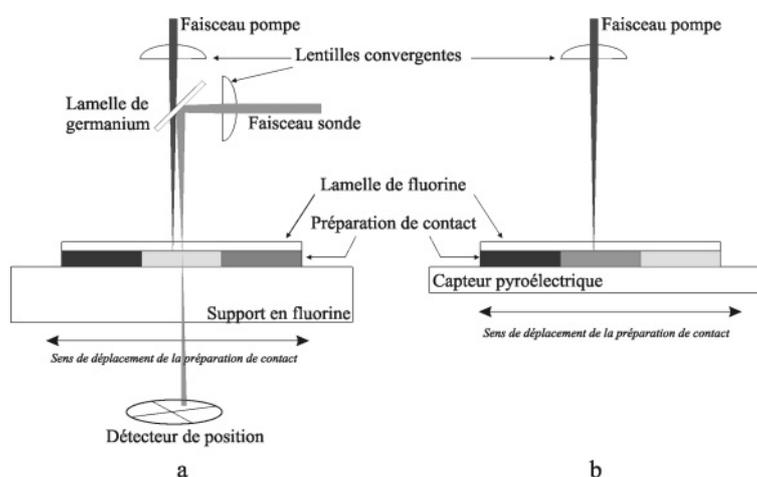


Fig. 4 Dispositifs de détection des différentes méthodes photothermiques ;
a – détection mirage colinéaire ; b – détection photopyroélectrique

L'échantillon est placé entre une lamelle et un support tous deux en fluorine, transparents à la longueur d'onde du faisceau sonde et du faisceau pompe. Les dimensions de l'échantillon sont de 7×15 mm pour une épaisseur de 20 à 70 μm .

La préparation est placée dans une platine chauffante Mettler FP 90 pilotée par un programmeur Mettler HT. Celui-ci permet de réguler la température entre 293 et 473 K à une vitesse minimale de $0,1 \text{ K min}^{-1}$. Afin de sonder l'échantillon, des ouvertures ont été réalisées sur les faces latérales du four. L'ensemble échantillon-platine est monté sur une plate-forme de translation motorisée à déplacements micrométriques (moteur pas à pas UT 100, résolution de $0,1 \mu\text{m}$) qui permet de déplacer la préparation par rapport aux deux faisceaux.

Détection photopyroélectrique

Le dispositif utilisé dans la détection photopyroélectrique (PPE) est présenté sur la figure 4b. Il est constitué d'un capteur pyroélectrique de LiTaO_3 de 330 μm d'épaisseur et recouvert d'une électrode en or sur chacune de ses faces.

La préparation est réalisée entre une lamelle de fluorine et le capteur pyroélectrique. Ceci rend plus difficile l'élaboration de la préparation de contact à élaborer en raison de la rugosité de la surface. L'écoulement de la phase fluide entre la lamelle et le capteur pyroélectrique étant ralenti, la diffusion par capillarité est entravée. Les dimensions de la préparation sont les mêmes que celles citées précédemment. La platine chauffante utilisée pour cette détection est une Linkam LTS 350 pilotée par un programmeur Linkam TMS 93. Elle permet d'obtenir une régulation en température entre 223 et 623 K à une vitesse minimale de $0,01 \text{ K min}^{-1}$. Elle est également montée sur une plate-forme de translation à déplacements micrométriques.

Résultats

Détection de l'interphase cristal-smectique A

La phase cristalline étant constituée de polycristaux, le faisceau sonde est diffusé à la traversée de l'échantillon. En conséquence, il n'est pas possible de détecter l'interphase cristal-smectique A par la détection mirage colinéaire.

L'interphase K-S_A a donc été étudiée au moyen de la détection photopyroélectrique, le dispositif expérimental étant celui décrit dans le paragraphe précédent. La vitesse du moteur de micro-positionnement est de $10 \mu\text{m s}^{-1}$, la fréquence de modulation de 180 Hz et le diamètre du faisceau pompe sur la surface de la préparation de $60 \mu\text{m}$. La fréquence utilisée permet d'augmenter le rapport signal/bruit ainsi que la sensibilité de détection [6].

La figure 5 montre l'évolution expérimentale de la phase du signal PPE autour de cette interphase à différentes températures, respectivement : 298, 306, 314, 317, 322, 326 K. Une nette diminution de la phase du signal est observée lorsque le faisceau pompe passe du cristal au smectique. L'interphase se déplace avec la température. La vitesse moyenne de déplacement est de $24 \mu\text{m K}^{-1}$.

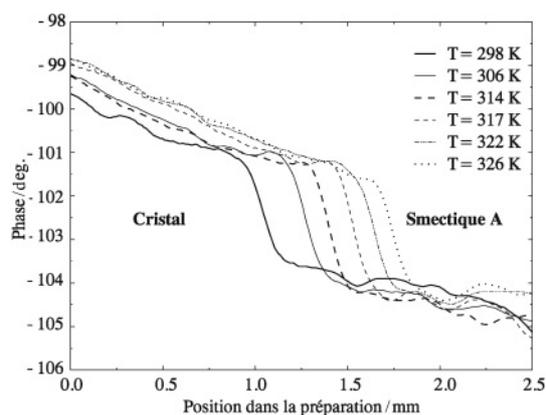


Fig. 5 Phase du signal photothermique en fonction du déplacement dans la préparation pour différentes températures. Résultats obtenus à l'aide de la détection photopyroélectrique ($f=180 \text{ Hz}$)

Le sens de ce déplacement montre que, dans la préparation de contact, le domaine de la phase smectique augmente au détriment de celui de la phase cristalline lorsque la température croît. Ce résultat est en conformité avec le diagramme de phase de ce mélange (Fig.2a).

Détection de l'interphase smectique A–nématique

L'interphase smectique A–nématique apparaît à partir de 305,5 K dans la zone où la concentration en 8CB est la plus élevée. Cette interphase est présente jusque 339 K, température à laquelle la phase smectique A disparaît.

La technique mirage colinéaire a permis la mise en évidence de cette interphase. La figure 6 montre l'évolution de l'amplitude de φ_c autour de la transition S_A –N pour différentes températures. L'interphase est caractérisée par un accroissement important de l'amplitude du signal. La phase smectique A disparaît au profit de la phase nématique lorsque la température augmente. Cela est en accord avec le diagramme de phase de la figure 2a. La vitesse de déplacement de l'interphase est en moyenne de $295 \mu\text{m K}^{-1}$.

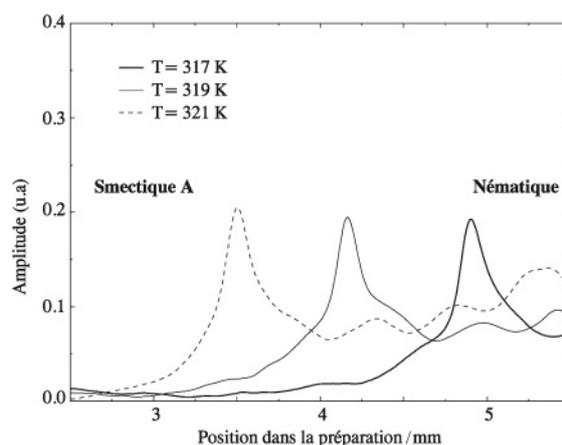


Fig. 6 Amplitude du signal photothermique en fonction du déplacement dans la préparation de contact pour différentes températures. Résultats obtenus à l'aide de la détection mirage colinéaire ($f=220$ Hz)

Cette interphase a également été détectée avec la technique photopyroélectrique. La figure 7 montre l'évolution de l'amplitude et de la phase du signal autour de la transition S_A –N pour différentes températures. A la température de 303 K, aucune variation du signal n'est visible dans la partie sondée puisque seule la phase smectique est présente. A 308 K, la phase nématique apparaît et l'interphase est caractérisée par un large pic sur l'amplitude et sur la phase du signal. Nous pouvons noter une diminution de la phase du signal de 4 degrés au passage de la phase S_A à la phase nématique. Cette variation provient des propriétés thermiques différentes pour chacune des deux phases en question. La disparition progressive de la phase smectique A au profit de la phase nématique est observée.

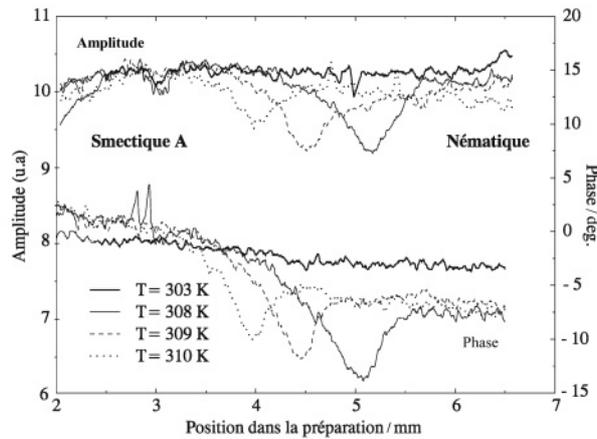


Fig. 7 Amplitude et phase du signal photothermique en fonction du déplacement dans la préparation de contact pour différentes températures. Résultats obtenus à l'aide de la détection photopyroélectrique ($f=180$ Hz)

Détection de l'interphase nématique–isotrope

Sur le diagramme de phase, la transition nématique–isotrope apparaît à $T=313,5$ K du côté où la concentration en 8CB est la plus élevée. La préparation a donc été sondée à des températures supérieures à 313,5 K afin de détecter cette interphase.

L'interphase a été détectée par la technique mirage. La figure 8 montre la variation de l'amplitude de φ_c autour de la transition N–I pour différentes températures. Comme pour la transition S_A –N, l'interphase est caractérisée par une augmentation de l'amplitude. Le déplacement moyen mesuré de l'interphase avec la température est de $360 \mu\text{m K}^{-1}$.

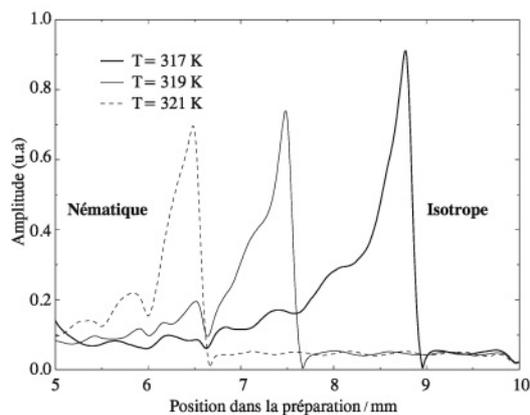


Fig. 8 Amplitude du signal photothermique en fonction du déplacement dans la préparation de contact pour différentes températures. Résultats obtenus à l'aide de la détection mirage colinéaire ($f=220$ Hz)

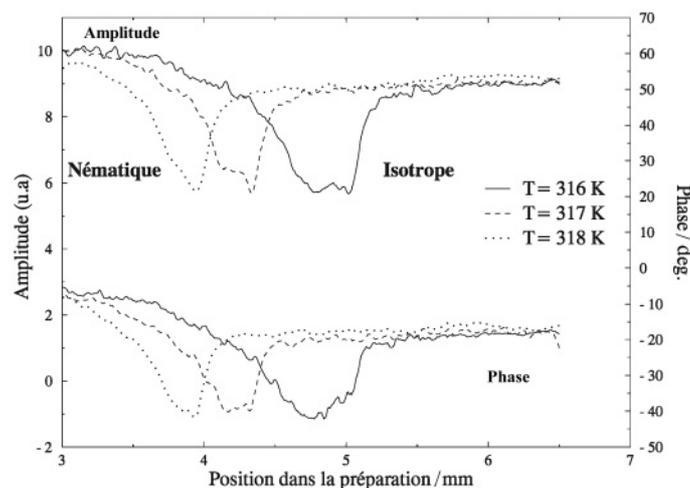


Fig. 9 Amplitude et phase du signal photothermique en fonction du déplacement dans la préparation de contact pour différentes températures. Résultats obtenus à l'aide de la détection photopyroélectrique ($f=180$ Hz)

La même étude a été réalisée sur cette interphase à l'aide de la technique PPE. La figure 9 montre l'évolution expérimentale de l'amplitude et de la phase du signal PPE autour de l'interphase N-I. Cette interphase est bien détectée et se caractérise par un large pic sur l'amplitude et la phase du signal PPE. Le déplacement moyen de l'interphase avec la température est d'environ $350 \mu\text{m K}^{-1}$ et s'effectue toujours dans la même direction.

Exploitation et discussion

Les résultats expérimentaux montrent que les deux techniques photothermiques utilisées sont très sensibles à la détection des interphases et au suivi de leur évolution avec la température. La détection photopyroélectrique présente l'avantage de pouvoir détecter les interphases faisant intervenir une phase cristalline. Pour la suite de la discussion, seuls les résultats obtenus par cette technique sont exploités.

Le déplacement de chacune des interphases en fonction de la température a été mesuré dans le but de reconstituer le diagramme de phase du mélange binaire 8CB-8OCB. Les points expérimentaux obtenus sont reportés sur la figure 10, qui représente l'évolution expérimentale, dans la préparation de contact, des différentes interphases en fonction de la température.

Le domaine d'existence des transitions N-I et S_A -N (entre 313 et 353 K) a été complètement étudié. Pour la transition K - S_A , seul le domaine de température au dessus de l'ambiante a pu être étudié. La comparaison de ce diagramme de phase avec celui de la figure 2a, permet de constater que les lignes de séparation de phases S_A -N et N-I présentent une allure différente. Ces lignes ne sont pas droites comme prévu. Cela s'explique par le fait que le profil de concentration dans la préparation

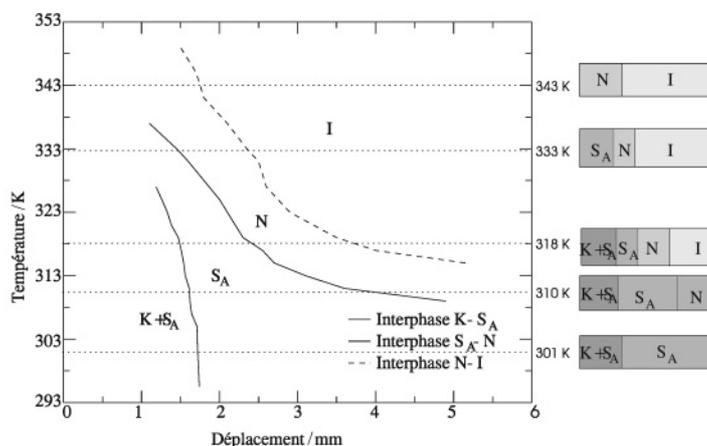


Fig. 10 Reconstitution du diagramme de phase d'après les résultats obtenus à l'aide de la technique photopyroélectrique

n'est pas linéaire. Par conséquent, la méthode de contact ne permet pas d'établir l'allure exacte d'un diagramme de phase. En revanche, une étude qualitative du diagramme obtenu permet d'analyser les propriétés de miscibilité des deux composés en présence. Ainsi, sur le diagramme de la figure 10, le domaine d'existence de la phase nématique est ininterrompu sur tout l'intervalle de concentration ce qui montre bien que les deux composés sont totalement miscibles pour cette mésophase.

Conclusion

L'étude d'une préparation de contact d'un mélange binaire de 8CB–8OCB a été réalisée à l'aide de deux méthodes photothermiques. Les résultats obtenus ont permis de détecter, de manière objective, les différentes interphases présentes dans la préparation. Il s'agit d'une nouvelle application des méthodes photothermiques.

L'allure générale du diagramme de phase concentration–température du mélange binaire a pu être reconstitué pour des températures supérieures à l'ambiante. Les résultats expérimentaux montrent que la technique photopyroélectrique est la mieux adaptée pour l'étude d'une préparation de contact.

Bibliographie

- 1 L. Kofler and A. Kofler, 'Thermomikromethoden zur Kennzeichnung organische Stoffe und Stoffgemische', Weinheim 1954.
- 2 M. Marinelli, U. Zammit, F. Mercuri and R. Pizzoferrato, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 1096.
- 3 A. Salazar, A. Sanchez-Lavega and J. Fernandez, *J. Appl. Phys.*, 74/3 (1993) 1539.
- 4 A. Mandelis and M. Zver, *J. Appl. Phys.*, 57 (1985) 4421.
- 5 M. Chirtoc and G. Mihailescu, *Phys. Rev.*, B 40 (1989) 9606.
- 6 A. Hadj Sahraoui, C. Kolinsky, S. Delenclos, A. Daoudi and J. M. Buisine, *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 12.