

Classification  
 Physics Abstracts  
 7.130 — 8.720 — 8.740

## PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES A LARGE BANDE DE FRÉQUENCES DU 4 CYANO 4' OCTYLBIPHÉNYL EN PHASES SMECTIQUE, NÉMATIQUE ET LIQUIDE (\*)

C. DRUON et J. M. WACRENIER

Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs, Université de Lille I,  
 59650 Villeneuve-d'Ascq, France

(Reçu le 1<sup>er</sup> juillet 1976, accepté le 4 octobre 1976)

**Résumé.** — Les résultats expérimentaux concernant les propriétés diélectriques à large bande de fréquences (1 Hz-1 GHz) du 4 cyano 4' octylbiphényl dans ses trois phases (smectique, nématique, liquide) sont présentés.

En régime quasi statique, l'évolution de la permittivité semble indiquer une tendance à l'association de molécules voisines.

En régime dynamique, on montre que l'anisotropie diélectrique est négative dans une partie de la bande de fréquences considérée et on propose une première interprétation des spectres diélectriques relevés.

**Abstract.** — In this paper, experimental results concerning the wide frequency band dielectric properties (1 Hz-1GHz) of 4 cyano 4' octylbiphenyl in its three phases (smectic, nematic, liquid) are reported.

In the quasi static regime, the evolution of the permittivity seems to show a possibility of association with neighbouring molecules.

In the dynamic regime, the dielectric anisotropy is shown to be negative in part of the frequency band studied and an interpretation of the observed dielectric spectra is suggested.

**1. Introduction.** — Les propriétés diélectriques des cristaux liquides ont fait l'objet de nombreuses publications [1-5]. Cependant, la plupart de ces travaux porte sur l'étude de produits en phase nématique. D'autre part, les résultats expérimentaux publiés sont en général relatifs à des bandes de fréquences très réduites. Ils ne font donc apparaître qu'une partie des phénomènes de relaxation diélectrique.

Le travail présenté ici concerne l'étude du 4 cyano 4' octylbiphényl commercialisé par la société BDH sous la référence K24. Ce produit présente les températures de transition suivantes :

cristal  $\xrightarrow{21,1^\circ}$  smectique A  $\xrightarrow{33,5^\circ}$  nématique  $\xrightarrow{40,8^\circ}$  liquide

Nous avons effectué les mesures de permittivité dans les trois phases : smectique, nématique, liquide et pour les deux orientations du directeur parallèle ou perpendiculaire au champ électrique appliqué. En régime statique l'anisotropie diélectrique du K24 est positive.

Les spectres diélectriques à large bande de fréquences relevés en phase smectique sont à notre connaissance les premiers obtenus. De plus, cette étude nous a permis de mettre en évidence divers phénomènes de relaxation et de montrer que l'anisotropie diélectrique est négative dans une partie du spectre hertzien relativement importante.

**2. Conditions expérimentales.** — Le relevé simultané des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  est effectué de 1 Hz à 1 GHz. Différentes méthodes de mesure sont utilisées. Suivant les gammes de fréquences, nous avons employé :

- entre 1 Hz et 100 kHz des ponts de capacité,
- entre 100 kHz et 100 MHz une méthode de résonance,
- entre 100 MHz et 1 GHz un mesureur de T.O.S.

Une seule cellule de mesure est utilisée pour la totalité de la bande de fréquences considérée. Elle est constituée par un condensateur plan localisé à l'extrémité d'une transition coaxiale. La distance inter-électrode est 300  $\mu\text{m}$ . La figure 1 donne un schéma mécanique simplifié de cette cellule. Un système de régulation thermique maintient la température de

(\*) Ce travail a été effectué dans le cadre d'une A.T.P. « Transitions de Phases » accordée par le C.N.R.S. à l'E.R.A., n° 454, Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs.

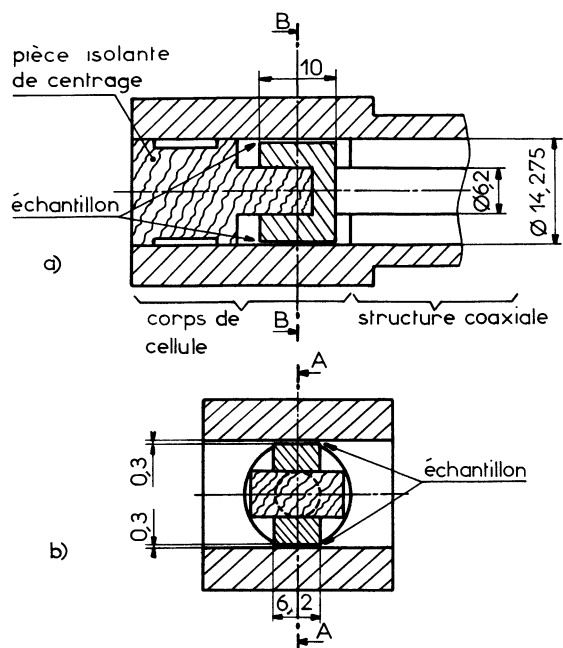


FIG. 1. — Schéma mécanique simplifié de la cellule de mesure : a) coupe longitudinale AA ; b) coupe transversale BB.

l'échantillon constante à 0,05 °C près. L'orientation en phase nématique est obtenue en plaçant la cellule dans l'entrefer d'un électro-aimant. Les effets d'orientation dus aux parois sont négligeables pour une induction magnétique supérieure à 4 kG.

L'orientation en phase smectique est obtenue par descente lente de la température du produit placé sous une induction magnétique de 11 kG. Lorsque la température est inférieure à la température de transition Nématique-Smectique, l'induction magnétique n'a plus d'influence sur l'orientation.

Les mesures sont effectuées soit à fréquence fixe et température de mesure variable, soit à température fixe et fréquence de mesure variable.

### 3. Présentation et analyse des résultats expérimentaux. — 3.1 RÉGIME QUASI-STATIQUE. —

La mesure de la permittivité quasi statique dans les différentes phases est effectuée à 100 kHz. Ce choix permet d'éviter les phénomènes de conductivité et de polarisation aux électrodes. La figure 2 donne l'évolution de  $\epsilon'_{\parallel}$ ,  $\epsilon'_{\perp}$  et  $\epsilon'_{\text{iso}}$  en fonction de la température de mesure.

L'examen de cette figure montre que la permittivité, dans aucune des phases, n'évolue suivant une loi en  $1/T$ . Les variations observées peuvent être la conséquence d'une tendance à l'association de molécules voisines du matériau mésomorphe dans ses différentes phases. Une étude systématique en phase diluée doit permettre de préciser la nature de ces associations. Ce travail est en cours.

3.2 MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ. — Le relevé des spectres  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence indique

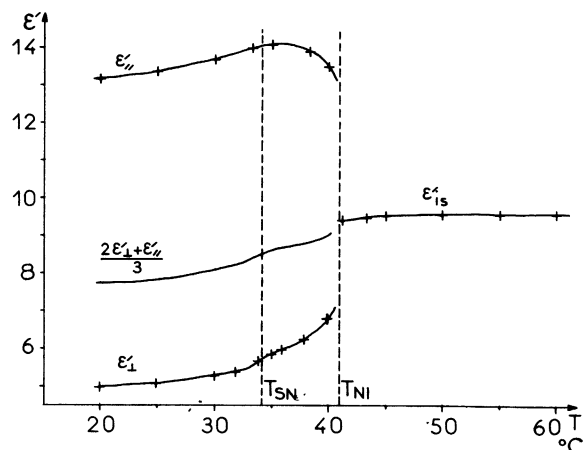


FIG. 2. — Evolution de la permittivité quasi statique avec la température de mesure.

que le K24 présente pour des fréquences inférieures à 100 kHz une conductivité qui dépend fortement de la phase. On obtient :

— dans la phase smectique

$$(T = 27 \text{ °C}) : \sigma = 1,3 \times 10^{-8} \text{ S}$$

— dans la phase nématique

$$(T = 37 \text{ °C}) : \sigma = 6 \times 10^{-8} \text{ S}$$

— dans la phase isotrope

$$(T = 45 \text{ °C}) : \sigma = 1,7 \times 10^{-7} \text{ S}.$$

3.3 RÉGIME DYNAMIQUE. — Nous donnons les diagrammes de Cole et Cole obtenus pour les conditions de mesure suivantes :

—  $T = 27 \text{ °C}$  en phase smectique dans les deux directions de mesure (Fig. 3).

—  $T = 37 \text{ °C}$  en phase nématique dans les deux directions de mesure (Fig. 4).

—  $T = 45 \text{ °C}$  en phase isotrope (Fig. 5).

On remarque que pour une phase anisotrope à une température de mesure donnée, l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence est très différente suivant la direction de mesure. En particulier :

— Pour la direction de mesure  $E \parallel n$  les diagrammes se présentent sous forme de demi-cercles centrés sur l'axe des abscisses et sont donc de type Debye.

— Pour la direction de mesure  $E \perp n$ , leur forme laisse prévoir une distribution en domaines élémentaires.

— Pour la phase isotrope, le diagramme obtenu est distribué, cependant, il apparaît nettement que la partie basse fréquence est de type Debye.

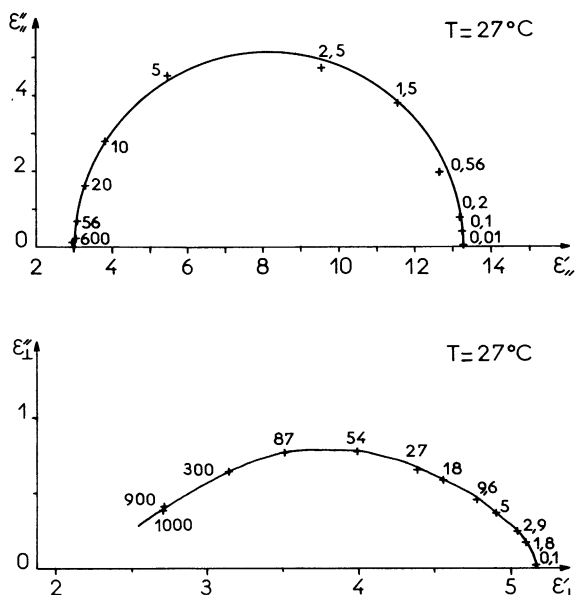


FIG. 3. — Diagrammes de Cole et Cole pour la phase smectique (les fréquences sont données en MHz).

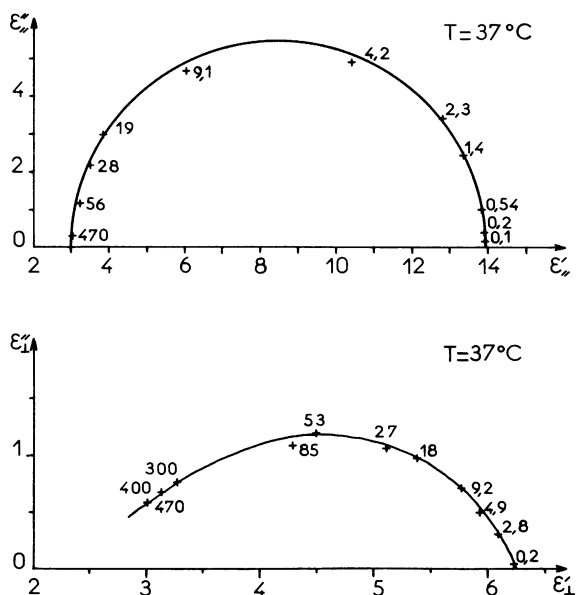


FIG. 4. — Diagrammes de Cole et Cole pour la phase nématique (les fréquences sont données en MHz).

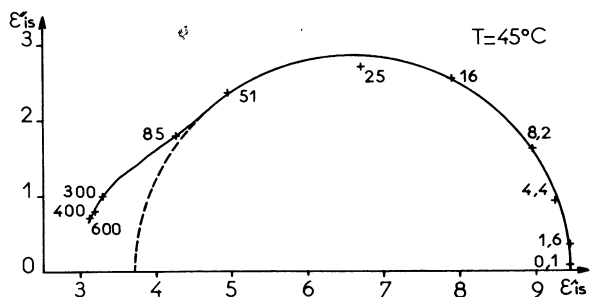


FIG. 5. — Diagramme de Cole et Cole pour la phase isotrope (les fréquences sont données en MHz).

Nous avons tracé également l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$  en fonction de la fréquence pour les deux phases. La figure 6 montre que cette anisotropie est négative, dans une bande de fréquence située au voisinage de 10 MHz et s'étendant sur plus d'une décade, aussi bien en phase smectique qu'en phase nématique.

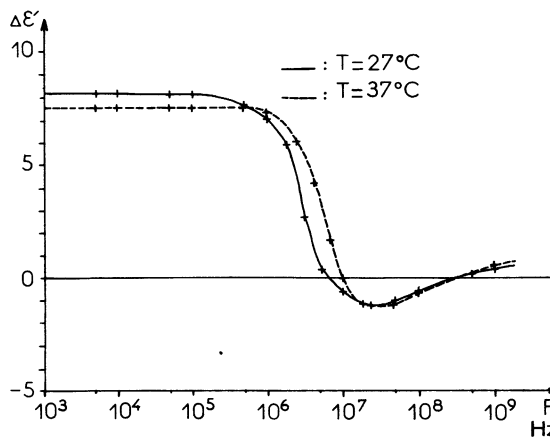


FIG. 6. — Evolution de l'anisotropie diélectrique avec la fréquence.

**4. Interprétation des résultats expérimentaux.** —

La molécule du K24 se présente sous une forme allongée. Son moment dipolaire  $\mu$  est situé suivant l'axe longitudinal et vaut environ 4,5 D. Il est constitué essentiellement par le moment dipolaire de la liaison C.N.

Un potentiel nématique [6] ou smectique apparaît suivant la phase. Il oriente l'axe des molécules parallèlement à l'axe du directeur  $n$ . Les molécules peuvent être animées, par rapport à cette position moyenne, de différents mouvements de rotation ou de libration. En particulier, il peut exister un mouvement de réorientation autour d'un axe perpendiculaire au directeur par dessus la barrière de potentiel nématique ou smectique.

C'est ce dernier mouvement qui est responsable du phénomène de relaxation de type Debye observé dans le cas où le champ  $E$  est parallèle à  $n$ . L'existence de la barrière de potentiel explique la faible valeur de la fréquence critique (3 MHz ou 6 MHz suivant la phase). L'importance du moment dipolaire de la molécule est responsable de la grande amplitude de ce domaine (5,1 ou 5,5). Enfin, l'absence de distribution résulte du seul mécanisme mentionné ci-dessus.

Par contre, les diagrammes de Cole et Cole obtenus lorsque le champ  $E$  est perpendiculaire à  $n$  semblent être liés à des mécanismes plus complexes. Ces derniers peuvent correspondre à des phénomènes d'association, à des mouvements de rotation de bouts de chaînes ou encore aux mouvements de libration de la molécule dans son puits de potentiel. Une étude de la décomposition des diagrammes considérés en domaines élémentaires doit permettre de préciser ces mécanismes.

Enfin, dans la phase isotrope, la partie basse fréquence du diagramme de Cole et Cole correspond à un domaine de type Debye de fréquence critique 25 MHz et d'amplitude 2,8. La faible valeur relative de cette fréquence critique montre que ce domaine n'est pas dû à un simple mécanisme de rotation de molécules. Il semble plutôt lié à une durée de vie de liaison des molécules associées.

L'existence d'une absorption lorsque le champ  $E$  est perpendiculaire à  $n$  pour des fréquences inférieures à 10 MHz ainsi que la variation de la permittivité quasi-statique en fonction de la température dans les différentes phases paraît confirmer l'existence de ces associations.

**5. Conclusion.** — Nous avons présenté les résultats d'une étude expérimentale de la relaxation diélectrique du 4 cyano 4' octylbiphényl dans les phases smec-

tique, nématique et isotrope. L'évolution de la permittivité quasi-statique avec la température laisse prévoir une tendance à l'association de molécules voisines. Les diagrammes de Cole et Cole relevés indiquent un mécanisme de relaxation lié au moment dipolaire de la molécule lorsque le champ électrique appliqué est parallèle au directeur pour les deux phases smectique et nématique. Dans ces phases, pour l'autre direction de mesure et dans la phase isotrope, les mécanismes de relaxation sont plus complexes. De plus, nous avons montré que l'anisotropie diélectrique est négative dans une bande de fréquence située vers 10 MHz pour les phases smectique et nématique. Il semble intéressant de poursuivre ce travail par une décomposition des diagrammes de Cole et Cole en domaines élémentaires ainsi que par une étude de l'énergie d'activation de ces différents domaines. Les résultats devraient permettre une interprétation plus précise des mécanismes de relaxation observés.

#### Bibliographie

- [1] MAIER, W. and MEIER, G., *Z. Naturforsch.* **16a** (1961) 1200.
  - [2] MIRCEA-ROUSSEL, A., RONDELEZ, F., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2311.
  - [3] PARNEIX, J. P., CHAPOTON, A. et CONSTANT, E., *J. Phys.* **36** (1975) 1143.
  - [4] DE JEU, W. H., LATHOUWERS, Th. W., *Chem. Phys. Lett.* **28** (1974) 239.
  - [5] DE JEU, W. H., LATHOUWERS, Th. W., BORDEWIJK, P., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 40.
  - [6] MARTIN, A. J., MEIER, G. et SAUPE, A., *Symp. Faraday Soc.* **5** (1971) 119.
-