

BIREFRINGENCE OF MIXED LIQUID CRYSTALS

Mrs. Viyada Busyanond



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1973

การหักเหเชิงซ้อนของผลึกเหลวผสม

นาง วิยะดา มุขยานนท์

004778

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2516

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn
University in partial fulfillment of the requirements
for the Degree of Master of Science.

B. Tamthai

.....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Lam Bhanat.....Chairman

Wijit Sanyathan.....

Preedeepon Rinchawan.....

Rachanee Rukveeradhum.....

Thesis Supervisor

Dr. Rachanee Rukveeradhum

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การหักเหเชิงซ้อนของผลึกเหลวผสม
ชื่อ นางวิยะดา บุษยานนท์ แผนกวิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2515

บทคัดย่อ

การหักเหเชิงซ้อนของแสงโดยผลึกเหลวแบบนีมาติก 6 ชั้น และผลึกเหลวผสม 4 ระบบ ใ้รับการศีกษาโดยใช้สเปคโตรมิเตอร์ ใช้วิธีเบี่ยงเบนน้อยสุดในการวัดเส้นสเปคตรัมของรังสีเอ็กซ์ทรอดิเนอะรีและรังสีออติเนอะรี ปริซึมของผลึกเหลวถูกสร้างโดยวิธีของซาเทอะเลนและเพลเลทค่าดัชนีหักเหของผลึกเหลวผสมคำนวณได้จากสูตร

$$n = \frac{A + \sigma m}{A}$$



เมื่อ σm เป็นมุมเบี่ยงเบนน้อยสุด และ A เป็นมุมยอดของปริซึมของผลึกเหลวซึ่งมีค่าน้อยกว่า 10 องศา

พบว่าผลึกเหลวแบบนีมาติกเป็นผลึกชนิดแกนเดี่ยวซึ่งแสดงคุณสมบัติการหักเหเชิงซ้อนของแสงอย่างเด่นชัด กล่าวคือ ค่าดัชนีหักเหของผลึกเหลวไวต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ เมื่อผลึกเหลวแบบนีมาติกถูกทำให้ร้อนค่าดัชนีหักเหของออติเนอะรีจะเพิ่มขึ้นขณะเดียวกันค่าดัชนีหักเหของเอ็กซ์ทรอดิเนอะรีลดลง ที่จุดเปลี่ยนจากสภาวะนีมาติกเป็นไอโซทรอปิกค่าดัชนีหักเหจะเปลี่ยนอย่างไม่ต่อเนื่องกันและค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อนของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น อุณหภูมิซึ่งเปลี่ยนจากสภาวะนีมาติกเป็นไอโซทรอปิกของผลึกเหลวผสมจะอยู่ระหว่างอุณหภูมิซึ่งเปลี่ยนจากสภาวะนีมาติก

เป็นไอโซทรอปิกของผลึกเหลวคริสตัล

การศึกษามุ่งไปยังค่าดัชนีหักเหของเอ็กซ์ทรอดิเนอะรี ค่าดัชนีหักเหของออติเนอะรี ค่าดัชนีหักเหเฉลี่ย และค่าดัชนีหักเหของของเหลวไอโซทรอปิก ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ส่วนผสมต่างๆ ตัวอย่างเช่น ในกรณีของผลึกเหลวผสมระหว่าง อีพีพีเฮฟ กับ บีอีพีพีพี นั้น จากกราฟระหว่างค่าดัชนีหักเหที่ส่วนผสมต่างๆกับอุณหภูมิ พบว่า ส่วนผสมยูเทคติก (ประมาณ 48 เปอร์เซ็นต์ของ บีอีพีพีพี) ให้ค่าต่ำสุดของค่าดัชนีหักเหที่แต่ละอุณหภูมิ ที่เป็นเช่นนี้อาจจะอธิบายได้โดยอาศัยการเกิดซูเปอร์สตรัคเจอร์และการจับกลุ่มและวิธีการจัดตัวของโมเลกุลบริเวณยูเทคติก หรืออาจจะเกิดจากซีส-ทรานส์ ไอโซเมอโรเซชันของสารที่ผสมอยู่นั้นซึ่งเป็นเหตุให้ค่าโพลาไรเซชันบิลิตีลดลงได้เช่นกัน

Thesis Title Birefringence of Mixed Liquid Crystals.
Name Mrs. Viyada Busyanond Department of Physics
Academic Year 1972

ABSTRACT

The optical birefringence of six nematic liquid crystals and four binary systems was studied by the aid of a spectrometer. The method of minimum deviation was used to measure the two spectral lines of the extraordinary and ordinary rays. The small-angle prism of liquid crystals was formed by the method that Chatelain and Pellet had described. The extraordinary and ordinary indices of refraction have been calculated from the formula

$$n = \frac{\Delta + \delta_m}{\Delta}$$

where δ_m is an angle of minimum deviation and Δ is the angle of the liquid crystal prism which is less than 10 degrees.

It has been found that the nematic liquid crystals behave like positive uniaxial crystals. They exhibit strong birefringence, that is, the extraordinary ray has the higher refractive index than the ordinary ray. Their refractive indices are very sensitive to temperature. When a nematic liquid crystal is heated, the ordinary index increases, whereas the extraordinary index decreases. At the nematic-isotropic transition point, there is a discontinuous change in the refractive indices and the birefringence drops rapidly as the temperature increases. The isotropic transition temperatures of the nematic mixtures are in the range between the isotropic transition temperatures of their pure components.

The investigations have been concentrated on the temperature dependence of the extraordinary index (n_e), the ordinary index (n_o), the average index (\bar{n}) and the index of the isotropic liquid (n_i) at different compositions. It has been found, for example that for the system EPP-Hep:BEPCPC, the graphs of n_e , n_o and n_i at different compositions and temperatures, have distinct minima at each temperature at the eutectic composition of about 0.48 mole fraction of BEPCPC. This may be explained in terms of the superstructures, specific molecular clustering and modes of packing associated with the eutectic region. Also the cis-trans isomerization of the constituent compounds would cause a decrease in the polarizability.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

The author wishes to express her deep gratitude to Dr. Rachanee Rukveeradhum for her supervision throughout this study.

She is grateful to Dr. Freedeeporn Limcharoen for his helpful guidance, suggestions, discussions and for providing facilities for experimental works in the Physical Chemistry Laboratories, Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University.

The author is indebted to Miss Sukajit Leelaprute for her helpful suggestions and assistance in the experimental work.

Finally, she would like to thank the graduate students in the Division of Physical Chemistry and Chemical Physics, Faculty of Science, Mahidol University, for their discussions and their readiness to help.

CONTENTS



	Page
ABSTRACT (Thai)	iv
ABSTRACT (English)	vi
ACKNOWLEDGEMENTS	viii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
I.1 Historical Review	1
I.2 Purpose of Present Experiments	11
CHAPTER II EXPERIMENTAL DETAILS	12
II.1 Introduction	12
II.1.1 Liquid crystal prism	12
II.1.2 Materials	16
II.1.3 Preparation of mixtures	19
II.2 Instruments	19
II.3 Observation of Birefringence	22
II.4 Results	23
II.5 Limits of Inaccuracies	24
CHAPTER III DISCUSSION	83
III.1 General Theoretical Considerations	83
III.2 Discussion of Experimental Results	87
III.3 Concluding Remarks	93
REFERENCES	95
VITA	97

LIST OF TABLES

Table		Page
1	The names, structural formulae, abbreviations, and nematic ranges of six compounds	18
2	The refractive indices of the mixtures of PAA and PHAB	26
3	The refractive indices of the mixtures of FAA and BEPCPC	31
4	The refractive indices of the mixtures of EPP-Hep and BEPCPC	38
5	The refractive indices of the mixtures of EPPU and MBAPA	43
6	The coefficients of volume expansion of the mixtures of PAA and PHAB	91
7	The coefficients of volume expansion of the mixtures of PAA and BEPCPC	92
8	The coefficients of volume expansion of the mixtures of EPP-Hep and BEPCPC	92
9	The coefficients of volume expansion of the mixtures of EPPU and MBAPA	93

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	Indices of refraction of EB MBA	9
2	Indices of refraction of BB MBA	9
3	Schematic diagram of passage of a ray through a liquid crystal prism	13
4	Schematic diagram of apparatus	20
5	Schematic diagram of horizontal and vertical projections of the prism	21
6	Schematic diagram of horizontal and vertical projections of liquid crystal prism mounted on rotating instrument	22
7	The ordinary refractive index (n_o) of PAA, PHAB and their mixtures plotted against the relative temperature	52
8	The ordinary refractive index (n_o) of PAA, BEPCPC and their mixtures plotted against the relative temperature	53
9	The ordinary refractive index (n_o) of EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures plotted against the relative temperature	54
10	The ordinary refractive index (n_o) of EPPU, MBAPA and their mixtures plotted against the relative temperature	55
11	The extraordinary refractive index (n_e) of PAA, PHAB and their mixtures plotted against the relative temperature	56
12	The extraordinary refractive index (n_e) of PAA, BEPCPC and their mixtures plotted against the relative temperature	57
13	The extraordinary refractive index (n_e) of EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures plotted against the relative temperature	58

Figure	Page
14	The extraordinary refractive index (n_e) of EPPU, MBAPA and their mixtures plotted against the relative temperature 59
15	The contours of (n_e-1) in the temperature-composition plane of PAA and PHAB 60
16	The contours of (n_e-1) in the temperature-composition plane of PAA and BEPCPC 61
17	The contours of (n_e-1) in the temperature-composition plane of EPP-Hep and BEPCPC 62
18	The contours of (n_e-1) in the temperature-composition plane of EPPU and MBAPA 63
19	Perspective plots of the refractive indices n_e , n_o , n_i of PAA, PHAB and their mixtures in the temperature-composition plane 64
20	Perspective plots of the refractive indices n_e , n_o , n_i of PAA, BEPCPC and their mixtures in the temperature-composition plane 65
21	Perspective plots of the refractive indices n_e , n_o , n_i of EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures in the temperature-composition plane 66
22	Perspective plots of the refractive indices n_e , n_o , n_i of EPPU, MBAPA and their mixtures in the temperature-composition plane 67
23	Temperature dependence of the refractive indices of PAA, PHAB and their mixtures 68
24	Temperature dependence of the refractive indices of PAA, PHAB and their mixtures 69
25	Temperature dependence of the refractive indices of PAA, BEPCPC and their mixtures 70
26	Temperature dependence of the refractive indices of EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures 71

Figure		Page
27	Temperature dependence of the refractive indices of EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures	72
28	Temperature dependence of the refractive indices of EPPU, MBAPA and their mixtures	73
29	Temperature dependence of the refractive indices of EPPU, MBAPA and their mixtures	74
30	The double refraction of PAA, PHAB and their mixtures plotted against the difference between the temperature of measurement and the transition temperature	75
31	The double refraction of PAA, BEPCPC and their mixtures plotted against the difference between the temperature of measurement and the transition temperature	76
32	The double refraction of EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures plotted against the difference between the temperature of measurement and the transition temperature	77
33	The double refraction of EPPU, MBAPA and their mixtures plotted against the difference between the temperature of measurement and the transition temperature	78
34	Plots of $\ln \left[\frac{(\bar{n}^2 - 1)}{(\bar{n}^2 + 2)} \right]$ versus temperature for PAA, PHAB and their mixtures	79
35	Plots of $\ln \left[\frac{(\bar{n}^2 - 1)}{(\bar{n}^2 + 2)} \right]$ versus temperature for PAA, BEPCPC and their mixtures	80
36	Plots of $\ln \left[\frac{(\bar{n}^2 - 1)}{(\bar{n}^2 + 2)} \right]$ versus temperature for EPP-Hep, BEPCPC and their mixtures	81
37	Plots of $\ln \left[\frac{(\bar{n}^2 - 1)}{(\bar{n}^2 + 2)} \right]$ versus temperature for EPPU, MBAPA and their mixtures	82

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS



Abbreviations for Chemicals

BBMBA	p-Butoxybenzal-p-(β -methylbutyl) aniline
BEPCPC	n-Butyl p-(p-ethoxyphenoxy carbonyl) phenyl carbonate
EBMBA	p-Methoxybenzal-p-(β -methylbutyl) aniline
EPP-Hep	p-(p-Ethoxyphenylazo) phenyl n-heptanoate
EPP-Hex	p-(p-Ethoxyphenylazo) phenyl n-hexanoate
EPPU	p-(p-Ethoxyphenylazo) phenyl n-undecylenate
MBAPA	p-(p-Methoxybenzylidene) aminophenyl acetate
MBBA	N-(p-Methoxybenzylidene)-p-butylaniline
PAA	p-Azoxyanisole
PAP	p-Azoxyphenetole
PHAB	p,p'-di-n-Hexyloxyazoxybenzene

Symbols

A	the angle between the two faces of the prism
δ_m	minimum deviation angle
\bar{n}	average index
n_e	refractive index of extraordinary ray
n_i	refractive index of isotropic liquid
n_o	refractive index of ordinary ray
t_f	nematic-isotropic transition temperature
α	molecular polarizability
$\bar{\alpha}$	mean molecular polarizability
α_{\perp}	molecular polarizability perpendicular to the optic axis
α_{\parallel}	molecular polarizability parallel to the optic axis
β	volume expansion coefficient
τ	mole fraction