

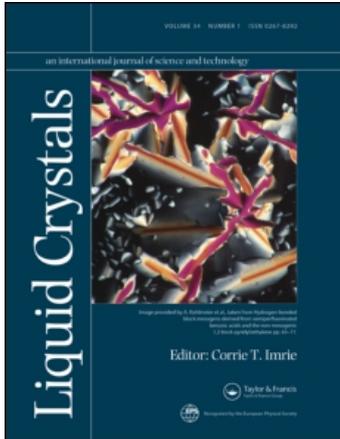
This article was downloaded by:

On: 26 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

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



Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926090>

Kritische akustische Relaxationsprozesse in der nematischen Mesophase von 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat

A. Drzymala^a

^a Technische Hochschule I. Lukasiewicz, Institut für Mathematik und Physik, Rzeszow, Polen

To cite this Article Drzymala, A.(1988) 'Kritische akustische Relaxationsprozesse in der nematischen Mesophase von 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat', *Liquid Crystals*, 3: 1, 43 – 50

To link to this Article: DOI: 10.1080/02678298808086348

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02678298808086348>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or 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.

Kritische akustische Relaxationsprozesse in der nematischen Mesophase von 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat

von A. DRZYMALA

Technische Hochschule I. Lukasiewicz, Institut für Mathematik und Physik,
35-959 Rzeszow, Polen

(Received 1 August 1986; accepted 16 May 1987)

Ultraschalluntersuchungen an 4-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat bestätigen für diese Verbindung eine kritische Absorption in der nematischen Mesophase. In der untersuchten chemischen Verbindung ist die kritische Absorption von Ultraschallwellen mit der Phasenumwandlung, nematische Mesophase— isotrope Flüssigkeit verbunden. Die charakteristischen Größen für den Prozess der kritischen akustischen Relaxation, Frequenz und Relaxationszeit, wurden errechnet. Sie wurde mit der Frequenz und Relaxationszeit im Fall der dielektrischen Relaxation verglichen. Die Beschreibung der Frequenz und der akustischen Relaxationszeit unter Anwendung von kritischen Exponenten wird beschrieben.

Critical acoustic relaxation process in the nematic phase of 4-*n*-hexyloxyphenyl-4'-methoxybenzoate

Ultrasound experiments were performed for the nematic mesophase of 4-*n*-hexyloxyphenyl-4'-methoxybenzoate. These measurements confirm the existence of a critical absorption in this substance. Here the absorption of ultrasound waves is connected with the phase transition from the nematic mesophase to the isotropic liquid. The characteristic quantities, namely frequency and relaxation time for the acoustical relaxation process, were determined. These data are compared to those obtained by the dielectric relaxation method.

1. Vorwort

Die Untersuchungen über Einwirkung von elastischen Wellen auf anisotrope Flüssigkeiten bilden eine Informationsquelle über ihre physikalische Eigenschaften. Besonderes Interesse verdienen Prozesse der akustischen Relaxation für Mega-Hertz-Frequenzen, die kritische Effekte begleiten. In den flüssigen Kristallen werden die Relaxationsprozesse mit Konformationseffekten und im Fall der kritischen Relaxation mit Phasenumwandlungen verbunden. Die Relaxationsprozesse in diesen Materialien sind eng mit der Temperatur verbunden, in der sich der flüssige Kristall befindet und mit der Ausbreitungsfrequenz der akustischen Welle. Die gleichzeitige Beobachtung von kritischen und konformations Prozessen nach akustischen Methoden ist nur dann möglich, wenn sich der untersuchte flüssige Kristall durch einen breiten Bereich der nematischen Mesophase kennzeichnet. Dies ergibt sich aus der Tatsache daß die durch die kritischen Prozesse in den flüssigen Kristallen hervorgerufene Absorptionserhöhung der akustischen Welle in einem bestimmten Temperaturbereich auftritt, in dem sie erheblich höher ist, als die mit den Konformationsprozessen verbundene Absorption. Die akustischen Parameter in der Nähe der Phasenumwandlung weisen

einen anomalen Verlauf auf: der Absorptionskoeffizient der Ultraschallwelle nimmt plötzlich zu und die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der Ultraschallwelle nimmt ab [1].

Während der Untersuchung des Effektes der kritischen Relaxation in flüssigen Kristallen werden drei Hauptmechanismen gefunden, die die kritische Zunahme der Ultraschallwellenabsorption in der nematischen Phase verursachen [2, 3]. Der erste Prozeß ist mit den Fluktuationen des Direktors verbunden, der zweite mit den Fluktuationen des Ordnungsparameters, der dritte mit dem kritischen Verlangsamten der Relaxation des Ordnungsparameters. Die erwähnten Prozesse haben einen ausschlaggebenden Anteil am gemessenen Wert der Ultraschallwellenabsorption bei Temperaturen bis ungefähr 15°C unterhalb der Temperatur der Phasenumwandlung—nematische Mesophase, isotrope Flüssigkeit [4]—was für zahlreiche flüssige Kristalle nicht als absolute Regel gelten muß. Um den mit dem kritischen Verlangsamten der Relaxation des Ordnungsparameter verbundenen Mechanismus zu charakterisieren bedienen wir uns der Formel, die für detaillierte Relaxationszeiten charakteristisch sind [2, 3]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha}{f^2} &= AD(x) + B, \\ \alpha\lambda &= CxD(x), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wo

$$A = \frac{2\pi 2\tau\varepsilon}{C_0}, \quad C = \frac{\pi C(f)\varepsilon}{C_0}, \quad \varepsilon = 1 - \frac{C_0^2}{C^2},$$

$$D(x) = \frac{1}{1+x^2}, \quad X = \frac{f}{f_R}$$

Es bedeuten: C_0 , Ultraschallwellengeschwindigkeit für Frequenzen außerhalb der Dispersion; $C(f)$, Ultraschallwellengeschwindigkeit für die jeweilige Frequenz; C_∞ , Ultraschallwellengeschwindigkeit für hohe Frequenzen; B , Konstante, die dem klassischen Teil der Absorption entspricht; α , Absorptionskoeffizient; f , Frequenz; f_R , Resonanzfrequenz; λ , Wellenlänge.

Den mit den Fluktuationen des Ordnungsparameters verbundenen Relaxationsmechanismus drücken wir nachstehend aus

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha}{f^2} &= AF(y) + B, \\ \alpha\lambda &= C \frac{F(y)}{y}; \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

es bedeuten:

$$F(y) = \sqrt{(2y^3)[\sqrt{(y + \sqrt{1+y^2})} - \sqrt{2y}]}, \quad y = \frac{f_R}{4,2f}. \quad (3)$$

Die kritische Relaxation in flüssigen Kristallen kennzeichnet sich durch die spezifische Abhängigkeit von $(\alpha\lambda)_{\max}$ von der Temperatur [3], die es uns erlaubt, den für den Relaxationsprozeß verantwortlichen Mechanismus zu bestimmen. Zur Gewinnung der Information über den Effekt der akustischen Relaxation überprüfen wir die Abhängigkeit α/f^2 beziehungsweise $\alpha\lambda$ als Funktion der Frequenz. Die vorliegende

Arbeit bezieht sich auf Untersuchungen über die Einwirkungen von elastischen Wellen auf flüssige Kristalle, die die nematische Mesophase besitzen, wenn der Prozeß der kritischen Absorption dominiert.

2. Materialien und Meßapparatur

Zu den Untersuchungen diente 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat



Diese Verbindung bekamen wir aus dem Institut für Chemie der M. Luther Universität Halle. Nach mikroskopischen Beobachtungen weist diese Substanz eine nematische Phase auf. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen, ermittelt nach der Methode D.S.C., sehen folgendermaßen aus



Die Messungen des Absorptionskoeffizienten und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschallwelle wurden mit Hilfe eines Ultraschallapparates hoher Frequenz US-6 sowie eines US-Interferometer UI-165 der Fa. IPPT Warschau vorgenommen. Der Blockschaltplan dieser Apparatur wurde in einer anderen Arbeit dargestellt [5]. Ein relativer Fehler des Wertes des Absorptionskoeffizienten der Ultraschallwelle war in den Grenzen von 5 Prozent für $f = 2,5$ MHz bis 2 Prozent für $f = 35$ MHz enthalten.

3. Meßergebnisse

Für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat wurden Messungen des Absorptionskoeffizienten und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschallwelle als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen, die die nematische Mesophase umfassen, vorgenommen. Die zusätzlich durchgeführten Messungen und Berechnungen, die die Arbeit nicht enthält [6], sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Zusammenstellung von Messungen und Berechnungen für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat bei den Temperaturen von 60,5°C und 73°C.

| $T/^\circ\text{C}$ | f/MHz | α/cm^{-1} | v/ms^{-1} | $\alpha\lambda \times 10^2$ | $\frac{\alpha}{f^2} \times 10^{14}/\text{cm}^{-1} \text{ s}^2$ |
|--------------------|----------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------|--|
| 60,5 | 9,72 | 2,724 | 1419 | 3,978 | 2,883 |
| | 13,04 | 4,317 | 1421 | 4,706 | 2,538 |
| | 16,11 | 5,437 | 1449 | 4,893 | 2,095 |
| | 17,37 | 6,308 | 1407 | 5,110 | 2,091 |
| | 18,13 | 6,602 | 1414 | 5,150 | 2,008 |
| | 23,85 | 8,678 | 1407 | 5,120 | 1,575 |
| | 33,07 | 11,174 | 1422 | 4,805 | 1,022 |
| 73,0 | 9,83 | 4,807 | 1376 | 6,450 | 4,768 |
| | 12,60 | 6,379 | 1373 | 6,954 | 4,018 |
| | 15,50 | 3,241 | 1368 | 7,252 | 3,430 |
| | 18,29 | 9,552 | 1390 | 7,260 | 2,856 |
| | 23,69 | 12,110 | 1374 | 7,024 | 2,158 |
| | 30,95 | 15,121 | 1331 | 6,502 | 1,578 |
| | 33,42 | 15,244 | 1370 | 6,250 | 1,365 |

4. Interpretationen der Ergebnisse

Die Analyse der Ergebnisse für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat umfaßt die Messungen des Absorptionskoeffizienten und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschallwelle im Frequenzbereich von 9 MHz bis 35 MHz. Die Abbildung 1 beschreibt die Abhängigkeit von $\alpha\lambda$ von der Frequenz für Temperaturen von 60,5°C, 66,7°C sowie 73°C. Die Kurve I beschreibt die mit dem kritischen Verlangsamern der Relaxation des Ordnungsparameters verbundene Abhängigkeit (Formel (1)).

Die Kurve II beschreibt die mit den Fluktuationen des Ordnungsparameters verbundene Abhängigkeit (Formel (2)). Die Lage der Experimentalpunkte in den Abbildungen 1 und 2, sowie die Übereinstimmung von Relaxationsfrequenzen, die aus der Formel (1), gemäß der Relation $\alpha f^2 = F(f)$ (Abbildung 3) aus dem Maximum $\alpha\lambda = F(f)$ (Abbildung 2) errechnet wurden, erlauben es uns, die Verantwortung für den bestehenden Relaxationsprozeß dem Mechanismus des kritischen Verlangsamerns der Relaxation des Ordnungsparameters zuzuschreiben. Um mehr maßgebende Schlüsse ziehen zu können, sollten Relaxationsprozesse in derselben Substanz nach verschiedenen Methoden untersucht werden, z.B. nach akustischen, dielektrischen und N.M.R.-Methoden usw. Auf der Grundlage zugänglicher Literaturangaben wurden Vergleiche gezogen und zwar bezüglich der akustische Relaxationszeiten und der dielektrischen Relaxationszeiten [7, 8].

Eine Zusammenstellung der akustischen und dielektrischen Relaxationszeiten und Frequenzen für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat stellt die Tabelle 2 dar. Die in der Tabelle 2 dargestellten Frequenzen und Zeiten der akustischen und dielektrischen Relaxation sind verschieden und zeigen einen unterschiedlichen Temperaturgang. Die Frequenz der akustischen Relaxation nimmt mit der Temperatur ab, die Zeit der akustischen Relaxation nimmt entsprechend zu; die Frequenz der dielektrischen Relaxation nimmt mit der Temperatur zu, die Zeit der dielektrischen Relaxation nimmt

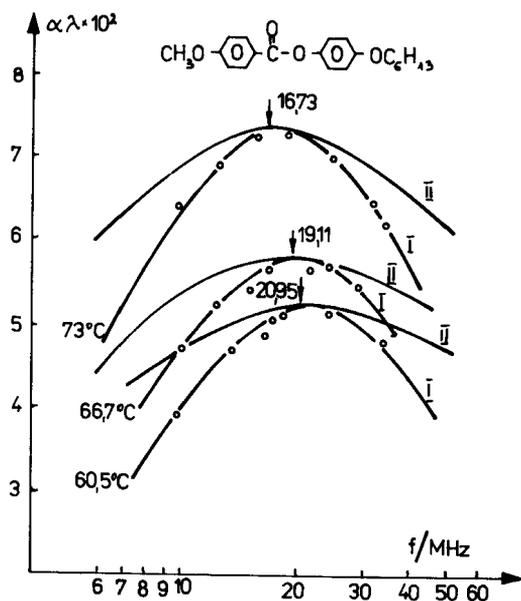


Abbildung 1. Abhängigkeit $\alpha\lambda$ von der Frequenz für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat in den Temperaturen von 60,5°C, 66,7°C und 73°C.

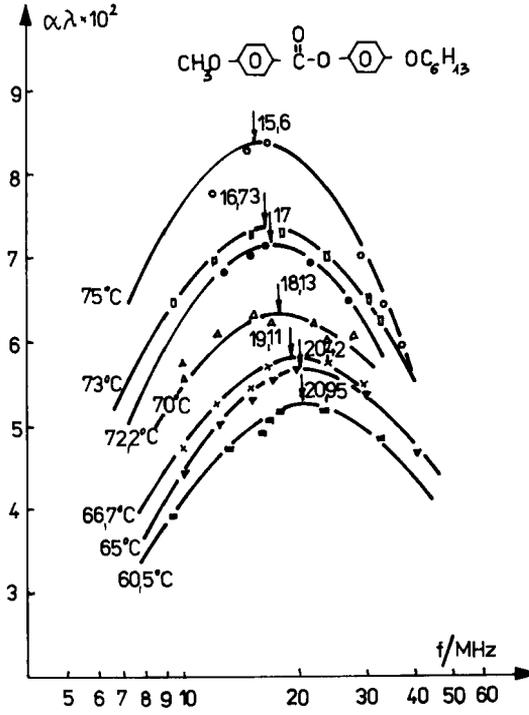


Abbildung 2. Abhängigkeit $\alpha\lambda$ von der Frequenz für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat in der nematischen Mesophase.

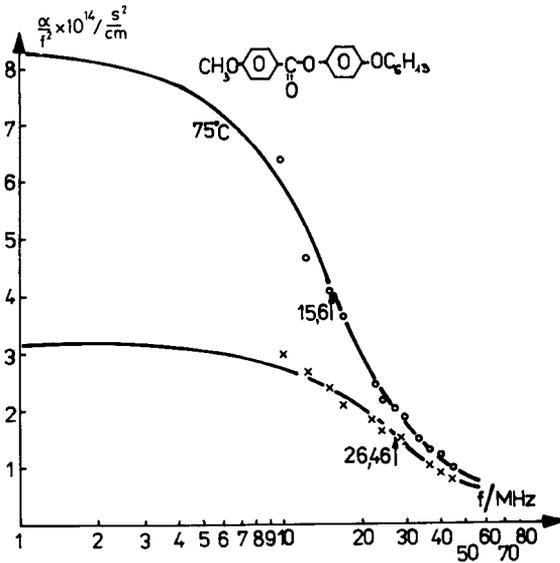


Abbildung 3. Abhängigkeit α/f^2 von der Frequenz für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat.

Downloaded At: 16:23 26 January 2011

Tabelle 2. Zusammenstellung von Frequenzen und Relaxationszeiten für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat.

| Akustisch | | | Dielektrisch | | |
|--------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------|
| $T/^\circ\text{C}$ | f_{R}/MHz | $\tau \times 10^{-9}/\text{s}$ | $T/^\circ\text{C}$ | f_{R}/MHz | $\tau \times 10^{-8}/\text{s}$ |
| 60,5 | 20,95 | 7,601 | 58,0 | 1,11 | 14,348 |
| 65,0 | 20,42 | 7,798 | 60,9 | 1,49 | 10,687 |
| 66,7 | 19,11 | 8,333 | 65,0 | 2,20 | 7,238 |
| 70,0 | 18,13 | 8,783 | 66,7 | 2,50 | 6,369 |
| 72,2 | 17,00 | 9,367 | 70,0 | 3,60 | 4,423 |
| 73,0 | 16,73 | 9,518 | 72,0 | 4,40 | 3,619 |
| 75,0 | 15,63 | 10,187 | 75,0 | 6,80 | 2,342 |

entsprechend ab. Es besteht keine Korrelation zwischen den ermittelten Relaxationszeiten. Aus diesem Grund wird die Interpretation der Erscheinung ausschließlich unter der Voraussetzung, daß es eine kritische Relaxation ist, behandelt.

Es wurde wissenschaftlich bewiesen [1, 2, 4, 9–12], daß die Beschreibung physikalischer Größen in flüssigen Kristallen bezüglich kritischer Prozesse, unter Anwendung kritischer Exponente vorgenommen werden kann [13]. Die kritischen Exponenten hängen vom Umfang der Einwirkungen ab, die in der gegebenen Anordnung auftreten [15]. Aus diesem Grund wurden für die nematische Mesophase des untersuchten flüssigen Kristalls mit breitem Temperaturbereich kritische Exponenten bestimmt für entsprechende Temperaturintervalle aufgrund der Formeln (4) und (5). Die Frequenz sowie die akustische Relaxationszeit werden in nachstehender Form dargestellt:

$$f_{\text{R}} = A \left(\frac{T_{\text{N1}}^* - T}{T_{\text{N1}}^*} \right)^{\beta_1}, \quad (4)$$

$$\tau = B \left(\frac{T_{\text{N1}}^* - T}{T_{\text{N1}}^*} \right)^{\beta_2}. \quad (5)$$

Es bedeuten A und B , Konstanten; β_1, β_2 , kritische Exponenten; T_{N1}^* , hypothetische Temperatur der Phasenumwandlung der zweiten Art von der nematischen zur isotropen Flüssigkeit.

Auf dem numerischen Weg, in Anlehnung an Experimentaldaten, wurden die Werte von $\beta_1, \beta_2, T_{\text{N1}}^*, A$ und B errechnet, wobei der Temperaturbereich der nematischen Phase in zwei Teilbereiche unterteilt wurde. Auch der Wert des Korrelationskoeffizienten R wurde ermittelt, der nach dem Kellerschen Kriterium [14] mit den Grenzwerten von R in Abhängigkeit von der Messungszahl übereinstimmt. Die errechneten Werte der Parameter, die in den Formeln (4) und (5) auftreten, werden in der Tabelle 3 dargestellt. Die kritischen Exponenten, die in den Formeln (4) und (5) auftreten sind identisch $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, sie unterscheiden sich lediglich im Vorzeichen voneinander bezüglich der Relation $\tau \sim 1/f$.

Tabelle 3. Parameterwerte in den Formeln (4) und (5).

| | A/MHz | $B \times 10^{-9}/\text{s}$ | T_{N1}^*/K | $\beta \pm \Delta\beta$ | R |
|---|----------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------|
| I. Bereich $T_{\text{N1}}^* - T = (0 - 11,6)/\text{K}$ | 32,5 | 4,9 | 351,25 | $0,156 \pm 0,001$ | 0,998 |
| II. Bereich $T_{\text{N1}}^* - T = (11,6 - 18)/\text{K}$ | 55,4 | 2,87 | 351,25 | $0,312 \pm 0,001$ | 0,999 |

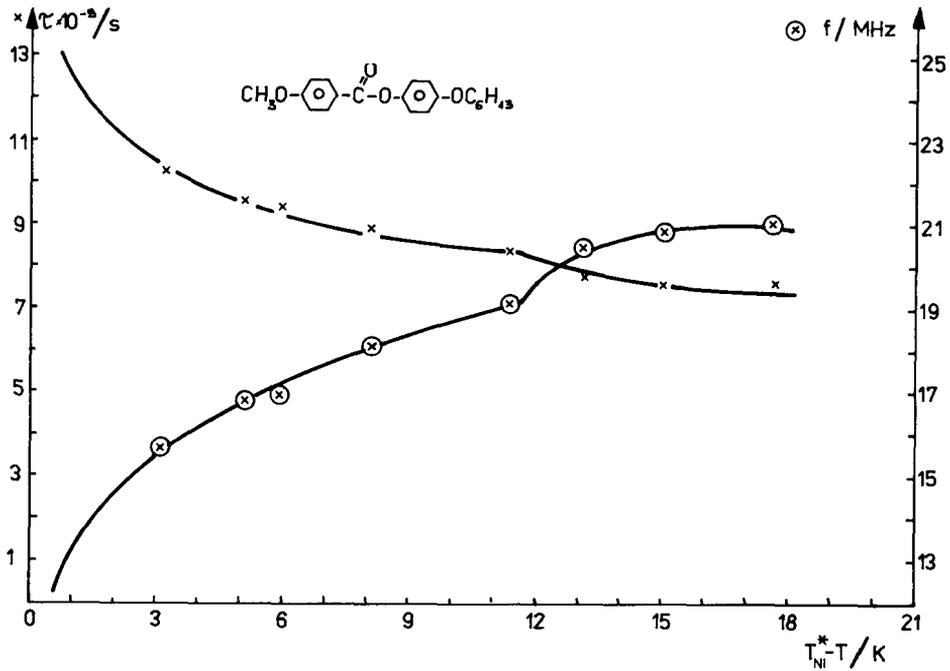


Abbildung 4. Abhängigkeit von Frequenz und Relaxationzeit in der Funktion $(T_{NI}^* - T)$ für 4-*n*-Hexyloxyphenol-4'-Methoxybenzoat; Sperrlinien auf Grund der Formel (4) und (5).

Die mit den Formeln (4) und (5) beschriebenen Kurven samt Experimentalpunkten stellt die Abbildung 4 dar. Die Beschreibung von f_R und τ als Funktion von $(T_{NI}^* - T)$ unter Anwendung von kritischen Exponenten stimmt für beide Bereiche zusammen für $(T_{NI}^* - T) = 11,6 K$. Sie nehmen entsprechend die Werte an $f_R = 19,1 MHz$ sowie $\tau = 8,3 \times 10^{-9} s$.

Die Umwandlungstemperatur T_{NI} ist gegen T_{NI}^* um 0,4 K verschoben. Die Änderung der Frequenz ist mit Phasenumwandlungen verbunden, im Unterschied zu der Frequenz und der Zeit der dielektrischen Relaxation, die wir mit Molekülorientierungen um ihre kurze Achse verbinden. Die Unterschiede zwischen den Temperaturteilbereichen sehen folgendermaßen aus:

- (1) Den Bereich der akustischen Relaxation von $(T_{NI}^* - T) \approx 0-12 K$ verbinden wir mit der Phasenumwandlung nematisch-isotrope Flüssigkeit und beschreiben für ihn f_R und τ mit dem Wert des kritischen Exponenten von 0,156.
- (2) Den Bereich der akustischen Relaxation von $(T_{NI}^* - T) \approx 12-18 K$ verbinden wir mit der Phasenumwandlung Nematisch-Festkörper. Der für f_R und τ berechnete kritische Exponent beträgt 0,312.

Vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms Nr. CPBP/02.03 Thema Nr. 2.8, ausgeführt.

Quellenverzeichnis

- [1] CANDAU, S., und LETCHER, X., 1976, *Adv. liquid Crystals*, 5.
- [2] NAGAI, S., MARTINOTY, P., und CANDAU, S., 1976, *J. Phys., Paris*, 37.
- [3] NAGAI, S., 1979, *Jap. J. appl. Phys.*, 18, 5.

- [4] KAPUSTIN, A. P., 1978, *Die experimentalen Untersuchungen der flüssigen Kristallen* (Moskau).
- [5] DRZYMAŁA, A., 1981, *Arch. Acoust.*, **6**, 2.
- [6] CHŁĘDOWSKA, K., CIEŚLAK, M., DRZYMAŁA, A., und HERBA, H., 1981, Report B-123, Technical University Rzeszów.
- [7] KRESSE, H. (Die Privatinformation, Die Universität des M. Luthers im Halle).
- [8] KRESSE, H., DEMUS, D., und KÖNIG, S., 1977, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **41**, K67.
- [9] CASTRO, C. A., KIKATA, A., und ELBAUM, C., 1978, *Phys. Rev. A*, **17** 1.
- [10] KAWAMURA, Y., MADEA, Y., OKANO, K., und IWAYANAGI, S., 1973, *Jap. J. Phys.*, **12**, 10.
- [11] LUBENSKY, T. C., 1983, *J. chem. Phys.*, **80**, 1.
- [12] THOEN, J., MARYNISSEN, H., und DAEL, W., 1982, *Phys. Rev. A*, **26**, 5.
- [13] FISCHER, M. E., 1965, *Critical Phenomena*, Herausgebers M. S. Green und J. V. Sengers (N.B.S. Miscellaneous Publications, Vol. 273), p. 21.
- [14] HÄNSEL, H., 1968, *Podstawy Rachunku Błędów* (WNT Warszawa).
- [15] KADANOFF, L. P., 1971, *Proceedings of the International School of Physics* (Enrico Fermi) (Academic Press).