

Abb. 1. Aufladung* eines CdS-Einkristalls als Funktion der angelegten Spannung. Dicke des Kristalls 0,2 mm. Kontaktfläche ca. 1 mm^2 . Die Spannung wurde für eine Dauer von 10 sec an den Kristall gelegt. Der Kristall wurde nicht belichtet. Die Spannung wurde vor dem Auswerfen nicht abgeschaltet.

Die Aufladungseffekte sind mit relativ hoher Zeitkonstante behaftet, da der Transport der Ladungen über relativ schlecht leitende Kristallbereiche hinweg erfolgt.

Da in realen Kristallen besser und schlechter leitende Gebiete in regelloser Anordnung verteilt liegen dürfen, wird die Größe der Aufladung schwanken je nachdem welche dieser Gebiete im felderfüllten Bereich zwischen den Kontakten liegen.

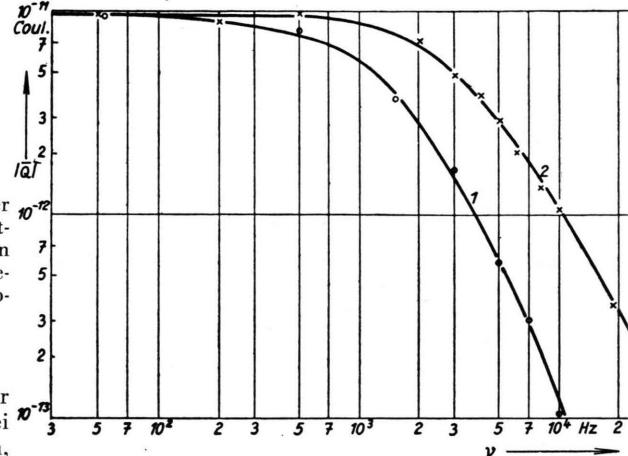


Abb. 2. Aufladung* eines CdS-Einkristalls als Funktion der Frequenz der angelegten Spannung (100 Veff). Kurve 1 für den unbelichteten Kristall, Kurve 2 bei schwacher Belichtung im Ausläufer (530 mμ).

ken an die Kontaktzange gelegt wurden. Sie nimmt für wachsende Frequenzen rasch ab (vgl. Abb. 2). Dabei erfolgt die Abnahme erst bei höheren Frequenzen, wenn der Kristall in der Kontaktzange schwach belichtet wird.

7. Ein beträchtlicher Einfluß des Kontaktmetalls konnte nicht festgestellt werden.

8. Die Aufladung überlebt ein kurzzeitiges Erden beider Elektroden vor dem Ausklinken.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich nicht geschlossen nach den Vorstellungen von ROSE und SMITH deuten. Sie folgen jedoch zwangslässig, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit des CdS-Einkristalls räumlich nicht konstant ist. Dann ergeben sich beim Anlegen hoher Felder dielektrische Nachwirkungen³. Die Grenzschichten zwischen besser und schlechter leitenden Bereichen werden je nach der Polung des äußeren Feldes positiv oder negativ aufgeladen.

* Jeder Meßpunkt stellt den Mittelwert des absoluten Betrages von 10 Aufladungsmessungen dar.

³ K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Z. Naturforschg. **9 a**, 177 [1954].

Mit wachsender wirkender Feldstärke werden die Aufladungen zunächst zunehmen. Im Bereich der Durchschlagsfeldstärke wird jedoch mit einsetzender Feldanregung (vgl. 4, 5, 6) eine zunehmende Homogenisierung der Leitfähigkeit erfolgen, so daß die Aufladung abnehmen muß.

Im Bereich der Durchschlagsfeldstärke tritt daher der Effekt der dielektrischen Nachwirkung hinter dem der elektrischen Anregung zurück, welcher dort entscheidend den elektrischen Leitungsvorgang bestimmt.

⁴ K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. **14**, 341 [1954].

⁵ K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. **16**, 181 [1955].

⁶ K. W. WAGNER u. H. SCHERING, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1924.

Klärpunkt und Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit kristallin-flüssiger Substanzen

Von W. MAIER und A. SAUPE

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. **12 a**, 668—669 [1957]; eingegangen am 24. Juni 1957)

Seit den chemisch-präparativen Arbeiten VORLÄNDERS¹ ist bekannt, daß eine mehr oder weniger gestreckte

¹ D. VORLÄNDER, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

Molekülform (Stabform, Walzenform) Voraussetzung für das Auftreten einer kristallin-flüssigen Phase des nematischen Typs ist. Das einzige molekulare Ordnungsprinzip, dem diese Phasen ihre Anisotropie verdanken, ist das einer Parallelisierung der Moleküllängsachsen². Diese Parallelagerung kann als Nahordnung schon allein durch den Packungseffekt zu stande kommen, wie es z. B. die Schüttelversuche von

² Zusammenfassende Darstellungen über kristallin-flüssige Phasen: W. KAST, Angew. Chem. **67**, 592 [1955]; P. CHATELAIN, Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. **77**, 323 [1954].



REHAAG, STUART und KAST³ an zweidimensionalen Modellen sehr schön demonstrieren. Die Existenz der kristallin-flüssigen Phase ist damit aber noch nicht erklärt, da der Packungseffekt das Vorhandensein einer Fernordnung nicht verständlich macht. Ebensowenig vermag man mit ihm die verschiedenen empirisch festgestellten Zusammenhänge zwischen Klärpunkt (Umwandlungspunkt zwischen kristallin-flüssiger und normal-flüssiger Phase) und Molekülbau⁴ zu deuten. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Klärpunktsgesetzmäßigkeiten mit speziellen zwischenmolekularen Wechselwirkungen in Verbindung zu bringen².

Bei diesen Versuchen scheint uns nun die Rolle der Dispersionskräfte zwischen stark polarisierbarkeitsanisotropen Molekülen nicht genügend beachtet worden zu sein; gerade diese Kräfte sind es aber, die im wesentlichen sowohl die Fernordnung der Moleküllängsachsen wie auch die Klärpunktsgesetzmäßigkeiten verursachen dürften. Der durch die Fernordnung aus den Dispersionskräften erzielte Energiegewinn ist um so höher, je größer die Polarisierbarkeitsanisotropie der Moleküle ist. Dasselbe gilt damit auch für den Klärpunkt, dessen Temperatur ja durch den Widerstreit zwischen Energiegewinn durch Ordnung und Temperaturbewegung bestimmt ist. Auf dieser Basis lassen sich die Zusammenhänge zwischen Klärpunkt und Molekülbau folgendermaßen deuten:

1. Substanzen mit nematischen Phasen haben Moleküle von langgestreckter Form, weil mit dieser Form im allgemeinen automatisch die für den kristallin-flüssigen Zustand erforderliche Polarisierbarkeitsanisotropie verbunden ist. Außerdem begünstigt die äußere Form der Moleküle die ordnende Wirkung der Dispersionskräfte, indem die geometrischen Längsachsen der Moleküle zugleich auch die Achsen ihrer größten Polarisierbarkeit sind, deren Parallellagerung durch die Dispersionskräfte somit vom Packungseffekt unterstützt wird.

2. Die Moleküle nahezu aller Substanzen mit kristallin-flüssigen Phasen enthalten einen Mittelteil, der aus einem gestreckten System konjugierter Doppelbindungen besteht (z. B. zwei Phenylringe, die durch eine mit ihnen in Konjugation stehende Doppelbindungsgruppe ($-N=N-$, $-CH=N-$, u. ä.) miteinander verknüpft sind).

Dieser Mittelteil sichert einerseits die gestreckte Form und verstärkt andererseits durch die Konjugation über sein π -Elektronen-System die Polarisierbarkeitsanisotropie. Aus demselben Grund setzt auch jede Störung der ebenen Anordnung der aromatischen Ringsysteme den Klärpunkt herab oder verhindert gar die Bildung einer kristallin-flüssigen Phase (WIEGAND⁵).

3. Wir betrachten eine Substanz mit kristallin-flüssiger Phase, deren Moleküle zwei oder mehr linear hintereinandergereihte Phenylringe enthalten, die in

der oben genannten Weise durch Doppelbindungsgruppen miteinander verknüpft sind. Fügt man an den Enden dieser Moleküle jeweils eine CH_3O -Gruppe in Parastellung hinzu, so erhöht sich der Klärpunkt recht beträchtlich, während eine CH_3-CH_2 -Gruppe entweder gar keine oder eine zumindest sehr viel geringere Wirkung hat. Die relative Formänderung des Moleküls ist in beiden Fällen nahezu dieselbe und so unbedeutend, daß der starke Effekt der CH_3O -Gruppe damit auf keine Weise verstanden werden kann. Die Erklärung dürfte vielmehr darin liegen, daß der Sauerstoff sich mit seinen nichtbindenden p-Elektronen an dem π -Elektronensystem des Ausgangsmoleküls beteiligt und so die Polarisierbarkeitsanisotropie des Moleküls vergrößert. Analoges gilt für andere Parasubstituenten.

4. In homologen Reihen, in denen die Flügelgruppen der Moleküle die Reihe der n-Alkylgruppen durchlaufen, schwankt der Klärpunkt periodisch mit der Parafinkettenlänge⁴. Diese „Oszillation“ der Klärpunkte konnte bisher nicht befriedigend gedeutet werden. Sie erklärt sich aber sehr einfach durch eine entsprechende Oszillation der Polarisierbarkeitsanisotropie, die auf folgende Weise zustande kommt: Abb. 1 zeigt eine Alkylgruppe, die in *Para*-Stellung an einem Phenylring

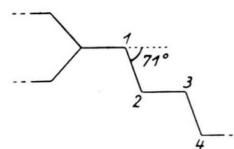


Abb. 1. Richtung der C—C-Bindungen in einer Flügelgruppe.

sitzt. Geht man von einer geradzahligen Kette zur nächsten (ungeradzahligen) über, so kommt eine parallel zur *Para*-Achse liegende, im anderen Fall eine unter 71° dazu stehende C—C-Bindung hinzu. Der Polarisierbarkeitsbeitrag einer C—C- σ -Bindung beträgt nun⁶ parallel zur Bindungssachse etwa $19 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, senkrecht dazu etwa $0,2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Solange die Moleküllängsachse einigermaßen mit der *Para*-Achse der Phenylringe zusammenfällt, muß der Klärpunkt beim Übergang gerade \rightarrow ungerade also ansteigen, beim Übergang ungerade \rightarrow gerade dagegen absinken. Gerade dies wird aber auch beobachtet. Die meisten untersuchten homologen Reihen enthalten allerdings n-Alkoxygruppen als Flügelgruppen. Für diese gelten dieselben Überlegungen. Bei der Bestimmung der Zähligkeit der Flügelgruppen muß das O-Atom natürlich mitgezählt werden.

Eine ausführliche Veröffentlichung über diese Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur, Polarisierbarkeitsanisotropie und Klärpunkt ist in Vorbereitung.

³ H. REHAAG u. H. A. STUART, Phys. Z. **38**, 1027 [1937]; W. KAST u. H. A. STUART, Phys. Z. **40**, 714 [1939].

⁴ C. WIEGAND, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Hand- und Jahrbuch der Chem. Physik **2**, III c, Leipzig 1941.

⁵ Ch. WIEGAND, Z. Naturforsch. **3b**, 313 [1948]; **4b**, 249 [1949]; **6b**, 240 [1951]; **9b**, 516 [1954].

⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., 1 (3. Teil), 513 [1951].