

und einer kubischen B 3-Struktur vor. Oberhalb von 146 °C gehen beide in die kubische α -Modifikation über. Beim Abkühlen treten zunächst wieder beide Tieftemperaturformen auf, gleichsam als ob die Kristalle ein Gedächtnis für ihre frühere Form hätten. Bei mehrmaliger Wiederholung entstehen aber schließlich nur noch Kristalle mit kubischer B 3-Struktur⁵. Durch RÖNTGEN-Aufnahmen und Spektralaufnahmen an derselben Schicht konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Doppelbande 4276/65 Å zur kubischen, die beiden Banden 4218/4162 Å zur hexagonalen Form gehören.

Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes

Von W. MAIER und A. SAUPE

Physikalisch-Chemisches und Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 13 a, 564–566 [1958]; eingegangen am 20. März 1958)

Nematische Phasen verdanken ihre Anisotropie einzig und allein der mehr oder weniger vollständigen Parallelorientierung der Längsachsen ihrer gestreckt geformten Moleküle¹. Ihr Ordnungszustand läßt sich dementspre-

chend durch eine einzige Größe, den „Ordnungsgrad“ $S = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta$ kennzeichnen; mit Θ ist hierbei der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Symmetrieachse der Flüssigkeit, mit $\sin^2 \Theta$ der über sämtliche Moleküle gemittelte Wert von $\sin^2 \Theta$ bezeichnet. Bei idealer nematischer Ordnung ist $S = 1$, für die isotrope flüssige Phase gilt $S = 0$. Die Werte, die an nematischen Flüssigkeiten tatsächlich beobachtet wurden, liegen zwischen² $S = 0,2$ und $S = 0,8$. S nimmt mit steigender Temperatur ab und geht am Klärpunkt sprunghaft auf 0. Von einer Theorie nematischer Flüssigkeiten wird man in erster Linie verlangen, daß sie die Existenz dieser Fernordnung, die Größenordnung des Ordnungsgrades und dessen Temperaturabhängigkeit erklären kann.

Es liegt nahe – wie dies BORN³ und ZWETKOFF⁴ auch schon getan haben –, eine einfache statistische Theorie dieser Flüssigkeiten analog zur WEISSschen Theorie des Ferromagnetismus zu entwickeln. Man nimmt also an, daß die das Verhalten eines einzelnen Moleküls bestimmenden zwischenmolekularen Kräfte durch ein Inneres Feld ersetzt werden können, welches allein vom Ordnungsgrad S und von der Dichte bzw. dem Molvolumen V der Flüssigkeit abhängt. Der uns hier allein interessierende winkelabhängige Anteil der potentiellen Energie eines beliebigen, durch den Index 1 gekennzeichneten Moleküls läßt sich also durch

$$D_1 \equiv D_1(\Theta_1, \sin^2 \Theta, V)$$

¹ Zusammenfassende Darstellungen: W. KAST, Angew. Chem. 67, 592 [1955]. – P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minéralog. Cristallogr. 77, 323 [1954].

² W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Phys. Chem., N. F. 12, 123 [1957]. – P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minéralog. Cristallogr. 78, 262 [1955].

PERNY und NIKITINE⁶ ordneten alle 4 Banden der hexagonalen Form zu. Abb. 2 zeigt die Spektren der getemperten und nicht getemperten Schichten sowie das einer auf den Spalt abgebildeten Grenze der beiden Formen.

Herrn Professor Dr. Joos danken wir für Anregung und laufende Förderung dieser Untersuchungen, ebenso Herrn Prof. Dr. BORCHERT für die Überlassung einer GUINIER-Kammer.

⁶ G. PERNY u. S. NIKITINE, C. R. Acad. Sci., Paris 244, 878 [1957].

beschreiben. Die BOLTZMANN-Statistik ergibt für das zeitliche Mittel von $\sin^2 \Theta_1$ die Beziehung

$$\overline{\sin^2 \Theta_1} = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^3 \Theta_1 \exp\{-D_1/kT\} d\Theta_1}{\int_0^{\pi/2} \sin \Theta_1 \exp\{-D_1/kT\} d\Theta_1}. \quad (1)$$

Im Gleichgewicht muß $\overline{\sin^2 \Theta_1}$ gleich dem über sämtliche Moleküle gemittelten Wert $\overline{\sin^2 \Theta}$ sein:

$$\overline{\sin^2 \Theta_1} = \overline{\sin^2 \Theta}. \quad (2)$$

Mit diesen beiden Gleichungen ist das statistische Problem im wesentlichen gelöst, denn sie gestatten uns, sobald D_1 bekannt ist, $\overline{\sin^2 \Theta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen.

BORN³ hat für D_1 die potentielle Energie des permanenten elektrischen Dipolmoments im elektrischen Inneren Feld der Dipolflüssigkeit angenommen und keine voll befriedigenden Ergebnisse erhalten. Es erscheint dies heute auch nicht mehr verwunderlich, nachdem man weiß, daß die elektrischen Dipolkräfte keinen wesentlichen Anteil an der Existenz nematischer Phasen haben. ZWETKOFF machte keine Annahmen über die Natur der zwischenmolekularen Kräfte, sondern ging von den am Azoxyanisol gemessenen S -Werten aus und leitete aus ihnen eine empirische D_1 -Funktion ab. Mit dieser konnte er einige wesentliche Eigenschaften des kristallinflüssigen Zustands verständlich machen, womit die Brauchbarkeit des WEISSschen Verfahrens nachgewiesen war.

Aus den Zusammenhängen zwischen Molekülstruktur und Klärpunkttemperatur scheint uns nun hervorzugehen, daß die Dispersionskräfte zwischen den stark anisotropen Molekülen die entscheidende Ursache für die Bildung der nematischen Phase sind⁵. Mit einigen vereinfachenden Annahmen haben wir durch eine quantenmechanische Störungsrechnung zweiter Ordnung folgenden Ausdruck für eine allein durch die Dispersions-

³ M. BORN, S.B. Kgl. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-Math. Kl. 1916, 614 und Ann. Phys., Lpz. 55, 221 [1918].

⁴ V. ZWETKOFF, Acta Physicochim. URSS 16, 132 [1942].

⁵ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. 12 a, 668 [1957].



kräfte bestimmte Energie D_1 erhalten:

$$D_1 = -\frac{A}{V^2} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_1) (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta). \quad (3)$$

A ist eine von Temperatur und Volumen unabhängige stoffcharakteristische Konstante.

Berechnet man mit dieser Energiefunktion $\sin^2 \Theta_1$ nach (1) als Funktion von $\sin^2 \Theta$ für verschiedene Werte des Parameters $A/T V^2$, so erhält man die Kurven der Abb. 1. Die Schnittpunkte mit der gestrichelten Geraden $\sin^2 \Theta_1 = \sin^2 \Theta$ liefern die für $\sin^2 \Theta$ möglichen Gleich-

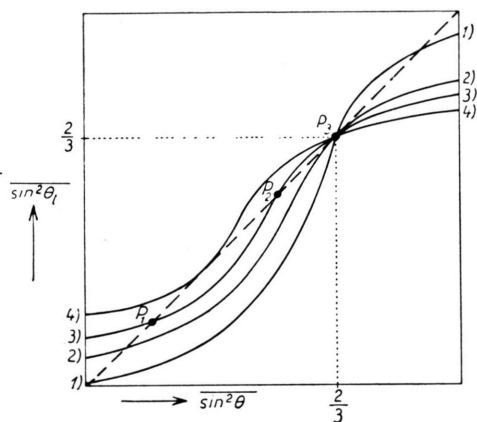


Abb. 1. Qualitativer Verlauf von $\sin^2 \Theta_1$ für 4 verschiedene Werte des Parameters $A/T V^2$. $T V^2$ wächst monoton mit der Numerierung.

gewichtswerte. Wie man sieht, erhält man im allgemeinen mehrere solcher Lösungen. Von diesen sind nur diejenigen physikalisch von Bedeutung, die einem stabilen oder wenigstens metastabilen Gleichgewicht entsprechen, für welche also folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{d(\sin^2 \Theta_1)}{d(\sin^2 \Theta)} < 1.$$

Bei Kurve 3 entsprechen zum Beispiel nur die Lösungen P_1 und P_3 einem möglichen Gleichgewichtszustand, und zwar P_1 einer nematischen Ordnung ($S > 0$) und P_3 der isotrop-flüssigen Phase ($S = 0$). Welche von beiden die stabile Modifikation ist, läßt sich zunächst noch nicht entscheiden. Gehen wir zu höheren $A/T V^2$ -Werten, also zu tieferen Temperaturen, über, so nähert man sich der Kurve 2. Letztere entspricht dem Grenzfall, daß die Steigung der Kurve in P_3 auf den Wert 1 gestiegen ist. Die isotrop-flüssige Phase ist bei dieser Temperatur T_2 nicht mehr existenzfähig, während die nematische Phase in einem entsprechend höheren Ordnungsgrad vorliegt. Senkt man die Temperatur auf Werte unterhalb T_2 (Kurve 1), so tritt eine mögliche Lösung mit $\sin^2 \Theta_1 > 2/3$ auf, die einem anderen Ordnungstyp entsprechen würde. Es läßt sich aber zeigen, daß dieser Zustand nie realisiert sein kann. Geht man von Kurve 3 zu höheren Temperaturen über, so erreicht man mit Kurve 4 einen weiteren Grenzfall: Es

gibt keine Lösung mit $S > 0$ mehr, die nematische Phase kann nicht mehr existieren.

Der Umwandlungspunkt isotrop-flüssig \rightarrow nematisch liegt also zwischen den beiden Grenzfällen 2) und 4). Um ihn zu bestimmen, muß man die Differenz der freien Enthalpie zwischen den beiden Phasen berechnen. Dies läßt sich ohne Schwierigkeiten durchführen. Wir haben dabei der gegenseitigen sterischen Behinderung der Moleküle durch eine Konstante m Rechnung getragen, die u. a. in den Ausdruck für die molare Energie der nematischen Ordnung eingeht:

$$U_{\text{Ordnung}} = \frac{1}{2} \frac{N_L}{m} \frac{A}{V^2} S^2.$$

Die Theorie enthält damit zwei unbekannte Konstanten. Sie lassen sich aus der Umwandlungstemperatur und dem Volumensprung am Klärpunkt bestimmen. Für Azoxyanisol ergaben sich: $A = 1,292 \cdot 10^{-8} \text{ erg} \cdot \text{cm}^6$ und $m = 1,6$. Mit diesen beiden Werten kann man nun S für den gesamten Temperaturbereich der nematischen Phase des Azoxyanisols berechnen.

Das Ergebnis der Rechnung zeigt die gestrichelte Kurve in Abb. 2. Zum Vergleich sind die zur Zeit zur Verfügung stehenden experimentellen S -Bestimmungen

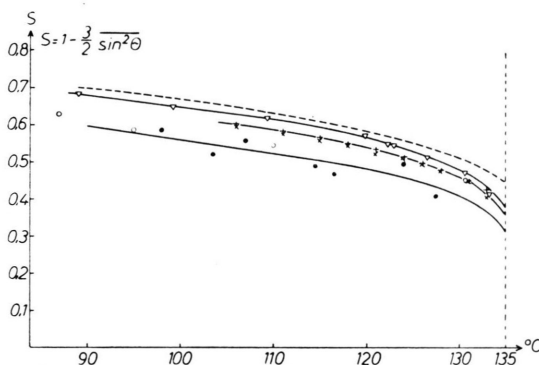


Abb. 2. 4,4'-Dimethoxy-azoxybenzol. Ordnungsgrad der nematischen Phase berechnet aus: ▽ diamagnetischer Suszeptibilität, + Brechungsindex für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$, x Brechungsindex für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$, O UV-Absorption, ● UR-Absorption. — — — — — theoretische Kurve.

angegeben*. Man sieht, daß die Unsicherheit der experimentellen Werte größer als ihre Diskrepanz gegenüber der theoretischen Kurve ist und daß die Theorie sowohl die absolute Größe wie auch die Temperaturabhängigkeit von S richtig geliefert hat.

Mit der Berechnung des Ordnungsgrades sind die Möglichkeiten der Theorie noch nicht erschöpft. Man kann mit ihr weiterhin folgende Größen berechnen: Umwandlungswärme am Klärpunkt; spezifische Wärme,

* In neuester Zeit haben H. LIPPMANN und K. H. WEBER, Physikalisches Institut der Universität Leipzig, den Ordnungsgrad mittels Protonenresonanzen bestimmt. Nach einer brieflichen Mitteilung der Verfasser liegen ihre Werte um etwa 7% über den aus der diamagnetischen Suszeptibilität berechneten.

Kompressibilität und Ultraschallabsorption in der nematischen Phase; Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten der nematischen Flüssigkeit. Schließlich gestattet sie auch, den in der isotrop-flüssigen Phase beobachteten anomalen COTTON-MOUTTON-Effekt zu deuten.

Beim Azoxyanisol haben wir diese Größen berechnet und, soweit experimentelle Werte vorlagen, mit diesen verglichen. In allen Fällen ergab sich eine recht befriedigende Übereinstimmung, so daß man sagen kann, daß die Theorie neben der Existenz einer nematischen Phase auch die meisten ihrer Eigenschaften zu erklären

vermag. Natürlich muß man sie noch auf andere Substanzen anwenden, ehe man ein endgültiges Urteil fällen kann. Eine ausführliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung.

Die vorliegenden Untersuchungen sind im Physikalischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt worden, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. W. GENTNER, wir für seine freundliche Unterstützung sehr zu danken haben. Großen Dank schulden wir ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative und finanzielle Hilfe.

Die Bestimmung der Curie-Temperatur dünner Schichten mittels der ferromagnetischen Widerstandsänderung

VON WOLFGANG HELLENTHAL

Physikalisches Institut der Universität Münster/Westf.
(Z. Naturforschg. 13 a, 566—567 [1958]; eingegangen am 2. Mai 1958)

Die direkte Messung der pauschalen Magnetisierung bei dünnen Schichten erfordert wegen des geringen Volumens ferromagnetischen Materials meistens einen erheblichen experimentellen Aufwand^{1, 2}. Dieses gilt insbesondere für die Ermittlung der CURIE-Temperatur solcher Objekte. Anders ist es jedoch bei der Verwendung indirekter Methoden, so z. B. der ferromagnetischen Widerstandsänderung, deren quantitative Anwendung im Gebiete dünner Schichten vom Verfasser³ untersucht worden ist. In diesem Zusammenhang zeigte sich, daß bei solchen Objekten auch mit sehr einfachen Mitteln die CURIE-Temperatur bestimmt werden kann⁴. Diese interessiert deshalb, weil bei sehr dünnen Schichten (bzw. kleinen Teilchen) eine Herabsetzung des ferromagnetischen Ordnungszustandes eintritt und damit die spontane Magnetisierung und die CURIE-Temperatur mit abnehmender Schichtdicke gegenüber den Werten am kompakten Material zurückgehen.

Bei der Magnetisierung im Längsfeld (Magnetisierung parallel zum Strom) treten, wie schon GERLACH und SCHNEIDERHAN⁵ im Falle des kompakten Materials gezeigt haben, zwei Effekte in Erscheinung. Erstens eine Widerstandszunahme infolge der Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren in die Richtung des elektrischen Stromes (Orientierungseffekt) und zweitens eine Abnahme des Probenwiderstandes infolge Änderung der wahren Magnetisierung. Das Verschwinden des Ausrichtungsanteiles, das man auch mit dem Fehlen einer spontanen Magnetisierung identifizieren kann, wurde nun hier für die Bestimmung der CURIE-Temperatur verwendet.

Zur Messung sind lediglich eine gute Widerstands-Meßbrücke und eine Magnetisierungsspule erforderlich, die als Luftspule ausgeführt sein kann, da infolge der für diesen Effekt notwendigen Magnetisierung der Probe in Richtung der Schichtebene praktisch kein entmagnetisierendes Feld auftritt. Wegen der geringen Größe der relativen Widerstandsänderung⁴ konnte mit der Ausschlagsmethode gearbeitet werden. Die notwendige Erwärmung der Proben wurde in einem kleinen, mit bifilarer Heizwicklung versehenen Ofen vorgenommen, der selbst noch innerhalb des Kühlwassermantels der Magnetisierungsspule angebracht war.

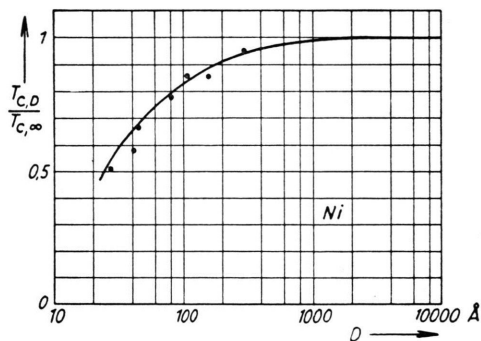


Abb. 1. Mittels der ferromagnetischen Widerstandsänderung gemessene Schichtdickenabhängigkeit der CURIE-Temperatur von Ni-Schichten.

In der Abbildung sind die Ergebnisse von Messungen an Nickel-Aufdampfschichten (auf Glas, Trägertemperatur bei der Herstellung 200 °C) dargestellt. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte aus der Leitfähigkeit von Vergleichsschichten, deren mittlere Massendicke in Abhängigkeit von dem Leitwert bei gegebener Länge und Breite dieser Schichten durch Wägungen geeicht war. Außerdem wurde eine hiervon unabhängige Kontrolle der Dickenwerte mit Hilfe des elek-

¹ E. C. CRITTENDEN JR. u. R. W. HOFFMAN, Rev. Mod. Phys. 25, 310 [1953].

² A. DRIGO, Nuovo Cim. 8, 498 [1951].

³ W. HELLENTHAL, Dissertation, Münster 1956.

⁴ W. HELLENTHAL, Phys. Verh. 7, 87 [1956].

⁵ W. GERLACH u. K. SCHNEIDERHAN, Ann. Phys., Lpz. (5) 6, 772 [1930].