

Die Biegungselastizität der nematischen Phase von Azoxyanisol

Von ALFRED SAUPE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 15 a, 815—822 [1963]; eingegangen am 18. Juni 1960)

Das Verhalten durch Randwirkung homogen ausgerichteter nematischer Schichten im Magnetfeld wird an Hand der von OSEEN und FRANK ausgearbeiteten phänomenologischen Theorie untersucht und zur Bestimmung der Längs- und der Querbiegunskonstante von Azoxyanisol benützt. Beide Konstanten werden auf zwei Arten bestimmt, nämlich an parallel orientierten Schichten (C_∞ in der Schichtebene) und an senkrecht orientierten Schichten (C_∞ senkrecht zur Schichtebene). Die Ergebnisse differieren erheblich, insbesondere in der Nähe des Klärpunkts. Die Unstimmigkeit ist vermutlich auf das Versagen der Randbedingungen bei den senkrecht orientierten Schichten zurückzuführen.

Die Aussagen der molekular-statistischen Theorie konnten also nur an den parallel orientierten Schichten geprüft werden. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Das Verhältnis der drei Konstanten ist wie gefordert temperaturunabhängig; außerdem gibt die Theorie deren Temperaturverlauf innerhalb der Meßfehlergrenzen richtig wieder und die Summe der Konstanten liegt nur 20% unter der theoretischen Abschätzung.

Die phänomenologische Theorie des Biegungsverhaltens kristalliner Flüssigkeiten ist von FRANK¹ neu überarbeitet und übersichtlich dargestellt worden. Er konnte zeigen, daß es höchstens 4 voneinander unabhängige Deformationskonstanten bei nematischen Flüssigkeiten gibt. Falls die orientierenden Kräfte additiv² sind, reduziert sich die Zahl der Konstanten auf 3. Zu ihrer experimentellen Bestimmung verwenden wir nach einer zuerst von FRÉDERICKSZ und ZOLINA³ angewendeten Methode durch Randwirkung homogen geordnete nematische Schichten, auf die wir ein Magnetfeld einwirken lassen. Bei den einfachen Deformationen, die man so erzeugen kann, genügt in jedem Fall die ZOCHER-OSEENSche Theorie¹ mit drei Konstanten. Die Methode eignet sich deshalb nicht dazu, um das additive Verhalten der ordnenden Kräfte nachzuweisen.

Die Deformation einer nematischen Schicht zeigt sich an den Änderungen der optischen Eigenschaften. Wir benützen im folgenden die leicht meßbare Doppelbrechung, um die Stärke der Deformation festzulegen und um damit die Biegunskonstanten zu bestimmen. Hierzu ist aber noch eine theoretische Vorbereitung notwendig.

1. Das Verhalten homogener nematischer Schichten im Magnetfeld

Zwischen zwei Glasplatten kann man durch geeignetes Vorbehandeln der Oberflächen bei manchen

Substanzen mit nematischer Phase zweierlei homogen geordnete Schichten herstellen⁴. Durch Reiben der Platten in einer definierten Richtung erhält man parallel orientierte Schichten. Hier liegt die Symmetrieachse der Flüssigkeit und damit die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen in der Plattenebene parallel zur Reibrichtung. Hingegen erhält man zwischen sehr sorgfältig mit Chromschwefelsäure gereinigten Glasplatten senkrecht orientierte Schichten, in diesen steht die Symmetrieachse senkrecht zur Plattenebene.

Es ist leicht, Schichten bis zu 0,1 mm Dicke durch Randwirkung homogen auszurichten. CHATELAIN⁵ und NAGGIARE⁶ gelang es sogar bis zu etwa 1 mm Dicke. Aber bei solch großen Dicken kann schon eine geringe Temperaturinhomogenität die einheitliche Ausrichtung verhindern. Außerdem ist zu bedenken, daß bei den gegebenen Randbedingungen die homogene Orientierung nur eine von unendlich vielen Lösungen der Differentialgleichung für die i. a. ortsabhängige Vorzugsrichtung ist und daß mit zunehmender Schichtdicke die Energiedifferenzen zwischen der homogenen Lösung und den benachbarten Lösungen immer kleiner werden. Ohne besondere Mühe kann man deshalb nur verhältnismäßig dünne Schichten homogen orientieren.

Bei den folgenden Untersuchungen beschränken wir uns auf homogen orientierte Schichten. Wir nehmen an, daß die direkte Reichweite der Randwir-

¹ F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. 25, 19 [1958].

² C. W. OSEEN, Trans. Faraday Soc. 29, 883 [1933].

³ V. FRÉDERICKSZ u. V. ZOLINA, Z. Kristallogr. 79, 225 [1931].

⁴ P. CHATELAIN, C. R. 213, 875 [1941]; 214, 32 [1942].

⁵ P. CHATELAIN, Thèse Paris 1937.

⁶ V. NAGGIAR, Ann. Phys., Paris 18, 5 [1943].



kung sehr klein ist gegen die Schichtdicke und rechnen so, als sei die Orientierung der Moleküle an den Grenzflächen fest vorgeschrieben, während im Innern kein unmittelbarer Einfluß der Randkräfte spürbar sein soll.

a) Parallel orientierte Schichten

Die drei Konstanten der ZOCHER-OSEENSCHEN Theorie bezeichnen wir nach den zugehörigen Deformationen (Längsbiegung, Querbiegung und Verdrehung) mit K_L , K_Q und K_D (bei FRANK: k_{33} , k_{11} und k_{22}). Wir betrachten eine parallel orientierte ebene Schicht und wählen ein raumfestes kartesisches Koordinatensystem. Die x -Achse legen wir senkrecht zur Schichtebene und die z -Achse in die Schichtebene parallel zur Symmetrieachse der Flüssigkeit. Auf die Schicht lassen wir ein Magnetfeld H in x -Richtung einwirken. Für die Änderung der freien Enthalpie gegenüber dem Zustand ohne Feld ergibt sich aus den Untersuchungen von FRANK¹

$$G = \frac{1}{2} \int_0^{x_0} [(K_Q \cos^2 \varphi + K_L \sin^2 \varphi) \cdot \varphi'^2 - \Delta\chi H^2 \sin^2 \varphi] dx. \quad (1)$$

Hierbei wurde die Fläche der Schicht gleich 1 gesetzt, x_0 ist die Schichtdicke. φ ist eine Ortsfunktion, die angibt, um welchen Winkel die Vorzugsrichtung aus ihrer ursprünglichen Lage gedreht wurde und φ' ist ihre Ableitung nach x . $\Delta\chi = \chi_D - \chi_S$ ist die Differenz der beiden diamagnetischen Hauptsuszeptibilitäten, parallel und senkrecht zur Symmetrieachse. $\Delta\chi$ ist erfahrungsgemäß stets größer als Null. Die Vorzugsrichtungen drehen sich also zum Feld hin.

$\varphi(x)$ ist so zu wählen, daß G einen Extremwert annimmt. Wie die Variationsrechnung zeigt, muß φ deshalb eine Lösung der folgenden Differentialgleichung sein

$$\varphi'' = - \frac{H^2 + (K_L - K_Q) \varphi'^2}{K_Q \cos^2 \varphi + K_L \sin^2 \varphi} \sin \varphi \cos \varphi. \quad (2)$$

Durch Einsetzen bestätigt man sofort, daß

$$\varphi'^2 = \frac{c - \Delta\chi H^2 \sin^2 \varphi}{K_Q \cos^2 \varphi + K_L \sin^2 \varphi} \quad (3)$$

dieser Differentialgleichung genügt. c ist eine Konstante, deren Größe wir aus den Randbedingungen und aus dem Anfangszustand bestimmen müssen. In unserem Fall ergibt sie sich leicht, denn der Drehwinkel muß in der Schichtmitte einen maximalen Wert φ_0 annehmen, also $\varphi' = 0$ an dieser Stelle. Es folgt $c = \Delta\chi H^2 \sin^2 \varphi_0$. Damit erhalten wir nach

einer leichten Umformung

$$H \cdot dx = \frac{1}{\sqrt{\Delta\chi}} \sqrt{\frac{K_Q \cos^2 \varphi + K_L \sin^2 \varphi}{\sin^2 \varphi_0 - \sin^2 \varphi}} d\varphi. \quad (4)$$

Um den Zusammenhang zwischen H , x_0 und φ_0 zu erhalten, integrieren wir von 0 bis $x_0/2$ bzw. von 0 bis φ_0 , also jeweils bis zur Schichtmitte. Das gibt

$$H x_0/2 = \sqrt{\frac{K_Q}{\Delta\chi}} \frac{1}{\sqrt{1 + \kappa \sin^2 \varphi_0}} \Pi(\alpha^2, \kappa); \quad (5)$$

$$\text{mit } \kappa = (K_L - K_Q)/K_Q,$$

$$\alpha^2 = \kappa \sin^2 \varphi_0 / (1 + \kappa \sin^2 \varphi_0),$$

$$k^2 = \sin^2 \varphi_0 (1 + \kappa) / (1 + \kappa \sin^2 \varphi_0).$$

$\Pi(\alpha^2, \kappa)$ ist das vollständige elliptische Integral 3. Gattung. Für $\sin^2 \varphi_0 \ll 1$ ergibt sich

$$H = \sqrt{\frac{K_Q}{\Delta\chi}} \frac{\pi}{x_0} \left(1 + \frac{K_L}{4 K_Q} \sin^2 \varphi_0 + \dots \right).$$

Für $\varphi_0 \rightarrow 0$ folgt

$$H \rightarrow H_0 = \sqrt{\frac{K_Q}{\Delta\chi}} \frac{\pi}{x_0}. \quad (6)$$

Solange $H \leq H_0$, bleibt die Schicht also noch unverändert, erst wenn $H > H_0$ wird, beginnt die Deformation, und $\sin^2 \varphi_0$ wird in erster Näherung gleich $4(H - H_0) K_Q / H_0 K_L$.

Die Beziehung (6) ist identisch mit der von FRÉDERICKSZ³ benützten Auswertungsgleichung, die er für den speziellen Fall $K_L = K_Q$ herleitete. Da der Einsatzzpunkt der Deformation unabhängig von K_L ist, gilt Gl. (6) aber ganz allgemein. Sie gestattet aus H_0 die Querbiegungskonstante zu bestimmen.

Die experimentelle Bestimmung von H_0 und φ_0 geschieht meßtechnisch am einfachsten durch die Messung des Gangunterschiedes zwischen einem in y -Richtung und einem in z -Richtung linear-polarisierten Strahl. Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen H und der Abnahme des Gangunterschiedes gegenüber dem undeformierten Zustand herleiten.

Der in y -Richtung polarisierte Strahl merkt nichts von der Deformation. Für ihn bleibt der Brechungsindex unverändert gleich n_0 , dem Brechungsindex des ordentlichen Strahls. Mit n_e bezeichnen wir den Hauptbrechungsindex des außerordentlichen Strahls und mit n den von φ abhängigen Brechungsindex des in x -Richtung polarisierten Strahls. Da die nematische Flüssigkeit sich optisch wie ein einachsiger Kristall verhält, gilt $n = n_e n_0 / (n_e^2 \sin^2 \varphi + n_0^2 \cos^2 \varphi)^{1/2}$. Für die Gangunterschiedsabnahme δ ergibt sich damit unter Verwendung von (4), wenn wir noch

$\sin \varphi$ durch $\sin \varphi_0 \sin \psi$ ersetzen

$$\begin{aligned} \delta &= \int_0^{x_0} (n_e - n) dx \\ &= n_e x_0 - 2 n_e \int_0^{\pi/2} \frac{\sqrt{K_Q}}{\Delta \chi} \frac{1}{H} \int_0^{\pi/2} \frac{\sqrt{1 + \kappa \sin^2 \varphi_0 \sin^2 \psi} d\psi}{\sqrt{(1 - \sin^2 \varphi_0 \sin^2 \psi) (1 + \nu \sin^2 \varphi_0 \sin^2 \psi)}} \cdot \end{aligned} \quad (7)$$

Zur Abkürzung wurde gesetzt:

$$(K_L - K_Q)/K_Q = \kappa \quad \text{und} \quad (n_e^2 - n_0^2)/n_0^2 = \nu.$$

Mit den beiden Gln. (5) und (7) haben wir den gesuchten Zusammenhang zwischen δ und H , der uns gestattet, das Verhältnis K_Q/K_L zu bestimmen. Für kleine Deformationen genügen die folgenden Anfangsglieder einer Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{x_0 n_e} \frac{n_0^2}{n_e^2 - n_0^2} &= \frac{K_Q}{K_L} \frac{H - H_0}{H_0} \\ &- \left(\frac{15}{2} + \frac{K_L}{K_Q} - 12 \kappa - \frac{9}{8} \nu \right) \frac{K_Q^2}{K_L^2} \frac{(H - H_0)^2}{H_0^2} + \dots \end{aligned}$$

Trägt man also $\delta n_0^2/x_0 n_e (n_e^2 - n_0^2)$ gegen $(H - H_0)/H_0$ auf, so ist die Steigung der Kurve im Ursprung gleich K_Q/K_L .

Auf diese Weise läßt sich aus den Meßergebnissen ein Näherungswert für K_Q/K_L ermitteln, der aber noch verbessert werden kann. Man setzt den Näherungswert dazu in (7) ein, berechnet δ für größere $(H - H_0)/H_0$ und ändert K_Q/K_L danach gegebenenfalls ab.

Zur numerischen Auswertung von (7) kann man, solange $\nu \sin^2 \varphi_0 < 1$, $(1 + \nu \sin^2 \varphi_0 \sin^2 \psi)^{-1/2}$ in eine Reihe entwickeln und erhält aus (7) unter Verwendung von (5) und (6) nach einfachen Umformungen

$$\begin{aligned} \delta &= n_e x_0 \frac{\nu}{2 \Pi(\alpha^2, k)} \left[I_1 - \left(\frac{3}{4} \nu - \kappa \right) I_2 + \left(\frac{5}{8} \nu^2 - \frac{3}{4} \nu \kappa \right) I_3 \right. \\ &- \left. \left(\frac{35}{64} \nu^3 - \frac{5}{8} \nu^2 \kappa \right) I_4 + \left(\frac{63}{128} \nu^4 - \frac{35}{64} \nu^3 \kappa \right) I_5 - \dots \right]; \\ I_n &= \sin^{2n} \varphi_0 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^{2n} \psi d\psi}{\sqrt{(1 + \kappa \sin^2 \varphi_0 \sin^2 \psi) (1 - \sin^2 \varphi_0 \sin^2 \psi)}}. \end{aligned}$$

I_n läßt sich folgendermaßen auf elliptische Integrale 1., 2. und 3. Gattung zurückführen⁷

$$\sqrt{1 + \kappa \sin^2 \varphi_0} \cdot I_n = \frac{1}{\kappa^n} \sum_{j=0}^n \frac{(-1)^{n+j} n!}{(n-j)! j!} V_j$$

mit $V_0 = K(k)$, $V_1 = \Pi(\alpha^2, k)$,

$$V_2 = [1/2 (\alpha^2 - 1) (k^2 - \alpha^2)] [\alpha^2 E(k) + (k^2 - \alpha^2) K + (2 \alpha^2 k^2 + 2 \alpha^2 - \alpha^4 + 3 k^2) \Pi(\alpha^2, k)],$$

$$\begin{aligned} V_{m+3} &= \frac{1}{2(m+2)(1-\alpha^2)(k^2-\alpha^2)} [(2m+1)k^2 V_m \\ &+ 2(m+1)(\alpha^2 k^2 + \alpha^2 - 3k^2) V_{m+1} \\ &+ (2m+3)(\alpha^4 - 2\alpha^2 k^2 - 2\alpha^2 + 3k^2) V_{m+2}]. \end{aligned}$$

K , E und Π sind die vollständigen elliptischen Integrale erster, zweiter und dritter Gattung. α und k sind bei Gl. (5) erklärt.

Wir betrachten noch einmal die gleiche Schicht wie vorher, legen aber das Magnetfeld jetzt in Richtung der y -Achse. Das Feld verursacht in diesem Falle eine reine Verdrillung der Schicht, so daß nur eine Konstante ins Spiel kommt. An Stelle von Gl. (2) erhalten wir

$$\varphi'' = - \frac{\Delta \chi H^2}{K_D} \sin \varphi \cos \varphi.$$

Daraus folgt $\frac{H x_0}{2} = \sqrt{\frac{K_D}{\Delta \chi}} K(\sin^2 \varphi)$,

wobei $K(\sin^2 \varphi)$ das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung ist. Qualitativ bleibt das Deformationsverhalten unverändert. Die Deformation beginnt auch hier erst, wenn H größer wird als ein Schwellenwert H_0 , für den hier folgendes gilt:

$$H_0 = (\pi/x_0) (K_D/\Delta \chi)^{1/2}.$$

Das optische Verhalten der Schicht ist nun wesentlich schwieriger zu untersuchen, weil eine Zerlegung in elliptisch polarisiertes Licht notwendig wird, wobei die Elliptizität von φ' abhängt. Nur bei schwachen Verdrillungen und senkrechter Durchstrahlung sind die Verhältnisse noch übersichtlich^{8,9}. Man darf in diesem Fall nämlich die Elliptizität vernachlässigen und hat es dann mit zwei linear polarisierten Wellen zu tun, von denen die eine stets parallel zur Vorzugsrichtung schwingt, da die Schwingungsrichtung sich beim Durchsetzen der Schicht entsprechend der Verdrillung dreht. Zu ihr gehört der Brechungsindex n_e . Die andere Welle schwingt senkrecht zur Vorzugsrichtung und zu ihr gehört der Brechungsindex n_0 .

Die Verdrillung hat also bei senkrechter Durchstrahlung zunächst noch keinen merklichen Einfluß auf den Gangunterschied, und der Einsatzzpunkt der Deformation kann nicht mehr durch Messung der Doppelbrechung bestimmt werden. Man muß eine

⁷ Handbook of Ellipt. Integrals for Eng. and Physicists, P. F. BYRD and M. D. FRIEDMAN, Springer-Verlag, Berlin 1954.

⁸ C. MAUGUIN, Bull. Soc. Franc. Minér. **34**, 71 [1911].

⁹ H. DE VRIES, Acta Crist. **4**, 219 [1951].

andere, von FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF¹⁰ entwickelte Methode anwenden, auf die wir hier aber nicht näher eingehen brauchen.

b) Senkrecht orientierte Schichten

Die Symmetrieachse der Flüssigkeit steht jetzt senkrecht auf der Schichtebene, also parallel zur x -Achse. φ sei wieder die Ortsfunktion, die angibt, um welchen Winkel die Vorzugsrichtungen der Moleküle gedreht wurden. Das Magnetfeld wirke in Richtung der z -Achse.

Die Rechnung verläuft hier genau so wie im zuerst behandelten Fall. Im Endergebnis haben nur K_L und K_Q sowie n_e und n_o ihre Rollen vertauscht. Es gilt hier also

$$H_0 = (\pi/x_0) (K_L/\Delta\chi)^{1/2}, \quad (8)$$

und in erster Näherung wird die Gangunterschiedszunahme

$$\frac{\delta}{x_0 n_0} \frac{n_e^2}{n_e^2 - n_o^2} = \frac{K_L}{K_Q} \frac{H - H_0}{H_0}. \quad (9)$$

2. Bemerkungen zur experimentellen Methode

Zur Herstellung der Schichten wurden zwei Quarzglasplatten verwendet, von denen die eine aus zwei verschieden dicken Hälften zusammengesetzt war.

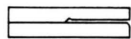


Abb. 1. Kuvette.

Die Platten wurden in der in Abb. 1 gezeigten Weise aufeinander gelegt und durch eine Feder zusammengepreßt. Der in der Abbildung rechts liegende Teil der Platten, der den Zwischenraum für die Substanz frei läßt, lag außerhalb der Halterung. Der Plattenabstand in diesem Teil ist dann weitgehend unabhängig vom Anpreßdruck und allein durch die Stufenhöhe bestimmt, die interferometrisch ausgemessen wurde. Zur besseren Beobachtung der Gangunterschiedsänderung erwies es sich als zweckmäßig, die Schicht schwach keilförmig zu machen. Die bei den Messungen benützten Schichtdicken lagen je nach Abstand von der Stufe und je nach Keilwinkel zwischen 60 und 70 μ .

Die Schichten befanden sich in einem mit Fenstern versehenen Ofen, der von zwei Bodenheizkörpern erwärmt wurde, die keine ferromagnetischen Metalle enthielten. Die Temperatur wurde unmittelbar neben der Schicht mit einem Quecksilberthermometer ge-

messen. Die folgenden Temperaturangaben sind auf 0,5 °C genau. Die Eichung des Elektromagneten erfolgte mit Induktionsspulen. Die Genauigkeit der Eichung beträgt 1,2% in den Absolutwerten von H und 0,5% in den Relativwerten.

Mit dem Licht der grünen Hg-Linie wurde die Schicht bei senkrechter Durchstrahlung beobachtet. Sie lag zwischen zwei Polarisationsfiltern und, da sie keilförmig war, zeigte sie in der nematischen Phase die von der Doppelbrechung herrührenden Interferenzstreifen. Durch Abzählen der Interferenzstreifen bis zur Stufe konnte die Schichtdicke an der Meßstelle ermittelt werden mit einer Genauigkeit von 1% und durch Abzählen der unter Wirkung des Magnetfeldes an der Meßstelle vorbeiwandernden Interferenzstreifen die Gangunterschiedsänderung auf $\lambda/2$ genau.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Das Biegungsverhalten nematischer Flüssigkeiten ist bisher noch kaum experimentell untersucht worden. Die wenigen Messungen sind fast alle am Azoxyanisol durchgeführt worden, und hiervon wiederum fast alle von FRÉDERICKSZ, ZOLINA und ZWETKOFF^{3, 10-12}. Andere Autoren^{6, 13} erhielten aber abweichende Meßergebnisse, und so blieb die Frage nach der Reproduzierbarkeit offen. Wir können diese Frage nun klären.

In Abb. 2 ist

$$x_0 H_0 = \pi (K_Q/\Delta\chi)^{1/2}$$

für parallel orientierte Schichten (Querbiegung) und

$$x_0 H_0 = \pi (K_L/\Delta\chi)^{1/2}$$

für senkrecht orientierte Schichten dargestellt. Zum Vergleich sind dort auch die Meßpunkte von FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF^{10, 12} eingetragen. Bei der Querbiegung (Kurve 1) stimmen die Ergebnisse innerhalb der Streufehlergrenzen miteinander überein. Bei der Längsbiegung (Kurve 2) liegen die Werte ZWETKOFFS im Mittel 3% höher. Es ist aber zu beachten, daß seine Werte nicht an reinem Azoxyanisol gemessen wurden, sondern sie sind aus den Meßwerten einer Mischung mit 2% Methoxyzimtsäure durch Verschiebung der Temperaturskala um 1,5 °C erhalten worden. Bei den eigenen Messungen

¹⁰ V. FRÉDERICKSZ u. V. ZWETKOFF, Sow. Phys. **6**, 490 [1934].

¹¹ V. FRÉDERICKSZ u. V. ZWETKOFF, Acta Physicochim., URSS **3**, 895 [1935].

¹² V. ZWETKOFF, Acta Physicochim., URSS **6**, 865 [1937].

¹³ A. VAN WYK, Ann. Phys., Lpz. **3**, 879 [1929].

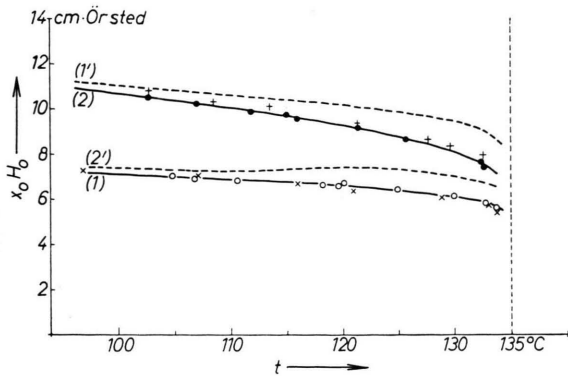


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes $x_0 H_0$. (1) parallelorientierte Schichten, Querbiegung; (2) senkrechtorientierte Schichten, Längsbiegung. + und x Meßwerte von FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF^{10, 12}. ● und ○ eigene Meßwerte. (1') und (2') sind aus (1) bzw. (2) berechnet worden, vgl. Text. Klärpunkttemperatur 135 °C.

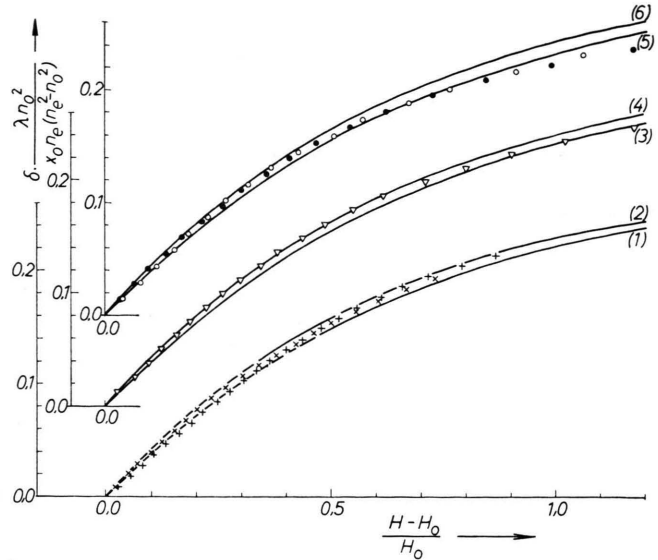


Abb. 3. Parallelorientierte Schichten. Feldstärkeabhängigkeit des Gangunterschiedes. Meßpunkte: ● bei 133,8 °C, ○ 132,8 °C, ▽ 130 °C, + 106,8 °C, x 104,8 °C. Theoretische Kurven: (1), (3) und (5) für $K_L/K_Q = 2,53$; (2), (4) und (6) für $K_L/K_Q = 2,23$. (1) und (2) für 105 °C, (3) und (4) für 130 °C, (5) und (6) für 133 °C.

müssen wir mit einem systematischen Fehler von etwa 1% in $x_0 H_0$ rechnen. ZWETKOFF hat für seine Messungen keinen Fehler angegeben. Vermutlich wird er zwischen 1 und 2% liegen. Die Differenz von 3% kann also durchaus auf Meßfehlern beruhen. Für beide Biegungsarten ist demnach die Übereinstimmung befriedigend, obwohl FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF gewöhnliches Glas zur Schichtherstellung verwendet haben, während wir Quarzglas benutzten. Es zeigte sich also keine Abhängigkeit vom Küvettenmaterial und außerdem hängen die Ergebnisse nicht wesentlich von geringen Verunreinigungen der Substanz ab. Sie sind daher gut reproduzierbar.

Die Abb. 3 zeigt Beispiele für den Verlauf von $\delta n_0^2 / x_0 n_e (n_e^2 - n_0^2)$ bei parallel orientierten Schichten in Abhängigkeit von $H - H_0 / H_0$. Die eingezeichneten Kurven sind nach den im vorigen Paragraphen entwickelten Gleichungen berechnet, die obere für $K_L/K_Q = 2,23$ und die untere für $K_L/K_Q = 2,53$. Für die Brechungsindizes wurden die von PELLET und CHATELAIN¹⁴ gemessenen Werte eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß für alle Temperaturen $K_L/K_Q = 2,4 \pm 6\%$. Aber nur unter 130 °C stimmen die Rechnungen im ganzen gemessenen Bereich bis $H = 2 H_0$ mit dem Experiment überein. Bei 133 °C (Abb. 3) reicht die Übereinstimmung nur noch bis $H = 1,5 H_0$, bei größeren Feldstärken ist man offen-

sichtlich schon außerhalb des Gebietes der „schwachen“ Deformationen. Vermutlich ist die Einschränkung des Gültigkeitsbereichs der Theorie auf die starken Temperaturbewegungen zurückzuführen, die Orientierungsschwankungen von Bereichen bis zu $0,1 \mu$ Durchmesser¹⁵ verursachen. Es ist dann erklärlich, daß mit abnehmender Temperatur der Gültigkeitsbereich zunimmt, denn diese Schwankungen klingen sehr rasch ab.

Rechnet man unter Verwendung von (6) und (8) mit $K_L = 2,4 K_Q$ die an den parallel orientierten Schichten gemessenen $x_0 H_0$ -Werte der Querbiegung in die der Längsbiegung um, so erhält man die in Abb. 2. eingezeichnete gestrichelte Kurve (1'). Sie weicht in der Nachbarschaft des Klärpunkts sehr stark von der gemessenen Kurve ab, bei tiefen Temperaturen nähern sich die Kurven asymptotisch.

Die Abb. 4 zeigt für verschiedene Temperaturen den Verlauf von $\delta n_e^2 / x_0 n_0 (n_e^2 - n_0^2)$ bei senkrecht orientierten Schichten. Die eingezeichneten Punkte sind Meßwerte. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet worden, wobei das Verhältnis $K_L : K_Q$ jeweils so gewählt wurde, daß sich zumindest für schwache Deformationen Übereinstimmung mit den

¹⁴ O. PELLET u. P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 73, 564 [1947].

¹⁵ P. CHATELAIN, Acta Crist. 1, 315 [1948].

Meßwerten ergibt. Bei 133 °C läßt sich so allerdings nur bis zur Feldstärke $H = 1,2 H_0$ Übereinstimmung erreichen. Wie man sieht, ist nach diesen Messungen das Verhältnis $K_L : K_Q$ sehr wohl temperaturabhängig; und bei höheren Temperaturen weichen die neuen Werte für das Verhältnis außerdem sehr stark von dem Wert ab, der sich an parallel orientierten Schichten ergeben hat.

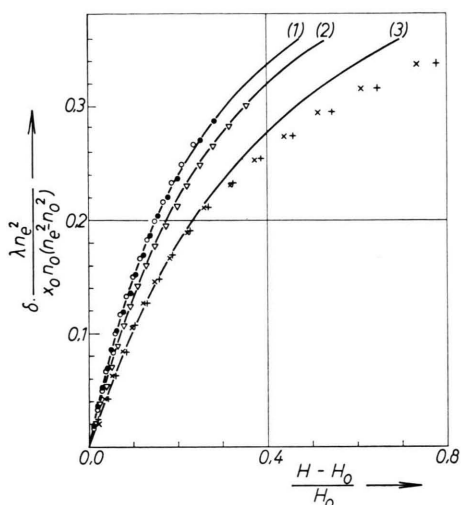


Abb. 4. Senkrecht orientierte Schichten. Feldstärkeabhängigkeit des Gangunterschiedes. Meßpunkte: \circ bei 102,6 °C, \bullet 107 °C, ∇ 115,9 °C, \times 132,4 °C, $+$ 132,6 °C. Theoretische Kurven: (1) für $K_L = 2 K_Q$ und 105 °C, (2) für $K_L = 1,70 K_Q$ und 116 °C, (3) für $K_L = 1,22 K_Q$ und 133 °C.

Rechnet man mit den an senkrecht orientierten Schichten erhaltenen Meßwerten nach (6) und (8) die $x_0 H_0$ -Werte der Querbiegung aus, so erhält man die Kurve (2') der Abb. 2. Sie liegt ebenfalls über der direkt gemessenen Kurve, der sie sich bei tiefen Temperaturen wieder asymptotisch nähert.

Mit unseren verschieden orientierten Schichten ergeben sich also keineswegs im ganzen Temperaturbereich übereinstimmende Ergebnisse. Die Ursache ist entweder im Versagen der phänomenologischen Theorie oder bei den Randbedingungen zu suchen.

Die phänomenologische Theorie ist unter zwei Annahmen auf nematische Flüssigkeiten anwendbar:

1. In der nematischen Phase gibt es eine Fernordnung.
2. Die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie geht schneller gegen Null als mit $1/R^3$; denn sonst können bei der Berechnung der Deformationsenergie Konvergenzschwierigkeiten auftreten und selbst bei kleinen Deformationen kommt

man dann nicht mehr mit der von FRANK benutzten Näherung aus.

Die erste Annahme ist experimentell gesichert. Es geht dies zum Beispiel sehr schön aus den Messungen von CHATELAIN⁵ hervor, der bei einer allein durch Randwirkung orientierten keilförmigen Schicht zeigen konnte, daß die Doppelbrechung und damit der Ordnungsgrad unabhängig von der Schichtdicke ist. Auch gegen die zweite Annahme kann man nichts einwenden und es gibt daher keinen begründeten Zweifel an der Theorie, zumal sie sich auch bei verschiedenen experimentellen Prüfungen schon bewährt hat. So haben u. a. FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF¹⁰ an parallel orientierten Schichten von Azoxyanisol mit einem in der Schichtebene senkrecht zur Symmetrieachse angelegten Feld die Verdrehung untersucht und den Verlauf des Drehwinkels in der Schichtmitte in Abhängigkeit von der Feldstärke bestimmt. Sie fanden, daß bis mindestens $H = 1,5 H_0$ gute Übereinstimmung mit der Theorie herrscht. Diese Prüfung ist besonders wertvoll, denn hier geht keine anpassungsfähige Größe ein, im Gegensatz zu den von uns betrachteten Fällen (Abb. 2 und 3), wo das Verhältnis K_L/K_Q als Parameter eingeht.

Man muß also die Fehlerquelle bei den Randbedingungen suchen. Für parallel orientierte Schichten mit einem in der Schichtebene angelegten Magnetfeld wurde durch die eben erwähnte Untersuchung von FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF neben der Theorie auch die angenommene Randbedingung bestätigt. Wir dürfen annehmen, daß sie auch genau genug gilt, wenn wir bei einer parallel orientierten Schicht das Magnetfeld senkrecht zur Schichtebene anlegen. Demnach kann sie — zumindest bei Temperaturen oberhalb 100 °C — für senkrecht orientierte Schichten nicht gelten. Diese Schichten sind also nicht geeignet zur Bestimmung der Konstanten. Rätselhaft ist allerdings, wieso dann auch hier die Ergebnisse unabhängig von der Schichtdicke und so gut reproduzierbar sind.

3. Prüfung der molekular-statistischen Theorie

In einer früheren Arbeit¹⁶ konnten unter Zugrundelegung einer einfachen molekular-statistischen Theorie Aussagen über die Deformationskonstanten gewonnen werden, die wir nun prüfen können. Nach den vorhergegangenen Überlegungen können wir

¹⁶ A. SAUPE, Z. Naturforschg. **15 a**, 810 [1960], voranstehend.

dazu nur die an den parallel orientierten Schichten gewonnenen Meßwerte verwenden.

In den Tab. 1 und 2 sind die Deformationskonstanten K_Q und K_D angegeben. Sie wurden

$t^\circ\text{C}$	K_Q 10^{-7} dyn	C_Q dyn cm^7
133,8	3,61	0,64
132,8	4,02	0,64
130,0	4,84	0,64
124,9	6,08	0,65
120,1	7,01	0,65
119,6	6,82	0,63
118,2	7,10	0,64
110,6	7,93	0,62
106,8	8,42	0,62
104,8	8,92	0,64

Tab. 1. Querbiegung.

$t^\circ\text{C}$	K_D 10^{-7} dyn	C_D dyn cm^7
132,1	2,33	0,35
130,0	2,89	0,38
127,2	3,31	0,39
124,9	3,70	0,40
120,0	4,26	0,40
110,0	5,14	0,40
105,2	5,58	0,40
96,9	5,89	0,39

Tab. 2. Verdrillung.

aus den experimentellen Werten von $x_0 H_0$ nach $K = \Delta\chi(x_0 H_0)^2/\pi^2$ berechnet. Bei der Verdrillung wurden dazu die Messungen von FRÉDERICKSZ und ZWETKOFF¹⁰ verwendet. $\Delta\chi$ wurde nach Meßwerten von FOEX¹⁷ bestimmt. Als Korrektur für die tiefere Klärpunktslage seiner Substanz (132,6 °C) wurde die Temperaturskala um 2,4° nach oben verschoben. Ganz rechts in den Tabellen stehen die reduzierten Konstanten $C = K V^{1/3}/S^2$ (V Molvolumen, S Ordnungsgrad). Zu ihrer Berechnung wurden die aus $\Delta\chi$ ermittelten S -Werte eingesetzt¹⁸. Die reduzierten Konstanten dürfen nach der molekular-statistischen Theorie keinen Temperaturgang aufweisen. Unsere Ergebnisse bestätigen dies sehr nett. C_Q ändert sich sicher um weniger als 3% über einen Temperaturbereich von 30 °C, indem sich K_Q um den Faktor 2,4 ändert. Auch C_D ist wenigstens unterhalb 130 °C sehr schön konstant. Der klärpunktsnächste Meßwert bei 132,1 °C ist allerdings wesentlich niedriger als der mit den unter 130 °C liegenden Meßwerten gebildete Mittelwert von 0,40. Diese Abweichung ist vermutlich nicht reell, sondern auf einen tiefer als 135 °C liegenden Klärpunkt der zur Messung verwendeten Substanz zurückzuführen. (Die Autoren haben leider die Klärpunkttemperatur nicht angegeben.)

Da die Messungen an den parallel orientierten Schichten für K_L/K_Q ein konstantes Verhältnis ergeben haben, folgt aus der Konstanz von C_Q auch ohne weiteres diejenige von C_L . Insbesondere ist auch, wie gefordert, das Verhältnis der drei Deformationskonstanten temperaturunabhängig. Es gilt

$$K_D : K_Q : K_L = 1 : 1,6 : 3,8.$$

Betrachten wir nun die absolute Größe der Konstanten. Nach der molekular-statistischen Theorie sollte gelten

$$(K_L + K_Q + K_D) V^{1/3}/S^2 = C_L + C_Q + C_D = 2,79 \cdot 10^8 A/m^{1/3},$$

wobei A und m zwei substanzcharakteristische Größen sind. Für Azoxyanisol¹⁹ ist $A = 13,0 \cdot 10^{-9} \text{ erg} \cdot \text{cm}^6$, und aus dem Volumsprung am Klärpunkt und der isothermen Kompressibilität der isotropen Phase ergibt sich nach einer in der eben zitierten Arbeit angegebenen Gleichung $m = 1,64$. Damit erhalten wir

$$C_L + C_Q + C_D = 3,07 \text{ dyn cm}^7,$$

während sich experimentell ergibt

$$C_L + C_Q + C_D = 2,56 \text{ dyn cm}^7.$$

Das Ergebnis ist sehr befriedigend, denn man darf von der theoretischen Beziehung an sich nur eine größenordnungsmäßige Näherung erwarten.

4. Schluß

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigten, kann man bei den nematischen Flüssigkeiten schon mit verhältnismäßig kleinen magnetischen Feldstärken Deformationen erzeugen, die außerhalb des Gültigkeitsbereichs der ZOCHER-OSEENSCHEN Theorie liegen. Die bei den von uns verwendeten Feldstärken und Schichtdicken erreichten Höchstwerte von φ' sind kleiner als 10^3 cm^{-1} . Bei konstantem φ' entspricht diesem Wert eine Drehung der Vorzugsrichtung um π , wenn man etwa 30μ in x -Richtung fortschreitet. Die Krümmungen, die bei diesen Deformationen auftreten, sind also kleiner als die Krümmungen, die man bei den nematischen Fäden beobachten kann, deren Durchmesser nur einige μ beträgt. Die Theorie wird deshalb nur eine qualitative Deutung der Struktur dieser Fäden geben können.

Die gute Bestätigung der molekular-statistischen Theorie durch die Messungen ist zum Teil wahrscheinlich zufällig; man kann also nicht etwa erwarten, daß die Abschätzung der mittleren Größe der Konstanten bei allen nematischen Flüssigkeiten so nahe am experimentellen Wert liegt. Da der Temperaturgang der Konstanten so genau erfaßt wurde, muß die Deformationsenergie wie die Ordnungsenergie in guter Näherung proportional zu S^2 sein.

¹⁷ G. FOEX, Trans. Faraday Soc. **29**, 958 [1933].

¹⁸ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **13 a**, 564 [1958].

¹⁹ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **15 a**, 287 [1960].

Die Proportionalität zu $V^{2/3}$ ist natürlich schwieriger nachzuweisen, weil das Molvolumen sich in dem der Messung zugänglichen Temperaturgebiet nur um 2% ändert. Die Übereinstimmung wird selbst dann nicht wesentlich schlechter, wenn wir den Proportionalitätsfaktor um eine ganze Potenz von V ändern.

Als besonders interessante Größe dürfte sich, wenn die Messungen auf andere Substanzen ausgedehnt werden, das Verhältnis der Konstanten erweisen. Vermutlich lassen sich hier Zusammenhänge mit der Molekülstruktur feststellen etwa derart, daß in

homologen Reihen das Verhältnis dieser Konstanten ähnlich alterniert wie die Klärpunkttemperatur.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. TH. SCHMIDT, ich für sein Entgegenkommen und für die freundliche Überlassung von Hilfsmitteln danke. Herrn Prof. Dr. W. MAIER danke ich für die großzügige Förderung der Arbeit und für sein reges Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Massenspektrometrische Untersuchungen über Ionen-Molekülreaktionen und über die Assoziation des Wassers mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle

Von H. D. BECKEY

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 15 a, 822—827 [1960]; eingegangen am 30. Juni 1960)

Eine Feldemissions-Ionenquelle für massenspektrometrische Untersuchungen wurde entwickelt, die eine verbesserte Ionenoptik besitzt und die auch für Tieftemperatur-Experimente benutzt werden kann. Die Abhängigkeit einiger Ionen-Molekülreaktionen von der Feldstärke an der Emissionspitze wurde untersucht.

Ferner wurden Versuche über die Assoziation des Wassers durchgeführt. Bei -195°C wurden Polymere bis zum $\text{H}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_{10}$ gefunden.

Die Feldionisierung des auf der Emissionsspitze kondensierten Wassers bei einer Feldstärke von etwa 10^7 V/cm wurde vom elektrochemischen Standpunkt aus betrachtet. Sie kann entsprechend der Theorie von ONSAGER als „Dissoziations-Feldefekt“ interpretiert werden.

A. Eine verbesserte Feldemissions-Ionenquelle

In einer früheren Veröffentlichung war eine Feldemissions-Ionenquelle für massenspektrometrische Untersuchungen beschrieben worden¹, bei der das an einer Wolframspitze entstehende, stark divergierende Ionenbündel durch ein elektrostatisches Linsensystem auf den Eintrittspalt eines Massenspektrometers fokussiert wird.

Schon vorher hatten INGRAM und GOMER² auf die Vorzüge einer fokussierenden Anordnung wegen der damit verbundenen Intensitätserhöhung des auf den Ionendetektor gelangenden Stromes hingewiesen. Im Laufe unserer Untersuchungen stellte es sich heraus, daß eine gute Fokussierung nicht nur im Sinne einer erhöhten Nachweisempfindlichkeit, sondern auch einer Herabsetzung der Ionenstromschwankungen günstig ist. BECKEY und SCHÜTTE³ stellten fest, daß die Schwankungen des Kollektorstromes umgekehrt proportional zur Wurzel der Spitzenfläche sind, deren Emission vom Kollektor erfaßt wird.

Die Schwankungen des Ionenstromes können u. a. auf Veränderungen in den Emissionsbedingungen von Mikrobereichen der Spitze infolge chemischen Abbaus zurückgeführt werden. Dieser erfolgt auf Grund chemischer Reaktionen zwischen den in der Ionenquelle zu untersuchenden oder im Untergrund vorhandenen Molekülen und der Wolframoberfläche, wobei negative Ionen offenbar eine wichtige Rolle spielen. MÜLLER und MULSON⁴ konnten den Abbau der Wolframoberfläche durch Spuren von Wasser im Feldionenmikroskop direkt beobachten und wiesen nach, daß bei Kühlung der Spitze mit flüssigem Wasserstoff der chemische Abbau der Spitze verhindert wird.

Zur Herabsetzung der Ionenstromschwankungen mußte also einerseits die Ionenoptik so verbessert

¹ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 14 a, 712 [1959].

² M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforschg. 10 a, 863 [1955].

³ H. D. BECKEY u. D. SCHÜTTE, Z. Instrumentenkd., in Vorbereitung.

⁴ E. W. MÜLLER u. J. F. MULSON, Bericht auf dem 6. Feldemissionssymposium, Washington 1959.