

- ¹⁰ Private communication by H. DEULING, Freie Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Arminiallee 3. Copies of the program in Fortran IV are available from him upon request.
- ¹¹ W. SNYDER and A. SAUPE, private communication.
- ¹² P. E. CLADIS, J. RAULT, and J. P. BURGER, *Molec. Cryst. and Liq. Cryst.* **13**, 1 [1971].
- ¹³ W. HAAS, J. ADAMS, and J. B. FLANNERY, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1236 [1970].
- ¹⁴ A. RAPINI and M. PAPOULAR, *J. Physique* **30**, C 4–54 [1969].
- ¹⁵ H. DEULING obtained this equation in a similar manner: H. DEULING, to be published in *Molec. Cryst. and Liq. Cryst.*
- ¹⁶ M. SCHATZ, *J. Chem. Phys.* **56**, 1494 [1972].
- ¹⁷ D. DIGUET, F. RONDELEZ, and G. DURAND, *C. R. Acad. Sci. B* **271**, 954 [1970].
- ¹⁸ C. J. GERRITSMA, W. H. DE JEU, and P. VAN ZANTEN, *Phys. Lett.* **36 A**, 389 [1971].
- ¹⁹ H. BÜCHER, private communication.
- ²⁰ G. FÖEX, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 958 [1933].
- ²¹ H. GASPAROUX and J. PROST, *J. Physique* **32**, 953 [1971].
- ²² W. MAIER and G. MEIER, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 470, 1200 [1961].
- ²³ V. FRÉDERICKSZ and V. ZOLINA, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 [1933].
- ²⁴ V. FRÉDERICKSZ and V. ZWETKOFF, *Acta Physicochim. URSS* **3**, 895 [1935]. — V. ZWETKOFF, *Acta Physicochim. URSS* **6**, 865 [1937].
- ²⁵ F. M. LESLIE, *Molec. Cryst. and Liq. Cryst.* **12**, 57 [1970].
- ²⁶ S. SHTRIKMAN, E. P. WOHLFARTH, and Y. WAND, *Phys. Lett.* **37 A**, 369 [1971].
- ²⁷ M. SCHATZ and W. HELFRICH, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 127 [1971].
- ²⁸ G. DURAND, L. LEGER, F. RONDELEZ, and M. VEYSSIE, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 227 [1969].
- ²⁹ P. G. DE GENNES, *Solid State Comm.* **6**, 163 [1968].

Zur Geschwindigkeit der Ausrichtung nematischer Flüssigkeiten durch Magnetfelder

Eine Methode zur Bestimmung der Rotationsviskosität γ_1

G. HEPPKE und F. SCHNEIDER

Iwan N. Stranski-Institut, II. Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **27 a**, 976–982 [1972]; eingegangen am 14. März 1972)

Kinetics of Alignment of a Nematic Liquid Crystal in Magnetic Fields
A Method to Determine the Viscosity Coefficient γ_1

The rotation of the molecules in a nematic liquid crystal is studied after rotating the axis of the aligning magnetic field. The process of realignment is observed by doping the liquid crystal with an electrolyte and measuring the cross voltage U^* which is induced perpendicular to the applied electric field. The resulting cross voltages are compared with the stationary values and it can be shown that the degree of order with respect to the rotating director remains almost constant. Therefore, the time dependence of the angle Φ between director and magnetic field can be calculated from the measured cross voltage using the steady state equation $U^* = U^*(\Phi)$. $\Phi(t)$ satisfies the formula

$$\ln |\tan \Phi| = \ln |\tan \Phi_0| - (\chi_a H^2 / \gamma_1) t$$

which is derived from the differential equation for the rotation of the director. This formula allows the calculation of the viscosity coefficient γ_1 , giving a value of 1.08 P for MBBA at 25 °C. An activation energy of 11.5 kcal mol⁻¹ is determined from the temperature dependence of the viscosity coefficient.

1. Einleitung

Bereits von SVEDBERG¹ wurde festgestellt, daß die durch ein Magnetfeld in einer nematischen Flüssigkeit erzielte homogene Ausrichtung nach dem Ausschalten des Magnetfeldes für längere Zeit erhalten bleibt. Wird das Magnetfeld nach einer Drehung des Magneten wieder eingeschaltet, so erfahren die Moleküle infolge der Anisotropie ihrer magnetischen Suszeptibilität ein Drehmoment. Dieses bewirkt eine Drehbewegung der Ausrichtungsachse,

d. h. des Direktors auf die neue Magnetfeldrichtung hin. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, vollzieht sich diese Drehbewegung unter Erhaltung des Ordnungsgrades bezüglich der momentanen Ausrichtungsachse nahezu homogen. Die Relativbewegung des Direktors zur Flüssigkeit, welche bei diesem Experiment in Ruhe bleibt, wird durch die Rotationsviskosität γ_1 ^{2–4} gehemmt. Die sich einstellende Winkelgeschwindigkeit erlaubt daher eine Messung dieses Viskositätskoeffizienten.

Die Lage der Ausrichtungsachse wird mit der Querspannungsmethode⁵ bestimmt, die sich besonders für große Probenvolumina eignet, welche zur Verringerung des Randeinflusses wünschenswert

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. SCHNEIDER, II. Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 112.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sind. Bei der Querspannungsmethode wird der Effekt ausgenutzt, daß der Stromfluß in einer mit einer nematischen Elektrolytlösung gefüllten Zelle infolge der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit im allgemeinen nicht parallel zum elektrischen Feld verläuft. Auf den Isolatorgrenzflächen der Meßzelle kommt es daher zur Bildung von Oberflächenladungen, die eine vom Winkel zwischen der Zellachse und der Ausrichtungssache abhängige Querspannung erzeugen, so daß mit der Querspannungsmethode eine Bestimmung der Lage der Ausrichtungssache möglich ist. Da die Querspannung vom Anisotropieverhältnis, nicht aber vom Absolutwert der Leitfähigkeit abhängt, weist die Anwendung der Querspannungsmethode gegenüber Leitfähigkeitsmessungen, die sich ebenfalls zur Winkelbestimmung⁶ eignen, Vorteile auf. In ihrer Genauigkeit zur Richtungsbestimmung des Direktors dürfte die Querspannungsmethode vergleichbar mit den bekannten dielektrischen Untersuchungsmethoden⁷⁻¹⁰ sein.

2. Experimentelles

Für die Untersuchungen wird die bereits früher beschriebene Meßzelle⁵ mit einem rechtwinkligen Probenvolumen benutzt. Die Wände der Zelle bestehen aus Plexiglasplatten, auf die Zellelektroden aus Kupfer aufgeschraubt sind. Die Zellabmessungen betragen: $a = 3,004$ cm, $b = 0,985$ cm und $c = 2$ cm (Abb. 1). Die in der Mitte zwischen den Zellelektroden in das Plexiglas eingelassenen Meßeletroden aus Kupfer haben eine Dicke von 0,05 cm.

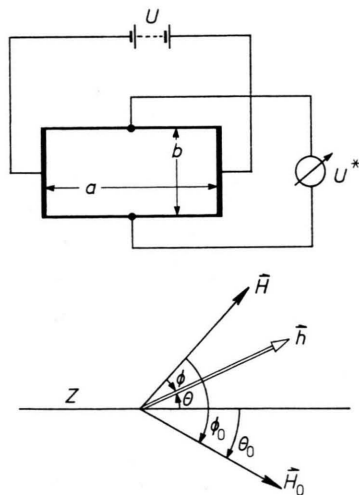


Abb. 1. Oberer Teil: Meßzelle. Unterer Teil: Zur Definition der Winkel. H_0 bzw. H = Richtung des Magnetfeldes vor bzw. nach Drehung des Magneten; h = Direktor; Z = Zellachse.

Wie auch die Untersuchungen von RONDELEZ et al.¹¹ gezeigt haben, werden Kupferelektroden von dem als Lösungsmittel verwendeten N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin angegriffen. Offenbar durch ungleichmäßige Korrosion der Kupferoberflächen der Meßeletroden bedingt, tritt zwischen diesen eine Störspannung auf, die bis zu 30 mV beträgt. Die Zelle wird daher vor jeder Messung mit handelsüblichen Reinigungsmitteln geputzt, während längerer Zeit mit Wasser gespült und im Vakuum getrocknet. Durch diese Behandlung bleibt die Störspannung zumeist unter 5 mV, wodurch die Messung der Querspannung auch bei den hier verwendeten geringen Zellspannungen nur geringfügig gestört wird.

Die Spannung für die Zellelektroden wird einer Batterie entnommen. Versuche mit verschiedenen Zellspannungen haben ergeben, daß die verwendete Spannung ($U = 4,527$ V) einerseits noch eine ausreichende Genauigkeit bei der Bestimmung der Querspannung ergibt und andererseits die Orientierung der nematischen Phase auch nicht stärker beeinträchtigt als der durch die Zellgeometrie vorgegebene Randeinfluß. Um eine Polarisation der Zellelektroden zu vermeiden, wird die Zellspannung periodisch durch ein Relais, das von einem Multivibrator gesteuert wird, mit einer Frequenz von 0,8 Hz umgepolt. Die Querspannung wird nach Impedanzwandlung (Elektrometer Keithley 610 C) und Gleichrichtung durch ein weiteres synchron angesteuertes Relais auf einem Schreiber aufgezeichnet. Die gesamte Meßeinrichtung entspricht einem Lastwiderstand von mehr als $10^{12} \Omega$ an den Meßeletroden, während der Quellwiderstand der Querspannung etwa $10^8 \Omega$ beträgt.

Die Zelle befindet sich in einem thermostatisierten Kupferzylinder zwischen den Polschuhen eines drehbaren Elektromagneten (Bruker B-E20 C8, 20 cm Polschuhdurchmesser). Mit dem verwendeten Netzgerät (B-MN 60/20) wird eine Feldstärke von maximal 6,3 kG erreicht. Zur Feldmessung wird eine Hall-Sonde (B-H 11) benutzt. Wie eine Messung der Feldstärke mit einer Kernresonanzsonde (AEG) am Ort der Meßzelle ergeben hat, sind im Bereich von 0,6 bis 1 kG die von der Hall-Sonde angezeigten Feldstärkewerte um etwa 1,5% zu groß.

Für die Untersuchungen werden Lösungen von Tetrabutylammoniumpikrat (TBAP) in N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) verwendet. Die Darstellung und Reinigung von MBBA ist bereits in einer früheren Arbeit beschrieben worden¹². An Stelle des früher verwendeten Tetrapropylammoniumpikrates (TPAP)^{5,6} wird bei dieser Untersuchung wegen der erheblich höheren Löslichkeit und des größeren Anisotropieverhältnisses der elektrischen Leitfähigkeit die entsprechende Butylverbindung benutzt. TBAP ist nach einer Vorschrift von CURRY und GILKERSON¹³ aus Tetrabutylammoniumhydroxid und Pikrinsäure dargestellt und aus Äthanol umkristallisiert worden (Fp. 89,5 °C).

Der Klärpunkt des reinen MBBA, das vor jeder Messung im Ölpumpenvakuum destilliert wird, liegt bei 46,5 °C und erniedrigt sich durch den Zusatz von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l TBAP um weniger als 0,5 °C.

3. Theorie

3.1. Zur Querspannungsmethode

Der elektrische Leitfähigkeitstensor für einen nematischen Einkristall lautet:

$$\boldsymbol{\kappa} = \kappa_{\text{iso}} \boldsymbol{\delta} + (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}) (\mathbf{h} \mathbf{h} - \frac{1}{3} \boldsymbol{\delta}). \quad (1)$$

Darin bezeichnet der Einheitsvektor \mathbf{h} den in die Richtung der Ausrichtungsachse weisenden Direktor, und κ_{iso} ist der isotrope Mittelwert

$$\kappa_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\kappa_{\parallel} + 2 \kappa_{\perp}) \quad (2)$$

der elektrischen Leitfähigkeiten κ_{\parallel} bzw. κ_{\perp} für parallele bzw. senkrechte Lage des elektrischen Feldes zum Direktor.

Auf Grund der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit fließt der Strom im allgemeinen nicht parallel zu den elektrischen Feldlinien. An den Isolatorgrenzflächen eines Probenvolumens mit anisotroper Leitfähigkeit werden gegenüber einer Probe mit isotroper Leitfähigkeit zusätzliche Oberflächenladungen erzeugt, die im stationären Fall den Ladungstransport senkrecht zur Oberfläche unterbinden.

Die auf diese Weise entstehende Querspannung läßt sich für den Fall einer langen Rechteckzelle wegen der Homogenität des Querfeldes in der Mitte der Zelle leicht aus Gl. (1) berechnen. Für eine Zelle mit dem Seitenverhältnis a/b ergibt sich beim Anlegen der Zellspannung U in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Ausrichtungsachse und der Zellachse die Querspannung U_{Θ}^* zu⁵

$$U_{\Theta}^* = - \frac{b}{a} \frac{\sin 2 \Theta}{W - \cos 2 \Theta} U, \quad (3)$$

$$W = (V + 1)/(V - 1) = (\kappa_{\parallel} + \kappa_{\perp})/(\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}). \quad (4)$$

Durch die Messung der Querspannung läßt sich einerseits das Anisotropieverhältnis der Leitfähigkeit $V = \kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$ ermitteln (z. B. durch Messungen bei $\Theta = \pm 45^\circ$), und andererseits kann bei bekanntem Anisotropieverhältnis aus der Querspannung der Winkel des Direktors in bezug auf die Zellachse bestimmt werden.

Die Formel (3) gilt streng nur für eine unbegrenzt lange Zelle ($a/b \gg 1$); jedoch kann gezeigt werden¹⁴, daß für die hier benutzte Zelle mit einem Seitenverhältnis $a/b = 3$, sich eine Erniedrigung der Querspannung um weniger als 1% im Vergleich zu den nach Formel (3) berechneten Werten ergibt. Auch die endliche Breite der seitlichen Meßelektro-

den führt zu einer weiteren Abnahme der Querspannung von vergleichbarer Größe. Die funktionelle Abhängigkeit vom Winkel Θ wird aber durch beide Effekte nur in geringerem Maße verändert.

Wie bereits in einer früheren Arbeit angegeben wurde⁵, besteht zwischen dem Ordnungsgrad $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle$ der nematischen Elektrolytlösung und der Querspannung bei dem Winkel $\Theta_S = \frac{1}{2} \arccos \frac{1}{3} = 35,26^\circ$ ein linearer Zusammenhang

$$\frac{U_S^*}{U} = - \frac{b}{a} \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\Delta \kappa}{\kappa_{\text{iso}}} S, \quad (5)$$

worin $\Delta \kappa$ die Anisotropie der Leitfähigkeit für den Ordnungsgrad $S = 1$ bedeutet.

3.2. Bewegungsgleichung des Direktors

Moleküle mit anisotroper magnetischer Suszeptibilität erfahren durch ein angelegtes Magnetfeld \mathbf{H} ein Drehmoment, dessen Größe pro Volumen

$$\mathbf{D}_H = (\boldsymbol{\chi} \mathbf{H}) \times \mathbf{H} \quad (6)$$

beträgt. Der Tensor der magnetischen Suszeptibilität lautet für eine nematische Flüssigkeit

$$\boldsymbol{\chi} = \chi_{\text{iso}} \boldsymbol{\delta} + \chi_a (\mathbf{h} \mathbf{h} - \frac{1}{3} \boldsymbol{\delta}), \quad (7)$$

worin χ_{iso} den isotropen Mittelwert und χ_a die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität bedeuten. In Abhängigkeit vom Winkel Φ (Abb. 1) zwischen dem Direktor \mathbf{h} und der Magnetfeldrichtung \mathbf{H} erhält man daraus das Drehmoment

$$D_H = - \chi_a H^2 \sin \Phi \cos \Phi. \quad (8)$$

Bei einer Rotation des Direktors entsteht durch die Viskosität der Flüssigkeit ein entgegengesetzt gerichtetes Drehmoment. Dieses beträgt nach den hydrodynamischen Grundgleichungen von LESLIE² und ERICKSEN³ in einer ruhenden Flüssigkeit bei einer Winkelgeschwindigkeit des Direktors $\Omega = d\Phi/dt$

$$\mathbf{D}_\eta = - \gamma_1 \mathbf{h} \times (\mathbf{O} \times \mathbf{h}), \quad (9)$$

woraus

$$D_\eta = - \gamma_1 \Omega \quad (10)$$

folgt. Somit ergibt sich als „Bewegungsgleichung“ des Direktors¹⁵

$$\gamma_1 (d\Phi/dt) + \chi_a H^2 \sin \Phi \cos \Phi = 0. \quad (11)$$

4. Ergebnisse

Um störende Einflüsse durch Randeffekte oder Strömungen auf Grund von Temperaturgradienten

in der verwendeten Meßzelle festzustellen, wird einerseits die Magnetfeldabhängigkeit der Orientierung und andererseits die Geschwindigkeit des Abbaus dieser Orientierung nach dem Abschalten des Magnetfeldes untersucht.

Zur Messung der Magnetfeldabhängigkeit wird für den Winkel Θ_S zwischen der Zellachse und der Magnetfeldrichtung die Querspannung (Mittel der Meßwerte für $\pm \Theta_S$) bestimmt. Aus Abb. 2 erkennt

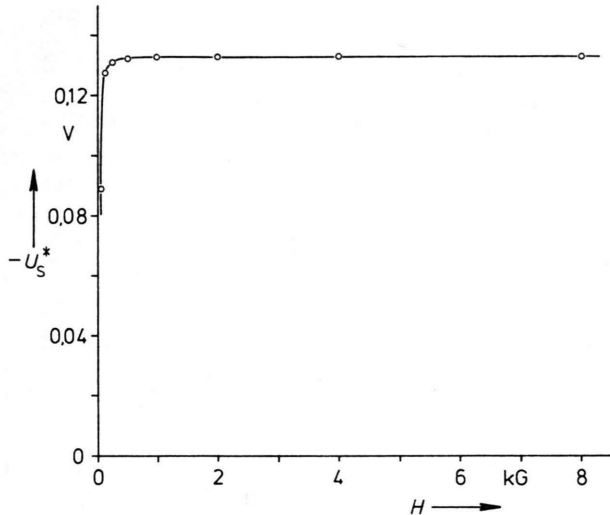


Abb. 2. Abhängigkeit der Querspannung U_s^* von der Magnetfeldstärke H ($\Theta_S = 35,26^\circ$; Raumtemperatur).

man, daß der scheinbare Ordnungsgrad [vgl. Formel (5)] in der Zelle bei Feldstärken über 100 G weitgehend konstant bleibt. Bei Feldstärken unter 50 G ist die Einstellzeit der stationären Querspannung bereits so groß (> 1 h), daß auf eine genaue Messung der Werte verzichtet wird. Die gefundene Magnetfeldabhängigkeit läßt sich auf den Einfluß des Randeffektes zurückführen, der sich aus der Größe der Kohärenzlänge¹⁶

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{\chi_a}} \frac{1}{H} \quad (12)$$

ergibt. Das Verhältnis K/χ_a , worin K einen mittleren Elastizitätskoeffizienten bedeutet, beträgt für MBBA nach Untersuchungen der Orsay-Gruppe etwa 9 cgs-Einheiten¹⁷. Für ein Magnetfeld von beispielsweise 100 G erhält man als Kohärenzlänge etwa 0,03 cm, aus der sich eine Verminderung der Querspannung um etwa 6% abschätzen läßt. Der experimentell beobachtete Abfall der Querspannung bei niedrigen Feldstärken stimmt größenordnungsmäßig damit überein.

Zur Beobachtung der zeitlichen Konstanz der Orientierung wird nach einer vorhergehenden Ausrichtung der Probe bei 6,3 kG das Magnetfeld ausgeschaltet. Es ergibt sich, daß innerhalb typischer Meßzeiten von einer Minute eine Erniedrigung der Querspannung um etwa 1% eintritt.

Die weiteren Untersuchungen werden nach folgendem Schema durchgeführt: Zunächst richtet man mit dem Magnetfeld H_0 (6,3 kG), das mit der Zellachse den Winkel Θ_0 bildet, die nematische Elektrolytlösung aus. Dann wird der Magnet ausgeschaltet und nach Drehung um den Winkel $-\Phi_0$ in der neuen Richtung $\Theta_0 - \Phi_0$ die Feldstärke H eingestellt (Abb. 1).

$$t < 0: H_0; \quad \Theta = \Theta_0,$$

$$t > 0: H; \quad \Theta = \Theta_0 - \Phi_0.$$

Bewegt sich bei derartigen Experimenten der Direktor über die Winkelstellung maximaler Querspannung hinweg, so wird dabei fast der statisch meßbare Maximalwert erreicht (Abb. 3). Daraus kann

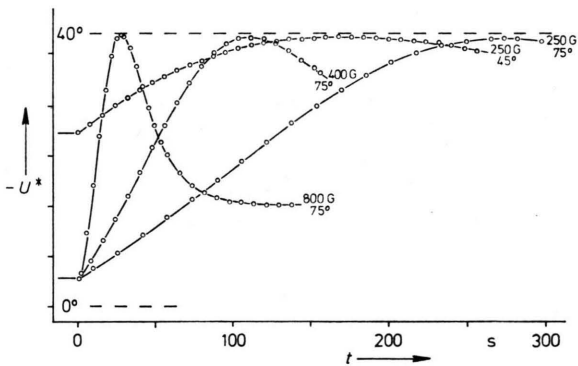


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Querspannung U^* für verschiedene Magnetfeldstärken H und Drehwinkel $-\Phi_0$ ($T = 294,2$ K). Eingezeichnet sind der Nullpunkt (bei $\Theta = 0^\circ$) und das statisch gemessene Maximum der Querspannung ($\Theta \approx 40^\circ$).

man schließen, daß sich die Moleküle der nematischen Flüssigkeit in der Zelle nahezu homogen mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit drehen. Die beobachtete Verminderung der Querspannung steigt mit der zum Erreichen des Maximums benötigten Zeit und ist etwas geringer als der Abfall, der beim Ausschalten des Feldes beobachtet wird.

Da sich zeigt, daß eine Auswertung der experimentell gefundenen Anfangssteigung allein nur eine ungenügende Genauigkeit ergibt, wird der Gesamtverlauf der Querspannungskurven berücksichtigt. Nach Integration und Logarithmierung folgt aus

Gl. (11) für $\ln |\tan \Phi|$ eine lineare Zeitabhängigkeit

$$\ln |\tan \Phi| = \ln |\tan \Phi_0| - k t, \quad (13)$$

die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

$$k = \chi_a H^2 / \gamma_1 \quad (14)$$

dient. Zur Auswertung wird die momentane Winkelstellung Θ des Direktors nach Gl. (3) aus den Querspannungswerten berechnet, wobei das Anisotropieverhältnis V ebenfalls gemäß Gl. (3) aus Querspannungswerten für zwei Winkel ermittelt wird. Die sich unter Berücksichtigung des Drehwinkels $-\Phi_0$ ergebenden Werte $\Phi = \Phi_0 + \Theta - \Theta_0$ werden gemäß Gl. (13) aufgetragen. Wie Abb. 4 zeigt, liegen die so transformierten Meßpunkte gut auf einer Geraden. Die geringen systematischen Abweichungen werden auf eine Verringerung der Orientierung bezüglich der momentanen Ausrichtungsachse zurückgeführt.

Bei den weiteren Experimenten wird die Geschwindigkeitskonstante k aus den Meßwerten des ersten Teils ($t < 1$ min) der Querspannungskurve ermittelt. Der Startwinkel beträgt im allgemeinen $\Theta_0 = -10^\circ$, so daß für die Auswertung der steilste Bereich der Querspannungsfunktion (3) in der Nähe des Winkels $\Theta = 0^\circ$ verwendet wird.

Zur Überprüfung der Bewegungsgleichung (11) wird die Magnetfeldabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt. Bei einer Auftragung

(Abb. 5) der Wurzel der Geschwindigkeitskonstanten über der Feldstärke liegen die Meßpunkte gut auf einer Geraden, die durch den Koordinatenursprung geht. Weiterhin zeigt sich, daß die bei einer Magnetfeldstärke gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in Übereinstimmung mit Gl. (13) unabhängig vom Drehwinkel $-\Phi_0$ sind (Tab. 1).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Drehwinkeln Φ_0 ($T=294,3$ K; $H=250$ G; $c=4,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l $^{-1}$).

$-\Phi_0$	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$k/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	5,66	5,60	5,52	5,58	5,53	5,55	5,60	5,60

Um aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten die Viskosität γ_1 des MBBA bestimmen zu können, wird zunächst nachgeprüft, ob die Konzentration des gelösten Elektrolyten einen Einfluß hat. Es zeigt sich, daß bei einer Verringerung der Elektrolytkonzentration um den Faktor 30 keine meßbare Änderung der Geschwindigkeitskonstanten zu beobachten ist (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Konzentrationen ($T=299,2$ K).

$c/\text{mol l}^{-1}$	$k/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	
	$H=250$ G	$H=400$ G
$4,5 \cdot 10^{-3}$	7,35	18,76
$1,5 \cdot 10^{-3}$	7,35	18,91
$4,9 \cdot 10^{-4}$	7,34	18,99
$1,4 \cdot 10^{-4}$	7,40	18,95

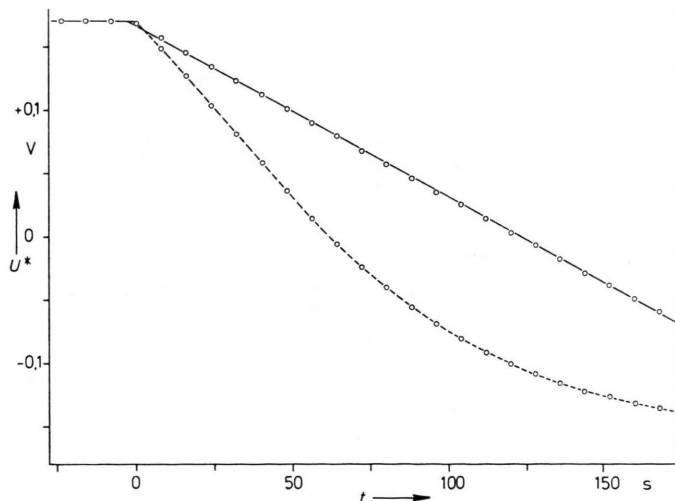


Abb. 4. Querspannung U^* (---) und daraus nach Gl. (13) berechnete Werte $\ln |\tan \Phi|$ (—) in Abhängigkeit von der Zeit t ($\Phi_0 = -45^\circ$; $\Theta_0 = -22,5^\circ$; $T=294,3$ K; $H \approx 390$ G).

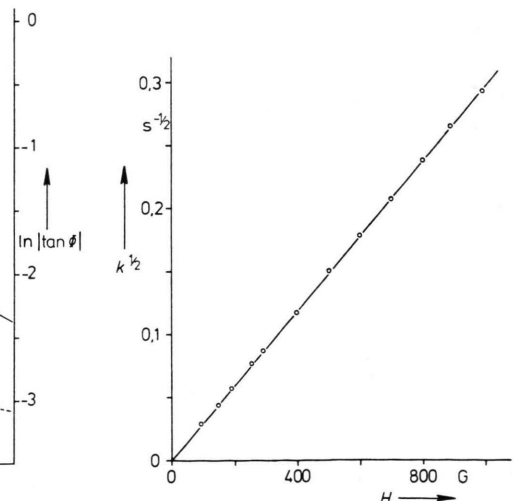


Abb. 5. Abhängigkeit der Wurzel der Geschwindigkeitskonstanten k von der Magnetfeldstärke H ($\Phi_0 = -45^\circ$; $T=294,3$ K).

Zur Berechnung der Viskositätswerte werden die von GASPAROUX et al.¹⁸ für verschiedene Temperaturen bestimmten magnetischen Suszeptibilitäten für MBBA herangezogen und durch die Gerade $10^7 \cdot \{\chi_a\} = 1,420 - 0,01081 \{t\}$ interpoliert. Die Umrechnung auf Volumensuszeptibilitäten wird ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte (ca. $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) mit $\rho = 1,045 \text{ g cm}^{-3}$ vorgenommen. Die sich ergebenden Viskositätswerte γ_1 ¹⁹ liegen bei logarithmischer Auftragung über

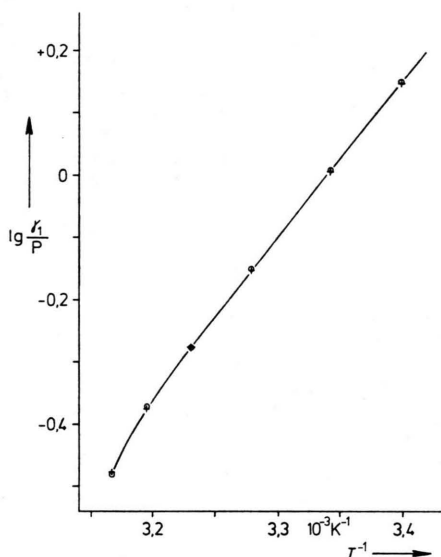


Abb. 6. Rotationsviskosität γ_1 von MBBA in Abhängigkeit von der Temperatur ($\Phi_0 = -45^\circ$; $c = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; ○ = Meßwerte bei 400 G; + = Meßwerte bei 250 G).

der reziproken Temperatur im Bereich niedriger Temperaturen gut auf einer Geraden, aus deren Steigung sich eine Aktivierungsenergie von $11,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt. Auf eine genaue Untersuchung der γ_1 -Werte am Klärpunkt wird verzichtet, da einerseits der Klärpunkt der von GASPAROUX et al.¹⁸ untersuchten Substanz um ca. 3°C unter dem der hier verwendeten Lösung liegt und andererseits in der Nähe des Klärpunktes nicht genügend Suszeptibilitätswerte angegeben sind.

5. Diskussion

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß sich die Querspannungsmethode gut zur Bestimmung der Ausrichtung nematischer Elektrolytlösungen in großen Probenvolumina eignet. Bei der verwendeten Probengröße erfolgt die durch eine Ände-

rung der Magnetfeldrichtung bewirkte Drehung der Moleküle synchron nahezu im gesamten Probenvolumen, da eine Desorientierung der Moleküle durch Randeffekte im Beobachtungszeitraum kaum stattfindet. Es ist daher möglich, aus der statisch gemessenen Querspannungskurve die Lage der Ausrichtungsachse auch während der Drehung zu bestimmen. Aus den beobachteten Winkeländerungen ergibt sich nach geeigneter Transformation eine lineare Abhängigkeit von der Zeit, wie sie aus der integrierten Form der Bewegungsgleichung des Direktors (13) folgt. Auf diese Weise läßt sich das Verhältnis χ_a/γ_1 bestimmen. Für das untersuchte MBBA kann daraus mit bekannten Werten der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität χ_a die Rotationsviskosität γ_1 in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

Experimente zur Bestimmung der Rotationsviskosität γ_1 nematischer Flüssigkeiten wurden bisher nur von ZWETKOFF^{20, 21} und GÄHWILLER²² durchgeführt. Bei der Methode von Zwetkoff, die der hier beschriebenen ähnlich ist, wurde ein mit konstanter Winkelgeschwindigkeit rotierendes Magnetfeld benutzt. Gemessen wurde bei der einen Untersuchung die auftretende Phasenverschiebung zwischen Direktor und Magnetfeld und bei der anderen Untersuchung das Drehmoment auf die Probe in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit. Aus diesen Experimenten konnte Zwetkoff sowohl die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität als auch einen Viskositätswert für p-Azoxyanisol ermitteln. Jedoch mußte die Interpretation der Meßergebnisse zwangsläufig unvollständig bleiben, da eine Theorie der Hydrodynamik nematischer Phasen erst in letzter Zeit entwickelt wurde²⁻⁴. Die Experimente von Zwetkoff ermöglichen eine direkte Bestimmung der Rotationsviskosität γ_1 , so z. B. aus dem konstanten Quotienten Drehmoment zu Winkelgeschwindigkeit im Bereich kleiner Winkelgeschwindigkeiten. Ähnlich läßt sich auch aus NMR- und ESR-Untersuchungen mit rotierender Probe der Viskositätskoeffizient γ_1 ermitteln; entsprechende NMR-Untersuchungen von LIPPMANN²³ sowie DIEHL und KHETRAPAL²⁴ wurden jedoch nur mit der Theorie von Zwetkoff gedeutet.

Aus Viskositätsuntersuchungen mit einer Kapillarmethode^{9, 22}, wobei die Moleküle durch ein Magnetfeld ausgerichtet werden, läßt sich ebenfalls die Rotationsviskosität γ_1 bestimmen, wenn zusätzlich bei einer nur durch Scherkräfte erzeugten Orientierung

der Winkel der Ausrichtungsachse zur Strömungsrichtung bestimmt wird. Auf diese Weise konnte GÄHWILLER²² kürzlich einen vollständigen Satz aller Viskositätskoeffizienten für MBBA ermitteln. Der von Gähwiler für eine Temperatur von 25 °C angegebene Wert beträgt $\gamma_1 = 0,763$ P, während hier 1,08 P bestimmt werden. Der Meßfehler der hier angegebenen Methode wird auf etwa 5% geschätzt, so daß selbst unter Berücksichtigung des von Gähwiler angegebenen Kalibrierungsfehlers von 10% eine deutliche Diskrepanz bestehen bleibt. Da die Viskosität nematischer Phasen stark von Verunreinigungen abhängt²⁵, kann möglicherweise der Unterschied der Meßwerte auf verschiedene Probenreinheit zurückgeführt werden. Das Problem der Probenreinheit betrifft auch die hier verwendeten Suszeptibilitätswerte¹⁸, die an einer Probe mit 3 °C niedrigerem Klärpunkt bestimmt wurden. Daher war es auch nicht möglich, den Verlauf der Viskosi-

tätskurve in der Nähe des Klärpunktes zu bestimmen, um festzustellen, ob die Erniedrigung des Ordnungsgrades einen Einfluß auf das Temperaturverhalten der Viskosität hat.

An m. b. d. K o r r.: Die Experimente von Zwetkoff wurden in mehreren Untersuchungen, die während der Drucklegung dieser Arbeit erschienen, wieder aufgenommen und im Sinne der hydrodynamischen Theorie nematischer Phasen gedeutet. In einem ESR-Experiment bestimmten LESLIE et al.²⁶ unter anderem das Verhältnis χ_a/γ_1 für eine nematische Phase. PROST und GASPAREUX²⁷ ermittelten mit der oben beschriebenen Methode von Zwetkoff direkt die Rotationsviskosität γ_1 von MBBA im gesamten Temperaturbereich der nematischen Phase. Die Werte stimmen mit den hier angegebenen auf etwa 5% überein. Allerdings haben GASPAREUX und PROST²⁸ in einer weiteren Arbeit nach der Methode von ZWETKOFF neue χ_a -Werte bestimmt, die erheblich geringer sind als ihre früher angegebenen Daten¹⁸. Die Berücksichtigung dieser Werte würde insbesondere eine stärkere Krümmung der γ_1 -Kurve (Abb. 6) in der Nähe des Klärpunktes bewirken.

Wir danken Fr. I. KETELSEN für ihre Hilfe bei den Messungen.

- ¹ T. SVEDBERG, Ann. Physik **44**, 1121 [1914].
- ² F. M. LESLIE, Arch. Ratl. Mech. Anal. **28**, 265 [1968].
- ³ J. L. ERICKSEN, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **7**, 153 [1969].
- ⁴ O. PARODI, J. Physique **31**, 581 [1970].
- ⁵ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Chem. Phys. Letters **13**, 548 [1972].
- ⁶ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75**, 1231 [1971].
- ⁷ M. JEZEWSKI, Z. Physik **40**, 153 [1926].
- ⁸ W. KAST, Ann. Physik **83**, 391 [1927].
- ⁹ B. A. MARININ u. V. ZWETKOFF, Acta physicochim. URSS **11**, 837 [1939].
- ¹⁰ E. F. CARR, J. Chem. Phys. **42**, 738 [1965].
- ¹¹ F. RONDELEZ, D. DIGUET u. G. DURAND, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **15**, 183 [1971].
- ¹² G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75**, 61 [1971].
- ¹³ H. L. CURRY u. W. R. GILKERSON, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4021 [1957].
- ¹⁴ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, in Vorbereitung.
- ¹⁵ P. G. DE GENNES, J. Physique **32**, 789 [1971].
- ¹⁶ P. G. DE GENNES, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **7**, 325 [1969].
- ¹⁷ Orsay Liquid Crystal Group, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **12**, 251 [1971].
- ¹⁸ H. GASPAREUX, B. REGAYA u. J. PROST, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **272 B**, 1168 [1971].
- ¹⁹ Die Viskositätswerte γ_1 dürften bei Berücksichtigung einer geschätzten Feldkorrektur von 1,5% (vgl. Abschnitt 2) um etwa 3% niedriger liegen.
- ²⁰ V. ZWETKOFF, Acta physicochim. URSS **10**, 555 [1939].
- ²¹ V. ZWETKOFF, Acta physicochim. URSS **11**, 537 [1939].
- ²² CH. GÄHWILLER, Phys. Letters **36 A**, 311 [1971].
- ²³ H. LIPPMANN, Ann. Physik **1**, 157 [1958].
- ²⁴ P. DIEHL u. C. L. KHETRAPAL, Mol. Physics **14**, 283 [1967].
- ²⁵ E. McLAUGHLIN, M. A. SHAKESPEARE u. A. R. ÜBBELOHDE, Trans. Faraday Soc. **60**, 25 [1964].
- ²⁶ F. M. LESLIE, G. R. LUCKHURST u. H. J. SMITH, Chem. Phys. Letters **13**, 368 [1972].
- ²⁷ J. PROST u. H. GASPAREUX, Phys. Letters **36 A**, 245 [1971].
- ²⁸ H. GASPAREUX u. J. PROST, J. Physique **32**, 953 [1971].