

Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Probengeometrie auf die elektrischen Eigenschaften nematischer Elektrolytlösungen

G. HEPPKE und F. SCHNEIDER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
und Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 a**, 497—503 [1973]; eingegangen am 23. Dezember 1972)

Experimental Study Concerning the Influence of Sample Geometry on the Electric Properties of Nematic Electrolyte Solutions

The anisotropy of electric conductance in nematic electrolytes induces an inhomogeneous field in a rectangular sample. The effective specific conductivity and the cross voltage, which is generated at opposing points of the sample, depend on the ratio between the sides of the cell. The experimental values obtained for the electric properties agree favourably with the theoretical values calculated according to a method previously described. The orientation of the axis of alignment can be determined using this experimental procedure to an accuracy of 0.05°.

1. Einleitung

Ausgerichtete nematische Elektrolytlösungen weisen eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit auf^{1, 2}. Der Stromfluß erfolgt daher im allgemeinen nicht in Richtung des elektrischen Feldes, und die senkrecht zur Feldrichtung auftretende Stromkomponente kann auf den Isolatorflächen der Meßzelle Oberflächenladungen bilden, die im stationären Fall ein zusätzliches elektrisches Feld erzeugen. In einer Rechteckzelle, deren Elektroden den gesamten Querschnitt bedecken, wird das Querfeld an den Zellenden durch die Elektroden kurzgeschlossen, so daß in der Probe eine inhomogene Feldverteilung entsteht. Daraus sind die elektrischen Eigenschaften der Probe von ihrer Geometrie, d. h. vom Seitenverhältnis der verwendeten Rechteckzelle abhängig.

Auf Grund der Tensoreigenschaft der Leitfähigkeit hängen die elektrischen Eigenschaften der Probe von der Orientierung der Ausrichtungsachse der nematischen Elektrolytlösung ab und ermöglichen somit die Bestimmung der Richtung des Direktors in der nematischen Phase. Für die Komponente des Stromes in Richtung des elektrischen Feldes gilt eine \cos^2 -Abhängigkeit vom Winkel zwischen Ausrichtungsachse und lokaler Feldrichtung. Als effektive spezifische Leitfähigkeit kann dieser Zusammenhang nur bei einer Rechteckzelle mit kleinem Elektrodenabstand

beobachtet werden^{2, 3}. Dagegen gilt bei einer langen Zelle eine \cos^2 -Abhängigkeit für den effektiven spezifischen Widerstand^{3, 4}.

Zur Ermittlung der Richtung des Direktors der nematischen Phase kann auch die auf Grund der Anisotropie der Leitfähigkeit an gegenüberliegenden Stellen auf den Isolatorseitenflächen der Meßzelle auftretende Potentialdifferenz herangezogen werden⁴. Eine auf der Messung dieser Querspannung beruhende Methode ermöglicht beispielsweise die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Ausrichtung nematischer Elektrolytlösungen durch Magnetfelder⁵. Eine explizite Formel für die Winkelabhängigkeit der Querspannung kann allerdings nur für den Grenzfall der unendlich langen Rechteckzelle angegeben werden⁴. Für beliebige Zellen, beispielsweise für die experimentell günstige quadratische Zelle, muß sowohl für die Berechnung der Leitfähigkeit als auch der Querspannung das allgemeine Potentialproblem des anisotropen Leiters mit rechteckiger Probengeometrie gelöst werden. Die in einer früheren Arbeit⁶ entwickelte Theorie soll hier experimentell an nematischen Elektrolytlösungen überprüft und speziell die Möglichkeiten der Richtungsbestimmung des Direktors untersucht werden.

2. Experimentelles

Zur Bestimmung des Einflusses der Probengeometrie auf die elektrischen Eigenschaften einer nematischen Elektrolytlösung wird eine Rechteckzelle aus Plexiglas (Abb. 1) verwendet, bei der der Abstand der Zellelektroden verändert werden kann. Die Elektrodenblöcke aus Kupfer sind so genau eingepaßt, daß keine zusätz-

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. SCHNEIDER, Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Techn. Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Str. 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 digitized 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.

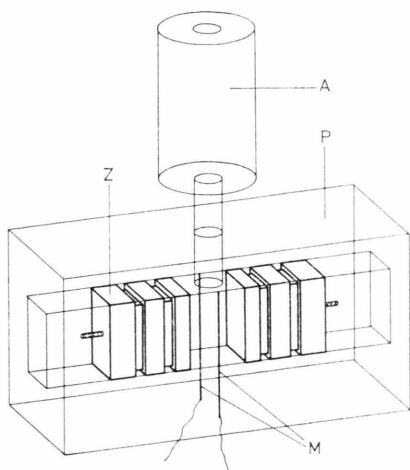


Abb. 1. Meßzelle: P = Plexiglaskörper, Z = Zellelektroden, M = Meßeletroden und A = Ausgleichsgefäß.

liche Dichtung nötig ist. Sie werden in ihrer jeweiligen Lage, die im Experiment mit einer Tiefenschublehre bestimmt wird, durch Federbleche fixiert, zu deren Aufnahme die Blöcke je zwei Nuten tragen. Die Fläche der Elektroden beträgt $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$, ihr maximaler Abstand 3,5 cm. Beim Zusammenschieben der Elektroden nimmt ein Ausgleichsgefäß die überschüssige Elektrolytlösung auf. Als Meßelektroden für die Querspannung dienen 0,01 cm starke Kupferdrähte, die in der Mitte der Zelle an gegenüberliegenden Stellen über die Seitenflächen gespannt sind. Die Drähte werden in Nuten geführt, so daß ihr mittlerer Abstand der Zellbreite von $b = 0,996 \text{ cm}$ entspricht.

Die Meßzelle befindet sich in einem thermostatisierten Kupferzylinder, der sich von der Zellhalterung lösen läßt, um eine Änderung der Elektrodenstellung zu ermöglichen. Zur Ausrichtung der nematischen Elektrolytlösung dient ein drehbarer Elektromagnet (Bruker B-E 20 C 8, 20 cm Polschuhdurchmesser). Die Richtung des Magnetfeldes, dessen Stärke 8,8 kG beträgt, kann auf einer Winkelteilung mit 0,1°-Nonius abgelesen werden.

Als nematisches Lösungsmittel wird N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) verwendet, dessen Darstellung und Reinigung bereits in einer früheren Arbeit⁷ beschrieben worden ist. Der Klärpunkt des reinen MBBA, das vor jeder Messung im Ölpumpenvakuum destilliert wird, liegt bei 46,5 °C. Die Eigenleitfähigkeit beträgt bei 25 °C weniger als $10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Als Elektrolyt wird Tetrabutylammoniumpikrat (TBAP) zugesetzt, das nach einer Vorschrift von CURRY und GILKERSON⁸ aus Tetrabutylammoniumhydroxid und Pikrinsäure dargestellt und aus Äthanol umkristallisiert worden ist (Fp. 89,5 °C). Die Konzentration von TBAP in den untersuchten Lösungen beträgt etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, wodurch sich bei 25 °C eine mittlere spezifische Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ergibt.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Probe wird mit Wechselspannung durchgeführt, um

eine Polarisation der Elektroden durch Gleichströme bzw. einen Einfluß auf den Ordnungsgrad durch hohe Gleichspannungen zu vermeiden. Zur Bestimmung der zwischen den Meßelektroden auftretenden Querspannung wird an die Zellelektroden die Ausgangsspannung des Oszillators eines Lock-in-Verstärkers (PAR 126, Frequenzbereich: 0,2 Hz – 210 kHz) gelegt, wobei durch einen invertierenden und einen nicht invertierenden Operationsverstärker (Fairchild μ A 725 C) mit der Spannungsverstärkung 1 die Wechselspannung zum Erdpunkt symmetriert wird (Abb. 2). Die Quer-

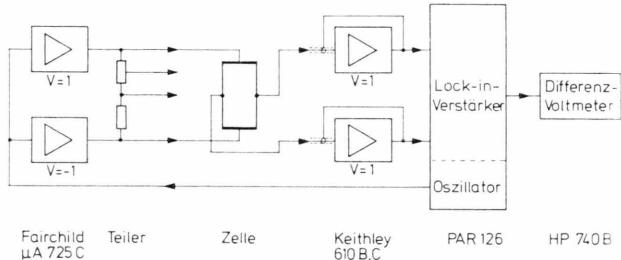


Abb. 2. Elektrische Schaltung für die Messung der Querspannung.

spannung wird wegen des hohen Quellwiderstandes von ca. $100\text{ M}\Omega$ über geschirmte Kabel in Guard-Schaltung zwei Elektrometerverstärkern (Keithley 610 B und 610 C, unity gain output) zugeführt und auf den Differenzeingang des Lock-in-Verstärkers gegeben. Die Ausgangsspannung wird mit einem Differenzvoltmeter (HP 740 B) gemessen.

Da die Zellspannung nach Abschwächung durch einen mit Gleichspannung geeichten Spannungsteiler und die Querspannung im gleichen Meßbereich des Lock-in-Verstärkers ermittelt werden, läßt sich für die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Spannungen entsprechend der Stabilität und Linearität der Meßgeräte eine Genauigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ erwarten.

Die Leitfähigkeit der Zelle wird über den Spannungsabfall an einem in Reihe geschalteten Vergleichswiderstand ($100\text{ k}\Omega$ bzw. $1\text{ M}\Omega$) gemessen, wobei die Gesamtspannung wie oben beschrieben im gleichen Meßbereich bestimmt wird. Die interessierende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Winkelstellung des ausrichtenden Magnetfeldes kann ebenfalls mit einer relativen Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden.

3. Theorie

Die Orientierung der Moleküle einer nematischen Phase weist bezüglich der Ausrichtungssachse Zylindersymmetrie auf. Demgemäß lässt sich der Tensor der elektrischen Leitfähigkeit folgendermaßen schreiben

$$x \equiv z_{iso} \delta + (z_{||} - z_{\perp}) (h h - \frac{1}{2} \delta), \quad (1)$$

Darin bedeutet \mathbf{h} den in die Richtung der Ausrichtungsachse weisenden Direktor und χ_{iso} den isotropen

pen Mittelwert $\kappa_{iso} = \frac{1}{3}(\kappa_{||} + 2\kappa_{\perp})$ der elektrischen Leitfähigkeiten $\kappa_{||}$ bzw. κ_{\perp} parallel bzw. senkrecht zum Direktor. Die Differenz der Leitfähigkeiten $\kappa_{||} - \kappa_{\perp}$ kann durch das Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ ausgedrückt werden.

$$\kappa_{||} - \kappa_{\perp} = 3\kappa_{iso}(V - 1)/(V + 2). \quad (2)$$

Auf Grund der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit fallen Strom- und Feldlinien in nematischen Elektrolytlösungen im allgemeinen nicht zusammen (Abbildung 3). Auf den Isolatorseitenflächen

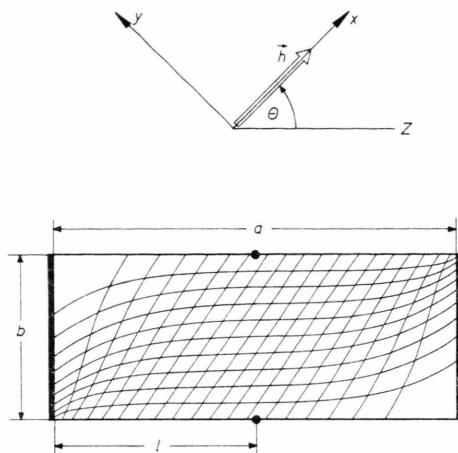


Abb. 3. Lage des Direktors \mathbf{h} zur Zellachse Z . Meßzelle mit eingezeichneten Äquipotential- und Stromlinien⁹ ($\Theta = 45^\circ$, $V = 5,8$).

chen der Meßzelle bilden sich daher Oberflächenladungen, die im stationären Fall einen Stromfluß senkrecht auf die Isolatorflächen verhindern. Während in einem isotropen Leiter in einer Rechteckzelle mit Elektroden, die den gesamten Querschnitt bedecken, eine homogene Feldverteilung vorliegt, erzeugen in einem anisotropen Leiter die zusätzlichen Oberflächenladungen eine inhomogene Feldverteilung. Diese hängt von der Zellgeometrie, d. h. vom Seitenverhältnis $\lambda = a/b$ der Zelle ab. Die Oberflächenladungen lassen sich durch das Auftreten einer Potentialdifferenz an gegenüberliegenden Stellen der Rechteckzelle nachweisen. Die Größe dieser als Querspannung bezeichneten Potentialdifferenz kann nur für den Fall der langen Zelle ($\lambda \gg 1$) in einfacher Weise berechnet werden. Auch die effektive spezifische Leitfähigkeit, die ebenfalls von der Zellgeometrie abhängt, lässt sich nur für die Grenzfälle der kurzen ($\lambda \ll 1$) und langen Zelle explizit angeben.

Die Potentialgleichung, die zur Lösung des allgemeinen Potentialproblems behandelt werden muß,

lautet im Hauptachsensystem des Leitfähigkeits-tensors

$$\kappa_{||} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \kappa_{\perp} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (3)$$

Die Randbedingungen, die von den Lösungen erfüllt werden müssen, verlangen, daß die Tangentialfeldstärke auf den Elektroden und die Normalkomponente des Stroms auf den Isolatorflächen verschwinden.

Zur Lösung dieses Potentialproblems kann folgender Weg beschritten werden. Zunächst wird durch eine Koordinatentransformation (van der Pauw-Transformation¹⁰) der anisotrope Leiter auf einen isotropen Leiter abgebildet.

$$x' = x V^{-1/4}, \quad y' = y V^{1/4}, \quad z' = z V^{1/4}. \quad (4)$$

Die Probenbegrenzung wird dabei zu einem Parallelipiped verzerrt. Liegt die Ausrichtungsachse der nematischen Elektrolytlösung wie im Experiment parallel zur Grundfläche der Zelle, so stehen die Seitenflächen auch nach der Abbildung senkrecht auf der Grundfläche der Zelle, so daß das zweidimensionale Randwertproblem eines isotropen Leiters verbleibt, der von einem Parallelogramm begrenzt wird. Das Seitenverhältnis λ' des Parallelogramms und der Neigungswinkel ϑ hängen von dem Winkel Θ des Direktors zur Zellachse und vom Anisotropieverhältnis V ab.

$$\lambda' = \lambda \left[\frac{1 + (V-1) \sin^2 \Theta}{1 + (V-1) \cos^2 \Theta} \right]^{1/2}, \\ \tan \vartheta = V^{-1/2} (V-1) \sin \Theta \cos \Theta. \quad (5)$$

Das Parallelogramm wird nun konform auf ein Rechteck abgebildet. Dazu wird in zwei Schritten jeweils die Schwarz-Christoffel-Transformation¹¹ verwendet, die gestattet, die obere Halbebene der komplexen $\zeta(\xi, \eta)$ -Ebene auf ein Viereck (Parallelogramm bzw. Rechteck) abzubilden. Für den ersten Abbildungsschritt muß bei symmetrischer Lage der Eckpunkte auf der reellen ξ -Achse ($\xi_1 = 1$, $\xi_2 = 1/k$, $\xi_3 = -1/k$, $\xi_4 = -1$) nur ein Abbildungsparameter k berechnet werden, der sich iterativ aus Gl. (6) bestimmen läßt.

$$\lambda' = \frac{{}_2F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\vartheta}{\pi}, \frac{1}{2} + \frac{\vartheta}{\pi}; 1; \left(\frac{1-k}{1+k}\right)^2\right)}{{}_2F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\vartheta}{\pi}, \frac{1}{2} + \frac{\vartheta}{\pi}; 1; \frac{4k}{(1+k)^2}\right)} = f(k, \vartheta). \quad (6)$$

Darin bezeichnet $f(k, \vartheta)$ den angegebenen Quotienten zweier hypergeometrischer Funktionen. Die Än-

derung des Seitenverhältnisses beim zweiten Abbildungsschritt auf das Rechteck wird ebenfalls durch Gl. (6) mit $\vartheta = 0$ beschrieben.

Nach der konformen Abbildung liegt ein rechteckig begrenzter isotroper Leiter vor, dessen elektrische Eigenschaften bekannt sind, so daß die effektive spezifische Leitfähigkeit der Originalzelle auf Grund der Transformationsbeziehungen angegeben werden kann.

$$\frac{z}{z_{\text{iso}}} = 3 \frac{\sqrt{V}}{V+2} \frac{\lambda}{f(k, 0)}. \quad (7)$$

Die Berechnung der Randpotentiale erfordert die

$$I_{\xi_1}^{\xi_2}(k, \vartheta) = \left| \int_{\xi_1}^{\xi_2} [(t-1)(t+1/k)]^{-\frac{1}{2} + \vartheta/\pi} [(t+1)(t-1/k)]^{-\frac{1}{2} - \vartheta/\pi} dt \right|. \quad (9)$$

Nach iterativer Ermittlung der Parameter ω_r und ω_l aus Gl. (8) läßt sich die Lage der Meßelektroden auf den Rändern des Rechtecks durch Gl. (8) mit $\vartheta = 0$ bestimmen. Die Potentialdifferenz zwischen diesen Punkten ergibt die Querspannung U^* für eine Zellspannung U .

$$U^*/U = [I_1^{1/\omega_r}(k, 0) - I_{-1}^{-1/\omega_l}(k, 0)]/I_1^{1/k}(k, 0). \quad (10)$$

Insgesamt erlauben die Gln. (5) bis (10) sowohl die Bestimmung der effektiven spezifischen Leitfähigkeit als auch der Querspannung. Die numerische Berechnung der Funktionen

$$z/z_{\text{iso}} = f(\Theta, \lambda, V); \quad U^*/U = f(\Theta, \lambda, l/a, V) \quad (11)$$

wird mit einem Fortran-Programm⁶ auf der CD-6500-Rechenanlage der TU Berlin durchgeführt.

4. Ergebnisse

Der Einfluß der Zellgeometrie auf die elektrischen Eigenschaften der nematischen Elektrolytlösungen wächst mit der Größe der Leitfähigkeitsanisotropie. Da diese bei der untersuchten Lösung mit $V \approx 1,3$ (25 °C) nur gering ist, muß die Messung der auftretenden Effekte mit hoher Genauigkeit erfolgen. Vor der Bestimmung der Querspannung wird daher zunächst die Abhängigkeit von der Frequenz und der Größe der Zellspannung untersucht. Wegen des hochohmigen Quellwiderstandes der Querspannung wird selbst bei Verwendung der Guard-Schaltung für die Elektrometerzuleitungen eine Konstanz der Querspannungswerte auf 1% erst unterhalb von 5 Hz bis zur unteren Frequenzgrenze des Lock-in-Verstärkers

Ermittlung der Punkte, auf die die Meßelektroden abgebildet werden. Wird entsprechend der experimentellen Anordnung vorausgesetzt, daß sich die Meßelektroden gegenüberliegen, so erhält man nach der ersten Schwarz-Christoffel-Transformation für die Lagen der Meßelektroden

$$\xi_r = 1/\omega_r \quad \text{und} \quad \xi_l = -1/\omega_l$$

auf der reellen ξ -Achse folgende Beziehungen:

$$l/a = I_1^{1/\omega_r}(k, \vartheta)/I_{-1}^{-1/\omega_l}(k, \vartheta) = I_1^{1/k}(k, \vartheta)/I_1^{1/k}(k, \vartheta). \quad (8)$$

Darin bedeutet $I_{\xi_1}^{\xi_2}(k, \vartheta)$ das folgende Integral:

von 0,2 Hz erreicht. Für die weiteren Messungen wird eine Frequenz von 1,5 Hz und eine Zellspannung von 1,7 V gewählt. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Querspannung von der Zellspannung im Bereich 0,04 bis 20 V zeigt eine Proportionalität beider Größen auf $5 \cdot 10^{-4}$.

Aus der Messung der Querspannung ergibt sich, daß die Meßelektroden an nicht genau gegenüberliegenden Stellen der Zelle angebracht sind, sondern eine seitliche Verschiebung von $5 \cdot 10^{-3}$ cm aufweisen. Zusätzlich zur Querspannung wird somit an den Meßelektroden unabhängig von der Orientierung der nematischen Elektrolytlösungen ein dem Verhältnis der Verschiebung zum Zellelektrodenabstand entsprechender Anteil der Zellspannung beobachtet. Die Querspannung wird daher als Mittel der Meßwerte ($[U_\Theta^* - U_{-\Theta}^*]/2$) bei Orientierungen des Direktors, die symmetrisch zum Winkel $\Theta = 0$ liegen, ermittelt. Der Winkelnnullpunkt wird bei Beginn der Messungen so bestimmt, daß die dort gemessene Spannung dem Mittel ($[U_{45}^* + U_{-45}^*]/2$) der Querspannungen in der Nähe der Extremwerte entspricht.

Wie aus Abb. 3 bei der Betrachtung der Potentiale auf den Rändern ersichtlich ist, weist die an der Rechteckzelle auftretende Querspannung in der Mitte der Zelle den größten Wert auf und fällt zu den Zellelektroden hin, die einen Kurzschluß bewirken, auf den Wert Null ab. In Abb. 4 sind die für einen Orientierungswinkel von $\Theta = 45^\circ$ und ein Seitenverhältnis von $\lambda = 1,717$ gemessenen Querspannungswerte in Abhängigkeit vom Abstand zu einer der Zellelektroden dargestellt. Die zum Vergleich eingezeichnete Kurve wird nach dem beschriebenen Ver-

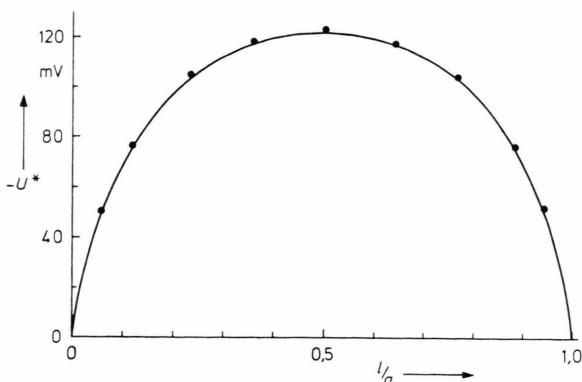


Abb. 4. Querspannung U^* in Abhängigkeit von der Lage der Meßelektroden. Die Meßwerte sind als Kreise eingezeichnet; die ausgezogene Kurve ist mit den Werten $\Theta = 45^\circ$, $V = 1,3069$, $\lambda = 1,717$ und $U = 1,7547$ V berechnet.

fahren aus dem Seitenverhältnis der Zelle, dem Abstand der Meßelektroden zu den Zellelektroden und dem aus Leitfähigkeitsmessungen bei $\Theta = 0$ und 90° ermittelten Anisotropieverhältnis berechnet, also nicht den Meßwerten angepaßt. Die Meßwerte liegen, wie auch bei den folgenden Messungen, um ca. 1% über den theoretischen Werten. Die beobachteten Abweichungen, deren Ursache nicht genau geklärt worden ist, werden möglicherweise durch die Meßunsicherheit des Seitenverhältnisses bedingt, das schon allein auf Grund der Form der Meßelektroden entsprechend ihrem Durchmesser nur auf 1% angegeben werden kann.

Im folgenden wird die Querspannung in der Mitte der Zelle ($l/a = 1/2$), d. h. für eine Meßelektrodenlage maximaler Querspannung, in Abhängigkeit von der Zellänge bei einem Orientierungswinkel von $\Theta = 45^\circ$ untersucht¹² (Abbildung 5). Im Bereich

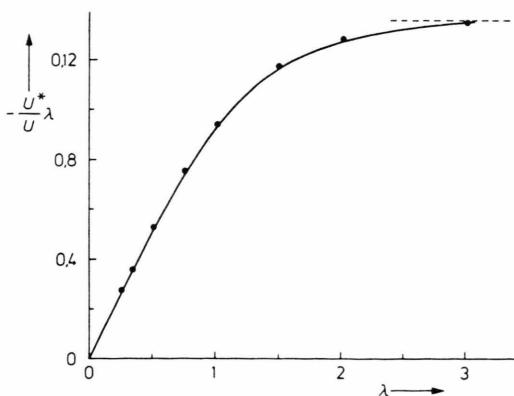


Abb. 5. Feldstärkeverhältnis $\lambda U^*/U$ in Abhängigkeit vom Seitenverhältnis λ ($\Theta = 45^\circ$, $V = 1,314$). Gestrichelt eingezeichnet ist der Grenzwert für die unendlich lange Zelle.

kleiner Seitenverhältnisse nimmt die Querspannung in Übereinstimmung mit der Theorie konstante Werte an, so daß das dargestellte Feldstärkeverhältnis $\lambda U^*/U$ sich an eine Ursprungsgerade anschmiegt. Im Bereich großer Seitenverhältnisse nähert sich das Feldstärkeverhältnis asymptotisch dem Grenzwert für die lange Zelle⁴

$$\lambda U^*/U = -(V - 1)/(V + 1). \quad (12)$$

Von besonderem Interesse zur Bestimmung der Richtung des Direktors in flüssigen Kristallen ist, wie oben erwähnt, die Winkelabhängigkeit der Querspannung, die in Abb. 6 für $l/a = 1/2$ dargestellt ist.

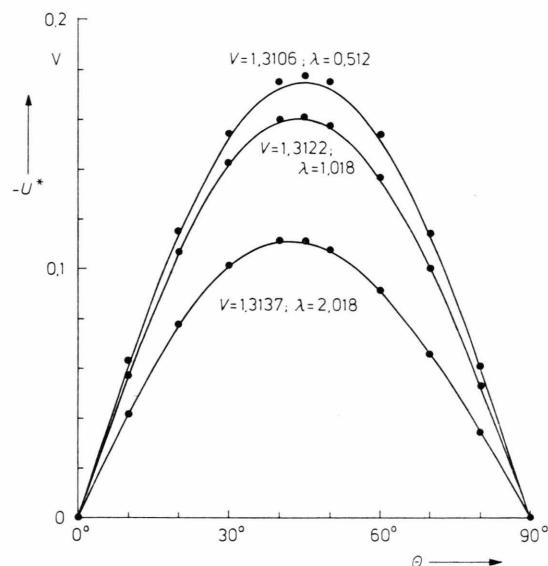


Abb. 6. Querspannung U^* in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel Θ für verschiedene Seitenverhältnisse ($U = 1,7545$ V).

Die insbesondere bei der kurzen Zelle auftretenden Abweichungen sind vermutlich auf die Ungenauigkeit der Ermittlung der Zellabmessungen zurückzuführen. Zur Bestimmung der Richtung des Direktors weist die quadratische Zelle die günstigsten Eigenschaften auf. Einerseits ergibt sie, wie die Kurven zeigen, bei gegebener Zellspannung fast die maximal möglichen Querspannungswerte und andererseits läßt sich bei vorgegebenem Zellvolumen das Seitenverhältnis am genauesten bestimmen.

Wird bei der quadratischen Zelle die theoretisch berechnete Kurve im Maximum an den gemessenen Wert angepaßt, so entsprechen die Abweichungen der experimentellen Querspannungswerte im steil-

sten Kurventeil einer Unsicherheit der Winkelbestimmung von weniger als $0,05^\circ$. Selbst die Winkelstellung maximaler Querspannung, die in Abb. 7 in Abhängigkeit vom Seitenverhältnis dargestellt ist, läßt sich auf $0,1^\circ$ genau ermitteln. Die außerdem

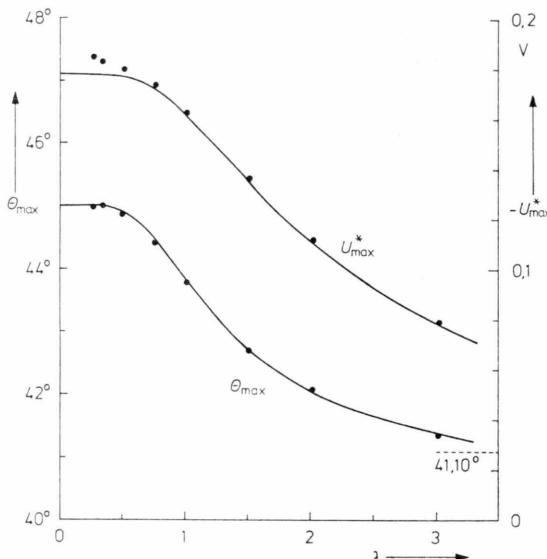


Abb. 7. Maximale Querspannung U_{\max}^* und zugehöriger Winkel θ_{\max} in Abhängigkeit vom Seitenverhältnis λ ($V = 1,314$, $U = 1,7545$ V). Gestrichelt eingezeichnet ist der Winkel θ_{\max} für die unendlich lange Zelle.

eingetragenen Werte der Querspannungsmaxima zeigen im Bereich kleiner Seitenverhältnisse deutliche Abweichungen von der theoretischen Kurve; verständlich durch die Schwierigkeiten, bei kleinem Abstand die ideale Geometrie zu gewährleisten.

Die untersuchte Abhängigkeit der Querspannung von den geometrischen Verhältnissen der Zelle hängt zusammen mit der Feldinhomogenität, die bei einer Anisotropie der Leitfähigkeit durch die Erzeugung von Oberflächenladungen an den Seitenflächen verursacht wird. Daher ist zu erwarten, daß die aus dem Leitfähigkeitsensor folgende $\cos^2 \Theta$ -Abhängigkeit der Stromkomponente in Richtung des elektrischen Feldes von der in einer Meßzelle bestimmten effektiven Leitfähigkeit im allgemeinen nicht befolgt werden kann. Diese $\cos^2 \Theta$ -Abhängigkeit wird nur bei einer kurzen Rechteckzelle beobachtet. Da der Einfluß der Zellgeometrie wegen des kleinen Anisotropieverhältnis von $V \approx 1,3$ auf die Winkelabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit nur gering ist, wird zur Darstellung der Meßwerte (Abb. 8) eine reduzierte Auftragung vorgenommen, indem durch

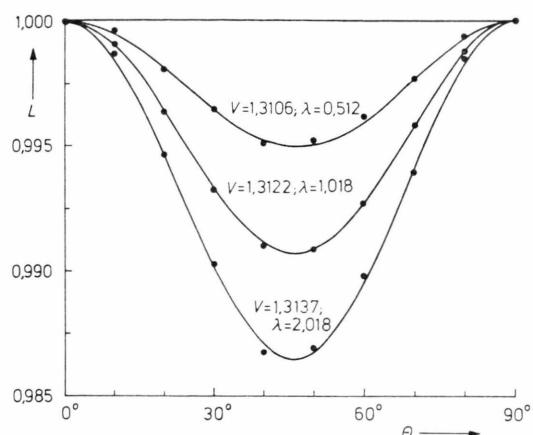


Abb. 8. Leitfähigkeitsverhältnis L der effektiven spezifischen Leitfähigkeit bezogen auf die kurze Zelle in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel θ bei verschiedenen Seitenverhältnissen λ .

die für eine kurze Zelle berechneten Leitfähigkeitswerte geteilt wird.

$$L = \frac{z(\theta, \lambda)}{z(\theta, 0)} = \frac{z(\theta, \lambda)}{z_{\perp} + (z_{\parallel} - z_{\perp}) \cos^2 \theta}. \quad (13)$$

Die theoretischen und die gemessenen Werte stimmen bemerkenswert gut überein; die Abweichungen entsprechen einer Genauigkeit der Messung der relativen z -Werte von $2 \cdot 10^{-4}$.

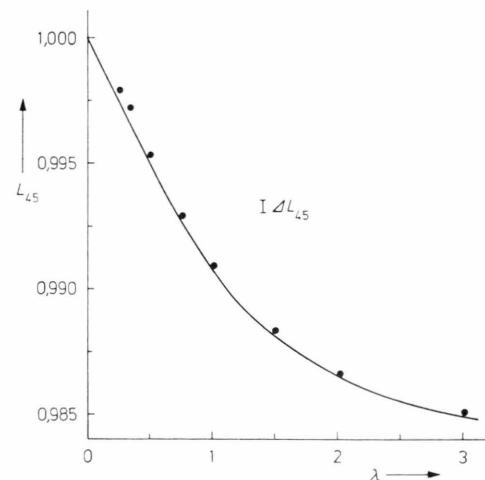


Abb. 9. Leitfähigkeitsverhältnis L_{45} bei einem Orientierungswinkel von $\theta = 45^\circ$ in Abhängigkeit vom Seitenverhältnis λ ($V = 1,314$). Die eingezeichnete Größe ΔL_{45} entspricht einer Winkelabweichung von $\Delta \theta = 0,1^\circ$.

Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom Seitenverhältnis der Zelle ist in Abb. 9 für einen Orientierungswinkel von $\theta = 45^\circ$ dargestellt.

Auf Grund der theoretisch abgeleiteten Beziehung⁶ zwischen den effektiven Leitfähigkeiten kurzer und langer Zellen

$$\varkappa_{45}(\lambda) \varkappa_{45}(1/\lambda) = \varkappa_{\parallel} \varkappa_{\perp} \quad (14)$$

kann das Leitfähigkeitsverhältnis $L_{45}(\lambda)$ nicht nur für die unendlich lange, sondern auch für die quadratische Zelle explizit aus dem Anisotropieverhältnis $V = 1,314$ berechnet werden:

$$\begin{aligned} L_{45}(0) &= 1, \\ L_{45}(1) &= \frac{2V}{V+1} = 0,9908, \\ L_{45}(\infty) &= \frac{4V}{(V+1)^2} = 0,9816. \end{aligned} \quad (15)$$

Die gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten bei allen Seitenverhältnissen zeigt, daß auch die Messung der Leitfähigkeit zur Bestimmung der Richtung des Direktors in einer Meßzelle herangezogen werden kann.

5. Schlußbemerkung

Wie die durchgeföhrten Untersuchungen zeigen, gestattet die beschriebene Meßanordnung, die auf der Anisotropie der Leitfähigkeit beruhenden elektrischen Eigenschaften nematischer Elektrolytlösungen trotz der hohen Innenwiderstände mit guter Genauigkeit zu bestimmen. Daher ist es möglich, den aus der Theorie der elektrischen Eigenschaften anisotroper Leiter⁶ folgenden Geometrieeinfluß auf Querspannung und spezifische Leitfähigkeit der

Probe experimentell nachzuweisen, wobei die auftretenden Abweichungen weitgehend durch die Unsicherheit der Bestimmung der Zelldimensionen verursacht werden.

Sowohl Messungen der Leitfähigkeit als auch der Querspannung eignen sich zur Bestimmung der Richtung des Direktors der nematischen Phase in einer Meßzelle und können beispielsweise zur Ermittlung von Viskositätswerten⁵ und Elastizitätskoeffizienten¹³ herangezogen werden. Die Leitfähigkeitsmethode läßt sich wegen des einfacheren Zellaufbaus vorteilhaft bei kurzen Zellen verwenden, setzt aber eine Leitfähigkeitskonstanz voraus, die über lange Meßzeiten schwierig zu erreichen ist. In solchen Fällen eignet sich zur Bestimmung der Richtung des Direktors die im experimentellen Aufbau aufwendigere Querspannungsmethode besser, da die Meßgröße nur vom Anisotropieverhältnis, aber nicht vom Absolutwert der Leitfähigkeiten abhängt.

Auf Grund der angegebenen Theorie ist es auch möglich, für die Querspannungsmethode quadratische Zellen zu verwenden, die für die experimentellen Untersuchungen günstigste Form besitzen. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, kann in derartigen Zellen die Orientierung des Direktors mit einer Meßunsicherheit von weniger als $0,05^\circ$ bestimmt werden.

Unser besonderer Dank gilt den Feinmechanikern der Werkstatt des Iwan N. Stranski-Instituts, die die Meßzelle mit der erforderlichen Genauigkeit angefertigt haben, und Frl. I. KETELSEN für die Hilfe bei den Messungen.

¹ T. SVEDBERG, Ann. Physik **44**, 1121 [1914].

² G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75**, 1231 [1971].

³ W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, B. G. Teubner, Leipzig 1910.

⁴ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Chem. Phys. Letters **13**, 548 [1972].

⁵ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **27a**, 976 [1972].

⁶ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Ann. Physik, im Druck.

⁷ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75**, 61 [1971].

⁸ H. L. CURRY u. W. R. GILKERSON, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4021 [1957].

⁹ Das Feldbild ist aus zwei Teilen zusammengesetzt, die für die Umgebung der Elektroden bei der einseitig begrenzten, unendlich langen Zelle berechnet worden sind.

¹⁰ L. J. VAN DER PAUW, Philips Res. Repts. **16**, 187 [1961].

¹¹ W. VON KOPPENFELS u. F. STALLMANN, Praxis der konformen Abbildung, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.

¹² Bei den Messungen der Querspannung muß nach jeder Änderung des Zellektrodenabstandes längere Zeit bis zur Einstellung des Temperaturliegengewichts gewartet werden. Während der sich über mehrere Stunden erstreckenden Messungen erniedrigt sich offenbar durch eine langsame Zersetzung der nematischen Elektrolytlösung das Anisotropieverhältnis um 5%. Um eine sinnvolle Darstellung des Feldstärkeverhältnisses für ein konstantes Anisotropieverhältnis zu erhalten, werden die Meßwerte aufgrund der theoretisch berechneten Abhängigkeit auf das angegebene Anisotropieverhältnis umgerechnet. Die größte Korrektur beträgt 4% des maximalen Feldstärkewertes.

¹³ F. SCHNEIDER, in Vorbereitung.

⁶ G. HEPPKE u. F. SCHNEIDER, Ann. Physik, im Druck.