

- ¹⁷ M. Wilkens, Phys. Stat. Sol. **2**, 692 [1962]; **2**, 1508 [1962].
¹⁸ H. Spalt, Z. Angew. Phys. **29**, 269 [1970].
¹⁹ H. Trinkaus, H. Spalt u. H. Peisl, Phys. Stat. Sol. (a), **2**, K 97 [1970].
²⁰ D. T. Keating, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 771 [1968].
²¹ E. Eisenriegler, 1968; Crystal Lattice Defects **2**, 181 [1971].
²² C. R. Hall, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 919 [1969].
²³ S. B. Austermann u. K. T. Miller, Phys. Stat. Sol. **11**, 241 [1965].
²⁴ H. Trinkaus, Acta Cryst., demnächst.
²⁵ J. D. Eshelby, Solid State Phys. **3**, 79 [1956].
²⁶ C. J. Howard, Acta Cryst. A **27**, 613 [1971].

Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie χ_a und der Rotationsviskosität γ_1 nematischer Flüssigkeiten

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. **28a**, 994–1001 [1973]; eingegangen am 1. März 1973)

Determination of the Anisotropy of the Magnetic Susceptibility χ_a and of the Twist Viscosity γ_1 in Nematic Liquid Crystals

A glass sphere filled with a nematic liquid crystal has been suspended in a homogeneous magnetic field by a thin thread with known restoring moment. Sudden changes of the field direction with respect to the director of the nematic liquid crystal cause rotary oscillations of the sphere. This motion is studied for various initial conditions as a function of field strength. In general, we observe damped oscillations superimposed by an exponential decay function, a theoretical description of which is given in terms of coupled differential equations. Their solution provides two parameters: The field dependence of the oscillation frequency yields the anisotropy of the magnetic susceptibility χ_a . The twist viscosity γ_1 can be calculated from the damping of the oscillations as well as from the exponential decay function obtained with high magnetic fields. For MBBA we find $\chi_a = 1.32 \times 10^{-7}$ at 22 °C. γ_1 differs for both methods which is being discussed.

1. Einleitung

Für nematische Flüssigkeiten ist es kennzeichnend, daß bereits geringe Magnetfeldstärken ausreichen, um größere Proben homogen zu orientieren^{1, 2}. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die nematische Flüssigkeit wird durch die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität bedingt, die daher eine wichtige Eigenschaft der nematischen Phase darstellt. Die Kenntnis ihrer Größe ist zur Beschreibung der Orientierung sowohl unter statischen als auch dynamischen Bedingungen nötig. Entsprechend liefern Untersuchungen der elastischen^{3, 4} und viskosen^{2, 5} Eigenschaften oft nur das Verhältnis der interessierenden Meßgröße zur Suszeptibilitätsanisotropie.

Weiterhin stellt die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität die zuverlässigste Meßgröße zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades dar⁶. Wenn die Suszeptibilitätsanisotropie des entsprechenden Einkristalls bekannt ist, kann der Ordnungsgrad absolut bestimmt werden⁷.

Die magnetischen Eigenschaften von p-Azoxyanisol (PAA) wurden bereits von Föex⁸ mit einer magnetischen Waage untersucht, entsprechende Experi-

mente wurden in neuerer Zeit wieder von Gasparoux et al.⁹ sowohl am N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butyylanilin (MBBA) als auch am PAA durchgeführt. Die Suszeptibilitätsanisotropie ergibt sich bei diesen Untersuchungen aus der Differenz der Meßwerte der nematischen und der isotropen festen bzw. flüssigen Phase. In einem weiteren Experiment haben Gasparoux und Prost¹⁰ die von Z wetkoff^{11, 12} angegebene Methode wieder aufgegriffen, bei der das von einem rotierenden Magnetfeld auf eine nematische Probe ausgeübte Drehmoment gemessen wird. Allerdings weisen die nach beiden Methoden bestimmten Meßwerte einen Unterschied von ca. 20% auf, der von den Autoren auf Schwierigkeiten bei der Methode mit dem rotierenden Magnetfeld zurückgeführt wird.

Die hier vorgeschlagene Methode zur Ermittlung der Suszeptibilitätsanisotropie entspricht dem Verfahren mit einem Drehmagnetometer für Einkristalle¹³, bei dem die Suszeptibilitätsanisotropie aus der Erhöhung der Schwingungsfrequenz mit der Magnetfeldstärke bestimmt wird. Die Verwendung einer nematischen Phase an Stelle des Einkristalls bringt die Schwierigkeit mit sich, folgende Voraussetzungen zu erfüllen: Einerseits muß in der Probe



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.

eine genügend homogene Ausrichtung vorliegen, und andererseits soll die flüssige Phase der Bewegung des Probengefäßes folgen.

Weiterhin muß im Gegensatz zur Untersuchung an Einkristallen bei nematischen Flüssigkeiten berücksichtigt werden, daß auch unter den angegebenen Voraussetzungen die Hauptachsen des Suszeptibilitätstensors nicht starr mit dem Probengefäß verbunden sind. Die Hauptachsen sind vielmehr durch die mittlere Orientierung der Moleküllachsen, d. h. durch den Direktor festgelegt, dessen Richtung entsprechend den auf ihn wirkenden Drehmomenten sich beliebig zum Probengefäß einstellen kann. Auf den Direktor wirkt einerseits das Drehmoment, das vom Magnetfeld auf Grund der Anisotropie der Suszeptibilität auf die Moleküle ausgeübt wird, und andererseits das Reibungsmoment, das bei einer relativen Drehung der Flüssigkeit gegenüber dem Direktor auftritt. Nach der hydrodynamischen Theorie nematischer Flüssigkeiten^{14, 15} wird dieses bei einer synchronen Moleküldrehung auftretende Reibungsmoment durch den Rotationsviskositätskoeffizienten γ_1 beschrieben. Dementsprechend führt die theoretische Beschreibung der Magnetometerdrehbewegung auf Differentialgleichungen für das Magnetometer und den Direktor, deren Kopplung durch den Viskositätskoeffizienten γ_1 bestimmt wird. Diese dissipative Systemeigenschaft führt zu einer zusätzlichen Dämpfung der Drehschwingung.

Bei genügend hohen Magnetfeldstärken, bei denen der Direktor stets in Richtung des Magnetfeldes weist, läßt sich das auftretende Reibungsmoment und damit der Viskositätskoeffizient aus der Zeitkonstante der exponentiellen Abnahme einer Magnetometerauslenkung direkt bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit die experimentellen Ergebnisse durch die angegebene Theorie beschrieben werden und die Methode sich eignet, die Suszeptibilitätsanisotropie χ_a und den Rotationsviskositätskoeffizienten γ_1 zu bestimmen.

2. Experimentelles

Für die Messungen wird ein Drehmagnetometer aufgebaut, bei dem sich die zu untersuchende nematische Flüssigkeit in einer dünnwandigen Glaskugel von 2,4 cm Durchmesser befindet. Zur Aufhängung wird ein 50 μm starker Kupferdraht mit einer Länge von 1,5 bzw. 3 m verwendet, der zum Schutz vor

Luftbewegungen mit einem Glasrohr umgeben ist und der zur Feineinstellung der Orientierung der Nullage der Probe am oberen Ende an einem Dreh-Meßtisch befestigt ist. Die Probe befindet sich zwischen den Polschuhen eines drehbaren Elektromagneten (Bruker B-E 20 C 8, 20 cm Polschuhdurchmesser, 5,5 cm Polschuhabstand). Die Magnetfeldstärke wird mit einer Hall-Sonde (Bruker B-H 11) geregelt.

Die Feldstärke am Ort der Kugel liegt bei Verwendung des Hall-Stabilisators bis 10 G um ca. 1 G (Messung mit einer Förster-Sonde) und oberhalb 600 G um 0,5% (AEG-Kernresonanzsonde) über den eingestellten Werten. Da im wichtigsten Meßbereich von 10 bis 600 G keine Eichmöglichkeit zur Verfügung steht, werden die von der Hall-Sonde angezeigten Werte ohne Korrektur für die Auswertung benutzt.

Zur Anzeige der Auslenkung des Drehmagnetometers befindet sich am Einfüllstutzen der Kugel ein kleiner Spiegel, der einen Laserstrahl auf eine ca. 4 m entfernte Skala reflektiert. Zur Registrierung der Bewegung des Drehmagnetometers werden Zeitmarken auf einen Streifenschreiber gegeben und die zugehörigen Skalenwerte notiert. Der Zeitvorschub des Schreibers wird durch Aufzeichnung von Zeitmarken eines elektronischen Zählers kontrolliert.

Nach Aufhängung der Probe ist eine langsame Änderung der Ruhelage des Magnetometers zu beobachten, die nach einer Zeitspanne von einem Tag in ausreichender Weise für die Messungen abgeklungen ist. Ein Problem, das die Messungen bei hohen Feldstärken erschwert, ist die auftretende Abhängigkeit der Ruhelage des Magnetometers von der Feldstärke. Dieser auf einer Asymmetrie des Magnetometers beruhende Effekt läßt sich nicht in einfacher Weise vermeiden und muß daher bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Als nematische Flüssigkeit wird N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) benutzt, dessen Darstellung und Reinigung in einer früheren Arbeit¹⁶ beschrieben worden ist. Das MBBA wird im Ölumpenvakuum destilliert und anschließend in die Kugel gefüllt, die unter Vakuum abgeschmolzen wird. Der Klärpunkt des MBBA liegt bei 46,5 °C. Das eingefüllte Volumen wird durch Wägung und Umrechnung mit dem Dichtewert¹⁷ $\rho = 1,045 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt.

3. Theorie

Im folgenden soll die Drehbewegung eines mit einer nematischen Flüssigkeit gefüllten Magnetometers in einem homogenen Magnetfeld, dessen Richtung senkrecht zur Drehachse steht, theoretisch betrachtet werden.

Zur Beschreibung der Auslenkung des Magnetometers aus der Ruhelage wird der Winkel Φ eingeführt (Abbildung 1). Bei homogener Ausrichtung der Probe schließt der Direktor \mathbf{h} im gesamten Probenvolumen den Winkel Θ mit der Richtung des Magnetfeldes \mathbf{H} ein.

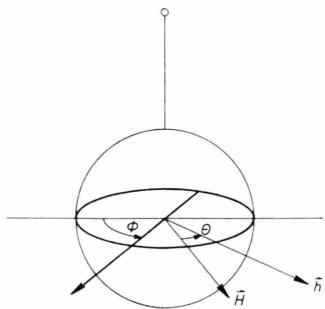


Abb. 1. Zur Definition der eingeführten Winkel. \mathbf{H} zeigt in die Richtung des Magnetfeldes, \mathbf{h} in die Richtung des Direktors.

Zunächst sollen zwei Grenzfälle untersucht werden:

a) Die Viskosität der nematischen Flüssigkeit sei so groß, daß die Richtung des Direktors und die Flüssigkeit stets der Drehung der Kugel folgen. Die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit dem magnetischen Moment, das auf Grund der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität χ_a in der nematischen Flüssigkeit induziert wird, führt auf die folgende Bewegungsgleichung

$$J \frac{d^2\Phi}{dt^2} + V \chi_a H^2 \sin \Phi \cos \Phi + D \Phi = 0, \quad (1)$$

worin J das gesamte Trägheitsmoment, V das Füllvolumen und D das Rückstellmoment des Fadens bedeuten. Für kleine Auslenkungen, bei denen $\sin \Phi \approx \Phi$ und $\cos \Phi \approx 1$ durch den Winkel Φ selbst ersetzt werden kann, erhält man für die Frequenz ω der Drehpendelschwingung den Ausdruck

$$\omega^2 = \omega_0^2 + (V/J) \chi_a H^2 \quad \text{mit} \quad \omega_0^2 = D/J, \quad (2)$$

der gestattet, aus der Abhängigkeit der Frequenz von der Magnetfeldstärke die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität zu ermitteln.

b) Als weiterer Grenzfall soll die Bewegung bei unendlich großer Magnetfeldstärke betrachtet werden, bei der die Ausrichtungsachse der nematischen Flüssigkeit stets in Richtung des Magnetfeldes bleibt ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{h}$). Dann wirkt bei einer Auslenkung der Kugel dem Rückstellmoment $D \Phi$ die durch den Viskositätskoeffizienten γ_1 beschriebene Reibung entgegen, die gemäß der hydrodynamischen Theorie von Leslie¹⁴ und Ericksen¹⁵ bei einer Drehung des Direktors ge-

genüber der ruhenden Flüssigkeit auftritt.

$$V \gamma_1 \frac{d\Phi}{dt} + D \Phi = 0. \quad (3)$$

Die Integration der Gl. (3) liefert eine logarithmische Abhängigkeit der Auslenkung des Magnetometers von der Zeit

$$\ln \Phi = \ln \Phi_0 - (D/V \gamma_1) t, \quad (4)$$

so daß in einfacher Weise der Viskositätskoeffizient γ_1 bestimmt werden kann.

Für die genauere Behandlung des Problems wird eine Drehung des Direktors, der im gesamten Probenvolumen in die gleiche Richtung weisen soll, gegenüber der Flüssigkeit und der Magnetfeldrichtung zugelassen, während auch weiterhin eine Rotationsbewegung der gesamten Flüssigkeit gegenüber dem Probengefäß nicht erfolgen soll. Zusätzlich wird eine äußere Dämpfung R des Magnetometers proportional zur Winkelgeschwindigkeit angenommen.

$$J \frac{d^2\Phi}{dt^2} + R \frac{d\Phi}{dt} + V \gamma_1 \frac{d(\Phi - \Theta)}{dt} + D \Phi = 0. \quad (5)$$

In der Bewegungsgleichung des Direktors braucht ein Beschleunigungsterm nicht berücksichtigt zu werden, und man erhält für kleine Winkel Θ ($\sin \Theta \approx \Theta$)

$$\gamma_1 \frac{d(\Theta - \Phi)}{dt} + \chi_a H^2 \Theta = 0. \quad (6)$$

Das gekoppelte System der beiden Differentialgleichungen (5) und (6) kann durch Einführung der Variablen $\Omega = d\Phi/dt$ in ein gekoppeltes System von drei linearen homogenen Differentialgleichungen 1. Ordnung überführt werden.

$$\frac{d\Phi}{dt} = \Omega, \quad (7)$$

$$\frac{d\Omega}{dt} = -(D/J) \Phi - (R/J) \Omega - (V \chi_a H^2 / J) \Theta, \quad (7)$$

$$\frac{d\Theta}{dt} = \Omega - (\chi_a H^2 / \gamma_1) \Theta, \quad (7)$$

Von Sonderfällen abgesehen, ergeben sich die Lösungen des Differentialgleichungssystems aus der folgenden charakteristischen Gleichung:

$$\lambda^3 + \lambda^2 \left(\frac{R}{J} + \frac{\chi_a H^2}{\gamma_1} \right) + \lambda \left\{ \frac{D}{J} + \left(\frac{R}{J \gamma_1} + \frac{V}{J} \right) \chi_a H^2 \right\} + \frac{D \chi_a H^2}{J \gamma_1} = 0. \quad (8)$$

Bei den im Experiment vorliegenden Bedingungen bleibt die Diskriminante dieser Gleichung 3. Grades bis zu hohen Magnetfeldstärken größer als Null, so daß sich eine reelle Wurzel λ_3 und zwei konjugiert komplexe Wurzeln $\lambda_1 = \delta + i\omega$ und $\lambda_2 = \delta - i\omega$ ergeben. Dementsprechend erhält man als Lösung für

die Drehbewegung des Magnetometers die Überlagerung einer gedämpften Schwingung und eines exponentiellen Bewegungsablaufs.

$$\Phi(t) = C_1 \sin(\omega t - \varphi_0) e^{\delta t} + C_2 e^{\lambda_3 t}. \quad (9)$$

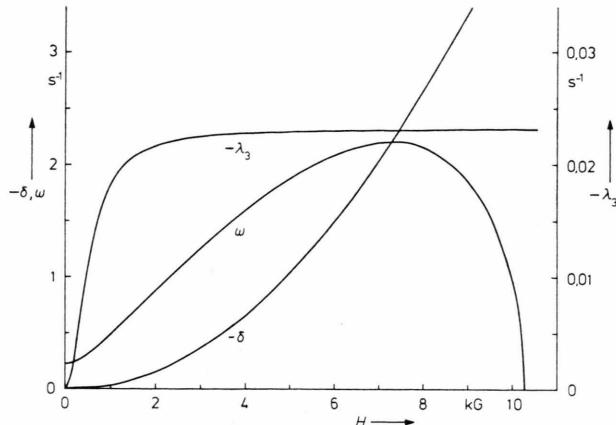


Abb. 2. Schwingungsfrequenz ω , Dämpfung δ und Zeitkonstante λ_3 in Abhängigkeit von der Feldstärke. Die Werte werden mit Gl. (8) unter Verwendung der im Text angegebenen Parameter berechnet.

In Abb. 2 sind die nach Gl. (8) berechnete Frequenz ω und die Dämpfung δ der Schwingung sowie die Zeitkonstante λ_3 des Exponentialterms in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für folgende Parameter (Meßreihe I) dargestellt:

$$J = 4,275 \text{ g cm}^2;$$

$$R = 0,0329 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-1};$$

$$D = 0,2147 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2};$$

$$\chi_a = 1,32 \cdot 10^{-7}; \quad \gamma_1 = 1,59 \text{ P}; \quad V = 5,897 \text{ cm}^3.$$

Bei entsprechender Anwendung des Vietaschen Wurzelsatzes über die Summe der Wurzeln erhält man mit Gl. (10) für die Dämpfung

$$\delta = \delta_0 - (\chi_a H^2 / 2 \gamma_1) [1 - 1 / \{1 + (V/D)(1 + R/V \gamma_1) \chi_a H^2\}]; \quad \delta_0 = -R/2J \quad (12 \text{ a})$$

bzw. durch Einsetzen von (11)

$$f(\omega, \delta) \equiv (\delta - \delta_0) (\omega^2 + \delta^2) / [\omega^2 + \delta^2 - (\omega_0^2 + \delta_0^2)] = -\chi_a H^2 / 2 \gamma_1, \quad (12 \text{ b})$$

woraus sich bei bekannter Suszeptibilitätsanisotropie der Viskositätskoeffizient γ_1 bestimmen lässt. Die mit den Gln. (11) und (12) berechneten Werte für ω und δ weichen unter den im Experiment vorliegenden Bedingungen bis zu Feldstärken von 1 kG um weniger als 0,5% von den nach der exakten Gl. (8) berechneten Werten ab.

Der Viskositätskoeffizient γ_1 sollte sich im allgemeinen einfacher aus der Messung der Zeitkonstante λ_3 im exponentiellen Anteil der Drehbewegung bei großen Magnetfeldstärken ermitteln lassen. Die Auflösung der Gl. (8) nach γ_1 ergibt folgende Beziehung

$$\gamma_1 = -\chi_a H^2 [\lambda^2 + \lambda R/J + D/J] / [\lambda^3 + \lambda^2 R/J + \lambda \{(V/J) \chi_a H^2 + D/J\}], \quad (13)$$

In diesem Fall ändert die Diskriminante oberhalb von etwa 10 kG das Vorzeichen, so daß dann drei reelle Wurzeln auftreten, also keine Schwingung mehr möglich ist.

Um aus der Magnetfeldabhängigkeit der Schwingungsfrequenz und -dämpfung die Suszeptibilitätsanisotropie und die Rotationsviskosität zu ermitteln, muß Gl. (8) nach χ_a bzw. γ_1 aufgelöst werden. Dieses ist auch bei den hier vorliegenden komplexen Wurzeln $\lambda_{1,2} = \delta \pm i \omega$ möglich; etwas einfachere Ausdrücke gewinnt man jedoch mit folgendem Näherungsverfahren. Entsprechend dem in Abb. 2 dargestellten Ergebnis der exakten Lösung wird angenommen, daß die reelle Wurzel λ_3 im interessierenden Magnetfeldbereich nahe bei Null liegt. Davon ausgehend erhält man nach einmaliger Anwendung des Newtonschen Näherungsverfahrens

$$\lambda_3 = -\frac{\chi_a}{\gamma_1} H^2 / \left\{ 1 + \frac{V}{D} \left(1 + \frac{R}{V \gamma_1} \right) \chi_a H^2 \right\}. \quad (10)$$

Der Vietasche Wurzelsatz über das Produkt der drei Wurzeln liefert damit

$$\omega^2 + \delta^2 = \omega_0^2 + \delta_0^2 + (V/J) (1 + R/V \gamma_1) \chi_a H^2; \\ \omega_0^2 + \delta_0^2 = D/J. \quad (11)$$

Durch Auftragung der Summe der Quadrate von Frequenz und Dämpfung über dem Quadrat der Magnetfeldstärke entsprechend Gl. (11) kann bei bekanntem Trägheitsmoment J und Füllvolumen V die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ermittelt werden, wobei das Korrekturglied $R/V \gamma_1$ unter den im Experiment vorliegenden Bedingungen zu vernachlässigen ist.

aus der sich γ_1 bei bekannter Suszeptibilitätsanisotropie bestimmen lässt. Bei genügend großen Feldstärken bleibt λ_3 , wie auch aus Abb. 2 ersichtlich ist, konstant und nimmt näherungsweise den Wert $-D/V\gamma_1$ an [vgl. auch Gl. (4)]. In diesem Fall geht der Wert der Suszeptibilitätsanisotropie nicht mehr in die Bestimmung der Viskosität γ_1 ein.

4. Ergebnisse

Um die in Abschnitt 3 beschriebene Theorie nachzuprüfen und die Möglichkeiten einer Bestimmung der Suszeptibilitätsanisotropie χ_a und der Viskosität γ_1 zu untersuchen, werden die Magnetfeldabhängigkeit der Frequenz und der Dämpfung des Drehmagnetometers sowie der exponentielle Bewegungsablauf bei hohen Feldstärken verfolgt. Dazu werden zwei verschiedene Proben benutzt, die an Fäden unterschiedlicher Länge, d. h. verschiedener Rückstellmomente D aufgehängt sind

$$\text{Meßreihe I: } D = 0,2147 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2};$$

$$\text{Meßreihe II: } D = 0,1080 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2}.$$

Bei der Untersuchung des Schwingfalles wird zunächst die nematische Phase mit einer Magnetfeldstärke von 2 kG (Meßreihe I) bzw. 1 kG (Meßreihe II) in der Ruhelage des Magnetometers ausgerichtet. Dann wird das Magnetometer mit Hilfe des Elektromagneten in Schwingungen mit einer Amplitude von höchstens 2° versetzt, wobei die jeweilige Feldstärke, mindestens jedoch 200 G, eingestellt wird. Wird der Magnet wieder in die Ausgangslage gebracht, so besteht die sich ergebende Bewegung des Drehmagnetometers praktisch nur aus dem Schwingungsanteil der Gl. (9), d. h. $C_2 = 0$. Die Zeiten und Amplituden der Umkehrpunkte werden für 5 bis 10 Schwingungen bei Magnetfeldern bis 1000 G bestimmt. Aus diesen Werten wird durch Ausgleichsrechnung jeweils die Frequenz ω sowie das logarithmische Dekrement und daraus die Dämpfung δ berechnet. Die Summe der Quadrate $\omega^2 + \delta^2$ ist entsprechend Gl. (11) in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke in Abb. 3 dargestellt. Die Meßwerte liegen gut auf den eingezeichneten Ausgleichsgeraden, aus deren Steigung mit den angegebenen Rückstellmomenten gemäß Gl. (11) bei beiden Proben die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität zu $\chi_a = 1,32 \cdot 10^{-7}$ ($22,4^\circ\text{C}$ bzw. $21,9^\circ\text{C}$) bestimmt wird. Bei der Berechnung wird das Glied $R/V\gamma_1$ vernachlässigt, dessen Größe bei Verwendung der unten angegebenen γ_1 -Werte maximal $5 \cdot 10^{-3}$ beträgt.

Eine Auftragung der Funktion $f(\omega, \delta)$, die im wesentlichen durch die Dämpfung δ bestimmt wird, ergibt bei höheren Feldstärken gut den von der

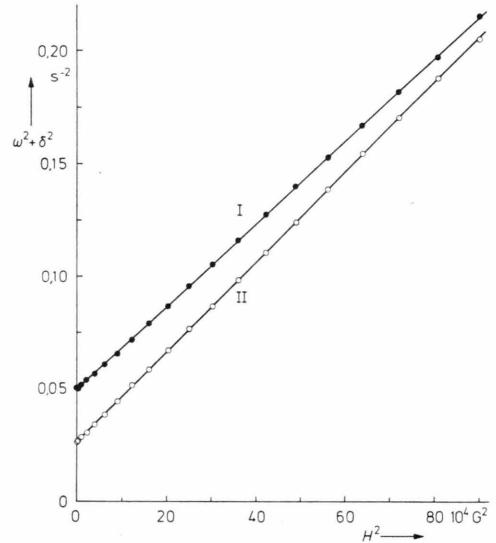


Abb. 3. Summe der Quadrate der Schwingungsfrequenz ω und der Dämpfung δ in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke. Meßreihe I: ●, Meßreihe II: ○.

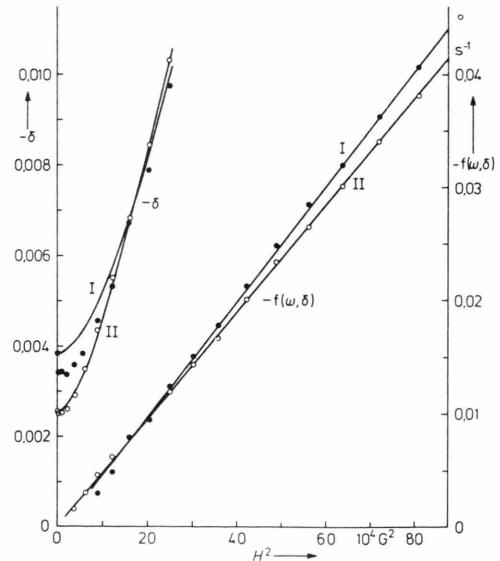


Abb. 4. Aus den Meßwerten entsprechend Gl. (12 b) ermittelte Funktion $f(\omega, \delta)$ in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke. Die zum Vergleich mit den Meßwerten eingetragene Kurve für die Schwingungsdämpfung δ ist nach Gl. (12 a) mit dem γ_1/χ_a -Wert der Ausgleichsgeraden $f(\omega, \delta)$ berechnet.

Theorie [Gl. (12 b)] geforderten linearen Zusammenhang mit dem Quadrat der Feldstärke (Abbildung 4). Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt für das Verhältnis γ_1/χ_a die folgenden Werte: $0,98 \cdot 10^7$ P ($22,4^\circ\text{C}$) und $1,06 \cdot 10^7$ P ($21,9^\circ\text{C}$).

Bei der Meßreihe mit dem kürzeren Faden (I) zeigt sich, daß die Ausgleichsgerade nicht, wie es die Theorie fordert, durch den Koordinatenursprung geht. Die Abweichungen von der Theorie bei kleinen Magnetfeldstärken werden besonders deutlich bei einer Auftragung der Dämpfung δ selbst (Abbildung 4). Diese zeigt zunächst einen Abfall im Gegensatz zum monotonen Anstieg der theoretischen Kurve, die nach Gl. (12 a) mit den oben angegebenen Werten berechnet wird. Da die Funktion $f(\omega, \delta)$ bei kleinen Feldstärken sehr empfindlich auf Ungenauigkeiten der Meßwerte reagiert, ergeben sich in diesem Feldbereich zum Teil unsinnige Funktionswerte, die daher bei der Ermittlung der Ausgleichsgeraden $f(\omega, \delta)$ nicht verwendet werden.

Zur Untersuchung des exponentiellen Bewegungsablaufes $C_2 e^{i\omega t}$ wird bei verschiedenen Feldstärken der Elektromagnet nach einer Ausrichtung der nematischen Flüssigkeit, die bei den verwendeten hohen Feldstärken unmittelbar erfolgt, um 30° in die Normallage gedreht. Das Magnetometer wird dabei um ca. 30° aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Während der Rückkehr in die Ruhelage wird bei den verwendeten Feldstärken der Schwingungsterm so stark gedämpft (vgl. Abb. 2), daß im untersuchten Bereich von $\Phi < 12^\circ$ praktisch nur noch der exponentielle Bewegungsablauf beobachtet wird. In Abb. 5 sind die Logarithmen der Auslenkung Φ , die wegen der

hier auftretenden größeren Winkel trigonometrisch aus den abgelesenen Skalenwerten berechnet werden, über der Zeit aufgetragen. Die Meßwerte befolgen sehr gut das nach Gl. (9) erwartete lineare Verhalten, wobei der Unterschied der Steigungen der beiden Geraden im wesentlichen durch die unterschiedlichen Rückstellmomente der verwendeten Fäden bedingt wird.

Für die weitere Auswertung können die auf einer Asymmetrie des Magnetometers beruhenden zusätzlichen Rückstellmomente nicht vernachlässigt werden. Zur Bestimmung dieser Momente werden verschiedene Ruhelagen des Magnetometers durch Drehung der Fadenaufhängung bei fester Magnetfeldrichtung eingestellt. Aus der jeweiligen Differenz der Ruhelagen mit und ohne Feld können aus den bekannten Rückstellmomenten der Fäden die Zusatzmomente in Abhängigkeit von der Magnetometerstellung ermittelt werden. Im Beobachtungsbereich ergibt sich näherungsweise eine lineare Winkelabhängigkeit mit der Steigung m , so daß die Zusatzmomente durch einen Korrekturfaktor am Rückstellmoment berücksichtigt werden können: $D' = D(1+m)$. Die Korrekturglieder betragen bei der Probe I 3% (2 kG), 6% (4 kG) und 8% (6 kG) bzw. bei der Probe II -8,5% (1 kG). Unter Berücksichtigung der korrigierten Rückstellmomente wird mit dem angegebenen χ_a -Wert die Rotationsviskosität nach Gl. (13) aus den gemessenen λ_3 -Werten berechnet¹⁸. Die in Tab. 1 aufgeführten Werte liegen bei beiden Meßreihen um ca. 0,3 P über den Viskositätskoeffizienten, die sich aus den aus der Schwingungsdämpfung ergebenden Quotienten γ_1/χ_a berechnen lassen.

Tab. 1. Meßergebnisse.

Probe	Temperatur	Schwingung	exponentieller Bewegungsablauf		
			χ_a	γ_1/χ_a	γ_1
I	$22,4^\circ\text{C}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^7$ P 2 kG: 1,57 P 4 kG: 1,60 P 6 kG: 1,61 P		
II	$21,9^\circ\text{C}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^7$ P 1 kG: 1,70 P		

Zur Veranschaulichung des allgemeinen Falls der Bewegung [Gl. (9)] werden die Anfangsbedingungen durch geeignete Drehung des Magneten so gewählt, daß eine Überlagerung der gedämpften Schwingung und des exponentiellen Bewegungsablaufs beobachtet werden kann (Abbildung 6). Für die theoretische Berechnung der Bewegung werden

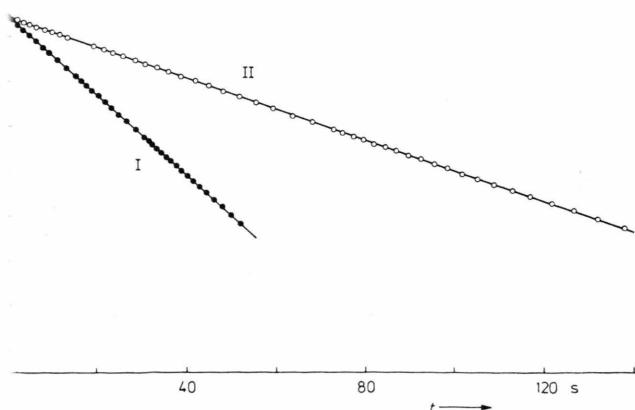


Abb. 5. Logarithmus der Auslenkung Φ des Magnetometers in Abhängigkeit von der Zeit nach Abklingen der gedämpften Schwingung (Meßreihe I: $H = 2$ kG, Meßreihe II: $H = 1$ kG).

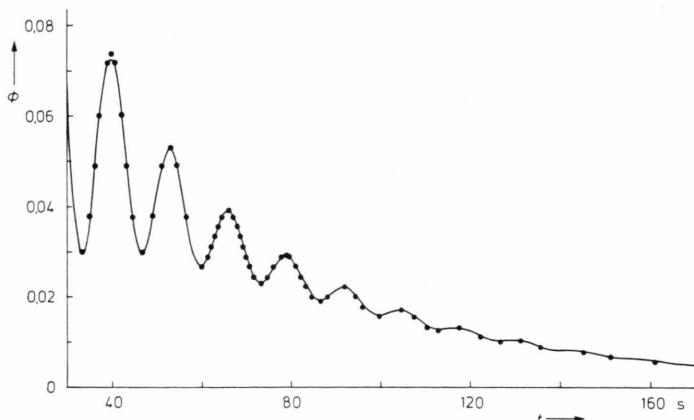


Abb. 6. Auslenkung Φ des Magnetometers in Abhängigkeit von der Zeit. Die Meßwerte sind als Punkte eingezeichnet, die ausgezogene Kurve wird nach Gl. (9) als Überlagerung einer gedämpften Schwingung und eines exponentiellen Bewegungsablaufs berechnet.

entsprechend den unterschiedlichen Viskositätswerten, die sich auf Grund der Auswertung der beiden Bewegungsanteile ergeben, Frequenz und Dämpfung der Schwingung aus der charakteristischen Gl. (8) mit dem kleineren Viskositätskoeffizienten und der exponentielle Bewegungsablauf mit dem größeren Wert für die verwendete Magnetfeldstärke von 1 kG berechnet, wobei die Konstanten C_1 , C_2 und φ_0 dem beobachteten Bewegungsablauf angepaßt werden. Verwendet man bei der theoretischen Berechnung der Drehbewegung einen einheitlichen Rotationsviskositätskoeffizienten, so ergibt sich eine merklich schlechtere Anpassung an die experimentellen Daten.

5. Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß mit den Voraussetzungen, die dem angegebenen Differentialgleichungssystem zugrunde liegen, die experimentellen Beobachtungen befriedigend beschrieben werden. Für einen Vergleich der ermittelten Daten stehen nur wenige Angaben aus der Literatur zur Verfügung. Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität wurde von Gasparoux et al.⁹ für verschiedene Temperaturen mit einer magnetischen Waage aus den Differenzen der Meßwerte für die nematische Phase und die isotrope flüssige bzw. feste Phase bestimmt. Da die χ_a -Messungen an einer Probe mit ca. 3 K niedrigerem Klärpunkt durchgeführt wurden, wird als Vergleichswert der bei etwa gleicher reduzierter Temperatur bestimmte Wert von $\chi_a = 1,29 \cdot 10^{-7}$ (19°C) herangezogen, der mit dem

oben angegebenen Dichtewert umgerechnet ist. Der hier bei beiden Messungen erhaltene Wert von $\chi_a = 1,32 \cdot 10^{-7}$ stimmt damit gut überein.

Die Rotationsviskosität läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen nach zwei verschiedenen Auswertungsmethoden bestimmen. Aus dem exponentiellen Bewegungsablauf ergeben sich die Rotationsviskositäten $\gamma_1 = 1,59 \text{ P}$ (I, $22,4^\circ\text{C}$) und $1,70 \text{ P}$ (II, $21,9^\circ\text{C}$). Der Unterschied der Werte kann teilweise auf die verschiedenen Temperaturen zurückgeführt werden, da die Rotationsviskosität in diesem Bereich eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist im Gegensatz zur Suszeptibilitätsanisotropie, die wie der Ordnungsgrad nahezu konstant bleiben sollte. Aus dem angegebenen Grund ist ein Vergleich mit den von Gasparoux und Prost^{10, 19} nach der Methode von Zwetkoff bestimmten Rotationsviskositäten schwierig. Für eine Probe mit ca. 3 K niedrigerem Klärpunkt wird bei 20°C ein Wert von $\gamma_1 = 1,54 \text{ P}$ gemessen, der etwa mit den obigen Werten übereinstimmt. Die aus dem Schwingungsexperiment ermittelten γ_1/χ_a -Verhältnisse (Tab. 1) stimmen näherungsweise mit den von Heppke und Schneider² mit einer elektrischen Methode bestimmten Werten von $1,04 \cdot 10^7 \text{ P}$ ($22,4^\circ\text{C}$) und $1,07 \cdot 10^7 \text{ P}$ ($21,9^\circ\text{C}$) überein. Mit dem oben angegebenen χ_a -Wert ergeben sich aus den hier bestimmten γ_1/χ_a -Verhältnissen Rotationsviskositätswerte, die bei beiden Temperaturen um etwa 0,3 P niedriger als die aus dem exponentiellen Bewegungsablauf bestimmten Werte liegen. Eine Beurteilung der Genauigkeit der einzelnen Meßwerte zum jetzigen Zeitpunkt ist schwer möglich. Eine Ursache dafür, daß selbst die in der vorliegenden Arbeit an gleichen Proben bestimmten Rotationsviskositätswerte voneinander abweichen, kann möglicherweise darin liegen, daß die nematische Flüssigkeit relativ zur Kugel nicht völlig in Ruhe bleibt. Bei Erhöhung der Schwingungsfrequenz sollte dann eine zusätzliche Dämpfung auftreten, wie sie beispielsweise bei der Helmholtzschen Methode^{20–22} zur Bestimmung der Viskosität isotroper Flüssigkeiten ausgenutzt wird. Bei Vergrößerung der Feldstärke tritt dementsprechend eine Erhöhung der Zusatzdämpfung auf, so daß bei der Auswertung des Schwingungsexperiments [vgl. Gl. (12 b)] eine zu geringe Rotationsviskosität berechnet wird. Eine weitere Abweichung vom erwarteten Verhalten der Dämpfung ist die in Abb. 4 ersichtliche geringe, jedoch signifikante Abnahme der Dämpfung bei geringen Feldstärken, während die

hier angegebene Theorie einen monotonen Anstieg mit der Feldstärke voraussagt. Möglicherweise läßt sich dieses Verhalten auf eine Beeinflussung der Ausrichtung der nematischen Phase durch Scherkräfte, die sich bei der Messung mit geringen Feldstärken besonders stark bemerkbar machen sollten, zurückführen.

Die Untersuchungen berechtigen zu der Annahme, daß sich die hier beschriebene Methode eignet, in einfacher Weise die Rotationsviskosität γ_1 und speziell die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität χ_a zu bestimmen. Bereits bei dem für diese Untersuchungen verwendeten einfachen Versuchsaufbau

ergibt sich eine gute Übereinstimmung der χ_a -Werte mit den Literaturwerten. Allerdings zeigt die Untersuchung der dissipativen Eigenschaften des Systems auch, daß die getroffenen Voraussetzungen bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen nicht völlig zutreffen. Theoretische Untersuchungen auf der Grundlage der hydrodynamischen Theorie nematischer Flüssigkeiten müssen zeigen, wie ggf. durch Änderung der Versuchsbedingungen zuverlässige Meßwerte gewonnen werden können. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitätsanisotropie und der Rotationsviskosität werden zur Zeit mit dieser Methode durchgeführt.

- ¹ A. Saupe, Angew. Chemie **80**, 99 [1968].
- ² G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **27 a**, 976 [1972].
- ³ A. Saupe, Z. Naturforsch. **15 a**, 815 [1960].
- ⁴ H. Gruler, T. J. Scheffer u. G. Meier, Z. Naturforsch. **27 a**, 966 [1972].
- ⁵ F. Brochard, P. Pieranski u. E. Guyon, Phys. Rev. Letters **28**, 1681 [1972].
- ⁶ A. Saupe u. W. Meier, Z. Naturforsch. **16 a**, 816 [1961].
- ⁷ V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS **16**, 132 [1942].
- ⁸ G. Föex, Trans. Faraday Soc. **29**, 958 [1933].
- ⁹ H. Gasparoux, B. Regaya u. J. Prost, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **272 B**, 1168 [1971].
- ¹⁰ H. Gasparoux u. J. Prost, J. Physique **32**, 953 [1971].
- ¹¹ V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS **10**, 555 [1939].
- ¹² V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS **11**, 537 [1939].
- ¹³ K. S. Krishnan, B. C. Guha u. S. Banerjee, Phil. Trans. Roy. Soc. A **231**, 235 [1933].
- ¹⁴ F. M. Leslie, Arch. Ratl. Mech. Anal. **28**, 265 [1968].
- ¹⁵ J. L. Erickson, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **7**, 153 [1969].
- ¹⁶ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75**, 61 [1971].
- ¹⁷ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75**, 1231 [1971].
- ¹⁸ Bei der Bestimmung der χ_a -Werte ergibt die Feldabhängigkeit des Rückstellmoments eine zusätzliche Feldabhängigkeit der Frequenz ω (vgl. Formel 11). Nimmt man für eine Abschätzung eine H^2 -Abhängigkeit des m -Wertes an, so wirkt sich diese auf χ_a nur im Verhältnis der Frequenzquadrate ω^2 zu ω_0^2 aus, so daß auf eine Korrektur, die für beide Messungen weniger als 1% beträgt, verzichtet werden kann.
- ¹⁹ J. Prost u. H. Gasparoux, Phys. Letters **36 A**, 245 [1971].
- ²⁰ H. v. Helmholtz u. G. Piotrowski, Sitzber. Akad. Wiss. Univ. Wien **40**, 607 [1860].
- ²¹ E. N. da C. Andrade u. Y. S. Chiong, Proc. Phys. Soc. **48**, 247 [1936].
- ²² G. Becherer u. W. Kast, Ann. Physik **41**, 355 [1942].