

Bestimmung von Elastizitätskoeffizienten einer nematischen Flüssigkeit durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen

F. Schneider

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

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1660—1667 [1973]; eingegangen am 19. Juni 1973)

Elastic constants of a nematic liquid crystal determined by electric conductivity measurements

The influence of a magnetic field of variable strength and direction on the deformations and the electric conductivity of a nematic liquid crystal is treated theoretically. The results are in good agreement with measurements of the electric conductivity of MBBA, doped with tetrabutylammonium picrate. The bend and the splay elastic constants of MBBA are found to be $k_{33} = 8.62 \cdot 10^{-7}$ dyn and $k_{11} = 6.38 \cdot 10^{-7}$ dyn at 22.1 °C.

1. Einleitung

Ein wichtiges Kennzeichen nematischer Flüssigkeiten ist die bevorzugte Parallelorientierung der Moleküllängsachsen. Wirken keine äußeren Kräfte auf die Flüssigkeit, so weist der Direktor, d.h. die mittlere Orientierung der Moleküllängsachsen, im gesamten Probenvolumen in dieselbe Richtung. Eine Krümmung der Feldlinien des Direktors kann nur durch ein auf die nematische Phase ausgeübtes Drehmoment erreicht werden. Daher weist die nematische Flüssigkeit hinsichtlich der Orientierung des Direktors wie ein Festkörper elastische Eigenschaften auf.

Die phänomenologische Theorie der elastischen Eigenschaften flüssiger Kristalle wurde von Oseen¹ und besonders von Frank² entwickelt. Frank führt die in einem nematischen flüssigen Kristall möglichen Deformationen auf drei Grundtypen zurück, die als Längsbiegung, Querbiegung und Verdrillung bezeichnet werden. Dementsprechend treten in der Theorie drei Elastizitätskoeffizienten auf^{2, 4, 5}.

Die Kenntnis der Größe der Elastizitätskoeffizienten ist für die Beschreibung der Eigenschaften einer nematischen Phase von großer Wichtigkeit. Die sich unter dem Einfluß äußerer Kräfte einstellende Struktur wird durch die Größe der Elastizitätskoeffizienten bestimmt. So hängt auch bei den elektrooptischen Effekten die Schwellspannung^{6–8} von den elastischen Eigenschaften der nematischen Phase ab. Schließlich ist eine Überprüfung der Aus-

sagen der phänomenologischen und der molekularstatistischen^{3, 9–11} Elastizitätstheorie nematischer Phasen von Interesse für die Theorie der flüssigen Kristalle im allgemeinen.

Messungen der Elastizitätskoeffizienten nematischer Phasen wurden bereits mehrfach^{12–16}, zumeist nach einem optischen Verfahren, durchgeführt, das von Saupe³ angegeben wurde. In der vorliegenden Arbeit sollen die Möglichkeiten eines neuen Verfahrens, nämlich der Bestimmung der Deformation der nematischen Phase durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, untersucht werden.

Die Anwendung der Leitfähigkeitsmessung bringt den Vorteil einer einfachen und zugleich genauen Meßmethode mit sich^{17, 18}. Weiterhin kann die Richtung des Magnetfeldes bezüglich der Meßzelle ohne Schwierigkeiten durch Drehung des Magneten geändert werden, so daß es möglich ist, die üblicherweise verwendete Orientierung der Magnetfeldrichtung bezüglich der Meßzelle, die aus mehreren Gründen ungünstig ist, zu vermeiden.

Die theoretische Behandlung^{3, 14} der Deformation einer nematischen Phase durch ein Magnetfeld, das senkrecht zur Richtung des Direktors im feldfreien Fall liegt, wurde bereits mehrfach auf der Grundlage der von Frank² entwickelten Theorie der Biegeelastizität nematischer Phasen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit sollen darüber hinaus die durch die beliebige Richtung des Magnetfeldes resultierenden Effekte auf die Orientierung der nematischen Phase einerseits und die aus der gefundenen Orientierung resultierende Leitfähigkeit andererseits ermittelt werden.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Schneider, Iwan N. Stranski-Institut, für Physikalische und Theoretische Chemie der Techn. 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.

2. Experimentelles

Zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften der nematischen Phase dient eine Leitfähigkeitszelle aus zwei Molybdänhalbzylindern (1,3 cm Durchmesser) mit polierten Elektrodenoberflächen, deren gegenseitiger Abstand (0,0104 cm) durch Distanzstücke aus Teflon bestimmt wird. Die Molybdänelektroden befinden sich in einem Quarzzylinder, dessen Temperatur durch einen Umwälzthermostaten auf 0,02 °C konstant gehalten wird. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten nematischen Phase wird die Zelle bei der Untersuchung mit Stickstoff gespült, der in einer Kühlfalle getrocknet wird.

Die Leitfähigkeitszelle befindet sich zwischen den Polschuhen eines drehbaren Elektromagneten (Bruker B-E 20C8, 20 cm Polschuhdurchmesser), dessen Feldstärke von einem Hall-Stabilisator (Bruker B-H 11) geregelt wird. Zur Eichung des Hallstabilisators im Bereich von 0,3 bis 12 kG dient ein Kernresonanzfeldmeßgerät (AEG).

Die Leitfähigkeit der Probe wird mit Wechselspannung (20 Hz) gemessen, die dem Referenzkanal eines Lock-in-Verstärkers entnommen wird, wobei Gleichspannungsanteile kapazitiv abgetrennt werden. Nach Impedanzwandlung mit einem Operationsverstärker wird die Wechselfspannung (1 V) an die Zelle und einen dazu in Reihe geschalteten Vergleichswiderstand (3 M Ω) gelegt. Der Spannungsabfall an der Zelle, der bei den Messungen etwa 0,1 V beträgt, wird durch den Lock-in-Verstärker phasenempfindlich gleichgerichtet und von einem Digitalvoltmeter (PREMA 5000) angezeigt oder nach einer Nullpunktunterdrückung mit einem Differenzvoltmeter (HP 740B) von einem x - y -Schreiber registriert. Die Meßanordnung gestattet es, unter Verwendung der Steuereinheit des Hallstabilisators die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Magnetfeldstärke direkt aufzuzeichnen¹⁹. Die Linearität und Stabilität der Meßanordnung beträgt etwa $2 \cdot 10^{-4}$.

Als nematische Phase wird N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) verwendet, dessen Darstellung in einer früheren Arbeit²⁰ beschrieben worden ist. Wegen der leicht erfolgenden Hydrolyse²¹ wird die Substanz vor jeder Messung im Ölpumpenvakuum destilliert. Der Klärpunkt liegt bei 46,5 °C. Als Elektrolyt wird Tetrabutylammonium-pikrat¹⁷ mit verschiedenen Konzentrationen zuge-

setzt. Die mittlere spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung beträgt etwa $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die gewünschte homöotrope Ausrichtung von MBBA an der Elektrodenoberfläche wird durch eine Behandlung der Elektrodenoberfläche mit einer Lösung von 2% Lezithin in Benzol erreicht²², die auf die Oberfläche als dünner Film aufgebracht wird, der nach Verdunstung des Benzols eine zur Orientierung ausreichende Lezithinmenge zurückläßt.

Die Güte der homöotropen Ausrichtung wird durch einen Vergleich der effektiven Leitfähigkeiten ohne Magnetfeld bzw. mit einem Magnetfeld von 10 kG senkrecht zur Elektrodenoberfläche überprüft. Bei idealer homöotroper Ausrichtung ohne Magnetfeld sollten beide Werte zusammenfallen. Der beobachtete Unterschied beträgt im allgemeinen 0,5 bis 0,8⁰/₀₀ der gesamten Leitfähigkeitsänderung, die bei Änderung der Richtung eines angelegten Magnetfeldes (10 kG) von der Orientierung senkrecht zur Elektrodenoberfläche bis zur Orientierung parallel zur Elektrodenoberfläche auftritt. Führt man obigen Unterschied auf eine starke Störung der homöotropen Orientierung in Teilen des Probenvolumens zurück, wie z.B. im Bereich der äußeren Probenberandung, so dürfte dieser Anteil etwas über 1⁰/₀₀ betragen.

Bei der Messung der Leitfähigkeit muß an die Elektroden eine Spannung gelegt werden, die, falls sie zu hoch gewählt wird, eine unerwünschte Ausrichtung der nematischen Phase bewirkt^{23,24}. Zur Untersuchung dieses Einflusses wird die Leitfähigkeit mit einem parallel zur Elektrodenoberfläche angelegten Magnetfeld, dessen Stärke so bemessen ist, daß es eine mittlere Deformation der nematischen Phase hervorruft, bei verschiedenen Meßspannungen bestimmt. Die Leitfähigkeitswerte stimmen bei den verwendeten Elektrodenspannungen von 0,1 bis 0,01 V auf $3 \cdot 10^{-4}$, d.h. innerhalb der Meßgenauigkeit, überein. Daher ist ein störender Einfluß der angelegten Wechselfspannung von 0,1 V auf die Orientierung der nematischen Phase nicht zu befürchten.

3. Theorie

Im folgenden soll die effektive Leitfähigkeit einer nematischen Elektrolytlösung, die sich zwischen zwei planparallelen Elektroden befindet (Abb. 1),

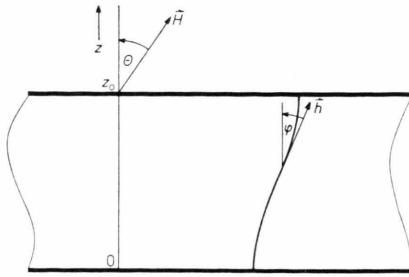


Abb. 1. Ausschnitt aus der Meßzelle mit eingezeichneter Feldlinie des Direktors. Das Magnetfeld \mathbf{H} schließt den Winkel Θ , der Direktor \mathbf{h} den Winkel φ mit der Elektrodennormalen ein.

in Abhängigkeit von der Richtung und Stärke eines angelegten Magnetfeldes theoretisch betrachtet werden. Vorausgesetzt wird, daß die Abmessungen der Elektroden groß gegenüber ihrem Abstand sind und daß die Elektrodenoberfläche unabhängig von der Magnetfeldrichtung und -stärke in der Randschicht der nematischen Phase eine homöotrope Ausrichtung, d. h. eine zur Elektrodenoberfläche senkrechte Orientierung des Direktors erzeugt.

In einem Magnetfeld H beträgt im Mittel die Dichte der freien Enthalpie g einer nematischen Phase zwischen zwei planparallelen Platten gegenüber dem feldfreien Fall^{2,3}

$$g = \frac{1}{2z_0} \int_0^{z_0} \{ (k_{11} \sin^2 \varphi + k_{33} \cos^2 \varphi) (d\varphi/dz)^2 - \chi_a H^2 \cos^2(\Theta - \varphi) \} dz, \quad (1)$$

worin k_{11} und k_{33} zwei Elastizitätskoeffizienten und χ_a den anisotropen Teil der magnetischen Suszeptibilität bedeuten. Die Forderung minimaler freier Enthalpie führt auf ein Variationsproblem, dessen Eulersche Gleichung in diesem Fall folgendermaßen lautet

$$(k_{11} \sin^2 \varphi + k_{33} \cos^2 \varphi) (d\varphi/dz)^2 + \chi_a H^2 \cos^2(\Theta - \varphi) = \text{const.} \quad (2)$$

Die Konstante kann durch Einführung des an der Stelle $z = z_0/2$ maximalen Deformationswinkels φ_M eliminiert werden

$$(k_{11} \sin^2 \varphi + k_{33} \cos^2 \varphi) (d\varphi/dz)^2 = \chi_a H^2 \{ \cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi) \}. \quad (3)$$

Eine Umformung führt zu Gl. (4)

$$H dz = \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}} \sqrt{\frac{1 + k \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} d\varphi \quad \text{mit} \quad k = \frac{k_{11} - k_{33}}{k_{33}}, \quad (4)$$

die für den Fall der homöotropen Randausrichtung [$\varphi(0) = \varphi(z_0) = 0$] das Integral (5) ergibt

$$H z_0 = 2 \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}} \int_0^{\varphi_M} \sqrt{\frac{1 + k \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} d\varphi, \quad (5)$$

das die Bestimmung des maximalen Deformationswinkels φ_M erlaubt.

In einer Zelle, deren Elektrodenabstand klein gegenüber ihren Abmessungen ist, beträgt die elektrische Leitfähigkeit κ bei homogener Ausrichtung, beispielsweise mit einem Magnetfeld genügender Stärke

$$\kappa = \kappa_{\perp} + (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}) \cos^2 \varphi, \quad (6)$$

wobei κ_{\parallel} bzw. κ_{\perp} die bei paralleler bzw. senkrechter Lage des Direktors zum elektrischen Feld beobachtbaren Leitfähigkeiten bedeuten. Bei der hier vorliegenden inhomogenen Ausrichtung (Abb. 1) ist zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit über den spezifischen Widerstand im gesamten Zellvolumen zu mitteln^{25,26}.

$$1/\kappa = \langle 1/(\kappa_{\perp} + (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}) \cos^2 \varphi) \rangle. \quad (7)$$

Wird die bei der Mittelwertbildung auftretende Integrationsvariable z durch den Winkel φ gemäß Gl. (4) substituiert, so ergibt sich Gl. (8)

$$\kappa/\kappa_{\parallel} = H z_0 / 2 \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}} \int_0^{\varphi_M} \sqrt{\frac{1 + k \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} \frac{d\varphi}{1 - (1 - 1/V) \sin^2 \varphi}, \quad \text{mit} \quad V = \kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}, \quad (8)$$

aus der nach vorheriger Bestimmung des maximalen Deformationswinkels φ_M gemäß Gl. (5) die effektive elektrische Leitfähigkeit bei beliebiger Lage und Stärke des Magnetfeldes berechnet werden kann.

Die numerische Auswertung der uneigentlichen Integrale (5) und (8) läßt sich durch die Transformation

$$\cos(\Theta - \varphi)/\cos(\Theta - \varphi_M) = \sin \psi \quad (9)$$

vereinfachen.

$$H z_0 = 2 \int_{\arcsin \frac{\cos \Theta}{\cos(\Theta - \varphi_M)}}^{\pi/2} \frac{\sqrt{k_{33}}}{\chi_a} \int_{\cos \Theta}^{\pi/2} \frac{1 + k \sin^2 [\Theta - \arccos \{ \cos(\Theta - \varphi_M) \sin \psi \}]}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)} d\psi, \quad (10)$$

$$\frac{\kappa}{\kappa_{||}} =$$

$$\frac{H z_0}{2 \int_{\arcsin \frac{\cos \Theta}{\cos(\Theta - \varphi_M)}}^{\pi/2} \frac{\sqrt{k_{33}}}{\chi_a} \int_{\cos \Theta}^{\pi/2} \frac{1 + k \sin^2 [\Theta - \arccos \{ \cos(\Theta - \varphi_M) \sin \psi \}]}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)} d\psi} \frac{1 - (1 - 1/V) \sin^2 [\Theta - \arccos \{ \cos(\Theta - \varphi_M) \sin \psi \}]}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)} d\psi \quad (11)$$

Die Integrale der Gl. (10) und (11) werden mit dem Romberg-Verfahren ermittelt. Bei hohen Feldstärken unterscheiden sich die Winkel Θ und φ_M nur äußerst wenig, so daß Konvergenzschwierigkeiten bei der Integralberechnung auftreten. Die Integranden werden daher an der Stelle $\psi = \pi/2$ und $\Theta - \varphi_M = 0$ entwickelt und das exakte Integral des entwickelten Ausdrucks in der Nähe der oberen Integrationsgrenze für kleine Werte von $\Theta - \varphi_M$ verwendet.

Zur Berechnung des maximalen Deformationswinkels φ_M aus Gl. (10) dient ein Iterationsverfahren, bei dem der Winkel φ_M durch die Methode der sukzessiven Intervallhalbierung gewonnen wird²⁷.

Zur Ermittlung der Leitfähigkeit κ_{\perp} bzw. des Anisotropieverhältnisses V aus den experimentellen Daten wird ein Extrapolationsverfahren auf unendlich große Feldstärken benötigt. Eine exakte Integration von Gl. (4) ist bei hohen Feldstärken, d.h. $\Theta \approx \varphi_M$ möglich, wenn zusätzlich $k=0$ angenommen wird

$$\varphi = \Theta - 2 \arctan [\tan(\Theta/2) \exp \{-z/\xi\}]; \quad \xi = (1/H) \sqrt{k_{33}/\chi_a}; \quad z \leq z_0/2. \quad (12)$$

Es ergibt sich eine angenähert exponentielle Änderung des Winkels φ beim Fortschreiten in der z -Richtung, wobei die charakteristische Länge unabhängig vom Winkel Θ durch die Kohärenzlänge ξ gegeben wird. Zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit kann daher näherungsweise angenommen werden, daß von der Elektrodenoberfläche aus in das Probeninnere bis zur Kohärenzlänge ξ die Leitfähigkeit $\kappa_{||}$ vorliegt, während sie im restlichen Probenvolumen

$$\kappa_{\Theta} = \kappa_{\perp} + (\kappa_{||} - \kappa_{\perp}) \cos^2 \Theta \quad (13)$$

beträgt. Die mittlere Leitfähigkeit über das gesamte Probenvolumen ergibt sich dann entsprechend Gl.(7) zu

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\Theta}} = \frac{\kappa_{||}}{\kappa_{\Theta}} - \frac{1}{H} \cdot \frac{2}{z_0} \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}} \left(\frac{\kappa_{||}}{\kappa_{\Theta}} - 1 \right). \quad (14)$$

Bei großen Feldstärken ist der zweite Summand klein, so daß daraus der folgende Ausdruck gewonnen werden kann.

$$\frac{\kappa}{\kappa_{||}} = \frac{\kappa_{\Theta}}{\kappa_{||}} + \frac{1}{H} \cdot \frac{2}{z_0} \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}} \left(1 - \frac{\kappa_{\Theta}}{\kappa_{||}} \right) \frac{\kappa_{\Theta}}{\kappa_{||}}. \quad (15)$$

Wie eine Untersuchung zeigt, geben die Gln. (14) und (15) die mit den exakten Formeln berechneten Leitfähigkeitswerte mit etwa gleicher Genauigkeit wieder. Beide Gleichungen fordern einen linearen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit bzw. reziproker Leitfähigkeit und reziproker Feldstärke und erlauben aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden die Bestimmung des Wertes $\kappa_{\Theta}/\kappa_{||}$, aus dem die Leitfähigkeit κ_{\perp} und das Anisotropieverhältnis V ermittelt werden können. Allerdings kann wegen der eingeführten Vernachlässigungen nicht erwartet werden, daß aus den Steigungen der Geraden der Elastizitätskoeffizient k_{33} entsprechend den Gln.(14) oder (15) mit genügender Genauigkeit gewonnen werden kann.

4. Ergebnisse

Bei der Durchführung der Messungen wird in folgender Weise verfahren: Zuerst wird die Winkelstellung des Magneten festgelegt, bei der die Richtung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes zusammenfallen. Diese Winkelstellung ist dann gefunden, wenn zwei Messungen 20° rechts und links

von diesem Winkel übereinstimmende effektive Leitfähigkeiten ergeben. Die Einstellung ist mit einer Genauigkeit von etwa $0,05^\circ$ möglich. Zur Korrektur der sich im Verlauf der Messungen ändernden Leitfähigkeiten κ_{\parallel} und κ_{\perp} werden Messungen der Leitfähigkeiten bei 10 kG und $\Theta = 0^\circ$ sowie 90° jeweils bei Beginn und Ende einer Meßreihe durchgeführt. Dann wird von der homöotropen Orientierung ohne Magnetfeld ausgehend die Feldstärke schrittweise erhöht und zur Messung der effektiven Leitfähigkeit jeweils die Gleichgewichtseinstellung abgewartet.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, werden Messungen bei dem in anderen Untersuchungen üblicherweise verwendeten Winkel $\Theta = 90^\circ$ nicht durchgeführt. Einerseits kann hier die Ausbildung von Inversionswänden^{18,28} zu Fehlmessungen Anlaß geben, und andererseits zeigt sich, daß die Gleichgewichtseinstellung in der Nähe des kritischen Feldwertes³ $H_0 = \pi \sqrt{k_{33}/\chi_a}/z_0$ äußerst langsam erfolgt. Da das vom Magnetfeld auf die nematische Phase ausgeübte Drehmoment $m = \chi_a H^2 \sin(\Theta - \varphi) \cos(\Theta - \varphi)$ bei homöotroper Ausrichtung ($\varphi = 0^\circ$) und $\Theta = 90^\circ$ verschwindet, sollte im Idealfall die Gleichgewichtseinstellung unendlich langsam vor sich gehen. Aufgrund experimenteller Ungenauigkeiten erfolgt die Gleichgewichtseinstellung in endlichen Zeiten, jedoch so langsam, daß die Durchführung von Messungen bei dieser Winkelstellung ungünstig ist. Selbst bei einem Winkel von $\Theta = 89^\circ$ muß etwa fünf Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung in der Nähe der kritischen Feldstärke nach einer Änderung des Magnetfeldes gewartet werden.

Die bei einer Proben temperatur von $22,1^\circ\text{C}$ und einer Elektrolytkonzentration von $1\text{ g}/100\text{ g}$ gemessenen

effektiven Leitfähigkeiten $\kappa/\kappa_{\parallel}$ sind in Abb. 2, in der die Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für verschiedene Winkel dargestellt ist, als Punkte eingezeichnet. Die ausgezogenen Kurven sind gemäß Gl. (10) und (11) mit den folgenden Parametern berechnet

$$V = 1,321; \quad k_{33}/\chi_a = 6,53 \text{ dyn}; \\ k_{11}/\chi_a = 4,83 \text{ dyn},$$

Da bei einer dreifach niedrigeren Konzentration ($0,3\text{ g}/100\text{ g}$) innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichungen der Parameter gefunden werden, ist anzunehmen, daß diese Werte auch für reines MBBA gelten.

Die ersten beiden Parameter lassen sich durch die Messungen relativ genau ermitteln, während der Wert von k_{11}/χ_a mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet sein dürfte. Das Anisotropieverhältnis V der Leitfähigkeiten bestimmt den Gesamthub der Leitfähigkeitsänderung und kann entsprechend Gl. (15) durch Auftragung der Leitfähigkeit über der reziproken Feldstärke gewonnen werden (siehe Abbildung 3). Der Quotient k_{33}/χ_a des Elastizitätskoeffizienten der Längsbiegung zur Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ist, wenn Θ genügend nahe bei 90° liegt, relativ genau durch die Feldstärke bestimmt, bei der der starke Abfall der effektiven Leitfähigkeit einsetzt. Dagegen ist der Quotient k_{11}/χ_a nur relativ ungenau über die Größe k aus der Durchbiegung der Leitfähigkeitskurve zu bestimmen. Eine bemerkenswert starke Abweichung der Meßwerte vom theoretischen Kurvenverlauf liegt im Bereich der starken Krümmung der Leitfähigkeitskurve bei $\Theta = 89^\circ$. Die Abweichung kann

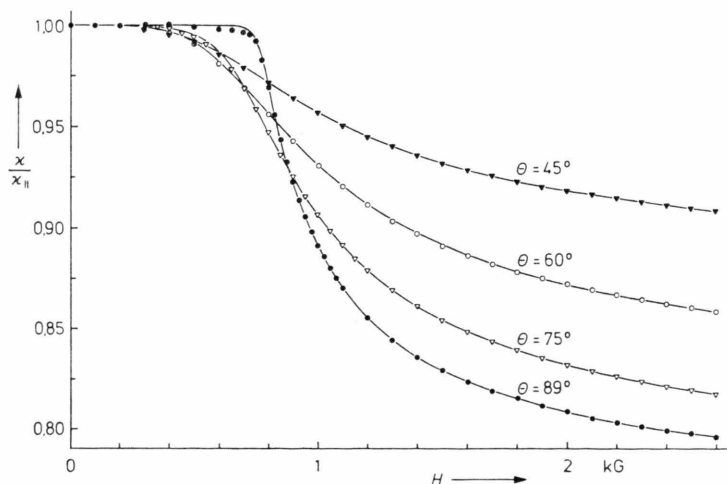


Abb. 2. Effektive Leitfähigkeit $\kappa/\kappa_{\parallel}$ in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke H bei verschiedenen Winkeln Θ zwischen Elektrodennormalen und Magnetfeldrichtung bei geringen Feldstärken. Die ausgezogenen Kurven sind mit den im Text angegebenen Parametern berechnet, die Punkte stellen die Meßwerte dar.

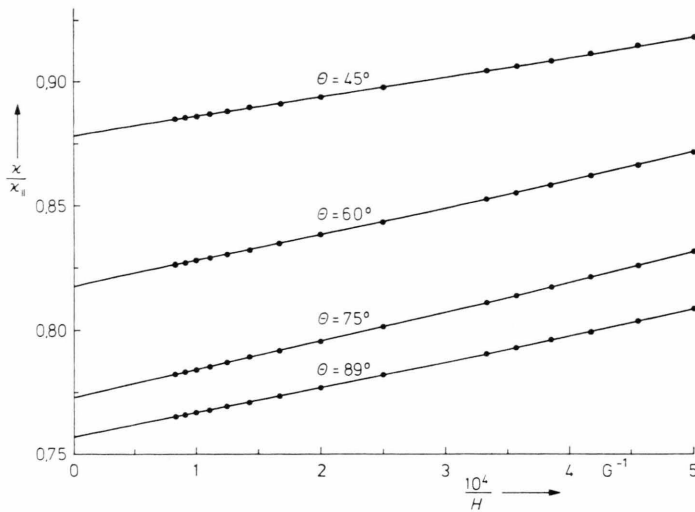


Abb. 3. Effektive Leitfähigkeit $\kappa/\kappa_{||}$ in Abhängigkeit vom Reziprokwert der Magnetfeldstärke H bei großen Feldstärken. Die ausgezogenen Kurven sind mit den im Text angegebenen Parametern berechnet; die Punkte stellen die Meßwerte dar.

möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß die Elektrodenflächen nicht ausreichend planparallel sind und daher die Meßwerte auf Kurven liegen, die durch Überlagerung von Leitfähigkeitskurven mit verschiedenen Elektrodenabständen entstehen.

Die Messungen bei hohen Feldstärken sind in Abb. 3 dargestellt, in der die effektive Leitfähigkeit über dem Reziprokwert der Feldstärke aufgetragen ist, um den von der Theorie geforderten linearen Zusammenhang bei hohen Feldstärken zu zeigen. Die theoretische Kurve ist mit den oben angegebenen Parametern berechnet und zeigt erst bei etwa 2,5 kG beginnend Abweichungen vom linearen Verhalten. Die in Abb. 3 gezeigte Darstellung ermöglicht es offensichtlich auch für den Fall $k_{11} \neq k_{33}$, wenn Meßwerte bei genügend hohen Feldstärken vorliegen, wie es bei dieser Untersuchung mit Messungen bis zur 15fachen kritischen Feldstärke der Fall ist, durch lineare Extrapolation in einfacher Weise den Wert $\kappa_{\Theta}/\kappa_{||}$ bei unendlich hoher Feldstärke zu bestimmen, aus dem das für die Berechnungen benötigte Anisotropieverhältnis V ermittelt werden kann.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob das angegebene Auftragungsverfahren in bezug auf die lineare Darstellung der Meßwerte über größere Feldbereiche verbessert werden kann und ob die Ermittlung der Größen k_{11}/χ_a und k_{33}/χ_a aus der Winkelabhängigkeit der Steigung dieser Geraden möglich ist.

Die Winkelabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit ist in Abb. 4 dargestellt, wobei die durchgezogenen Kurven wieder mit dem obigen Parametersatz berechnet sind. Bei großen Feldstärken

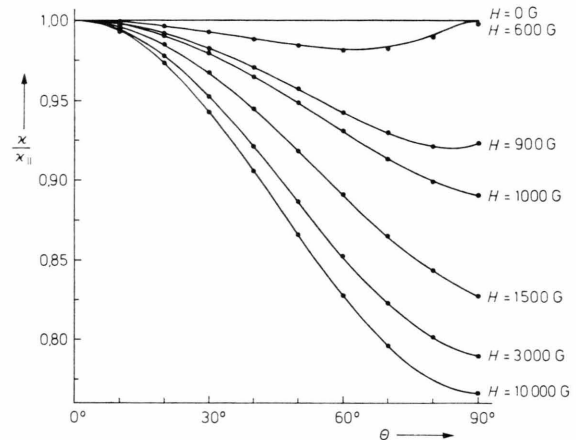


Abb. 4. Effektive Leitfähigkeit $\kappa/\kappa_{||}$ in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen Elektrodennormalen und Magnetfeldrichtung für verschiedene Magnetfeldstärken. Die ausgezogenen Kurven sind mit den im Text angegebenen Parametern berechnet; die Punkte stellen die Meßwerte dar.

beobachtet man, da die Winkel Θ und φ fast im gesamten Probenvolumen übereinstimmen, entsprechend Gl. (6) eine \cos^2 -Abhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit vom Winkel Θ . Dieses trifft auch für kleinere Feldstärken zu, jedoch wird hier die gesamte Leitfähigkeitsänderung zwischen $\Theta = 0^\circ$ und 90° verringert. In der Nähe der kritischen Feldstärke ergibt sich dann ein völlig anderer Kurvenverlauf, der dadurch bestimmt wird, daß bei großen Winkeln Θ vom Magnetfeld nicht mehr das Drehmoment aufgebracht wird, um eine Erhöhung der Krümmung des Direktors der nematischen Phase bei Erhöhung des Winkels Θ aufzubringen, so daß bei größeren Winkeln durch die verminderte Krümmung eine erhöhte Leitfähigkeit resultiert. Ist die

Magnetfeldstärke geringer als die kritische Feldstärke (818 G), so muß bei den Winkeln $\Theta = 0^\circ$ und 90° die gleiche effektive Leitfähigkeit zu beobachten sein, da in beiden Fällen das vom Magnetfeld auf die nematische Phase ausgeübte Drehmoment verschwindet. Bei allen anderen Winkeln wird ein Drehmoment ausgeübt, so daß es zu einer geringen Deformation in der nematischen Phase kommen muß. Im Fall verschwindend kleiner Magnetfeldstärken ist die minimale effektive Leitfähigkeit bei der Winkelstellung maximalen Drehmoments, d.h. bei $\Theta = 45^\circ$, zu erwarten.

Messungen, die sich wie alle bisherigen Untersuchungen auf den Orientierungswinkel $\Theta = 90^\circ$ beschränken, benötigen einen einfachen Versuchsaufbau und lassen sich leichter auswerten als Messungen bei anderen Winkeln. Jedoch treten bei derartigen Messungen neben den oben genannten Schwierigkeiten, wie Aufbau von Inversionswänden und langsame Gleichgewichtseinstellung, erhebliche Fehler auf, wenn der 90° -Winkel nicht genau kontrolliert wird, worauf bereits von Dafermos²⁹ hingewiesen wird. In Abbildung 5 ist das

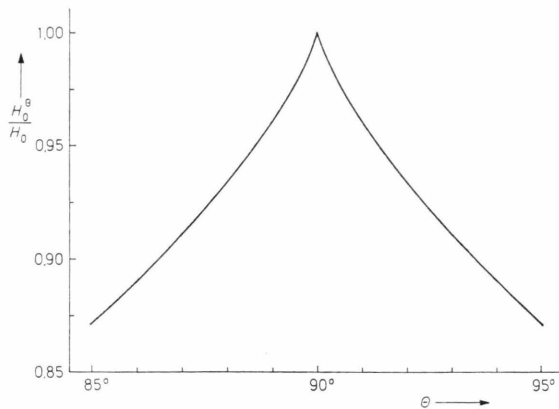


Abb. 5. „Kritische Feldstärke“ H_0^Θ bezogen auf die kritische Feldstärke H_0 bei $\Theta = 90^\circ$ in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen Elektrodennormalen und Magnetfeldrichtung.

Verhältnis des „kritischen Feldwertes“ H_0^Θ , der durch Extrapolation des linearen Teils der effektiven Leitfähigkeitskurve gewonnen wird, zum kritischen Feldwert H_0 bei $\Theta = 90^\circ$ in Abhängigkeit vom Winkel Θ dargestellt. Die Kurve ist mit den Parametern $V = 1,3$ und $k = 0$ berechnet. Da andere Parameter nur zu geringen Abweichungen führen, kann die dargestellte Kurve mit ausreichender Genauigkeit für andere Fälle als gültig angesehen werden. Die Abbildung zeigt, daß eine geringe Winkel-

abweichung von beispielsweise 2° vom 90° -Wert bereits zu einem Fehler von 7% in der Bestimmung der kritischen Feldstärke führt, so daß der entsprechende Elastizitätskoeffizient allein aus diesem Grund mit einem Fehler von 14% behaftet sein würde.

5. Schlußbemerkung

Die durchgeführte Untersuchung zeigt, daß sich die Leitfähigkeitsmethode gut dazu eignet, mit relativ einfachen Mitteln Elastizitätskoeffizienten zu bestimmen. Theorie und Messung ergeben bei Wahl eines einzigen Parametersatzes eine gute Übereinstimmung für alle untersuchten Winkelstellungen und Magnetfeldstärken. Wegen des großen Elektrodenabstandes können die Messungen bis zur 15-fachen kritischen Feldstärke durchgeführt und ein einfaches Extrapolationsverfahren zur Ermittlung der effektiven Leitfähigkeit bei unendlicher Feldstärke untersucht werden. Die theoretische und experimentelle Untersuchung der Winkelabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, daß die Bestimmung von Elastizitätskoeffizienten aus Messungen der kritischen Feldstärke bei $\Theta = 90^\circ$ aus mehreren Gründen problematisch ist.

Die Messungen ergeben für die Quotienten k_{33}/χ_a und k_{11}/χ_a Werte von 6,53 dyn und 4,83 dyn ($22,1^\circ\text{C}$), aus denen mit einem früher angegebenen Wert für die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von $\chi_a = 1,32 \cdot 10^{-7}$ ($22,1^\circ\text{C}$)³⁰ die Elastizitätskoeffizienten $k_{33} = 8,62 \cdot 10^{-7}$ dyn und $k_{11} = 6,38 \cdot 10^{-7}$ dyn resultieren. Beide Werte stimmen relativ gut mit den bei gleicher reduzierter Temperatur nach Formeln von Haller¹² berechneten Werten von $8,25 \cdot 10^{-7}$ dyn bzw. $6,77 \cdot 10^{-7}$ dyn überein.

Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskoeffizienten werden zur Zeit durchgeführt. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob mit der Leitfähigkeitsmethode auch die Elastizitätskoeffizienten k_{11} und k_{22} bei einer Oberflächenpräparation der Elektroden bestimmt werden können, bei der der Direktor der nematischen Phase in der Randschicht parallel zur Elektrodenoberfläche orientiert ist.

Mein besonderer Dank gilt Herrn G. Heppke für viele Diskussionen und Anregungen, sowie Frl. I. Ketelsen für die Hilfe bei den Messungen.

- ¹ C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 [1933].
- ² F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. **25**, 19 [1958].
- ³ ASae, Z. Naturforsch. **15 a**, 815 [1960].
- ⁴ J. L. Ericksen, Arch. Ratl. Mech. Anal. **10**, 189 [1962].
- ⁵ P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **7**, 325 [1969].
- ⁶ W. Helfrich, J. Chem. Phys. **51**, 4092 [1969].
- ⁷ E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes u. O. Parodi, J. Physique **32**, 305 [1971].
- ⁸ M. Schadt u. W. Helfrich, Appl. Phys. Letters **18**, 127 [1971].
- ⁹ R. G. Priest, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **17**, 129 [1972].
- ¹⁰ J. Nehring u. A. Saupe, J. Chem. Phys. **56**, 5527 [1972].
- ¹¹ J. Nehring u. A. Saupe, J. Chem. Phys. **54**, 337 [1971].
- ¹² I. Haller, J. Chem. Phys. **57**, 1400 [1972].
- ¹³ E. Guyon, P. Pieranski u. F. Brochard, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **273**, 486 [1971].
- ¹⁴ H. Gruler, T. J. Scheffer u. G. Meier, Z. Naturforsch. **27 a**, 966 [1972].
- ¹⁵ P. Pieranski, F. Brochard u. E. Guyon, J. Physique **33**, 681 [1972].
- ¹⁶ H. Gruler, Z. Naturforsch. **28 a**, 474 [1973].
- ¹⁷ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 1231 [1971].
- ¹⁸ G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **28 a**, 1044 [1973].
- ¹⁹ Die an der Meßzelle abfallende Spannung ist dem Widerstand der Zelle nicht genau proportional, so daß bei der Auswertung eine Umrechnung durchgeführt werden muß.
- ²⁰ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 61 [1971].
- ²¹ A. Denat, B. Gosse u. J. P. Gosse, Chem. Phys. Letters **18**, 235 (1973).
- ²² W. U. Müller u. H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **77**, 20 [1973].
- ²³ H. Gruler u. G. Meier, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **16**, 299 [1972].
- ²⁴ H. J. Deuling, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **19**, 123 [1972].
- ²⁵ G. Heppke u. F. Schneider, Ann. Phys. im Druck.
- ²⁶ G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **28 a**, 497 [1973].
- ²⁷ Die numerischen Berechnungen wurden auf der CD-6500-Rechenanlage der TU Berlin durchgeführt.
- ²⁸ W. Helfrich, Phys. Rev. Letters **21**, 1518 [1968].
- ²⁹ C. M. Dafermos, SIAM J. Appl. Math. **16**, 1305 [1968].
- ³⁰ G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **28 a**, 994 [1973].