

# Metastabile Deformationen in nematischen flüssigen Kristallen

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. **29 a**, 310–318 [1974]; eingegangen am 31. Oktober 1973)

*Metastable Deformations in Nematic Liquid Crystals*

The magnetic field induced elastic deformations of nematic liquid crystals are studied theoretically. In accordance with the theory of Dafermos, two types of elastic deformations are predicted which differ in energy. The properties of the metastable deformations are discussed in detail.

Experimental studies have been performed on MBBA using electrical conductivity measurements. Metastable deformations are obtained after rotating the direction of the magnetic field by more than  $90^\circ$  with respect to the direction of the homeotropically aligned sample. The observed conductivity values are in good agreement with theory.

## 1. Einleitung

Flüssige Kristalle weisen bezüglich ihrer Orientierung elastics Verhalten<sup>1, 2</sup> auf. Dementsprechend zeigt bei nematischen Phasen der die Orientierung beschreibende Direktor ohne Einwirkung äußerer Kräfte im gesamten Probenvolumen in die gleiche Richtung. Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird bei positiver Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität der Direktor parallel zum Feld ausgerichtet. Beim Vorliegen einer Probenbegrenzung, die eine definierte Orientierung des Direktors bewirkt, kommt es unter dem Einfluß des Magnetfeldes im allgemeinen zu Deformationen im flüssigen Kristall.

Die Deformationszustände in nematischen Phasen, die sich zwischen zwei homöotrop orientierenden planparallelen Wänden befinden, wurden von Dafermos<sup>3</sup> ausführlich theoretisch diskutiert, wobei sich ergab, daß für jede Magnetfeldrichtung bei genügender Feldstärke zwei verschiedene elastics Deformationszustände auftreten sollten. Bei der üblichen experimentellen Untersuchungsmethode<sup>4–7</sup> zur Bestimmung der Elastizitätskoeffizienten, bei der das Magnetfeld senkrecht zur Richtung der undeformierten nematischen Phase orientiert ist, erhält man nur einen stabilen Deformationstyp. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß sich die bei anderen Magnetfeldrichtungen möglichen metastabilen Deformationen mit höherer Energie realisieren lassen, indem das Magnetfeld um mehr als  $90^\circ$  in bezug auf die Richtung der undeformierten nemati-

schen Phase gedreht wird. Die zu äquivalenten Magnetfeldrichtungen gehörigen stabilen und metastabilen Deformationen unterscheiden sich aufgrund ihres verschiedenartigen Deformationsverlaufs in ihren physikalischen Eigenschaften.

Die von Dafermos<sup>3</sup> angegebene Theorie zur Beschreibung elastics Deformationen wird entsprechend dem experimentellen Vorgehen modifiziert und numerische Berechnungen werden für den Fall der homöotropen und homogen planaren Wandorientierung der nematischen Phase durchgeführt. Zur experimentellen Untersuchung der Deformationen dient die Messung der elektrischen Leitfähigkeit<sup>8</sup> der Probe. Die aufgrund der dargelegten Theorie berechneten Leitfähigkeitswerte werden mit den experimentellen Daten verglichen.

## 2. Theorie

Es werden die durch ein Magnetfeld hervorgerufenen elastics Deformationen einer nematischen Phase theoretisch untersucht. Der flüssige Kristall soll sich zwischen zwei unendlich ausgedehnten planparallelen Wänden befinden (Abbildung 1), die unabhängig von der Größe und Richtung des Magnetfeldes  $\mathbf{H}$  eine homöotrope bzw. eine homogen planare Orientierung des Direktors  $\mathbf{h}$  in der Randschicht bewirken. Bei der homogen planaren Orientierung soll der Direktor in der von der Flächennormalen und der Magnetfeldrichtung aufgespannten Ebene liegen.

Der von der Orientierung der nematischen Phase abhängige Teil der freien Enthalpie  $g$  beträgt in einem Magnetfeld der Stärke  $H$

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

$$g = \frac{1}{2} [k_{11}(\operatorname{div} \mathbf{h})^2 + k_{22}(\mathbf{h} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{h})^2 + k_{33}(\mathbf{h} \times \operatorname{rot} \mathbf{h})^2 - \chi_a(\mathbf{h} \cdot \mathbf{H})^2] \quad (1)$$

worin  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  bzw.  $k_{33}$  die Elastizitätskoeffizienten für Querbiegung, Verdrillung bzw. Längsbiegung und  $\chi_a$  den anisotropen Teil der magnetischen Suszeptibilität bedeuten<sup>9</sup>. Die Richtung des Magnetfeldes bezüglich der Meßzelle wird durch den Orientierungswinkel  $\Theta$  und die Richtung des Direktors durch den Deformationswinkel  $\varphi$  beschrieben, wobei beide Winkel auf die Orientierung der nematischen Phase an der Wand bezogen werden (Abbil-

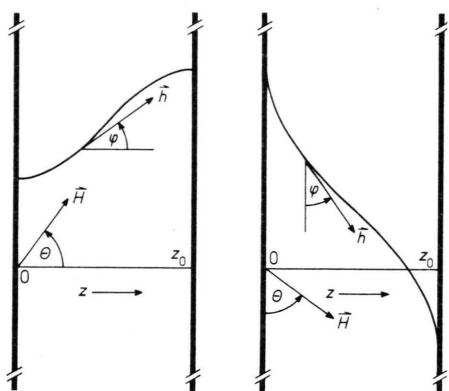


Abb. 1. Meßzellen mit eingezeichneter Feldlinie des Direktors bei homöotroper Wandorientierung (links) und homogen planarer Wandorientierung (rechts). Die Orientierung des Direktors  $\mathbf{h}$  bzw. des Magnetfeldes  $\mathbf{H}$  wird durch die Winkel  $\varphi$  bzw.  $\Theta$  beschrieben, die auf die nicht deformierte Struktur bezogen sind.

dung 1). Für beide Fälle der Randorientierung ergibt sich damit folgende Beziehung

$$g(z) = \frac{1}{2} [k(1 + k_a \sin^2 \varphi) (\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}z)^2 - \gamma_a H^2 \cos^2(\Theta - \varphi)] \quad (2)$$

$$\begin{array}{ll} \text{homöotrop} & \text{homogen planar} \\ k = k_{33} & k = k_{11} \\ k_a = (k_{11} - k_{33}) / k_{33} & k_a = (k_{33} - k_{11}) / k_{11} \end{array}$$

Die elastischen Deformationen ergeben sich als Minima der über die Schichtdicke  $z_0$  gemittelten Energiedichte  $\sigma$

$$\bar{g} = (1/z_0) \int_0^{z_0} g(z) dz . \quad (3)$$

Die Lösungen dieses Variationsproblems müssen daher die folgende Euler-Lagrange-Gleichung erfüllen:

$$k(1+k_a \sin^2 \varphi) (\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}z)^2 + \chi_a H^2 \cos^2(\Theta - \varphi) = C. \quad (4)$$

Da die Deformation zur Schichtmitte  $z = z_0/2$  spiegelsymmetrisch ist, muß dort die Ableitung  $d\phi/dz$

verschwinden, so daß die Integrationskonstante  $C$  durch den maximalen Deformationswinkel  $\varphi_M = \varphi(z_0/2)$  ausgedrückt werden kann.

$$C \equiv \gamma_a H^2 \cos^2(\Theta - \varphi_M) . \quad (5)$$

Bei Annahme einer positiven Steigung ( $d\varphi/dz \geq 0$ ) in der betrachteten Schichthälfte ( $0 \leq z \leq z_0/2$ ) ergibt die Integration von Gl. (4)

$$\frac{H}{H_0} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\varphi_M} \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} d\varphi$$

$$\text{mit} \quad H_0 = (\pi/z_0) \sqrt{k/\chi_a}. \quad (6)$$

Dafermos<sup>3</sup> hat gezeigt, daß man bei einer Einschränkung des Orientierungswinkels auf den Wertebereich  $0^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$  auch negative Steigungen  $d\varphi/dz$  zulassen muß, um die Gesamtheit der Lösungen zu erhalten. Eine andere Möglichkeit der Darstellung besteht darin, daß der Wertebereich für den Orientierungswinkel auf  $0^\circ \leq \Theta \leq 180^\circ$  erweitert wird. Unter dieser Voraussetzung können die von Dafermos<sup>3</sup> angegebenen Lösungen mit negativer Steigung  $d\varphi/dz$  durch Spiegelung in solche mit positiver Steigung überführt werden, wobei der Orientierungswinkel  $\Theta$  durch den Supplementwinkel  $180^\circ - \Theta$  zu ersetzen ist. Dieses Verfahren, das im Hinblick auf die experimentelle Realisierung der elastischen Deformationen sinnvoll erscheint, gestattet die einheitliche Verwendung von Gl. (6) zur Berechnung (siehe Anhang) des maximalen Deformationswinkels  $\varphi_M$ .

Wie Abb. 2 zeigt, ist für Orientierungswinkel  $\Theta \leqq 90^\circ$  das Integral (6) eine monoton wachsende Funktion des maximalen Orientierungswinkels  $\varphi_M$ , so daß sich zu jeder vorgegebenen Feldstärke genau ein Wert  $\varphi_M$  und damit ein bestimmter Deformationsverlauf ergibt. Für Orientierungswinkel  $\Theta \geqq 90^\circ$  beginnen die Funktionen bei einem Deformationswinkel  $\varphi_M = 2\Theta - 180^\circ$ , da unterhalb dieses Wertes der Integrand in Gl. (6) komplex wird. Die Funktion durchlaufen, bei endlichen Feldstärken beginnend, ein Minimum und gehen bei Annäherung an den Wert  $\varphi_M = \Theta$  gegen unendlich. Im allgemeinen treten daher zwei Lösungen der Euler-Lagrange-Gleichung auf, unterhalb einer gewissen Feldstärke dagegen keine Lösung.

Alle Lösungen erfüllen bei positiven Elastizitätskoeffizienten die starke Legendre-Bedingung, die eine notwendige Bedingung für das Auftreten eines Minimums des Energieintegrals (3) ist:  $\partial^2 g / \partial p^2 > 0$

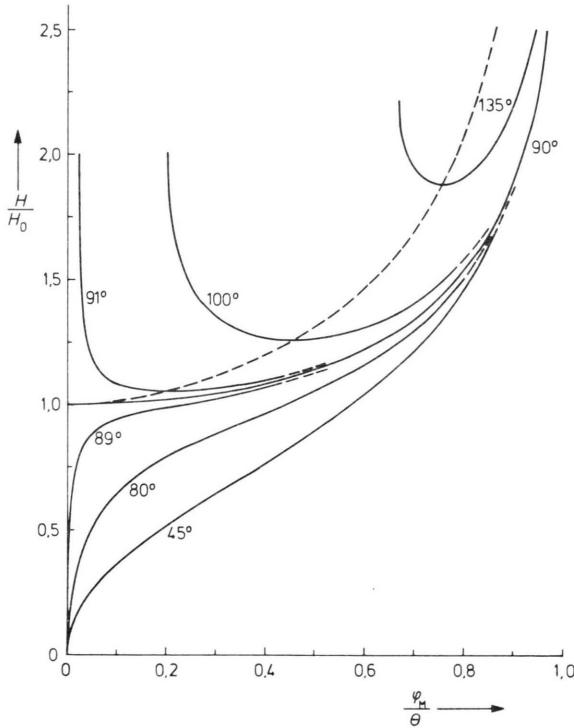


Abb. 2. Nach Formel (6) mit  $k_a = -0,231$  (entspricht bei homöotroper Wandorientierung  $k_{33}/k_{11} = 1,3$ ) berechnete reduzierte Feldstärke  $H/H_0$  in Abhängigkeit vom maximalen Deformationswinkel  $\varphi_M$  bei verschiedenen Orientierungswinkeln  $\Theta$ . Die gestrichelte Linie verbindet die Feldstärkeminima. Die instabile Deformationen beschreibenden Kurvenäste mit negativer Steigung brechen bei endlicher Feldstärke ab.

mit  $p = d\varphi/dz$ . Dafermos<sup>3</sup> konnte durch eingehende theoretische Untersuchungen zeigen, daß die Lösungen mit  $\partial H/\partial \varphi_M < 0$  kein relatives Minimum der Energie ergeben. Demzufolge stellt die in Abb. 2 eingezeichnete gestrichelte Kurve, die die Minima der Kurven  $H/H_0 = f(\varphi_M/\Theta)$  verbindet, die Stabilitätsgrenze der möglichen Deformationen dar.

Obwohl die ausrichtende Wirkung des Magnetfeldes auf die nematische Phase apolar ist, ergeben sich im allgemeinen für die äquivalenten Magnetfeldrichtungen  $\Theta$  und  $180^\circ - \Theta$  zwei unterschiedliche Deformationszustände. Zur Ermittlung der energetisch stabileren Deformation wird die mittlere Dichte der freien Enthalpie dieser Zustände berechnet. Aus den Gln. (2) bis (5) erhält man für die Energiedichte  $\bar{g}$  in Einheiten von  $\chi_a H_0^2$

$$\frac{\bar{g}}{\chi_a H_0^2} = \frac{1}{\pi} \frac{H}{H_0} \int_0^{\varphi_M} [\cos^2(\Theta - \varphi_M) - 2 \cos^2(\Theta - \varphi)] \cdot \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} d\varphi. \quad (7)$$

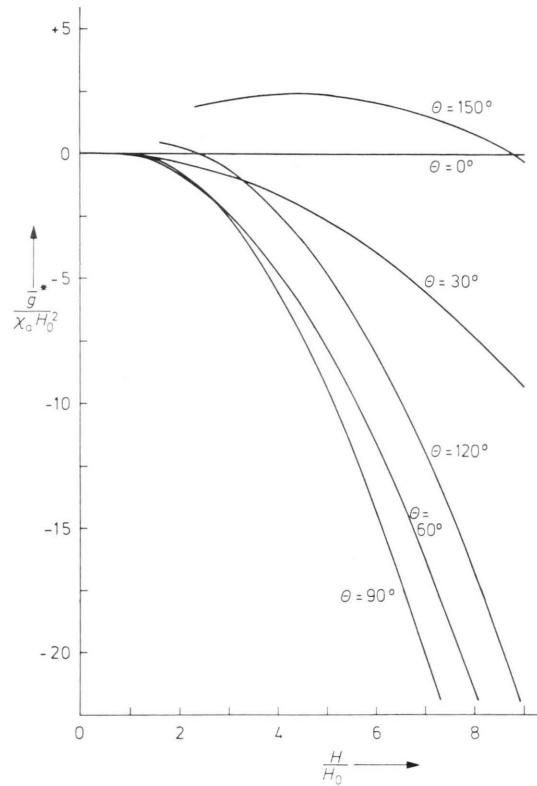


Abb. 3. Magnetfeldabhängigkeit der mittleren Energie  $\bar{g}^*$  in Einheiten  $\chi_a H_0^2$  bezogen auf die Energie der undeformierten Struktur bei gleicher Feldstärke  $H/H_0$  und gleichem Orientierungswinkel  $\Theta$  ( $k_a = -0,231$ ).

Um eine übersichtlichere Darstellung zu erhalten, sind in Abb. 3 die Energiedichten auf die undeformierte Struktur  $\varphi(z) = 0$  bei gleicher Feldstärke und gleichem Orientierungswinkel  $\Theta$  bezogen:

$$\bar{g}^* = \bar{g} + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \cos^2 \Theta. \quad (8)$$

Die Deformationen bei Orientierungswinkeln über  $90^\circ$  weisen stets höhere Energie auf als die sich bei den Supplementwinkeln einstellenden und werden dementsprechend als metastabile Deformationen bezeichnet. Bei geringer Feldstärke liegen die Energien der metastabilen Deformationen sogar oberhalb der Energie der undeformierten Struktur.

Eine spontane Einstellung einer metastabilen Deformation beim Einschalten des Magnetfeldes ist nicht zu erwarten, da sich stets die zum äquivalenten Orientierungswinkel gehörige stabile Deformation niedrigerer Energie ausbilden wird. Die zur Erzeugung der metastabilen Deformation notwen-

dige Energie kann durch Drehen der Magnetfeldrichtung aufgebracht werden. Bei genügend langsamer Drehung wird eine kontinuierliche Folge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen, wobei sich die metastabilen Deformationen zwanglos an das Gebiet der stabilen anschließen.

Unterhalb der kritischen Feldstärke  $H = H_0$  ist es nicht möglich, metastabile Zustände zu erzeugen. Wie Abb. 4 zeigt, steigt die Stabilitätsgrenze der metastabilen Deformationen monoton mit dem Orientierungswinkel  $\Theta$  bis auf unendliche Feldstärken bei  $\Theta = 180^\circ$ . Bei größeren Orientierungswinkeln lassen sich für endliche Feldstärken gemäß Gl. (6) keine Lösungen mehr angeben.

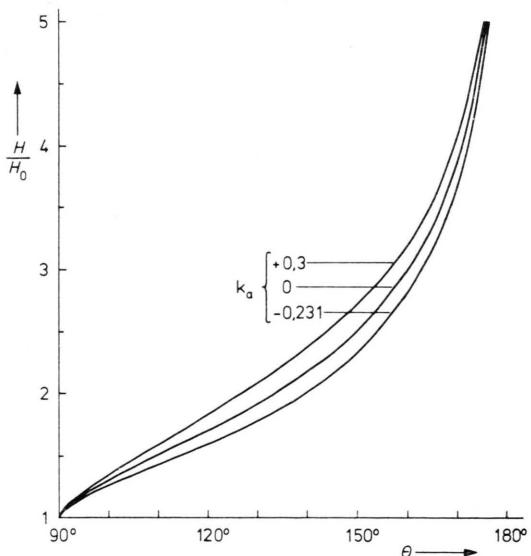


Abb. 4. Untere Feldstärkegrenze  $H/H_0$  für metastabile Deformationen in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel  $\Theta$  bei drei verschiedenen Verhältnissen der Elastizitätskoeffizienten.

Zur Ermittlung des funktionellen Verlaufs der stabilen und metastabilen Deformationen wird der Deformationswinkel  $\varphi$  in Abhängigkeit vom Wandabstand  $z$  berechnet. Man erhält für die Umkehrfunktion  $z(\varphi)$  analog zur Gl. (6)

$$\frac{z}{z_0} = \frac{1}{\pi} \frac{H_0}{H} \int_0^{\varphi} \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} d\varphi \quad (9)$$

und daraus die in Abb. 5 für verschiedene Orientierungswinkel und Magnetfeldstärken dargestellten Deformationswinkel  $\varphi(z)$ .

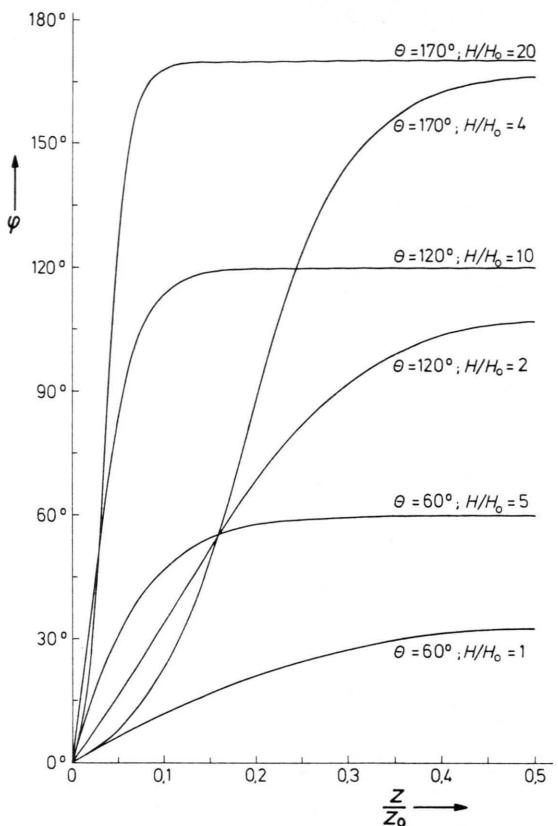


Abb. 5. Deformationswinkel  $\varphi$  in Abhängigkeit vom Wandabstand  $z/z_0$  bei verschiedenen Orientierungswinkeln  $\Theta$  und Feldstärken  $H/H_0$  ( $k_a = -0,231$ ).

Die bei den metastabilen Deformationen im Gegensatz zu den stabilen Deformationen auftretenden positiven zweiten Ableitungen  $d^2\varphi/dz^2 > 0$  kann man verstehen, wenn die auf das Volumenelement ausgeübten Drehmomente betrachtet werden. Das vom Magnetfeld ausgeübte Drehmoment

$$\chi_a H^2 \sin(\Theta - \varphi) \cos(\Theta - \varphi)$$

ist bestrebt, den Direktor apolar parallel zur Feldrichtung auszurichten und kehrt dementsprechend beim Winkel  $\varphi = \Theta - 90^\circ$  sein Vorzeichen um. Demzufolge ändert sich bei diesem Winkel auch das Vorzeichen der zweiten Ableitung, die unter der vereinfachenden Annahme  $k_a = 0$  proportional zu dem von den elastischen Kräften ausgeübten Drehmoment  $k d^2\varphi/dz^2$  ist. Wie Abb. 5 zeigt, treten auch für den betrachteten Fall  $k_a = -0,231$  die Wendepunkte  $d^2\varphi/dz^2 = 0$  etwa bei Winkeln normal zur Feldrichtung auf.

Zur Veranschaulichung des Deformationsverlaufes ist in Abb. 6 das Feldbild des Direktors darge-

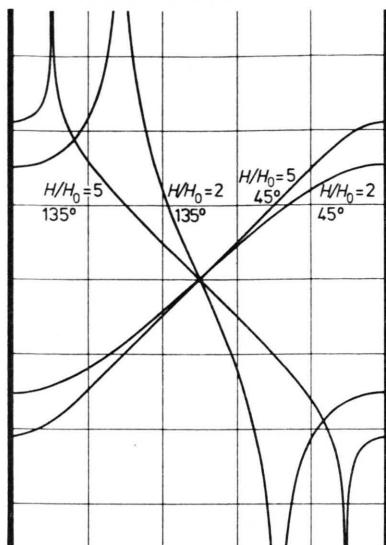


Abb. 6. Feldlinien des Direktors für stabile und metastabile Deformationen bei zwei verschiedenen Magnetfeldstärken ( $k_a = -0,231$ ).

stellt, das durch eine numerische Integration des Tangens des Deformationswinkels gewonnen wird. Gegenüber den stabilen Deformationen weisen die metastabilen einen Inversionsbereich auf, dessen Dicke und Wandabstand sich mit zunehmender Feldstärke verringern. Bei der fünffachen kristischen Feldstärke stimmen die Steigungen der Feldlinien des Direktors bis auf das Vorzeichen schon in großen Teilen der Schicht weitgehend überein, so daß sich die von der Orientierung der nematischen Phase abhängigen Eigenschaften der Probe nur wenig unterscheiden sollten.

Die experimentellen Untersuchungen werden durch Messung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit  $\varkappa$  der Probe durchgeführt<sup>8</sup>. Für die spezifische Leitfähigkeit gilt in Abhängigkeit vom Deformationswinkel  $\varphi(z)$

$$\varkappa(z)/\varkappa(0) = 1 + \varkappa_a \sin^2 \varphi(z) \quad (10)$$

homöotrop

homogen planar

$$\varkappa(0) = \varkappa_{||}$$

$$\varkappa(0) = \varkappa_{\perp}$$

$$\varkappa_a = (\varkappa_{\perp} - \varkappa_{||})/\varkappa_{||}$$

$$\varkappa_a = (\varkappa_{||} - \varkappa_{\perp})/\varkappa_{\perp}.$$

Durch Mittelung der reziproken Leitfähigkeit über die Schichtdicke erhält man:

$$\left( \frac{\varkappa}{\varkappa(0)} \right)^{-1} = \frac{2}{\pi} \frac{H_0}{H} \quad (11)$$

$$\int_0^{\varphi_M} \cdot \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi}{\cos^2(\Theta - \varphi_M) - \cos^2(\Theta - \varphi)}} \frac{d\varphi}{1 + \varkappa_a \sin^2 \varphi} .$$

Für große Feldstärken  $H \gg H_0$  erwartet man entsprechend der Abnahme der Kohärenzlänge

$$\xi = \sqrt{k / \varkappa_a} / H$$

eine lineare Änderung der reziproken Leitfähigkeit mit dem Kehrwert der Feldstärke<sup>8</sup>

$$\varkappa(0)/\varkappa = 1/(1 + \varkappa_a \sin^2 \Theta) + \lambda/H . \quad (12)$$

Die asymptotische Steigung  $\lambda$  für unendliche Feldstärke läßt sich unter Verwendung der Formeln (6) und (11) und der Annahme  $\varphi_M = \Theta$  durch das numerisch leicht berechenbare Integral (13) ausdrücken

$$\lambda = \frac{2}{\pi} H_0 \frac{\varkappa_a}{1 + \varkappa_a \sin^2 \Theta} \cdot \int_0^{\Theta} \frac{\sin(\Theta + \varphi) V 1 + k_a \sin^2 \varphi}{1 + \varkappa_a \sin^2 \varphi} d\varphi . \quad (13)$$

### 3. Experimentelles

Zur Untersuchung der elastischen Deformationen des flüssigen Kristalls wird die in einer früheren Arbeit<sup>8</sup> beschriebene elektrische Leitfähigkeitsmethode angewendet. Bei den hier durchgeführten Messungen beträgt die an der Zelle liegende Wechselspannung (20 Hz) maximal 0,1 V. Die Leitfähigkeit der Probe läßt sich bei der angegebenen Versuchsanordnung mit einer relativen Genauigkeit von  $2 \cdot 10^{-4}$  bestimmen.

Die etwa  $3 \text{ cm}^2$  großen Elektroden der Meßzelle, deren Abstand 0,0104 cm beträgt, sind mit Lezithin präpariert, das eine homöotrope Orientierung der nematischen Phase an den Elektrodenoberflächen hervorruft. Für die Untersuchungen wird eine etwa  $10^{-3}$  molare Lösung von Tetrabutylammoniumpikrat in N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) benutzt, die bei der Untersuchungstemperatur von  $22,1^\circ\text{C}$  ein Anisotropieverhältnis der Leitfähigkeit  $V = \varkappa_{||}/\varkappa_{\perp} = 1,31$  aufweist.

Die temperierbare Leitfähigkeitszelle befindet sich zwischen den Polschuhen eines drehbaren Elektromagneten, dessen Drehachse parallel zur Elektrodenoberfläche verläuft. Der Nullpunkt des Orientierungswinkels wird so bestimmt, daß zu diesem Winkel symmetrische Magnetfeldrichtungen gleiche Leitfähigkeiten ergeben. Die Orientierungswinkel lassen sich auf diese Weise mit einer Genauigkeit von etwa  $0,05^\circ$  angeben.

Die Feldstärke des Magneten, die maximal 12 kG beträgt, wird mit einer durch Kernresonanzmessungen geeichten Hallregelheit eingestellt.

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Die im folgenden beschriebenen experimentellen Ergebnisse werden durch Messung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit an Proben mit homöotroper Randorientierung gewonnen. Jede Messung wird damit begonnen, daß bei undeformierter Struktur das Magnetfeld normal zur Elektrodenoberfläche, d. h. parallel zum Direktor der nematischen Phase, eingeschaltet wird. Bei konstanter Feldstärke wird dann der Magnet bis zum gewünschten Wert des Orientierungswinkels  $\Theta$  gedreht.

Zunächst wird untersucht, welche zeitliche Stabilität die sich bei verschiedenen Orientierungswinkeln des Magnetfeldes einstellenden Strukturen aufzuweisen. Es lassen sich drei Fälle unterscheiden, wie das in Abb. 7 dargestellte zeitliche Verhalten der Leitfähigkeit bei einer Feldstärke von 3 kG und Orientierungswinkeln  $\Theta = 10^\circ, 170^\circ$  und  $190^\circ$  veranschaulicht.

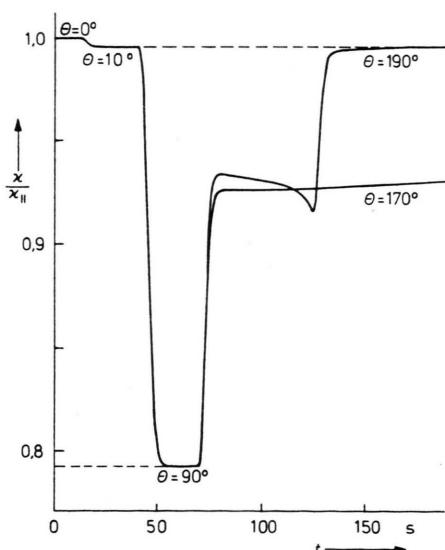


Abb. 7. Zeitabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit  $x/x_{\parallel}$  nach Änderung des Orientierungswinkels von  $0^\circ$  auf  $10^\circ, 170^\circ$  und  $190^\circ$  bei einer Magnetfeldstärke von 3 kG.

#### Fall I:

Bei Orientierungswinkeln kleiner als  $90^\circ$  ergeben sich für alle Feldstärken stabile Deformationen, so daß die Leitfähigkeit im Rahmen der Meßgenauig-

keit konstant bleibt. Nur bei sehr langen Beobachtungszeiten tritt eine langsame Änderung der Leitfähigkeit auf, die auf eine Hydrolyse<sup>10</sup> des als Lösungsmittel verwendeten MBBA zurückzuführen sein dürfte.

#### Fall II:

Bei Orientierungswinkeln  $\Theta$  zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  erhält man für Feldstärken oberhalb der Stabilitätsgrenze (vgl. Abb. 4) ebenfalls eine nahezu konstante Leitfähigkeit, die jedoch erheblich von der Leitfähigkeit beim Supplementwinkel  $180^\circ - \Theta$  abweicht, wie in Abb. 7 für die Fälle  $\Theta = 170^\circ$  und  $10^\circ$  erkennbar ist. Obwohl einander zu  $180^\circ$  ergänzende Orientierungswinkel wegen der Apolarität der ausrichtenden Wirkung des Magnetfeldes gleichwertig sind, werden unterschiedliche Deformationen beobachtet, wie es die dargelegte Theorie fordert. Optische Messungen<sup>11</sup> zeigen, daß der langsame Zerfall dieser metastabilen Deformationen durch das Eindringen von Störungen vom Probenrand her, an dem sich keine homogene Struktur ausbilden kann, hervorgerufen wird. Bei der gewählten Probengröße vollzieht sich dieser Vorgang jedoch so langsam, daß die Umwandlung in die stabile Deformation unter Umständen selbst nach einer Stunde noch nicht abgeschlossen ist. Auf die Leitfähigkeit der metastabilen Deformation unmittelbar nach ihrer Erzeugung kann im allgemeinen mit einer Unsicherheit von  $< 10^{-3}$  extrapoliert werden.

#### Fall III:

Bei Orientierungswinkeln über  $180^\circ$ , ebenso wie bei Winkeln zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  für Feldstärken unterhalb der Stabilitätsgrenze, kann keine stabile Deformation erzeugt werden. Bei niedrigen Feldstärken wird das in Abb. 7 für einen Orientierungswinkel von  $190^\circ$  gezeigte typische Verhalten der Leitfähigkeit beobachtet. Dieses läßt sich durch das Wandern von zwei Inversionswänden<sup>12</sup> deuten, die sich schließlich in der Probenmitte gegenseitig vernichten<sup>13</sup>. Bei sehr hohen Feldstärken vollzieht sich die Wanderung dieser Inversionswände jedoch so langsam, daß die Leitfähigkeit auch bei den instabilen Strukturen ( $\Theta \geq 180^\circ$ ) praktisch nur durch die Zerstörung der Deformation vom Rand her beeinflußt wird.

Im weiteren soll die Abhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit von Richtung und Größe des Magnetfeldes für die metastabilen und stabilen Deformatio-

nen (Fall II und I) näher untersucht werden. Bei der Durchführung der Messungen zeigt sich, daß während längerer Meßzeiten sich sowohl die mittlere Leitfähigkeit als auch das Anisotropieverhältnis der nematischen Elektrolytlösung langsam ändern. Daher werden zur Korrektur vor jeder Messung die Leitfähigkeiten für  $\Theta = 0^\circ$  ( $\chi_{||}$ ) und  $90^\circ$  ( $\chi_{90^\circ}$ ) bei einer Feldstärke von 10 kG bestimmt. Die Leitfähigkeitsmesswerte werden auf die Leitfähigkeit  $\chi_{||}$  bezogen, so daß die sich ergebenden relativen Werte durch langsame Änderungen der Leitfähigkeit nicht mehr beeinflußt werden. Die während der Meßzeit auftretende Erniedrigung des Anisotropieverhältnisses wird näherungsweise berücksichtigt, indem die Meßwerte auf gleiche Werte von  $\chi_{90^\circ}/\chi_{||}$  umgerechnet werden, wobei die maximalen Korrekturen der relativen Leitfähigkeitswerte etwa  $10^{-3}$  betragen. Die zur theoretischen Berechnung benötigten elastischen Konstanten werden entsprechend dem früher angegebenen Verfahren<sup>8</sup> bei einem Orientierungswinkel von  $\Theta = 89^\circ$  bestimmt. Aus drei Messungen am Anfang, in der Mitte und am Ende der gesamten Meßzeit ergeben sich im Mittel folgende korrigierte Leitfähigkeitswerte:

$$0,8 \text{ kG: } \chi/\chi_{||} = 0,9794, \quad 1,1 \text{ kG: } \chi/\chi_{||} = 0,8763 \\ \text{und } 12 \text{ kG: } \chi/\chi_{||} = 0,7690.$$

Für den Elektrodenabstand  $z_0 = 0,0104 \text{ cm}$  wird die beste Anpassung der theoretischen Leitfähigkeitskurve an die drei Werte mit folgenden Parametern gefunden:

$$k_{33}/\chi_a = 6,85 \text{ dyn}, \quad k_{11}/\chi_a = 4,99 \text{ dyn} \quad \text{und} \\ V = 1,3144.$$

Diese Werte dienen zur Berechnung aller in den weiteren Abbildungen wiedergegebenen Kurven, mit denen die experimentellen Daten verglichen werden sollen.

In Abb. 8 ist die Abhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit vom Orientierungswinkel  $\Theta$  für verschiedene Feldstärken dargestellt. Der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten der stabilen und metastabilen Deformationen bei einander zu  $180^\circ$  ergänzenden Orientierungswinkeln wird besonders bei kleinen Feldstärken deutlich sichtbar. Beispielsweise liegt das Minimum der Leitfähigkeitskurve für 1,5 kG bei ca.  $110^\circ$ . Bei Erhöhung der Feldstärken verringert sich der Anteil des Probenvolumens, indem sich der Verlauf der stabilen und metastabilen Deformationen unterscheidet (vgl. Abbildung 6), so

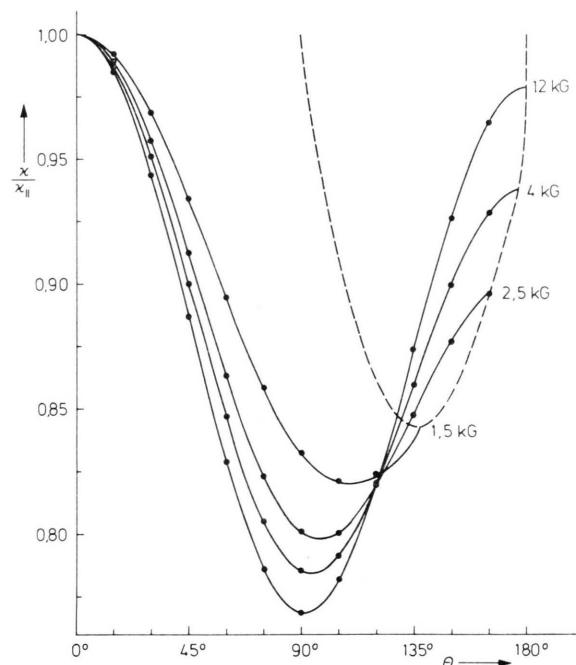


Abb. 8. Leitfähigkeit  $\chi/\chi_{||}$  in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel  $\Theta$ . Die Punkte stellen Meßwerte dar, die ausgewogenen Kurven sind mit den im Text angegebenen Daten nach Formel (11) berechnet. Die gestrichelte Kurve kennzeichnet das durch die Stabilitätsgrenze bestimmte Ende der Kurven.

dass das Minimum der Leitfähigkeitskurven näher bei  $\Theta = 90^\circ$  beobachtet wird.

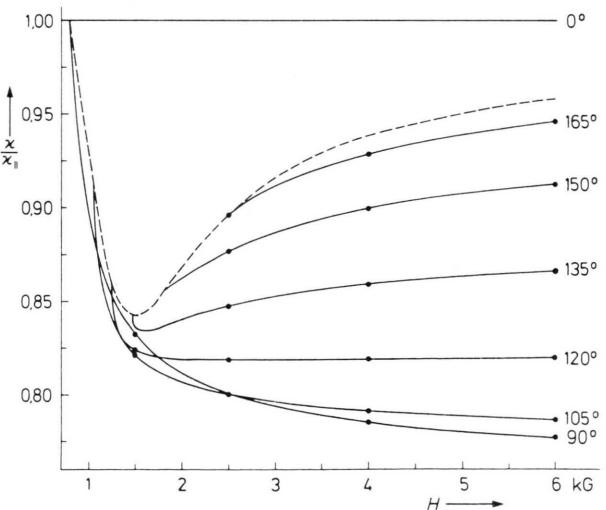


Abb. 9. Gemessene und berechnete Leitfähigkeit  $\chi/\chi_{||}$  in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $H$  bei verschiedenen Orientierungswinkeln  $\Theta$ . Die gestrichelte Kurve grenzt den durch metastabile Deformationen nicht zu realisierenden Bereich ab.

Auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Magnetfeldstärke (Abb. 9) unterscheidet sich bei metastabilen und stabilen Deformationen erheblich. Während bei den stabilen Deformationen mit einem Orientierungswinkel  $\Theta \leq 90^\circ$  die Leitfähigkeit monoton bis auf den Wert  $z/z_{||} = 1 + z_a \sin^2 \Theta$  abfällt, tritt bei den metastabilen Deformationen bei genügend großem Orientierungswinkel  $\Theta$  wieder eine Zunahme der Leitfähigkeit auf, da der in der nematischen Phase vorliegende Inversionsbereich mit zunehmender Magnetfeldstärke zusammengedrückt wird. Bei einem Winkel, der für das hier vorliegende Anisotropieverhältnis der elektrischen Leitfähigkeit etwa  $120^\circ$  beträgt, bleibt die Leitfähigkeit bei großen Feldstärken konstant (vgl. Abbildung 10). Die in Abb. 9 gestrichelt eingezeichnete Kurve schließt einen  $z, H$ -Bereich ein, der mit den metastabilen Deformationen nicht realisiert werden kann.

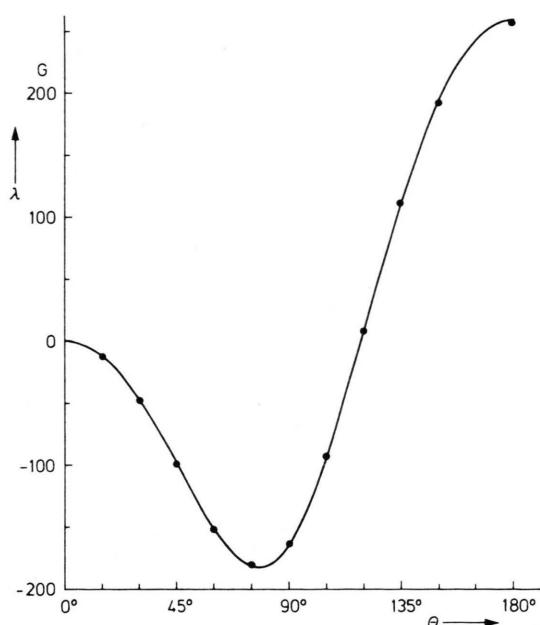


Abb. 10. Asymptotische Steigung  $\lambda$  der reziproken Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Feldstärke bei stabilen und metastabilen Deformationen in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel  $\Theta$ . Die zum Vergleich mit den Meßpunkten eingezeichnete Kurve ist mit den im Text angegebenen Daten nach Formel (13) berechnet.

Eine lineare Regression der reziproken Leitfähigkeitswerte als Funktion der reziproken Feldstärke oberhalb von  $2,5 \text{ kG}$  liefert die in Abb. 10 in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel  $\Theta$  dargestellten Werte, die gut auf der nach Formel (13) berech-

neten Kurve liegen. Das Minimum dieser Kurve liegt bei einem Orientierungswinkel  $\Theta = 80^\circ$ , in Übereinstimmung mit dem in einer früheren Arbeit<sup>8</sup> beschriebenen Verhalten der Leitfähigkeit. Für einen Orientierungswinkel  $\Theta = 120^\circ$  kompensieren sich bei dem hier vorliegenden Anisotropieverhältnis der Leitfähigkeit die Einflüsse der homöotrop orientierten Randschicht und des Bereichs der Inversionsschicht, so daß die Leitfähigkeit der gesamten deformierten Schicht im Grenzfall unabhängig von der Feldstärke wird. Bei einem Orientierungswinkel von  $\Theta = 180^\circ$  erreicht die  $\lambda$ -Kurve einen Wert, der den Betrag des Minimums um etwa die Hälfte übertrifft. Dieses ist verständlich, da im Minimum das Magnetfeld an den Probenrändern jeweils eine Schicht der Dicke  $\xi_3 = \sqrt{k_{33}/z_a}/H$  nicht ausrichten kann, während bei einem Orientierungswinkel  $\Theta \approx 180^\circ$  zwei Inversionsbereiche vorhanden sind, deren Dicke jeweils zwei Kohärenzlängen  $\xi_1 = \sqrt{k_{11}/z_a}/H$  beträgt.

Wie eine Berechnung der asymptotischen Steigungen für verschiedene Verhältnisse der Elastizitätskoeffizienten zeigt, ändert der Wert von  $k_a$  nur geringfügig den Verlauf der  $\lambda(\Theta)$ -Kurve. Die entsprechenden Funktionen schneiden sich praktisch alle bei einem Orientierungswinkel, dessen Größe bei dem hier vorliegenden Anisotropieverhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten etwa  $\Theta = 105^\circ$  beträgt. Auf diese Weise kann daher der Elastizitätskoeffizient  $k_{33}/z_a$  unabhängig vom Wert  $k_{11}/z_a$  allein aus der asymptotischen Steigung  $\lambda$  bestimmt werden. Dieser für die Messungen vorteilhafte Umstand wird allerdings zum Teil durch den Zeitaufwand aufgewogen, der zur Prüfung bzw. Wiederherstellung einer stabilen Deformation nach der Untersuchung einer metastabilen erforderlich ist.

## 5. Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß in einer nematischen Phase, die sich als Schicht zwischen Wänden mit fester Oberflächenorientierung befindet, unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes im allgemeinen zwei elastische Deformationszustände auftreten können. Die als metastabil bezeichneten Deformationen höherer Energie lassen sich nach der hier dargelegten theoretischen Behandlung als kontinuierliche Fortsetzung der stabilen Deformationen beschreiben, wenn der auf die Ausrichtung der undefinierten Schicht bezogene Win-

kel des orientierenden Magnetfeldes über  $90^\circ$  erhöht wird. Auf diese Weise ist es auch möglich, die metastabilen Deformationen experimentell zu realisieren. Die Deformationen schließen in befriedigender Weise die Lücke zwischen den stabilen und den kürzlich angegebenen instabilen Deformationen<sup>12–15</sup>. Die metastabilen Deformationen weisen bei der verwendeten großflächigen Probe eine hohe zeitliche Stabilität auf. Die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit, die sich für beide Deformationsarten erheblich unterscheiden, stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Der Elastizitätskoeffizient der Längsbiegung lässt sich auf einfache Weise durch die Bestimmung des asymptotischen Verhaltens der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken für einen Orientierungswinkel  $\Theta \approx 105^\circ$  ermitteln.

Wie bei der hier verwendeten homöotropen Wandorientierung sollten auch bei homogen planarer Orientierung metastabile Deformationen auftreten. Vorläufige diesbezügliche Ergebnisse zeigen auch einen deutlichen Unterschied der Leitfähigkeiten bei äquivalenten Orientierungswinkeln, jedoch sind die Meßwerte, offenbar infolge unzureichender Güte der Wandorientierung, noch nicht genügend reproduzierbar. Weiterhin dürfte es interessant sein, entsprechende metastabile Deformationen bei homogen planarer Wandorientierung mit parallel zur Wand verlaufender Magnetfeldrichtung ( $k_{22}$ -Fall) zu untersuchen.

## 6. Anhang

Zur Durchführung der numerischen Berechnungen werden die in den Gln. (6), (7), (9) und (11) auftretenden uneigentlichen Integrale durch die Transformation

$$\sin \psi = \cos(\Theta - \varphi) / \cos(\Theta - \varphi_M) \quad (14)$$

umgeformt. Mit der für die Umkehrfunktion eingeführten Abkürzung

$$\varphi(\psi) = \Theta - \arccos[\sin \psi \cos(\Theta - \varphi_M)] \quad (15)$$

<sup>1</sup> C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 [1933].

<sup>2</sup> F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. **25**, 19 [1958].

<sup>3</sup> C. M. Dafermos, SIAM J. Appl. Math. **16**, 1305 [1968].

<sup>4</sup> V. Freedericksz u. V. Zolina, Z. Kristallogr. **79**, 255 [1931].

<sup>5</sup> A. Saupe, Z. Naturforsch. **15a**, 815 [1960].

<sup>6</sup> H. Gruler, T. J. Scheffer u. G. Meier, Z. Naturforsch. **27a**, 966 [1972].

<sup>7</sup> I. Haller, J. Chem. Phys. **57**, 1400 [1972].

<sup>8</sup> F. Schneider, Z. Naturforsch. **28a**, 1660 [1973].

und den Integralgrenzen

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \arcsin[\cos \Theta / \cos(\Theta - \varphi_M)], \\ \varphi_\pi &= \arcsin[\cos(\Theta - \varphi) / \cos(\Theta - \varphi_M)] \end{aligned} \quad (16)$$

ergeben sich folgende Beziehungen

$$\frac{H}{H_0} = \frac{2}{\pi} \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi(\psi)}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)}} d\psi, \quad (6 \text{ a})$$

$$\frac{\bar{H}}{\chi_a H_0^2} = \frac{1}{\pi} \frac{H}{H_0} \cos^2(\Theta - \varphi_M) \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi(\psi)}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)}} \cos 2\psi d\psi, \quad (7 \text{ a})$$

$$\frac{z}{z_0} = \frac{2}{\pi} \frac{H_0}{H} \int_{\varphi_0}^{\varphi_\pi} \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi(\psi)}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)}} d\psi, \quad (9 \text{ a})$$

$$\left( \frac{z}{z(0)} \right)^{-1} = \frac{2}{\pi} \frac{H_0}{H} \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \sqrt{\frac{1 + k_a \sin^2 \varphi(\psi)}{1 - \sin^2 \psi \cos^2(\Theta - \varphi_M)}} \cdot \frac{d\psi}{1 + \chi_a \sin^2 \varphi(\psi)}. \quad (11 \text{ a})$$

Die numerischen Integrationen werden mit dem Romberg-Verfahren durchgeführt. Bei hohen Feldstärken wird die Differenz zwischen den Winkeln  $\Theta$  und  $\varphi_M$  sehr gering, wodurch der Rechenaufwand bei der angestrebten Genauigkeit sehr groß wird. Daher wird für  $\psi$ -Werte in der Nähe von  $\pi/2$  ein Näherungsausdruck für das Integral verwendet.

Zur Berechnung des maximalen Deformationswinkels  $\varphi_M$  bei vorgegebener Feldstärke und Orientierungswinkel nach Gl. (6) bzw. (6 a) dient ein Iterationsverfahren mit sukzessiver Intervallhalbierung. Die numerischen Berechnungen werden auf der CD-6500-Rechenanlage der TU Berlin durchgeführt.

Wir danken Frl. I. Ketelsen für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

<sup>9</sup> P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **7**, 325 [1969].

<sup>10</sup> A. Denat, B. Gosse u. J. P. Gosse, Chem. Phys. Letters **18**, 235 [1973].

<sup>11</sup> G. Heppke u. F. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>12</sup> W. Helfrich, Phys. Rev. Letters **21**, 1518 [1968].

<sup>13</sup> G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **28a**, 1044 [1973].

<sup>14</sup> L. Léger, Solid State Comm. **10**, 697 [1972].

<sup>15</sup> L. Léger, Solid State Comm. **11**, 1499 [1972].