

Bestimmung elastischer Konstanten von MBBA und EBBA mit der elektrischen Leitfähigkeitsmethode

M. Greulich, G. Heppe und F. Schneider

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

(Z. Naturforsch. 30 a, 515–518 [1975]; eingegangen am 22. Februar 1975)

Determination of the Elastic Constants of MBBA and EBBA by Electric Conductivity Measurements

Several methods of studying the elastic behaviour of nematic liquid crystals by means of measuring the electric conductivity are discussed. The temperature dependence of the ratio of the splay and bend elastic constants to the anisotropy of the magnetic susceptibility is determined for N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline (MBBA), N-(p-ethoxybenzylidene)-p-n-butylaniline (EBBA) and mixtures of both.

Die Orientierung flüssiger Kristalle in elektrischen und magnetischen Feldern wird durch ihr elastisches Verhalten bestimmt. Die entsprechenden Elastizitätskoeffizienten stellen daher wichtige Materialgrößen dar. Sie lassen sich bei nematischen flüssigen Kristallen durch verschiedene Meßverfahren^{1–3} bestimmen, von denen hier die elektrische Leitfähigkeitsmethode^{4–6} angewendet werden soll. Bei diesem Verfahren befindet sich der flüssige Kristall zwischen zwei planparallelen Elektroden, die so präpariert sind, daß an der Oberfläche eine definierte Orientierung des flüssigen Kristalls vorliegt. Die durch Anlegen eines Magnetfeldes erzeugten Deformationen werden durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt, wobei durch Zusatz einer geringen Menge eines Elektrolyten eine definierte Leitfähigkeitsanisotropie erreicht wird.

Legt man an eine durch die Elektrodenoberfläche homogen planar oder homöotrop orientierte Probe mit der Schichtdicke d ein Magnetfeld senkrecht zum Direktor, der die durchschnittliche Orientierung der Moleküllängsachsen beschreibt, so treten bis zur Feldstärke

$$H_0 = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{k_{ij}}{\chi_a}} \quad (1)$$

keine Deformationen auf. Oberhalb dieser kritischen Feldstärke dreht sich der Direktor in der Probenmitte in Richtung des Feldes, und bei hohen Feldstärken verbleibt nur eine kleine Randschicht in der ursprünglichen Orientierung. Durch die Bestimmung der kritischen Feldstärke läßt sich das Verhältnis von zwei elastischen Konstanten (planar:

k_{11} ; homöotrop: k_{33} ; die Bestimmung von k_{22} unter diesen Bedingungen nicht möglich) zur magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie χ_a ermitteln.

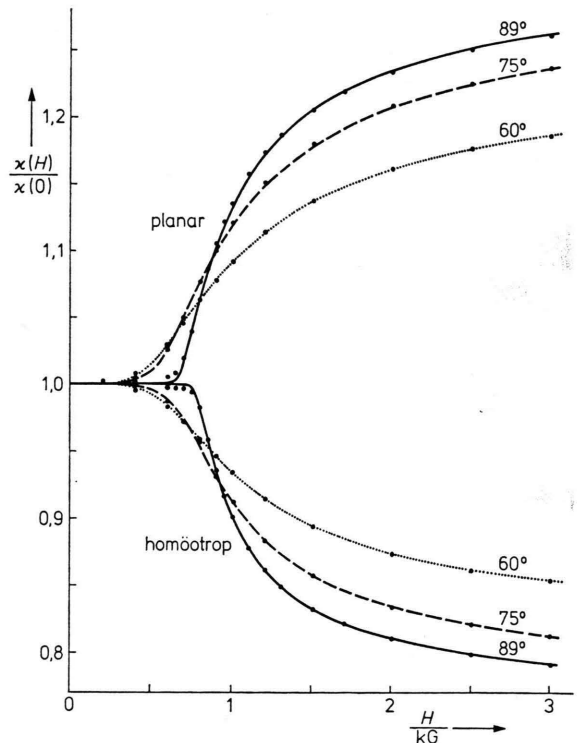


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit $\chi(H)/\chi(0)$ von MBBA bei 22,1 °C in Abhängigkeit von der Feldstärke H für die Orientierungswinkel $\Theta=89^\circ$ (—), $\Theta=75^\circ$ (---) und $\Theta=60^\circ$ (····). Sowohl für die planare als auch für die homöotrope Randorientierung wurden die eingezeichneten Kurven mit folgendem Parametersatz berechnet: $k_{11}/\chi_a = 5,10$ dyn; $k_{33}/\chi_a = 6,61$ dyn; $\chi_{||}/\chi_{\perp} = 1,3202$; $d = 101 \mu\text{m}$.



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.

Aufgrund der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit führen die auftretenden Deformationen zu einer entsprechenden Änderung der effektiven Probenleitfähigkeit. Der theoretisch bei der kritischen Feldstärke zu erwartende Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve wird im allgemeinen infolge nichtidealer Wandorientierung und thermischer Fluktuationen verrundet. Weiterhin können bei senkrechter Magnetfeldrichtung einzelne Probenbereiche in unterschiedlichem Drehsinn deformiert werden, wodurch eine Vielzahl von Inversionsbereichen entsteht. Daher ist es zweckmäßig, die Messung mit Magnetfeldorientierungswinkeln Θ durchzuführen, die von $\Theta = 90^\circ$ abweichen, und die elastischen Konstanten durch Anpassung theoretisch berechneter Kurven an die Meßwerte zu ermitteln⁴.

In Abb. 1 ist als Beispiel eine Messung bei mehreren Orientierungswinkeln für N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) mit einem Elektrolytzusatz von ca. 1 mg/g Tetrabutylammonium-pikrat (TBAP) dargestellt. Abgesehen von einem kleinen Bereich in der Nähe des kritischen Feldes, lassen sich die theoretisch berechneten Kurven bei beiden Randorientierungen mit einem einzigen Parametersatz gut an die Meßwerte anpassen. Die Kurven für einen Orientierungswinkel $\Theta = 89^\circ$ zeigen noch weitgehend kritisches Verhalten, so daß sich stets eine der beiden elastischen Konstanten mit großer Genauigkeit bestimmen läßt. Die jeweilige andere Konstante kann mit geringerer Genauigkeit aus der Durchbiegung der Leitfähigkeitskurve bei derselben Randorientierung ermittelt werden.

Bei hohen Feldstärken, im angegebenen Beispiel etwa ab 2 kG, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der reziproken Leitfähigkeit von der reziproken Feldstärke⁴, wobei die Steigung im wesentlichen durch jeweils einen der beiden Elastizitätskoeffizienten bestimmt wird^{5,6}. Bei Verwendung von zwei Zellen mit unterschiedlicher Randorientierung lassen sich so die beiden elastischen Konstanten ermitteln, wobei die große Einstellungsgeschwindigkeit der Deformation bei hohen Magnetfeldstärken kurze Meßzeiten ermöglicht und außerdem die numerisch aufwendige Auswertung entfällt. Eine weitere Vereinfachung dieser Methode ergibt sich durch Verwendung einer Zelle mit unterschiedlichen Randorientierungen an den beiden Elektrodenoberflächen, bei der durch Bestimmung der asymptotischen Steigungen für zwei Orientierungswinkel (z. B. $\Theta = 1^\circ$ und $\Theta = 89^\circ$) die beiden elastischen Konstanten

direkt zugänglich sind⁶. Allerdings konnte eine derartige Präparation der Elektrodenoberflächen bisher noch nicht mit genügender Güte erzielt werden, da vermutlich das zur homöotropen Orientierung aufgetragene Lecithin auch auf die andere Elektrode übertragen wurde, die zunächst durch Säubern und Reiben für eine homogen planare Orientierung präpariert war.

Auch bei den Zellen mit gleicher Präparation der beiden Elektroden lieferte die homöotrope Orientierung bessere Ergebnisse, da diese offensichtlich durch den Elektrolytzusatz von TBAP begünstigt wird. Die im weiteren beschriebenen Messungen wurden daher ausschließlich an den Zellen mit homöotroper Präparation bei einem Orientierungswinkel $\Theta = 89^\circ$ durchgeführt.

Über die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von nematischen Azomethinen ist bisher wenig bekannt. Wir haben daher die angegebene Leitfähigkeitsmethode zur Untersuchung der elastischen Konstanten von MBBA und der entsprechenden Äthoxyverbindung EBBA sowie einiger Mischungen angewendet.

In der Abbildung 2 sind die Verhältnisse der elastischen Konstanten zur magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie k_{33}/χ_a und k_{11}/χ_a in Abhängig-

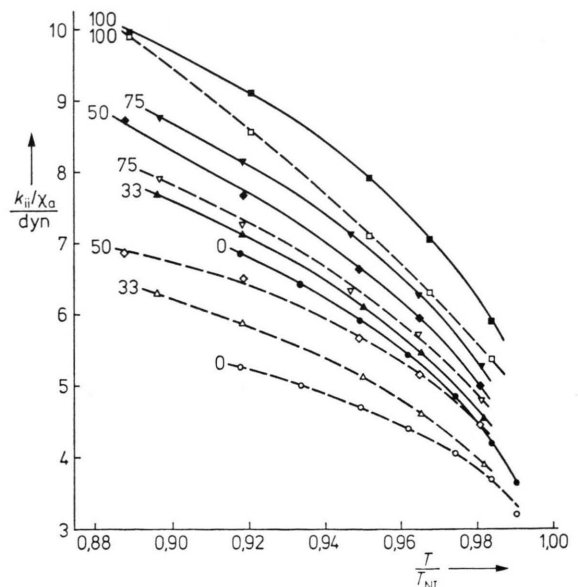


Abb. 2. Verhältnis der Elastizitätskoeffizienten für Querbiegung k_{11} (---) bzw. Längsbiegung k_{33} (—) zur magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie χ_a in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_{NI} für MBBA/EBBA-Mischungen. Die Klärpunkttemperaturen T_{NI} betragen 319,5 K für MBBA und 352,7 K für EBBA. Die Konzentration des EBBA ist in Molprozent bei den einzelnen Kurven angegeben.

keit von der reduzierten Temperatur T/T_{NI} für die reinen Komponenten und drei verschiedene Mischungen aufgetragen. Die hier bestimmten elastischen Konstanten k_{ii}/χ_a des MBBA liegen systematisch um ca. 5–10% über den von Haller⁷ angegebenen Werten, eine befriedigende Übereinstimmung in Anbetracht der Verschiedenartigkeit der Meßverfahren.

Wie Abb. 2 zeigt, sind die k_{ii}/χ_a -Werte des EBBA erheblich größer als die des MBBA. Unter der Annahme, daß die magnetischen Suszeptibilitätsanisotropien von MBBA und EBBA bei gleicher reduzierter Temperatur näherungsweise übereinstimmen, erhält man auch für die elastischen Konstanten selbst einen ähnlichen Anstieg, wie er mit zunehmender Moleküllänge in der homologen Reihe der Di-n-alkyloxy-azoxybenzole^{8,9} beobachtet wurde. Untersucht man die Werte der Elastizitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung bei konstanter reduzierter Temperatur, so ergibt sich erwartungsgemäß eine monotone Erhöhung mit steigender EBBA-Konzentration. Die Werte für die 1:1-Mischung liegen dabei systematisch – allerdings noch in den Grenzen der Meßgenauigkeit – bei allen reduzierten Temperaturen oberhalb der mittleren Kurven. Die Klärpunkttemperaturen zeigen dagegen in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen¹⁰ eine lineare Abhängigkeit vom Molenbruch.

Von Humphries und Luchhurst¹¹ wurde eine theoretische Berechnung der Summe der drei elastischen Koeffizienten der Mischung MBBA/EBBA in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur durchgeführt. Da die Suszeptibilitätswerte des EBBA und der Mischungen mit MBBA sowie die Elastizitätskoeffizienten k_{22} nicht vorliegen, ist ein zuverlässiger Vergleich der hier ermittelten mit den theoretischen Werten schwierig. Wenigstens läßt sich eine qualitative Übereinstimmung zeigen, wenn $k_{22} = k_{11}$ und Gleichheit der χ_a -Werte bei derselben reduzierten Temperatur angenommen werden.

In Abb. 3 sind für MBBA die Größen $C_{ii} = k_{ii} V_M^{7/3} S^{-2}$ ($i = 1, 3$), die nach einer Theorie von Saupe¹² temperaturunabhängig sein sollten, über der reduzierten Temperatur aufgetragen. Da der Ordnungsgrad S proportional zu der auf die Mas-

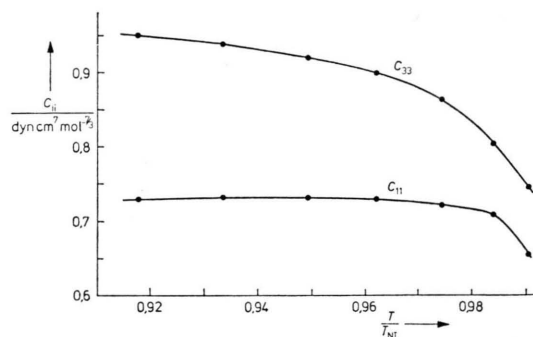


Abb. 3. Nach Gl. (2) berechnete reduzierte elastische Konstanten C_{ii} des MBBA in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur.

seneinheit bezogenen magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie χ_a^m ist, wird der Ausdruck so umgeformt, daß die von Sigaud und Gasparoux¹³ ermittelten χ_a^m -Werte verwendet werden können.

$$C_{ii} = \alpha^2 (k_{ii}/\chi_a) M V_M^{4/3} / \chi_a^m. \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\alpha = \chi_a^m/S$ wird aus dem Wert des Ordnungsgrades $S = 0,6$ bei einer Temperatur von 20 K unterhalb des Klärpunktes ermittelt¹⁴. Die Werte der Molvolumina V_M werden einer Untersuchung von Müller¹⁵ entnommen.

Die reduzierte elastische Konstante C_{33} erniedrigt sich deutlich bei Annäherung an den Klärpunkt, während bei C_{11} bis auf den letzten Wert eine gute Konstanz zu beobachten ist. Ein ähnliches Verhalten wurde von Gruler und Meier⁹ für nematische flüssige Kristalle vorausgesagt, deren Nahordnung durch die Vorumwandlung zur isotropen Phase beeinflusst wird.

Vergleicht man die bis heute bekannten Untersuchungen der elastischen Konstanten und der magnetischen Suszeptibilitätsanisotropiewerte von MBBA¹⁶, so zeigen sich doch erhebliche Abweichungen. Insbesondere ist die Zuverlässigkeit der Messungen noch zu gering, um eine definitive Aussage über den Verlauf der reduzierten elastischen Konstanten C_{ii} machen zu können. Außer den Fehlermöglichkeiten der Meßverfahren dürfte die unterschiedliche Reinheit der teilweise leicht zersetzlichen flüssigen Kristalle eine der größten Schwierigkeiten sein.

Wir danken Fr. I. Ketelsen für die Anfertigung der Abbildungen.

¹ A. Saupe, Z. Naturforsch. **15 a**, 815 [1960].

² H. Gruler, T. J. Scheffer u. G. Meier, Z. Naturforsch. **27 a**, 966 [1972].

³ J. Robert, G. Labrunie u. J. Borel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **23**, 197 [1973].

⁴ F. Schneider, Z. Naturforsch. **28 a**, 1660 [1973].

- ⁵ G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **29 a**, 310 [1974].
- ⁶ M. Greulich, Diplomarbeit TU Berlin 1974.
- ⁷ I. Haller, J. chem. Phys. **57**, 1400 [1972].
- ⁸ H. Gruler, Z. Naturforsch. **28 a**, 474 [1973].
- ⁹ H. Gruler u. G. Meier, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **23**, 261 [1973].
- ¹⁰ I. G. Chistjakov, L. A. Guskova u. G. G. Majgachenko, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Teknol. **14**, 1433 [1971].
- ¹¹ R. L. Humphries u. G. R. Luckhurst, private Mitteilung.
- ¹² A. Saupe, Z. Naturforsch. **15 a**, 810 [1960].
- ¹³ G. Sigaud u. H. Gasparoux, J. Chim. Phys. **70**, 699 [1973].
- ¹⁴ S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan u. E. B. Priestley, Phys. Rev. Letters **31**, 1552 [1973].
- ¹⁵ W. U. Müller, private Mitteilung.
- ¹⁶ P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford 1974.