

Strömungsorientierung und Vorumwandlungserscheinungen in der isotropen Phase thermotroper Flüssigkristalle

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Lars Birkenbach
geboren am 01. November 1968
in Hüttental

eingereicht beim Fachbereich Chemie
der Universität Siegen
Siegen 2004

Uniform Resource Name: urn:nbn:de:hbz:467-829

Tag der mündlichen Prüfung: 20. September 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Schneider

2. Gutachter: Prof. Dr. A.J. Meixner

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	8
1 Einleitung	9
1.1 Motivation	9
1.2 Historische Betrachtung	9
1.2.1 Strömungsdoppelbrechung	9
1.2.2 Flüssige Kristalle	10
1.2.3 Vorumwandlungserscheinungen	10
2 Theoretischer Teil	12
2.1 Strömungsorientierung	12
2.1.1 Literaturüberblick	12
2.1.2 Beschreibende Variablen	13
2.2 Phasen	18
2.2.1 Phasenübergänge	18
2.2.2 Vorumwandlungserscheinungen	19
2.2.3 Kritische Gesetze	20
3 Apparativer Teil	23
3.1 Erzeugung des Schergradienten	23
3.1.1 Überlegungen zur Konstruktion	23
3.1.2 Kompletter Gradiententeil	27
3.1.3 Rotor	30
3.1.4 Stator	31
3.1.5 Antrieb des Rotors	32
3.1.6 Durchführung des Meßstrahls durch die Zelle	33
3.1.7 Thermostatisierung	35
3.2 Optischer Aufbau	42
3.2.1 Lichtquelle und Polarisation des Lichts	42
3.2.2 Pockelszelle	42
3.2.3 Berechnung der gemessenen Doppelbrechung	44

Inhaltsverzeichnis

3.2.4	Detektor	44
3.2.5	Verbesserte Nullpunktdetektion durch Spannungsmodulation .	45
3.2.6	Spannungsversorgung der Pockelszelle	47
3.2.7	Justage der optischen Bauteile	47
3.2.8	Zusammenfassung des optischen Aufbaus	50
3.3	Rechnersteuerung der Apparatur	50
3.3.1	Thermostat	52
3.3.2	Thermometer	52
3.3.3	Digitalmultimeter	52
3.3.4	Lock-In-Verstärker	52
3.4	Befüllen der Apparatur	54
3.5	Ablauf der Messungen	56
3.5.1	Flüssigkristalle	57
3.5.2	Isotrope Substanzen	58
3.6	Auswertung der Datenfiles	61
3.6.1	Rechnergesteuert aufgenommene Daten	61
3.6.2	Messungen von Hand	61
3.7	Berechnung der Doppelbrechung	62
4	Präparative Arbeiten	63
4.1	Synthese der Flüssigkristalle und Vorstufen	63
4.1.1	Synthese von 4-Hexylbenzoesäure	63
4.1.2	Synthese der 4-Alkoxyphenole	67
4.1.3	Synthese der 4-Alkylbenzoesäurealkylester	67
4.1.4	Fehlgeschlagene Versuche	69
5	Experimentelle Ergebnisse	71
5.1	Zusätzlich benötigte Größen	71
5.1.1	Brechungsindex	71
5.1.2	Dichte	76
5.1.3	Kinematische Viskosität	80
5.2	Strömungsdoppelbrechung	85
5.2.1	n-Alkansäuren	85
5.2.2	n-Alkansäureethylester	87
5.2.3	Flüssige Kristalle	90
5.3	Orientierungsrichtung von MBBA	96
5.4	Berücksichtigung der Viskosität	97
6	Zusammenfassung	98
7	Tabellarische Darstellung der Meßwerte	100
	Literaturverzeichnis	116
	Danksagung	119

Zusammenfassung

Eine Apparatur zur Messung der Strömungsdoppelbrechung flüssiger Substanzen wurde konstruiert. Bei der Konstruktion sind gute Thermostatisierbarkeit und Genauigkeit bei der Messung der Scherrate vorrangig behandelt worden. Eine Thermostatisierung ist auf $\pm 0,01$ K möglich. Die Detektion der optische Anisotropie ist bis $\Delta n = 10^{-9}$ möglich. Um die Messungen zu vereinfachen ist eine Rechnersteuerung aufgebaut worden.

Eine homologe Reihe von sechs Flüssigkristallen und drei weitere, einzelne Flüssigkristalle wurden vermessen. Dabei wurde bei Annäherung an den Klärpunkt eine Divergenz der Maxwellschen Konstante festgestellt. Die neben der Messung der Strömungsdoppelbrechung zur Auswertung benötigten Daten von Dichte, kinematischer Viskosität und Brechungsindex wurden bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte für die Strömungsdoppelbrechung und Maxwellsche Konstante der Flüssigkristalle sind angegeben; an die Daten der Hilfsmessungen wurden Funktionen angefügt. Funktionen und Parameter sind ebenfalls angegeben. Es wurden zwei homologe Reihen nicht mesogener Substanzen vermessen: die n-Alkansäuren von C_6 bis C_{12} , sowie der jeweilige Ethylester der Verbindung.

Die Messungen in der isotropen Phase der flüssigen Kristalle wurden im Rahmen der Landau-de Gennes-Theorie ausgewertet. Dazu wurde die Auswertung nach einer Mean-Field-Theorie mit einem kritischen Exponenten von 1 sowie nach einer erweiterten Gleichung mit einem kritischen Exponenten ungleich 1 durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Die Mean-Field-Theorie beschreibt die erhaltenen Ergebnisse nur grob, während durch einen kritischen Exponenten < 1 eine bessere Beschreibung der Daten erhalten wird.

Abstract

An apparatus was constructed for the measurement of the flow birefringence in liquids. In the construction good control of the temperature and accuracy in the determination of the rate of flow were treated with priority. The temperature can be adjusted to $\pm 0,01$ K. The optical anisotropy can be measured down to $\Delta n = 10^{-9}$. To simplify the measurements an computer aided control system has been implemented.

A homologous series of six liquid crystals has been measured, as well as three other liquid crystals. A divergence of the Maxwell Constant is observed as the phase transition is approached. In addition to the flow birefringence, the density, kinematic viscosity and refraction index have been measured. The values of the flow birefringence and the Maxwell constant of the liquid crystals are presented in tables. Appropriate functions have been fitted to the values of the auxiliary measurements, the functions and parameters are given in tables as well. Two homologous series of nonmesogenic compounds have been measured: the n-alkanoic acids from C_6 to C_{12} , and the corresponding ethyl esters.

The measurements in the isotropic phase of the liquid crystals have been evaluated in the framework of the Landau-de Gennes theory, using a simple mean-field approach with a critical exponent of 1 and an extended equation with an adjusted critical exponent. The results have been compared. The mean-field approach describes the results insufficiently. A better description is achieved with a critical exponent < 1 .

Abbildungsverzeichnis

1.1	p-Azoxyanisol	11
2.1	Direktor parallel zur Strömung	15
2.2	Direktor und Gradient parallel	15
2.3	Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades	16
3.1	Scherung zwischen zwei Platten	23
3.2	Schnittzeichnung der Gradientenapparatur	28
3.3	Fotografie von Rotor und Stator, demontiert	29
3.4	Schnittzeichnung des Rotors	30
3.5	Schnittzeichnung des Stators	31
3.6	Antrieb des Rotors	32
3.7	Untere Strahldurchführung	34
3.8	Fluß des Temperiermediums	36
3.9	Einschwingverhalten des Thermostaten	37
3.10	Sprungantwort und Schwankung der Temperatur	37
3.11	Schaltplan des Detektors	44
3.12	Modulation der Pockelsspannung	45
3.13	Schematische Darstellung des Meßverfahrens	50
3.14	Daten- und Steuerleitungen	51
3.15	Meßreihen bei Flüssigkristallen	57
3.16	Meßreihen bei isotropen Substanzen	59
3.17	Meßpunkte bei isotropen Substanzen	59
5.1	Brechungsindizes der Flüssigkristalle	73
5.2	Brechungsindizes der n-Alkansäuren	74
5.3	Brechungsindizes der n-Alkansäureethylester	75
5.4	Dichte der Flüssigkristalle	77
5.5	Dichte der n-Alkansäuren	78
5.6	Dichte der der n-Alkansäureethylester	79
5.7	Kinematische Viskosität der Flüssigkristalle	82
5.8	Kinematische Viskosität der n-Alkansäuren	83
5.9	Kinematische Viskosität der n-Alkansäureester	84

Abbildungsverzeichnis

5.10	Strömungsdoppelbrechung der n-Alkansäuren	85
5.11	Maxwellkonstante der n-Alkansäuren	86
5.12	Assoziierte Dimere der n-Alkansäuren	87
5.13	Strömungsdoppelbrechung der n-Alkansäureethylester	87
5.14	Nicht ordnungsgemäß verlaufene Messungen an Estern	88
5.15	Maxwellkonstante der n-Alkansäureethylester	89
5.16	Maxwellkonstante der Hexylbenzoesäurederivate	90
5.17	Maxwellkonstante der Butylbenzoesäurederivate und MBBA	90
5.18	Reziproke Maxwellkonstante der Hexylbenzoesäurederivate	91
5.19	Reziproke Maxwellkonstante 4O6, 4O7 und MBBA	92
5.20	Reziproke Maxwellkonstante und Fit nach Landau-de Gennes	93
5.21	Reziproke Maxwellkonstante und Fit für ein kritisches Gesetz mit einem Exponenten $\neq 1$	95
5.22	Residuen der verschiedenen Fit-Verfahren	95
5.23	Orientierung von MBBA in der isotropen Phase	96
5.24	Reziproke Maxwellkonstante und reziproke Strömungsdoppelbre- chung von 6O5	97

Tabellenverzeichnis

5.1	Fit-Parameter für Gl. 5.3: Brechungsindex der Flüssigkristalle	73
5.2	Fit-Parameter für Gl. 5.3: Brechungsindex der Alkansäuren	74
5.3	Fit-Parameter für Gl. 5.3: Brechungsindex der n-Alkansäureethylester . .	75
5.4	Fit-Parameter für Gl. 5.4: Dichte der Flüssigkristalle	77
5.5	Fit-Parameter für Gl. 5.4: Dichte der n-Alkansäuren	78
5.6	Fit-Parameter für Gl. 5.4: Dichte der n-Alkansäureethylester	79
5.7	Fit-Parameter für Gl. 5.6: Viskosität der Flüssigkristalle	82
5.8	Fit-Parameter für Gl. 5.6: Viskosität der n-Alkansäuren	83
5.9	Fit-Parameter für Gl. 5.6: Viskosität der n-Alkansäureester	84
5.10	Vergleich Strömungsdoppelbrechung mit anderen Autoren	86
5.11	Fit-Parameter für Landau-de Gennes-Theorie	93
5.12	Fit-Parameter für ein kritisches Gesetz mit einem Exponenten $\neq 1$	94
7.1	Meßwerte für 6O4	100
7.2	Meßwerte für 6O5	102
7.3	Meßwerte für 6O6	103
7.4	Meßwerte für 6O7	104
7.5	Meßwerte für 6O8	106
7.6	Meßwerte für 6O9	108
7.7	Meßwerte für 4O6	109
7.8	Meßwerte für 4O7	110
7.9	Meßwerte für MBBA	112

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Untersuchung von Effekten, die in der Nähe des Übergangs von einer Phase in eine andere auftreten, wird schon seit langer Zeit betrieben. Als besonders interessant erweisen sich dabei jene Übergänge, die mit einer kleinen Umwandlungsenthalpie verbunden sind oder sogar ganz kontinuierlich verlaufen. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse von Messungen der Strömungsdoppelbrechung am Phasenübergang isotrop-nematisch bei thermotropen, calamitischen Flüssigkristallen zeigen, daß auch dieser Effekt zu denen gehört, die einer genaueren Betrachtung wert sind. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse sind teilweise nur qualitativ oder weisen nur wenige Meßpunkte in einem kleinen Temperaturintervall auf.

Es sollte daher der Versuch unternommen werden, die Strömungsorientierung von flüssigen Kristallen in der isotropen Phase, beginnend am Klärpunkt, über ein großes Temperaturintervall zu messen, dabei viele Meßpunkte aufzunehmen und eine befriedigende Meßgenauigkeit zu erreichen. Weiterhin sollten diese Messungen an vielen Substanzen durchgeführt werden. Durch Messungen an homologen Reihen sollten zusätzlich Erkenntnisse über den Einfluß der Geometrie der Moleküle auf die Strömungsdoppelbrechung gewonnen werden.

1.2 Historische Betrachtung

1.2.1 Strömungsdoppelbrechung

Im Jahre 1873 entdeckte JAMES CLERK MAXWELL, daß die optisch isotrope Substanz Kanadabalsam anisotrope Eigenschaften entwickelt, wenn sie einer Scherung unterworfen wird. Nach der Scherung verschwindet die Anisotropie wieder. Viele isotrope Flüssigkeiten, die aus formanisotropen Molekülen bestehen oder in denen formanisotrope Teilchen gelöst sind, zeigen unter Scherung diese Eigenschaft: sie werden doppelbrechend. Diese sogenannte Strömungsdoppelbrechung tritt dann auf, wenn die Moleküle der Flüssigkeit nicht nur eine anisotrope Form haben, sondern entlang der Moleküllängsachse und senkrecht dazu auch unterschiedliche Polarisierbarkeiten im elektromagnetischen Feld aufweisen. Im nicht gescherten Zustand ist keine Doppelbrechung detektierbar, da die Anisotropie des einzelnen Moleküls durch die insgesamt statistisch verteilte Orientierung aller Moleküle wieder ausgeglichen wird,

1 Einleitung

wenn über eine genügend große Anzahl von Teilchen gemittelt wird. Der Proportionalitätsfaktor, der die induzierte optische Anisotropie mit der Scherrate verknüpft, wird gelegentlich nach CHARLES SADRON als Sadronsche Konstante bezeichnet. Wird diese durch die dynamische Viskosität und den Brechungsindex dividiert, so erhält man die Maxwellsche Konstante, die bei den meisten Substanzen eine nur geringe Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

Doppelbrechung durch Strömungsorientierung tritt nicht nur bei reinen Substanzen auf, sondern kann bei einer aus formisotropen Molekülen bestehenden Flüssigkeit auch durch gelöste, anisotrope Teilchen entstehen. Dabei ist es möglich, daß die Formanisotropie erst durch die Scherung induziert wird. Dies kann durch die Deformation im Ruhezustand formisotroper, aber elastisch deformierbarer Teilchen geschehen, die unter Scherung die Gestalt eines z. B. ellipsoiden Körpers annehmen.

1.2.2 Flüssige Kristalle

Einige der organischen Substanzen, die aus formanisotropen – z. B. stäbchenförmigen – Molekülen aufgebaut sind, zeigen eine interessante Eigenschaft. Sie vollziehen den Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase nicht in einem Schritt, sondern bilden beim Abkühlen Zwischenphasen aus. Diese werden als thermotrop flüssigkristalline Phasen bezeichnet. Erstmals beschrieben wurden die Flüssigkristalle durch den österreichischen Botaniker FRIEDRICH REINITZER [Rei88] im Jahr 1888, nachdem er bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen an geschmolzenen Cholesterylbenzoat eine optische Anisotropie festgestellt hatte. Vorher war eine optische Anisotropie nur in Kristallen beobachtet worden. Ein prominentes Beispiel dafür ist der Kalkspat, der bei geeigneter Richtung des optischen Strahldurchtritts ein dahinter liegendes Bild doppelt erscheinen läßt. Aus diesem Zusammenhang ergaben sich dann wohl die Bezeichnungen „Flüssigkeitskristall“ oder „fließender Kristall“. Heute werden meist die Begriffe Flüssigkristall oder auch flüssiger Kristall verwandt. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene flüssigkristalline Phasen identifiziert, die unter dem Begriff Mesophasen zusammengefaßt werden.

1.2.3 Vorumwandlungserscheinungen

THOMAS ANDREWS [And79] bemerkte 1879 bei Untersuchungen an Kohlendioxid eine starke Zunahme der Lichtstreuung in der Nähe des kritischen Punktes. Verursacht wird dieses als kritische Opaleszenz bezeichnete Phänomen durch Dichtefluktuationen (Dichteschwankungen) in der Flüssigkeit. In Flüssigkeiten entstehen durch die Bewegungen der Moleküle immer örtliche Dichteschwankungen, doch entspricht deren Ausdehnung typischerweise dem Abstand zwischen zwei Molekülen der Flüssigkeit. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes – oder eines Phasenüberganges mit hinreichend kleiner Umwandlungsenthalpie – kann die Ausdehnung der Dichteschwankungen jedoch um einige Größenordnungen zunehmen. Sobald die Dichte-

1 Einleitung

schwankungen die Größe der Wellenlänge des Lichts erreicht haben, wird das Licht stark gestreut und es kommt zur kritischen Opaleszenz.

Der Begriff der Vorumwandlungserscheinung wurde von A. R. UBBELOHDE [Ubb38] im Jahr 1938 eingeführt, als er über ein anomales Anwachsen der spezifischen Wärmekapazität und des Ausdehnungskoeffizienten beim Schmelzen eines Kristalles berichtete. J. I. FRENKEL [Fre39] verallgemeinerte den Begriff dann kurze Zeit später für alle Phasenumwandlungen.

Bei Flüssigkristallen wurde über Vorumwandlungserscheinungen bei Phasenübergängen zuerst von JACQUELINE ZADOC-KAHN [ZK30, ZK36] berichtet, als sie ihre Untersuchung des Cotton-Mouton-Effektes bei der Umwandlung isotrop-nematisch am Flüssigkristall p-Azoxyanisol (PAA) publizierte.

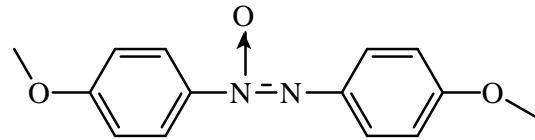


Abb. 1.1: p-Azoxyanisol

2 Theoretischer Teil

2.1 Strömungsorientierung

2.1.1 Literaturüberblick

2.1.1.1 Nicht mesogene Substanzen

Die ersten Arbeiten zur Strömungsdoppelbrechung wurden von MAXWELL [Max73] im Jahr 1873 und KUNDT [Kun81] im Jahr 1881 veröffentlicht. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen publizierten erst VORLÄNDER und WALTER [VW25] im Jahr 1925. Sie berichteten dabei über reine organische Substanzen, Lösungen und kolloide Lösungen. Unter bestimmten Bedingungen bemerkten sie, daß die Doppelbrechung bei steigender Scherrate nur noch wenig zunahm oder sogar zurückging. Sie konnten dieses Phänomen nicht erklären, wiesen aber explizit darauf hin. BUCHHEIM, STUART und MENZ [BSM39] erklärten dieses Problem mit einer nicht mehr laminaren Strömung und verwiesen auf die Taylor-Instabilität. Die Taylor-Instabilität wird in Abschnitt 3.1.1.5 auf Seite 25 erläutert und im Bezug auf die vorgestellte Apparatur diskutiert.

Arbeiten zur Untersuchung reiner, niedermolekularer Stoffe sind kaum veröffentlicht worden. Die Temperaturabhängigkeit einer längeren homologen Reihe nicht mesogener Verbindungen wurde bisher erst einmal von CHAMPION und NORTH [CN68] untersucht, die Untersuchung einer homologen Reihe mesogener Substanzen noch gar nicht.

2.1.1.2 Flüssigkristalle in der isotropen Phase

ZVETKOV [Zve44] untersuchte die Strömungsdoppelbrechung von vier mesogenen Substanzen (p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol¹, p-Azoxybenzoesäureethylester und p-Anisolaminoazobenzol) bei jeweils 5–10 Temperaturen und diskutierte das Ergebnis anhand der Theorie der Schwärme. Er konnte nur eine unbefriedigende Meßgenauigkeit erzielen [dG71].

TOLSTOI und FEDOTOV [TF47] haben ebenfalls p-Azoxyanisol untersucht. Da diese Arbeit in russischer Sprache erschienen ist, wurde nur das Abstract zur Beurteilung herangezogen. Sie berichten über eine starke Zunahme der Strömungsdoppelbrechung bei Annäherung an den Klärpunkt. Dabei weisen sie darauf hin, daß der Effekt über

¹ 4,4'-Diethoxyazoxybenzol

den ganzen vermessenen Bereich deutlich größer als bei anderen untersuchten Substanzen ist. Weiterhin untersuchen sie den Orientierungswinkel der Moleküle und geben ihn mit einer Genauigkeit von $0,25^\circ$ als unter 45° zur Strömungsrichtung und zum Gradienten liegend an.

MARTINOTY, CANDAU und DEBEAUVAIS [MCD71] untersuchen die Strömungsdoppelbrechung von 4-n-Methoxy-benzyliden-4'-n-butylanilin (MBBA) in der isotropen Phase in einem Temperaturbereich von 45 bis 57°C bei 11 Temperaturen und diskutieren sie im Rahmen der Landau-de-Gennes-Theorie. In einer weiteren Arbeit der Autoren [MKNC77] wird die Strömungsdoppelbrechung von 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CBP) gemessen, um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu diskutieren und um drei von DE GENNES [dG69] vorgeschlagene Viskositätskoeffizienten in der isotropen Phase eines nematischen Flüssigkristalls zu bestimmen. Dazu vergleichen sie bei 5CBP die Maxwellsche Konstante mit der Cotton-Mouton-Konstante und schätzen die Viskositätskoeffizienten aus dem Unterschied zwischen beiden Effekten ab.

2.1.1.3 Berücksichtigung der Viskosität

In diesen Arbeiten wird aus der Strömungsdoppelbrechung nicht mit Hilfe von Brechungsindex und Viskosität die Maxwellsche Konstante berechnet, sondern die Strömungsdoppelbrechung direkt eingesetzt. Wie in Abb. 5.24 auf Seite 97 zu erkennen ist, führt dies zu einer erheblichen Störung bei der Untersuchung des kritischen Verhaltens der Substanz. DE GENNES [dG71] vermutete bereits einen Einfluß der Viskosität, hatte aber noch keine ausreichend genauen Daten zur Verfügung.

2.1.2 Beschreibende Variablen

2.1.2.1 Maxwellsche Konstante M

Bei der Scherung entsteht durch die Strömungsorientierung eine uniaxiale Ordnung in der Flüssigkeit. Falls sich die elektrischen Polarisierbarkeiten der Moleküle in Richtung ihrer Längsachse und senkrecht dazu unterscheiden, bewirkt dies das Auftreten zweier Brechungsindizes mit der Differenz Δn . Bei der Messung der Strömungsdoppelbrechung einer isotropen Substanz findet man eine Proportionalität der Doppelbrechung Δn zur Scherrate $\dot{\gamma}$, wenn eine laminare Strömung vorliegt. Mit dem Proportionalitätsfaktor M' , manchmal nach SADRON[Sad36a] auch Sadronsche Konstante genannt, ergibt sich

$$\Delta n = M' \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

für die Doppelbrechung.

Der Wert von M' entspricht damit direkt $\Delta n / \dot{\gamma}$ und enthält alle Faktoren, welche die Stärke der Strömungsdoppelbrechung bestimmen: die Viskosität η , den isotropen

Brechungsindex n sowie die geometrische und optische Anisotropie der Moleküle in der Flüssigkeit.

Dividiert man M' durch Viskosität und Brechungsindex der isotropen Flüssigkeit, so erhält man eine Größe, die die geometrische und optische Anisotropie der Moleküle beschreibt und nur noch eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen sollte. Diese Größe wird als Maxwell'sche Konstante M bezeichnet. Aus Gl. (2.1) wird dann

$$\Delta n = M\eta n\dot{\gamma} \quad , \quad (2.2)$$

mit der Beziehung

$$M = \frac{M'}{\eta n} \quad (2.3)$$

zwischen M und M' .

2.1.2.2 Bevorzugte Orientierungsrichtung: Direktor \vec{n}

Wird eine aus formanisotropen Molekülen bestehende, isotrope Flüssigkeit einer Scherung unterworfen, so wirken auf die Moleküle nicht nur Kräfte, sondern auch Drehmomente. Die Kräfte äußern sich im Fließen der Substanz, während die Drehmomente zur Drehung der Moleküle führen. Dabei kann es eine stabile, momentenfreie Gleichgewichtslage geben, in der durch die Scherung keine Drehmomente wirken: die Moleküle orientieren sich in eine bevorzugte Richtung.

Zur Beschreibung der bevorzugten Orientierungsrichtung wird der Direktor \vec{n} definiert. \vec{n} ist ein Einheitsvektor, der in die Richtung der bevorzugten Orientierung und damit auch in die Richtung der Symmetrieachse des Systems weist.

Für die Beschreibung des Fließverhaltens nematischer Flüssigkristalle hat sich ein von LESLIE [Les68] und ERICKSEN [Eri69] entwickelter Satz von Gleichungen bewährt. Aus diesen Gleichungen ergibt sich eine Kopplung zwischen der Strömung der Flüssigkeit und einer Drehung des Direktors. Durch eine Strömung kann also eine Drehung des Direktors bewirkt werden. In der Theorie von LESLIE und ERICKSEN wird diese Kopplung durch die zwei Viskositätskoeffizienten α_2 und α_3 beschrieben. Es ergeben sich, abhängig von der Orientierung des Direktors zur Scherrichtung, die im folgenden beschriebenen Drehmomente auf den Direktor. Die mikroskopische Erklärung des Effekts geht auf einen Vorschlag von HELFRICH [Hel69] zurück. Dabei werden die Näherungen gemacht, die Form der Moleküle sei ein Rotationsellipsoid und Kräfte könnten nur an Berührungspunkten zweier Moleküle und senkrecht auf deren Oberfläche angreifen.

Fall 1: Der Direktor ist parallel zur Strömung und senkrecht zum Gradienten ausgerichtet. Bei dieser Orientierung wirkt auf den Direktor ein Drehmoment D' von

$$D' = -\alpha_3 V \frac{\partial v_x}{\partial y} .$$

Dabei ist V das Volumen der betrachteten Probe, \vec{v}_x die Geschwindigkeit in Scherrichtung und y die Koordinate in der Scherebene. Die Pfeile an den durch Ellipsen dargestellten Molekülen sollen die Kräfte verdeutlichen, die durch die unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten zwischen diesen auftreten und auf den Molekülschwerpunkt bezogen als Drehmomente wirken.

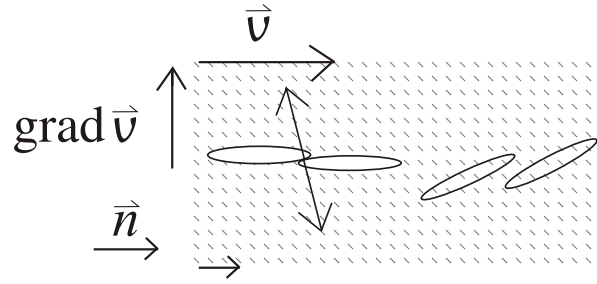


Abb. 2.1: Direktor parallel zur Strömung

Fall 2: Direktor und Gradient sind parallel. In diesem Fall erfährt der Direktor ein Drehmoment D'' von

$$D'' = \alpha_2 V \frac{\partial v_x}{\partial y} .$$

Für beliebige Orientierungen des Direktors zwischen diesen beiden Extremen ergibt sich für das auf den Direktor ausgeübte Drehmoment

$$D = \left(\alpha_2 \sin^2 \phi - \alpha_3 \cos^2 \phi \right) V \frac{\partial v_x}{\partial y} , \quad (2.4)$$

wobei ϕ den Winkel zwischen Direktor und Scherrichtung darstellt.

Aus Gleichung 2.4 ist ersichtlich, daß es eine stabile, drehmomentfreie Lage für den Direktor geben muß, wenn α_2 und α_3 das gleiche Vorzeichen besitzen. Diese stabile Lage entspricht der Richtung der Strömungsorientierung, die bei einer Scherung entsteht. Aus Symmetriegründen ergibt sich, daß für Flüssigkeiten mit sehr geringem Ordnungsgrad α_2 und α_3 gleich sind. Damit verschwindet der Klammerterm in Gl. (2.4) bei 45° , und die stabile Lage des Direktors liegt unter 45° zum Gradienten und zur Strömung [Hel71]. Für Flüssigkristalle gilt im Allgemeinen $|\alpha_3| \ll |\alpha_2|$, so daß der Winkel ϕ klein ist und der Direktor sich in der Scherebene fast in Strömungsrichtung orientiert.

FRENKEL [Fre57] erklärt die Orientierung bei Strömungen in Flüssigkeiten auf einfache Weise mit einer Dehnung des Systems unter 45° zur Scherrichtung und einer Stauchung senkrecht zur Dehnrichtung. Dadurch würden formanisotrope Teilchen

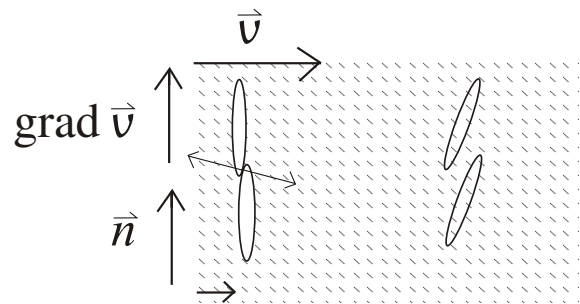


Abb. 2.2: Direktor und Gradient parallel

einen Zug verspüren und sich bevorzugt in diese Richtung orientieren. Die wesentlich komplexeren Vorgänge, wie sie bei Strömungen in flüssigen Kristallen auftreten, erklärt dieses Modell nicht.

2.1.2.3 Ordnungsgrad S

Die durch die Scherung induzierte Ordnung, die Strömungsorientierung, ist im allgemeinen sehr klein im Vergleich mit der in einem nematischen Flüssigkristall vorliegenden Ordnung, aber von vergleichbarer Art. Eine aus formanisotropen Molekülen bestehende, gescherte Flüssigkeit kann daher als nematischer Flüssigkristall mit äußerst geringem Ordnungsgrad beschrieben werden. In Anlehnung an die bei Flüssigkristallen übliche Terminologie kann auch für isotrope Flüssigkeiten ein Parameter definiert werden, der dies beschreibt. Nimmt man die Moleküle als einfach Stäbchen an, so kann der Ordnungsgrad S zur Beschreibung genutzt werden.

Der von ZVETKOV [Zve42] eingeführte Ordnungsgrad S

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle \quad (2.5)$$

ist ein Maß für die Güte der Parallelorientierung der Moleküllängsachsen.

Dabei ist ϑ der Winkel zwischen Direktor und den Moleküllängsachsen und die eckigen Klammern bedeuten eine Mittelwertbildung über einen genügend großen Bereich. Bei einer isotropen Flüssigkeit, also bei gleichverteilten Richtungen der Moleküllängsachsen, ist $\langle \cos^2 \vartheta \rangle = \frac{1}{3}$ und somit $S = 0$. Bei idealer Ausrichtung aller Moleküle gilt für jedes Molekül $\vartheta = 0$, womit sich $S = 1$ ergibt. Die Temperaturabhängigkeit von S kann mit einer empirischen Formel nach HALLER [Hal75]

$$S = \left(1 - \frac{T}{T^{**}} \right)^\beta \quad (2.6)$$

beschrieben werden. T^{**} liegt etwa 1 K oberhalb des Klärpunkts, Der Exponent β hat einen Wert von $\beta \approx 0,18$. Er variiert etwas in Abhängigkeit von der betrachteten Substanz.

Betrachtet man nicht mesogene Substanzen oder mesogene Substanzen in der isotropen Phase weit weg vom Klärpunkt, so gilt Gl. 2.2 in guter Näherung. Bei Annäherung an eine flüssigkristalline Phase stellt man jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit von M fest, die wie bei einer Divergenz verläuft, jedoch einen endlichen Maximalwert

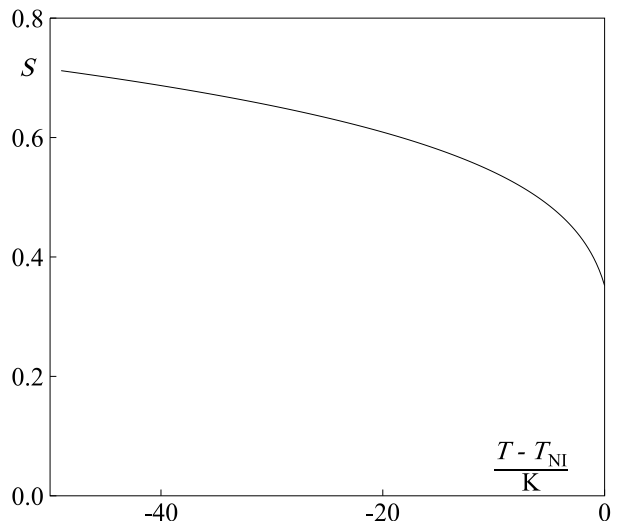


Abb. 2.3: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades

aufweist. Die Divergenz ist nicht „echt“, da vorher der Übergang in die nematische Phase auftritt.

Die Divergenz wird durch Vorumwandlungserscheinungen in der Flüssigkeit verursacht. Ein Erklärungsansatz ist: Vorumwandlungserscheinungen werden dadurch bedingt, daß bei geringen Umwandlungsenthalpien kurz vor dem Umwandlungspunkt Fluktuationen in die benachbarte Phase auftreten. Dabei zeigen sich Eigenschaften der höher geordneten Phase schon bevor der Umwandlungspunkt erreicht ist. 4O6 weist in der nematischen Phase knapp unter des Klärpunkts eine optische Anisotropie auf, die etwa 5 Größenordnungen über der in der isotropen Phase knapp oberhalb des Klärpunkts liegt.² Daher eignet sich die Strömungsdoppelbrechung auch zur Untersuchung der Vorumwandlungserscheinungen beim Übergang von der isotropen in eine flüssigkristalline Phase. Parallel zu einer in dieser Arbeitsgruppe (von BLACHNIK et. al.) durchgeführten Untersuchung [BKS00] der Vorumwandlungserscheinungen mit Hilfe des Cotton-Mouton-Effekts sollten diese Vorumwandlungserscheinungen anhand des Maxwell-Effektes an den gleichen Substanzen untersucht werden.

2.1.2.4 Tensorieller Ordnungsparameter Q

Die bei dem Ordnungsgrad S gemachte Annahme, daß die Moleküle Stäbchen sind, trägt der wirklichen Form der Moleküle nur ungenügend Rechnung. Tatsächlich sind diese eher als dicht gepackte Sardinen zu beschreiben als als Bleistifte in einer Schachtel [Ani91]. Zur makroskopischen Beschreibung der Ordnung in einem nematischen Flüssigkristall hat sich ein tensorieller Ordnungsparameter durchgesetzt, der sich an den anisotropen Teil des magnetischen Suszeptibilitätstensors anlehnt. Andere makroskopische Eigenschaften wie z. B. die Dielektrizitätsanisotropie können auch genutzt werden.

Die Elemente des Tensors ergeben sich dann nach Anisimov [Ani91] zu

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \quad (2.7)$$

mit dem Kroneckersymbol δ_{ij} sowie den Komponenten n_i und n_j des Direktors \vec{n} in die jeweilige Richtung. Q_{ij} ist ein symmetrischer, spurloser Tensor zweiten Grades, der in Matrixschreibweise die Form

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{S}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{S}{2} & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

annimmt.

² Das ist natürlich abhängig von der Scherrate. Gesagtes gilt für eine Scherrate von 100 s^{-1} in der isotropen Phase direkt oberhalb des Klärpunkts, nematische Phase im Refraktometer bei homöotroper Orientierung und direkt unterhalb des Klärpunkts.

2.2 Phasen

Diese Arbeit befaßt sich in erster Linie mit der Untersuchung eines Effektes, dessen genauere Kenntnis dem besseren Verständnis von Phasenübergängen, Vorumwandlungserscheinungen und kritischen Phänomenen dienen soll. Aus diesem Grund soll hier – in äußerster Kürze – auf diese eingegangen werden. Als weitere Vereinfachung werden ausschließlich reine Substanzen betrachtet.

2.2.1 Phasenübergänge

Unter einer Phase versteht man einen Bereich, der sowohl in seiner chemischen Zusammensetzung als auch in seinem physikalischen Zustand einheitlich ist. Dieser Bereich wird auch als homogen bezeichnet.

Die Übergänge zwischen zwei Phasen wurden zuerst von Ehrenfest um 1925 in verschiedene Kategorien aufgeteilt. Er unterschied Übergänge nach ihrer Ordnung. Dabei wird die Ordnung durch die niedrigste partielle Ableitung der Gibbsschen Freien Enthalpie G nach ihren natürlichen Variablen, also T und p für fluide Systeme, festgelegt, die beim Übergang zwischen den betrachteten Phasen eine Sprungstelle aufweist. Praktische Bedeutung haben nur erste und zweite Ordnung, und auch diese Aufteilung gilt heute als überholt.

Wenn die Indizes a und b die verschiedenen Phasen kennzeichnen und die Phasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck vorliegen, gilt für die thermodynamischen Potentiale auf der Koexistenzlinie der beiden Phasen: die Entropie \mathcal{S}

$$\mathcal{S}_a = - \left(\frac{\partial G_a}{\partial T} \right)_p \neq - \left(\frac{\partial G_b}{\partial T} \right)_p = \mathcal{S}_b \quad (2.9)$$

und das Volumen V

$$V_a = \left(\frac{\partial G_a}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial G_b}{\partial p} \right)_T = V_b \quad (2.10)$$

ändern sich bei einem Übergang erster Ordnung sprunghaft. Bei einem Übergang zweiter Ordnung ist die Änderung der Freien Enthalpie G

$$\mathcal{S}_a = - \left(\frac{\partial G_a}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial G_b}{\partial T} \right)_p = \mathcal{S}_b \quad (2.11)$$

stetig, während die zweite partielle Ableitung, die Änderung der Entropie mit der Temperatur,

$$- \frac{C_{p,a}}{T} = \left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial T^2} \right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 G_b}{\partial T^2} \right)_p = - \frac{C_{p,b}}{T} \quad , \quad (2.12)$$

nicht mehr stetig ist. Analoges gilt für $(\partial G / \partial p)_T$ und $(\partial^2 G / \partial p^2)_T$. Bei einem hypothetischen Übergang dritter Ordnung wären sowohl die erste als auch die zweite Ableitung stetig.

Mit zunehmenden experimentellen Daten aus Untersuchungen von Phasenübergängen stellte sich heraus, daß diese Klassifikation nicht wirklich hilfreich ist. Sie übergeht die Tatsache, daß bei vielen Übergängen, die nicht erster Ordnung sind, die kritischen thermodynamischen Größen eher Unendlichkeitsstellen als Sprungstellen aufweisen [Nol97].

Anschaulich bezeichnet man Phasenübergänge erster Ordnung auch als diskontinuierlich und jene zweiter Ordnung als kontinuierlich, weil es der makroskopischen Beobachtung entspricht: bei einem Übergang erster Ordnung ändert sich das Volumen sprunghaft, was mit dem bloßen Auge erkennbar ist. Aus dieser Bezeichnung entwickelte sich die Beschreibung, die heute meist verwandt wird: man unterscheidet nur noch grob zwischen zwei verschiedenen Arten von Übergängen: jene, bei denen die Entropieänderung bei einer Phasenumwandlung stetig (kontinuierlicher Phasenübergang) oder unstetig (diskontinuierlicher Phasenübergang) verläuft.

2.2.2 Vorumwandlungserscheinungen

Bei diskontinuierlichen Phasenübergängen, die eine kleine Umwandlungsenthalpie aufweisen, können Phänomene auftreten, die sonst nur bei kontinuierlichen Übergängen beobachtet werden. Die Umwandlungsenthalpie des Übergangs isotrop-nematisch ist klein, bei vielen mesogenen Verbindungen kleiner als $1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Bla99]. In solchen Systemen treten in der isotropen, weniger geordneten Phase bei Annäherung an die nematische, höher geordnete Phase Vorumwandlungserscheinungen auf. Dabei zeigen sich, z. B. unter Einfluß eines äußeren Feldes, Ordnungsstrukturen der nematischen Phase schon in der isotropen. Diese sollten erst in der höher geordneten nematischen Phase auftreten, wenn beide Phasen streng durch den Umwandlungspunkt getrennt würden.

Dieser Effekt wird mit einer zunehmenden Kohärenzlänge der Orientierung erklärt, d. h. in kleinen, kohärenten Bereichen orientieren sich die Moleküle kurzzeitig wie in der nematischen Phase. Die Kohärenzlänge nimmt bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur zu und kann in unmittelbarer Nähe des Klärpunkts viele Moleküllängen betragen.

Dieses Phänomen zeigt sich durch das Verhalten einiger physikalischer Eigenschaften, welches einer Divergenz ähnelt. Eine echte Divergenz liegt nicht vor, da die Werte nur bis zu einem endlichen Maximalwert ansteigen und dann die Phasenumwandlung stattfindet, im Gegensatz zu echten kontinuierlichen Phasenübergängen. Neben der hier untersuchten Strömungsorientierung findet man bei flüssigen Kristallen ein solches Verhalten auch bei der magnetischen Doppelbrechung (Cotton-Mouton-Effekt), der elektrischen Doppelbrechung (Kerr-Effekt) und der Lichtstreuung.

2.2.3 Kritische Gesetze

Mit kritischen Gesetzen wird versucht, das Verhalten einiger relevanter thermodynamischer Größen bei kontinuierlichen Phasenübergängen in Abhängigkeit von der Temperatur³ phänomenologisch zu beschreiben. Man beobachtet dabei oft, daß physikalische Eigenschaften des Systems eine Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur t

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.13)$$

in der Form eines Potenzgesetzes zeigen. T_c ist die Temperatur des Phasenüberganges. Man erhält dann durch Reihenentwicklung für eine Eigenschaft E

$$E(t) = at^\varphi(1 + bt^\psi + \dots) \quad (2.14)$$

mit $\psi > 0$. Für $t \rightarrow 0$, also für $T \rightarrow T_c$, verschwinden alle Terme in der Klammer bis auf den ersten Term. Direkt am Umwandlungspunkt genügt also

$$E(t) = at^\varphi \quad (2.15)$$

zur Beschreibung. Man bezeichnet diesen Ausdruck als kritisches Gesetz, φ als kritischen Exponenten und T_c als kritische Temperatur.

Obwohl diese phänomenologische Beschreibungen für kontinuierliche Phasenübergänge – als prominentes Beispiel sei der λ -Übergang zwischen flüssigem Helium-I und suprafluidem Helium-II genannt – entwickelt wurden, wird versucht, sie auch zur Beschreibung diskontinuierlicher Phasenübergänge mit sehr kleiner Umwandlungsenthalpie zu nutzen.

2.2.3.1 Mean-Field Theorien

Die Modelle, die man unter Mean-Field Theorien zusammenfaßt, gehen davon aus, daß jedes Teilchen einer Substanz eine Umgebung spürt, welche von allen anderen es umgebenden Teilchen erzeugt wird. Diese Annahme gab den Theorien ihren Namen. Als ein Beispiel wird kurz die Beschreibung des ferromagnetischen Zustandes durch P. WEISS vorgestellt.

Wenn sich Eisenatome wie Elementarmagneten verhalten, kann man annehmen, daß sie nur das durch benachbarte Atome erzeugte magnetische Feld spüren, wenn kein äußeres Feld anliegt. Das durch die Elementarmagnete erzeugte Feld ist dann gleich der makroskopisch meßbaren Magnetisierung. Oberhalb der Curie-Temperatur ist keine makroskopische Magnetisierung feststellbar, da die Elementarmagnete keine bevorzugte Orientierung aufweisen: die thermische Energie ausreichend vieler Teilchen genügt für spontane Änderung der Orientierung. Der Anteil der Teilchen, für die dies gilt, wird durch eine Boltzmann-Verteilung bestimmt.

³ In diesem Fall ist die Temperatur die unabhängige Variable. In anderen Systemen kann es auch der Molenbruch einer Mischung, der Druck oder eine andere Größe sein.

Dies ändert sich bei Annäherung an die Curie-Temperatur. Die mittlere Energie der Teilchen nimmt ab, Richtungswechsel werden seltener, und bei Erreichen der Curie-Temperatur bilden sich Bereiche einheitlich orientierter Elementarmagnete (Weißsche Bezirke).

2.2.3.2 Landau-Theorie

Auch die Landau-Theorie ist eine Mean-Field-Theorie. Sie beschreibt das Verhalten eines thermodynamischen Potentials in der Umgebung eines kritischen Überganges. Dieses Potential, das auch als Landausche Freie Energie \mathcal{F} bezeichnet wird, kann als Erweiterung der Freien Energie auf nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme aufgefaßt werden [GLdJ86].

Die Annahme von LANDAU besagt, daß für Temperaturen in der Nähe der Umwandlungstemperatur eine einzige Funktion, abhängig von einem Ordnungsparameter des Systems, zur Beschreibung der Eigenschaften des Systems ausreichend ist. Er schlägt eine Potenzreihenentwicklung dafür vor [LL87]

$$\mathcal{F}(p, T, Q) = \mathcal{F}_0(p, T) - hQ + AQ^2 + BQ^3 + CQ^4 + \dots \quad (2.16)$$

\mathcal{F} ist definiert als Funktion thermodynamischer Variablen, z. B. der Temperatur, des Drucks und eines Ordnungsparameters. Dabei können Temperatur und Druck vorgegeben werden, der Ordnungsparameter ist dann durch diese festgelegt: \mathcal{F} muß bei gegebenem Druck und Temperatur minimal werden.

2.2.3.3 Landau-de-Gennes-Theorie

Die Theorie von LANDAU wurde von DE GENNES auf die Phasenumwandlung nematisch-isotrop angewandt. Danach gilt [Ani91]

$$\mathcal{F} - \mathcal{F}_0 = \frac{3}{4}AQ_{ij}Q_{ji} + \frac{3}{2}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{9}{16}CQ_{ij}Q_{jk}Q_{km}Q_{mi} + \dots \quad (2.17)$$

für eine Entwicklung von \mathcal{F} nach Q . Der lineare Term verschwindet, da die nematische und die isotrope Phase verschiedene Symmetrieelemente aufweisen [GLdJ86]. Die numerischen Koeffizienten wurden ausgewählt, um bei weiteren Berechnungen einfache Beziehungen zu erhalten. Setzt man (2.7) in (2.17) ein, so kann nach dem Ordnungsgrad S entwickelt werden

$$\mathcal{F} - \mathcal{F}_0 = \frac{1}{2}AS^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots \quad (2.18)$$

Da der Ordnungsgrad in der isotropen Phase sehr klein ist, kann bei der einfachsten Näherung nach dem ersten Glied abgebrochen werden

$$\mathcal{F} - \mathcal{F}_0 = \frac{1}{2}AS^2 \quad (2.19)$$

2 Theoretischer Teil

Der verbleibende Koeffizient wird als Funktion der Temperatur T ausgedrückt

$$A(T) = \frac{a}{T - T^*} \quad . \quad (2.20)$$

Durch weitere Umformung erhält man nach DE GENNES [dGP95] die Beziehung

$$M^{-1} = L (T - T^*) \quad (2.21)$$

mit der Maxwellkonstante M und den Parametern L und T^* . T^* ist die tiefste Temperatur, bei der die isotrope Phase theoretisch noch thermodynamisch stabil wäre, und liegt etwas unterhalb der beobachteten Umwandlungstemperatur. Im Unterschied zu Gl. (2.13) wird hier nicht die Umwandlungstemperatur eingesetzt, da es sich nicht um einen „echten“ kontinuierlichen Übergang handelt, sondern um einen diskontinuierlichen Übergang mit Vorumwandlungserscheinungen. T^* kann als die Temperatur interpretiert werden, bei der eine kontinuierliche Phasenumwandlung stattfinden würde, käme es nicht vorher zu einer diskontinuierlichen.

Für eine weitere Diskussion der hier nur sehr kurz und sprunghaft angesprochenen Theorien wird auf die ausführliche Literatur verwiesen [GLdJ86, Ani91, dGP95]

3 Apparativer Teil

3.1 Erzeugung des Schergradienten

Ein Teil der aufgebauten Apparatur wurde schon während der Diplomarbeit des Verfassers fertiggestellt. Bei der weiteren Arbeit mit der Apparatur zeigte sich, daß einige Bauelemente der Apparatur noch der Verbesserung bedurften. Die untere Strahldurchführung wurde schnell undicht, das in den Statorboden eingeklebte Rohr löste sich mehrfach und der Substanzbedarf der Apparatur war zu groß. Die notwendigen Änderungen wurden geplant und durchgeführt. Um an dieser Stelle eine einheitliche und vollständige Beschreibung der Apparatur vorlegen zu können, wurden auch die nicht modifizierten Bauteile nochmals beschrieben.

3.1.1 Überlegungen zur Konstruktion

3.1.1.1 Geometrie des Meßspaltes

Zur Messung der Strömungsorientierung ist es erforderlich, in einer Meßzelle eine Strömung zu erzeugen, in der ein Geschwindigkeitsgradient existiert. In einem Volumenelement, in dem an allen Punkten die gleiche Geschwindigkeit herrscht, findet keine Orientierung durch Strömung statt; das Volumenelement würde nur verschoben. Des weiteren sollte der Gradient an allen Stellen gleich groß sein. Dies ist bei laminarer Strömung der Fall.

Eine einfache Möglichkeit, eine laminare Strömung zu erzeugen, ist in Abb. 3.1 dargestellt. Zwei planparallele Platten, zwischen denen sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, werden gegeneinander verschoben. In der Abbildung bleibt die untere Platte in Ruhe, während die obere im Abstand d parallel dazu mit der Geschwindigkeit \vec{v} verschoben wird. Dabei steigt die Strömungsgeschwindigkeit linear mit dem Abstand zu der ruhenden Platte an. Zur Detektion der Doppelbrechung kann die Probe mit einem Meßlichtstrahl senkrecht zur Translationsrichtung und parallel zur Plattenebene durchstrahlt werden.

Aus praktischen Gründen ist dieser Aufbau jedoch wenig geeignet, den Effekt quantitativ zu untersuchen; man weicht daher von diesem Aufbau ab. Zunächst wäre bei

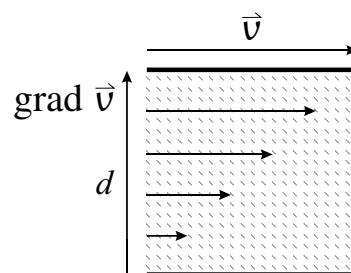


Abb. 3.1: Scherung zwischen zwei Platten

3 Apparativer Teil

einfacher Translation die Scherdauer durch die Ausdehnung der Platten begrenzt, bei einer oszillierenden Translation wäre der Schergradient nur während der unbeschleunigten Bewegung der Platte konstant.

Eine beliebig lange Meßdauer wird durch eine kreisförmige Bewegung erreicht, bei der eine Platte gegen die andere verdreht wird. Dabei tritt das Problem auf, daß der Gradient von der Entfernung zur Drehachse abhängt: die Scherrate ist außen größer als im inneren Bereich, da die Umfangsgeschwindigkeit mit dem Radius zunimmt. Nimmt man hingegen die planparallelen Platten und biegt sie zu einem Kreis, der senkrecht auf ihre Ebenen steht, so erhält man eine hohlzylindrische Anordnung der Flüssigkeit, die innen und außen durch jeweils eine Zylinderfläche begrenzt wird. Mit dieser Anordnung kann man durch Verdrehen der Zylinder gegeneinander in der Flüssigkeit einen Schergradienten erzeugen.

3.1.1.2 Scherung zwischen zwei Zylindern

Prinzipiell sind zwei Arten von Konstruktionen ineinander rotierender Zylinder denkbar: es rotiert entweder der innere oder der äußere Zylinder. Eine Konstruktion mit zwei rotierenden Zylindern würde neben der noch aufwendigeren Bauweise die Nachteile beider Verfahren vereinen, aber fast keine Vorteile bringen. Sie soll deswegen nicht weiter betrachtet werden. Die beiden erstgenannten Konstruktionen sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

Der mit der Probe zu füllende Ringspalt muß so abgeschlossen werden, daß die eingefüllte Probe in ihm verbleibt. Gleichzeitig muß aber die darin erzeugte optische Anisotropie gemessen werden können, beim vorliegenden Meßverfahren also Licht durch die Probe gesandt werden. Bei einem außen liegenden Rotor wäre der Boden komplett aus Glas zu fertigen oder zumindest mit einem Ring aus Glas zu versehen. Bei einem ortsfesten Boden genügt eine lichtdurchlässige, den Polarisationszustand des durchtretenden Lichts nicht verändernde Stelle im Boden am Ort des Strahldurchtritts.

3.1.1.3 Genauigkeit der Bestimmung des Gradienten

Aufgrund der radialen Geometrie der Meßzelle nimmt die Strömungsgeschwindigkeit nicht linear von innen nach außen ab, sondern das Schergefälle ist innen etwas höher als außen. Die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom Radius r kann nach der Hydrodynamik wie folgt beschrieben werden [Bjö42]:

$$v = \frac{2\pi f r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \left(\frac{r_a^2}{r} - r \right) \quad (3.1)$$

Dabei sind f die Umdrehungsfrequenz des Rotors, r_i der Radius des inneren und r_a der Radius des äußeren Zylinders. Der Geschwindigkeitsgradient $\dot{\gamma} = -d\vec{v}/dr$ wird daher:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi f r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \left(\frac{r_a^2}{r^2} + 1 \right) \quad (3.2)$$

3 Apparativer Teil

Die folgenden Rechnungen sollen zeigen, ob es notwendig ist, diesen Effekt zu berücksichtigen oder ob das Schergefälle als konstant angenommen werden kann. Für den Grenzfall $r = r_i = 56,5 \text{ mm}$ ergibt sich $\dot{\gamma} = 357,4 \times f$, für $r = r_a = 57,5 \text{ mm}$ wird $\dot{\gamma} = 351,9 \times f$. Der Gradient fällt im Spalt von innen nach außen um 1,5 % ab. In der Auswertung wird der Gradient als konstant angenommen und für den geometrischen Mittelwert der Radien berechnet:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi f r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \left(\frac{r_a^2}{(\sqrt{r_i r_a})^2} + 1 \right) = \frac{2\pi f r_i}{r_a - r_i}, \quad (3.3)$$

wobei der Ausdruck ganz rechts dem entspricht, was man für einen nicht radial angeordneten Aufbau erwarten würde.

Der durch Ungenauigkeiten in der Geometrie der Apparatur erzeugte Fehler ist größer als der durch den nach außen hin zunehmenden Gradienten. Die Durchmesser von Rotor und Stator sind auf 0,05 mm genau bekannt, die Abweichungen von der Kreisform sind kleiner. Geht man von idealem Rundlauf der Lager aus, ergibt sich damit für den relativen Fehler in der Bestimmung der Spaltweite 0,071, wenn diese 1 mm beträgt. Dies ist die größte Fehlerquelle der Apparatur. Um sie möglichst gering zu halten, wurde die Spaltweite recht groß gewählt. Sie erschwert den Vergleich mit Messungen anderer Autoren, stört aber bei Vergleichen zwischen den eigenen Meßreihen weniger. Der durch den weiten Spalt vergrößerte Substanzbedarf sollte sich später als Nachteil erweisen.

3.1.1.4 Maximale Scherrate

Bei dem vorliegenden Aufbau mit der durch den Motor und das Getriebe vorgegebenen Höchstdrehzahl des Rotors von etwa 12 Hz, wenn das große Zahnrad am Motor montiert ist, ergibt sich damit als maximal erreichbarer Schergradient:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi f r_i}{r_a - r_i} = \frac{2\pi \cdot 12 \text{ Hz} \cdot 56,5 \text{ mm}}{57,5 \text{ mm} - 56,5 \text{ mm}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ Hz} \quad (3.4)$$

Diese Scherrate war für alle untersuchten Substanzen ausreichend. Entweder es wurde ein ausreichend großer Meßeffect erzielt oder die Taylor-Instabilität setzte ein, d. h. die Strömung war nicht mehr laminar.

3.1.1.5 Taylor-Instabilität

Auf die Moleküle der Flüssigkeit wirkt während der Scherung eine zentrifugale Kraft, die mit der Strömungsgeschwindigkeit zunimmt. Rotiert der innere Zylinder, so wirkt auf die weiter innen befindlichen Moleküle eine größere, nach außen drängende Kraft als auf die äußeren Moleküle: die Schichtung wird instabil, und bei einer von Flüssigkeit und Geräteparametern abhängenden Grenzfrequenz geht die laminare Strömung in eine nicht-laminare über. Der Geschwindigkeitsgradient ist nun nicht mehr über

3 Apparativer Teil

den ganzen Spalt konstant. Man spricht in diesem Fall vom Einsetzen der Taylor-Instabilität, benannt nach G.I. TAYLOR. Bei einer Konstruktion mit außenliegendem Rotor tritt dieses Problem nicht auf: auf die weiter außen befindlichen Moleküle wirkt eine höhere Zentrifugalkraft, da diese sich mit höherer Geschwindigkeit bewegen. Die Schichtung der Flüssigkeit wird in diesem Fall nicht durch die Zentrifugalkraft destabilisiert. Der Vorteil einer Konstruktion mit außenliegendem Rotor liegt also in der höheren Scherrate, die damit erreicht werden kann.

Nach TAYLOR [BSM39] läßt sich die größtmögliche laminare Strömung zwischen zwei Zylindern, von denen der innere als Rotor dient, durch folgende Formel abschätzen:

$$N_{kr} = \frac{\eta \pi}{2\rho} \sqrt{\frac{r_a + r_i}{0,057 r_i^2 (r_a - r_i)^3}} \quad (3.5)$$

Damit ergibt sich als maximale Drehzahl bis zum Einsetzen der Taylor-Instabilität für Zimtsäureethylester mit Werten für 30 °C:

$$N_{kr} = \frac{0.032 \text{ Pa s}}{890 \text{ kg m}^{-3}} \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{r_a + r_i}{0.057 r_i^2 (r_a - r_i)^3}} \approx 44 \text{ s}^{-1} \quad (3.6)$$

und für MBBA mit Werten für 50 °C:

$$N_{kr} = \frac{0.019 \text{ Pa s}}{1022 \text{ kg m}^{-3}} \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{r_a + r_i}{0.057 r_i^2 (r_a - r_i)^3}} \approx 23 \text{ s}^{-1} \quad (3.7)$$

Diese Formel gilt nicht mehr, wenn der Spalt sehr klein gegen den Rotordurchmesser wird, da dann die kritische Drehzahl N_{kr} gegen unendlich strebt. Taylor gibt diese Einschränkung ausdrücklich an. Für die aufgebaute Anordnung stellte sich heraus, daß die berechneten Werte etwa eine Größenordnung zu hoch lagen, die turbulente Strömung also früher einsetzte.

Da flüssige Kristalle auch in der isotropen Phase weit oberhalb des Klärpunktes eine große Strömungsdoppelbrechung zeigen, sind keine extrem hohen Scherraten notwendig. Deshalb konnte die Anordnung mit innen liegendem Rotor gewählt werden. Die konstruktiven Probleme, die bei außen liegendem Rotor auftreten, wurden so vermieden. Für die Messungen an den Alkansäuren und deren Ethylestern mit ihren deutlich kleineren Maxwell-Konstanten war der maximal erreichbare Schergradient etwas zu klein, jedoch war diese Untersuchung zum Zeitpunkt der Konstruktion der Apparatur noch nicht geplant.

3.1.1.6 Auswahl des Baumaterials

Das zur Herstellung benutzte Material muß eine hohe Formstabilität bei verschiedenen Temperaturen und einen homogenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, da sich der Spalt zwischen den Zylindern nicht verändern darf. Weiterhin sollte es gut durch Drehbank und Fräse zu bearbeiten sein, da die Geometrie einiger

3 Apparativer Teil

Einzelteile recht komplex ist. Aus diesem Grund kam nur ein metallischer Werkstoff in Frage. Der Ausdehnungskoeffizient mußte gut mit dem der verwendeten Lager übereinstimmen, um Verformung und unrunder Lauf durch mechanische Spannungen bei verschiedenen Temperaturen zu minimieren. Es wurde ein Stahl (100Cr6, Werkstoff-Nr. 1.3505) ausgewählt, der nach DIN 1013 spannungsarm gegläht wurde. Es handelt sich dabei um einen Wälzlagerstahl, der frei von Blasen, Lunkern und kleinen nicht-metallischen Einschlüssen ist, eine gute Zerspanbarkeit aufweist und auch bei längerem Lagern maßhaltig ist. Durch das Spannungsarmglühen, bei dem der Stahl einige Stunden bei ca. 650 °C getempert und dann sehr langsam abgekühlt wird, werden eventuell vorhandene Verspannungen im Material eliminiert, die sonst nach dem Bearbeiten zu Verformungen führen können. Angefertigt wurden die einzelnen Bauteile in der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie. Da es sich dabei nicht um einen rostfreien Stahl handelt, war eine schützende Oberflächenbehandlung der hergestellten Bauteile notwendig.

3.1.1.7 Korrosionsschutz

Zum Schutz vor Korrosion wurden alle stählernen Bauteile chemisch vernickelt (Chemnilyt, Fa. Blasberg). Die Dicke der aufgetragenen Nickelschicht betrug ca. 10 µm. Die Dicke der Schicht wurde eingestellt, indem die Abscheidungsdauer auf etwa eine Stunde begrenzt wurde. Die Angabe des Herstellers, daß bei frisch zubereitem Bad die Abscheidungsgeschwindigkeit ca. 10 µm pro Stunde beträgt, wurde an Probestücken getestet und mit einer Mikrometerschraube überprüft. Bei der Vernickelung durften einige Flächen nicht behandelt werden. Die Lagersitze und der Sitz des Simmerrings mußten auf exaktes Maß gedreht werden; die Stellen der Scherflächen, an denen das Licht vorbeistreift, sollten später geschwärzt werden. Auf die nicht zu vernickelnden Flächen wurde eine selbstklebende Folie aufgebracht, die auch zum Schutz der Papieretiketten auf Chemikalienflaschen benutzt wird, an den Rändern ausreichend sauber klebt und dem Vernickelungsbad widersteht.

3.1.2 Kompletter Gradiententeil

Abb. 3.2 zeigt einen Schnitt durch den gesamten, der Erzeugung des Gradienten dienenden Teil der Apparatur. Die einzelnen Bauteile sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben. Der äußere Thermostatisiermantel (1) ist rot dargestellt, der Stator (2) grün und der Rotor (3) blau. Der Rotor wird in den rot dargestellten Kugellagern (4) gelagert. Die Abdichtung der Thermostatisierflüssigkeit (TF) geschieht durch den gelb dargestellten Simmerring (5). Der Rotor wird durch einen Motor über einen Zahnriemen angetrieben, der auf der magenta dargestellten Zahnriemenscheibe (6) läuft. Das nasenförmige Gebilde (7) knapp unterhalb des unteren Lagers dient der Trennung von Probenraum und Lager. Die Flüssigkeit wird an der Stelle des Strahldurchgangs (8) oben und unten durch je eine Glasscheibe begrenzt. Die untere Glasscheibe ist

3 Apparativer Teil

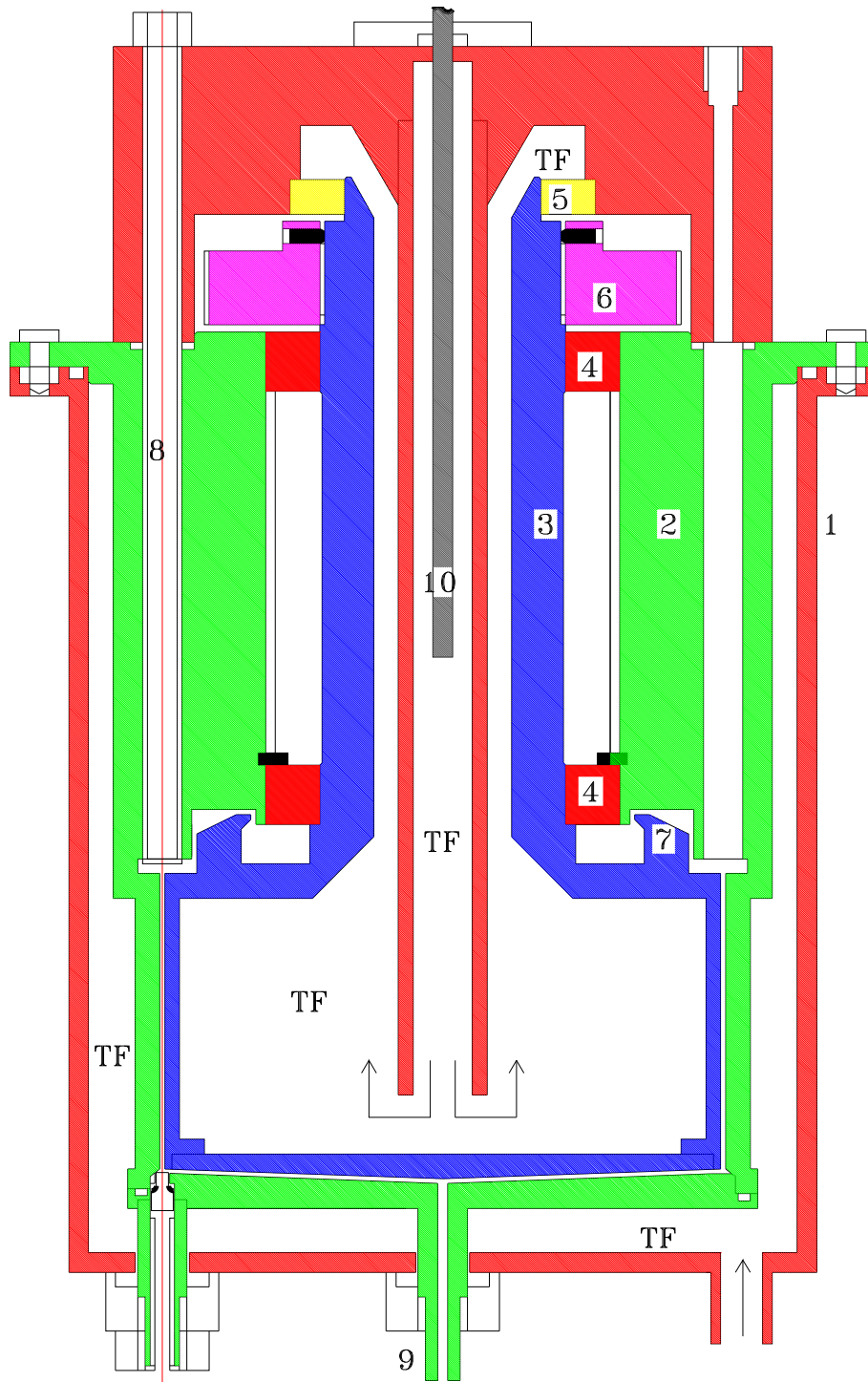


Abb. 3.2: Schnittzeichnung durch die Gradientenapparatur; 1: Äußerer Thermostatisiermantel, 2: Stator, 3: Rotor, 4: Kugellager, 5: Simerring, 6: Zahnriemenscheibe, 7: Lager, 8: Strahldurchgang, 9: Auslaß- und Einfüllöffnung, 10: Temperaturfühler, TF: Thermostatisierflüssigkeit

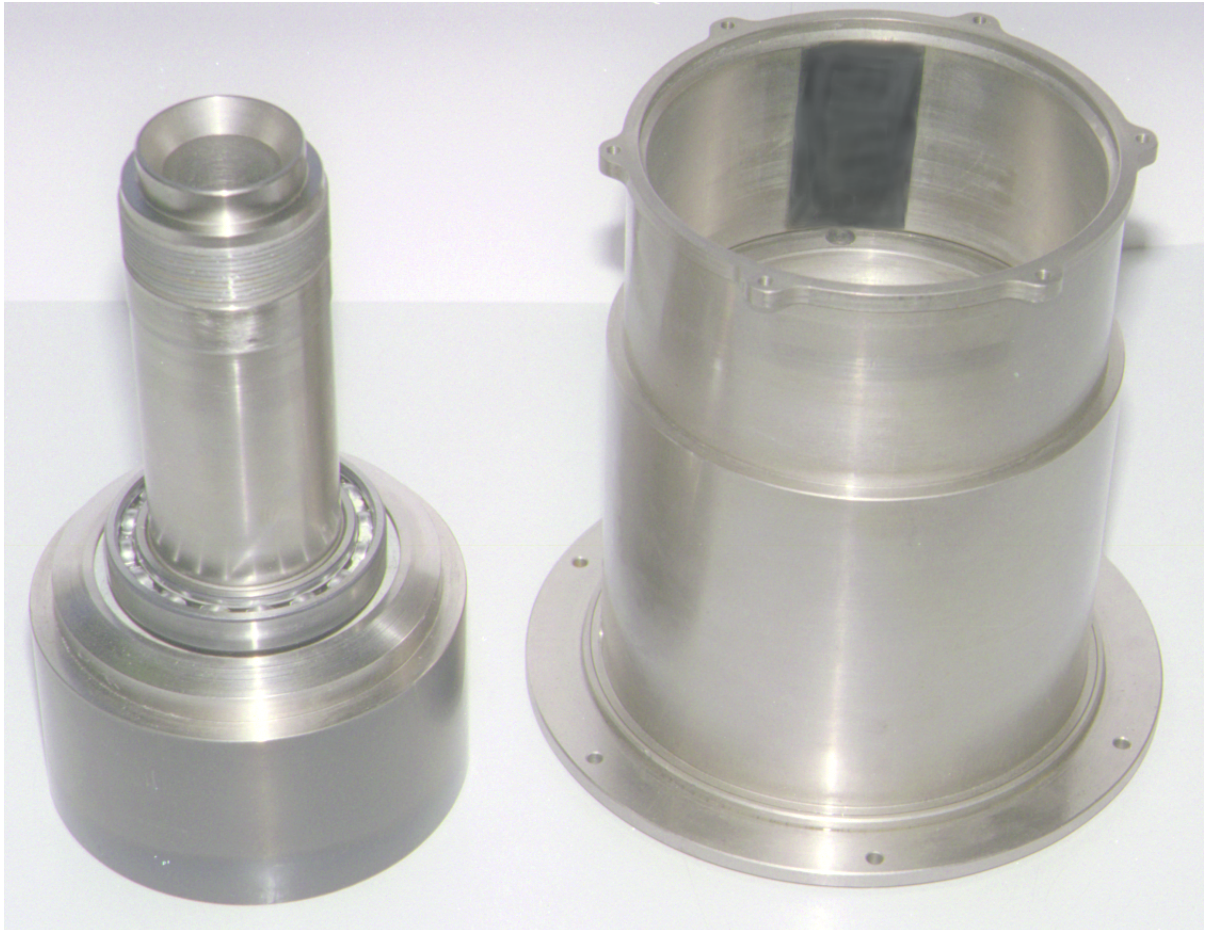


Abb. 3.3: Fotografie von Rotor und Stator, demontiert

stempelförmig gearbeitet und wird durch einen O-Ring in ihrem Sitz gedichtet. Die obere Glasscheibe ist auf ein Rohr geklebt, das durch eine Bohrung (8) in die Apparatur hineingesteckt wird. Die Bohrung auf der rechten Seite diente zum Einfüllen der Substanz. Inzwischen wird die Substanz mit einer beheizbaren Spritze durch die Auslaßöffnung (9) von unten eingefüllt, da dadurch keine Blasen im Spalt zwischen Statorboden und Rotorboden entstehen können, die bei höher viskosen Substanzen durch Aufheizen und längeres Warten entfernt werden müssen. Der schwarz dargestellte Temperaturfühler (10) wird durch eine Bohrung im Deckel in die Apparatur gesteckt. An dieser Stelle befindet sich die Thermostatisierflüssigkeit etwa in der Mitte ihres Weges durch die Apparatur.

Abb. 3.3 zeigt den Rotor und den Stator im ausgebauten Zustand. Der Stator wird zum Einbau mit der auf der Abbildung nach oben zeigenden Seite über den Rotor gestülpt.

3.1.3 Rotor

Der Rotor, in Abb. 3.4 dargestellt, dient zur Erzeugung des Geschwindigkeitsgradienten. Ganz oben befindet sich der Sitz für den Simmerring, der plan gearbeitet ist und an dem die Thermostatisierflüssigkeit nach außen abgedichtet wird. Darunter befindet sich ein Gewinde, auf das die Zahnriemenscheibe zur Kraftübertragung durch den Motor aufgeschraubt und durch drei Madschrauben befestigt wird. Der Rotor wird durch zwei auf den Lagersitzen sitzende einreihige Rillenkugellager mit Dichtscheibe (Fa. SKF) im Stator drehbar befestigt, wobei der obere Lagersitz als Schiebesitz und der untere als fester Sitz gearbeitet ist. Dadurch ist es möglich, den Rotor derart wieder aus dem Stator zu entfernen, daß das obere Lager im Stator und das untere Lager auf dem Rotor verbleibt. Dazu wird eine Abzugsvorrichtung benutzt, die außen unter den oberen Rand des Stators greift und mit der Spindel über eine Stahlplatte auf die Oberseite des Rotors drückt. Die Abzugsvorrichtung ist notwendig, da ein Lager, das mit einem engen Schiebesitz angepaßt ist, nicht durch bloße Handkraft in seinem Sitz verschoben werden kann.

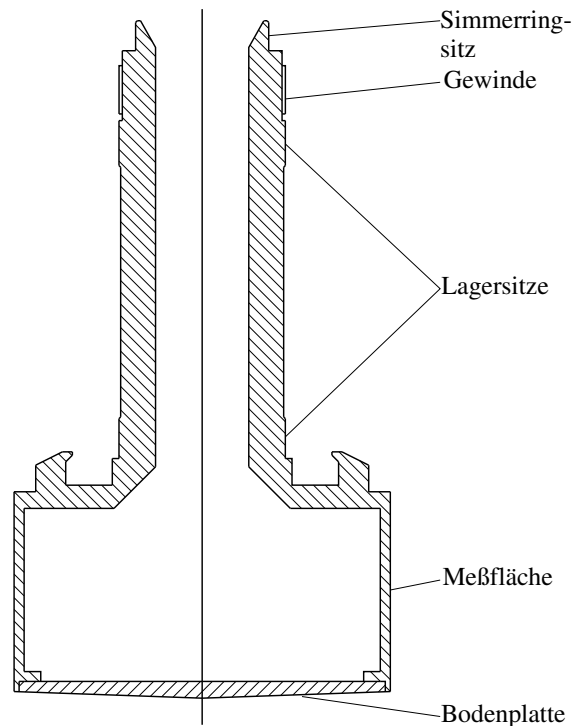


Abb. 3.4: Schnittzeichnung des Rotors

Um die Position des Rotors im Stator zu überprüfen, werden zwei O-Ringe mit etwas Lagerfett auf dem Rotorboden fixiert. Die Dicke des einen O-Ringes entspricht dem Abstand zwischen Rotor- und Statorboden, der zweite ist 0,1 mm dünner als der gewünschte Abstand. Der Statorboden wird angeschraubt, dann der Rotor um etwa eine Viertel Umdrehung verdreht und der Statorboden wieder demontiert. War die Position des Rotors korrekt, wurde der dickere Ring ein wenig verschoben, was anhand einer Schleifspur des benutzten Fettes erkennbar war. Der zweite O-Ring sollte seine Position nicht verändert haben. Die Montage erweist sich als recht knifflig, da sich der Rotor in seinem Sitz nur ruckweise bewegt und dabei stets mehrere Zehntel Millimeter verrutscht.

Um das untere Lager greift ein nasenförmiger Ring, der verhindert, daß Lagerfett in den Probenraum bzw. die zu vermessende Substanz an das Lager gelangt. Bei idealer Befüllung steht die Substanz etwa auf halber Höhe der schrägen Fläche. Man erhält durch das zusätzliche Volumen eine gewisse Toleranz für die einzufüllende

Flüssigkeitsmenge. Weiterhin kann die sich bei Erwärmung ausdehnende Flüssigkeit dorthin expandieren. Die innere Begrenzung des Meßspaltes wird durch die Scherfläche gebildet. Diese ist nicht vernickelt, sondern zuerst mit Brüniermittel (Kleverschnell-Brünierung; Fa. F. W. Klever) behandelt, durch Airbrush-Lackierung (Illu-Color Schwarz der Fa. Schoenfeld GmbH) mattschwarz lackiert und anschließend bei 150 °C eine Stunde getempert worden, um den Lack auszuhärten. Durch diese Behandlung sollen streifende Reflexionen des Meßlichts auf ein Minimum reduziert werden, da sie den Polarisationszustand des Lichts ändern und damit die Messung stören. Korrosionsschutz wird durch diese Behandlung in genügendem Maße gewährleistet.

Da der Rotor auch innen von der Thermostatisierflüssigkeit durchflossen werden sollte, mußte er hohl gearbeitet werden. Daher wurde der Boden separat gefertigt, vernickelt und dann mit einem 2-Komponentenkleber eingeklebt (Epo-tek 905, Fa. Polytec).

3.1.4 Stator

Der Stator, grün dargestellt in Abb. 3.5, ist mit sechs Schrauben hängend in einem Topf befestigt, der als äußere Begrenzung für die Thermostatisierflüssigkeit dient. In ihm befinden sich Bohrungen für die Führung der Thermostatisierflüssigkeit (in dieser Abbildung nicht sichtbar, vgl. Abb. 3.8), für die Strahldurchführung und zum Einfüllen der Substanz. Letztere wurde nur zu Anfang des Projektes genutzt, wie im Abschnitt 3.4 näher beschrieben wird. Im oberen Teil sind die beiden Lagersitze angebracht, wobei der obere Lagersitz als fester und der untere als verschiebbarer Sitz gearbeitet ist, also entgegengesetzt zum Rotor. Zwischen den beiden Lagern ist ein Rohr eingefügt und mit einem Seegerring befestigt. Das Rohr dient als Abstandshalter zwischen den Lagern, so daß diese etwas gegeneinander verspannt werden können. Dies ist erforderlich, um die Lager mit der in deren Technischen Daten geforderten Mindestbelastung zu betreiben. Die Scherfläche ist größtenteils vernickelt, nur an der Stelle, an der das Meßlicht vorbeigeführt wird, ist ein etwa 3 cm breites Segment nach dem oben im Abschnitt 3.1.3 angegebenen Verfah-

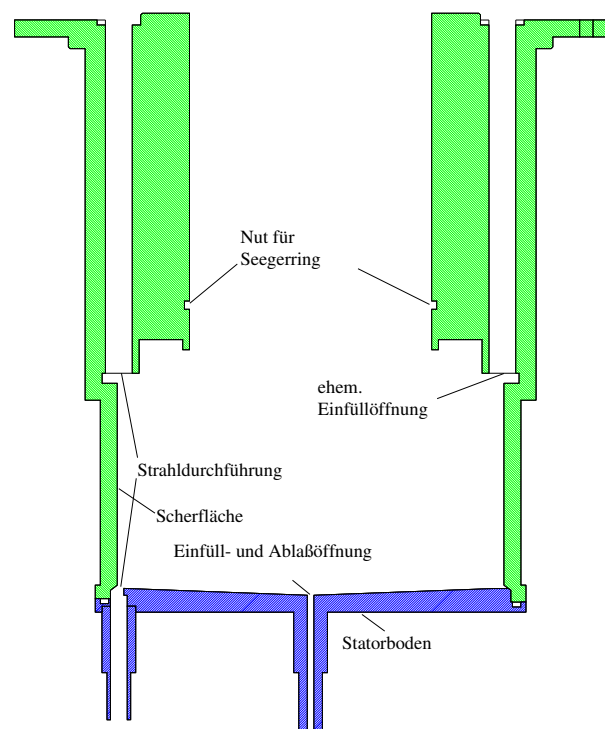


Abb. 3.5: Schnittzeichnung des Stators mit Boden

3 Apparativer Teil

ren geschwärzt. Der Boden des Stators (blau) wird mit sechs Schrauben am Oberteil befestigt und mit einem in einer Nut liegenden O-Ring gedichtet.

Bei der ersten Anfertigung des Stators ist die Scherfläche beschädigt worden. Beim Bohren des Loches für das Strahlrohr wurde zu tief gebohrt, und der Bohrer entfernte auch noch ein 6 mm langes Stück der Scherfläche. Dies entspricht 10 % der Gesamtlänge der Meßstrecke, auf der die Strömung völlig undefiniert ist. Eine Reparatur schien mit sinnvollem Aufwand nicht möglich, deswegen wurde entschieden, den Stator neu anfertigen zu lassen.

Der Stator ist bei der Neuanfertigung auch leicht modifiziert worden, so daß der Spalt zwischen Rotor- und Statorboden jetzt nur noch 1 mm statt 2 mm beträgt. Dazu wurde der untere Rand des Statoroberteils 1 mm dünner ausgelegt, so daß der Statorboden näher an den Rotor heranrückt.

Dadurch ist die pro Messung benötigte Substanzmenge um knapp 15 ml reduziert worden. Der Spalt zwischen Rotor und Stator war zuerst größer ausgelegt worden, um die Wärmeentwicklung zu reduzieren und die Störung der Strömung im Meßspalt möglichst gering zu halten. Dieser Störeffekt wurde bei der Überarbeitung der Konstruktion aber als klein eingestuft. Der durch den Umbau erzielte geringere Substanzverbrauch ist hingegen von großem Vorteil.

Bei der bis dahin angewandten Einfüllmethode füllte sich der engere Spalt zwischen Rotor- und Statorboden nicht mehr vollständig mit der Substanz, sondern es blieben Luftblasen zurück, die während der Messung in unregelmäßigen Abständen in den Weg des Meßlichts gerieten und dieses so blockierten. Daher wurde die Einfüllmethode geändert: die Substanz wurde durch die vorher zum Ablassen der Flüssigkeit im Boden angebrachte Öffnung auch eingefüllt. Die Prozedur wird in Abschnitt 3.4 beschrieben.

3.1.5 Antrieb des Rotors

In Abb. 3.6 ist die Antriebseinheit in einer Skizze dargestellt. Gradientenapparat und Motor sind in einer Aluminiumplatte montiert, der Motor ist in eine weitere, verschiebbare und mit Schrauben fixierbare Platte eingesetzt, um den Abstand zum Rotor zu verändern und damit den Zahnriemen spannen zu können.

Der Rotor wird von einem Gleichstrommotor mit Tachogenerator (Fa. Mattke, RX 320E) angetrieben, der über einen getakteten Regler (Fa. Mattke, MTR 24..70/8) angesteuert wird. Der Tachogenerator ermöglicht es, den Motor in beide Drehrichtungen auf beliebige Drehzahlen zwischen Stillstand und Höchstdrehzahl zu regulieren und dabei die eingestellte Drehzahl stabil zu halten. Die Kraftübertragung geschieht durch einen Zahnriemen. Der Rotor ist mit einer Zahnriemenscheibe mit 60 Zähnen

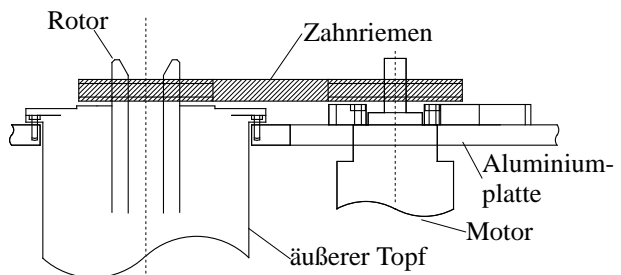


Abb. 3.6: Antrieb des Rotors

3 Apparativer Teil

versehen. Im Deckel der Apparatur sind zwei Durchführungen für den Zahnriemen angebracht. Für die Motorseite stehen zwei Zahnriemenscheiben mit 60 bzw. 25 Zähnen für verschiedene Untersetzungen zur Verfügung. Eine weitere Untersetzung von $2,9 : 1$ geschieht durch ein am Motor angebrachtes Planetengetriebe. Durch die Verwendung eines Zahnriemens wird Schlupf bei der Kraftübertragung vermieden, so daß die Drehzahlbestimmung auch am Motor geschehen kann. Dazu ist am Motorgehäuse eine Lichtschranke angebracht, die von einer an der Motorachse angebrachten Lochscheibe mit 45 Bohrungen unterbrochen wird. Davon ausgehend wird die Geschwindigkeit mit zwei verschiedenen Verfahren bestimmt. In der ursprünglichen Version wurde folgendes Verfahren angewandt:

Ein Zähler addiert die Unterbrechungen über ein bestimmtes Zeitintervall und gibt die Frequenz über ein LCD aus. Aus dieser Frequenz und der Untersetzung zwischen Motor und Rotor kann die Drehzahl des Rotors präzise bestimmt werden. Die Summationszeit kann auf 1, 10 und 100 Sekunden eingestellt werden. Dadurch ist es möglich, bei kleinen Drehzahlen durch lange Summation genau zu messen und bei höheren Drehzahlen die Wartezeiten bei gleicher relativer Genauigkeit zu verkürzen. Die angezeigten Werte werden vom Bediener notiert.

Als die Messungen rechnergesteuert durchgeführt werden sollten, mußte ein automatisiertes Verfahren zur Bestimmung der Drehzahl gefunden werden. Dazu wird nach einigen anderen Versuchen der Referenzeingang des Lock-In-Verstärker genutzt, der die Frequenz der durch die Lichtschranke erzeugten Pulse direkt bestimmen kann und diese über die Datenleitung an den Steuerrechner übergibt.

3.1.6 Durchführung des Meßstrahls durch die Zelle

Das zum Messen verwandte Licht tritt von oben in ein Rohr ein (im folgenden Strahlrohr genannt), das in Deckel und Stator gesteckt wird und an dessen unterem Ende eine angeklebte Glasscheibe als oberer Abschluß für den Probenraum fungiert. Eine solche Scheibe ist notwendig, um eine einwandfrei glatte Eintrittsfläche des Lichts in die Probe zu erhalten. Die Glasscheibe wurde aus einem Objektträger für die Mikroskopie auf den passenden Durchmesser zugeschliffen, wobei die Kanten mit einer Fase versehen wurden, um beim Einsetzen in die Apparatur keine Splitter abzubrechen. Angeklebt wurde die Glasscheibe mit einem 2-Komponentenkleber (Fa. UHU, Plus 2000 endfest). Um die Spannungsdoppelbrechung in der Glasscheibe möglichst gering zu halten, wurde die Klebung über Nacht bei Raumtemperatur belassen und dann für eine Stunde bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ofen ausgehärtet. Der Kleber hat dann schon weitgehend abgebunden und die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Metall führen nicht mehr dazu, daß das Glas bei Raumtemperatur unter mechanischer Spannung steht, was die Haltbarkeit der Klebung beeinträchtigen könnte. Daß dann bei Raumtemperatur keine Spannungsdoppelbrechung im Glas vorliegt, ist ein willkommener Nebeneffekt. Bei Messungen bei hoher und tiefer Temperatur tritt

3 Apparativer Teil

trotzdem Spannungsdoppelbrechung auf. Diese stört das Meßverfahren nicht, wenn die Einbaulage des Strahlrohres während einer Messung nicht verändert wird.

Der Strahl durchsetzt den Probenraum, wobei alle Teile der Scherflächen, mit denen er streifend in Berührung kommen kann, geschwärzt worden sind. Die Methode zur Schwärzung ist im Abschnitt 3.1.3 beschrieben.

Für den Austritt des Meßlichts ist im Boden des Stators ein Rohr eingesetzt. Dieses Rohr war mit einer tellerartigen Verbreiterung an einem Ende versehen und mit dieser in eine passend ausgefräste Vertiefung im Statorboden eingeklebt. Das Rohr wurde dann durch den äußeren Thermostatisiermantel (rot) durchgeführt und mit einer Überwurfmutter (gelb) und einem O-Ring abgedichtet. Thermostatisiermantel und Überwurfmutter sind in Abb. 3.7 dargestellt, die restlichen Bauteile sind so nicht mehr vorhanden.

Diese Konstruktion erwies sich als nicht dauerhaft stabil. Die Klebung wurde konstruktionsbedingt stark auf Zug belastet und von dem Temperiermedium umströmt. Dies führte nach einigen zehn Stunden Betriebszeit, insbesondere bei Messungen bei höheren Temperaturen, zu einem Adhäsionsbruch der Klebung: das Rohr riß aus dem Statorboden aus. Nach einigen Versuchen mit verschiedenen Klebern wurde dann eine Neukonstruktion beschlossen. Das ehemals eingeklebte Rohr wurde nun mit einer Ofenlötung unter Schutzgasatmosphäre hart eingelötet. Diese Konstruktion wurde nicht von Anfang an verwandt, da die Ofenlötung nicht im Hause von der mechanischen Werkstatt durchgeführt werden konnte, sondern bei einer spezialisierten Firma in Auftrag gegeben werden mußte. Diese Verbindung hat bis zum Abbau der Apparatur standgehalten.

Als ein ebensolches Problem erwies sich die Befestigung des unteren Glasbauteils, welches die Meßzelle nach unten abdichtet und durch das das Meßlicht wieder austreten sollte. Eine Glasscheibe von 5 mm Durchmesser wurde in eine passende Vertiefung in den Statorboden eingeklebt. Auch diese Klebung löste sich nach einigen Messungen bei höherer Temperatur. Daher wurde im Zuge der Neukonstruktion des Statorbodens auch die eingeklebte Glasscheibe ersetzt. Als endgültige Konstruktion kam die in Abb. 3.7 dargestellte Version zum Einsatz. Abb. 3.7 ist eine Ausschnittvergrößerung der rechten unteren Ecke von Abb. 3.2, in der ein Schnitt durch den gesamten Gradiententeil gezeigt wird.

In das in den Statorboden (grün) eingelötete Rohr (grün) wird ein Glasstempel (magenta) eingesetzt, der mit einem O-Ring gegen eine Bohrung im Statorboden gedichtet wird. Der zur Dichtung benötigte Anpreßdruck wird durch eine Messinghülse (türkis) erzeugt, die

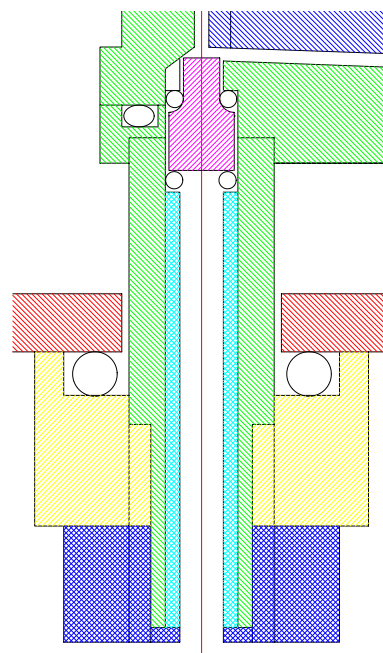


Abb. 3.7: Untere Strahldurchführung

3 Apparativer Teil

über einen weiteren O-Ring auf den Glasstempel drückt. Dieser zweite O-Ring dient lediglich dem Schutz des Glasstempels; er soll die mechanische Belastung verringern und ein dadurch verursachtes Abbrechen der unteren Kante des Stempel verhindern. Die Messinghülse wird ihrerseits durch eine Überwurfmutter (dunkelblau) gegen O-Ring und Glasstempel gedrückt. An dem Rohr ist ein für beide Überwurfmutter passendes Gewinde angebracht.

Der Glasstempel wurde wie folgt hergestellt: eine Glasscheibe, deren Dicke der gewünschten Höhe des Stempels entspricht, wird mit einem Glasschneider so zurechtgeschnitten, daß sie an allen Stellen noch breiter als der größte Durchmesser des Stempels ist. Diese Scheibe wird auf das Ende eines Stahlstabes geklebt. Der Stab wird in eine Führung gesteckt, die eine Drehung des Stabes ermöglicht und dessen Längsachse parallel zur Schleifscheibe fixiert. Eine weitere Führung gewährt das Verschieben des Stabes senkrecht zu einer Schleifscheibe. Wird das Ende des Stabes mit der Glasscheibe nun unter ständigem Drehen langsam näher an die Schleifscheibe herangeführt, so formt sich das aufgeklebte Glasstück langsam zu einem Zylinder. Erreicht der Durchmesser des Zylinders den großen Durchmesser des Stempels, so beendet man den Schleifvorgang.

In einem zweiten Schritt wird der Stab in das Futter einer Drehbank eingespannt und langsam (mit einigen Hertz) gedreht. Auf den Support der Drehbank wird ein motorbetriebener Schleifstein montiert. Der Durchmesser des Schleifsteins sowie sein Anstellwinkel zum Glaszylinder werden so gewählt, daß der beim Schleifen entstehende Verrundungsradius etwa dem in Abb. 3.7 entspricht. Genau beachtet werden muß Durchmesser des dünnen Teils sowie die Position der Verjüngung, damit der Stempel das Loch im Statorboden genau ausfüllt. Der Stempel soll glatt mit dem Statorboden abschließen, um keine Verwirbelungen auszulösen und einen großen Durchmesser haben, um den Lichtstrahl nicht zu beeinflussen.

3.1.7 Thermostatisierung

Bei der Untersuchung von Phasenumwandlungen ist die Temperatur eine zentrale Größe. Bei der Annäherung an den Umwandlungspunkt sollen daher kleinste Schritte möglich sein, die Schwankungen müssen sehr gering sein und die Bestimmung der Temperatur muß so genau wie möglich erfolgen.

3 Apparativer Teil

Bei der Konstruktion der Apparatur ist größter Wert auf gute Thermostatisierbarkeit gelegt worden, da bei der Untersuchung einer divergenten Umwandlung so nah wie möglich am Umwandlungspunkt, in diesem Fall dem Klärpunkt, gemessen werden soll. Alle Wand- und Bodenflächen der Meßzelle, die mit der zu untersuchenden Substanz in direktem Kontakt stehen, sind nur wenige Millimeter dick und auf der Rückseite von Thermostatisierflüssigkeit umflossen. Abb. 3.8 zeigt den Weg der Thermostatisierflüssigkeit durch die Apparatur. Der in dieser Abbildung gezeigte Schnitt ist um 90° gegen den in Abb. 3.2 gezeigten gedreht. Die Thermostatisierflüssigkeit umfließt nach Eintreten in die Apparatur den Stator, wird durch Bohrungen im Deckel und ein Führungsrohr bis fast zum Boden des hohl gearbeiteten Rotors geleitet und fließt zwischen Führungsrohr und Wandung wieder nach oben.

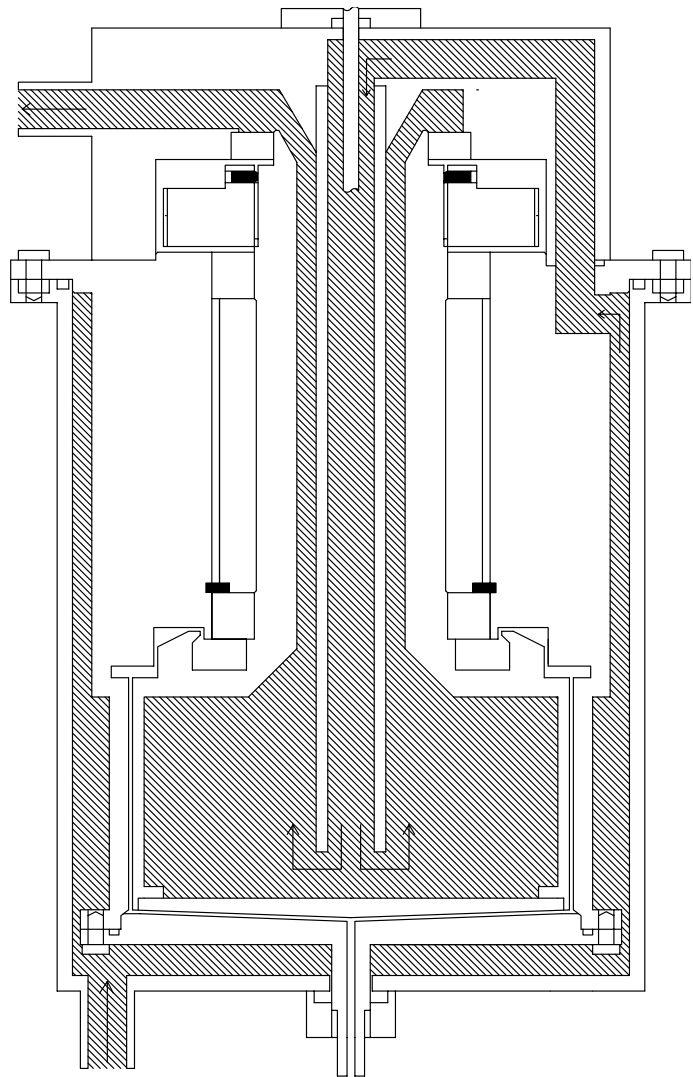


Abb. 3.8: Fluß des Temperiermediums

Durch weitere Bohrungen im Deckel fließt das Öl aus der Apparatur zum Thermostaten zurück. Die Abdichtung zwischen dem sich drehenden Rotor und dem ruhenden Deckel geschieht durch einen Simmerring, der in den Deckel eingesetzt ist und mit seiner Dichtlippe auf der dafür vorgesehenen Fläche des Rotors aufliegt.

Dies erlaubt, bei Verwendung eines geeigneten Thermostaten, die Regelung der Temperatur auf $\pm 0,02$ K, ohne allzu lange Zeit auf die Einstellung des Temperaturgleichgewichts warten zu müssen. Auch wird eine gute Abführung der im Spalt bei Scherung auftretenden Reibungswärme gewährleistet.

3.1.7.1 Thermostat

Ein sehr guter Umwälzthermostat, der zu Beginn dieses Projektes erhältlich war, ist der C6CP der Fa. Lauda. Der Thermostat erlaubt es, die Parameter im Regelkreis auf die Anwendung anzupassen. Durch Optimierung der Regelparameter können der Einschwingvorgang bei Änderung der Solltemperatur kurz gehalten sowie die Amplitude der Temperaturschwankungen der Temperierflüssigkeit innerhalb der Apparatur auf Werte von etwa $\pm 0,02$ K reduziert werden. Durch die puffernde Wirkung der Wärmekapazität der Bauteile der Apparatur selbst sind die am eigentlichen Probenort ankommenden Temperaturschwankungen nochmals geringer. Abb. 3.9 zeigt den Temperaturverlauf im Thermostaten sowie in der Apparatur nach einer Temperaturänderung von 4 K. Das entspricht dem größten Temperatursprung, der während der Meßreihen auftritt.

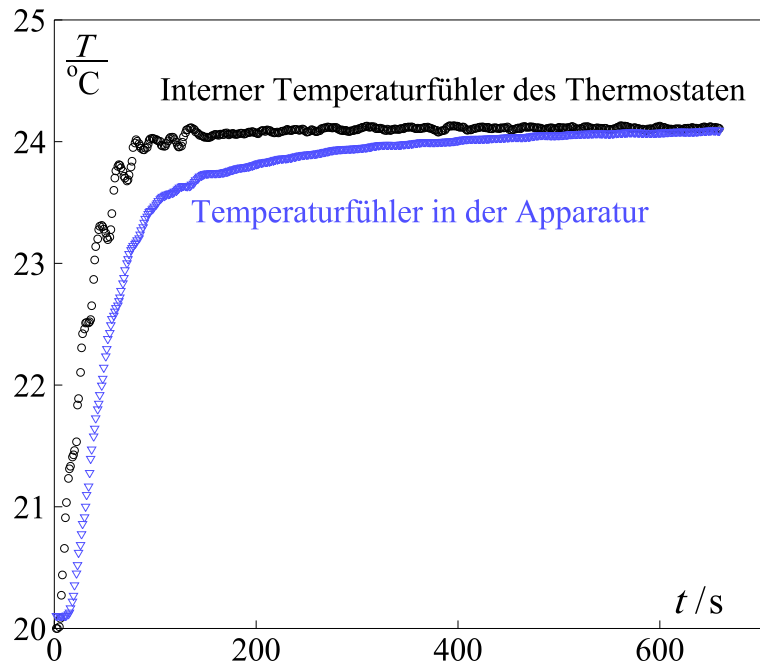


Abb. 3.9: Einschwingverhalten des Thermostaten

Durch die puffernde Wirkung der Wärmekapazität der Bauteile der Apparatur selbst sind die am eigentlichen Probenort ankommenden Temperaturschwankungen nochmals geringer. Abb. 3.9 zeigt den Temperaturverlauf im Thermostaten sowie in der Apparatur nach einer Temperaturänderung von 4 K. Das entspricht dem größten Temperatursprung, der während der Meßreihen auftritt.

In Abb. 3.10 ist der Einschwingvorgang für Sprünge von 0,01, 0,02 und 0,04 K aufgetragen, in dieser Reihenfolge von unten nach oben. Diese Sprünge treten bei Messungen in der Nähe des Klärpunkts von Flüssigkristallen auf. Die neue Temperatur ist in diesen Fällen nahezu augenblicklich erreicht. Zu Anfang der Kurven fehlen einige Meßpunkte, da die Datenaufnahme erst mit dem Start einer Subroutine beginnt, die die Änderung der Temperatur überwacht und entschei-

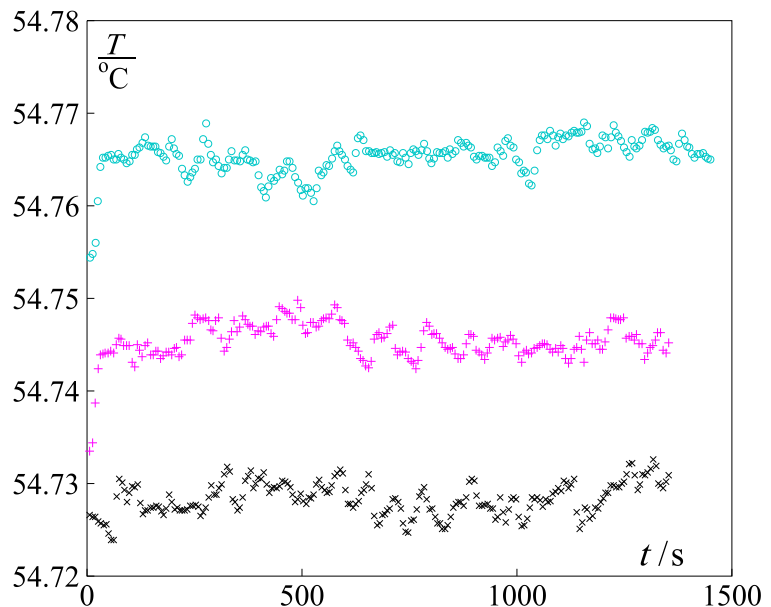


Abb. 3.10: Sprungantwort und Schwankung der Temperatur

3 Apparativer Teil

det, wann die Zieltemperatur erreicht ist. Dargestellt ist die vom Fühler in der Apparatur aufgenommene Temperatur.

Der Thermostat kann über eine serielle RS232-Schnittstelle an den Steuerrechner angeschlossen werden. Dies ist notwendig, um ohne manuelles Eingreifen des Bedieners Meßreihen in Abhängigkeit von der Temperatur aufnehmen zu können. Der C6CP erlaubt das Setzen und Auslesen der Solltemperatur sowie das Auslesen der vom internen Fühler gemessenen Temperatur. Weitere Funktionen sind vorhanden, wurden aber für die Anwendung nicht benötigt.

Um Störungen in der Kühlwasserversorgung des Thermostaten zu minimieren, wird der Kühlwasseranschluß an einem Druckregler mit nachgeschalteter Kapillare betrieben, so daß die Durchflußmenge über den Druck eingestellt werden kann. Damit können sowohl Druckschwankungen in der Wasserversorgung des Gebäudes als auch quellende Dichtungen im Wasserhahn ausgeglichen werden.

Gegen Ende des Projektes wurde überlegt, einen in der Arbeitsgruppe in einem anderen Projekt [Ney03] parallel entwickelten Thermostaten, der eine Temperatureinstellung auf etwa 1 mK Genauigkeit erlaubt, zu verwenden. Dieser Gedanke wurde jedoch wieder verworfen. Der Thermostat ist auf die Verwendung mit Wasser ausgelegt; einige Dichtungen und Klebungen hätten bei der Verwendung von Parafinöl statt Wasser, wie es beim Betrieb an der hier beschriebenen Apparatur notwendig gewesen wäre, wahrscheinlich nicht standgehalten. Des weiteren weist der Weg für die Thermostatisierflüssigkeit durch die Apparatur einen relativ hohen Strömungswiderstand auf, weswegen die Pumpleistung des Thermostaten hätte erhöht werden müssen. Die erreichbare Genauigkeit ist nur für Wasser bekannt, bei Öl wäre wahrscheinlich die Genauigkeit von 1 mK nicht erreicht worden. In einer anderen Veröffentlichung [BKS00] der Arbeitsgruppe ist dieser Thermostat zu einer hochgenauen Messung der Cotton-Mouton-Konstante flüssiger Kristalle eingesetzt worden, wobei die Temperatur auf 1 mK eingestellt werden konnte.

3.1.7.2 Tieftemperaturmessungen

Bei der Vermessung der nicht mesogenen Substanzen soll, wann immer möglich, bis an den Schmelzpunkt herunter gemessen werden. Da viele dieser Schmelzpunkte deutlich unterhalb der mit Kühlung durch Leitungswasser erreichbaren Temperatur liegen, muß mit einem Kryostaten gearbeitet werden. Leider ist keiner der vorhandenen Kryostaten durch den Steuerrechner regelbar. Deswegen wird der auch bei hohen Temperaturen eingesetzte C6CP weiter genutzt, jedoch ist ein Kryostat an seinen Kühlkreislauf angeschlossen. Zwar ist bei diesem Aufbau nur eine wesentlich schlechtere Temperaturkonstanz erreichbar, doch werden die auftretenden Schwankungen von etwa $\pm 0,05$ K als vertretbar eingeschätzt. Die tiefste mit dieser Konfiguration erreichbare Temperatur liegt bei etwa -20 °C, bedingt durch die Kühlleistung des Kryostaten.

Bei diesem Aufbau muß die Temperatur des Kryostaten gelegentlich durch den Bediener geändert werden, damit die Kühlleistung am C6CP im für die Regelkonstanz

optimalen Bereich lag. Wenn die Temperatur erreicht ist, bei der die Kühlleistung wieder durch Leitungswasser erbracht werden konnte, wurde der Kryostat abgeschaltet und das Leitungswasser an die Kühlleitung angeschlossen.

3.1.7.3 Thermische Isolation des Gradiententeils

Da Messungen im Bereich von -20 bis 95 °C durchgeführt werden, ist eine gute Isolierung der Apparatur notwendig. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen führt die Luftfeuchtigkeit sonst dazu, daß sich Reif an ungeschützten Stellen der Außenwand absetzt, der bei längerem Betrieb auch zu einer Störung im Weg des Lichts führen kann.

Zur Isolation ist die Apparatur mit einem Mantel aus Styrodur[®] versehen worden. Dazu wurden aus Styrodur-Platten mit einem heißen Metalldraht Segmente ausgeschnitten, die dann entweder zusammengeklebt wurden und so über die Apparatur gestülpt werden konnten, oder durch einfaches fixieren mit Gummibändern an der Apparatur befestigt wurden. Die Segmente sind ausreichend dick, um an den Stoßkanten der Segmente entstehende kleine Spalte nicht störend wirken zu lassen.

3.1.7.4 Temperiermedium

Die Wahl des Temperiermediums ist durch einige Randbedingungen eingeschränkt. Wasser, welches sich durch geringe Viskosität und hohe Wärmekapazität vorzüglich eignen würde, sollte nicht verwandt werden, da die Apparatur aus nicht korrosionsbeständigem Stahl gefertigt wurde. Die Oberflächen sind zwar chemisch vernickelt (vgl. Abschnitt 3.1.1.7), doch hätte der Kontakt mit Wasser bei Temperaturen von über 90 °C wahrscheinlich doch zu Korrosion in den Kanälen für das Temperiermedium geführt. Die Nickelschicht wies besonders an Kanten kleinste Risse auf, an denen sich schnell Roststellen gebildet hätten. Dieser Effekt war nach einigen Jahren an äußeren Kanten der Apparatur, die Kontakt zur Laborluft hatten, festzustellen. Die im Laufe dieser Arbeit vermessenen Substanzen führten zu keiner merklichen Korrosion innerhalb der Apparatur.

Des weiteren ist der Rotor mittels eines Simmerrings gegen die Apparatur abgedichtet. Dieser bedarf einer gewissen Schmierung, die von reinem Wasser, insbesondere bei höherer Temperatur, nicht geleistet werden kann.

Aus diesen Gründen dient statt Wasser Parafinöl als Thermostatisierflüssigkeit. In Abhängigkeit des für die Messung interessierenden Temperaturbereichs wurden zwei verschieden viskose Parafinöle eingesetzt. Die durch die im Vergleich zu Wasser geringere Wärmekapazität der Parafinöle verursachten stärkeren Schwankungen in der Temperatur der Thermostatisierflüssigkeit wirken sich durch die puffernden Eigenschaften der Apparatur nur wenig aus.

3.1.7.5 Reibungswärme

Die Gradientenerzeugung selbst führt auch zu einer Verminderung der Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur: durch die Scherung wird, abhängig von Schergeschwindigkeit und Viskosität der Flüssigkeit, Energie dissipiert, was zu einer Erwärmung der gescherten Substanz im Spalt und damit zu einem nicht vermeidbaren Fehler führt. Der durch diese Erwärmung entstehende Fehler soll im folgenden abgeschätzt werden.

Die freigesetzte Leistung L ist

$$L = \vec{K}\vec{v} = F\eta \frac{d\vec{v}}{dr} \vec{v} = 2\pi r_i h \eta \frac{2\pi f r_i}{r_a - r_i} 2\pi f r_i \quad ,$$

$$L = \frac{h\eta f^2 (2\pi r_i)^3}{r_a - r_i} \quad . \quad (3.8)$$

Dabei entspricht \vec{K} der Reibungskraft, \vec{v} der Geschwindigkeit der Scherflächen gegeneinander, F der Fläche, auf der geschert wird und η der dynamischen Viskosität. Das Wärmeleitungsproblem kann wegen $r_a - r_i \ll r_i$ als eindimensionales Problem behandelt werden, wobei y die Ortskoordinate senkrecht zur Mantelfläche darstellt, mit $y = 0$ in der Spaltmitte. Die Differentialgleichung der Wärmeleitung mit homogener verteilter Wärmequelle lautet dann [FvM61]

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{q_v}{c\rho} \quad , \quad (3.9)$$

dabei ist λ die Wärmeleitfähigkeit, c die Wärmekapazität, ρ die Dichte des Stoffes und q_v die pro Volumen freigesetzte Leistung. Für den stationären Fall gilt

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad .$$

Durch Umformung erhält man

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = -\frac{1}{\lambda} q_v$$

und durch zweifache Integration über den Ort y ergibt sich für T

$$T = -\frac{q_v}{2\lambda} y^2 + ay + b \quad . \quad (3.10)$$

Die Temperaturverteilung ist unter diesen Bedingungen symmetrisch, daher kann $a = 0$ gesetzt werden. Die Temperatur am Rand kann beliebig angesetzt werden; sie entspricht der vom Thermostaten eingestellten Temperatur. Als neue Variable wird die Temperaturdifferenz zum Rand ΔT eingeführt. Die Randbedingung für diese Variable ist

$$\Delta T = 0 \quad \text{für} \quad y = \pm \frac{r_a - r_i}{2}$$

3 Apparativer Teil

und daher

$$\Delta T = -\frac{q_v}{2\lambda} \left(y^2 - \left(\frac{r_a - r_i}{2} \right)^2 \right) \quad . \quad (3.11)$$

Die maximale Temperaturdifferenz in der Mitte des Spalts bei $y = 0$ ergibt sich also zu

$$\Delta T_{max} = \frac{q_v}{2\lambda} \frac{(r_a - r_i)^2}{4} \quad . \quad (3.12)$$

Die Leistung pro Volumen erhält man aus Gl. (3.8) und dem Volumen zwischen den beiden Zylinderwänden

$$q_v = \frac{L}{V} = \frac{\frac{h\eta f^2 (2\pi r_i)^3}{r_a - r_i}}{2\pi r_i h (r_a - r_i)} = \frac{\eta (2\pi f r_i)^2}{(r_a - r_i)^2} \quad . \quad (3.13)$$

Durch einsetzen von Gl. (3.13) in Gl. (3.12) erhält man

$$\Delta T_{max} = \frac{\eta (2\pi f r_i)^2 (r_a - r_i)^2}{8\lambda (r_a - r_i)^2} = \frac{\eta (\pi f r_i)^2}{2\lambda} \quad . \quad (3.14)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ wurde mit $0,13 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ angenommen, da keine Meßwerte für die untersuchten Verbindungen vorliegen. Die angesetzte Wärmeleitfähigkeit entspricht der von chemisch ähnlichen Substanzen (Toluol, Xylol, Mesitylen) [dAL67]. Für 4O6 mit einer Viskosität von $\eta = 23 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ direkt oberhalb des Klärpunktes und einer etwas höher als üblich angesetzten maximalen Umdrehungsfrequenz von $0,5 \text{ Hz}$ bei der Messung ergibt sich damit $\Delta T_{max} = 0,0007 \text{ K}$. Damit liegt ΔT_{max} weit unterhalb der Schwankungsbreite der Thermostatisierung und wird vernachlässigt. Bei einer Umdrehungsfrequenz von 1 Hz ergäbe sich $\Delta T_{max} = 0,0028 \text{ K}$. Auch das wäre noch wenig.

3.1.7.6 Messung der Temperatur

Die Temperatur wurde im Temperiermedium gemessen, etwa in der Mitte ihres Weges durch die Apparatur. Die Messungen erfolgten beim überwiegenden Teil der durchgeführten Experimente mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Thermometer [Ney03]. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Platindraht-Widerstandsmessung mit einem Pt100-Temperaturfühler. Die ermittelte Temperatur wird auf einem Display dargestellt und kann über eine RS232-Schnittstelle an einen Rechner übertragen werden. Das Meßgerät besitzt eine Auflösung von $0,1 \text{ mK}$; die Abweichung bei einer Kalibrierung mit einem geeichten Thermometer (Fa. Paar, MKT 25), welches eine absolute Genauigkeit von 1 mK aufweist, betrug im relevanten Meßbereich durchgängig weniger als 3 mK .

Bei frühen Messungen wurde ein Digitalthermometer des Typs R44/2 der Fa. Luda eingesetzt, welches mit einem Satz geeichter Quecksilberthermometer der Firma

Brandt auf seine Genauigkeit geprüft wurde. Es ergaben sich im Bereich von 20–80 °C Abweichungen von 0,01–0,03 K, die nicht weiter berücksichtigt wurden. Die Anzeigegenauigkeit beträgt 0,01 K.

3.2 Optischer Aufbau

3.2.1 Lichtquelle und Polarisation des Lichts

Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser (Fa. Spindler & Hoyer, Modell 45-5p), der monochromatisches, linear polarisiertes Licht der Wellenlänge 632,8 nm liefert. Monochromatisches Licht wurde eingesetzt, um Dispersionserscheinungen auszuschließen. Durch eine Lochblende werden störende sekundäre Moden des Lasers ausgeblendet. Da der Polarisationsgrad des Lasers nur bei ca. 500:1 liegt, wird zur Verbesserung ein Polarisator (Glan-Thompson-Prisma) eingesetzt, das den Polarisationsgrad auf ca. 10⁵:1 erhöht. Die Polarisationsebene des Lichts ist parallel zum Geschwindigkeitsgradienten eingestellt.

3.2.2 Pockelszelle

Einige Kristalle werden durch Anlegen einer elektrischen Spannung optisch doppelbrechend. Dieser Effekt wird als elektrooptischer Effekt bezeichnet. In Abhängigkeit von den Symmetrieeigenschaften des Materials unterscheidet man zwischen linearem elektrooptischen Effekt (Pockels-Effekt) und quadratischem elektrooptischen Effekt (Kerr-Effekt). Die Phasenverschiebung zwischen zwei aufeinander senkrecht stehenden Polarisationskomponenten hängt dabei linear bzw. quadratisch von der elektrischen Feldstärke ab. Beim Pockels-Effekt wird weiterhin noch zwischen dem longitudinalen und dem transversalen Pockels-Effekt unterschieden, in Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Feldes. Bei einem Feld in Richtung der Ausbreitungsrichtung des Lichts spricht man vom longitudinalen Effekt, bei einem Feld senkrecht dazu vom transversalen.

In dieser Arbeit wurde eine Pockelszelle aus Kaliumdideuteriumphosphat (KD₂PO₄) in longitudinaler Bauart zur Kompensation der optischen Anisotropie verwandt (Fa. Gsänger, Modell PZ7). Die an die Pockelszelle angelegte Gleichspannung führt zu einer Phasenverschiebung zwischen den Komponenten des Lichts. Damit wird die in der Meßzelle durch Strömungsdoppelbrechung erzeugte Verschiebung kompensiert. Man bezeichnet dieses Bauteil daher auch als elektrooptischen Kompensator.

3 Apparativer Teil

Die Halbwellenspannung U_π ¹ einer Pockelszelle ändert sich mit der Temperatur um etwa 1% pro Kelvin.² Eine Meßreihe läuft meist über mehrere Tage und die Raumtemperatur ändert sich im Verlauf eines Tages um mehrere Kelvin, da das Labor nicht klimatisiert ist. Bei den manuellen Messungen zu Beginn des Projektes wurde vor jeder Meßreihe die Halbwellenspannung der Pockelszelle neu bestimmt. Dazu wurde der Analysator parallel zum Polarisator eingestellt und die Polarisationssebene durch Anlegen von U_π gedreht. Die Spannung, bei der dann keine Intensität mehr am Detektor ankam wurde notiert. Danach wurde der Analysator wieder in die zum Polarisator gekreuzte Stellung zurückgedreht. Die notierte Spannung wurde für die folgende Messung als Halbwellenspannung verwandt. Dieser ständige Eingriff in den optischen Aufbau während einer Meßreihe sollte vermieden werden, da die Justage der Glan-Thompson-Prismen in ihren Fassungen nur auf etwa $0,1^\circ$ genau möglich war. Außerdem war mit dem genannten Verfahren eine automatisierte Meßwertaufnahme nicht möglich.

Die Pockelszelle mußte daher thermostatisiert werden. Da die Pockelszelle zu Justagezwecken frei beweglich sein muß, wurde nach einigen Versuchen davon abgesehen, ein komplett von thermostatisiertem Wasser durchflossenes, doppelwandiges Gehäuse zu konstruieren. Statt dessen wurde ein einfacherer und trotzdem hinreichend wirkungsvoller Aufbau gewählt. Die metallene Fassung der Pockelszelle wird mit einem Schlauch mit halbrundem, einseitig flachem Querschnitt umwickelt, der von thermostatisiertem Wasser durchflossen wird und durch einfachen Kontakt die Fassung auf Temperatur hält.

Diese Konstruktion für die Thermostatisierung stammt aus einem parallel laufenden Projekt [Bla99], welches das gleiche optische Detektionsverfahren nutzt. Sie wird in der beschriebenen Weise in etwas vereinfachter Form eingesetzt. BLACHNIK hat den größeren Teil der Konstruktion erarbeitet.

Dieser Aufbau gewährleistet eine ausreichende Thermostatisierung der Pockelszelle auf wenige Zehntel Kelvin. Bei einem Testlauf wurde die vom Lock-In-Verstärker angezeigte Abweichung über zwölf Stunden beobachtet. Dabei wandert der Nullpunkt im Verlauf einer Stunde weniger als 2 V Pockelsspannung und während der kompletten Meßreihe nicht mehr als 5 V. Da die Strömungsdoppelbrechung über die Steigung der Geraden $\Delta n / \gamma$ bestimmt wird, ist die absolute Lage des Nullpunkts nicht relevant, lediglich eine schnelle Wanderung während einer einzelnen Messung würde stören.

¹Der Name Halbwellenspannung rührt daher, daß die in der Pockelszelle erzeugte Phasenverschiebung zwischen den senkrecht zueinander polarisierten Komponenten des elektrischen Feldvektors dann genau eine halbe Lichtwellenlänge beträgt. Dies entspricht einer Verschiebung um π , daher das Kürzel.

²Telefonische Auskunft der Firma Gsänger.

3.2.3 Berechnung der gemessenen Doppelbrechung

Für die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts, der Länge l des Meßspaltes und der optischen Anisotropie Δn der untersuchten Substanz ergibt sich:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} l \Delta n \quad (3.15)$$

Bei einer Messung wird die Phasenverschiebung durch die Pockelszelle so gewählt, daß sich die durch Meßzelle und Pockelszelle erzeugten Phasenverschiebungen gegenseitig aufheben, die Lichtintensität am Detektor also verschwindet. Dieser Punkt soll im folgenden als Nullpunkt bezeichnet werden. Die mit der Pockelszelle erzeugte Phasenverschiebung $\Delta\varphi$

$$\frac{\Delta\varphi}{\pi} = \frac{U_{pock}}{U_{\pi}} \quad (3.16)$$

ist der angelegten Spannung (im folgenden Pockelsspannung genannt) proportional, wobei U_{π} der Spannung entspricht, bei der $\Delta\varphi$ genau π beträgt.

Durch Einsetzen von Gl. (3.15) in Gl. (3.16) und Umformung läßt sich die optische Anisotropie Δn der Substanz aus der Pockelsspannung berechnen

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2lU_{\pi}} U_{Pock} \quad (3.17)$$

3.2.4 Detektor

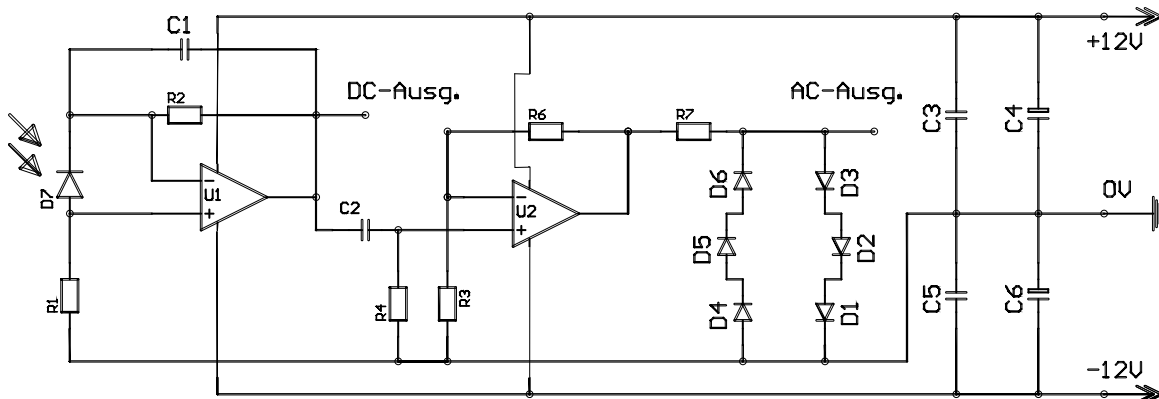


Abb. 3.11: Schaltplan des Detektors

Der Detektor bestimmt die Intensität des einfallenden Lichts und wandelt sie in eine elektrische Spannung um. Die elektronische Schaltung ist in Abb. 3.11 dargestellt. Das

Licht fällt auf die Photodiode D7 und erzeugt dort einen Photostrom. Durch einen Operationsverstärker U1 (CA3130E) wird der Strom in eine Spannung gewandelt. Diese Spannung kann am DC-Ausgang abgenommen werden.

Da die Lichtintensität durch die Modulation der Pockelsspannung mit der Modulationsfrequenz schwankt, wird auch am Detektor eine Wechselspannung erzeugt. Dieser Wechselspannungsanteil ist zur Detektion des Minimums ausreichend. Daher wird in einer weiteren Schaltung über den Kondensator C2 mit dem Operationsverstärker U2 (OP07CP) der Gleichspannungsanteil abgekoppelt und der Wechselspannungsanteil auf den AC-Ausgang gegeben. Durch die Abkopplung des Gleichspannungsanteils kann das Signal vom Lock-In-Verstärker besser verarbeitet werden. Durch die Dioden D1-D6, die eine Durchlaßspannung von 0,7 V haben, wird die Spannung auf $\pm 2,1$ V begrenzt. Der Detektor wurde unverändert aus der Diplomarbeit übernommen.

3.2.5 Verbesserte Nullpunktdetektion durch Spannungsmodulation

Bei der Erklärung des Detektionsverfahrens werden die folgenden Begriffe verwandt:

Pockelsspannung: An der Pockelzelle anliegende Gleichspannung

Modulationsspannung: Sinusförmige Wechselspannung, die der Pockelsspannung überlagert ist

Kompensationsspannung: Pockelsspannung, die zur Kompensation der Phasenverschiebung des Lichts benötigt wird

Die am Detektor ankommende Lichtintensität ist abhängig von der Pockelsspannung. Trägt man die Intensität gegen die Pockelsspannung auf, so folgt die Kurve einem Verlauf, der durch

$$I \propto \sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right)$$

beschrieben werden kann (Malussches Gesetz, [Pér96]). Polarisator und Analysator sind gekreuzt, bei $\Delta\varphi = 0$ ist die Intensität am Detektor gleich Null. $\Delta\varphi = \pi$ entspricht einer Drehung der Polarisations Ebene um $\pi/2$. Diese Kurve ist in Abb. 3.12-1 für den Bereich in der

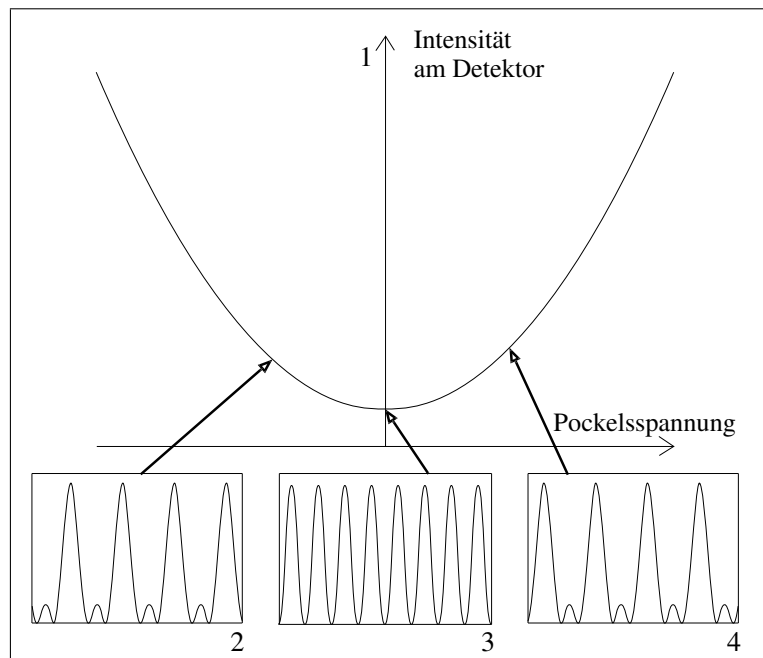


Abb. 3.12: Modulation der Pockelsspannung

Diese Kurve ist in Abb. 3.12-1 für den Bereich in der

3 Apparativer Teil

Nähe der Kompensationsspannung dargestellt. Im Minimum der Kurve ist die anliegende Pockelsspannung gleich der Kompensationsspannung. Da sich die am Detektor ankommende Intensität bei einer Variation der Pockelsspannung in diesem Bereich nur wenig ändert, ist es schwierig, das genaue Minimum zu finden. Aus diesem Grund wird der Pockelsspannung eine Modulationsspannung überlagert, die zu einer periodisch schwankenden Lichtintensität führt. Gibt man das Signal des Detektors auf einen Oszillographen, so kann diese periodisch schwankende Intensität beobachtet werden. Liegt die Pockelsspannung noch weit unterhalb der Kompensationsspannung, sieht man eine sich mit der gleichen Frequenz wie die Modulationsspannung ändernde Lichtintensität. Wird die Summe aus Pockelsspannung und dem Maximalwert der Modulationsspannung bei Erhöhung der Pockelsspannung größer als die Kompensationsspannung, so ändert sich die Lichtintensität mit der doppelten Frequenz der Modulationsspannung, da das Minimum der Kurve pro Periode zweimal durchlaufen wird. Der Intensitätsverlauf ist dabei nicht mehr sinusartig, sondern hat den in Abb. 3.12-2 gezeigten Verlauf. Bei weiterer Erhöhung der Pockelsspannung gleichen sich die verschiedenen Amplituden des Signals an, bis die Amplituden gleich sind. An diesem Punkt ist die Kompensationsspannung erreicht (Abb. 3.12-3). Bei weiterer Erhöhung der Pockelsspannung (Abb. 3.12-4) werden die Amplituden wieder unterschiedlich groß. Die Abbildungen 3.12-2–4 entsprechen den vom Oszillographen gezeigten Bildern, wenn die Pockelsspannung etwas kleiner als, gleich der und etwas größer als die Kompensationsspannung ist. Durch die Pfeile wird angedeutet, welchen Wert die Pockelsspannung in etwa hat.

Die Kompensationsspannung kann recht genau bestimmt werden, wenn versucht wird, durch Änderung der Pockelsspannung am Oszillographen ein Abb. 3.12-3 entsprechendes Bild zu erzeugen. Bei Stillstand der Gradientenapparatur ist dies gut möglich. Dreht sich jedoch der Rotor, so schwankt die durch die Scherung erzeugte Doppelbrechung, insbesondere bei flüssigen Kristallen in der Nähe des Klärpunktes, wenn bei sehr geringer Drehzahl (Umlaufzeiten bis zu einer halben Minute) gemessen wird, mit der Stellung des Rotors.

Dadurch wird die Bestimmung der Kompensationsspannung mit dem Oszillographen ungenau. Aus diesem Grunde wird die endgültige Bestimmung des Intensitätsminimums mit einem Lock-In-Verstärker (zu Beginn des Projektes Dynatrac 391A, Fa. ITHACO, später SR910, Stanford Research Systems) durchgeführt, der die Differenz der Amplituden phasenempfindlich bestimmen kann. Die phasenempfindliche Detektion bewirkt in diesem Zusammenhang, daß der Lock-In-Verstärker die Information liefert, ob die Pockelsspannung zu hoch oder zu niedrig ist. Durch Optimierung von Dämpfung und Empfindlichkeit am Lock-In-Verstärker kann auch bei starkem Rauschen die Kompensationsspannung bestimmt werden.

3.2.6 Spannungsversorgung der Pockelszelle

Die Pockelszelle wird mit einer Gleichspannung von 0–4 kV betrieben, die mit einer Wechselspannung im Bereich 10–50 V bei ca. 2 kHz überlagert wird.

3.2.6.1 Hochspannungsversorgung

Die Hochspannung wird von einem Hochspannungsnetzgerät (Fa. fug, HCN 7E-6500) erzeugt, dessen Ausgangsspannung von 0–6,5 kV regelbar ist. Das Hochspannungsnetzgerät hat einen Steuereingang, über den durch Anlegen einer Steuerspannung von 0–10 V die Ausgangsspannung geregelt werden kann.

Um bei geringen Spannungen eine bessere Auflösung zu erzielen, wird ein Spannungsteiler verwendet, der bei angelegten 6,5 kV Abgriffe bei 130, 520 und 4420 V gestattet. Der Abgriff bei 130 V wird genutzt, um über ein Voltmeter (Fa. Keithley, DMM 177A, später Fa. Prema, DMM 4001) die eingestellte Pockelsspannung zu bestimmen. Der Spannungsteiler ist aus einhundert 100 k Ω -Metallschichtwiderständen aufgebaut. Um Spannungsüberschläge zu vermeiden, ist er in ein PVC-Gehäuse eingebaut und nach anbringen der Anschlüsse mit Polyesterharz vergossen worden. Zur Abschirmung von Streufeldern elektrischer Geräte ist er mit Aluminiumfolie ummantelt.

3.2.6.2 Erzeugung der Modulationsspannung

Zu Beginn des Projekts wurde die Modulationsspannung von einem Frequenzgenerator geliefert. Später wurde die interne Referenz des Lock-In-Verstärkers genutzt. Bei beiden Verfahren wurde ein Verstärker nachgeschaltet, um auf die gewünschte Amplitude der Modulationsspannung zu kommen. Diese konnte zwischen 0 und 80 V Spitze-Spitze eingestellt werden. Betrieben wurde die Pockelszelle meist mit einer Modulationsspannung von etwa 25–30 V.

3.2.7 Justage der optischen Bauteile

3.2.7.1 Justage des Lasers

Das Licht des Lasers soll den Meßspalt parallel zur Drehachse des Rotors durchqueren, dabei den Spalt möglichst mittig treffen und die Scherflächen nicht streifen. Streifende Reflexion an der Wand verursacht Depolarisation und verschlechtert dadurch die Detektion des Nullpunkts. Die Polarisationssebene muß parallel zum Schergradienten eingestellt sein.

Der Laser liegt auf zwei Y-förmigen Trägern, deren langes Bein in einer Halterung auf dem X95-Profil befestigt ist. Dabei liegt er mit seinen Enden zwischen den beiden kurzen Beinen. Zwei Mikrometerschrauben in beiden kurzen Beinen jedes „Y“s erlauben die Feineinstellung der Position des Lasers.

3 Apparativer Teil

Von der mechanischen Werkstatt wurde eine kleine Messingscheibe mit einer 1 mm messenden Bohrung in der Mitte hergestellt und mattschwarz lackiert. Die untere Hälfte der Scheibe paßt genau in die Öffnung für das Strahlrohr im Deckel der Gradientenapparatur. Die obere Hälfte hat einen größeren Durchmesser, damit die Scheibe auf halber Höhe in dem Loch steckenbleibt. Der Laserstrahl wird durch wiederholtes Nachregulieren der Justageschrauben in den Halterungen des Lasers auf die Mitte der Bohrung eingestellt.

Die Position des Laserstrahls in Relation zum X95-Profil wird nun mit einer in einer verschiebbaren Halterung auf dem X95-Profil sitzenden Blende abgenommen. Die Blende wird dann oberhalb und unterhalb der Apparatur auf dem X95-Profil verschoben und die Justage des Lasers korrigiert, bis der Laserstrahl an allen Punkten mittig durch das Loch der Blende tritt. Dann wird die Position wieder mit der Messingscheibe kontrolliert und die Prozedur gegebenenfalls wiederholt, bis keine Änderungen mehr notwendig sind.

Unterhalb der Apparatur wird ein Spiegel montiert und der Laserstrahl auf die mehrere Meter entfernte Zimmerwand geleitet. Streifende Reflexionen am sich drehenden Rotor sind so als sich bewegende Muster zu erkennen. Im Idealfall soll sich der dort abgebildete Fleck auch bei drehendem Rotor nicht verändern, in realiter ist es möglich, bei guter Justage ein sich nur sehr wenig veränderndes Bild zu erhalten.

Der Laser wird so gedreht, daß die Polarisationssebene des austretenden Lichts per Augenmaß parallel zum Schergradienten liegt. In dieser Stellung kann er belassen werden, da eine Fehlstellung von etwa einem Grad die Intensität des Meßlichts nur unwesentlich schwächen würde und sonst keine Auswirkungen hat.

Die Feinjustage der Polarisationssebene wird durch genaue Ausrichtung des Polarisators erreicht. Zu diesem Zweck wird ein achteckiger Halter (Oktagon) mit einem Stück Polarisationsfolie benutzt. Die Folie ist so in dem Oktagon justiert, daß eine Seitenfläche parallel zur Schwingungsebene des durchgelassenen Lichts verläuft. Diese Seitenfläche ist markiert. Das Oktagon wird in einer Halterung an dem X-95-Profil in zum Polarisator gekreuzter Lage befestigt. Der Polarisator wird dann so verdreht, daß die am Detektor ankommende Intensität minimal wird. Durch Drehung der Halterung des Oktagons um 180° in ihrem Sockel, so daß das Licht nun durch die vorher hinten liegende Seite eintritt, kann die Ausrichtung kontrolliert werden. Der Analyser wird anschließend gekreuzt zum Polarisator eingestellt, so daß die am Detektor ankommende Intensität minimal wird.

3.2.7.2 Justage der Pockelszelle

Die Pockelszelle muß so im Strahlengang justiert werden, daß ihre optische Achse parallel zum Strahl des Meßlichts liegt. Um diese Einstellung zu ermöglichen, weist die Halterung der Pockelszelle drei rotatorische Freiheitsgrade auf, mit denen die Lage der Pockelszelle verstellt werden kann und die sehr fein einstellbar sind.

3 Apparativer Teil

Die Pockelszelle läßt sich nicht anhand des Lichtreflexes justieren, der von der Eintrittsfläche reflektiert wird, da die optische Achse der Pockelszelle nicht senkrecht auf der Eintrittsfläche steht. Daher ist ein aufwendigeres Verfahren nötig.

Zur Bestimmung der korrekten Einbaulage wird die Pockelszelle in den Strahlengang gebracht und grob justiert. Dann wird in einiger Entfernung hinter der Pockelszelle ein Schirm montiert, auf dem die Position des auftreffenden Laserstrahls markiert wird. Kurz vor der Pockelszelle wird eine Streuscheibe, vor und hinter der Pockelszelle werden zwei gekreuzte Polarisatoren angebracht. Die Polarisatoren sind wie bei der späteren Messung eingestellt. Auf dem Schirm entsteht das Bild eines Malteserkreuzes, wenn die Pockelszelle zumindest ungefähr korrekt justiert ist; es ist deformiert, solange die Pockelszelle nicht korrekt justiert ist. Die Pockelszelle wird so nachjustiert, daß das Malteserkreuz die richtige Form hat und das Zentrum mit dem vorher auf dem Schirm markierten Punkt übereinstimmt. Die Streuscheibe und der Schirm werden entfernt. Da die Pockelszelle ohne angelegte Spannung schwach doppelbrechend ist, muß die Pockelsspannung gemessen werden, bei der die Polarisatoren die größte Auslöschung bewirken. Die dabei gemessene Spannung (einige Volt bei gut justierter Pockelszelle) wird als Nullpunktsspannung notiert. Der Analysator wird um 90° gedreht, so daß die Durchlaßrichtungen der Polarisatoren nun parallel sind. Durch Erhöhung der Pockelsspannung bis zur Halbwellenspannung wird die Polarisations Ebene des Lichts um 90° gedreht. Die am Detektor gemessene Intensität sinkt dadurch wieder auf einen Minimalwert. Die Halbwellenspannung U_π ergibt sich aus der Differenz zwischen der gemessenen Halbwellenspannung und der gemessenen Nullpunktsspannung. Da die Halbwellenspannung sehr empfindlich von der Lage der Pockelszelle im Strahlengang abhängt, muß sie nach jedem Umbau am optischen Detektionsverfahren neu bestimmt werden.

3.2.7.3 Justage des Detektors

Die Justage des Detektors gestaltet sich recht einfach. Dazu wird das Interferenzfilter und die Schutzblende am Detektor entfernt. Alle anderen Bauteile sollen schon eingebaut sein. Der Analysator wird einige Grad aus der zum Polarisator gekreuzten Stellung verdreht, so daß ein deutlich sichtbarer Lichtfleck auf dem Detektor erkennbar ist. Mit einer kleinen Wasserwaage wird das Detektorgehäuse vertikal ausgerichtet. Der Detektor wird nun so in der senkrecht auf den Strahl stehenden Ebene verschoben, daß der gesamte Lichtfleck auf der Photodiode liegt. In dieser Stellung werden dann die Blende und das Interferenzfilter wieder montiert und der Detektor bis auf wenige Millimeter Abstand an den Analysator geschoben.

3.2.8 Zusammenfassung des optischen Aufbaus

Der optische Aufbau (Abb. 3.13) befindet sich auf einem X95-Profil der Firma Spindler & Hoyer. Das Licht eines HeNe-Lasers (5mW, polarisiert) durchläuft eine Blende zur Aperturbegrenzung, einen Polarisator (Glan-Thompson-Prisma, Extinktion 10^{-5} , Fa. Halle) zur Verbesserung des Polarisationsgrades und die Pockelszelle (PZ7, longitudinal, Fa. Gsänger) zur Verbesserung des Polarisationsgrades und die Pockelszelle mit ihrer einstellbaren Laufzeitdifferenz zwischen den beiden Komponenten E_{\perp} und E_{\parallel} des durch sie hindurchtretenden Lichts. Anschließend passiert der Laserstrahl die Meßzelle, in der die zu untersuchende Substanz einem Strömungsgradienten ausgesetzt wird. Das austretende Licht wird durch einen zum Polarisator gekreuzten Analysator, ein Interferenzfilter und eine Blende einem Detektor (Photodiode, Hamamatsu, S2386-18L) zugeführt.

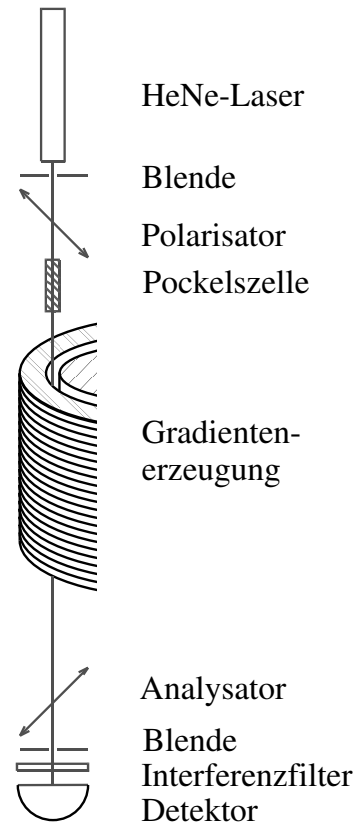


Abb. 3.13: Schematische Darstellung des Meßverfahrens

3.3 Rechnersteuerung der Apparatur

Zu Beginn des Projektes war geplant, eine große Anzahl von mesogenen Verbindungen zu vermessen, da die Strömungsorientierung von flüssigen Kristallen in der isotropen Phase bisher nur bei etwa zehn Verbindungen untersucht worden war. Weiterhin sollten die einzelnen Meßreihen mit vielen Meßpunkten aufgenommen werden, um eine solide Datenbasis zu schaffen, andererseits durch die Schwankungen der benachbarten Werte die Güte der Messungen eingeschätzt werden können. Die dadurch sehr lange andauernden Meßreihen sollten ohne Unterbrechung aufgenommen werden können, was bei einer Meßdauer von teils über 50 Stunden eine Automatisierung der Datenaufnahme sinnvoll erscheinen ließ.

Diese Automatisierung ist realisiert worden. Lediglich Messungen direkt am Klärpunkt mesogener Substanzen müssen unter direkter Aufsicht halbautomatisch durchgeführt werden, da die hier auftretenden Schwankungen des Meßeffekts regeltech-

3 Apparativer Teil

nisch nicht unter Kontrolle gebracht werden konnten, bzw. eine weitere Verfolgung dieses Problems einen im Verhältnis zum Gewinn zu hohen Aufwand erfordert hätte. Diese Messungen werden ohnehin zu Beginn der Meßreihe unter Aufsicht durchgeführt, wo durch einen vollständig autarken Betrieb keine Vorteile erzielt würden.

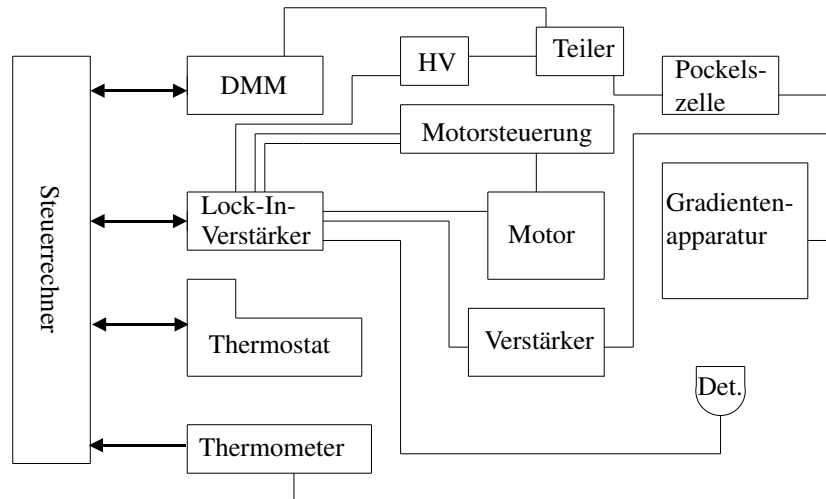


Abb. 3.14: Daten- und Steuerleitungen zwischen den einzelnen Komponenten der Apparatur. HV: Hochspannungsversorgung, Teiler: Spannungsteiler für die Hochspannung, DMM: Digitalmultimeter, Det.: Detektor, Verstärker: Verstärker für die Modulationsspannung. Einfache Linien symbolisieren analoge Signalübermittlung, Pfeile digitale Signale mit Angabe der Übertragungsrichtung.

Abb. 3.14 stellt die Verbindungen zwischen den einzelnen Bauteilen der Apparatur dar. Ausgehend vom Steuerrechner sind alle essentiellen Elemente, je nach Bedarf, regelbar und/oder auslesbar. Da die entsprechenden Geräte verschiedene Schnittstellen aufweisen, sind zwei unterschiedliche Anschlußmethoden an den Steuerrechner notwendig. Bei den Geräten mit GPIB-Anschluß (Voltmeter, Lock-In-Verstärker) wird mit diesem gearbeitet, auch wenn noch weitere Schnittstellen vorhanden sind. Thermostat und Thermometer besitzen einen seriellen Anschluß und sind über die seriellen Schnittstellen des Rechners angeschlossen, die restlichen Geräte haben keine Schnittstelle zum Steuerrechner und werden direkt über Steuerspannungen angesprochen. Die Steuerspannungen werden über die Gleichspannungsausgänge des Lock-In-Verstärkers bereitgestellt.

Es folgt nun eine eingehende Beschreibung der Verbindungen der Geräte miteinander sowie der sich daraus ergebenden Steuer- und Regelmechanismen. Auf eine detaillierte Erläuterung des Steuerprogramms wird verzichtet, da dies bei über 1300 Zeilen Programmcode den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Der Ablauf der einzelnen Messungen und die Funktion der Meßroutinen wird in Abschnitt 3.5 vorgestellt.

3.3.1 Thermostat

Der Thermostat (C6CP, Fa. Lauda) muß sowohl angesteuert als auch ausgelesen werden: die Änderungen in der Solltemperatur werden vom Steuerrechner an den Thermostaten übergeben, und der interne Temperaturfühler des Thermostaten wird ausgelesen, um die mit dem Thermometer ausgelesene Temperatur zu kontrollieren und eventuelle Fehlfunktionen festzustellen. Außerdem wird bei einer Änderung der Solltemperatur durch Vergleich mit der internen Temperatur des Thermostaten festgestellt, wann die neue Temperatur erreicht ist und nur noch gewartet werden muß, bis auch die Apparatur das thermische Gleichgewicht erreicht hat. Die Kommunikation wird über die serielle Schnittstelle des Thermostaten realisiert.

3.3.2 Thermometer

Das Thermometer (Eigenentwicklung der Arbeitsgruppe [Ney03]) kann nur ausgelesen werden. Der integrierte Mikroprozessor schreibt im Abstand von 0,8 s die gemessene Temperatur als kodierte Zahl auf die serielle Schnittstelle. Diese kann ausgelesen werden oder wird nach der gleichen Zeit vom nächsten Meßwert überschrieben. Die Ausgabegenauigkeit des Thermometers liegt bei 0,1 mK, die Meßgenauigkeit ist etwa ± 3 mK.

3.3.3 Digitalmultimeter

Das Digitalmultimeter (Fa. Prema, DMM 4001) ist über die GPIB-Schnittstelle angeschlossen und wird während der Messung nur ausgelesen. Beim Start des Steuerungsprogrammes werden einmalig Betriebsart, Meßbereich und Integrationszeit an das Multimeter übermittelt. Danach wird nur noch die gemessene Spannung abgefragt. Das Multimeter wird als Voltmeter benutzt, um den 130 V-Abgriff am Spannungsteiler auszulesen. Die Anzeigegenauigkeit des Multimeters beträgt $6\frac{1}{2}$ Stellen, womit sich im eingestellten Meßbereich von 200 V eine Ablesegenauigkeit von 0,1 mV ergibt. Der Hersteller gibt als Fehler für das erste Jahr nach Kalibrierung und diesen Meßbereich $\Delta U = \pm(1,2 \text{ mV} + 3,5 \cdot 10^{-5} \cdot U)$ mV an. Wird die Pockelszelle am Abgriff des Spannungsteilers mit 4,42 kV betrieben, kann die Pockelsspannung im ungünstigsten Fall, also unter Maximalspannung, mit einer Genauigkeit von ± 195 mV bestimmt werden.

3.3.4 Lock-In-Verstärker

Der Lock-In-Verstärker (Stanford Research Systems, SR910) wird nicht nur zur Detektion des Minimums der Lichtintensität am Detektor genutzt. Da er vier in der

Spannung von -10 V bis +10 V einstellbare Gleichspannungsausgänge besitzt, wird er auch als Steuermedium für jene Geräte genutzt, die nicht direkt über eine Schnittstelle zum Steuerrechner angesprochen werden können, sondern über eine einfache Steuerspannung geregelt werden müssen.

Die Hauptaufgabe des Lock-In-Verstärker ist aber die Detektion des Intensitätsminimums am Detektor. Das Verfahren ist in Abschnitt 3.2.5 näher erläutert. Zur Beschleunigung der Nullpunktdetektion kann am Lock-In-Verstärker die Empfindlichkeit des Meßwerteingangs und die Integrationszeit über den Steuerrechner eingestellt werden.

Dieser Lock-In-Verstärker stand nicht von Anfang an zur Verfügung, sondern ist von einem abgeschlossenen Projekt [Bla99] übernommen worden. Zuvor sind einige der dann vom Lock-In-Verstärker übernommenen Funktionen durch eine A/D-D/A-Wandlerkarte³ realisiert worden. Obwohl schon viel Zeit investiert war, ist die Steuerung dann mit dem Lock-In-Verstärker als Steuermedium umgesetzt worden, da dieser zum einen eine höhere Auflösung bei der Einstellung der Steuerspannungen ermöglicht und zum anderen wesentlich einfacher durch das Programm ansprechbar ist. Die Spannungsausgänge lassen sich auf 1 mV genau einstellen, die tatsächliche Genauigkeit liegt bei etwa 1,2 mV. Die im Vergleich zur vorher eingesetzten Wandlerkarte höheren Übertragungszeiten zu den Geräten sind bei der vorgestellten Apparatur kein Hindernis.

3.3.4.1 Motorantrieb des Rotors

Der Lock-In-Verstärker dient zur Steuerung der Regeleinheit des Motors, die mit zwei Steuerspannungen versorgt werden muß: Eine Spannung regelt in einem Spannungsbereich von -10 V–+10 V die Drehzahl und über das Vorzeichen die Drehrichtung, die Zweite in einem Spannungsbereich von 0–10 V das vom Motor maximal ausgeübte Drehmoment. Die Steuerspannung für das Drehmoment muß auch gesetzt werden, da der Motor bei einem Drehmoment ungleich Null zu sehr langsamen Drehungen neigt, auch wenn die Steuerspannung für die Drehzahl so gut wie möglich auf Null eingestellt ist.

3.3.4.2 Modulationsspannung für die Pockelszelle

Die innere Referenzfrequenz des Lock-In-Verstärker wird als Anregungssignal auf den Verstärker gegeben, der die Modulationsspannung für die Pockelszelle erzeugt. Diese wird beim Start des Programms einmal auf 1676,3 Hz gesetzt und danach nicht mehr verändert. Der „krumme“ Wert soll verhindern, daß Schwebungen mit der Netzfrequenz auftreten, die die Messung beeinträchtigen können.

³A/D: Analog-Digital; D/A: Digital-Analog

3.3.4.3 Drehzahl des Rotors

Nach jeder Bestimmung der Kompensationsspannung wird der Lock-In-Verstärker umgeschaltet und über den Eingang für die äußere Referenz die dort anliegende Frequenz bestimmt. Diese wird von der Lochscheibe am Motor erzeugt. Daraus wird unter Einbeziehung der Untersetzung zwischen Motor und Rotor die Drehfrequenz des Rotors und damit die Scherrate bestimmt. Gelegentlich wird bei sehr geringen Scherraten die doppelte Frequenz ausgegeben. Diese Werte müssen bei der Auswertung von Hand aussortiert werden.

3.3.4.4 Hochspannungsversorgung der Pockelszelle

An die Pockelszelle wird eine Gleichspannung im Bereich von 0–4 kV angelegt, um die in der Meßzelle erzeugte Phasenverschiebung des Lichts zu kompensieren. Diese wird durch einen Hochspannungsgenerator erzeugt. Er besitzt einen Steuereingang, mit dem durch Anlegen einer Steuerspannung von 0–10 V der Bereich von 0–6,5 kV eingestellt werden kann. Mit der vom Lock-In-Verstärker vorgegebenen Auflösung kann damit die Pockelsspannung auf etwa 1 V genau eingestellt werden, was durch den Spannungsteiler in Abhängigkeit vom gewählten Teilverhältnis nochmals verbessert wird.

Durch den Spannungsteiler wird die Maximalspannung auf den gewünschten Bereich reduziert. Bei anliegenden 6,5 kV liegen an den Abgriffen 130 V, 520 V sowie 4,42 kV an, die einstellbare Schrittweite liegt dann bei respektive 0,08 V und 0,68 V für die beiden von der Pockelszelle genutzten Abgriffe.

3.4 Befüllen der Apparatur

Beim Befüllen der Apparatur muß darauf geachtet werden, daß keine Staubpartikel mit in die Apparatur gelangen, da diese durch Streuung des Meßlichts die Messung empfindlich stören. Als besonders störend erwiesen sich kleinste Stofffäden, die man umgangssprachlich als „Fusseln“ bezeichnet.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen wurde die Apparatur nach jeder Demontage mehrfach mit gefiltertem Ligroin gespült, bis zwischen gekreuzten Polarisatoren keine Aufhellungen mehr durchs Beobachtungsfeld schwammen. Diese Kontrolle wurde wie folgt durchgeführt:

Unterhalb der Apparatur wird, kurz vor der Austrittsöffnung des Meßstrahls, eine einfache Polarisationsfilterfolie und eine handelsübliche Glühbirne mit 25 W angebracht. Oberhalb der Apparatur werden eine weitere Polarisationsfilterfolie und ein kleiner Spiegel befestigt. Der Spiegel wird nun so justiert, daß mit einem Kathetometer genau in den Spalt zwischen Rotor und Stator geschaut werden kann. Wenn die beiden Polarisatoren gekreuzt eingestellt sind, konnte nur dann etwas beobachtet

3 Apparativer Teil

werden, wenn zwischen diesen eine depolarisierende Störung geschah. Bei langsamer Scherung können sogar einzelne durch den Spalt schwimmende „Fusseln“ genau beobachtet werden.

Wenn keine Störungen mehr beobachtet werden, wird die Apparatur auf 50 °C temperiert und mit durch eine Glasfritte gefiltertem Stickstoff für einige Stunden gespült. Nachdem sich im Laufe der Zeit durch Erfahrung gezeigt hat, daß in den meisten Fällen sechs bis sieben Spülungen, zehn Spülungen jedoch immer ausreichend sind, wird grundsätzlich zehnmal gespült und auf eine ständige Kontrolle verzichtet.

Viele der vermessenen Substanzen sind bei Raumtemperatur fest, daher müssen sie bei erhöhter Temperatur in die Apparatur eingefüllt werden. Weiterhin müssen sie beim Einfüllen gefiltert werden, um zu vermeiden, daß in die gereinigte Apparatur wieder „Fusseln“ eingeschleppt werden.

Da sich die Einfüllmethode während des Projektes änderte, wurden zwei verschiedene Verfahren entwickelt, um Substanzen bei erhöhter Temperatur und ohne Fremdkörper in die Apparatur einfüllen zu können.

Beim ersten Verfahren wurde von oben befüllt. Dazu wurde ein beheizbarer Tropftrichter hergestellt, indem ein herkömmlicher Tropftrichter mit Heizdraht umwickelt wurde. Dazu wurde der Heizdraht unter Zug mit möglichst gleichmäßigem Abstand um den zylindrischen Teil des Tropftrichters gewickelt und dann senkrecht zur Wickelrichtung mit vier Streifen eines aushärtenden Klebers bestrichen. Um Hahn und Küken wurden ebenfalls einige Wicklungen angebracht und mit Kleber fixiert.

Zwischen den Tropftrichter und den Einfüllstutzen der Apparatur war noch eine kleine Filterfritte eingesetzt, um eventuelle Fremdkörper vor der Apparatur zu entfernen. Die Fritte wurde durch kurze Schlauchstücke mit Apparatur und Tropftrichter verbunden und vor dem Einfüllvorgang mit einem Heißluftfön auf Temperatur gebracht. Das Einfüllen selbst war in etwa einer Minute abgeschlossen. Die Fritte mußte, während sie von der warmen Substanz durchflossen wurde, nicht weiter geheizt werden.

Im Zuge der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Neuanfertigung des Stators wegen der beschädigten Scherfläche wurde der Abstand zwischen Rotorboden und Statorboden von 2 mm auf 1 mm verringert, um bei den Messungen mit einer geringeren Menge Substanz auskommen zu können. Durch diese Veränderung ließ sich das bis dato angewandte Einfüllverfahren nicht mehr anwenden. Wenn die Substanz von oben durch die dafür vorgesehene Einfüllöffnung eingefüllt wurde, verteilte sie sich nicht mehr gleichmäßig im gesamten dafür vorgesehenen Bereich. Der Zwischenraum zwischen Rotor- und Statorboden wurde nicht mehr vollständig befüllt; es blieben Luftblasen zurück, die während der Messung in unregelmäßigen Abständen in den Meßspalt gelangten und dort das Meßlicht blockierten.

Um dieses Problem zu beheben ist die Einfüllprozedur komplett umgestellt worden. Die Substanz wird nun durch die Ablassöffnung von unten eingefüllt. Damit kann eine blasenfreie Füllung des Probenraumes gewährleistet werden. Da die Verwendung

eines Tropftrichters nur in der von der Schwerkraft vorgegebenen Richtung möglich ist, wird statt des Tropftrichters eine große Glasspritze eingesetzt. Auch diese ist, in der gleichen Weise wie oben beschrieben, durch Umwickeln mit einem Widerstandsdraht beheizbar gemacht worden. Um bei der etwas umständlichen Handhabung der Spritze unterhalb der Apparatur nicht auch noch mit einer Filtereinheit hantieren zu müssen, wird die Substanz schon beim Einfüllen in die sorgfältig gereinigte Spritze filtriert. Hierzu wird eine thermostatisierbare Chromatographiesäule eingesetzt, die an einen Thermostaten angeschlossen ist und vor dem Einfüllvorgang auf einige Kelvin oberhalb des Klärpunkts, bzw. des Schmelzpunkts bei nicht mesogenen Substanzen, temperiert wird.

Die Spritze ist mit einem kurzen Stück PVC-Schlauch an die Ablassöffnung der Apparatur angeschlossen und mit einem Stativ und einigen Klemmen an dieser Stelle fixiert, wo sie während der Messung verbleibt. Die Substanz kann dann von unten gleichmäßig und langsam in die Apparatur gedrückt und nach der Messung wieder abgelassen werden. Bei Substanzen, die bei Raumtemperatur fest sind, muß die Spritze zuvor wieder aufgeheizt werden.

An die obere Einfüllöffnung wird über ein T-Stück eine Stickstoffleitung angeschlossen, um die Apparatur vor jeder Messung mit Stickstoff zu spülen und während der Messung dort Stickstoff im langsamen Fluß vorbeizuleiten. So kann unter Schutzgasatmosphäre gemessen werden. Am Ende des Schlauchs wird ein Blasenzähler angeschlossen, um die durchströmende Gasmenge überwachen zu können und den Stickstoffdruck geringfügig über den Umgebungsdruck anzuheben.

3.5 Ablauf der Messungen

Nachdem die Apparatur befüllt ist, wird die Starttemperatur für die Messung gesucht. Dazu wird die für den Einfüllvorgang erhöhte Temperatur so lange abgesenkt, bis der Klärpunkt bzw. der Schmelzpunkt der Substanz erreicht ist oder die tiefste mit der Apparatur erreichbare Temperatur. Die Suche nach dem Klärpunkt der untersuchten Flüssigkristalle erweist sich oft als recht langwierig und diffizil, da die thermische Trägheit der Apparatur nach jeder Temperaturänderung eine Wartezeit von mindestens 15 min erforderlich macht und die Messung bei einer Temperatur von 0,01 K oberhalb des Klärpunkts beginnen soll. Ein genaues Anfahren der im Polarisationsmikroskop gemessenen Umwandlungstemperatur ist nicht praktikabel, da die dort gemessenen Temperaturen meist um einige Zehntel Kelvin von den mit der Apparatur dann gefundenen abweichen.

Für jede Temperatur werden Wertepaare aus Doppelbrechung und Scherrate bestimmt, aus denen durch lineare Regression die Strömungsdoppelbrechung berechnet wird. Zur Bestimmung dieser Wertepaare wird die Scherrate vorgegeben und die Pockelsspannung so nachgeführt, bis die optische Anisotropie in der Meßzelle durch die Pockelzelle kompensiert ist. Der Regelmechanismus zur Nachführung der

Pockelsspannung ist als einfacher Proportionalregler realisiert worden. Durch den Gleichspannungsausgang des Lock-In-Verstärkers ist eine kleinste Regelschrittweite für die Änderung der Pockelsspannung vorgegeben, da sich der Spannungsausgang nur auf 1 mV genau einstellen läßt. Diese Schrittweite wird im Steuerprogramm als kleinstmögliche Änderung festgelegt. Auf einen Integralteil im Regelmechanismus wird verzichtet, da er bei dem gegebenen Problem zu Überschwingern bei der Annäherung führt und dadurch die Einregeldauer verlängert. Weiterhin ist durch die vorgegebene kleinste Schrittweite auch noch bei geringen Fehlstellungen eine ausreichende Schrittgröße gegeben. Bei störungsfreiem Betrieb ist die Kompensationsspannung üblicherweise nach etwa 10–15 Regelschritten erreicht.

Die Verfahrensweisen zur Meßwertaufnahme unterscheiden sich bei Flüssigkristallen und nicht mesogenen Substanzen. Die beiden Verfahren sollen im Folgenden beschrieben werden.

3.5.1 Flüssigkristalle

Bei Flüssigkristallen wird nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts eine Scherrate eingestellt und dann fünfmal die Kompensationsspannung bestimmt, indem die Anzeige des Lock-In-Verstärkers durch Anpassung der Pockelsspannung auf Null geregelt wird. Dazu wird erst bei geringer Empfindlichkeit und kurzer Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers die Kompensationsspannung grob gesucht, dann bei höherer Empfindlichkeit und längerer Zeitkonstante nachjustiert. Dieser Vorgang wird für sieben Scherraten wiederholt.

Die erhaltenen Wertepaare Scherrate/Pockelsspannung werden zusammen mit der Temperatur in ein Datenfile geschrieben, das zu einem späteren Zeitpunkt ausgewertet werden kann. Nachdem alle Scherraten vermessen worden sind, werden Scherrate und Pockelsspannung auf Null geregelt, die nächste Temperatur am Thermostaten eingestellt und die Überwachungsroutine für die Temperatur gestartet. Diese stellt fest, wann die eingestellte Temperatur erreicht ist und startete dann eine letzte Wartephase von zwanzig Minuten, in der der Rotor gelegentlich langsam gedreht wird, um durch dieses „Umrühren“ eine homogene Temperierung der Substanz zu erreichen. Abb. 3.15 zeigt die erhaltenen Meßgeraden für die Strömungsdoppelbrechung

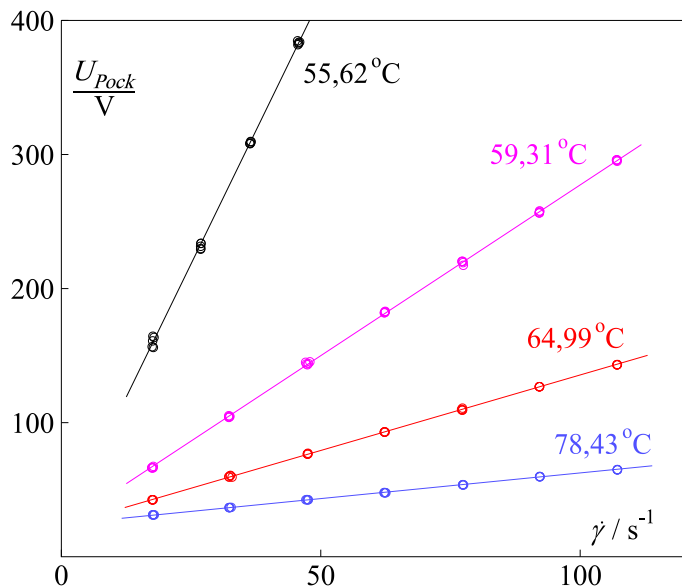


Abb. 3.15: Meßreihen bei Flüssigkristallen

bei vier Temperaturen, gemessen am Flüssigkristall 6O9. Es wurde keine Meßgerade knapp oberhalb des Klärpunkts in die Abbildung mit aufgenommen, da diese eine bei der gewählten Skalierung fast komplett außerhalb der Abbildung läge oder – bei daran angepaßter Skalierung – die restlichen Geraden nicht mehr unterscheidbar wären.

Durch die Aufnahme mehrerer Werte pro Scherrate soll die Genauigkeit durch Mittelwertbildung erhöht werden. Weiterhin können über die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten grobe Fehlfunktionen diagnostiziert werden. Diese können auftreten, wenn die Regelroutine es aufgrund zu starker Schwankungen des Effektes nicht schafft, den Lock-In-Verstärker mit hinreichender Genauigkeit auf Null zu regeln. In diesem Fall wurde nach einer einstellbaren Anzahl Schritte (für gewöhnlich 30) die Regelroutine abgebrochen. Der Fehler ist beim Betrachten der erhaltenen Datenfiles sofort ersichtlich, die fehlerhaften Werte können aussortiert werden. Starke Schwankungen des Effektes treten in der Nähe des Klärpunkts mesogener Substanzen auf, da dann die Strömungsdoppelbrechung sehr groß wird. Schon geringe Änderungen der Scherrate, wie sie durch den nicht völlig exakten Rundlauf des Rotors entstehen können,⁴ führen dann zu großen Änderungen in der Doppelbrechung. Ist die Pockelsspannung mehr als etwa 50 V von der Kompensationsspannung entfernt, kann der Lock-In-Verstärker das Signal nicht mehr verarbeiten und verliert es. Dann muß durch langsames Verändern der Pockelsspannung versucht werden, wieder in die Nähe der Kompensationsspannung zu kommen und das Signal wiederzufinden.

Nach einigen Versuchen, dieses Problem durch immer aufwendigere Programmierung unter Kontrolle zu bringen, werden die Messungen direkt am Klärpunkt als einzelne, nur halb automatisierte Meßreihen unter Aufsicht durchgeführt und die automatisierte Meßwertaufnahme erst später gestartet.

Die Flüssigkristalle werden bei geringeren Scherraten vermessen, da bei diesen die Doppelbrechung schon bei geringen Scherraten ausreichend für einen großen Meßeffect ist und der durch Reibung im Spalt entstehende Temperaturfehler klein gehalten werden soll.

Die Temperatursprünge werden an die Differenz der Temperatur zum Klärpunkt angepaßt: direkt am Klärpunkt wird mit der kleinstmöglichen Schrittweite von 0,01 K begonnen und diese dann langsam bis auf maximal 4 K erhöht. Die Sprungweite wird aus einer im Programm definierten Tabelle entnommen.

3.5.2 Isotrope Substanzen

Bei den kürzerkettigen Verbindungen ist die Strömungsdoppelbrechung zu gering, um mit dem oben angegebenen Verfahren zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen. Da der Hub der Kompensationsspannung über eine Meßreihe hinweg zum Teil

⁴ siehe Abschnitt 3.1.1.3: die Abweichung der Scherfläche des Rotors von der idealen Kreisform liegt zwar bei weniger als 0,05 mm, doch in der Nähe des Klärpunkts bedeuten Schwankungen des Gradienten um wenige Prozent Schwankungen in der Pockelsspannung von einigen 10 V.

3 Apparativer Teil

weniger als 10 V beträgt, muß der Lock-In-Verstärker besonders exakt auf Null geregelt werden, um die Kompensationsspannung ausreichend genau zu bestimmen. Da nach jeder Veränderung der Pockelsspannung drei Zeitkonstanten des Lock-In-Verstärker gewartet wird, bevor der neue Wert ausgelesen wird, ist ein anderes Verfahren entwickelt worden.

Für die isotropen Substanzen wird auch die Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Scherrate bestimmt, dargestellt in Abb. 3.16 am Beispiel der Laurinsäure bei vier Temperaturen. Diese Werte sind mit einem modifizierten Verfahren aufgenommen worden. Dabei werden nicht mehrere Punkte für eine Scherrate aufgenommen, sondern nur ein Punkt. Bei diesem Punkt wird mit einem aufwendigeren Verfahren eine höhere Genauigkeit erzielt.

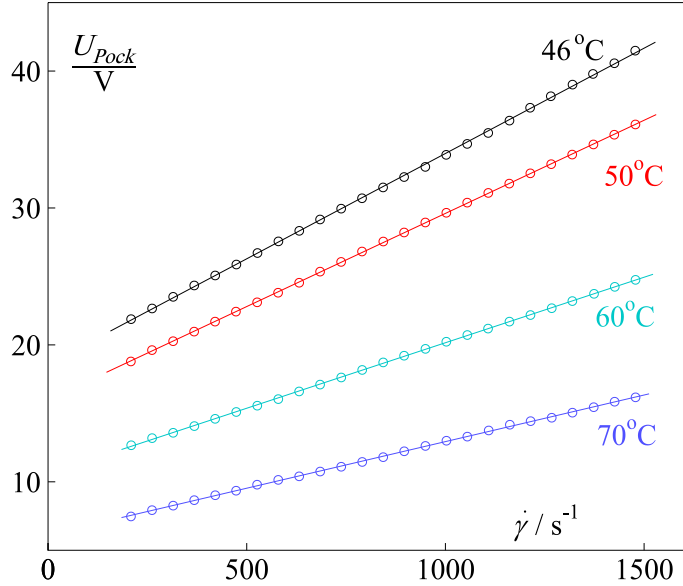


Abb. 3.16: Meßreihen bei isotropen Substanzen

Es wird nicht versucht, durch Regelung der Pockelsspannung den Meßeffect so exakt wie möglich zu kompensieren. Statt dessen wird die Pockelsspannung über einen kleinen Bereich so verfahren, daß die Anzeige des Lock-In-Verstärker innerhalb dieses Spannungsbereichs einen Nulldurchgang aufweist.

Die Pockelsspannung wird in die Nähe der korrekten Kompensationsspannung gebracht und um einen kleinen Wert reduziert. Anschließend wird sie in kleinen Schritten über den erstgenannten Punkt hinweg gefahren. Die Schritte sind so bemessen, daß die zuerst bestimmte, ungefähre Kompensationsspannung in der Mitte des Verfahrbereichs liegt. Für jede Spannung wird der vom Lock-In-Verstärker ausgegebene Wert gespeichert. Für die so erhaltene Gerade wurde mit linearer

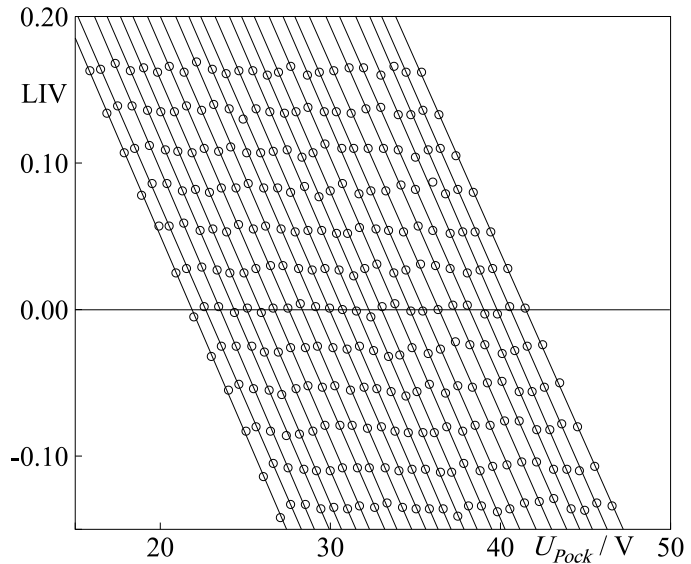


Abb. 3.17: Meßpunkte bei isotropen Substanzen

Regression der Nulldurchgang bestimmt und die diesem zugehörige Pockelsspannung berechnet. Diese Spannung ist die Kompensationsspannung. Das so erhaltene

3 Apparativer Teil

Wertepaar entspricht einem Punkt auf der Geraden, deren Steigung die Strömungsdoppelbrechung darstellt, und ist somit dem Wertepaar äquivalent, das in dem soeben beschriebenen Verfahren erhalten wird. Abb. 3.17 zeigt die mit dieser Methode erhaltenen Werte für Laurinsäure bei 46 °C. Aufgetragen ist die Anzeige des Lock-In-Verstärkers gegen die anliegende Pockelsspannung. Der Nulldurchgang jeder eingezeichneten Geraden entspricht der Pockelsspannung für eine Scherrate. Aus den in Abb. 3.17 dargestellten Daten wurde die in Abb. 3.16 eingezeichnete Gerade bei 46 °C gewonnen.

Die Zeit zur Bestimmung eines Wertes bei kleinem Effekt kann so deutlich verkürzt werden. Das Verfahren ist zwar aufwendiger, bedarf aber einer geringeren Einregelzeit. Die erhaltenen Werte schwanken weniger als bei dem bei den Flüssigkristallen beschriebenen Verfahren. Bei den Messungen an Flüssigkristallen wird das einfachere Verfahren beibehalten. Es liefert bei den dort erhaltenen Werten für die Strömungsdoppelbrechung ebenso gute Werte in kürzerer Zeit.

Zusammenfassend läßt sich zu den beiden Verfahren sagen, daß das erstgenannte bei nicht zu kleiner Kompensationsspannung ausreichend gute Werte liefert und unempfindlicher gegen – nicht zu starke – Schwankungen des Meßeffekts ist. Das zweite Verfahren verbessert die Empfindlichkeit, ist aber anfällig bei starken Schwankungen des Meßeffekts.

Obwohl mit dieser Methode die Empfindlichkeit der Apparatur verbessert werden konnte, reicht diese nicht für brauchbare Ergebnisse bei den kürzerkettigen Alkansäureethylestern. Bei diesen führt die Kombination aus geringer Viskosität – und damit bei schon niedrigen Scherraten einsetzender Taylor-Instabilität – und kleiner Maxwellkonstante zu einer so schwachen Strömungsdoppelbrechung, daß hier keine sinnvolle Ergebnisse mehr erhalten werden konnten.

In Abb. 3.16 ist erkennbar, daß sich die Kompensationsspannung bei Scherrate Null mit der Temperatur ändert. Dieser Effekt wurde mit der Spannungsdoppelbrechung des oberen Glasfensters der Strahldurchführung erklärt, da dieses auf ein Metallrohr geklebt ist. Durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Metallrohr sind die mechanischen Spannungen im Glas von der Temperatur abhängig. Der Effekt stört die Messung nicht, da nur die Steigung der erhaltenen Geraden interessiert.

Bei den nicht mesogenen Substanzen wird die Temperatur mit konstanten Sprüngen zwischen den Meßreihen verändert, da die Maxwellsche Konstante keine extrem stark ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

3.6 Auswertung der Datenfiles

3.6.1 Rechnergesteuert aufgenommene Daten

Die Datenfiles werden während der Messung mit dem Programm gnuplot⁵ gesichtet und auf grobe Fehler überprüft. Nachdem offensichtliche Ausreißer aussortiert worden sind, wird die gemessene Pockelsspannung gegen die Scherrate aufgetragen und die Steigung $U_{Pock}/\dot{\gamma}$ der resultierenden Geraden mittels linearer Regression bestimmt. Bei den nicht mesogenen Verbindungen muß noch darauf geachtet werden, daß nur Werte aus dem Bereich laminarer Strömung für die Auswertung genutzt werden. Erkennbar ist das Einsetzen der Taylor-Instabilität und damit nichtlaminare Strömung an einem Knick in der Geraden oder auch an sehr stark streuenden Werten. Bei den mesogenen Verbindungen lag die Scherrate immer im laminaren Bereich.

Nach Beendigung der Messung werden die Steigungen zur Kontrolle nochmals mit dem in der Arbeitsgruppe entwickelten Programm DM⁶ bestimmt und mit den zugehörigen gemessenen Temperaturen in Tabellenform gebracht.

Die ursprüngliche Tabelle hat somit die Wertepaare Temperatur und $U_{Pock}/\dot{\gamma}$. Mit den Apparatekonstanten wird aus der Pockelsspannung die Doppelbrechung berechnet. Diese Rechnung ist in Abschnitt 3.7 genauer beschrieben. Es liegen dann Wertepaare Temperatur und $\Delta n/\dot{\gamma}$ vor. In dieser Tabelle werden dann drei weitere Spalten berechnet: in Abhängigkeit von dem Tabellenwert der Temperatur werden die Werte für Dichte, kinematische Viskosität und Brechungsindex aus den früher bestimmten Fitfunktionen berechnet. Mit Gl. (5.2) kann dann die Maxwellsche Konstante für jede Temperatur berechnet werden.

3.6.2 Messungen von Hand

Bis zur Realisierung der Rechnersteuerung sind die Messungen nicht automatisiert, sondern von Hand durchgeführt worden. Da die Messungen von 4O6, 4O7 und MBBA noch in diese Kategorie fallen, soll das dabei angewandte Verfahren kurz erläutert werden. Die erhaltenen Datensätze sind denen der rechnergesteuerten Messungen äquivalent.

Da diese Messungen alle mit nicht thermostatisierter Pockelzelle durchgeführt worden sind, muß zu Beginn jeder Meßreihe die Halbwellenspannung bestimmt werden.

Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit eingefüllt und thermostatisiert ist, wird die Nullpunktsspannung bestimmt. Dann wird eine Scherrate eingestellt und die Frequenz notiert, die die am Motor angebrachte Lochscheibe an der Lichtschranke erzeugt. Die Pockelsspannung wird so lange verstellt, bis der Oszillograph das in Abb. 3.12-3 dargestellte Bild zeigt. Die Feineinstellung der Kompensationsspannung wird durch Beobachtung der Anzeige des Lock-In-Verstärkers erreicht, die auf Null

⁵<http://www.gnuplot.info/>

⁶<http://www.uni-siegen.de/~pciii/dm/>

gebracht werden muß. Der Rotor wird dann wieder abgeschaltet und erneut die Nullpunktsspannung bestimmt. Die tatsächliche Kompensationsspannung ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Kompensationsspannung und dem Mittelwert der gemessenen Nullpunktsspannungen.

Dieser Vorgang wird für einige Scherraten wiederholt, dann die Temperatur notiert und auf den nächsten Wert eingestellt.

Aus den notierten Daten für Pockelsspannung und Frequenz werden Doppelbrechung und Scherrate bestimmt und gegeneinander aufgetragen. Die dabei erhaltenen Wertepaare werden so weiterbehandelt wie bei der automatisierten Datenaufnahme.

3.7 Berechnung der Doppelbrechung

Die Doppelbrechung läßt sich aus der Pockelsspannung nach Gl. (3.17)

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2lU_{\pi}} U_{Pock}$$

berechnen. Dazu werden noch einige Apparatkonstanten benötigt, die hier angegeben werden:

- Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts: $\lambda = 632,8 \text{ nm}$
- Weglänge l des Lichts durch die Probe: $l = 6 \text{ cm}$
- Halbwellenspannung U_{π} der Pockelszelle: diese muß vor jeder Messung neu bestimmt werden. Sie liegt relativ stabil bei etwa 3,88-3,89 kV, seitdem die Pockelszelle thermostatisiert wird.

4 Präparative Arbeiten

4.1 Synthese der Flüssigkristalle und Vorstufen

Die eingesetzten Syntheseverfahren sind seit langem bekannt und mittlerweile Bestandteil des aktuellen Lehrbuchkanons. Auf explizite Literaturangaben wurde daher meist verzichtet. Oft zur Hand genommen und zu Rate gezogen wurden eine aktuelle Ausgabe des Organikums [Sch02] sowie die vierte und später die fünfte Auflage von March's Advanced Organic Chemistry [MS01].

Des Weiteren gibt es in der Arbeitsgruppe eine Sammlung von modifizierten und angepassten organisch-chemischen Präparationsvorschriften, der die Synthesevorschrift für die einseitige Veretherung des Hydrochinons entnommen wurde.

Die Reinheit der Flüssigkristalle wurde durch Erhitzen im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren und Betrachten des Klärpunktes überprüft. Bei sauberen Substanzen ist der Klärpunkt nicht breiter als etwa 0,1 K. Auch bei reinsten Stoffen wird ein Temperaturbereich festgestellt, da der Probenraum nicht überall die exakt gleiche Temperatur besitzt. An Stellen mit höherer Temperatur wird die Substanz den Umwandlungspunkt früher erreichen. Der Temperaturgradient im Probenraum beträgt bei langsamer Temperaturänderung wahrscheinlich einige 0,01 K.

Je unreiner die Substanz, desto breiter wird der Temperaturbereich, innerhalb dessen flüssigkristalline und isotrope Phase nebeneinander sichtbar sind. Die Breite des Umwandlungsbereichs ist daher ein Maß für die Reinheit der Substanz. Des Weiteren wurden die Umwandlungspunkte mit denen in der Literatur [DDZ74] gegebenen verglichen.

Bei Vorstufen wurden Dünnschicht-Chromatogramme und NMR-Spektren der Verbindungen angefertigt, im Zweifel auch noch ein Massenspektrum.

4.1.1 Synthese von 4-Hexylbenzoesäure

Die Synthese von 4-Hexylbenzoesäure wurde in vier Stufen durchgeführt:

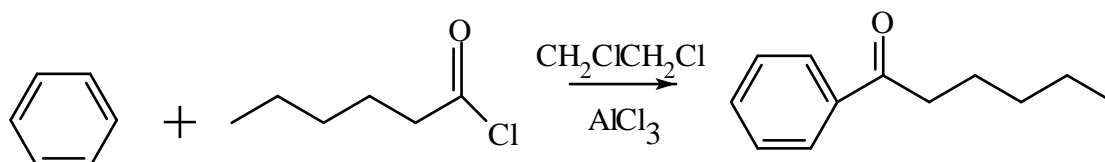
1. Stufe: Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Hexansäurechlorid
2. Stufe: Wolff-Kishner-Reduktion von Hexylphenon
3. Stufe: Friedel-Crafts-Acylierung von Hexylbenzol mit Acetylchlorid
4. Stufe: Bromoform-Reaktion von 4-Hexylacetophenon

4 Präparative Arbeiten

Die angegebenen Mengen eingesetzter Substanzen ergaben sich oft aus den vorhandenen Mengen einer Vorstufe oder aus der Überlegung, wie möglichst viel des Produkts aus dem limitierenden Edukt erhalten werden konnte. Alle Reaktionen wurden mehrfach durchgeführt, bis endlich etwa 550 g 4-Hexylbenzoesäure vorhanden waren. Diese wurde als Vorstufe für 6 verschiedene Flüssigkristalle benötigt.

4.1.1.1 Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Hexansäurechlorid

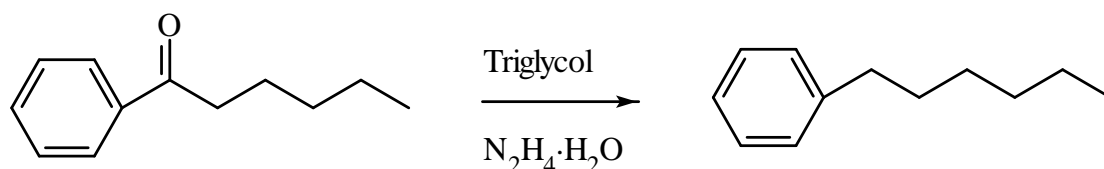
Die Reaktion wurde, meist im doppelten Ansatz, mehrfach durchgeführt.



In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler mit Calciumchloridtrockenrohr werden 400 ml 1,2-Dichlorethan mit 1,2 mol (160 g) fein gepulvertem, wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser werden 1,05 mol (142 g) des Säurechlorids zugetropft. Anschließend gibt man aus dem Tropftrichter 1 mol (78 g) Benzol unter Kühlung im Eiswasserbad so zu, daß die Innentemperatur stets bei etwa 20 °C bleibt. Dann wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Zur Zerlegung des Keton-Aluminiumchlorid-Komplexes gießt man das Reaktionsgemisch vorsichtig auf etwa 500 g Eis und bringt evtl. ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konzentrierter Salzsäure wieder in Lösung. Dann wird die organische Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser, 2%iger Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man das Lösungsmittel ab und schließlich das Keton im Vakuum.

Ausbeute Hexylphenon: 155 g; 0,88 mol (88% der Theorie)

4.1.1.2 Wolff-Kishner-Reduktion von Hexylphenon



Durchgeführt wurde die Huan-Minlon-Variante, jedoch leicht modifiziert: es wurde ein inverser Wasserabscheider hinzugefügt. Damit konnte das Produkt aus dem

4 Präparative Arbeiten

Reaktionsgemisch entfernt werden, während Wasser und Hydrazin in den Kolben zurückflossen. Zusätzlich war es möglich, weiteres Hydrazinhydrat und Hexylphenon zuzugeben, wenn die eingesetzte Menge abreagiert war. Damit konnten mit den vorhandenen Geräten größere Mengen durchgesetzt werden.

In einem 2-l-Dreihalskolben werden 1 l Triethylenglycol (Triglycol), 3,6 mol (200 g) Kaliumhydroxid, 4 mol (200 g) Hydrazinhydrat und 1,77 mol (311 g) Hexylphenon erhitzt. Hydrazinhydrat und Hexylphenon werden nicht von Anfang an vollständig zugegeben, sondern schubweise nachgefüllt, wenn die Gasentwicklung nachläßt. Auf den Kolben wird ein inverser Wasserabscheider mit Rückflußkühler aufgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Heizpilz bis zum Sieden erhitzt und mit einem Magnetrührer mit Circulus gerührt.

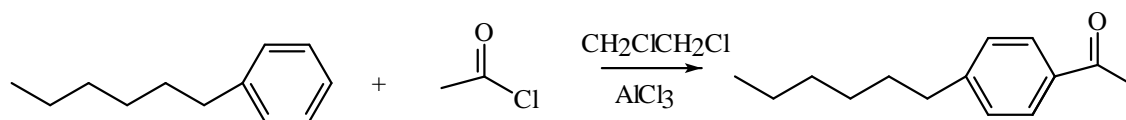
Das Keton schwimmt in einer öligen Schicht obenauf. Beim Erhitzen kommt es zu einer lebhaften Gasentwicklung, es schäumt aber nicht. Am inversen Wasserabscheider kann bald mit der Entnahme des Hexylbenzols begonnen werden. Das Hydrazin muß nicht im dreifachen Überschuß zugegeben werden, da es nicht abdestilliert wird, sondern in die Reaktionsmischung zurückfließt. Die Reaktion ist beendet, wenn die ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit verschwunden ist. Wenn das Produkt gegen Ende der Reaktion nur noch sehr langsam übergeht, läßt man etwas Hydrazin-Wasser-Gemisch mit ablaufen, damit sich die Temperatur im Kolben erhöht.

Das Hydrazin-Wasser-Gemisch wird in Natriumhypochloritlösung gegeben und dadurch oxidiert, die oxidierten Reste können in den Ausguß gegeben werden. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert (120 °C bei 7 Torr).

Ausbeute Hexylbenzol: 228 g; 1,41 mol (80% der Theorie)

4.1.1.3 Friedel-Crafts-Acylierung von Hexylbenzol mit Essigsäurechlorid

Auch diese Reaktion wurde mehrfach durchgeführt, die Angaben beziehen sich auf den größten Ansatz.



In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler mit Calciumchloridtrockenrohr werden 1 l trockenes 1,2-Dichlorethan mit 3 mol (400 g) fein gepulvertem, wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser werden 2,56 mol (200 g) des Acetylchlorids zugetropft. Anschließend gibt man aus dem Tropftrichter 2,44 mol (395 g) Hexylbenzol unter Kühlung im Eiswasserbad so zu, daß die Innentemperatur stets bei etwa 20 °C bleibt. Dann wird noch eine Stunde gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Zur Zerlegung des Keton-Aluminiumchlorid-Komplexes gießt man vorsichtig auf etwa 2 kg Eis und bringt evtl. ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konzen-

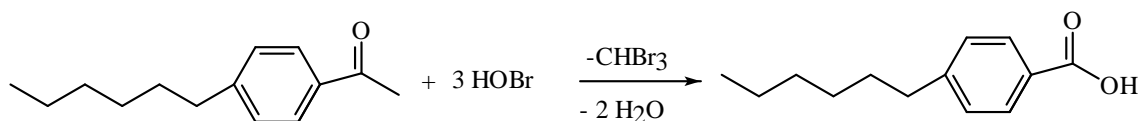
4 Präparative Arbeiten

trierter Salzsäure wieder in Lösung. Dann wird die organische Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser, 2%iger Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat rotiert man das Lösungsmittel ab und destilliert das Keton im Vakuum.

(158 °C bei 12 Torr, $n_D^{20} = 1,5096$; GC: sauber)

Ausbeute 4-Hexylacetophenon: 459 g; 2,25 mol (92% der Theorie)

4.1.1.4 Bromoform-Reaktion von 4-Hexylacetophenon



In einem 5-l-Becherglas werden 10 mol (400 g) Natriumhydroxid in möglichst wenig Eis (ohne flüssiges Wasser) gelöst. Man läßt die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen, gibt die Hälfte des noch fehlenden Wassers (Gesamtmenge 2 kg) als Eis hinzu und rührt kräftig durch. Dann werden unter ständigem Rühren 3 mol (480 g) Brom zugetropft. Wenn die Hälfte des Broms zugegeben ist, wird der Rest Wasser, wieder in der Form von Eis, zugegeben. Mit diesem Verfahren bleibt die Temperatur immer unterhalb von 0 °C.

1 mol (204 g) 4-Hexylacetophenon werden in 200 ml Dioxan aufgenommen, obwohl das Keton bei Raumtemperatur flüssig ist. Es verteilt sich dann schneller in der Hypobromidlösung. Das Becherglas wird ins Eisbad gestellt. Das Keton in Dioxan wird so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 20 °C steigt. Nach vollständiger Zugabe wird einmal auf etwa 30 °C erhitzt, indem kurz vorher das Eisbad entfernt wird und bei Bedarf die Heizplatte des Rührers eingeschaltet wird. Danach wird für etwa eine Stunde weitergerührt. Anschließend wird abwechselnd mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und Natriumthiosulfatlösung zugeben, bis die rot-orange Farbe des Broms völlig verschwunden ist. Das Präzipitat ist durch das Bromoform leicht gelblich gefärbt.

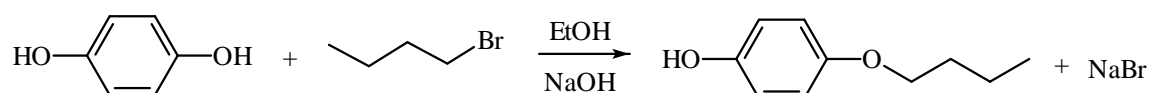
Die ausgeschiedene Säure wird abgesaugt und in Ligroin aufgenommen. Zum Ausfällen wird etwas Kochsalz zugeben, je nachdem wieviel Wasser sich abscheidet. Die Mischung wird heiß in einen Scheidetrichter gegeben und die wäßrige Phase entfernt. Ein weiß ausfallender Feststoff ist das Produkt. Sollte etwas ausfallen, wird weiter geschüttelt und etwas mehr heißes Ligroin zugeben. Das Ligroin wird mit Natriumsulfat getrocknet, die Mutterlaugen vereinigt und eingengt, dann läßt man auskristallisieren.

4-Hexylbenzoesäure ist selbst auch schon ein Flüssigkristall, die Reinheit konnte daher mit der üblichen Methode durch Beobachtung des Klärpunkts überprüft werden (K 96 °C N 112 °C I).

Ausbeute 4-Hexylbenzoesäure: 173 g; 0,84 mol (84% der Theorie)

4.1.2 Synthese der 4-Alkoxyphenole

Es wurden 6 homologe 4-Alkoxyphenole synthetisiert, mit einer Alkylkettenlänge von 4 bis 9 Kohlenstoffatomen. Da diese Reaktion eine einfache Ethersynthese nach Williamson ist, wird die Vorschrift nur für 4-Butyloxyphenol angegeben. Die anderen Reaktionen wurden entsprechend durchgeführt.



0,3 mol (41 g) 1-Butylbromid, 1 mol (110 g) Hydrochinon, 0,35 mol (14 g) Natriumhydroxid und 200 ml trockenes Ethanol werden in einen 500-ml-Einhalskolben gegeben und 4 Stunden am Rückfluß unter Rührung mit einem Magnetrührer gekocht. Dann wird das Ethanol abrotiert, der Rückstand mit 500 ml Wasser versetzt und viermal mit 100 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abrotiert.

Der Rückstand wird in Ligroin aufgenommen, im Wasserbad erhitzt und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird in einen Erlenmeyerkolben passender Größe gegeben und wieder erhitzt, dann läßt man langsam abkühlen und auskristallisieren. Die Mutterlauge neigt dazu, stark zu unterkühlen. Daher sollte man nach einiger Zeit mit einem Glasstab innen am Kolben kratzen, um die Keimbildung anzuregen.

Die Sauberkeit wird mit Dünnschichtchromatographie überprüft (Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan). Eventuelle Hydrochinonreste färben das Produkt recht bald rötlich-braun, wenn Kontakt mit Luftsauerstoff besteht und nicht ausreichend gereinigt wurde.

Die Ausbeute liegt bei 60–70%, bezogen auf das Bromalkan.

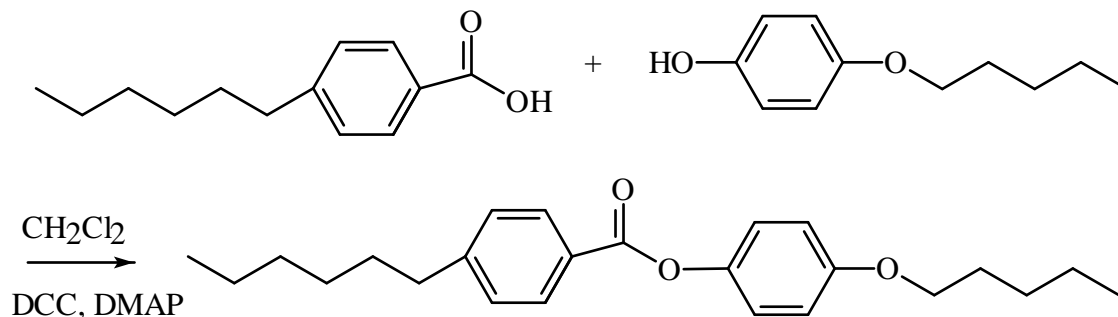
4.1.3 Synthese der 4-Alkylbenzoesäurealkylester

Die 4-Hexylbenzoesäurealkylester wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Der überwiegende Anteil wurde aus 4-Hexylbenzoesäure und dem entsprechenden 4-Alkoxyphenol hergestellt, indem die Edukte in Dichlormethan zusammen mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) kalt gerührt wurden [NS78]. Gegen Ende des Projektes reichte die vorhandene Menge 4-Hexylbenzoesäure nach einigen fehlerhaften Synthesen¹ nicht mehr aus. Im Gegensatz zum Beginn des Projektes war zu diesem Zeitpunkt 4-Hexylbenzoesäurechlorid

¹ Bei der Synthese von 6O8 wurde wahrscheinlich eine Mischung von Octyloxyphenol und Heptyloxyphenol, die beide einen Smp. von 60–61 °C haben, für die Veresterung eingesetzt. An welchem Punkt der Synthese die beiden Substanzen vereinigt wurden, konnte nicht mehr nachvollzogen werden.

zu einem günstigeren Preis erhältlich. Daher wurde dieses zugekauft und der noch fehlende Flüssigkristall durch Alkohololyse des Säurechlorids in Pyridin hergestellt.

4.1.3.1 4-Hexylbenzoesäurealkylester mit DCC und DMAP



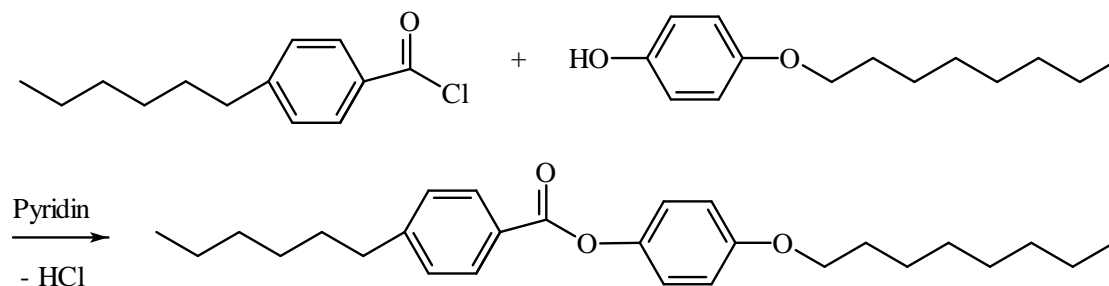
In einem 500-ml-Rundkolben mit Calciumchloridtrockenrohr und Magnetrührer werden 0,159 mol (33 g) 4-Hexylbenzoesäure und 0,161 mol (29 g) 4-Pentyloxyphenol in 100 ml trockenem Dichlormethan gelöst und der Kolben in einem Eiswasserbad auf einem Magnetrührer fixiert. Dazu gibt man 0,17 mol (35 g) DCC, gelöst in 60 ml Dichlormethan, sowie 1 g DMAP. Nach weniger als einer Minute wird die bis dahin klare Flüssigkeit trübe, da der Dicyclohexylharnstoff ausfällt. Man rührt eine halbe Stunde im Eisbad, entfernt das Eisbad dann und läßt noch einige Stunden oder über Nacht rühren. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wird abgesaugt und mit etwas Dichlormethan nachgespült. Es wird einmal mit Wasser gewaschen, dann einrotiert und aus Methanol umkristallisiert. Beim Umkristallisieren muß ausreichend viel Methanol verwendet werden, damit der Flüssigkristall erst unterhalb der flüssigkristallinen Phase ausfällt. Daher stellt man die Mutterlauge, wenn sie Raumtemperatur erreicht hat, über Nacht in den Tiefkühlschrank. Die Reinheit wurde über den Klärpunkt bestimmt

(K 42,4 °C N 45,5 °C I).

Ausbeute 4-Hexylbenzoesäure-4'-pentyloxyphenylester: 49,4 g; 0,134 mol
(84% der Theorie)

Die Synthese der Homologen wurde analog durchgeführt, meist mit vergleichbaren Ausbeuten und guter Reinheit. Weiterhin wurden auch noch 4-Butylbenzoesäure-4'-hexylphenylester (4O6) sowie 4-Butylbenzoesäure-4'-heptylphenylester (4O7) nach dieser Methode hergestellt, wobei die 4-Butylbenzoesäure gekauft und die 4-Alkoxyphenole nach der beschriebenen Methode synthetisiert wurden.

4.1.3.2 Alkoholyse von 4-Hexylbenzoesäurechlorid



In einem 250-ml-Rundkolben mit Calciumchloridtrockenrohr und Magnetrührer werden 0,117 mol (26 g) 4-Octyloxyphenol in 60 ml Pyridin gelöst. Der Kolben wird im Eiswasserbad gekühlt und gerührt, dann werden 0,111 mol (25 g) 4-Hexylbenzoesäurechlorid im Schuß hinzugegeben. Nach weiteren 10 min rühren im Eiswasserbad wird dieses entfernt und noch vier Stunden weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird in etwa 200 g Eiswasser gegossen, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Das Produkt wird mit kaltem Methanol nachgewaschen, dann aus Methanol umkristallisiert. Beim Umkristallisieren muß ausreichend viel Methanol verwendet werden, damit der Flüssigkristall erst in der kristallinen Phase ausfällt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann durch Ausfrieren im Tiefkühlschrank die Ausbeute erhöht werden.

Ausbeute 4-Hexylbenzoesäure-4'-octyloxyphenylester: 37,7 g; 0,093 mol
(83% der Theorie)

4.1.4 Fehlgeschlagene Versuche

Für die Untersuchung mit der vorgestellten Apparatur sind Flüssigkristalle mit folgenden Eigenschaften verwendbar:

- Klärpunkt nicht höher als etwa 60 °C, da mit der aufgebauten Apparatur bis etwa 95 °C gemessen werden kann und ein Temperaturbereich von einigen zehn Kelvin vermessen werden soll
- Temperaturstabilität auch oberhalb des Klärpunkts für viele Stunden, da die Meßreihen sich über viele Stunden hinziehen
- mehrere Homologe mit den geforderten Eigenschaften, um homologe Reihen vermessen zu können
- In großer Menge (ca. 50 g) in guter Reinheit mit den im vorhandenen Labor realisierbaren Methoden zu vertretbaren Kosten herstellbar

4 Präparative Arbeiten

Insbesondere der letzte Punkt schließt viele interessante Verbindungsklassen von vornherein aus, da die benötigten Mengen nicht zu bezahlbaren Kosten hergestellt werden können. Daher ist versucht worden, einfache und günstige Synthesen für interessante Verbindungen zu finden.

Eine Verbindungsklasse, mit der viele Experimente hätten durchgeführt werden können, sind die 4-n-Alkoxybenzoesäure-4'-n-Alkylphenylester. Die 4-Hydroxybenzoesäure ist günstig erhältlich und kann beliebig verethert werden. Es wurde jedoch kein Weg gefunden, die Alkylphenole in ausreichender Menge und Reinheit herzustellen.

Ralston, McCorkle und Bauer [RMB40] geben eine Synthesevorschrift an, mit der durch eine Fries-Umlagerung aus Phenylestern von Alkansäuren ortho- und para-Hydroxyphenone in durch die Reaktionsbedingungen veränderbaren Mengenanteilen erhalten werden sollten. Die erhaltenen Ausbeuten waren aber recht gering, und die ortho- und para-Produkte ließen sich nur unzureichend trennen, weshalb dieser Versuch eingestellt wurde.

Ein von der Firma Nematel Funktionsfluid GmbH² zur Verfügung gestellter diskotischer Flüssigkristall D1³ sollte vermessen werden, um die Vorumwandlungserscheinungen beim Übergang in eine smektische Phase zu untersuchen. Leider färbte sich die Substanz im Kontakt mit Metalloberflächen nach kurzer Zeit schwarz, so daß eine Messung daran nicht möglich war. Die Verfärbung wurde auf in der Verbindung noch vorhandene freie Thiolgruppen zurückgeführt.

² <http://www.nematel.com/>

³ Patent-Nr. DE000019611466A1. Es handelt sich um einen sechsfach substituierten Benzolkern, wobei sich die Substituenten zu unterschiedlichen Anteilen aus -SR, -SO₂R und -SOR zusammensetzen.

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1 Zusätzlich benötigte Größen

Zusätzlich zur Strömungsdoppelbrechung $\Delta n/\dot{\gamma}$ müssen für die untersuchten Substanzen noch der Brechungsindex n , beschrieben in Abschnitt 5.1.1, und die dynamische Viskosität η bestimmt werden, um die Maxwellsche Konstante M berechnen zu können. η konnte nicht direkt gemessen werden, da kein Viskosimeter vom Couette-Typ¹ oder ein vergleichbares Gerät zur Verfügung steht. Statt dessen wird die kinematische Viskosität ν mit Ubbelohde-Viskosimetern bestimmt, die für einen großen Viskositätsbereich in der Arbeitsgruppe vorhanden sind. Das Prozedere wird in Abschnitt 5.1.3 vorgestellt. Da sich die dynamische Viskosität nach

$$\eta = \nu\rho \quad (5.1)$$

berechnen läßt, muß auch noch die Dichte ρ bestimmt werden. Dies geschieht mit einem in der Arbeitsgruppe hergestellten Dilatometer und wird in Abschnitt 5.1.2 beschrieben. Damit ergibt sich für die Berechnung der Maxwellschen Konstante M nach Gleichungen (2.2) und (5.1)

$$M = \frac{\Delta n}{\nu\nu\rho\dot{\gamma}} \quad (5.2)$$

5.1.1 Brechungsindex

Der Brechungsindex der untersuchten Substanzen wird mit einem handelsüblichen Abbéschen Refraktometer (Fa. Carl Zeiss) bestimmt. Die Temperaturmessung kann verfeinert werden, indem das nur auf wenig besser als 1 K ablesbare, eingebaute Thermometer durch ein Cromel-Alumel-Thermoelement ersetzt wird. Dazu wird in die für das Thermometer bestimmte Öffnung ein Septum gequetscht und die Kontaktstelle des Thermoelements durch einen Durchstich in der Mitte des Septums in das temperierende Wasser gebracht. Die zweite Kontaktstelle wird in ein Dewar-Gefäß mit Eiswasser gebracht und die Thermospannung mit einem Digitalmultimeter (Fa. Prema, DMM 4001) bestimmt. Die der Thermospannung entsprechende Temperaturdifferenz wird nach der internationalen Grundwertreihe für ein Thermoelement vom

¹Bei Couette-Viskosimetern wird das Drehmoment bestimmt, das benötigt wird, um einen Stempel in einem Topf zu drehen. Zusammen mit den Geräteparametern läßt sich daraus die dynamische Viskosität berechnen.

Typ K (Nickel-Chrom / Nickel-Aluminium) nach IEC 584-1² bestimmt. Die Daten werden mit einem Polynom 3. Grades angefitet und die Spannungen mit Hilfe dieser Fitfunktion in Temperaturen umgerechnet.

Beleuchtet wird das Refraktometer mit einem Helium-Neon-Laser, der nicht polarisiertes Licht erzeugt. Um die Hell-Dunkel-Grenze im Refraktometer besser erkennen zu können, wird ein streuendes Medium in den Laserstrahl gebracht. Dazu wird, nach einigem Testen verschiedener Medien, ein leicht trübes, dünnes Polyethylenblättchen eingesetzt. Da die auf der Skala ablesbaren Werte nicht für eine Lichtwellenlänge von 632,8 nm gelten, müssen die abgelesenen Werte noch umgerechnet werden. Die für die Umrechnung benötigten Größen können aus Tabellen und Nomogrammen, die dem Refraktometer beiliegen, entnommen werden. Der Kompensator des Refraktometers wird in Stellung 30 (neutral) belassen.

Zur Thermostatisierung des Refraktometers wird ein Thermostat vom Typ F3 der Firma Haake benutzt. Die größten Oberflächen des Refraktometers sind mit dünnen Styroporplatten beklebt, um den Fehler durch einen Temperaturgradienten innerhalb des Refraktometers zu verringern. Dies reduziert den Temperaturfehler insbesondere für Messungen bei hohen Temperaturen.

Die Meßwerte der einzelnen Substanzen wurden an die Geradengleichung

$$n = P_1 \cdot T + P_2 \quad (5.3)$$

angefittet. Die eingezeichneten Geraden wurden nach Gl. (5.3) berechnet.

Die Brechungsindizes der untersuchten Flüssigkristalle sind in Abb. 5.1 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Parameter für die Fitfunktion sind in Tab. 5.1 angegeben.

In Abb. 5.2 ist der Brechungsindex der n-Alkansäuren mit einer Kettenlänge von 6-12 Kohlenstoffatomen gegen die Temperatur aufgetragen. Die Parameter für die Fitfunktion werden in Tab. 5.2 angegeben, die Funktionen durch die eingezeichneten Geraden dargestellt. Analoges gilt für die n-Alkansäureethylester: die gemessenen Brechungsindizes werden in 5.3 dargestellt und in Tab. 5.3 die angefiteten Parameter.

Die Gleichungen gelten natürlich nur für den Temperaturbereich, in dem die Säuren und Estern in der flüssigen Phase, bei den Flüssigkristallen in der isotropen Phase vorliegen.

²<http://www.temp-web.de/>

5.1.1.1 Flüssigkristalle

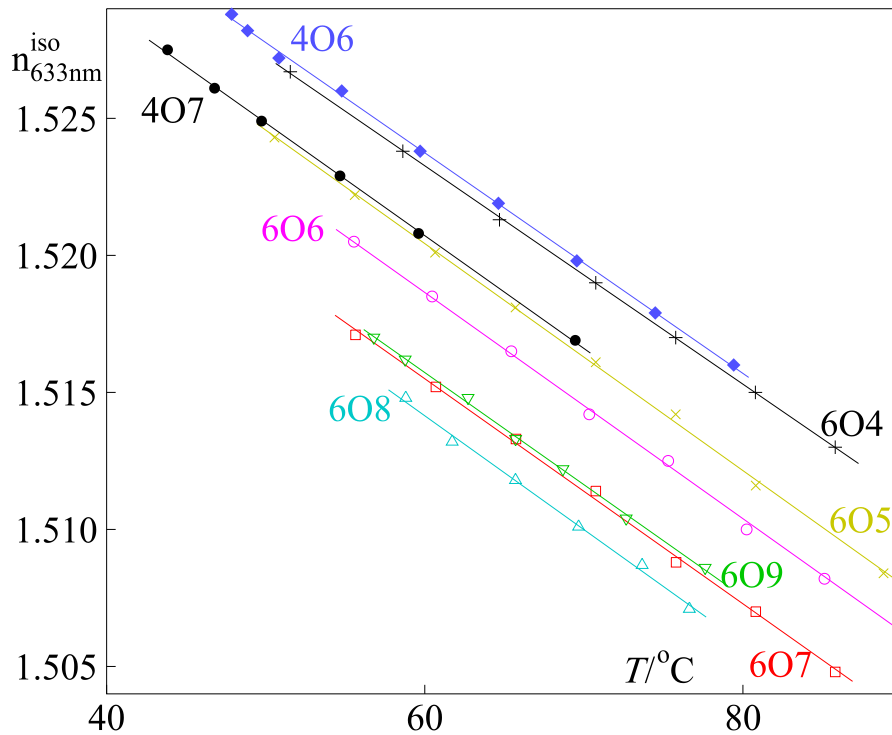


Abb. 5.1: Brechungsindizes der Flüssigkristalle

Flüssigkristall	$P_1 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}$	P_2
604	-3,98	1,5472
605	-4,14	1,5453
606	-4,13	1,5434
607	-4,11	1,5401
608	-4,15	1,5391
609	-4,09	1,5403
406	-4,02	1,5479
407	-4,11	1,5454

Tabelle 5.1: Fit-Parameter für Gl. 5.3: Brechungsindex der Flüssigkristalle

Der Brechungsindex der Flüssigkristalle wurde im isotropen Bereich vom Klärpunkt aufwärts gemessen.

Wie auch bei der Dichte zeigen die Flüssigkristalle 406 und 604 sowie 407 und 605 ein sehr ähnliches Verhalten. Beide Paare haben jeweils die gleiche Gesamtzahl Kohlenstoffatome in den abgehenden Alkyl- bzw. Alkoxyketten.

5.1.1.2 n-Alkansäuren

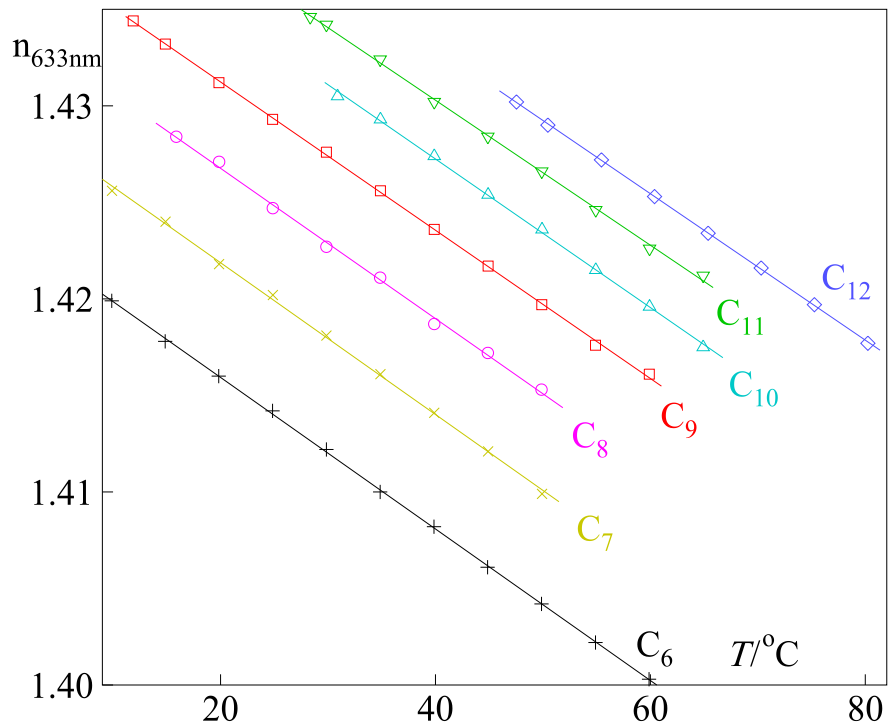


Abb. 5.2: Brechungsindizes der n-Alkansäuren

Carbonsäure	$P_1 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}$	P_2
C ₆	-3,92	1,4237
C ₇	-3,93	1,4297
C ₈	-3,89	1,4345
C ₉	-3,84	1,4389
C ₁₀	-3,84	1,4426
C ₁₁	-3,75	1,4453
C ₁₂	-3,80	1,4528

Tabelle 5.2: Fit-Parameter für Gl. 5.3: Brechungsindex der Alkansäuren

Die n-Alkansäuren zeigen eine schöne Regelmäßigkeit in der Zunahme des Brechungsindex von kurzer zu langer Kettenlänge.

5.1.1.3 n-Alkansäureethylester

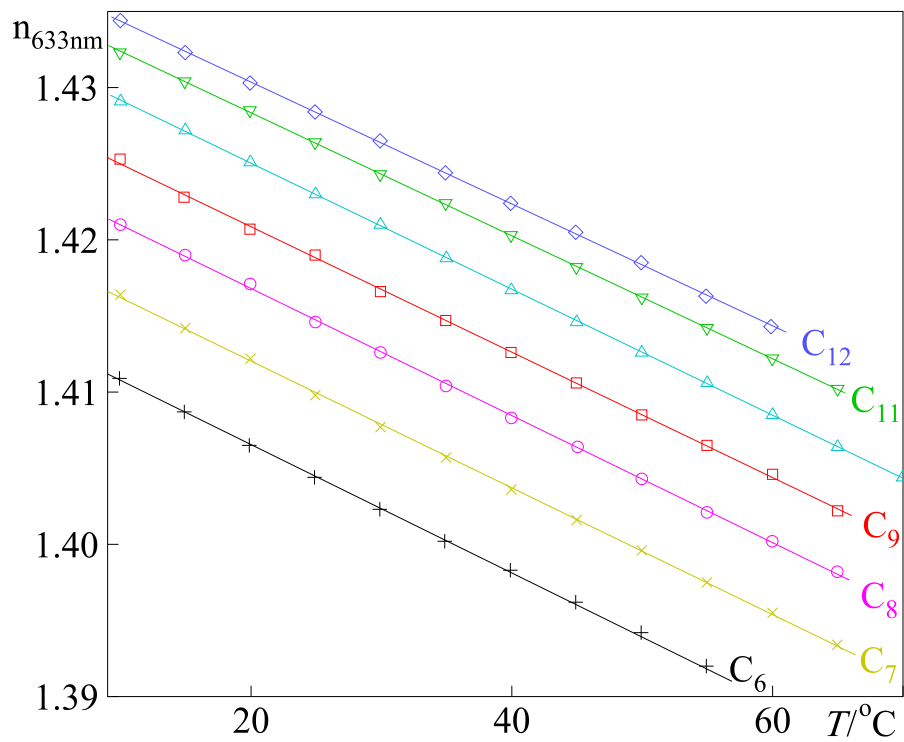


Abb. 5.3: Brechungsindizes der n-Alkansäureethylester

Ethylester	$P_1 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$	P_2
C ₆	-4,21	1,4149
C ₇	-4,16	1,4203
C ₈	-4,17	1,4251
C ₉	-4,11	1,4290
C ₁₀	-4,13	1,4333
C ₁₁	-4,03	1,4364
C ₁₂	-4,00	1,4383

Tabelle 5.3: Fit-Parameter für Gl. 5.3: Brechungsindex der n-Alkansäureethylester

Wie schon bei den n-Alkansäuren nimmt der Brechungsindex bei den n-Alkansäureethylestern mit steigender Kettenlänge zu.

5.1.2 Dichte

Die Dichten der untersuchten Substanzen werden mit einem Dilatometer bestimmt. Das in der Arbeitsgruppe hergestellte Dilatometer besteht aus einer 5 ml Meßpipette aus Borosilikatglas³, deren Spitze bis zum Beginn der Skala abgesägt wurde. An diese Stelle ist vom Glasbläser eine Glaskugel mit etwa 5 ml Volumen angesetzt worden. Anschließend wurde das Dilatometer mit destilliertem Wasser, für das die Dichte bei Normaldruck in Tabellenform und guter Genauigkeit zugänglich ist, kalibriert. Dazu wurden die eingefüllte Masse Wasser bei bekannter Temperatur – und damit bekannter Dichte – und der zugehörige Skalenwert bestimmt. Mit dieser Methode läßt sich der Zusammenhang zwischen Skalenwert und Volumen sehr genau bestimmen: man erhält eine Dilatometergleichung, durch die das von der eingefüllten Flüssigkeit eingenommene Volumen anhand des von der Skala abgelesenen Wertes bestimmt werden kann.

Die eingefüllte Masse wird durch Differenzwägung zwischen leerem und gefülltem Dilatometer bestimmt. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Volumens wird das bis in die Skala hineinreichend gefüllte Dilatometer in ein gläsernes Temperiergefäß gebracht, in dem es fast vollständig von Wasser umströmt wird. Lediglich die oberen etwa 2 cm werden nicht temperiert. Der Meniskus der eingefüllten Flüssigkeit befindet sich weit innerhalb der Temperierflüssigkeit.

Um sowohl den Parallaxefehler beim Ablesen zu minimieren als auch durch eine optische Vergrößerung die Skala besser erkennen zu können, wird die Skala zum Ablesen durch ein Kathetometer angepeilt. Die Skala kann auf 0,1 ml abgelesen werden, durch Schätzen einer weiteren Stelle wird eine Ablesegenauigkeit von besser als 0,02 ml erreicht.

Versehentlich wurde die Dichte von 406 zweimal bestimmt: im Abstand von drei Jahren und mit verschiedenen Dilatometern. Die Abweichungen der dabei erhaltenen Werte voneinander betragen in keinem Fall mehr als 0,2 %.

Die Temperatur wird mit einem Meßgerät mit Pt100-Fühler (Fa. Lauda, R44/2) bestimmt. Die Spitze des Fühlers ist bei der Messung nur wenige Millimeter neben der Kugel des Dilatometers positioniert.

Wie beim Brechungsindex in Abschnitt 5.1.1 sind hier die gemessenen Werte für die Dichte der untersuchten Substanzen dargestellt. In Tab. 5.4, Tab. 5.5 und Tab. 5.6 werden die Parameter für die einzelnen Substanzen, bezogen auf die Geradengleichung

$$\rho = P_1 \cdot T + P_2 \quad (5.4)$$

gegeben.

³ Einfache Meßpipetten bestehen gelegentlich aus Natron-Kalk-Glas (z.B. AR-Glas®). Das Borosilikatglas BORO 3.3 ist auch unter dem Handelsnamen DURAN® bekannt.

5.1.2.1 Flüssigkristalle

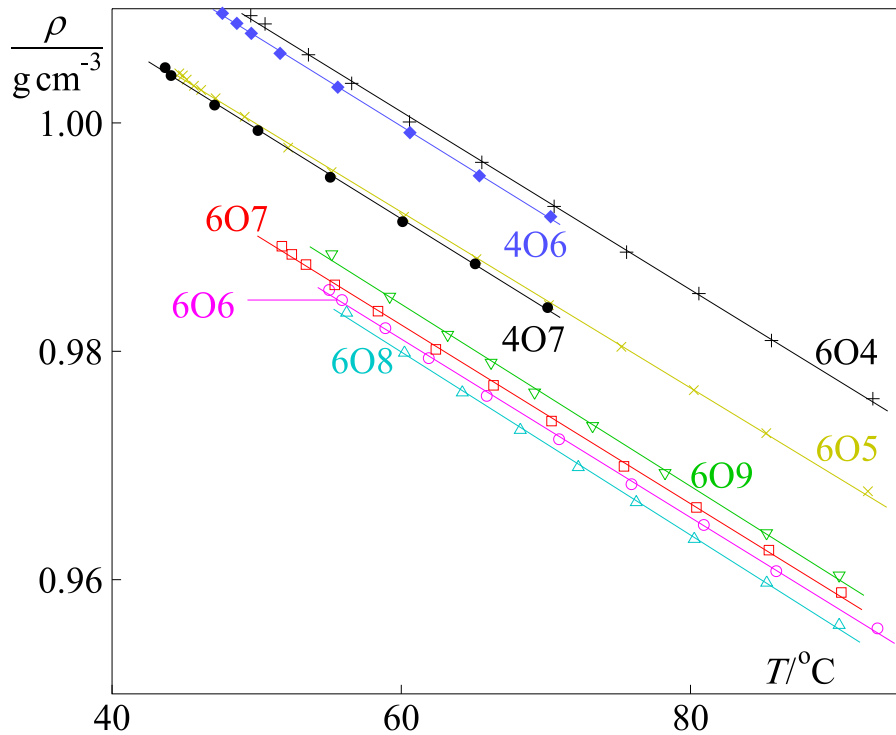


Abb. 5.4: Dichte der Flüssigkristalle

Flüssigkristall	$P_1 \cdot \frac{10^4 \text{ cm}^3 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{g}}$	$P_2 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
604	-7,79	1,0477
605	-7,70	1,0384
606	-7,81	1,0280
607	-7,83	1,0293
608	-8,02	1,0280
609	-7,97	1,0319
406	-7,81	1,0465
407	-7,78	1,0383

Tabelle 5.4: Fit-Parameter für Gl. 5.4: Dichte der Flüssigkristalle

Die Dichte für die Flüssigkristalle 406 und 407 wurde nur vom Klärpunkt bis 70 °C bestimmt. Der Verfasser bedauert diesen Fehler.

Auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung der Dichten bei 604 und 406 sowie 605 und 407, wie schon beim Brechungsindex bemerkt wurde. Diese vier Substanzen weisen auch eine höhere Dichte auf als die Restlichen, und ihr Klärpunkt liegt tiefer.

5.1.2.2 n-Alkansäuren

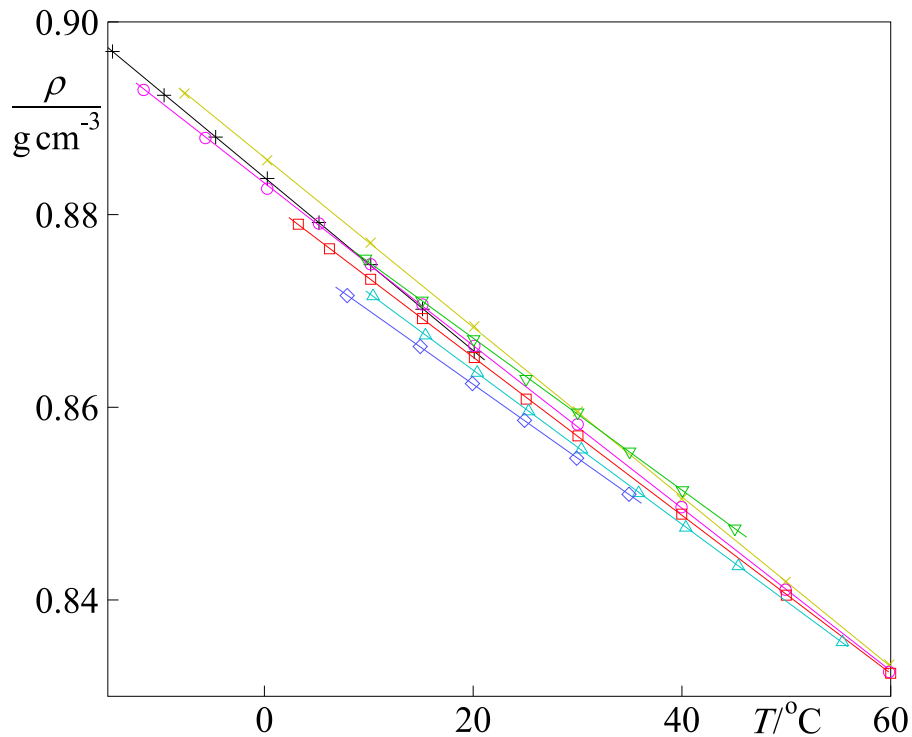


Abb. 5.5: Dichte der n-Alkansäuren: Die Farben sind zugeordnet: Hexansäure: schwarz, Heptansäure: gelb, Octansäure: magenta, Nonansäure: rot, Decansäure: cyan, Undecansäure: grün, Dodecansäure: blau

Carbonsäure	$P_1 \cdot \frac{10^4 \text{ cm}^3 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{g}}$	$P_2 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
C ₆	-8,51	0,94318
C ₇	-8,24	0,93384
C ₈	-7,89	0,92565
C ₉	-7,67	0,92017
C ₁₀	-7,49	0,91452
C ₁₁	-7,33	0,91088
C ₁₂	-7,23	0,90721

Tabelle 5.5: Fit-Parameter für Gl. 5.4: Dichte der n-Alkansäuren

Die Dichten der n-Alkansäuren liegen alle dicht beieinander. Die Meßreihen beginnen jeweils beim Schmelzpunkt und werden bis zur höchsten verwertbaren Meßtemperatur bei der Strömungsdoppelbrechung fortgeführt.

5.1.2.3 n-Alkansäureethylester

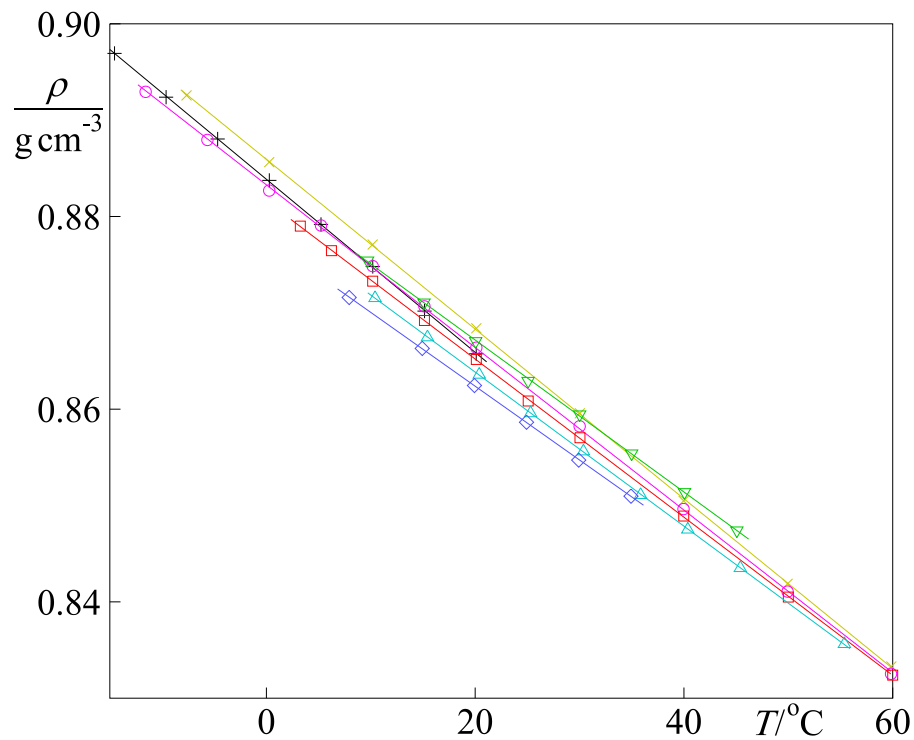


Abb. 5.6: Dichte der der n-Alkansäureethylester. Die Farben sind zugeordnet: Hexansäureester: schwarz, Heptansäureester: gelb, Octansäureester: magenta, Nonansäureester: rot, Decansäureester: cyan, Undecansäureester: grün, Dodecansäureester: blau

Carbonsäureethylester	$P_1 \cdot \frac{10^4 \text{ cm}^3 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{g}}$	$P_2 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
C ₆	-8,98	0,88386
C ₇	-8,80	0,88593
C ₈	-8,44	0,83285
C ₉	-8,20	0,88162
C ₁₀	-7,99	0,87984
C ₁₁	-7,88	0,88296
C ₁₂	-7,66	0,87771

Tabelle 5.6: Fit-Parameter für Gl. 5.4: Dichte der n-Alkansäureethylester

5.1.3 Kinematische Viskosität

Die kinematische Viskosität wird mit Ubbelohde-Viskosimetern bestimmt. Dazu wird das Viskosimeter derart in einem Temperiergefäß befestigt, daß nur noch die Enden der drei Röhren aus der Temperierflüssigkeit herausragen und die Wandung des Viskosimeters an allen Stellen, die mit der eingefüllten Substanz in Berührung kommen, vollständig von der Temperierflüssigkeit umflossen ist.

Das Viskosimeter wird mit einer kleinen Wasserwaage parallel zum Schwerfeld ausgerichtet. Die Bestimmung der Durchflußzeit bei einer Temperatur wird in der Regel drei mal durchgeführt, lediglich bei gemessenen Zeiten im Bereich von 1000 s kann auf die dritte Messung verzichtet werden.

Zur Bestimmung der kinematischen Viskosität werden die gemessenen Durchlaufzeiten gemittelt. Der Mittelwert der Durchlaufzeit wird dann mit der Hagenbach-Korrektur verrechnet, falls dies nötig ist. Die Hagenbach-Korrektur korrigiert den Zeitfehler, der durch die Beschleunigung der Flüssigkeit beim Eintritt in die Kapillare auftritt. Die Flüssigkeit erscheint dadurch viskoser als sie tatsächlich ist. Anschließend wird durch Multiplikation mit der Kapillarkonstante des Viskosimeters die Dichte berechnet.

Das Temperiergefäß wird mit einem Thermostaten (Fa. Haake, F3) temperiert, die Temperatur mit einem Meßgerät mit Pt100-Meßfühler (Fa. Lauda, R44/2) bestimmt.

Um die Viskosität bei allen mit der Gradientenapparatur vermessenen Temperaturen zur Verfügung zu haben, wird an die gemessenen Werte auch hier wieder eine Fit-Funktion angepaßt, mit der die Viskositäten für die interessierenden Temperaturen berechnet werden können. Im Gegensatz zu Dichte und Brechungsindex, die sich durch eine lineare Funktion darstellen lassen, hängt die Viskosität nach einem exponentiellen Gesetz von der Temperatur ab. Als möglichst einfache, empirische Gleichung zur Beschreibung des Zusammenhangs wird

$$\nu = P_1 \cdot \exp\left(\frac{P_2}{T + P_3}\right) \quad (5.5)$$

genutzt. Da numerische Fit-Operationen dann besser ablaufen, wenn abhängige und unabhängige Variable ähnlich große Änderungen zeigen, wird die Funktion logarithmiert. Man erhält dadurch eine lineare Abhängigkeit der Werte voneinander, was zu einem gutmütigerem Verhalten der Fit-Routine führt. Um das Argument des Logarithmus dimensionsfrei zu halten, wird durch eine Standardviskosität ν^\ominus dividiert. Deren Einheit wurde so gewählt, daß sie mit der veralteten Einheit für die kinematische Viskosität, cSt (Centistokes), übereinstimmt, die noch häufig genutzt wird. Die zugehörige SI-Einheit ist m^2/s und wird durch Division durch 10^6 erhalten.

$$\ln \frac{\nu}{\nu^\ominus} = P_1 + \frac{P_2}{T + P_3} \quad ; \quad \nu^\ominus = 1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \quad (5.6)$$

Zu beachten ist, daß die erhaltenen Zahlenwerte der Parameter in Gl. (5.6) nicht ohne Umrechnung in Gl. (5.5) eingesetzt werden können.

5 Experimentelle Ergebnisse

Die Messung der Viskositäten der n-Alkancarbonsäuren sowie deren Ethylester wurden schon recht früh während des Projektes durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht geplant, die Substanzen auch bei Temperaturen deutlich unterhalb der Raumtemperatur zu untersuchen. Die Thermostatisierung des Viskosimeters wurde mit einem Thermostaten ohne Kühlaggregat realisiert. Dieser erreicht bei Kühlung mit Leitungswasser Temperaturen von etwa 12 °C. Die Viskositäten der Säuren und Ester wurden daher bis zu dieser Temperatur herab gemessen. Der Schmelzpunkt der Säuren mit längeren Ketten als n-Heptansäure liegt oberhalb dieser Temperatur, bei diesen wurde vom Schmelzpunkt aufwärts gemessen.

Als die Strömungsdoppelbrechung der n-Alkansäureethylester dann bis teilweise –20 °C gemessen wurde, sollte die Viskosität später nochmals gemessen werden. Dies wurde dann jedoch unterlassen, als diese Messungen als nicht verwertbar eingestuft wurden. Dies ist bei der Auftragung der Maxwellschen Konstante gegen die Temperatur in Abb. 5.15 erkennbar. Aus diesem Grund wurde die Extrapolation der Viskosität aus der gemessenen Reihe heraus als vertretbar eingeschätzt, auch wenn es nicht der guten naturwissenschaftlichen Praxis entspricht. Die Daten werden hier angegeben, da sie innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs verwandt werden können und noch nicht veröffentlicht worden sind.

5.1.3.1 Flüssigkristalle

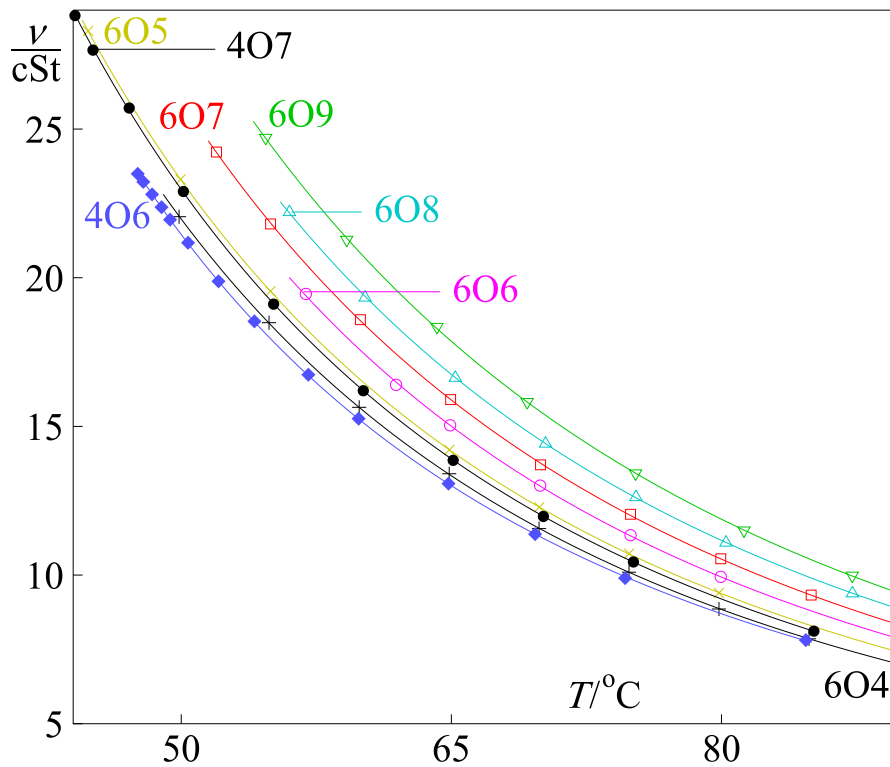


Abb. 5.7: Kinematische Viskosität der Flüssigkristalle

Flüssigkristall	P_1	$\frac{P_2}{\text{°C}}$	$\frac{P_2}{\text{°C}}$
604	-2,0665	721,59	89,940
605	-2,2474	798,28	97,970
606	-2,0141	739,91	91,681
607	-2,2636	848,14	103,64
608	-2,0184	792,74	98,900
609	-2,2762	901,00	109,65
406	-1,5417	567,23	73,107
407	-2,0965	739,61	91,396

Tabelle 5.7: Fit-Parameter für Gl. 5.6: Viskosität der Flüssigkristalle

Die kinematische Viskosität der Flüssigkristalle wurde vom Klärpunkt an aufwärts gemessen. Man erkennt die zunehmende Viskosität mit steigender Kettenlänge.

5.1.3.2 n-Alkansäuren

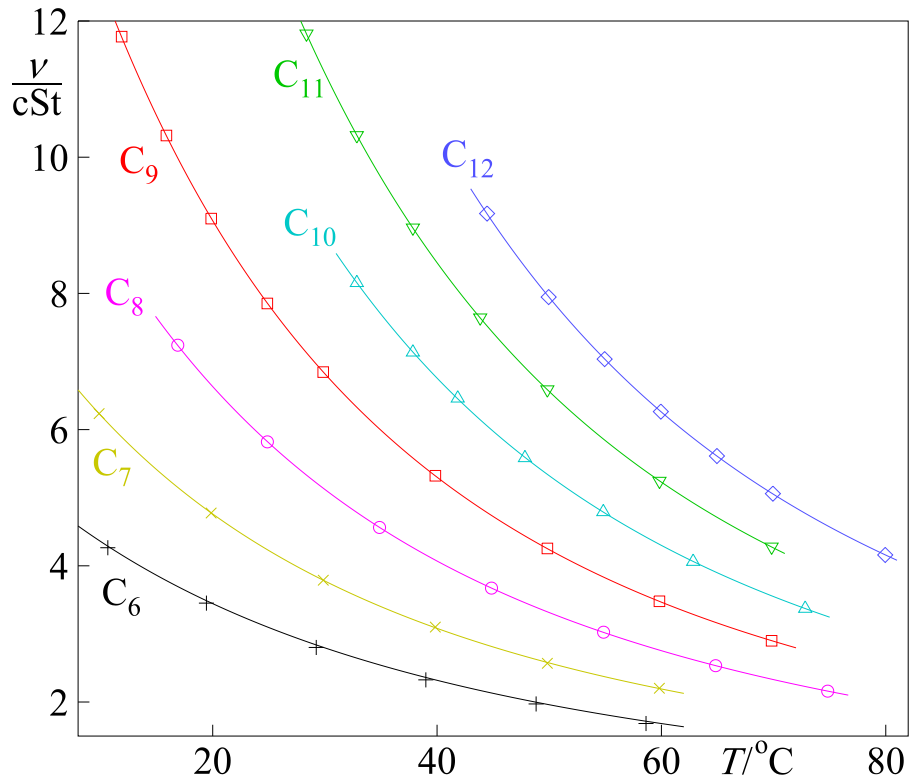


Abb. 5.8: Kinematische Viskosität der n-Alkansäuren

Carbonsäure	P_1	$\frac{P_2}{\text{°C}}$	$\frac{P_3}{\text{°C}}$
C ₆	-2,5028	631,92	148,98
C ₇	-2,1644	559,88	130,29
C ₈	-2,5095	705,49	140,29
C ₉	-2,4135	702,35	132,08
C ₁₀	-2,3981	735,45	130,69
C ₁₁	-2,4651	789,15	131,57
C ₁₂	-2,4921	828,68	131,56

Tabelle 5.8: Fit-Parameter für Gl. 5.6: Viskosität der n-Alkansäuren

Auch bei den n-Alkansäuren nimmt die Viskosität mit steigender Kettenlänge zu. Mit Ausnahme der Capronsäure (n-Hexansäure) und der Önanthsäure (n-Heptansäure) wurde vom Schmelzpunkt an aufwärts gemessen.

5.1.3.3 n-Alkansäureethylester

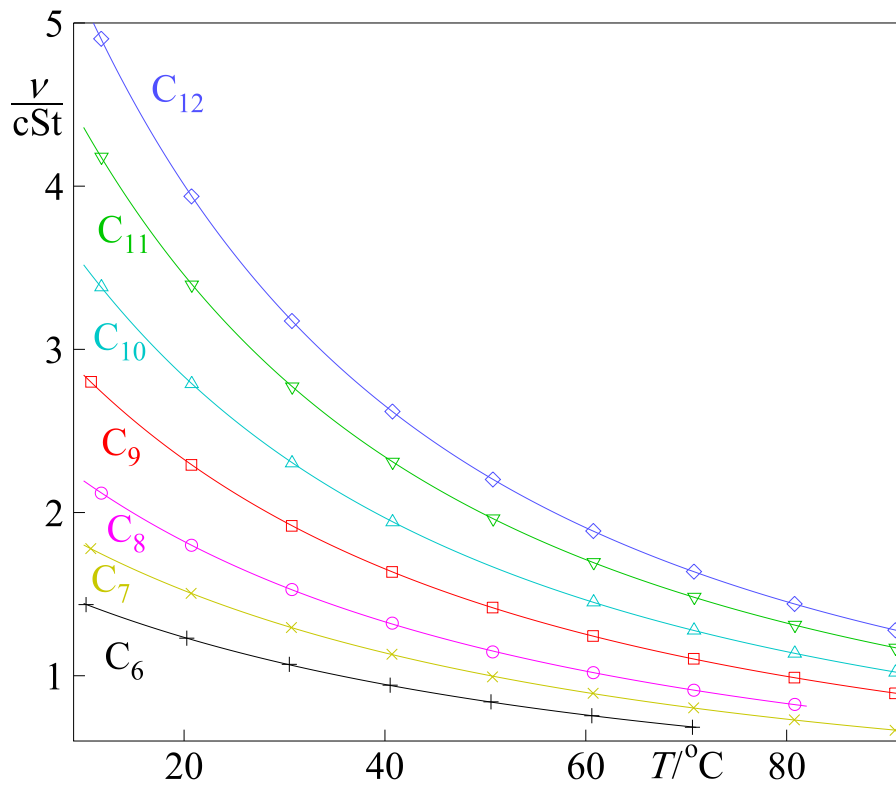


Abb. 5.9: Kinematische Viskosität der n-Alkansäureester

Ethylester	P_1	$\frac{P_2}{\text{°C}}$	$\frac{P_3}{\text{°C}}$
C ₆	-2,581	530,12	169,83
C ₇	-2,647	590,10	172,34
C ₈	-2,547	566,13	159,85
C ₉	-2,494	588,31	156,24
C ₁₀	-2,430	591,86	150,46
C ₁₁	-2,364	595,27	145,15
C ₁₂	-2,379	613,67	142,89

Tabelle 5.9: Fit-Parameter für Gl. 5.6: Viskosität der n-Alkansäureester

Wie bereits in Abschnitt 5.1.3 erwähnt wurde die kinematische Viskosität der n-Alkansäureethylester nicht am Schmelzpunkt beginnend gemessen, sondern ab der Temperatur, die mit dem eingesetzten Thermostaten mit Kühlung durch Leitungswasser erreicht werden konnte.

5.2 Strömungsdoppelbrechung

5.2.1 n-Alkansäuren

5.2.1.1 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n/\dot{\gamma}$

In Abb. 5.10 ist die Strömungsdoppelbrechung für die n-Alkansäuren mit einer Kettenlänge von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

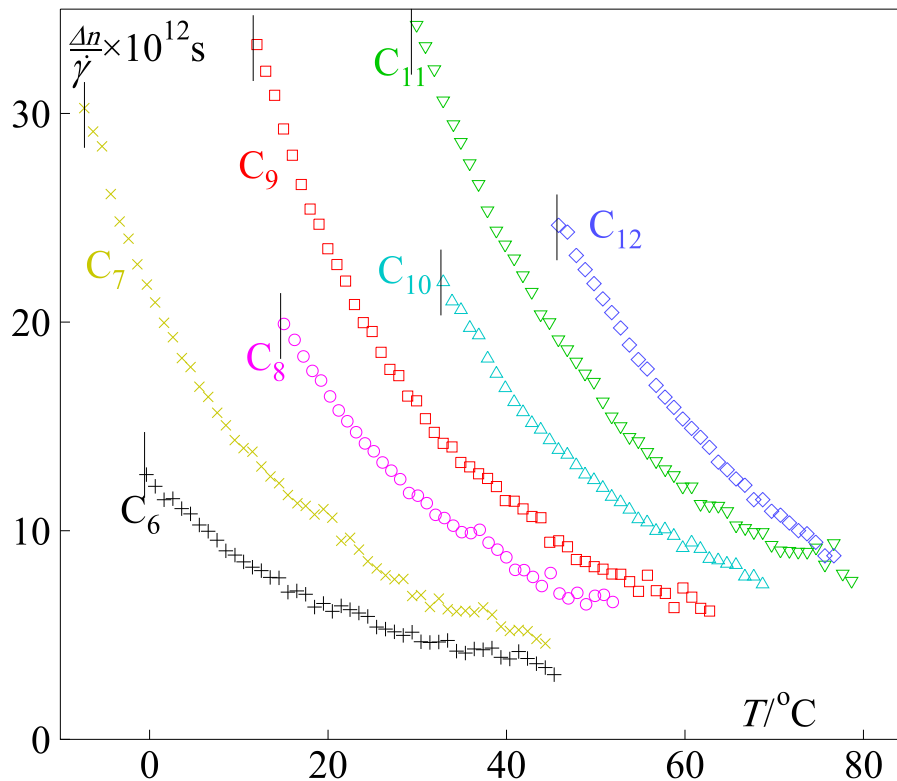


Abb. 5.10: Strömungsdoppelbrechung der n-Alkansäuren. Der Index am C gibt die Kettenlänge der Säure an.

Die starke Abhängigkeit von der Temperatur ist deutlich erkennbar. Die Krümmung der Kurven entsteht durch den Einfluß der Viskosität. Eine hohe Viskosität hängt unmittelbar mit starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zusammen, was in einer Strömung zu einer stärkeren Orientierung führt. Die Krümmung verschwindet, wenn aus der Strömungsdoppelbrechung die Maxwellsche Konstante berechnet wird. Diese ist in Abb. 5.11 dargestellt.

5 Experimentelle Ergebnisse

Autor	$M' \times 10^{12} \text{s}$
Sadron [Sad36b]	23,0
Frisman et al. [FT51]	10,1
Ottmers [Ott73]	11,1
diese Arbeit	10,8

Tabelle 5.10: Von anderen Autoren gemessene Werte

Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte liegen innerhalb des Streubereichs der in der Literatur beschriebenen Werte. Exemplarisch sei hier eine Substanz herausgegriffen und mit der Literatur verglichen. $\Delta n/\gamma$ für n-Heptansäure bei 20 °C von verschiedenen Autoren wird in Tabelle 5.10 dargestellt.

5.2.1.2 Maxwell'sche Konstante M

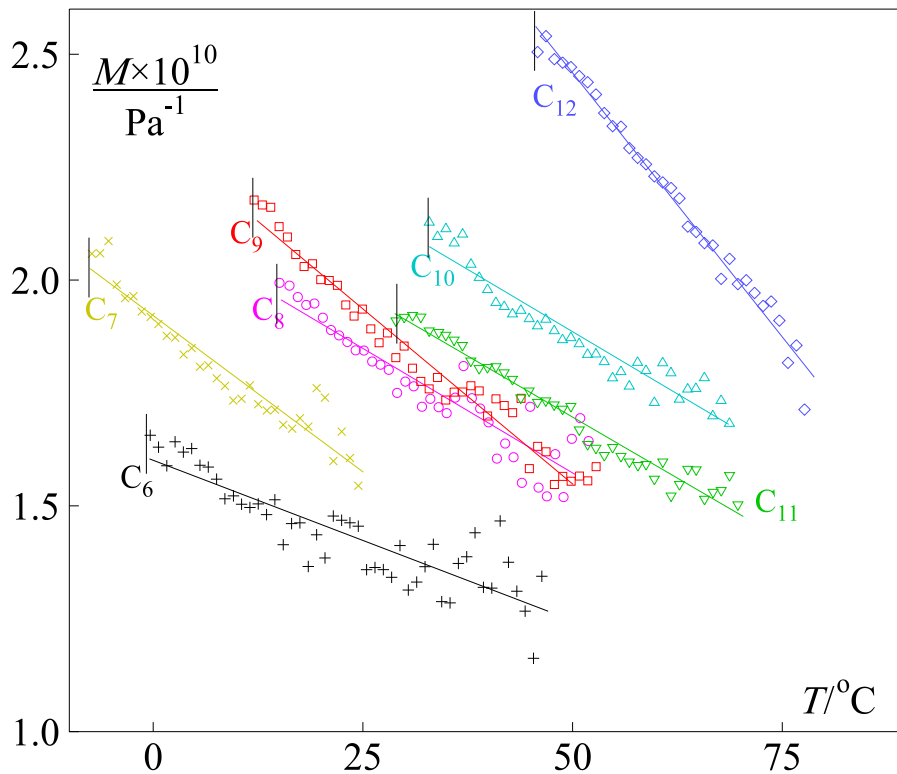


Abb. 5.11: Maxwellkonstante der n-Alkansäuren

In Abb. 5.11 ist die Maxwell'sche Konstante für die n-Alkansäuren mit einer Kettenlänge von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Dazu wurde aus den in Abb. 5.10 dargestellten Werten für die Strömungsdoppelbrechung nach Gl. (2.2) die Maxwell'sche Konstante berechnet.

Die in Abb. 5.10 noch vorhandene Krümmung ist nicht mehr erkennbar. Trotzdem hängt die Maxwell'sche Konstante noch relativ stark von der Temperatur ab. Diese Abhängigkeit wird der Möglichkeit der Säuren zugeschrieben, assoziierte Dimere zu bilden, indem die Säuregruppe über Wasserstoffbrückenbindungen einen Pseudoring bilden:

5 Experimentelle Ergebnisse

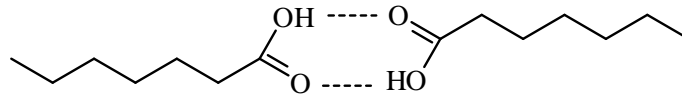


Abb. 5.12: Assoziierte Dimere der n-Alkansäuren

Die Stabilität des Rings nimmt bei höherer Temperatur ab. Durch eine Änderung der mittleren Formanisotropie der Substanz könnte dies die Abnahme der Maxwell'schen Konstante verursachen.

5.2.2 n-Alkansäureethylester

5.2.2.1 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n/\dot{\gamma}$

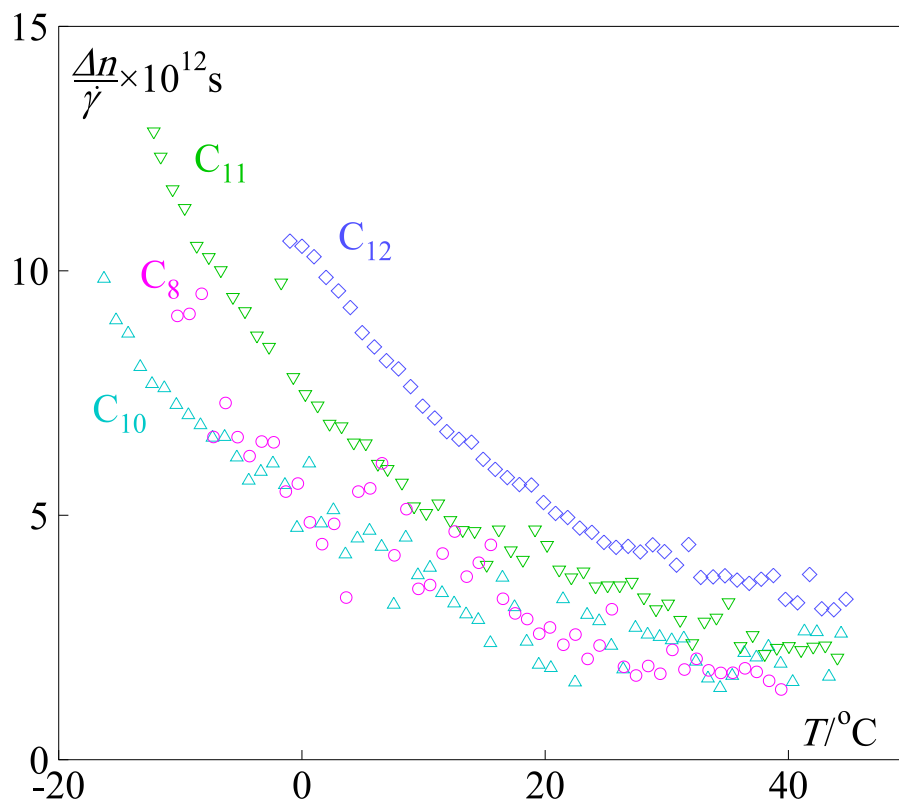


Abb. 5.13: Strömungsdoppelbrechung der n-Alkansäureethylester. Der Index am C gibt die Kettenlänge des Säurerests an

In Abb. 5.13 ist die Strömungsdoppelbrechung für die n-Alkansäuren mit einer Kettenlänge von 8 und 10 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Säurekette in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Wie im Vergleich mit den in Abb. 5.10 dargestellten Werten für die n-Alkansäuren erkennbar ist, ist die für die Ester gemessene Strömungsdoppelbrechung nur etwa halb so groß. Die bei den Säuren angesprochene Assoziatbildung ist bei Estern nicht möglich.

5 Experimentelle Ergebnisse

Die Messung von n-Hexansäureethylester wurde abgebrochen, als schon bei der tiefsten Temperatur keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten wurden. Die bei der Messung an n-Heptansäureethylester, n-Octansäureethylester und n-Nonansäureethylester erhaltenen Werte sind in Abb. 5.14 dargestellt. Die Meßwerte streuen stark und werden als Beispiele für mißlungene Messungen vorgestellt. Obwohl die Meßwerte des n-Octansäureethylesters sinnvoll aussehen, fügen sich

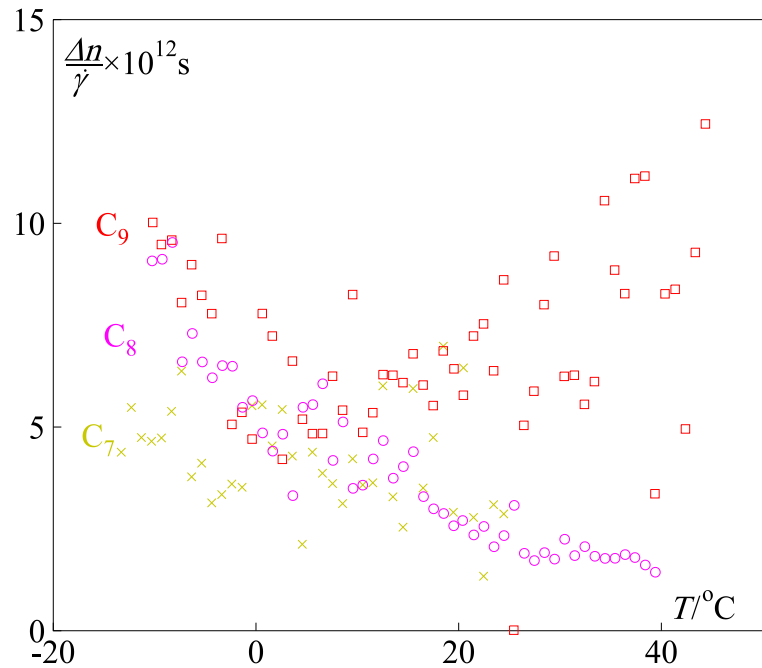


Abb. 5.14: Nicht sinnvoll verlaufene Messungen an den n-Alkansäureestern

schon die Werte bei tiefen Temperaturen nicht in die Reihen der längerkettigen Ester ein. Als Grund wird das nicht abschätzbare Verhalten bei turbulenter Strömung angenommen. Es kann zwar eine Strömungsdoppelbrechung gemessen werden, doch die dazugehörige Scherrate am Meßort ist nicht mehr definiert. So kann auch eine höhere Scherrate vorliegen, was zu den teilweise viel zu hoch liegenden Meßwerten führt.

5.2.2.2 Maxwell'sche Konstante M

In Abb. 5.15 ist die Maxwell'sche Konstante für die n-Alkansäureethylester mit einer Kettenlänge von 10 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Säurekette in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei den Estern mit kürzerer Kettenlänge streuen die Meßwerte so stark, daß auf eine Aufnahme in die Abbildung verzichtet wurde. Schon bei den aufgetragenen Daten der länger-kettigen Ester ist erkennbar, daß die Streuung der Meßwerte teilweise groß ist. Am Verhalten des

n-Dodecansäureethylesters läßt sich gut das einsetzen der Turbulenz beobachten. Während die Werte bei tiefer Temperatur nur eine geringe Streuung aufweisen, liegt ab etwa 25 °C offensichtlich keine laminare Strömung mehr vor.

Die Strömungsdoppelbrechung der nicht in die Abbildung aufgenommenen Substanzen ist in Abb. 5.14 dargestellt. Durch Division durch die Viskosität bei der Berechnung der Maxwell-Konstante aus der Strömungsdoppelbrechung nimmt die Abhängigkeit der Werte von der Temperatur ab. Dies führt in Abbildungen zu noch stärker schwankenden Meßwerten als in Abb. 5.14, da für die Ordinate ein kleinerer Maßstab gewählt werden kann.

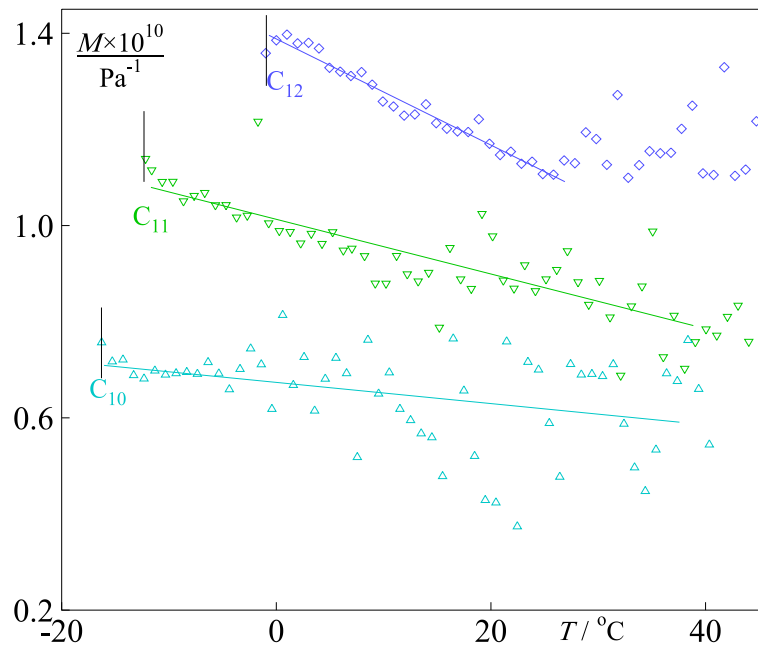


Abb. 5.15: Maxwellkonstante der n-Alkansäureethylester mit Kettenlängen des Säurerests von 10, 11 und 12

5.2.3 Flüssige Kristalle

5.2.3.1 Maxwell'sche Konstante M

Alle Messungen an Flüssigkristallen wurde so nah an den Klärpunkt heran wie möglich ausgeführt. Dabei traten bei einigen Meßreihen in der Nähe des Klärpunkts schon Streueffekte auf, d. h. der Laserstrahl trat nicht punktförmig, sondern diffus und aufgeweitet aus der unteren Austrittsöffnung aus.

Diese Messungen wurden nicht zur Auswertung herangezogen, auch wenn teilweise noch Daten aufgenommen werden konnten; die Werte wichen stark von den anderen und voneinander ab.

In Abb. 5.16 ist die Maxwell'sche Konstante M für die Hexylbenzoesäurederivate in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Um die Abbildungen etwas übersichtlicher zu halten, wurden die Ergebnisse auf zwei Abbildungen aufgeteilt.

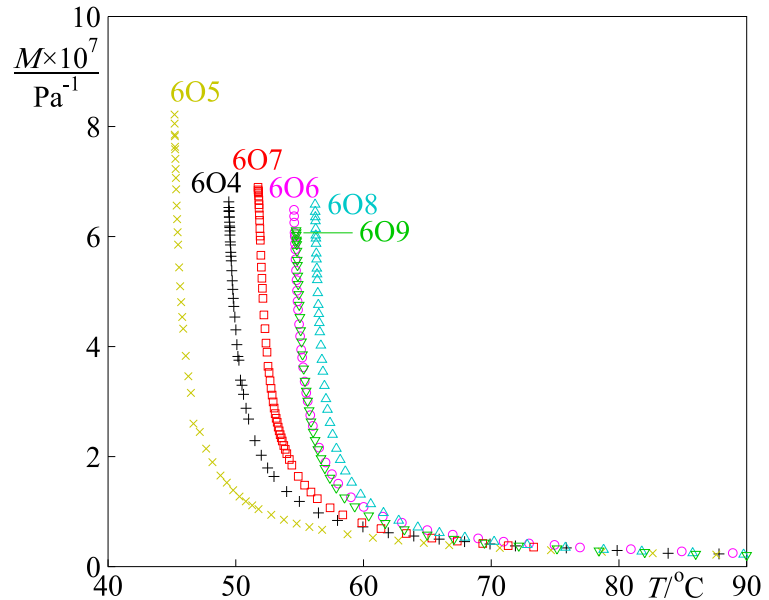


Abb. 5.16: Maxwellkonstante der Hexylbenzoesäurederivate

In Abb. 5.17 ist die Maxwell'sche Konstante M für die Butylbenzoesäurederivate und MBBA in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die hier aufgetragenen Werte wurden von Hand gemessen, als die Apparatur noch nicht rechnergesteuert war. Insbesondere wurde MBBA noch mit der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen beschädigten Scherfläche des Stators vermessen. Die gemessenen Werte für die Strömungsorientierung stimmen mit den Literatur-

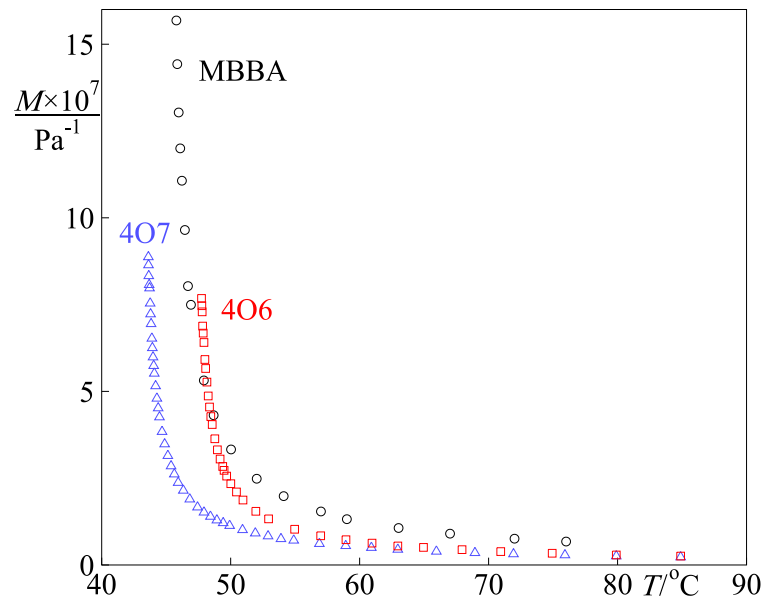


Abb. 5.17: Maxwellkonstante der Butylbenzoesäurederivate und MBBA

werten überein. Da die Werte dort nur in Form einer Abbildung angegeben werden, kann diese Aussage nur qualitativ gemacht werden: in der Genauigkeit, mit der sich die Daten aus der Abbildung in [MCD71] extrahieren lassen, stimmen sie mit den hier gemessenen überein.

5.2.3.2 Reziproke Maxwellsche Konstante M^{-1}

In Abb. 5.18 ist die reziproke Maxwellsche Konstante M für die Hexylbenzoesäurederivate in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Diese Auftragung wird verwendet, um kritisches Verhalten einer Variablen darzustellen: nach Gl. (2.21) sollte eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur vorliegen. Wie man an der Krümmung der Meßdatenreihe sieht, trifft diese Beschreibung nur annähernd zu. Die Krümmung der Meßdatenreihe ist in Abb. 5.20 noch besser zu erkennen: die Fit-Geraden sind für einige Meßreihen eingezeichnet.

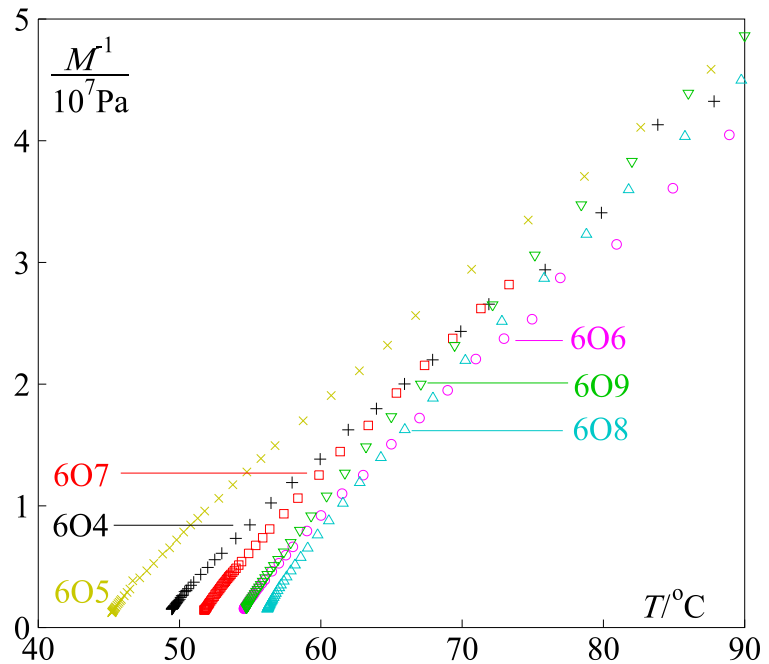


Abb. 5.18: Reziproke Maxwellkonstante der Hexylbenzoesäurederivate

In Abb. 5.19 ist die reziproke Maxwell'sche Konstante M^{-1} für die Butylbenzoesäurederivate und für MBBA in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Auch hier gilt das zu Abb. 5.17 gesagte: die Daten wurden von Hand aufgenommen, nicht automatisiert. Die in der Beschreibung zu Abb. 5.18 angesprochene Krümmung der Kurven ist auch hier zu erkennen, bei MBBA aufgrund des Maßstabs nur schwach.

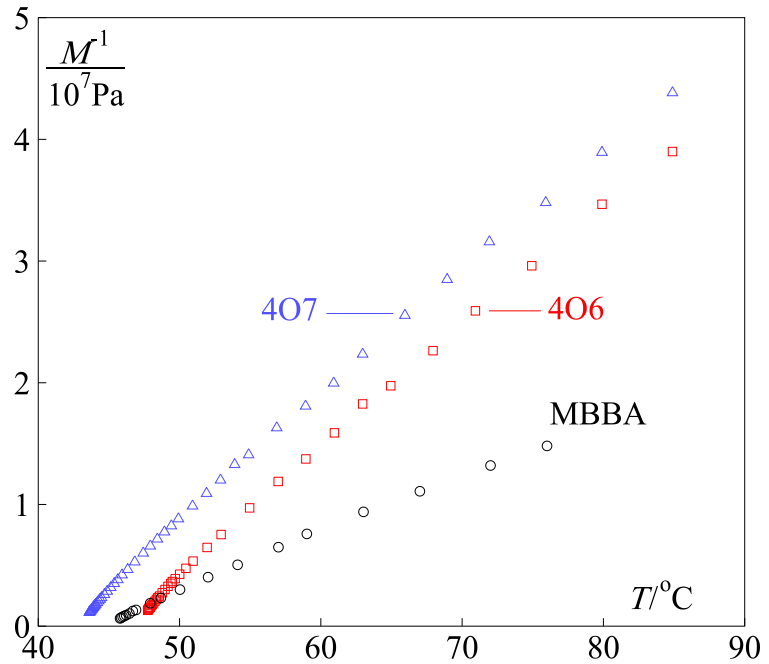


Abb. 5.19: Reziproke Maxwellkonstante 4O6, 4O7 und MBBA

5.2.3.3 Auswertung nach Landau-de Gennes

Zur Auswertung im Rahmen der Landau-de Gennes-Theorie wurde die in Abschnitt 2.2.3.3 beschriebene Gleichung (2.21)

$$M^{-1} = L (T - T^*)$$

mit dem Verfahren nach Marquardt an die Daten angepaßt. Die erhaltenen Fit-Parameter für L und T^* sind in Tabelle 5.11 angegeben, ebenso der Klärpunkt T_c und die Differenz $T_c - T^*$. Abb. 5.20 zeigt die Werte und die angefitzte Gerade für 4O7, 6O4 und 6O8. Es wurden nur drei Verbindungen ausgewählt, um die Abbildung nicht mit Graphen zu überladen.

Die dritte Nachkommastelle der Temperatur wurde bei den letzten drei Verbindungen nicht bestimmt, da bei diesen Messungen noch mit einem Thermometer gemessen wurde.

Nach DE GENNES [dG71] sollte $T_c - T^* \lesssim 1\text{K}$ sein. Die bei der Auswertung erhaltenen Werte liegen jedoch alle deutlich darüber. Als mögliche Erklärung wird vermutet, daß frühe Messungen der Lichtstreuung, des Kerr-Effektes oder der Cotton-Mouton-Konstante, die alle nur für einen kleineren Temperaturbereich durchgeführt wurden, zu dieser Annahme führten. Wie BLACHNIK [Bla99] zeigen konnte, sind diese Abweichungen auch bei Messungen der Cotton-Mouton-Konstante in der isotropen Phase flüssiger Kristalle erkennbar, wenn die Messungen über einen ausreichend großen Temperaturbereich durchgeführt werden.

5 Experimentelle Ergebnisse

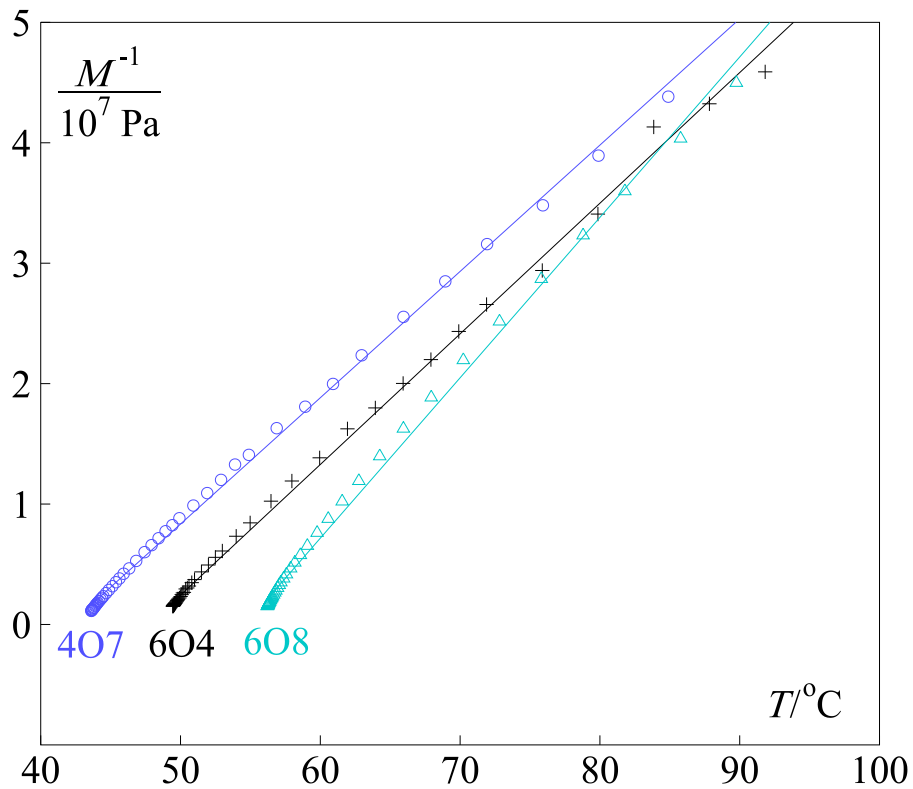


Abb. 5.20: Reziproke Maxwellkonstante und Fit nach Landau-de Gennes

Flüssigkristall	$L \cdot 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{Pa}}$	$T^* / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_c - T^* / ^\circ\text{C}$
604	1,0848	47,754	49,454	1,700
605	1,0731	43,520	45,204	1,684
606	1,1422	52,709	54,558	1,849
607	1,2680	50,368	51,739	1,371
608	1,3319	54,619	56,209	1,590
609	1,3510	53,099	54,723	1,624
406	1,0312	46,054	47,74x	1,686
407	1,0490	42,049	43,62x	1,571
MBBA	0,4781	44,018	45,79x	1,772

Tabelle 5.11: Fit-Parameter für Landau-de Gennes-Theorie

5.2.3.4 Auswertung nach einem kritischen Gesetz mit freiem Exponenten

Die von DE GENNES vorgeschlagene Gleichung (2.21) hat im Rahmen einer Mean-Field Theorie einen kritischen Exponenten von -1 . Verläßt man den Bereich der Mean-Field Theorie und läßt eine allgemeinere Form eines kritischen Gesetzes zu, so kann diese Beschränkung wegfallen und auch der Exponent an die Daten angepaßt werden. Damit läßt sich eine bessere Beschreibung der Ergebnisse erreichen.

Im Folgenden werden die Parameter für den Fit an die Funktion

$$M^{-1} = l(T - T^*)^\gamma \tag{5.7}$$

angegeben. Auch diese Funktion wurde mit dem Verfahren nach Marquardt an die Daten angepaßt.

Flüssigkristall	$l \cdot 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{Pa}}$	$T^*/^\circ\text{C}$	$\gamma \cdot 10$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_c - T^* / ^\circ\text{C}$
6O4	1,443	48,328	9,222	49,454	1,126
6O5	1,597	44,394	8,910	45,204	0,810
6O6	1,802	53,656	8,727	54,558	0,902
6O7	1,851	50,994	8,778	51,739	0,745
6O8	2,226	55,534	8,505	56,209	0,675
6O9	2,048	53,918	8,845	54,723	0,805
4O6	1,453	46,787	9,040	47,74x	0,953
4O7	1,503	42,849	9,011	43,62x	0,771
MBBA	0,745	44,970	8,717	45,79x	0,820

Tabelle 5.12: Fit-Parameter für ein kritisches Gesetz mit einem Exponenten $\neq 1$

Beispielhaft werden die Meßwerte für die drei Verbindungen, die auch schon in Abb. 5.20 dargestellt wurden, mit den angefiteten Kurven in Abb. 5.21 aufgetragen. Der nun nicht mehr lineare Fit gibt die Daten deutlich besser wieder.

Zur weiteren Verdeutlichung werden in Abb. 5.22 die Residuen der zwei verschiedenen Fit-Verfahren am Beispiel von 4O7 dargestellt.

5 Experimentelle Ergebnisse

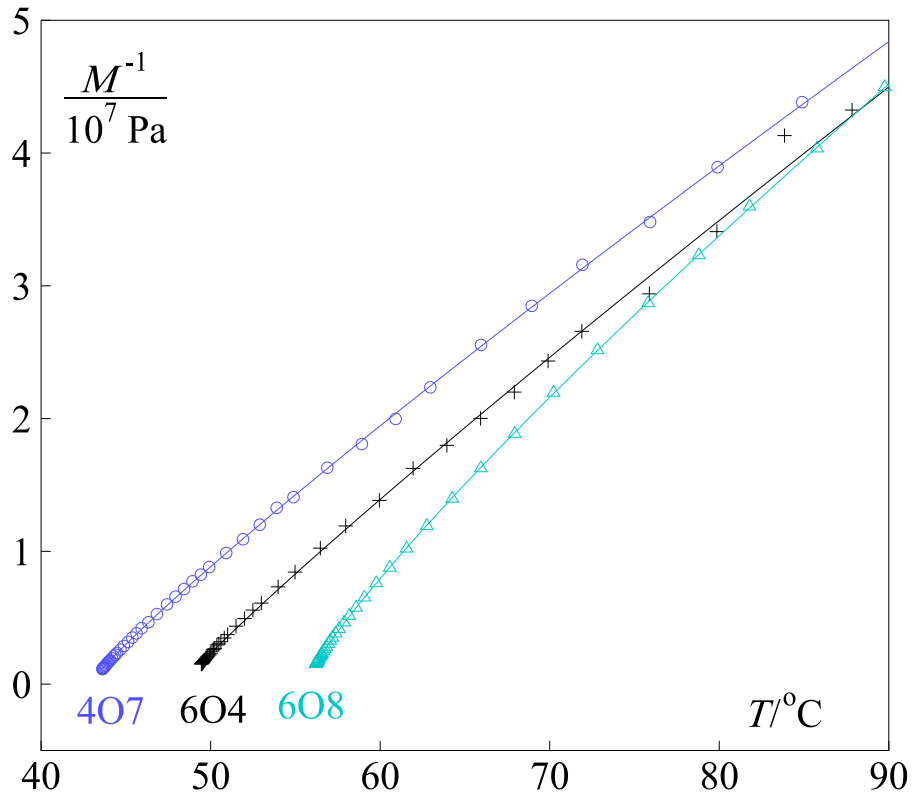


Abb. 5.21: Reziproke Maxwellkonstante und Fit für ein kritisches Gesetz mit einem Exponenten $\neq 1$

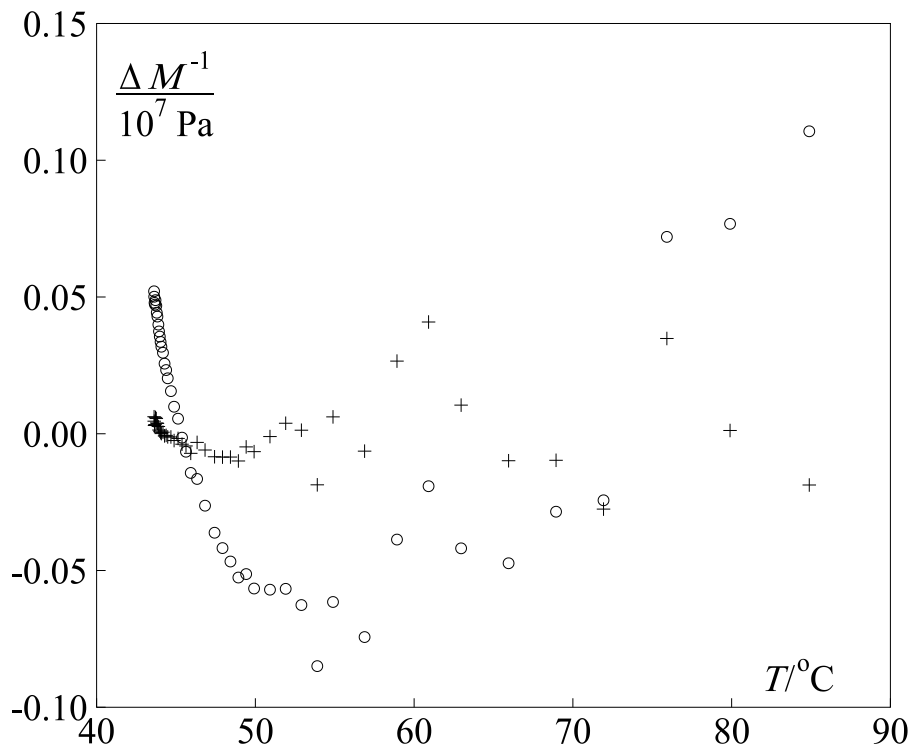


Abb. 5.22: Residuen der verschiedenen Fit-Verfahren, dargestellt am Beispiel von 407. Kreise: Exponent $\gamma = 1$, Kreuze: Exponent $\gamma = 0,9011$

5.3 Orientierungsrichtung von MBBA

Die Theorie der Strömungsdoppelbrechung ergibt, daß sich alle niedermolekularen, stäbchenförmigen Verbindungen – also alle hier untersuchten – unter einem Winkel von 45° zum Schergradienten orientieren sollen. Während der Diplomarbeit des Verfassers wurde daher einmal die Abhängigkeit der Pockelsspannung vom Winkel der Polarisationssebene des eingestrahlten Lichts zum Schergradienten gemessen.

Dazu werden bei einem konstanten Schergradienten von 120 s^{-1} Polarisator und Analysator in mehreren Schritten relativ zum Schergradienten verdreht und bei jedem Verdrehwinkel die Kompensationsspannung bestimmt. Diese Messung ist bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.23 dargestellt.

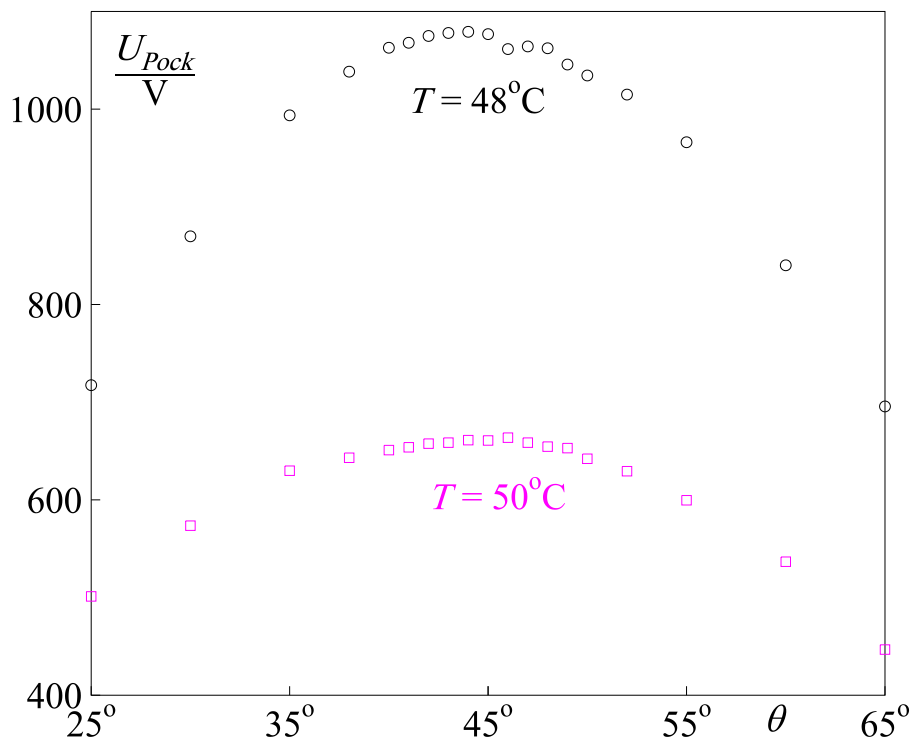


Abb. 5.23: Orientierung von MBBA in der isotropen Phase

Aufgetragen sind die Kompensationsspannung gegen den Verdrehwinkel zwischen Polarisationssebene des eingestrahlten Meßlichts und Schergradient. Innerhalb der Meßgenauigkeit, die hier nicht besser als 1° ist, stimmt das Ergebnis mit dem vorhergesagten Verhalten überein.

Wie schon in Abschnitt 2.1.1.2 erwähnt, wurde diese Messung schon einmal für einen Flüssigkristall durchgeführt. Tolstoi und Fedotov [TF47] untersuchten die Orientierungsrichtung von p-Azoxyanisol, ebenfalls in einer Apparatur vom Couette-Typ. Sie fanden bis zu einer Scherrate von 11000 s^{-1} keine Abweichung von der 45° -Orientierung und geben eine Meßgenauigkeit von $0,25^\circ$ an.

5.4 Berücksichtigung der Viskosität

In Abb. 5.24 sind die reziproke Maxwell'sche Konstante M und die reziproke Strömungsorientierung $\dot{\gamma}/\Delta n$ für die MBBA in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

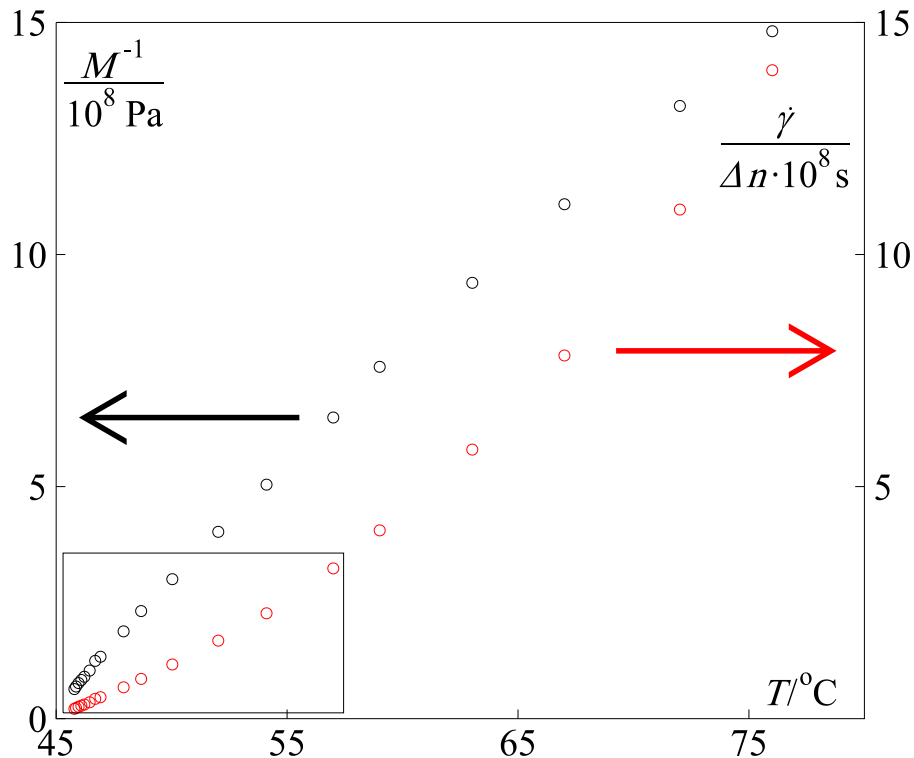


Abb. 5.24: Reziproke Maxwellkonstante und reziproke Strömungsdoppelbrechung von 6O5

Wie in Abschnitt 2.1.1.3 auf Seite 13 erwähnt, ist eine direkte Betrachtung der reziproken Strömungsorientierung nicht sinnvoll. Die dem Verlauf der reziproken Maxwellkonstante entgegengesetzte Krümmung der Kurve fällt erst bei Messungen über einen weiten Temperaturbereich auf. Die Abweichungen vom ideal kritischen Verhalten in der Nähe des Umwandlungspunktes wird durch den Einfluß der Viskosität verdeckt. Die beiden Effekte, die Krümmung durch nicht ideal kritisches Verhalten und die Krümmung durch die Viskosität heben sich gegenseitig auf.

Das Rechteck im linken unteren Bereich der Abbildung gibt den Meßbereich an, den eine frühere Arbeit abdeckt [MCD71]. Betrachtet man nur diesen Bereich, so erscheinen die Punkte bei reziproker Auftragung gegen die Temperatur gut auf einer Geraden zu liegen.

Berücksichtigt man die Viskosität und mißt über einen ausreichend großen Bereich der Temperatur, so fällt auf, daß das Verhalten der Kurve nicht dem in der Literatur beschriebenen entspricht. Der Einfluß des Brechungsindex hingegen dürfte weitgehend vernachlässigbar sein, da dieser sich über den gesamten Bereich nur wenig und linear ändert.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine Apparatur vorgestellt, mit der sich die Strömungsdoppelbrechung flüssiger Substanzen bestimmen läßt. Bei der Konstruktion des den Gradienten erzeugenden Teils der Apparatur sind gute Thermostatisierbarkeit und Genauigkeit bei der Messung der Scherrate vorrangig behandelt worden. Eine Thermostatisierung ist auf $\pm 0,01$ K möglich, das begrenzende Element ist dabei der Thermostat. Der Temperaturfehler durch Reibung im Meßspalt wurde abgeschätzt. Der dabei berechnete Wert liegt mit $0,0007$ K weit unterhalb der Regel- und Meßgenauigkeit. Einstellung und Messung der Temperatur sind zur Zeit nur durch den eingesetzten Thermostaten und das Thermometer begrenzt.

Die erzeugte Scherrate wird aus der Geometrie des Meßspaltes berechnet, ebenso die Änderung des Gradienten über den Spalt. Die Änderung des Gradienten beträgt etwa 1,5%. Er wird für die Mitte des Spaltes berechnet und als konstant angenommen.

Die Detektion der induzierten optische Anisotropie wird mit einem Kompensationsverfahren realisiert, das theoretisch unter Verwendung der Lock-In-Technik eine Detektion von Doppelbrechungen bis etwa $\Delta n = 10^{-10}$ erlaubt. Praktisch ist dieser Wert etwas schlechter, da sich in einem System mit sich während der Messung bewegendem Teilen immer leichte Störungen einstellen.

Um die Messungen zu vereinfachen ist eine Steuerung aufgebaut worden. Diese erlaubt es, den größten Teil der Messungen automatisiert ablaufen zu lassen. Nach vom Benutzer einstellbaren Parametern wird eine Reihe von Temperaturen durchfahren, die Einstellung des thermischen Gleichgewichts überwacht und die Strömungsdoppelbrechung bei jeder Temperatur bestimmt.

Die Apparatur wurde zur Messung einer homologen Reihe von sechs Flüssigkristallen genutzt, drei weitere, einzelne Flüssigkristalle wurden ebenfalls untersucht. Dabei wurde bei Annäherung an den Klärpunkt ein starkes Anwachsen der Maxwellschen Konstante festgestellt. Im Unterschied zur echten Divergenz tritt jedoch ein endlicher Maximalwert auf, da vorher der Übergang in die andere Phase erfolgt.

Die Flüssigkristalle mußten zuerst, mit Ausnahme von MBBA, in teils vielstufigen Synthesen in einer Menge von je 40 g hergestellt werden. Die neben der Messung der Strömungsdoppelbrechung zur Auswertung benötigten Daten von Dichte, kinematischer Viskosität und Brechungsindex wurden bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte für die Strömungsdoppelbrechung und Maxwellsche Konstante der Flüssigkristalle sind in tabellarischer Form angegeben; an die Daten der Hilfsmessungen wurden geeignete Funktionen angefügt. Funktionen und Parameter sind ebenfalls angegeben.

6 Zusammenfassung

Es wurden zwei homologe Reihen nicht mesogener Substanzen vermessen: die n-Alkansäuren von C_6 bis C_{12} , sowie der jeweilige Ethylester der Verbindung. Bei einigen der untersuchten Substanzen liegt die unter laminarer Strömung erreichbare optische Anisotropie an unteren Grenze des Auflösungsvermögens der Apparatur.

Die Substanzen zeigen eine deutlich andere Abhängigkeit von der Temperatur als die mesogenen Verbindungen. Die Strömungsdoppelbrechung hängt deutlich von der Temperatur ab, verursacht durch die Viskosität. Die Maxwellsche Konstante zeigt bei den Säuren eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur als bei den Estern. Als mögliche Erklärung wird der Grad der Assoziation der Säuren zu Dimeren vorgeschlagen, der von der Temperatur abhängen sollte.

Die Messungen in der isotropen Phase der flüssigen Kristalle wurden im Rahmen der Landau-de Gennes-Theorie ausgewertet. Dazu wurde die Auswertung streng nach einer Mean-Field-Theorie mit einem kritischen Exponenten von 1 sowie nach einer erweiterten Gleichung mit einem kritischen Exponenten ungleich 1 durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Die Mean-Field-Theorie beschreibt die erhaltenen Ergebnisse nur grob, während durch Freigabe des kritischen Exponenten eine bessere Beschreibung der Daten erhalten wird.

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Die Daten werden zum Teil mit mehr signifikanten Stellen angegeben als die Meßgenauigkeit nahelegen würde, um auch bei den sich stark ändernden Werten eine einheitliche Darstellung nutzen zu können.

Alle Tabellen – mit Ausnahme der der Werte von MBBA – weisen die gleiche Systematik auf. Von MBBA sind bereits Daten für die dynamische Viskosität η in der Literatur angegeben. Die Tabelle für MBBA weist daher statt der Spalten für die kinematische Viskosität und die Dichte eine Spalte für die dynamische Viskosität auf.

Tabelle 7.1: Meßwerte für 6O4

Nr.	T $^{\circ}\text{C}$	$\frac{\Delta n}{\dot{\gamma}}$ $\frac{10^8}{\text{s}}$	ν $\frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	ρ $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	49,454	2,2828	22,33	1,5275	1,0092	6,631
2	49,461	2,2467	22,32	1,5275	1,0092	6,528
3	49,473	2,2209	22,31	1,5275	1,0092	6,456
4	49,478	2,2248	22,31	1,5275	1,0092	6,468
5	49,493	2,1837	22,29	1,5275	1,0092	6,352
6	49,501	2,1843	22,29	1,5275	1,0092	6,356
7	49,511	2,1507	22,28	1,5274	1,0092	6,261
8	49,518	2,1261	22,27	1,5274	1,0091	6,191
9	49,530	2,1158	22,26	1,5274	1,0091	6,163
10	49,539	2,0680	22,26	1,5274	1,0091	6,026
11	49,550	2,0928	22,25	1,5274	1,0091	6,101
12	49,567	2,0232	22,23	1,5274	1,0091	5,902
13	49,587	2,0028	22,22	1,5274	1,0091	5,847
14	49,608	1,9553	22,20	1,5274	1,0091	5,713
15	49,624	1,9297	22,19	1,5274	1,0091	5,641
16	49,647	1,8997	22,17	1,5274	1,0090	5,559
17	49,686	1,8355	22,14	1,5274	1,0090	5,379
18	49,724	1,7705	22,11	1,5274	1,0090	5,196
19	49,765	1,7146	22,07	1,5273	1,0090	5,039

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.1: Meßwerte für 6O4

Nr.	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \text{ s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
20	49,806	1,6563	22,04	1,5273	1,0089	4,876
21	49,845	1,6042	22,01	1,5273	1,0089	4,729
22	49,926	1,5340	21,94	1,5273	1,0088	4,536
23	50,006	1,4511	21,88	1,5273	1,0088	4,304
24	50,085	1,3562	21,81	1,5272	1,0087	4,035
25	50,164	1,2801	21,75	1,5272	1,0086	3,820
26	50,245	1,2536	21,69	1,5272	1,0086	3,752
27	50,367	1,1274	21,59	1,5271	1,0085	3,390
28	50,486	1,0915	21,49	1,5271	1,0084	3,296
29	50,606	1,0322	21,40	1,5270	1,0083	3,131
30	50,804	0,9418	21,25	1,5269	1,0081	2,878
31	51,002	0,8710	21,09	1,5269	1,0080	2,682
32	51,497	0,7300	20,72	1,5267	1,0076	2,289
33	51,995	0,6337	20,35	1,5265	1,0072	2,024
34	52,493	0,5513	20,00	1,5263	1,0068	1,793
35	52,991	0,4945	19,65	1,5261	1,0064	1,638
36	53,982	0,3975	18,98	1,5257	1,0057	1,364
37	54,980	0,3331	18,33	1,5253	1,0049	1,185
38	56,472	0,2605	17,43	1,5247	1,0037	0,976
39	57,966	0,2127	16,58	1,5241	1,0026	0,839
40	59,953	0,1713	15,54	1,5233	1,0010	0,722
41	61,941	0,1368	14,60	1,5225	0,9995	0,615
42	63,935	0,1159	13,73	1,5217	0,9979	0,556
43	65,923	0,0979	12,93	1,5209	0,9964	0,499
44	67,912	0,0839	12,20	1,5201	0,9948	0,454
45	69,904	0,0715	11,52	1,5193	0,9933	0,410
46	71,893	0,0618	10,90	1,5185	0,9917	0,376
47	75,877	0,0500	9,79	1,5169	0,9886	0,340
48	79,858	0,0388	8,85	1,5154	0,9855	0,293
49	83,850	0,0289	8,02	1,5138	0,9824	0,242
50	87,833	0,0251	7,31	1,5122	0,9793	0,231
51	91,821	0,0215	6,69	1,5106	0,9762	0,217

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.2: Meßwerte für 6O5

Nr.	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	45,204	3,5112	27,89	1,5266	1,0036	8,218
2	45,210	3,4400	27,88	1,5266	1,0036	8,053
3	45,222	3,3525	27,87	1,5266	1,0036	7,852
4	45,231	3,3391	27,86	1,5265	1,0036	7,823
5	45,241	3,2562	27,85	1,5265	1,0036	7,632
6	45,250	3,2354	27,84	1,5265	1,0036	7,586
7	45,270	3,1586	27,82	1,5265	1,0035	7,412
8	45,290	3,0774	27,80	1,5265	1,0035	7,227
9	45,311	3,0062	27,77	1,5265	1,0035	7,066
10	45,330	2,9154	27,75	1,5265	1,0035	6,858
11	45,371	2,7855	27,71	1,5265	1,0035	6,563
12	45,406	2,6772	27,67	1,5265	1,0034	6,317
13	45,446	2,5721	27,63	1,5265	1,0034	6,078
14	45,485	2,4728	27,59	1,5264	1,0034	5,853
15	45,566	2,2908	27,50	1,5264	1,0033	5,439
16	45,644	2,1396	27,42	1,5264	1,0033	5,096
17	45,724	2,0121	27,33	1,5263	1,0032	4,808
18	45,806	1,8931	27,25	1,5263	1,0031	4,538
19	45,885	1,7985	27,16	1,5263	1,0031	4,325
20	46,082	1,5808	26,96	1,5262	1,0029	3,831
21	46,286	1,4163	26,75	1,5261	1,0028	3,460
22	46,487	1,2825	26,54	1,5260	1,0026	3,158
23	46,686	1,0472	26,34	1,5259	1,0025	2,599
24	47,181	0,9675	25,85	1,5257	1,0021	2,448
25	47,680	0,8312	25,37	1,5255	1,0017	2,144
26	48,172	0,7222	24,90	1,5253	1,0013	1,899
27	48,801	0,6148	24,33	1,5251	1,0008	1,656
28	49,298	0,5562	23,88	1,5249	1,0004	1,527
29	49,794	0,4966	23,45	1,5247	1,0001	1,389
30	50,291	0,4471	23,03	1,5245	0,9997	1,274
31	50,787	0,4088	22,62	1,5242	0,9993	1,187
32	51,286	0,3768	22,22	1,5240	0,9989	1,114
33	51,780	0,3470	21,83	1,5238	0,9985	1,045
34	52,778	0,3017	21,07	1,5234	0,9978	0,942
35	53,770	0,2634	20,36	1,5230	0,9970	0,852
36	54,764	0,2334	19,67	1,5226	0,9962	0,782

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.2: Meßwerte für 6O5

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
37	55,761	0,2075	19,02	1,5222	0,9955	0,720
38	56,759	0,1862	18,39	1,5218	0,9947	0,669
39	58,748	0,1531	17,22	1,5209	0,9932	0,589
40	60,734	0,1278	16,16	1,5201	0,9916	0,525
41	62,729	0,1082	15,18	1,5193	0,9901	0,474
42	64,720	0,0924	14,29	1,5185	0,9886	0,431
43	66,708	0,0787	13,46	1,5177	0,9870	0,390
44	70,670	0,0609	12,01	1,5160	0,9840	0,340
45	74,678	0,0478	10,77	1,5144	0,9809	0,299
46	78,657	0,0387	9,70	1,5127	0,9778	0,270
47	82,642	0,0315	8,78	1,5111	0,9748	0,243
48	87,620	0,0249	7,80	1,5090	0,9709	0,218

Tabelle 7.3: Meßwerte für 6O6

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	54,558	2,0445	21,02	1,5209	0,9859	6,486
2	54,567	2,0072	21,02	1,5209	0,9859	6,369
3	54,577	1,9699	21,01	1,5209	0,9859	6,253
4	54,600	1,9105	20,99	1,5209	0,9859	6,070
5	54,618	1,8876	20,98	1,5209	0,9859	6,001
6	54,637	1,8460	20,96	1,5209	0,9859	5,873
7	54,662	1,8116	20,95	1,5208	0,9859	5,769
8	54,679	1,7532	20,93	1,5208	0,9858	5,586
9	54,717	1,6868	20,91	1,5208	0,9858	5,382
10	54,757	1,6297	20,88	1,5208	0,9858	5,207
11	54,795	1,5676	20,85	1,5208	0,9858	5,015
12	54,835	1,5053	20,82	1,5208	0,9857	4,822
13	54,875	1,4551	20,79	1,5208	0,9857	4,668
14	54,955	1,3692	20,74	1,5207	0,9856	4,405
15	55,036	1,2981	20,68	1,5207	0,9856	4,189
16	55,116	1,2189	20,62	1,5207	0,9855	3,944
17	55,196	1,1709	20,56	1,5206	0,9854	3,799

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.3: Meßwerte für 6O6

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
18	55,274	1,1135	20,51	1,5206	0,9854	3,623
19	55,392	1,0297	20,43	1,5205	0,9853	3,365
20	55,516	0,9623	20,34	1,5205	0,9852	3,158
21	55,630	0,9127	20,26	1,5204	0,9851	3,007
22	55,831	0,8296	20,12	1,5204	0,9850	2,753
23	56,032	0,7654	19,99	1,5203	0,9848	2,558
24	56,529	0,6360	19,65	1,5201	0,9844	2,163
25	57,026	0,5474	19,33	1,5199	0,9840	1,893
26	57,524	0,4777	19,01	1,5197	0,9837	1,681
27	58,019	0,4214	18,70	1,5195	0,9833	1,508
28	59,016	0,3405	18,10	1,5191	0,9825	1,260
29	60,011	0,2837	17,53	1,5186	0,9817	1,086
30	61,505	0,2261	16,71	1,5180	0,9806	0,909
31	63,001	0,1893	15,95	1,5174	0,9794	0,799
32	64,992	0,1478	15,01	1,5166	0,9779	0,664
33	66,985	0,1216	14,14	1,5158	0,9764	0,581
34	68,977	0,1011	13,35	1,5149	0,9748	0,513
35	70,969	0,0843	12,62	1,5141	0,9733	0,453
36	72,964	0,0740	11,94	1,5133	0,9718	0,421
37	74,953	0,0655	11,32	1,5125	0,9702	0,395
38	76,949	0,0547	10,74	1,5117	0,9687	0,348
39	80,933	0,0449	9,70	1,5100	0,9656	0,318
40	84,917	0,0354	8,81	1,5084	0,9625	0,277
41	88,912	0,0287	8,03	1,5067	0,9595	0,247
42	92,900	0,0236	7,35	1,5051	0,9564	0,223

Tabelle 7.4: Meßwerte für 6O7

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	51,739	2,5080	24,27	1,5189	0,9866	6,896
2	51,748	2,4901	24,26	1,5189	0,9866	6,848
3	51,758	2,4772	24,26	1,5189	0,9865	6,815
4	51,770	2,4796	24,25	1,5189	0,9865	6,825

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.4: Meßwerte für 6O7

Nr.	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
5	51,779	2,4666	24,24	1,5189	0,9865	6,791
6	51,790	2,4458	24,23	1,5189	0,9865	6,737
7	51,806	2,4178	24,22	1,5189	0,9865	6,664
8	51,816	2,3865	24,21	1,5189	0,9865	6,580
9	51,825	2,3623	24,20	1,5189	0,9865	6,515
10	51,844	2,3160	24,18	1,5188	0,9865	6,392
11	51,863	2,2789	24,17	1,5188	0,9865	6,294
12	51,885	2,2231	24,15	1,5188	0,9864	6,144
13	51,905	2,1725	24,13	1,5188	0,9864	6,009
14	51,922	2,1437	24,12	1,5188	0,9864	5,933
15	51,963	2,0420	24,08	1,5188	0,9864	5,660
16	52,002	1,9611	24,05	1,5188	0,9863	5,443
17	52,045	1,8855	24,01	1,5188	0,9863	5,241
18	52,084	1,8174	23,98	1,5187	0,9863	5,059
19	52,125	1,7491	23,95	1,5187	0,9863	4,876
20	52,200	1,6367	23,88	1,5187	0,9862	4,575
21	52,285	1,5427	23,81	1,5187	0,9861	4,326
22	52,364	1,4449	23,75	1,5186	0,9861	4,063
23	52,444	1,3822	23,68	1,5186	0,9860	3,898
24	52,521	1,2879	23,62	1,5186	0,9859	3,642
25	52,606	1,2439	23,55	1,5185	0,9859	3,528
26	52,683	1,1876	23,49	1,5185	0,9858	3,378
27	52,762	1,1359	23,42	1,5185	0,9857	3,240
28	52,845	1,0900	23,36	1,5184	0,9857	3,118
29	52,925	1,0438	23,29	1,5184	0,9856	2,995
30	53,003	1,0017	23,23	1,5184	0,9855	2,882
31	53,084	0,9642	23,16	1,5183	0,9855	2,782
32	53,161	0,9320	23,10	1,5183	0,9854	2,696
33	53,242	0,9043	23,04	1,5183	0,9854	2,624
34	53,320	0,8716	22,98	1,5182	0,9853	2,536
35	53,398	0,8461	22,91	1,5182	0,9852	2,469
36	53,475	0,8200	22,85	1,5182	0,9852	2,399
37	53,558	0,7982	22,79	1,5181	0,9851	2,342
38	53,638	0,7762	22,73	1,5181	0,9850	2,284
39	53,758	0,7451	22,63	1,5181	0,9849	2,202
40	53,874	0,7185	22,54	1,5180	0,9848	2,132

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.4: Meßwerte für 6O7

Nr.	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
41	53,995	0,6891	22,45	1,5180	0,9848	2,053
42	54,192	0,6491	22,30	1,5179	0,9846	1,948
43	54,388	0,6105	22,15	1,5178	0,9844	1,844
44	54,890	0,5338	21,78	1,5176	0,9840	1,641
45	55,388	0,4734	21,42	1,5174	0,9836	1,481
46	55,884	0,4261	21,07	1,5172	0,9832	1,356
47	56,381	0,3816	20,72	1,5170	0,9828	1,235
48	57,383	0,3194	20,05	1,5166	0,9820	1,069
49	58,376	0,2716	19,42	1,5162	0,9812	0,940
50	59,870	0,2194	18,51	1,5155	0,9800	0,798
51	61,367	0,1812	17,66	1,5149	0,9788	0,692
52	63,355	0,1480	16,62	1,5141	0,9772	0,602
53	65,349	0,1199	15,65	1,5133	0,9757	0,519
54	67,342	0,1010	14,76	1,5125	0,9741	0,464
55	69,334	0,0863	13,95	1,5117	0,9725	0,421
56	71,328	0,0738	13,19	1,5108	0,9709	0,381
57	73,320	0,0649	12,49	1,5100	0,9693	0,355

Tabelle 7.5: Meßwerte für 6O8

Nr.	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	56,210	2,1613	22,03	1,5157	0,9830	6,584
2	56,219	2,1176	22,02	1,5157	0,9830	6,454
3	56,231	2,0846	22,02	1,5157	0,9830	6,355
4	56,240	2,0602	22,01	1,5157	0,9830	6,283
5	56,254	2,0134	22,00	1,5157	0,9829	6,143
6	56,262	1,9737	21,99	1,5157	0,9829	6,024
7	56,272	1,9549	21,99	1,5157	0,9829	5,968
8	56,284	1,9227	21,98	1,5157	0,9829	5,872
9	56,303	1,8638	21,96	1,5157	0,9829	5,696
10	56,321	1,8273	21,95	1,5157	0,9829	5,588
11	56,343	1,7716	21,93	1,5157	0,9829	5,422
12	56,362	1,7363	21,92	1,5157	0,9829	5,317

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.5: Meßwerte für 6O8

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \text{ s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
13	56,380	1,7010	21,91	1,5157	0,9828	5,212
14	56,421	1,6216	21,88	1,5156	0,9828	4,976
15	56,461	1,5499	21,85	1,5156	0,9828	4,762
16	56,501	1,4939	21,82	1,5156	0,9827	4,596
17	56,542	1,4385	21,79	1,5156	0,9827	4,432
18	56,580	1,3824	21,76	1,5156	0,9827	4,265
19	56,660	1,3003	21,71	1,5155	0,9826	4,023
20	56,741	1,2133	21,65	1,5155	0,9826	3,764
21	56,821	1,1405	21,59	1,5155	0,9825	3,547
22	56,940	1,0531	21,51	1,5154	0,9824	3,289
23	57,060	0,9725	21,43	1,5154	0,9823	3,049
24	57,181	0,9070	21,34	1,5153	0,9822	2,855
25	57,378	0,8255	21,21	1,5152	0,9820	2,616
26	57,579	0,7524	21,07	1,5152	0,9819	2,401
27	57,877	0,6661	20,87	1,5150	0,9816	2,147
28	58,176	0,5971	20,67	1,5149	0,9814	1,943
29	58,576	0,5256	20,40	1,5147	0,9811	1,734
30	59,072	0,4565	20,08	1,5145	0,9807	1,530
31	59,771	0,3827	19,64	1,5142	0,9801	1,313
32	60,566	0,3237	19,16	1,5139	0,9795	1,139
33	61,563	0,2692	18,58	1,5135	0,9787	0,978
34	62,756	0,2223	17,91	1,5130	0,9777	0,839
35	64,251	0,1810	17,13	1,5124	0,9765	0,716
36	65,943	0,1476	16,29	1,5117	0,9752	0,615
37	67,934	0,1200	15,38	1,5109	0,9736	0,530
38	70,228	0,0964	14,42	1,5099	0,9717	0,455
39	72,817	0,0781	13,44	1,5088	0,9697	0,397
40	75,808	0,0631	12,42	1,5076	0,9673	0,348
41	78,797	0,0517	11,51	1,5063	0,9649	0,309
42	81,786	0,0430	10,69	1,5051	0,9625	0,278
43	85,771	0,0347	9,72	1,5034	0,9593	0,248
44	89,760	0,0283	8,88	1,5018	0,9561	0,222

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.6: Meßwerte für 6O9

Nr.	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	54,723	2,2601	24,66	1,5179	0,9883	6,109
2	54,734	2,2450	24,65	1,5179	0,9883	6,071
3	54,743	2,2282	24,64	1,5179	0,9883	6,027
4	54,753	2,1947	24,64	1,5179	0,9883	5,939
5	54,763	2,1837	24,63	1,5179	0,9883	5,911
6	54,772	2,1630	24,62	1,5179	0,9883	5,856
7	54,793	2,1172	24,60	1,5179	0,9883	5,737
8	54,813	2,0549	24,59	1,5178	0,9883	5,572
9	54,832	2,0188	24,57	1,5178	0,9882	5,478
10	54,862	1,9457	24,55	1,5178	0,9882	5,284
11	54,891	1,8874	24,52	1,5178	0,9882	5,131
12	54,931	1,8177	24,49	1,5178	0,9882	4,949
13	54,970	1,7441	24,46	1,5178	0,9881	4,755
14	55,019	1,6594	24,42	1,5178	0,9881	4,531
15	55,080	1,5684	24,37	1,5177	0,9880	4,292
16	55,149	1,4902	24,31	1,5177	0,9880	4,088
17	55,228	1,4012	24,25	1,5177	0,9879	3,854
18	55,319	1,3034	24,18	1,5176	0,9879	3,596
19	55,419	1,2184	24,10	1,5176	0,9878	3,373
20	55,516	1,1496	24,02	1,5176	0,9877	3,193
21	55,625	1,0801	23,93	1,5175	0,9876	3,011
22	55,746	1,0135	23,84	1,5175	0,9875	2,837
23	55,885	0,9364	23,73	1,5174	0,9874	2,634
24	56,056	0,8650	23,60	1,5173	0,9873	2,447
25	56,210	0,8071	23,48	1,5173	0,9871	2,295
26	56,424	0,7433	23,31	1,5172	0,9870	2,129
27	56,673	0,6807	23,13	1,5171	0,9868	1,966
28	56,974	0,6130	22,90	1,5170	0,9865	1,789
29	57,371	0,5449	22,61	1,5168	0,9862	1,611
30	57,868	0,4767	22,25	1,5166	0,9858	1,433
31	58,515	0,4078	21,79	1,5163	0,9853	1,253
32	59,311	0,3460	21,25	1,5160	0,9847	1,091
33	60,407	0,2834	20,53	1,5156	0,9838	0,926
34	61,701	0,2316	19,73	1,5150	0,9828	0,789
35	63,197	0,1888	18,85	1,5144	0,9816	0,674
36	64,988	0,1531	17,87	1,5137	0,9801	0,577

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.6: Meßwerte für 6O9

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
37	67,078	0,1245	16,81	1,5128	0,9785	0,500
38	69,469	0,1000	15,70	1,5119	0,9766	0,431
39	72,158	0,0810	14,58	1,5108	0,9744	0,377
40	75,149	0,0645	13,46	1,5095	0,9720	0,327
41	78,434	0,0520	12,36	1,5082	0,9694	0,288
42	82,019	0,0430	11,30	1,5067	0,9666	0,261
43	86,010	0,0339	10,26	1,5051	0,9634	0,228
44	89,997	0,0278	9,36	1,5035	0,9602	0,206
45	93,981	0,0227	8,57	1,5018	0,9570	0,184

Tabelle 7.7: Meßwerte für 4O6

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \cdot \text{s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	47,740	2,7660	23,35	1,5287	1,0093	7,677
2	47,765	2,6880	23,33	1,5287	1,0093	7,468
3	47,790	2,6220	23,31	1,5287	1,0092	7,292
4	47,825	2,4710	23,28	1,5286	1,0092	6,881
5	47,870	2,3940	23,24	1,5286	1,0092	6,678
6	47,930	2,2920	23,18	1,5286	1,0091	6,409
7	48,000	2,1110	23,12	1,5286	1,0091	5,919
8	48,060	2,0140	23,07	1,5285	1,0090	5,660
9	48,160	1,8674	22,98	1,5285	1,0089	5,268
10	48,260	1,7191	22,90	1,5285	1,0089	4,869
11	48,360	1,6004	22,81	1,5284	1,0088	4,550
12	48,460	1,4979	22,73	1,5284	1,0087	4,275
13	48,570	1,4117	22,63	1,5283	1,0086	4,046
14	48,770	1,2587	22,47	1,5283	1,0085	3,635
15	48,970	1,1399	22,30	1,5282	1,0083	3,318
16	49,180	1,0400	22,12	1,5281	1,0081	3,051
17	49,385	0,9595	21,96	1,5280	1,0080	2,837
18	49,490	0,9181	21,87	1,5280	1,0079	2,726
19	49,690	0,8558	21,71	1,5279	1,0077	2,560
20	50,010	0,7733	21,46	1,5278	1,0075	2,342

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.7: Meßwerte für 4O6

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \text{ s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
21	50,450	0,6832	21,11	1,5276	1,0072	2,103
22	50,955	0,5963	20,73	1,5274	1,0068	1,871
23	51,950	0,4749	19,99	1,5270	1,0060	1,546
24	52,940	0,3934	19,30	1,5266	1,0052	1,328
25	54,960	0,2833	17,98	1,5258	1,0036	1,029
26	56,980	0,2157	16,78	1,5250	1,0021	0,841
27	58,940	0,1745	15,72	1,5242	1,0005	0,728
28	60,960	0,1411	14,73	1,5234	0,9990	0,630
29	62,960	0,1150	13,83	1,5226	0,9974	0,548
30	64,950	0,0998	13,01	1,5218	0,9958	0,506
31	67,940	0,0795	11,91	1,5205	0,9935	0,442
32	70,940	0,0636	10,95	1,5193	0,9912	0,386
33	74,930	0,0499	9,85	1,5177	0,9880	0,338
34	79,900	0,0375	8,71	1,5157	0,9842	0,288
35	84,890	0,0296	7,78	1,5137	0,9803	0,256

Tabelle 7.8: Meßwerte für 4O7

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \text{ s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	43,620	3,9950	29,35	1,5275	1,0043	8,873
2	43,630	3,8890	29,34	1,5275	1,0043	8,641
3	43,650	3,7450	29,31	1,5274	1,0043	8,328
4	43,680	3,6260	29,28	1,5274	1,0043	8,073
5	43,710	3,5780	29,25	1,5274	1,0043	7,976
6	43,760	3,3750	29,19	1,5274	1,0042	7,538
7	43,790	3,2320	29,15	1,5274	1,0042	7,228
8	43,830	3,1010	29,11	1,5274	1,0042	6,946
9	43,890	2,9070	29,04	1,5274	1,0041	6,527
10	43,930	2,7810	28,99	1,5273	1,0041	6,254
11	43,980	2,6570	28,94	1,5273	1,0041	5,988
12	44,030	2,5420	28,88	1,5273	1,0040	5,740
13	44,080	2,4390	28,82	1,5273	1,0040	5,519
14	44,180	2,2700	28,71	1,5272	1,0039	5,157

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.8: Meßwerte für 4O7

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^8}{\dot{\gamma} \text{ s}}$	$\nu \frac{10^6 \text{ s}}{\text{m}^2}$	n	$\rho \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
15	44,280	2,1040	28,60	1,5272	1,0038	4,799
16	44,380	1,9740	28,49	1,5271	1,0037	4,521
17	44,480	1,8530	28,38	1,5271	1,0037	4,261
18	44,680	1,6570	28,16	1,5270	1,0035	3,841
19	44,880	1,4910	27,94	1,5269	1,0033	3,484
20	45,130	1,3340	27,67	1,5268	1,0032	3,148
21	45,380	1,1960	27,40	1,5267	1,0030	2,851
22	45,630	1,0870	27,14	1,5266	1,0028	2,617
23	45,930	0,9742	26,83	1,5265	1,0025	2,373
24	46,330	0,8680	26,42	1,5263	1,0022	2,148
25	46,830	0,7508	25,92	1,5261	1,0018	1,895
26	47,430	0,6445	25,33	1,5259	1,0014	1,665
27	47,930	0,5764	24,86	1,5257	1,0010	1,518
28	48,430	0,5201	24,40	1,5255	1,0006	1,397
29	48,930	0,4718	23,95	1,5253	1,0002	1,291
30	49,420	0,4349	23,51	1,5251	0,9998	1,213
31	49,920	0,3988	23,08	1,5249	0,9994	1,134
32	50,920	0,3431	22,25	1,5245	0,9986	1,013
33	51,910	0,2993	21,47	1,5240	0,9979	0,917
34	52,900	0,2622	20,72	1,5236	0,9971	0,833
35	53,900	0,2286	20,00	1,5232	0,9963	0,753
36	54,890	0,2080	19,32	1,5228	0,9956	0,710
37	56,880	0,1675	18,05	1,5220	0,9940	0,614
38	58,920	0,1407	16,85	1,5212	0,9924	0,553
39	60,910	0,1191	15,79	1,5203	0,9909	0,501
40	62,960	0,0995	14,79	1,5195	0,9893	0,447
41	65,950	0,0791	13,49	1,5183	0,9869	0,391
42	68,940	0,0648	12,35	1,5170	0,9846	0,351
43	71,930	0,0535	11,35	1,5158	0,9823	0,317
44	75,920	0,0434	10,19	1,5142	0,9792	0,287
45	79,900	0,0349	9,21	1,5125	0,9761	0,257
46	84,890	0,0274	8,19	1,5105	0,9722	0,228

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

Tabelle 7.9: Meßwerte für MBBA

Nr.	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta n}{\dot{\gamma}} \frac{10^8}{\text{s}}$	$\eta \frac{10^2 \text{ s}}{\text{Pa}}$	n	$M \cdot 10^7 \text{ Pa}$
1	45,790	4,7256	1,87	1,6095	15,684
2	45,860	4,3350	1,87	1,6095	14,426
3	45,970	3,8996	1,86	1,6094	13,034
4	46,090	3,5747	1,85	1,6094	12,000
5	46,220	3,2810	1,84	1,6093	11,068
6	46,450	2,8368	1,83	1,6092	9,649
7	46,690	2,3396	1,81	1,6091	8,033
8	46,920	2,1645	1,80	1,6090	7,494
9	47,920	1,4794	1,73	1,6086	5,316
10	48,680	1,1668	1,68	1,6083	4,313
11	50,030	0,8565	1,60	1,6077	3,328
12	52,020	0,5948	1,49	1,6069	2,484
13	54,110	0,4405	1,38	1,6060	1,983
14	57,000	0,3089	1,25	1,6047	1,541
15	59,010	0,2465	1,17	1,6039	1,319
16	63,020	0,1725	1,01	1,6022	1,065
17	67,010	0,1278	0,89	1,6005	0,902
18	72,010	0,0912	0,75	1,5983	0,758
19	76,010	0,0716	0,66	1,5966	0,675

Akronyme und Symbole

β	Exponent nach Haller zur Beschreibung des Ordnungsgrades
Δn	Doppelbrechung, optische Anisotropie
ΔT	Temperaturdifferenz
ΔT_{max}	Maximale Temperaturdifferenz im Spalt, erzeugt durch Reibungswärme
$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ	Exponent beim Fit nach einem kritischen Gesetz
λ	Wärmeleitfähigkeit
\mathcal{F}	Landausche Freie Energie
S	Entropie
θ	Winkel zwischen Direktor und Moleküllängsachse
\vec{K}	Durch viskose Strömung erzeugte Reibungskraft
\vec{n}	Direktor
\vec{v}	Geschwindigkeit
c	Wärmekapazität
d	Abstand
F	Fläche
f	Umdrehungsfrequenz des Rotors
G	Gibbssche Freie Enthalpie
M	Maxwellsche Konstante
M'	Strömungsdoppelbrechung, oder auch Sadronsche Konstante

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

n	Brechungsindex
N_{kr}	Kritische Umdrehungsfrequenz des Rotors, einsetzen der Taylor-Instabilität
p	Druck
Q_{ij}	Tensorieller Ordnungsparameter nach de Gennes
q_v	Freigesetzte Leistung pro Volumen
r	Radius
r_a	Äußerer Radius, Radius des Stators
r_i	Innerer Radius, Radius des Rotors
S	Ordnungsgrad
T	Temperatur
T^{**}	Temperatur knapp oberhalb des Klärpunktes, nach Haller.
T^*	Hypothetische Umwandlungstemperatur für einen kontinuierlichen Phasenübergang
T_c	Phasenübergangstemperatur, Klärpunkt
V	Volumen
y	Ortskoordinate im Scherspalt
A, B, C, D	Koeffizienten der Reihenentwicklung nach Landau-de Gennes
D, D', D''	Auf die Moleküle unter Scherung wirkende Drehmomente
L	Koeffizient in der Landau-de Gennes-Theorie
l	Koeffizient beim Fit nach einem kritischen Gesetz
η	dynamische Viskosität
ν	kinematische Viskosität
α_2, α_3	Viskositätkoeffizienten in der nematischen Phase aus der Leslie-Ericksen Theorie
4O6	4-n-Butylbenzoesäure-4'-n-hexoxyphenylester
4O7	4-n-Butylbenzoesäure-4'-n-heptoxyphenylester

7 Tabellarische Darstellung der Meßwerte

5CBP	4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl
6O4	4-n-Hexylbenzoesäure-4'-n-butyloxyphenylester
6O5	4-n-Hexylbenzoesäure-4'-n-pentyloxyphenylester
6O6	4-n-Hexylbenzoesäure-4'-n-hexyloxyphenylester
6O7	4-n-Hexylbenzoesäure-4'-n-heptyloxyphenylester
6O8	4-n-Hexylbenzoesäure-4'-n-octyloxyphenylester
6O9	4-n-Hexylbenzoesäure-4'-n-nonyloxyphenylester
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-(N,N-Dimethylamino)pyridin
MBBA	4-n-Methoxy-benzyliden-4'-n-butylanilin

Literaturverzeichnis

- [And79] Andrews, T. *Phil. Trans. R. Soc.*, **159**, 575 (1879).
- [Ani91] Anisimov, M. A. *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals*. Gordon and Breach, Philadelphia, Reading, Paris, ... (1991).
- [Bjö42] Björnståhl, Y. *Z. Physik*, **119**, 245 (1942).
- [BKS00] Blachnik, N., Kneppe, H., und Schneider, F. *Liq. Cryst.*, **27**, 1219 (2000).
- [Bla99] Blachnik, H. N. *Untersuchung des Cotton-Mouton-Effektes in der isotropen Phase flüssiger Kristalle*. Dissertation, Universität Siegen (1999).
- [BSM39] Buchheim, W., Stuart, H. A., und Menz, H. *Z. Physik*, **112**, 407 (1939).
- [CN68] Champion, J. V. und North, P. F. *Trans. Far. Soc.*, **64**, 2287 (1968).
- [dAL67] d'Ans, J. und Lax, E. *Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*, Bd. 1 von *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, Berlin, 3. Aufl. (1967).
- [DDZ74] Demus, D., Demus, H., und Zschke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Bd. 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1974).
- [dG69] de Gennes, P. G. *Phys. Lett.*, **30A**, 454 (1969).
- [dG71] de Gennes, P. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193 (1971).
- [dGP95] de Gennes, P. G. und Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1. Aufl. (1995).
- [Eri69] Ericksen, J. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 153 (1969).
- [Fre39] Frenkel, J. I. *J. Chem. Phys.*, **7**, 538 (1939).
- [Fre57] Frenkel, J. I. *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957).
- [FT51] Friesman, E. V. und Tsvetkov, V. N. *Z. fiz. Chim.*, **25**, 682 (1951).

Literaturverzeichnis

- [FvM61] Frank, P. und v. Mises, R. *Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, Bd. 2: Physikalischer Teil. Dover Publications, 2. Aufl. (1961).
- [GLdJ86] Gramsbergen, E. F., Longa, L., und de Jeu, W. H. *Physics Reports*, **135**(4), 195 (1986).
- [Hal75] Haller, I. *Prog. Solid State Chem.*, **10**, 103 (1975).
- [Hel69] Helfrich, W. *J. Chem. Phys.*, **50**, 100 (1969).
- [Hel71] Helfrich, W. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3187 (1971).
- [Kun81] Kundt, A. *Wieder. Annalen*, **13**, 11 (1881).
- [Les68] Leslie, F. M. *Arch. Ratl. Mech. Anal.*, **28**, 265 (1968).
- [LL87] Landau, L. D. und Lifschitz, E. M. *Statistische Physik*, Bd. 5 von *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie-Verlag, Berlin (1987).
- [Max73] Maxwell, J. C. *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **22**, 46 (1873).
- [MCD71] Martinoty, P., Candau, S., und Debeauvais, F. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1123 (1971).
- [MKNC77] Martinoty, P., Kiry, F., Nagai, S., und Candau, S. *J. Phys. (Paris)*, **38**, 159 (1977).
- [MS01] March, J. und Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry*. Wiley and Sons, New York, 5. Aufl. (2001).
- [Ney03] Ney, M. *Aufbau eines hochgenauen Laborthermostaten*. Dissertation, Universität Siegen (2003).
- [Nol97] Nolting, W. *Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*, Bd. 4 von *Grundkurs Theoretische Physik*. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 3. Aufl. (1997).
- [NS78] Neises, B. und Steglich, W. *Angw. Chem.*, **90**(7), 556 (1978).
- [Ott73] Ottmers, R. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **77**, 1033 (1973).
- [Pér96] Pérez, J. P. *Optik*. Spektrum Akademischer Verlag (1996).
- [Rei88] Reinitzer, F. *Monatsh.*, **9**, 421 (1888).
- [RMB40] Ralston, A. W., McCorkle, M. R., und Bauer, S. T. *J. Org. Chem.*, **5**, 645 (1940).
- [Sad36a] Sadron, C. *Journal de Physique et la Radium*, **7**, 263 (1936).

Literaturverzeichnis

- [Sad36b] Sadron, C. *J. Phys. Rad.*, **7**, 263 (1936).
- [Sch02] Schwetlick, K., Hg. *Organikum*. Wiley-VCH, 21. Aufl. (2002).
- [TF47] Tolstoi, N. A. und Fedotov, L. N. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **17**, 564 (1947).
- [Ubb38] Ubbelohde, A. R. *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 282 (1938).
- [VW25] Vorländer, D. und Walter, R. *Z. Physik. Chemie*, **118**, 1 (1925).
- [ZK30] Zadoc-Kahn, J. *Compt. Rend.*, **190**, 672 (1930).
- [ZK36] Zadoc-Kahn, J. *Ann. de Phys.*, **6**, 455 (1936).
- [Zve42] Zvetkov, V. *Acta Physicochimica URSS*, **13**, 132 (1942).
- [Zve44] Zvetkov, V. *Acta Physiochimica URSS*, **19**, 86 (1944).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am physikalisch-chemischen Institut der Universität Siegen mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen, die mich in den vergangenen Jahren ermutigt, unterstützt oder auch nur begleitet haben, meinen Dank aussprechen.

Zuvorderst danke ich meinem werten Lehrer Professor Schneider für eine Themenstellung, die mich ein weites Feld erkunden ließ, und für die Geduld, mich die vielen Winkel dieses Feldes ausgiebig behandeln zu lassen. Weiterhin danke ich für viele angeregte Diskussionen, die mir viel bedeutet haben.

Herrn Professor Meixner danke ich für die Bereitschaft, sich als Gutachter zur Verfügung zu stellen.

Meinen Eltern danke ich, daß sie die Hoffnung nicht aufgegeben haben, meine Neugier könnte endlich doch einmal gestillt sein und ich zu einem Abschluß kommen. Vor allem bin ich ihnen jedoch für ihre Unterstützung dankbar, ohne die vieles nicht möglich gewesen wäre. Meiner Schwester danke ich für die aufmunternden Worte, die sie für mich übrig hatte. :-)

Den Herren Gaumann, Meyer und Neumann von der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs danke ich für die gute Arbeit, mit der sie mich unterstützt haben, und für die stete Bereitschaft, mir bei kleinen und größeren Problemen unter die Arme zu greifen. Gleiches gilt für Herrn Rickert von der elektronischen Werkstatt und Herrn Dr. Knepe, ohne die viele Schwierigkeiten in der Anfangsphase des Projektes für mich nicht lösbar gewesen wären.

Herrn Kerzdorfer von der Glasbläserei danke ich für die Hilfe bei der Planung und Realisierung der benötigten Glasapparaturen.

Den ehemaligen Kollegen aus der Arbeitsgruppe, den Herren Blachnik, Heuer, Knepe, Langenbach und Ney danke ich für die vielen lustigen, ernsten, lehrreichen und interessanten Erfahrungen, die ich mit ihnen teilen durfte, sowie für das fast immer gute Arbeitsklima. :-)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung, die mir zuteil wurde.