

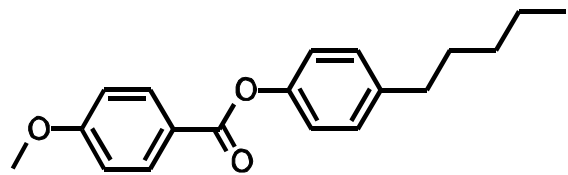
<b>23. Mai 2000</b>	<b>Physikalisch-Chemisches Praktikum</b>		Versuch Nr. 3
<b>Thema:</b>	<b>Doppelbrechung des Lichts durch nematische Flüssigkristalle</b>		
<b>Aufgabenstellung:</b>	Bestimmung der optischen Anisotropie $\Delta n$ in Abhängigkeit von der Temperatur für 4-Methoxy-benzoesäure-[4'-n-pentyl]-phenylester		
<b>Material:</b>	Abbé-Refraktometer mit Natriumdampf-Lampe, Thermostat und abnehmbarer Kappe mit Polarisationsfilter, Temperiergefäß mit Flüssigkristall, darin Präzisionsthermometer 0 - 50 °C mit 1/10 °C-Teilung, Kleenex-Tücher		
<b>Substanzen:</b>	Spritze mit Flüssigkristall, Flasche mit 3%iger Lecithinlösung in Toluol, Spritzflasche mit Aceton		
<b>Ablauf:</b>	<b>1:</b>	Einschalten der Natriumdampflampe und des Thermostaten	
	<b>2:</b>	Reinigen der Prismenoberflächen mit einem weichen Tuch und Aceton	
	<b>3:</b>	Auftragen der Lecithinlösung	
	<b>4:</b>	Aufbringen des Flüssigkristalls	
	<b>5:</b>	Messung der Brechungsindizes im Temperaturbereich von 27 - 50 °C	
<b>Lernziel:</b>	<b>Diskussionspunkte:</b>		<b>Auswertung:</b>
- nematische Flüssigkristalle - Doppelbrechung des Lichts	- Funktionsweise des Abbé - Refraktometers - Polarisation des Lichts - Ordnungsgrad		- Auftragung des ordentlichen und des außerordentlichen Brechungsindex als Funktion der Temperatur - Auftragung der optischen Anisotropie als Funktion der Temperatur - Bestimmung der Klärtemperatur $T_K$ des Flüssigkristalls - Auftragung von $\ln \Delta n$ als Funktion von $\ln(1 - T / T^*)$ ; <i>Achtung: <math>T^* \neq T_K!</math></i> - Bestimmung von $\beta$ und $A'$

## Theorie zu Versuch Nr. 3:

### Doppelbrechung des Lichts durch nematische Flüssigkristalle

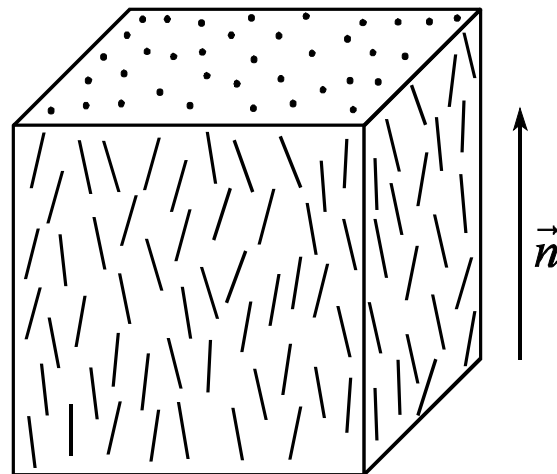
Flüssige Kristalle sind Stoffe, deren physikalische Eigenschaften zwischen denen eines Festkörpers und einer Flüssigkeit liegen. Sie vollziehen die Umwandlung von einem Festkörper in eine isotrope Flüssigkeit nicht in einem Schritt, wie z.B. Wasser, sondern durchlaufen in einem bestimmten Temperaturbereich eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen. Da die Phasenumwandlung durch die Temperatur bestimmt wird, werden diese Flüssigkristalle als thermotrop bezeichnet.

Flüssigkristalle, die eine nematische Phase ausbilden, bestehen aus Molekülen, die eine stäbchenförmige Gestalt aufweisen. Die in diesem Versuch verwendete Substanz ist 4-Methoxy-benzoesäure-[4'-n-pentyl]-phenylester. Die Moleküle haben in Richtung ihrer Längsachse deutlich andere Eigenschaften als senkrecht dazu und ordnen sich zueinander weitgehend parallel an.



Die bevorzugte Orientierungsrichtung wird durch den Einheitsvektor  $\vec{n}$  beschrieben, der in diese ausgezeichnete Richtung zeigt. Wie gut die parallele Orientierung verwirklicht ist, hängt u.a. von der Temperatur ab und wird durch eine Größe  $S$  beschrieben, die als der Ordnungsgrad bezeichnet wird und wie folgt definiert ist:

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



**Abb. 1:** nematischer Flüssigkristall.

Dabei entspricht der Klammerausdruck einem Mittelwert, der sich durch die Aufsummierung von  $\cos^2 \theta$  über alle Moleküle in einem ausreichend großen Bereich ergibt.  $\theta$  ist dabei der Winkel zwischen dem Direktor  $\vec{n}$  und der Längsachse des einzelnen Moleküls. Der Ordnungsgrad  $S$  ist eins, wenn alle Moleküle genau parallel zum Direktor ausgerichtet sind. In diesem Fall ist  $\theta = 0$  und  $\cos^2 \theta = 1$ . Dieser Fall wird allerdings in der Praxis nicht erreicht, da die Moleküle thermische Bewegungen ausführen. Für eine isotrope Flüssigkeit ist  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ , so daß hier der Ordnungsgrad definitionsgemäß 0 wird. Die physikalische Eigenschaft, die hier untersucht werden soll, ist der Brechungsindex. Da nematische Flüssigkristalle keine isotrope Struktur aufweisen, wird durchfallendes Licht, abhängig von Richtung und Polarisation, unterschiedlich stark gebrochen: Man beobachtet den ordentlichen Brechungsindex  $n_o$  und den außerordentlichen Brechungsindex  $n_a$ , wobei bei dem nematischen Flüssigkristall der

außerordentliche Brechungsindex größer als der ordentliche ist.

Die Differenz zwischen dem außerordentlichen und dem ordentlichen Brechungsindex wird als optische Anisotropie  $\Delta n$  bezeichnet:  $\Delta n = n_a - n_o$ . Die optische Anisotropie ist einerseits abhängig vom Molekül selbst, d.h. wie stark unterscheiden sich die Eigenschaften des Moleküls in seiner Längsachse von denen senkrecht dazu, andererseits vom Ordnungsgrad, d. h. wie deutlich treten diese mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle makroskopisch auf.

Wieso gibt es zwei Brechungsindizes? Folgendes Bild soll die Situation verdeutlichen: Die Wellen des einfallenden (unpolarisierten) Lichts seien durch ein orthogonales Koordinatensystem beschrieben, dessen z - Achse in die Ausbreitungsrichtung des Lichts zeigt. Dabei soll das Licht von hinten in das Beleuchtungsprisma einstrahlen.

Die y - Achse soll in einer Ebene mit dem Direktor liegen, der senkrecht auf der Prismenoberfläche steht, die x - Achse steht senkrecht auf dieser Ebene. Die Fortpflanzung von Licht in Materie ist eine schnelle Folge von Schwingungsanregung und anschließender Dipolstrahlung der Elektronenhüllen der Moleküle. Durch die asymmetrische Form der Moleküle läßt sich die Elektronenhülle in Richtung des Direktors anders zu Schwingungen anregen als senkrecht dazu, so daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit der y - Komponente eine andere ist als die der x - Komponente. Daher gelten zwei verschiedene Brechungsindizes, das Licht wird aufgespalten. Die Aufspaltung in zwei aufeinander senkrecht stehende Komponenten ist ein bekannter Effekt. So wird ein Lichtstrahl durch einen Kalkspat - Kristall in zwei Strahlen gleicher Intensität aufgespalten, die senkrecht zueinander linear polarisiert sind.

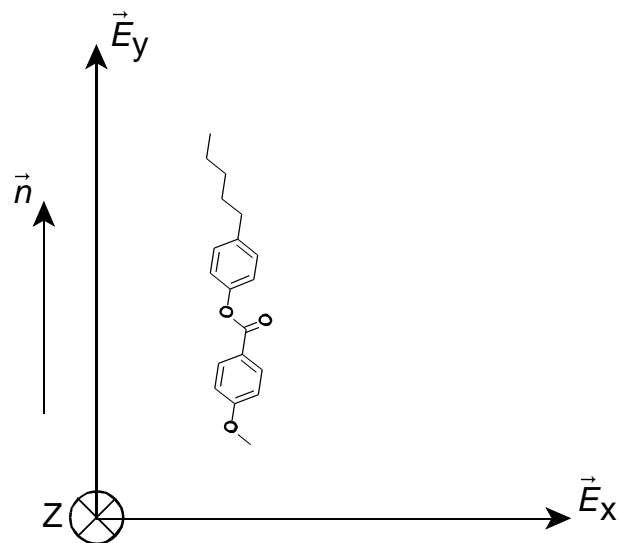


Abb. 2: Zur Verdeutlichung des Auftretens von zwei Brechungsindizes.

Um die Abhängigkeit der optischen Anisotropie vom Ordnungsgrad beschreiben zu können, muß seine Temperaturabhängigkeit bekannt sein. Sie läßt sich nach Haller durch folgende Gleichung beschreiben:

$$S = A \times \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right)^\beta \quad (2)$$

Dabei sind  $A$ ,  $T^*$  und  $\beta$  stoffspezifische, empirische ermittelte Konstanten.  $T^*$  entspricht einer Temperatur knapp oberhalb der Temperatur, bei der die nematische Phase in die isotrope übergeht (Klärpunkt).

Der Zusammenhang zwischen dem Ordnungsgrad  $S$  und optischer Anisotropie  $\Delta n$  ist durch die Formel

$$\Delta n \propto \sqrt{\rho} S \quad (3)$$

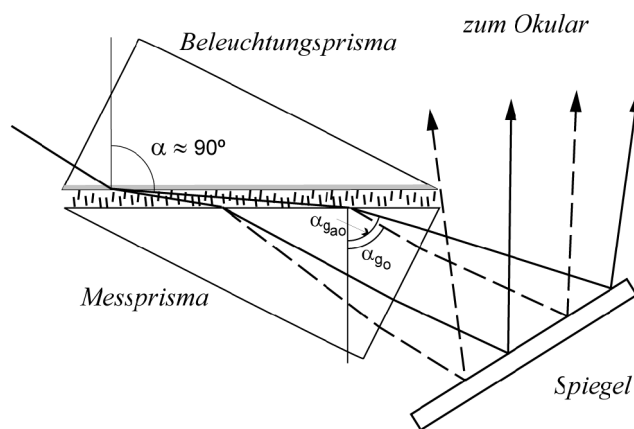
gegeben, wobei  $\rho$  die Dichte ist. Der Einfluß der Dichte wird bei diesem Versuch nicht berücksichtigt, da diese sich im Messbereich nur wenig ändert und der dadurch auftretende Fehler gering ist (< 1%).

Wir erhalten also eine Abhängigkeit der optischen Anisotropie von der Temperatur:

$$\Delta n = A' \times \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right)^\beta \quad (4)$$

Um diese Temperaturabhängigkeit experimentell zu bestätigen, werden die Brechungsindizes eines nematischen Flüssigkristalls bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dies geschieht durch Verwendung eines Abbé-Refraktometers, bei dem die Oberflächen der Prismen vorher mit einer Lösung von 3 ‰ Lecithin in Toluol behandelt wurden. Man erhält dadurch eine homöotrope Ausrichtung des Flüssigkristalles, d.h. der Direktor steht senkrecht auf der Oberfläche der Prismen.

Der Weg des Lichtes ist auf der nebenstehenden Abbildung gezeigt. Der Spalt zwischen den beiden Prismen ist stark vergrößert dargestellt. Das Licht fällt durch ein Fenster ins Beleuchtungsprisma. Die Unterseite des Beleuchtungsprismas ist so beschaffen, daß das Licht diffus gestreut wird, also in vielen verschiedenen Winkeln auf die Flüssigkeit trifft. Beim Auftreffen auf die Flüssigkeitsschicht dringen die Strahlen unter allen möglichen Winkeln in die Flüssigkeit ein. Es gibt somit auch Strahlen, die



**Abb. 3:** Strahlengang im Abbé-Refraktometer

unter einem Winkel von fast  $90^\circ$  in die Flüssigkeit eindringen. Diese Strahlen werden an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Messprisma, je nach Polarisation, unterschiedlich gebrochen. Der ordentliche Strahl wird dabei weniger stark zum Lot hin gebrochen als der außerordentliche. Es wird kein Licht unter einem Winkel, der größer ist als der Winkel der Totalreflexion, in das Messprisma eindringen. Im Okular sieht man somit eine Hell-/Dunkelgrenze bei diesem Winkel. Analog läßt sich für die andere Polarisation ebenfalls eine Hell-/Dunkelgrenze sehen. Durch Verstellen des mit der Skala verbundenen Spiegels wird die Hell/Dunkel - Grenze in die Mitte des Fadenkreuzes im Okular gebracht. An der Skala des Refraktometers wird nicht der Grenzwinkel angezeigt, sondern sofort die Brechzahl der

Flüssigkeit, die mit  $\alpha_g$  über die Beziehung  $\sin\alpha_g = n_{\text{Prisma}} / n_{\text{Flüssigkeit}}$  verknüpft ist.

### Messung der Doppelbrechung

Bevor das Abbé'sche Refraktometer benutzt wird, sollten die Oberflächen der Prismen gründlich mit Aceton gereinigt werden, da Verunreinigungen große Effekte auf den Klärpunkt des Flüssigkristalles haben. **Da die Prismen aus einem kratzempfindlichen Glas bestehen, darf diese Reinigung auf keinen Fall unter Verwendung von harten Gegenständen (Spatel, Pipette, ...) geschehen.** Verwenden Sie dafür ein Kleenex - Tuch.

### Aufbringen der Lecithin - Schicht

Das Aufbringen der Substanzen sollte bei einer Temperatur von etwa  $32 \pm 1$  °C geschehen. Um die Lecithin - Schicht aufzubringen, wird ein Streifen Filterpapier in die ausstehende Lecithinlösung getaucht und auf das Prisma gelegt. Es sollte mit einem Ende an der Prismenoberfläche haften. Dann wird das Filterpapier vorsichtig nach hinten weggezogen, so daß nur ein dünner Film der Flüssigkeit zurückbleibt. Sollten am Ende der Glasfläche Tropfen zurückbleiben, so werden diese vorsichtig abgetupft (**nicht gewischt!**). Mit dem oberen Prisma, dem Beleuchtungsprisma, wird genauso verfahren.

### Aufbringen des Flüssigkristalls

Der Flüssigkristall wird in flüssiger Form in einer Spritze ausgegeben. Sollte er in der Spritze auskristallisiert sein, wird er aufgeschmolzen, indem die Spritze unter warmes Wasser gehalten wird. (Dabei die Schutzhülle für die Kanüle nicht abnehmen und die Spritze danach abtrocknen.) Aus dieser Spritze wird er auf die Oberfläche des Messprismas gebracht. **Es genügen Mengen in der Größenordnung von 0,02 ml!** Das entspricht 3 - 4 Tropfen auf dem Prisma mit einem Durchmesser von je wenigen mm. Verwendung von zuviel Flüssigkristall verschlechtert die Ablesbarkeit. Durch einen Blick in das Fenster am Beleuchtungsprisma kann man leicht erkennen, ob der hintere Teil der Glasflächen vollständig benetzt ist.

### Temperaturregelung

Gemessen werden soll im Temperaturbereich von 27 - 50 °C. **Der Brechungsindex wird erst 5 Minuten nach Erreichen der gewünschten Temperatur abgelesen.** Die Prismen brauchen diese Zeit, um die neue Temperatur auch an der Oberfläche zu erreichen. Ist ein Temperatursprung größer als 2 °C notwendig, ist entsprechend länger zu warten, 10 Minuten reichen jedoch in jedem Fall. Die Temperatur wird am Präzisionsthermometer im Glasgefäß abgelesen, zur Kontrolle wird das am Refraktometer angebrachte Thermometer auch abgelesen, wobei eine Nachkommastelle geschätzt wird, und die Werte notiert.

### Bestimmung der Brechungsindizes

Zur Messung wird die jeweilige Hell/Dunkel - Trennlinie in die Mitte des Fadenkreuzes im Sichtfeld gebracht. Es können 4 Stellen nach dem Komma abgelesen werden, wobei die 4. Stelle geschätzt wird. Beim Ablesen des ordentlichen Brechungsindex, der bei ca. 1,51 - 1,52 liegt, wird die Kappe mit dem Polarisationsfilter über das Okular gesteckt. Durch Drehen der Kappe kann die Stellung mit dem besten Kontrast ermittelt werden. Zur Messung des

außerordentlichen Brechungsindex (bei ca. 1,65) wird die Kappe abgenommen.

Die Messintervalle sind so zu wählen, daß bei großen Änderungen der Brechungsindizes kleine Temperaturschritte gemacht werden. Dabei ist der außerordentliche Brechungsindex als Anhaltspunkt zu nehmen, da dieser sich stärker ändert als der ordentliche. **Änderungen von mehr als 0,004 sollten vermieden werden.** Als Richtwerte können gelten:

27-35 °C:	$\Delta T = 2 \text{ °C};$
35-39 °C:	$\Delta T = 1 \text{ °C};$
39-41 °C:	$\Delta T = 0,5 \text{ °C};$
41 °C - $T_{\text{Klärpunkt}}$ :	$\Delta T = 0,2 \text{ °C};$
$T_{\text{Klärpunkt}} - 50 \text{ °C}:$	$\Delta T = 2 \text{ °C};$

Am Refraktometer ist der Klärpunkt daran zu erkennen, daß in einem sehr engen Temperaturintervall drei Grenzlinien, wenn auch nicht über die gesamte Breite des Sichtfeldes, auftreten; im abgeschmolzenen Gefäß wird die trübe Flüssigkeit klar.

### Auswertung

Die gemessenen Brechungsindizes werden in einem Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen, in ein weiteres die optische Anisotropie  $\Delta n$ .

Bestimmen Sie  $A'$  und  $\beta$ . Dazu wird  $\ln \Delta n$  gegen  $\ln(1 - T/T^*)$  aufgetragen:

$$\ln \Delta n = \ln A' + \beta \ln \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right) \quad (5)$$

Bei der Bestimmung von  $A'$  und  $\beta$  müssen die Temperaturen in Kelvin umgerechnet werden.  $T^*$  ist für den verwendeten Flüssigkristall etwa 0,8 K höher als der am Glasapparat gemessene.

### Literatur

R.P. Feynman, "Vorlesungen über Physik", Bd. I, Kap. 33, "Polarisation" (S 77 UAP 2813).

Bergmann/Schäfer, "Lehrbuch der Experimentalphysik", Bd. III, "Optik", Kap. 1-6, Abschnitt, "Refraktometer" (S77 UAP 2889).

H.D. Koswig, "Flüssige Kristalle", Kap. 2 und 3.1 (S 41 UJP 1902).

Von den ersten beiden Büchern sind auch Exemplare an den Standorten S 40/41 vorhanden.