

Verwendbarkeit interdigitierender Elektroden zur Messung elektrischer Leitfähigkeiten amphiphiler Flüssigkristalle *

von Michael Krüger
Matrikelnummer: 1930328
Universität Stuttgart

Forschungsleiter: Prof. Dr. Frank Gießelmann

(10. März – 10. April 2003)

*(Protokoll des Forschungspraktikums in der
Physikalischen Chemie)

Inhaltsverzeichnis

1) Einleitung	3
1.1 Allgemeines	3
1.2 Excessleitfähigkeit	4
2) Aufgabenstellung	5
3) Ergebnisse	6
3.1 Versuchsaufbau	6
3.2 Ersatzschaltbilder	7
3.2.1 Ersatzschaltbild I	7
3.2.2 Ersatzschaltbild II	10
3.2.3 Ersatzschaltbild III	12
3.2.4 Ersatzschaltbild IV	14
3.3 Orientierung	15
3.4 Einfluss der Wechselstromamplitude (OSC) auf die Messung	19
3.5 Bestimmung der Zellkonstanten / Kalibrierung	20
3.5.1 Kalibration der Chromelektrodenzelle mittels berechneter Leitfähigkeit	20
3.5.2 Kalibration der Goldelektrodenzelle mittels externer Leitfähigkeitsmessung	21
3.6 Leitfähigkeiten der Flüssigkristalle	23
3.6.1 Auswahl der Amphiphile	23
3.6.2 Fit der Leitfähigkeitskurven	24
3.6.3 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten ausgewählter Amphiphile	26
4) Diskussion und Fazit	34
5) Literatur	34

1) Einleitung

1.1 Allgemeines

Als Flüssigkristalle bezeichnet man Verbindungen, die in einem bestimmten Temperaturbereich eine oder mehrere langreichweitig geordnete flüssige Phasen aufweisen. Aufgrund ihrer langreichweitigen Ordnung besitzen sie sowohl die Anisotropie (Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften) von Kristallen, als auch die Fließfähigkeit einer Flüssigkeit. Die flüssigkristallinen Phasen existieren zwischen dem Schmelzpunkt und dem sogenannten Klärpunkt der Verbindung. Unterhalb des Schmelzpunkts befindet die Substanz sich im kristallinen Zustand, oberhalb der Klärtemperatur im isotrop flüssigen Zustand.

Tatsächlich besitzen Flüssigkristallen nicht immer nur eine flüssigkristalline Phase, sondern eine Substanz kann durchaus verschiedene solcher Phasen aufweisen. Diese Phasen unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Ordnungsverhalten. Als bedeutendste Phasen⁵ sind hier die verschiedenen smektischen, die nematische und als Spezialfall, die chiral-nematische oder cholesterische Phase zu nennen.

Amphiphile stellen eine spezielle Gruppe von Flüssigkristallen dar. Der Begriff leitet sich aus dem griechischen ab und bedeutet so viel wie „beides liebend“. Damit ist gemeint, dass Amphiphile sowohl eine polare, hydrophile („wasserliebende“) Kopfgruppe besitzen, als auch einen lipophilen („fettliebenden“) bzw. hydrophoben („wasserhassenden“) Teil. Wir beschäftigen uns hier ausschließlich mit flüssigkristallinen Diolen, also Amphiphilen, deren polare Kopfgruppe aus zwei Hydroxylgruppen besteht.

Die Struktur solcher Amphiphile, sowie ihre Molekülanordnung innerhalb der smektischen Phasen sind in Abb. 1 exemplarisch an der Verbindung trans-2-(4-Octyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol dargestellt.

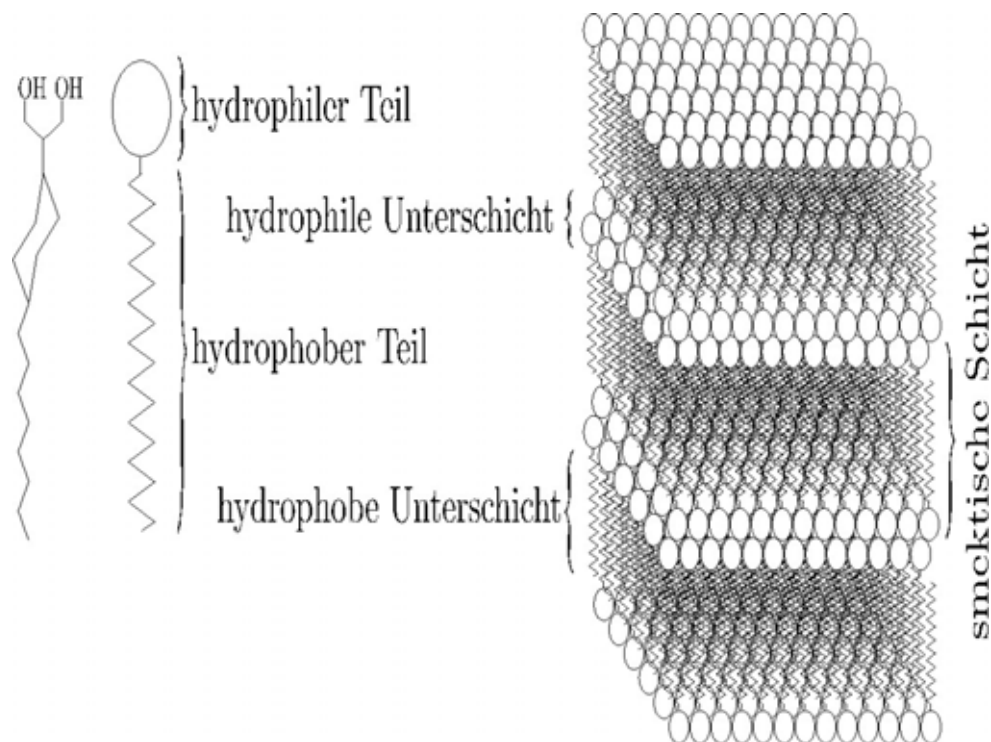


Abb. 1 – Molekularer Aufbau eines Amphiphils (links) und schematische Darstellung der Anordnung amphiphiler Moleküle in einer smektisch-lamellaren Phase (rechts)

1.2 Excessleitfähigkeit

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Anisotropie der flüssigkristallinen Phasen beschrieben. Diese Richtungsabhängigkeit ist auch im Falle der elektrischen Leitfähigkeit der Flüssigkristalle gegeben. Das bedeutet, dass wenn eine Orientierung der Amphiphile gewährleistet ist, bei Messungen parallel zu den smektischen Schichten (vgl. Abb. 1) eine andere Leitfähigkeit (σ_p) ermittelt wird, als bei einer Messung senkrecht zu den smektischen Schichten (σ_n). In der Tat ist die elektrische Leitfähigkeit, die in einer parallelen Anordnung gemessen wird deutlich größer als die Leitfähigkeit senkrecht zu den smektischen Schichten. Dies ist durch eine hydrodynamisch kontrollierte Migration von Ionen zu erklären. Mittels dieser beiden Leitfähigkeiten kann eine mittlere Leitfähigkeit σ_{av} , deren Verlauf in Abb. 2 (a) zu sehen ist, berechnet werden:

$$\sigma_{av} = \frac{1}{3}(2 \cdot \sigma_p + \sigma_n)$$

In früheren Arbeiten von R. Germer¹ über den Ladungstransport in den smektischen Phasen solcher Amphiphile wurde das Phänomen der sogenannten Excessleitfähigkeit (σ_{excess}) beschrieben. Man spricht von Excessleitfähigkeit in den smektischen Phasen, wenn die mittlere Leitfähigkeit der flüssigkristallinen Phase (σ_{av}) die Leitfähigkeit der isotropen Schmelze (σ_{iso}) übersteigt. Also wenn beim Übergang von flüssigkristalliner zu isotroper Phase die Leitfähigkeit trotz der notwendigen Temperaturerhöhung absinkt, wie in Abb. 2 (b) dargestellt. Zu erwarten gewesen wäre ein Verhalten, bei dem die mittlere Leitfähigkeit der smektischen Phasen im Temperaturverlauf mehr oder weniger eine stetige Fortsetzung der Leitfähigkeit der isotropen Phase darstellt. Dies ist in Abb. 2 (a) skizziert.

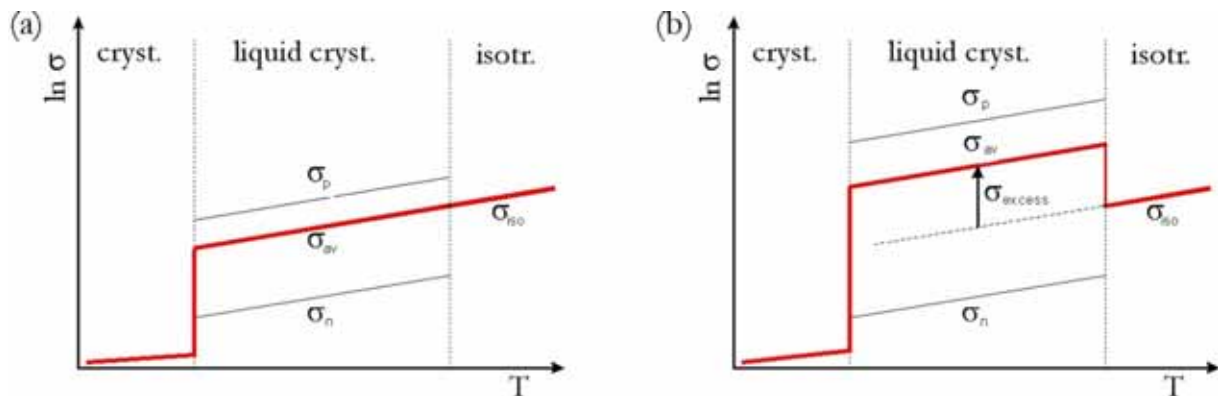


Abb. 2 – reguläres Verhalten (a) und Excessleitfähigkeit (b)

Jedoch fand man nicht für alle amphiphilen Flüssigkristalle eine solche Excessleitfähigkeit in den smektischen Phasen. Einige der Moleküle zeigten auch das hier beschriebene reguläre Verhalten, andere wiederum gar ein anomales Temperaturverhalten, welches sehr schwer zu deuten war.

Man vermutet, dass die Excessleitfähigkeit von einem - im Vergleich zum normalen Verhalten - starken Anstieg der Leitfähigkeit parallel zu den smektischen Schichten hervorgerufen wird. Die Ursache dieses Anstiegs kann mit der Anordnung der Amphiphile erklärt werden, wie sie in Abb. 1 bereits beschrieben wurde. Man geht hierbei von einer schnellen Protonenleitung nach dem Grotthuß-Mechanismus entlang der hydrophilen Diol-Schichten aus (Abb. 3).

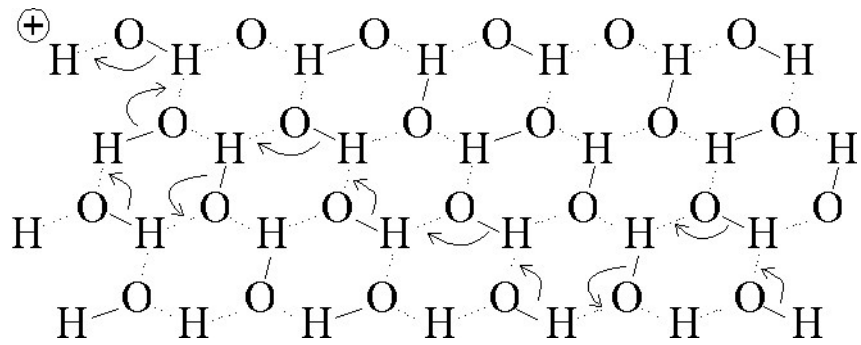


Abb. 3 – Grotthuß-Mechanismus

Es konnte nicht abschließend geklärt werden, warum eine Excessleitfähigkeit bei manchen Amphiphilen beobachtet werden konnte, bei anderen sehr ähnlichen Verbindungen jedoch nicht.

2) Aufgabenstellung

Ziel dieses Forschungspraktikums war es, einen neuen Elektrodenzellentyp, die in Kapitel „3.1 Versuchsaufbau“ beschriebene Anordnung interdigitierender Elektroden, auf ihre Verwendbarkeit bei der Messung von Leitfähigkeiten amphiphiler Flüssigkristalle zu untersuchen und damit das Phänomen der Excessleitfähigkeit nochmals zu durchleuchten.

Das Motiv für diese Untersuchungen beruht auf der Tatsache, dass in den vorhergehenden Arbeiten aufgrund des Orientierungsverhaltens der Flüssigkristalle eine direkte Leitfähigkeitsmessung parallel zu den smektischen Schichten sehr schwierig war.

Um die Leitfähigkeitsmessungen durchführen und interpretieren zu können müssen jedoch grundsätzliche Untersuchungen zu Frequenzabhängigkeit, Orientierung und Kalibration angestrengt werden. Außerdem sollten Betrachtungen über Ersatzschaltbilder durchgeführt werden, um den Leitungsmechanismus in der Zelle zu verstehen.

3) Ergebnisse

3.1 Versuchsaufbau

Zur Messung der Leitfähigkeiten der Flüssigkristalle wurden „Interdigit Electrodes“ der Firma Novocontrol benutzt. Die Besonderheit dieser Elektroden besteht in ihrer kammartigen Mikrostruktur. Die beiden Elektroden, die sich auf einem Glassubstrat befinden, greifen dabei ineinander, wie das in Abb. 4 schematisch dargestellt ist. Die Finger dieser Kammelektroden sind $20\ \mu\text{m}$ breit, haben zum jeweils entgegengesetzten Elektrodenfinger einen Abstand von ebenfalls $20\ \mu\text{m}$ und eine Länge von $1\ \text{cm}$.

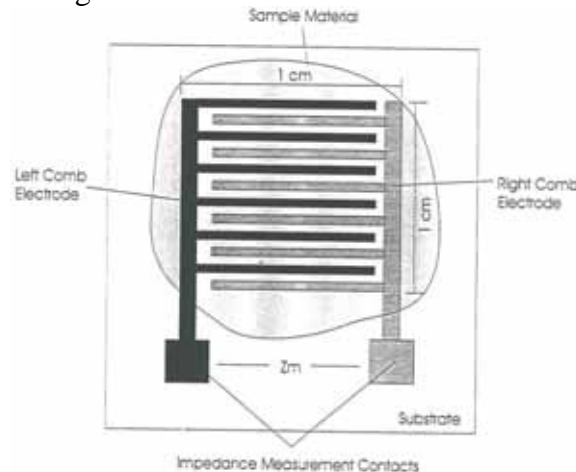


Abb. 4 – Schema der Kammelektrodenzelle

In Abb. 5 ist eine Querschnittsansicht der Elektrodenanordnung dargestellt.

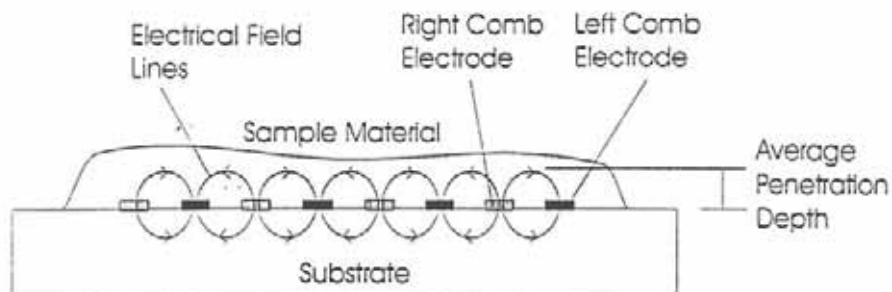


Abb. 5 – Querschnittsansicht der Elektrodenzelle

Das Elektrodenmaterial bestand in den ersten Messreihen aus Chrom. Später wurde jedoch eine Goldelektrode verwendet.

Zur Messung von Kapazität, Admittanz und Impedanz wurde eine Wechselstrom-Impedanz-Messbrücke „HP 4192A“ der Firma Hewlett-Packard verwendet. Diese deckte einen Frequenzbereich des Wechselstroms von $5\ \text{Hz}$ bis $13\ \text{MHz}$ ab.

Diese Messmethode, mit sinusförmiger Wechselspannung kleiner Amplitude, deren Frequenz in einem weiten Bereich variiert, bei der sowohl die Amplitude als auch die Phase des Stroms gemessen werden, nennt man Impedanzspektroskopie.

Da die vorliegende Problemstellung eine temperaturabhängige Messung erforderte, wurde mittels eines Julabo-Thermostaten „HP 4“ ein Heztisch auf ca. $\pm 0,02^\circ\text{C}$ temperiert, auf dem die Elektrodenzelle auflag und somit auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden konnte. Dieser Heztisch wurde an einem Polarisationsmikroskop befestigt, um die flüssigkristallinen Phasen und ihre jeweiligen Orientierungen zu kontrollieren.

3.2 Ersatzschaltbilder

Ein grundsätzliches Problem bei der Impedanzspektroskopie ergibt sich aus der Tatsache, dass bei den Messungen häufig nicht die tatsächliche Kapazität bzw. die tatsächliche Impedanz der Probe vom Messinstrument gemessen werden kann. Vielmehr spielen beispielsweise auch die ohmschen Widerstände der Substrate und Leitungen oder sogenannte Doppelschichtkapazitäten etc. eine Rolle. Welche dieser Effekte so klein sind, dass sie vernachlässigt werden können, kann man nicht per se beantworten. Daher hat sich das Arbeiten mit Ersatzschaltbildern^{3,4} in der Praxis bewährt.

Das bedeutet, dass man für das vorliegende Problem ein Schaltbild entwickelt, in dem man alle relevanten ohmschen Widerstandsglieder (R) und Kapazitätsglieder (C) berücksichtigt und diese nach den Prinzipien der Serien- und Parallelschaltung so anordnet, dass die Kombination der Impedanzelemente dasselbe frequenzabhängige Verhalten wie das zu untersuchende elektrochemische System zeigt.

In der Praxis heißt das, dass man für diese Ersatzschaltbilder die theoretischen komplexen Kapazitäten C^* , Admittanzen (Leitwerte) Y^* und Impedanzen Z^* , in Abhängigkeit der verwendeten „Bauteile“ (wie ohmscher Widerstand der Probe, ohmscher Widerstand des Substrats oder Kapazität der Messzelle) und der verwendeten Wechselstromfrequenz berechnen kann (Anmerkung: Ab sofort wird in diesem Text der Übersichtlichkeit halber speziell auf die Messung des Leitwertes eingegangen. Diese Betrachtungen gelten jedoch selbstverständlich analog auch für Kapazitäten und Impedanzen, da der Leitwert sowohl in die Impedanz als auch in die Kapazität umgerechnet werden kann). Unabhängig von den verwendeten Werten für die ohmschen Widerstände und Kapazitäten dieser Bauteile, erhält man für einen Frequenzgang bei jeder Auftragung des Imaginärteils des Leitwertes Y'' über dem reellen Leitwert Y' ein charakteristisches sogenanntes Nyquist-Diagramm (für Kapazitäten: Cole-Cole-Diagramm). Diese Diagramme bestehen bei linearer Auftragung üblicherweise aus einer Kombination von Halbkreisen und senkrechten Linien, sogenannten „Spikes“. Wenn nun die Auftragung des tatsächlich gemessenen Imaginärteils des Leitwertes über dem Realteil des Leitwertes im selben Frequenzbereich, ein qualitativ gleiches Diagramm ergibt und man durch die Wahl der Werte der ohmschen Widerstände und Kapazitäten der RC-Glieder im Ersatzschaubild, das experimentelle und das theoretische Nyquist-Diagramm zur Deckung bringen kann, sollte das gewählte Ersatzschaubild dem Problem angepasst sein, und man kann die Werte der einzelnen RC-Glieder, also auch den ohmschen Widerstand und die Kapazität der Probe, die solche RC-Glieder sein müssen, bestimmen. Das Anpassen dieser Werte kann mit sogenannten Fit-Routinen durchgeführt werden.

3.2.1 Ersatzschaltbild I

Im vorliegenden Fall ging man zunächst von einem einfachen Ersatzschaltbild aus (Abb. 6):

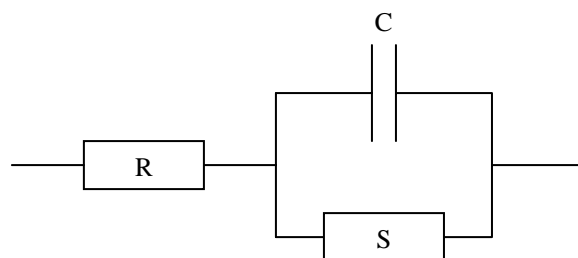


Abb. 6 – Ersatzschaltbild I

Hier repräsentiert der Widerstand S den ohmschen Widerstand der Probe und C die Kapazität der Probe, die dem Widerstand parallel geschaltet sein sollte. In Serie dazu legt man noch den ohmschen Widerstand R des Substrats der Elektrodenzelle. Für dieses Ersatzschaltbild kann nun die Impedanz Z^* , der Leitwert Y^* und die Kapazität C^* in Abhängigkeit der Kreisfrequenz $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ berechnet werden:

$$Z^* = R + \frac{S}{1 + i\omega SC}$$

$$Y^* = \frac{1 + i\omega SC}{R + S + i\omega RSC}$$

$$C^* = -i \frac{1 + i\omega SC}{\omega(R + S + i\omega RSC)}$$

Separiert man nun aus den komplexen Größen den Realteil und den Imaginärteil so erhält man:

$$Z' = R + \frac{S}{1 + \omega^2 S^2 C^2} \quad Z'' = -i \left(\frac{\omega S^2 C}{1 + \omega^2 S^2 C^2} \right)$$

$$Y' = \frac{R + S + \omega^2 RS^2 C^2}{(R + S)^2 + \omega^2 R^2 S^2 C^2} \quad Y'' = i \frac{\omega S^2 C}{(R + S)^2 + \omega^2 R^2 S^2 C^2}$$

$$C' = \frac{S^2 C}{\omega^2 R^2 S^2 C^2 + (R + S)^2} \quad C'' = -i \frac{R + S + \omega^2 RS^2 C^2}{\omega^3 R^2 S^2 C^2 + \omega(R + S)^2}$$

Setzt man nun in erster Näherung für den Widerstand $R = 100 \Omega$, für den Widerstand $S = 10 \text{ k}\Omega$ und für die Kapazität $C = 900 \text{ pF}$ ein und berechnet Imaginär- und Realteil des Leitwertes über den Frequenzbereich in dem man auch tatsächlich Messungen durchführt (hier: $f = 100 \text{ Hz}$ bis $f = 10 \text{ MHz}$), kann man nun diesen Imaginärteil Y'' über dem Realteil Y' auftragen, um ein Nyquist-Diagramm zu erhalten (Diagramm 1):

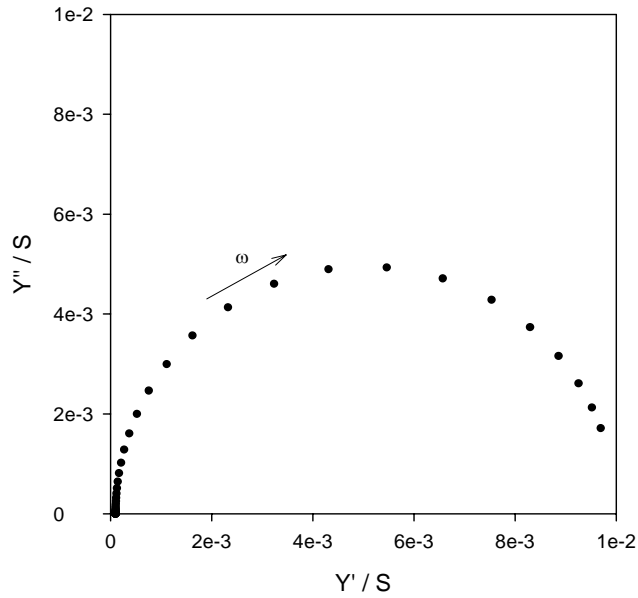


Diagramm 1: berechnetes Nyquist-Diagramm nach Ersatzschaltbild I

Dehnt man den Frequenzbereich aus, entsteht ein vollständiger Halbkreis.

Vergleicht man dieses Diagramm nun mit real gemessenen Proben - hier die Substanz „C Hex 8“ (Nomenklatur siehe Kapitel 3.6.1 „Auswahl der Amphiphile“) bei einer Temperatur von 126,5°C (Diagramme 2 und 3) – erhält man sowohl für die Chromelektrodenzelle, als auch für die Goldelektrodenzelle bereits qualitativ andere Diagramme.

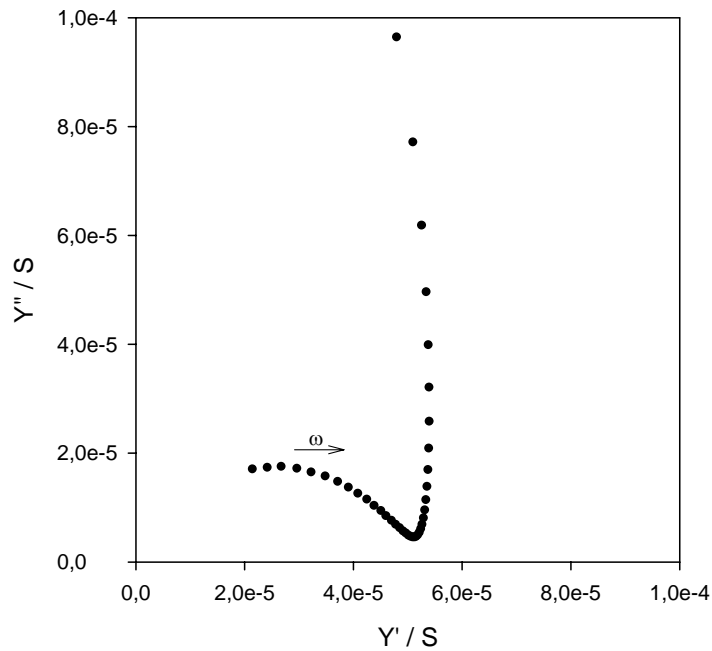


Diagramm 2: Nyquist-Diagramm C Hex 8 126,5°C Chrom-Elektrode

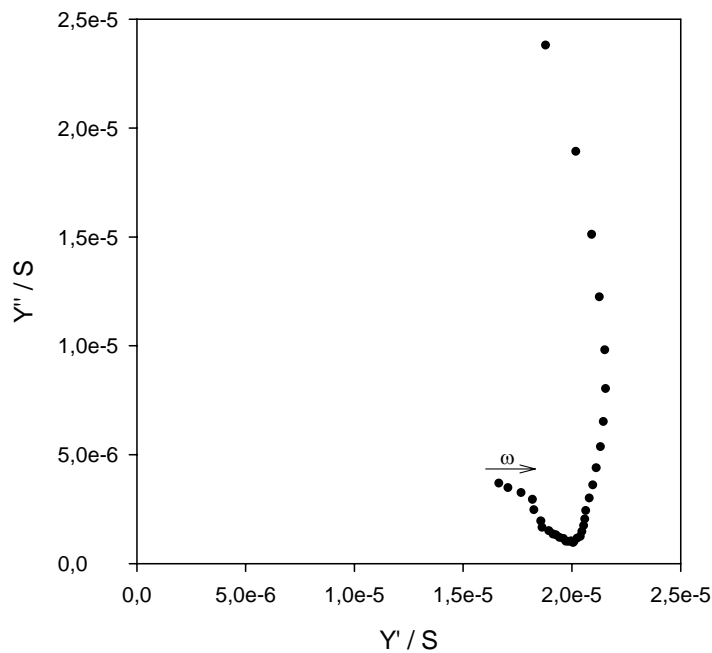


Diagramm 3: Nyquist-Diagramm C Hex 8 126,5°C Gold-Elektrode

Man sieht, dass hier sowohl ein Halbkreis, als auch ein „Spike“ in den Nyquist-Diagrammen entstehen. Das bedeutet, dass das Ersatzschaubild I dem vorliegenden Problem nicht angemessen ist.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass im betrachteten Frequenzbereich der Halbkreis in verschiedener Ausprägung zu sehen ist. Hätte man auch bei geringeren Frequenzen als 100 Hz gemessen, würde sich der Halbkreis in beiden Fällen weiter schließen.

3.2.2 Ersatzschaltbild II

Literaturbekannt³ war das Schema eines Nyquist-Diagramms mit einem Halbkreis und einem nachfolgenden Spike bei Verwendung eines Kondensators anstatt eines ohmschen Widerstands in Serie im Ersatzschaltbild. Dieser zusätzliche Kondensator entspricht der Doppelschichtkapazität einer Elektrode, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich aufgrund elektrostatischer Anziehung Ionen aus der Lösung in der Doppelschicht vor den Elektroden (Helmholtz-Schicht) anreichern, d.h. es bilden sich zwei „Platten“ – die Elektrode und die mit Ionen angereicherte Schicht. Dieses elektrochemische Verhalten wird durch einen Kondensator mit der Doppelschichtkapazität D repräsentiert. S und C bleiben der ohmsche Widerstand und die Kapazität der Probensubstanz:

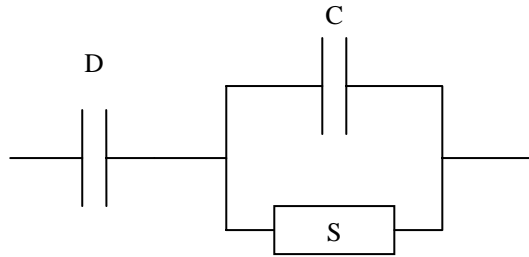


Abb. 7 – Ersatzschaltbild II

Berechnet man hierfür den komplexen Leitwert Y^* in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω , so erhält man:

$$Y^* = \frac{i\omega D - \omega^2 S C D}{1 + i\omega S D + i\omega S C}$$

und nach Separation in Imaginär- und Realteil:

$$Y' = \frac{\omega^2 S D (C + D) - \omega^2 S C D}{1 + \omega^2 S^2 (C + D)^2} \quad Y'' = i \frac{\omega D + \omega^3 S^2 C D (C + D)}{1 + \omega^2 S^2 (C + D)^2}$$

Berechnet man diese nun wiederum über den gegebenen Frequenzbereich (100 Hz – 10 MHz) mit in erster Näherung $S = 50 \text{ k}\Omega$, $C = 20 \text{ pF}$ und $D = 30 \text{ nF}$ erhält man das untenstehende Nyquist-Diagramm (Diagramm 4), welches der Anschaulichkeit halber in einer etwas anderen Darstellung aufgetragen wurde:

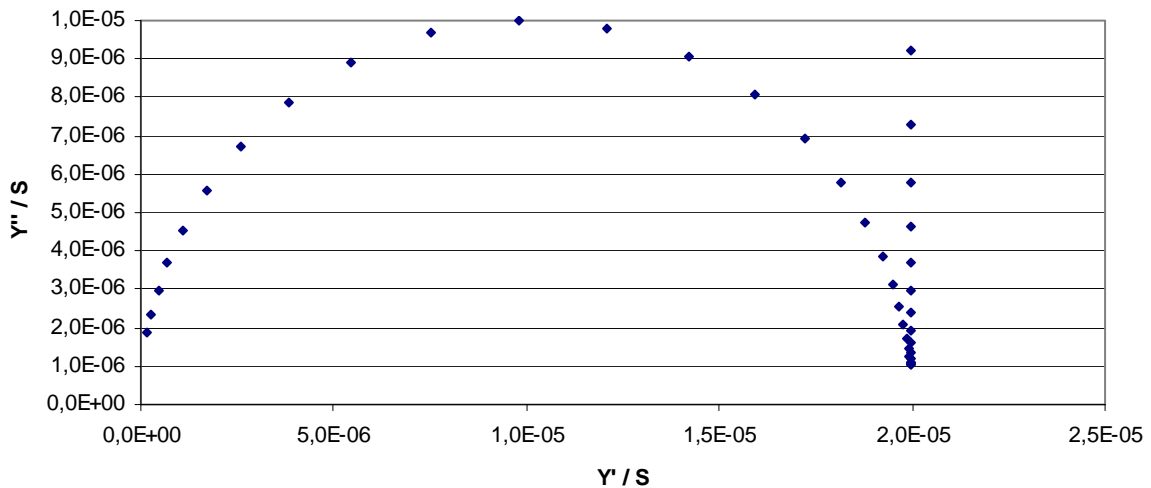


Diagramm 4: berechnetes Nyquist-Diagramm nach Ersatzschaltbild II

Stellt man dem nun ein ebenfalls etwas anders dargestelltes Nyquist-Diagramm der mit der Goldelektrodenzelle gemessenen Substanz gegenüber (Diagramm 3b), erkennt man schon hier eine Übereinstimmung des Spikes bei $Y' = 20 \mu\text{S}$ ($= Z' = S = 50 \text{ k}\Omega$), sowie dem Knick zum beginnenden Halbkreis bei $Y'' = 1 \mu\text{S}$. Der berechnete Halbkreis ist jedoch noch etwas steiler.

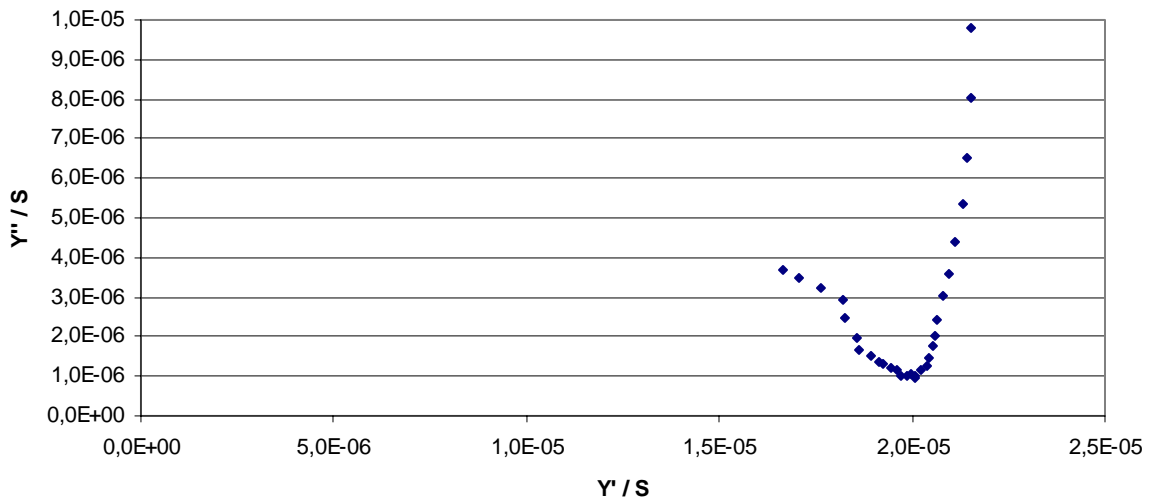


Diagramm 3b: Nyquist-Diagramm C Hex 8 126,5°C Gold-Elektrode andere Darstellung

Mit anderen Worten, Ersatzschaubild II spiegelt die Realität in der Goldelektrodenzelle schon einigermaßen gut wieder. Die Verhältnisse in der Chromelektrodenzelle sollten jedoch noch etwas anders liegen, da hier der Knick zwischen Halbkreis und Spike doch eher in eine Rundung übergeht. Jedoch ist auch hier zu sehen, dass die Annahme des Beitrags einer Doppelschichtkapazität zum Verständnis unverzichtbar ist.

3.2.3 Ersatzschaltbild III

Unstrittig scheint die Tatsache zu sein, dass ein ohmscher Widerstand S mit einem parallelgeschalteten Kondensator C die Verhältnisse der Probensubstanz relativ gut wiedergeben. Zusätzlich haben wir in Ersatzschaltbild II gesehen, dass die Einführung einer Doppelschichtkapazität D - als zur Probe in Serie geschalteter Kondensator - zum Verständnis unverzichtbar ist. Da auch der ohmsche Widerstand des Elektrodenmaterials R dem Empfinden nach bei zumindest bei den Chromelektroden nicht vernachlässigbar erscheint, ergibt sich nun das folgende Ersatzschaltbild:

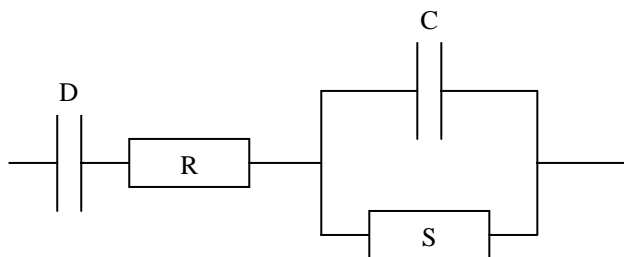


Abb. 8 – Ersatzschaltbild III

Berechnet man hierfür den komplexen Leitwert Y^* in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω , so erhält man:

$$Y^* = \frac{i\omega D - \omega^2 SCD}{1 + i\omega RD + i\omega SC + i\omega SD - \omega^2 RSCD}$$

und nach Separation in Imaginär- und Realteil:

$$Y' = \frac{\omega^4 RS^2 C^2 D^2 + \omega^2 RD^2 + \omega^2 SD^2}{1 + \omega^4 R^2 S^2 C^2 D^2 + \omega^2 R^2 D^2 + 2\omega^2 RSD^2 + \omega^2 S^2 C^2 + 2\omega^2 S^2 CD + \omega^2 S^2 D^2}$$

$$Y'' = i \frac{\omega D + \omega^3 S^2 C^2 D + \omega^3 S^2 CD^2}{1 + \omega^4 R^2 S^2 C^2 D^2 + \omega^2 R^2 D^2 + 2\omega^2 RSD^2 + \omega^2 S^2 C^2 + 2\omega^2 S^2 CD + \omega^2 S^2 D^2}$$

Berechnet man diese nun wiederum über den gegebenen Frequenzbereich (100 Hz – 10 MHz) mit – in erster Näherung - $S = 18 \text{ k}\Omega$, $R = 1,5 \text{ k}\Omega$, $C = 20 \text{ pF}$ und $D = 500 \text{ pF}$ erhält man das untenstehende Nyquist-Diagramm (Diagramm 5):

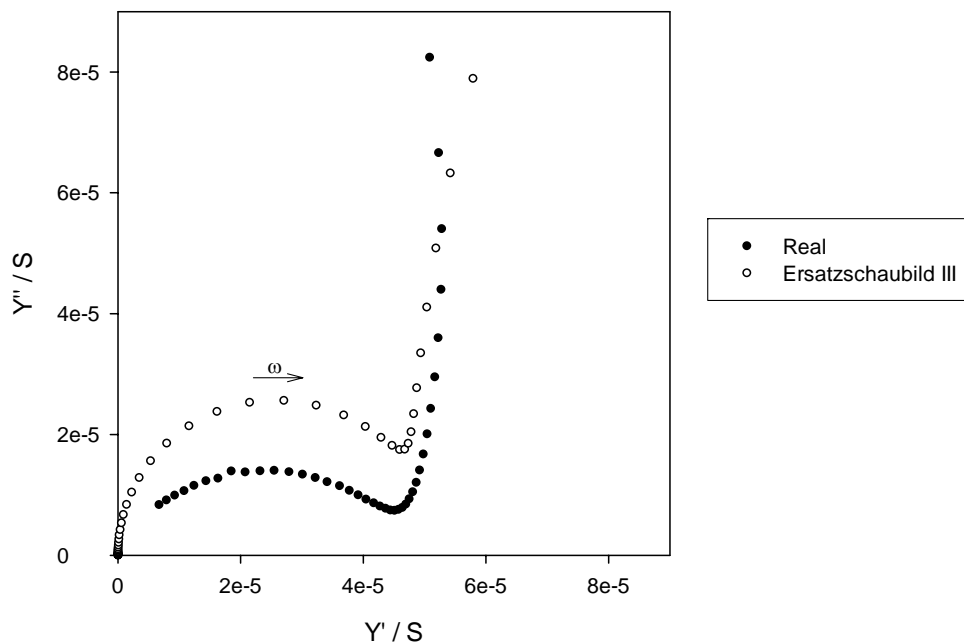


Diagramm 5: Nyquist-Diagramm C Hex 8 100,5°C Chrom-Elektrode und nach Ersatzschaltbild III berechnet

Hier zeigt sich, dass eine recht gute qualitative Übereinstimmung der Praxis mit dem theoretisch errechneten Verlauf nach Ersatzschaltbild III besteht. Das bedeutet, dass dieses Ersatzschaltbild das Verhalten in der Elektrodenzelle schon relativ gut wiedergibt. Im Falle der Goldelektrode genügt gar das einfachere Ersatzschaltbild II, da hier der Elektrodenwiderstand deutlich geringer ist, als bei Chrom, welches den Strom wesentlich schlechter leitet.

Die Abweichungen bei höheren Frequenzen sind Faktoren wie Selbstinduktivitäten und Streukapazitäten der elektrischen Leitungen, elektro-magnetische Störfelder oder Phasenverschiebungen, die von der Messbrücke herrühren, zuzuschreiben.

3.2.4 Ersatzschaltbild IV

Ein anderer Vorschlag⁴ eines Beitrages im Ersatzschaubild für ein elektrochemisches System ist die sogenannte Warburg-Impedanz. Diese beschreibt eine durch Diffusion hervorgerufene Konzentrationsschwankung in der Probe. Im Schaltbild wird diese durch einen zum Substanzwiderstand S in Serie geschalteten Verlustkondensator W dargestellt. Um die Relevanz dieser Warburg-Impedanz für den vorliegenden Fall zu prüfen, wurde auf die Doppelschichtkapazität zunächst verzichtet und nur der ohmsche Widerstand der Elektroden R wiederaufgenommen:

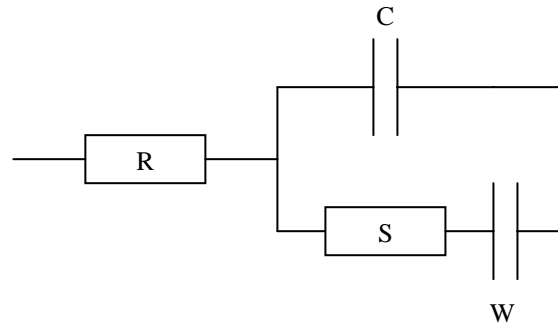


Abb. 9 – Ersatzschaltbild IV

Berechnet man hierfür den komplexen Leitwert Y^* in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω , so erhält man:

$$Y^* = \frac{i\omega C + i\omega W - \omega^2 SCW}{1 + i\omega RC + i\omega RW + i\omega SW - \omega^2 RSCW}$$

und nach Separation in Imaginär- und Realteil:

$$Y' = \frac{\omega^4 RS^2 C^2 W^2 + \omega^2 RC^2 + 2\omega^2 RCW + \omega^2 RW^2 + \omega^2 SW^2}{1 + \omega^4 R^2 S^2 C^2 W^2 + \omega^2 R^2 C^2 + 2\omega^2 R^2 CW + \omega^2 R^2 W^2 + 2\omega^2 RSW^2 + \omega^2 S^2 W^2}$$

$$Y'' = i \frac{\omega C + \omega W + \omega^3 S^2 CW^2}{1 + \omega^4 R^2 S^2 C^2 W^2 + \omega^2 R^2 C^2 + 2\omega^2 R^2 CW + \omega^2 R^2 W^2 + 2\omega^2 RSW^2 + \omega^2 S^2 W^2}$$

Berechnet man diese nun wiederum über den gegebenen Frequenzbereich (100 Hz – 10 MHz) mit – in erster Näherung $R = 10 \text{ k}\Omega$, $S = 10 \text{ k}\Omega$, $C = 900 \text{ pF}$ und $W = 6 \text{ nF}$ erhält man das untenstehende Nyquist-Diagramm (Diagramm 6):

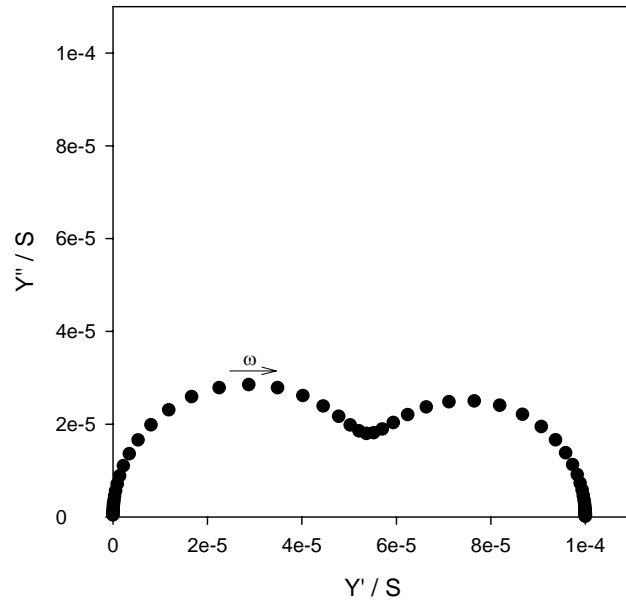


Diagramm 6: berechnetes Nyquist-Diagramm nach Ersatzschaltbild IV

Man sieht, dass die Einführung einer Warburg-Impedanz das Auftreten zweier Halbkreise zur Folge hat. Der fehlende Spike sollte zwar bei der Berücksichtigung der Doppelschichtkapazität wieder auftauchen, jedoch sind in den gemessenen Proben keinerlei Anzeichen zweier Halbkreise zu erkennen. Das bedeutet, dass die diffusionsbedingten Konzentrationsschwankungen im vorliegenden Fall wohl keine Rolle spielen.

3.3 Orientierung

Da sich die Excessleitfähigkeit bei Amphiphilen gemäß Abb. 2 sowohl bei der Messung der mittleren Leitfähigkeit einer Probe als auch bei der Messung der Leitfähigkeit parallel zu den smektischen Schichten manifestiert, sind diese beiden Leitfähigkeiten im vorliegenden Fall interessant. Es stellt sich also das Problem, den Flüssigkristall einmal völlig ungeordnet und einmal „homeotrop“ ausgerichtet messen zu können. Eine solche homeotrope Anordnung ist in Abb. 10 skizziert.

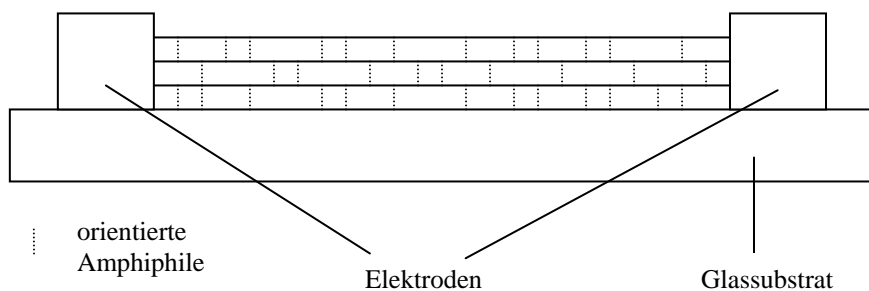


Abb. 10 – schematische Anordnung der Amphiphile auf der Elektrodenanordnung bei perfekter Orientierung (Ausschnitt)

Eine solche Orientierung der Moleküle bedeutet aufgrund der Zellgeometrie, dass die Direktorrichtung der Flüssigkristalle senkrecht zur Elektrodenrichtung steht (der Direktor der Amphiphile ist orthogonal zu den smektischen Schichten, siehe Abb. 1). Da die Elektrodenzelle nun wiederum senkrecht zum Lichtgang des Polarisationsmikroskops steht (Abb. 10), führt das im Idealfall perfekter Orientierung der Flüssigkristalle bei gekreuzten Nicol'schen Polarisatoren zu einer völligen Lichtundurchlässigkeit im Mikroskop.

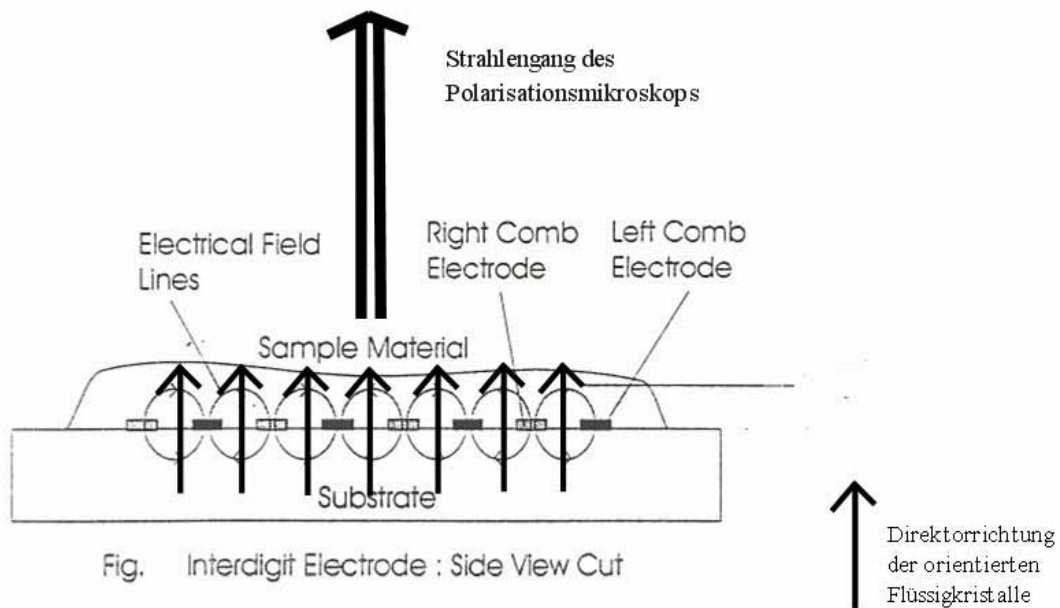


Abb. 11 – Orientierung der Flüssigkristalle und Lichtgang des Mikroskops

Wenn die Ausrichtung jedoch nicht ideal ist, kann man im Mikroskop trotz gekreuzter Polarisatoren Lichtstrahlen sehen (Abb. 12). Dies wird durch die Doppelbrechung der Flüssigkristalle möglich. Diese Anisotropie des Brechungsindex (Doppelbrechung) ist eine charakteristische Eigenschaft von Flüssigkristallen.

Somit erlaubt das Polarisationsmikroskop eine Überprüfung der Güte der Orientierung. Je weniger Licht durch die Polarisatoren dringt, desto besser ist die Orientierung.

Eine Überprüfung der völlig statistischen Verteilung ist mit dieser Anordnung nicht möglich. Aufgrund der relativ hohen Abkühlgeschwindigkeit und vor allem dem durchgeführten Schervorgang, treten hier sogenannte Texturen auf. Auch diese sind für flüssigkristalline Substanzen im Polarisationsmikroskop charakteristisch. Eine solche ist in Abb. 13 dargestellt. Die schwarzen parallelen Linien sind in beiden Abbildungen die Finger der Elektrodenzelle.



Abb. 12 – Polarisationsmikroskopische Aufnahme des C Hex 8 bei 126,5°C und homeotroper Orientierung zwischen den interdigitierenden Elektroden (schwarze Linien)



Abb. 13 – Polarisationsmikroskopische Aufnahme des C Hex 8 bei 126,5°C in regelloser Textur zwischen den interdigitierenden Elektroden (schwarze Linien)

Es bestand nun Hoffnung, dass man mit der oben dargestellten Anordnung, nachdem man die Flüssigkristalle, gegebenenfalls mittels Scherung mit einem Deckgläschen, auf der Elektrodenzelle so zur Orientierung gebracht hat, dass die smektischen Schichten parallel zu den Elektrodenfingern zu liegen kommen, tatsächlich auch die parallele Leitfähigkeit messen könnte. Betrachtet man jedoch Abb. 5 / Abb. 11, so erkennt man, dass die meisten Feldlinien in der Elektrodenzelle nicht zwischen den Elektrodenfingern, parallel zu den smektischen Schichten verlaufen, sondern vielmehr in einem Halbkreis darüber (der untere Halbkreis verläuft im Glassubstrat der Elektrodenzelle). Das hat zur Folge, dass auf diese Art und Weise sogar mehr senkrechte Anteile der Leitfähigkeit (an den beiden Enden des Halbkreises) als parallele (in der Mitte des Halbkreises) gemessen werden. Somit sollte die so gemessene Leitfähigkeit der Flüssigkristalle noch niedriger liegen, als die Leitfähigkeit der statistisch verteilten Flüssigkristalle. In der Tat ergaben die Messungen dieses Ergebnis (Diagramm 7).

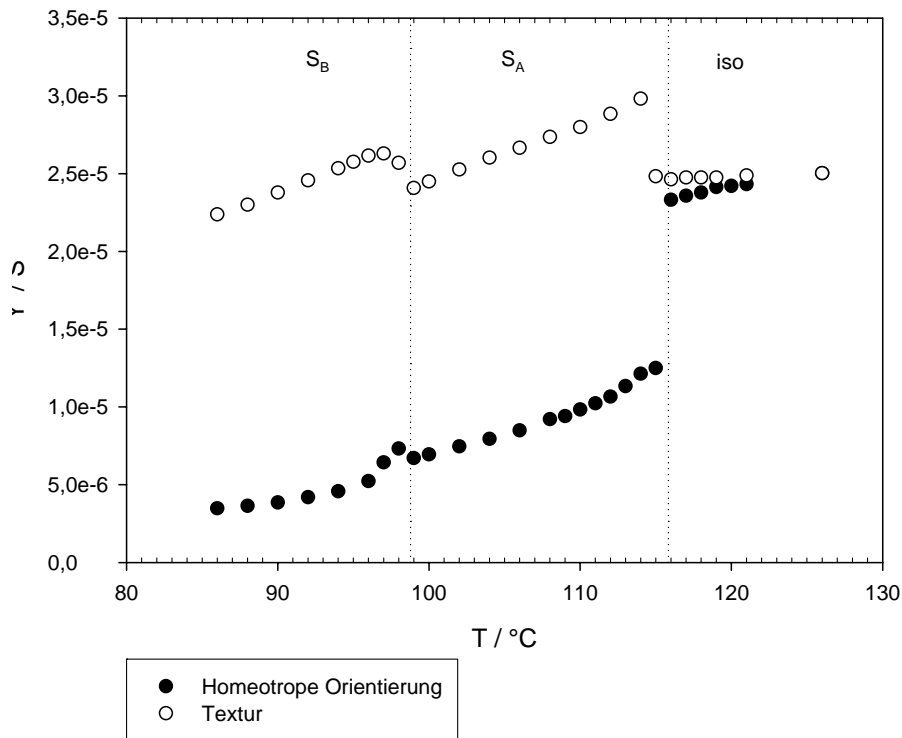


Diagramm 7: C Hex 8 Leitwerte bei f=1kHz

Die Messung der mittleren Leitfähigkeit beeinträchtigt diese Tatsache nicht, da hier ohnehin von einer statistischen Verteilung ausgegangen wird.

Um innerhalb eines Messzyklusses sowohl Leitfähigkeitsmessungen der homeotropen Anordnung, als auch der mittleren Leitfähigkeit bei allen relevanten Temperaturen durchführen zu können, wurde folgendermaßen verfahren:

Die zu untersuchende Substanz wurde bei einer Temperatur auf die Zelle aufgegeben, bei der sich die Verbindung in einer flüssigkristallinen Phase befindet. Daraufhin wurde der Flüssigkristall mittels eines Deckgläschens geschert. Als zweckmäßig erwies sich hier, das Deckglas durch Druck mit einer Pinzette hin und her zu schieben, bis im Mikroskop eine nahezu schwarze Fläche zu sehen war. Dann kühlte man die Zelle auf die geringste Temperatur, die noch im flüssigkristallinen Bereich war, ab und startete die Messung. Hierbei wurde jeweils bei einer Temperatur der Betrag des Leitwertes, sowie der Phasenwinkel im Frequenzbereich von 100 Hz bis 10 MHz aufgenommen und anschließend die Temperatur bis zur nächsten zu messenden Stufe erhöht. Dieser Vorgang wurde fortgesetzt, bis auch einige Temperaturen der isotropen (flüssigen) Phase abgedeckt waren. Da in der isotropen Phase die Orientierung aufgrund der Wärmebewegung verloren geht, sollte man nun beim Abkühlen der Probe eine statistische Anordnung der Flüssigkristalle erhalten. Auch beim schrittweisen Abkühlen wurden deshalb ganz analog Messungen durchgeführt, die somit die mittlere Leitfähigkeit ergeben sollten.

Diagramm 7 sowie Abb. 12 und Abb. 13 verdeutlichen das Ergebnis dieses Vorgehens. Es wurde, wie oben beschrieben, geschert, bis im Mikroskop Abb. 12 zu sehen war, anschließend abgekühlt, bei ansteigenden Temperaturen bis in die isotrope Phase sowie beim Abkühlen die Leitwerte gemessen, wobei dann im Mikroskop die Textur gemäß Abb. 13 zu erkennen war.

3.4 Einfluss der Wechselstromamplitude (OSC) auf die Messung

Die Impedanzspektroskopie arbeitet üblicherweise mit sehr kleinen Wechselstromspannungen (Oscillator Voltage; OSC), um ungünstige Effekte zu hoher Spannungen zu vermeiden. Wählt man die OSC jedoch zu niedrig werden die Messungen häufig ungenau. Bevor man systematische Messungen durchführen kann, muss also die Frage des Einflusses dieser Spannung geklärt werden. Dazu wurde ein und dieselbe Probe bei derselben Temperatur bei verschiedenen Wechselstromspannungen gemessen (Diagramme 8 und 9).

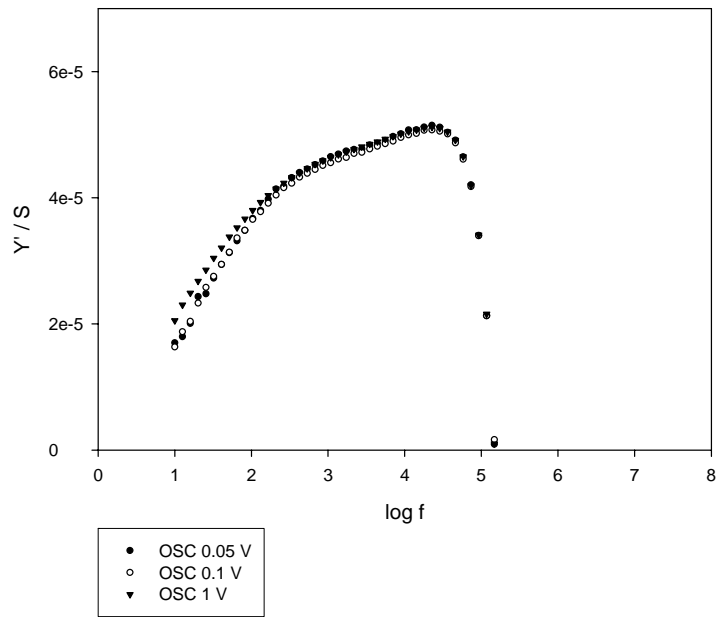


Diagramm 8: Leitwerte von C Hex 8 bei 100,5°C
in Abhängigkeit der Frequenz - Einfluß der Wechselspannung

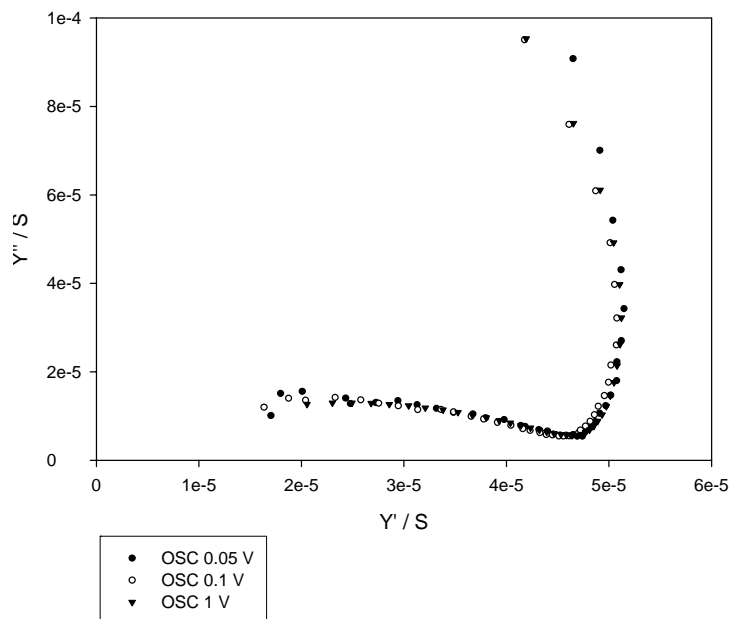


Diagramm 9: Nyquist-Diagramm von C Hex 8 bei 100,5°C
Einfluß der Wechselspannung

Man sieht, dass die Unterschiede in dem gewählten Spannungsbereich sehr gering sind. Sowohl bei der Auftragung des Leitwertes gegen die logarithmische Wechselstromfrequenz, vor allem im relevanten, weil flachen, Bereich von etwa 10^3 bis $10^{4,5}$ Hz, als auch im Nyquist-Diagramm sind die qualitativen Abweichungen der Kurven nur sehr schwer zu erkennen. Was das Schwankungsverhalten anbelangt, so ist im Nyquist-Diagramm bei geringen Realteilen des Leitwertes für eine Spannung von 0,05 V die einzige Schwankung zu erkennen.

Da offensichtlich eine Oszillatoramplitude von 1 V noch keine negativen Auswirkungen auf die Messung zeitigt, hier jedoch die Schwankungen minimiert sind, wurde fortan stets bei einer Oszillatoramplitude von 1 V gemessen.

3.5 Bestimmung der Zellkonstanten / Kalibrierung

Um vergleichbare Ergebnisse der Leitfähigkeiten zu erhalten, muss der erhaltene Leitwert Y' der Probe zunächst durch die effektive Zellkonstante B_{eff} der Messzelle geteilt werden. So erhält man die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ . Die Zellkonstante setzt sich aus der effektiven Elektrodenfläche A und der effektiven Elektrodendicke d zusammen.

$$\sigma = Y' \cdot \frac{d}{A} = \frac{Y'}{B_{eff}}$$

Um die effektive Zellkonstante auszurechnen, ist eine Kalibration notwendig.

3.5.1 Kalibration der Chromelektrodenzelle mittels berechneter Leitfähigkeit

Zunächst wurde getestet, ob eine Kalibrierung mit einem aus bekannten Äquivalentleitfähigkeiten berechneten Wert eines Protonenleiters, wie beispielsweise verdünnter Essigsäure, möglich ist.

Die Säurekonstante der Essigsäure bei 25°C ist mit $K_s = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ebenso bekannt, wie die auf eine Konzentration von Null extrapolierte Äquivalentleitfähigkeit der Essigsäure bei ebenfalls 25°C von $\Lambda_0 = 390,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2\text{S}}{\text{mol}}$.

Aus dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz

$$K_s = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c$$

erhält man (bei bekannter Säurekonstanten) einen Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad α und der Säurekonzentration c . Setzt man nun beispielhaft eine Konzentration von $c = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ein, erhält man für den Dissoziationsgrad:

$$\alpha = \frac{K_s + \sqrt{K_s^2 + 4 \cdot c \cdot K_s}}{2 \cdot c} = 0,0411$$

Mit den Beziehungen

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{und} \quad \Lambda = \frac{\sigma}{c}$$

kann man nun also die zu erwartende spezifische Leitfähigkeit σ bestimmen:

$$\sigma = \alpha \cdot c \cdot \Lambda_0 = 0,0411 \cdot 10 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 390,6 \frac{\text{m}^2 \text{S}}{\text{mol}} = 1,605 \cdot 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{m}}$$

Mit der Chromelektrodenzelle erhält man bei der Messung einer 0,01 M Essigsäure (Vorsicht! Essigsäure löst Chrom!) mit der Impedanzbrücke einen Leitwert von $Y' = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ S}$.

Mit der oben berechneten theoretischen Leitfähigkeit erhält man so für die effektive Zellkonstante:

$$B_{\text{eff}, Cr} = \frac{A}{d} = \frac{Y'}{\sigma} = 11,33 \text{ cm}$$

3.5.2 Kalibration der Goldelektrodenzelle mittels externer Leitfähigkeitsmessung

Für die Goldelektrode, mit der letztendlich alle Leitfähigkeitsmessungen der Flüssigkristalle durchgeführt wurden, wurde ein anderer Weg der Kalibration gewählt. Hierzu wurde, unter anderem um nicht auf Tabellenwerte der Leitfähigkeit angewiesen zu sein, die Leitfähigkeit der hergestellten Essigsäurelösung mittels eines im Praktikum verwendeten, herkömmlichen Leitfähigkeitsmessgerätes bestimmt. Der größte Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Ungenauigkeiten bei der Konzentrationseinstellung der Säure völlig irrelevant sind, da die Leitfähigkeit gemessen und nicht berechnet wird. Da mit sehr großen Verdünnungen gearbeitet werden muss, um in einen Leitfähigkeitsbereich zu gelangen, in dem später auch die Messungen durchgeführt werden, ist die Gefahr der Ungenauigkeiten besonders groß. Daher ist diese Methode der Kalibration der obigen durch Rechnung vorzuziehen.

Ein weiteres Problem, das bei der Kalibration der Zellen mit wässrigen Lösungen auftritt, ergibt sich aus der großen Oberflächenspannung der Kalibrationssubstanz. Deshalb werden die Elektrodenzellen nicht richtig benetzt. Im Fall der Goldelektrode fiel dies besonders stark auf, aber auch bei der Kalibration der Chromelektrode kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Zelle nicht ganz von der Essigsäure benetzt worden ist, und die oben berechnete Zellkonstante der Chromelektrodenzelle somit nicht korrekt ist. Abhilfe schafft hier der Zusatz eines Tensidtropfens, der die Oberflächenspannung der wässrigen Essigsäure zerstört. Da nun ein System Essigsäure / Wasser / Tensid vorliegt, ist die Kalibration nach Methode 3.5.1 nicht mehr möglich, da für ein solches System keine Literaturdaten vorliegen. Deshalb ist die Kalibration nach Methode 3.5.2 notwendig.

Wenige Tropfen 99,8%-iger Essigsäure werden auf etwa 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt und mit einem kleinen Tropfen Flüssigseife versetzt.

Die Leitfähigkeit dieser Lösung wird bei Raumtemperatur zu $\sigma = 92 \frac{\mu S}{cm}$ bestimmt.

Anschließend wird dieselbe Lösung auf die Goldelektrodenzelle aufgegeben und der Leitwert, ebenfalls bei Raumtemperatur, frequenzabhängig gemessen. Das Ergebnis ist in Diagramm 10 dargestellt.

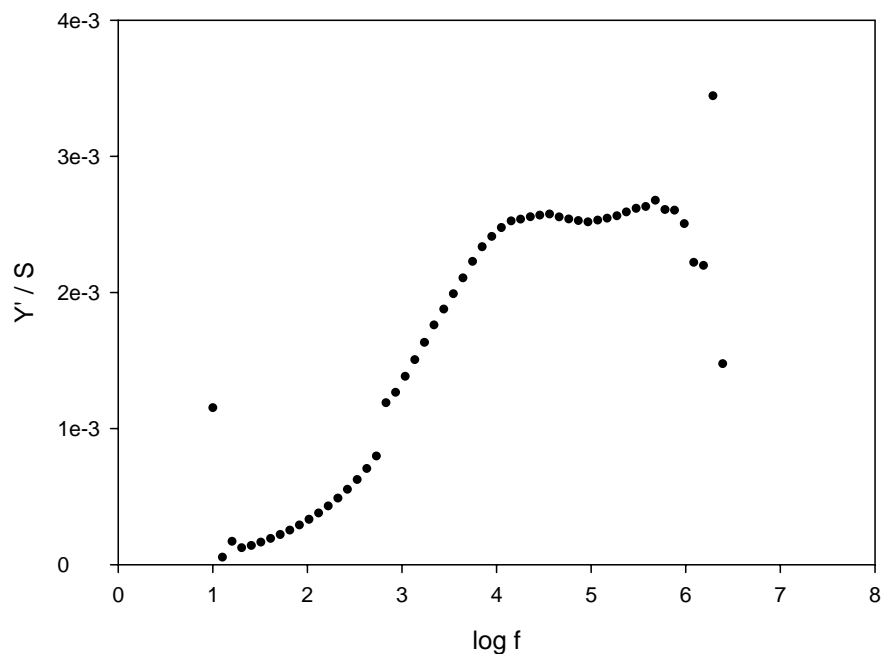


Diagramm 10: Kalibration der Goldelektrode mit Essigsäure und Tensid $s = 92\mu S$

Man erhält für Frequenzen zwischen 10^4 und $10^{5.5}$ Hz ein Plateau. Dieses sollte den tatsächlichen Leitwert charakterisieren, da die Abweichungen bei höheren Frequenzen – wie bereits in Kapitel 3.2.4 „Ersatzschaltbild IV“ beschrieben - Faktoren wie Selbstinduktivitäten und Streukapazitäten der elektrischen Leitungen, elektro-magnetische Störfelder oder Phasenverschiebungen, die von der Messbrücke herrühren, zuzuschreiben sind, sowie der Abfall des Leitwertes zu kleineren Frequenzen hin dem blockierenden Verhalten der Goldelektroden geschuldet ist. M. Schadt und C. von Planta² haben solche Relaxationen in Flüssigkristallen ausführlich untersucht.

Unter einer blockierenden Elektrode versteht man die Tatsache, dass es beim Anlegen einer Gleichspannung vor den Kathoden – wie in Kapitel 3.2.2 „Ersatzschaltbild II“ beschrieben - zur Ausbildung einer Protonenschicht kommt. Diese erschwert dann aufgrund von Coulombschen Abstoßungen die weitere Protonenbewegung zur Kathode, damit sinkt die Leitfähigkeit. Beim Anlegen einer Wechselfspannung existiert diese Doppelschicht ebenfalls, wenn die Frequenz der Wechselfspannung klein gegen die Bewegungsgeschwindigkeit der Protonen ist. Bei höheren Frequenzen wechselt der Strom so schnell seine Richtung, dass keine blockierende Protonenschicht mehr gebildet werden kann (hier bei etwa 10^4 Hz). Auch diese Betrachtungen legen also wiederum den Schluss nahe, dass die Einführung der Doppelschichtkapazitäten in den Ersatzschaltbildern II und IV ein wichtiger Beitrag zum Verständnis des elektrochemischen Verhaltens der Elektrodenzelle war.

Entnimmt man dem Diagramm also den Leitwert bei Frequenzen zwischen 10^4 und $10^{5.5}$ Hz erhält man $Y' = 2,55 \text{ mS}$ und damit eine effektive Zellkonstante der Goldelektrode von

$$B_{\text{eff., Au}} = \frac{A}{d} = \frac{Y'}{\sigma} = \frac{2,55 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}}{9,2 \cdot 10^{-5} \text{ S}} = 27,72 \text{ cm}$$

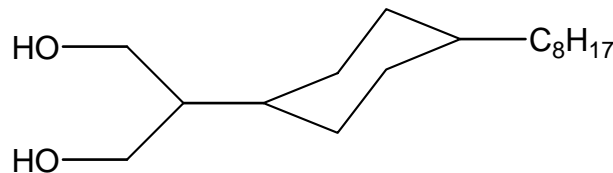
3.6 Leitfähigkeiten der Flüssigkristalle

3.6.1 Auswahl der Amphiphile

Es wurden Amphiphile zur Messung ausgewählt, die bereits in vorherigen Arbeiten¹ mit anderen Leitfähigkeitsmessmethoden untersucht wurden.

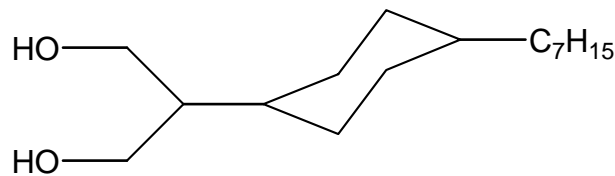
Wie bereits in Kapitel 1.2 „Excessleitfähigkeit“ beschrieben, wurden die Amphiphile in drei Klassen katalogisiert. Substanzen mit Excessleitfähigkeit, Substanzen mit regulärem Verhalten und Substanzen mit anomalem Verhalten. Aus jeder dieser Gruppen wurde mindestens eine Substanz überprüft. Im Einzelnen waren dies:

- trans-2-(4-Octyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 8) Excess



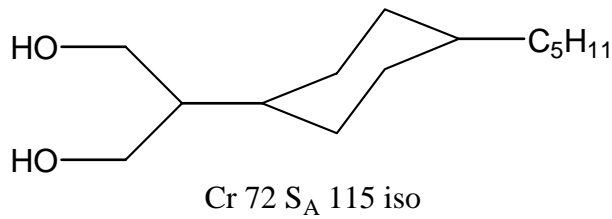
Cr 93 S_B 98 S_A 115 iso

- trans-2-(4-Heptyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 7) Excess

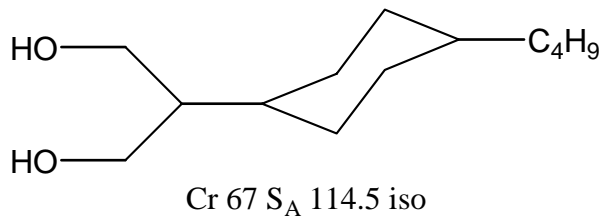


Cr 86.5 S_B 102 S_A 113.5 iso

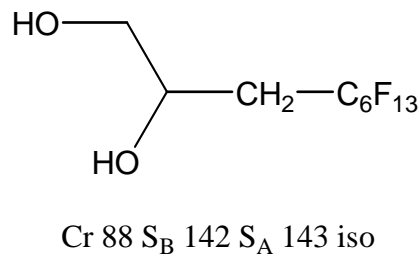
- trans-2-(4-Pentyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 5) Exc./Regulär



- trans-2-(4-Butyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 4) Regulär



- 1-Tridecafluorheptyl-ethan-1,2-diol (F-Diol) Anomal



3.6.2 Fit der Leitfähigkeitskurven

Am Beispiel der Chromelektrodenzelle für die Substanz C Hex 8 sei für die Leitwertmessungen bei 117°C die Auswertung mittels einer Fitroutine besprochen.

Es wurde hierzu wiederum der Betrag des Leitwertes, sowie der Phasenwinkel frequenzabhängig aufgenommen und daraus der Realteil des Leitwertes in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt. Diese Werte sind in Diagramm 11 als schwarze Punkte eingezeichnet. Nun fittet man mittels SigmaPlot 8.0 die für das Ersatzschaubild IV berechnete Formel für den Realteil der Leitfähigkeit

$$Y' = \frac{\omega^4 R S^2 C^2 D^2 + \omega^2 R D^2 + \omega^2 S D^2}{1 + \omega^4 R^2 S^2 C^2 D^2 + \omega^2 R^2 D^2 + 2\omega^2 R S D^2 + \omega^2 S^2 C^2 + 2\omega^2 S^2 C D + \omega^2 S^2 D^2}$$

in Abhängigkeit der Frequenz an die Messwerte an.

Allerdings lässt man das Programm die Kurve nicht über den gesamten gemessenen Frequenzbereich fitten, da bei hohen Frequenzen – wie in Kapitel 3.2.4 „Ersatzschaltbild IV“ beschrieben – Abweichungen, die äußeren Einflüssen geschuldet sind, auftreten und vom Modell nicht berücksichtigt werden können. So deckt man im vorliegenden Beispiel den Frequenzbereich von 100 Hz bis fast 10 kHz ab.

Weiterhin ist eine übliche Modifikation der obigen Formel notwendig: um das Verhalten besser zu beschreiben wird ein Exponent α eingeführt, der das Debye'sche Relaxationsverhalten verbreitert. Mit diesem folgt für den Realteil des Leitwertes:

$$Y' = \frac{\omega^4 RS^2 C^2 D^2 + \omega^2 RD^2 + \omega^2 SD^2}{1 + (\omega^4 R^2 S^2 C^2 D^2 + \omega^2 R^2 D^2 + 2\omega^2 RSD^2 + \omega^2 S^2 C^2 + 2\omega^2 S^2 CD + \omega^2 S^2 D^2)^{1-\alpha}}$$

Fittet man diesen nun über den gegebenen Frequenzbereich mit R , S , C , D und α als Fitparameter, erhält man den Verlauf, der in Diagramm 11 als durchgezogene Linie dargestellt ist.

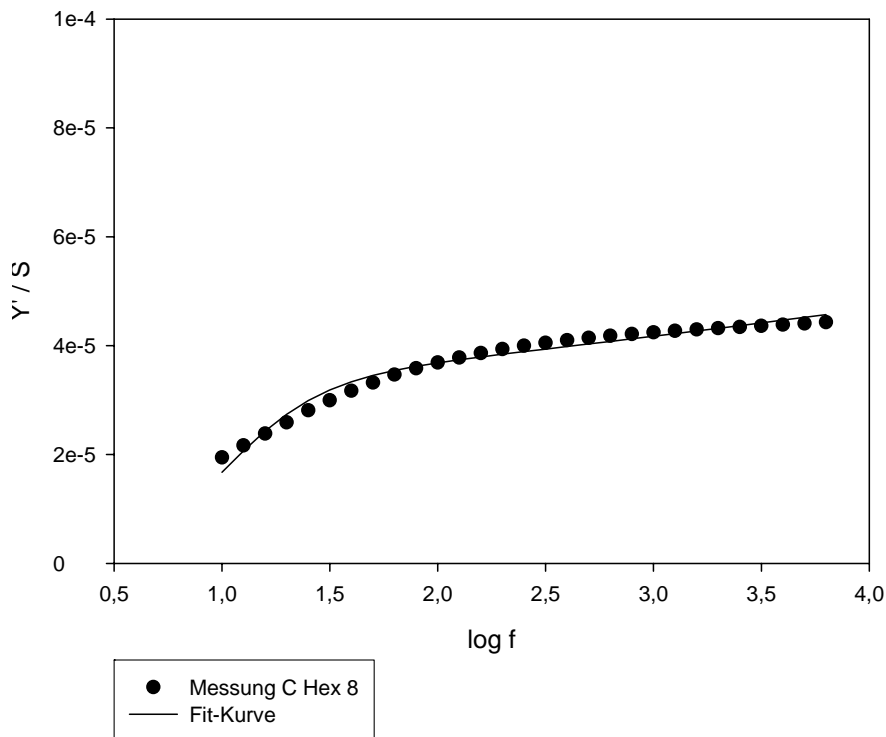


Diagramm 11: C Hex 8 bei 117°C Chromelektrodenzelle gefittet nach Ersatzschaubild III*

Daraus ergibt sich ein Probenwiderstand von $R = 23,507 \text{ k}\Omega$ und damit ein Leitwert von $Y' = 42,5 \mu\text{S}$. Der Fehler, den man macht, wenn man der Messung nunmehr den Leitwert $Y' = 42,4 \mu\text{S}$ bei einer Festfrequenz, die im Bereich des annähernd horizontalen Plateaus wie beispielsweise 1 kHz liegt, entnimmt, ist so gering, dass er den Aufwand eines Fits für jeden Frequenzbereich bei jeder Temperatur und für jede Substanz nicht gerechtfertigt, zumal, wie Diagramm 11 zeigt, der Fit auch nicht zu einer 100%-ig perfekten Deckung mit den Messwerten führt, vor allem was das Doppelschichtrelaxationsverhalten bei niedrigen Frequenzen anbelangt.

Versucht man die Daten für die Goldelektrodenzelle ebenfalls nach der modifizierten Gleichung für den reellen Leitwert nach Ersatzschaltbild IV anzufitten, erhält man keine Übereinstimmung der Fit-Kurve mit den Messwerten.

Legt man dagegen das Ersatzschaltbild II zu Grunde, da bereits in Kapitel 3.2.2 „Ersatzschaltbild II“ eine gute Übereinstimmung der Nyquist-Diagramme gefunden wurde, und modifiziert die hier errechnete Gleichung für den Realteil des Leitwerts

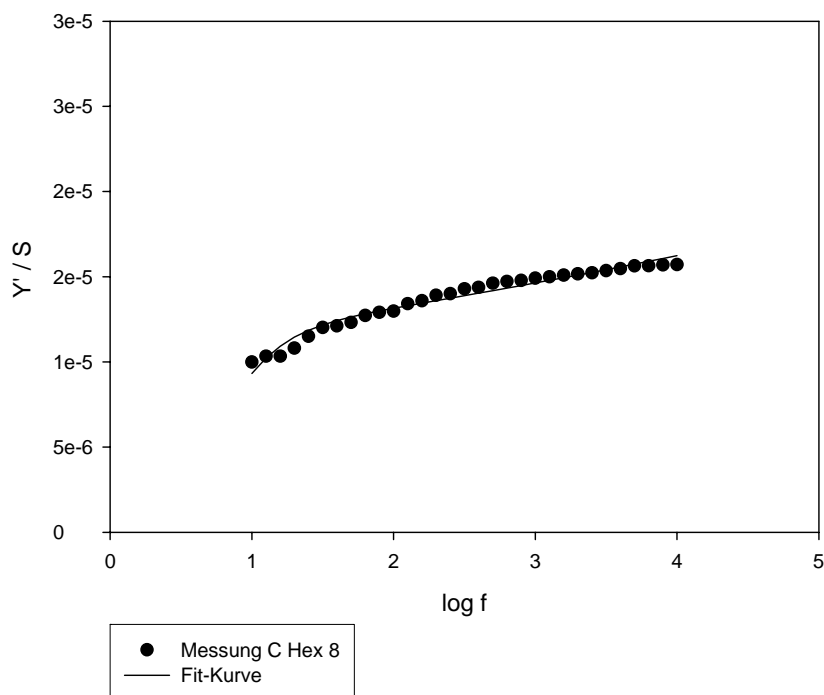
$$Y' = \frac{\omega^2 SD(C + D) - \omega^2 SCD}{1 + \omega^2 S^2 (C + D)^2}$$

auf analoge Art und Weise mit dem Exponenten α zu

$$Y' = \frac{\omega^2 SD(C + D) - \omega^2 SCD}{1 + (\omega^2 S^2 (C + D)^2)^{1-\alpha}}$$

erhält man eine passable Fit-Kurve für die mit der Goldelektrodenzelle gemessenen Leitwerte, wie in Diagramm 12 dargestellt.

Diagramm 12: C Hex 8 bei 126,5°C Goldelektrodenzelle gefittet nach Ersatzschaltbild II*



Auch hier ist jedoch keine 100%-ige Übereinstimmung realisiert und der Unterschied zum Leitwert bei einer Festfrequenz, die im Bereich des horizontalen Plateaus liegt ist so gering, dass auch hier die Auswertung der Daten bei einer festen Frequenz gewählt wird.

3.6.3 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten ausgewählter Amphiphile

Die Leitwerte der Flüssigkristalle wurden alle mit der Goldelektrodenzelle, die eine effektive Zellkonstante von $B_{eff, Au} = 27,72 \text{ cm}$ besitzt (siehe Kapitel 3.5.2 „Kalibration der Goldelektrodenzelle mittels externer Leitfähigkeitsmessung“), gemessen.

Es ist jedoch generell anzumerken, dass die angegebenen Leitfähigkeiten der Flüssigkristalle keine Absolutwerte darstellen, da diese Werte von der Schichtdicke der aufgegebenen Flüssigkristallprobe abhängen. Somit sind grundsätzlich nur die Messwerte innerhalb eines Messzyklusses, in dem die Schichtdicke nicht variiert wird, vergleichbar, die dann temperaturabhängig aufgetragen werden können, um das Leitfähigkeitsverhalten der Amphiphile zu untersuchen. Das hier auftretende Problem ist, dass eine Schichtdicke von mindestens 20 μm sehr schwer zu reproduzieren ist. Die absoluten Leitfähigkeiten der Flüssigkristalle sind mit dieser Elektrodenanordnung nur dann zu bestimmen, wenn es gelingt diese Probendicke vom mehr als 20 μm sicher zu reproduzieren.

Zur Darstellung der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur geht man wie in Kapitel 3.3 „Orientierung“ beschrieben vor und misst den Betrag des Leitwertes $|Y|$ und den Phasenwinkel Θ . Daraus kann man nun den Realteil des Leitwerts berechnen:

$$Y' = |Y| \cdot \cos \Theta$$

und erhält mit der effektiven Zellkonstanten $B_{\text{eff}, Au}$ die spezifische elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{Y'}{B_{\text{eff}, Au}}$$

2-(4'-Octyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 8)

Als Festfrequenz wird 1 kHz gewählt, welches sich im Frequenzbereich des horizontalen Plateaus befindet (siehe Diagramm 12)

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit in Diagramm 13:

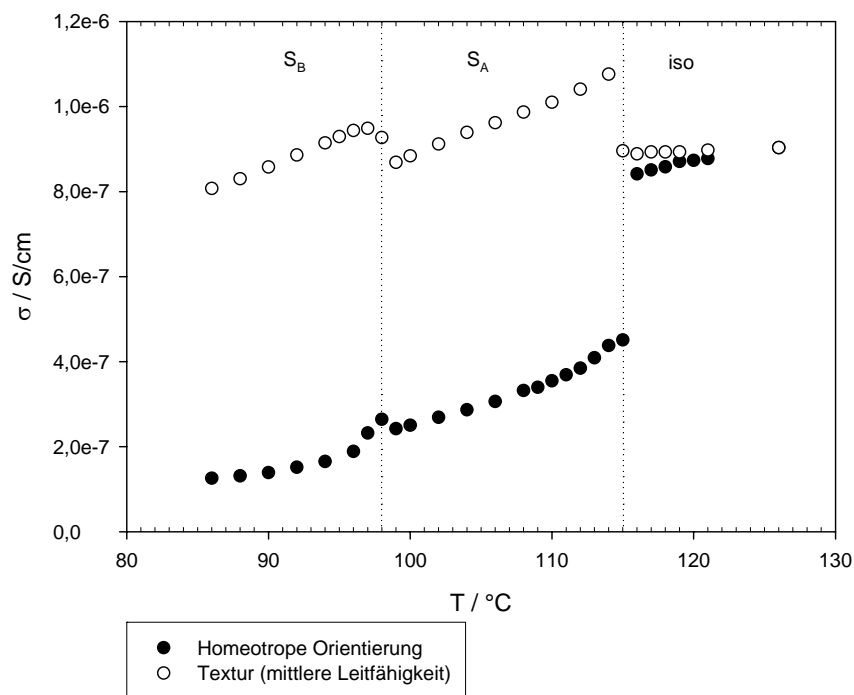


Diagramm 13: C Hex 8 Leitfähigkeit bei f = 1 kHz

Man sieht, dass die mittlere Leitfähigkeit des Amphiphils C Hex 8 in der smektischen A-Phase deutlich gegenüber der Leitfähigkeit in der isotropen Phase ansteigt. Dieser Flüssigkristall ist also excessleitend, was sich mit den früheren Ergebnissen deckt.

Die Leitfähigkeit der homeotropen Orientierung fällt ab. Die Ursache hierfür ist, wie in Kapitel 3.3 „Orientierung“ bereits beschrieben, in der Zellgeometrie zu suchen, da hier mehr Anteile senkrecht zu den smektischen Schichten als parallel zu diesen gemessen werden.

2-(4'-Heptyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 7)

Als Festfrequenz wurde auch hier 1 kHz gewählt (siehe Diagramm 14)

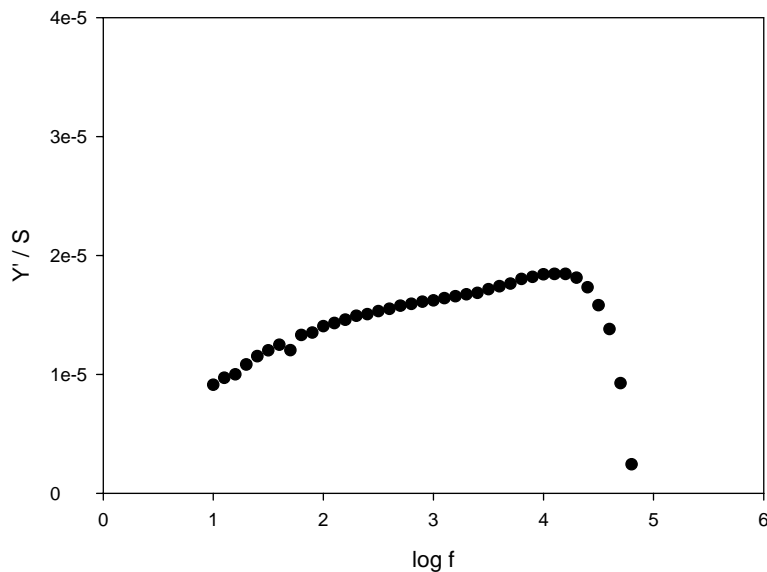


Diagramm 14: Frequenzabhängigkeit des Leitwertes von C Hex 7 bei 105,5°C

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit in Diagramm 15:

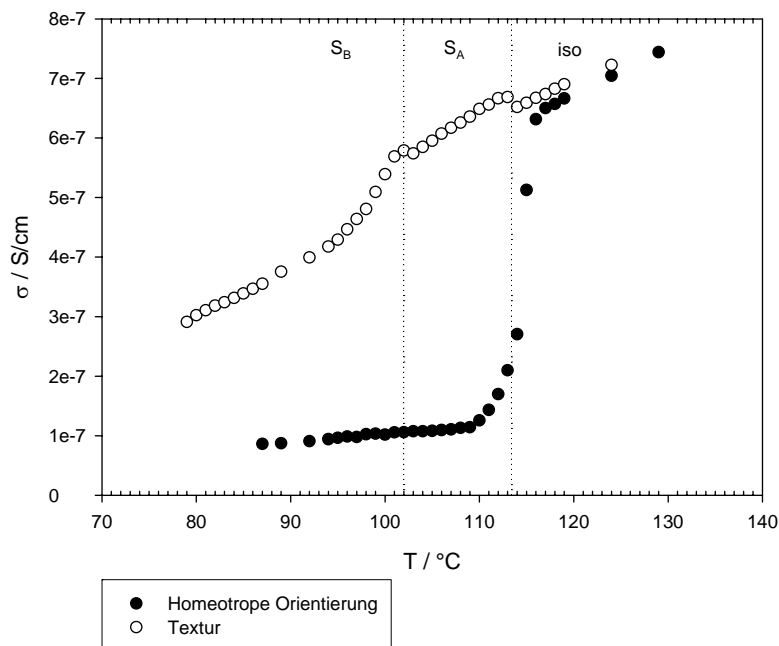


Diagramm 15: C Hex 7 Leitfähigkeit bei $f = 1\text{kHz}$

Auch hier sieht man an den mit Textur gemessenen Leitfähigkeiten, dass eine Excessleitfähigkeit für diesen Flüssigkristall definitiv auftritt, aber scheinbar nur noch sehr schwach ausgeprägt ist. Eine Interpretation dieser Ausprägung ist indes nicht möglich, da nicht überprüft werden kann, ob die Orientierungsverteilung bei der Messung tatsächlich völlig statistisch war. Die Textur ist nur ein Anzeichen einer ungeordneten Verteilung. Diese Textur für C Hex 7 zeigt Abb. 14

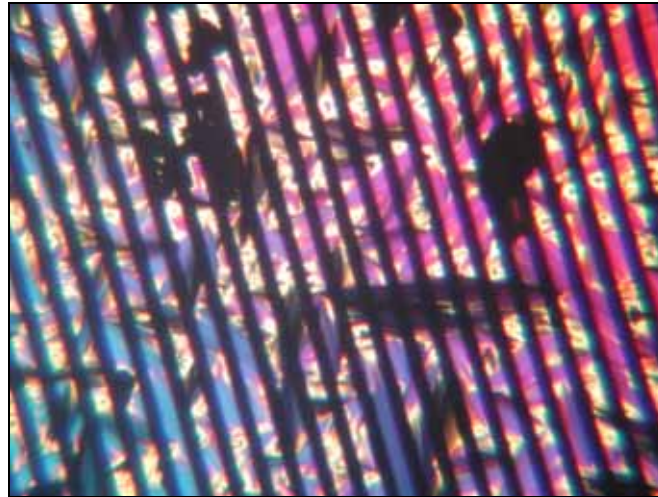


Abb. 14 – Polarisationsmikroskopische Aufnahme des C Hex 7 in regelloser Textur zwischen den interdigitierenden Elektroden (schwarze Linien)

2-(4'-Pentyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 5)

Als Festfrequenz wurde auch hier 1 kHz gewählt (siehe Diagramm 16)

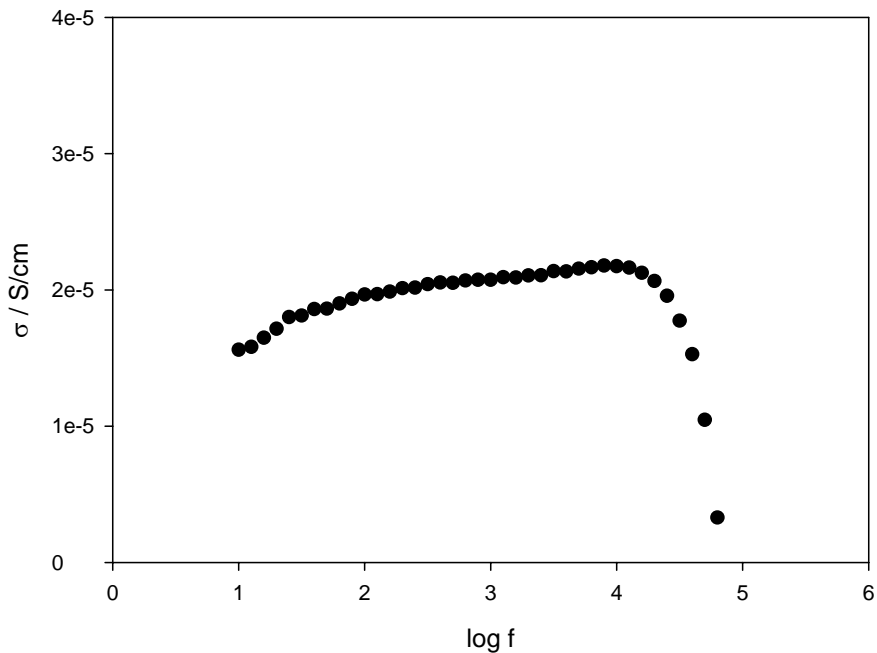


Diagramm 16: Frequenzabhängigkeit des Leitwertes von C Hex 5 bei 121°C

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit in Diagramm 17:

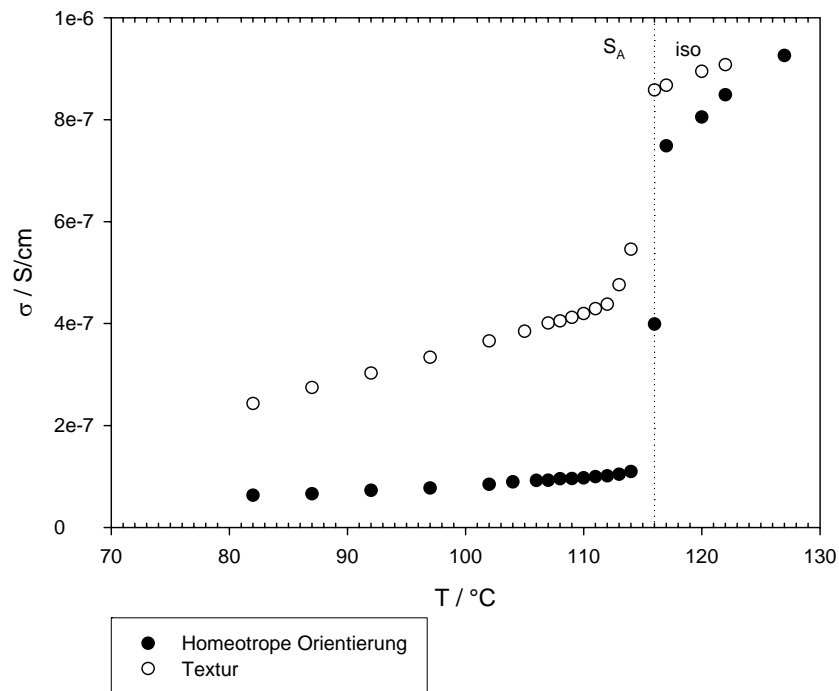


Diagramm 17: C Hex 5 Leitfähigkeit bei $f = 1$ kHz

Falls hier tatsächlich die mittlere Leitfähigkeit bei der Textur-Messung ermittelt werden konnte, läge im Flüssigkristall C Hex 5 ein reguläres Verhalten vor, da diese, gemessen an der Leitfähigkeit der isotropen Phase abfallen würde. C Hex 5 wurde in den früheren Arbeiten als Grenzfall zwischen Excessleitung und regulärem Verhalten angesehen. Das ist hier nicht eindeutig zu entscheiden, da die sich Textur (Abb. 15) bei der Messung nur schlecht ausbildete und noch weite Bereiche schwarz, also homeotrop orientiert blieben. Daher ist eher kritisch zu sehen, ob tatsächlich eine völlig statistische Verteilung der Orientierungen gegeben war und somit tatsächlich die mittlere Leitfähigkeit bestimmt wurde. Somit kann auch nicht entschieden werden, ob für diesen Flüssigkristall eine Excessleitung auftritt oder nicht.

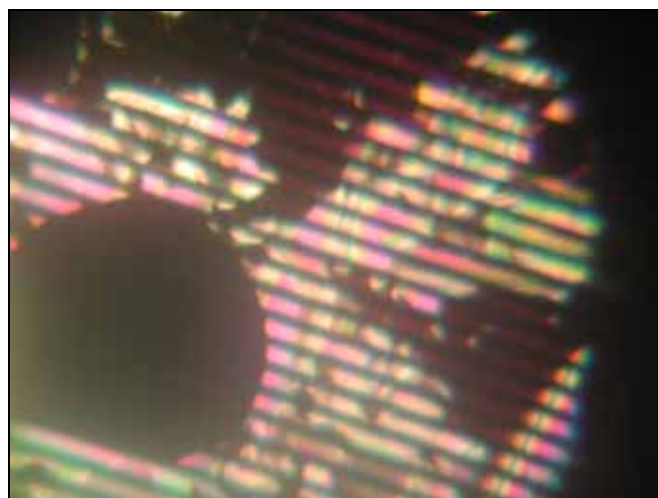


Abb. 15 – Polarisationsmikroskopische Aufnahme des C Hex 5 in regelloser Textur zwischen den interdigitierenden Elektroden (schwarze Linien)

2-(4'-Butyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 4)

Als Festfrequenz wurde auch hier 1 kHz gewählt (siehe Diagramm 18)

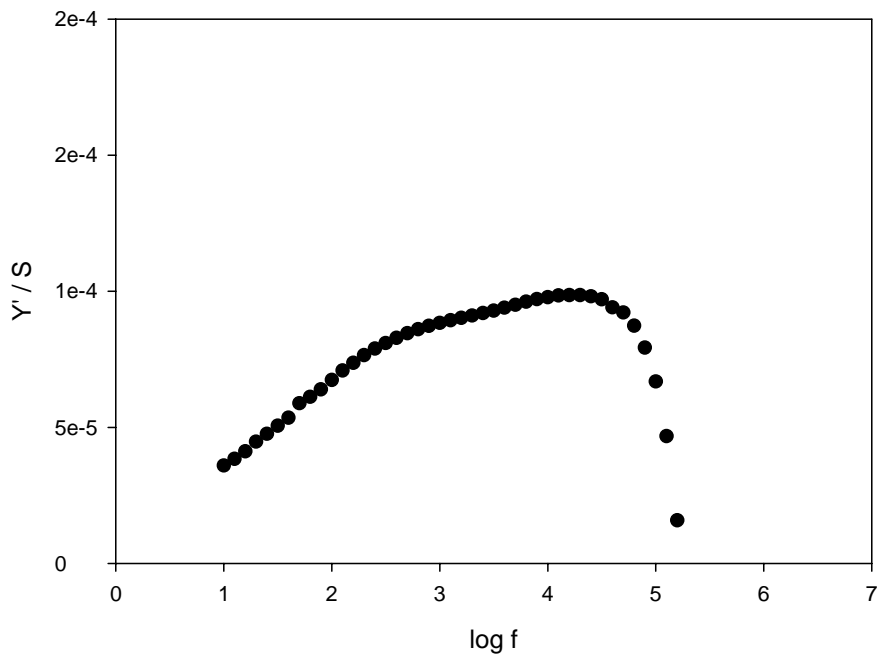


Diagramm 18: Frequenzabhängigkeit des Leitwertes von C Hex 4 bei 126,5°C

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit in Diagramm 19:

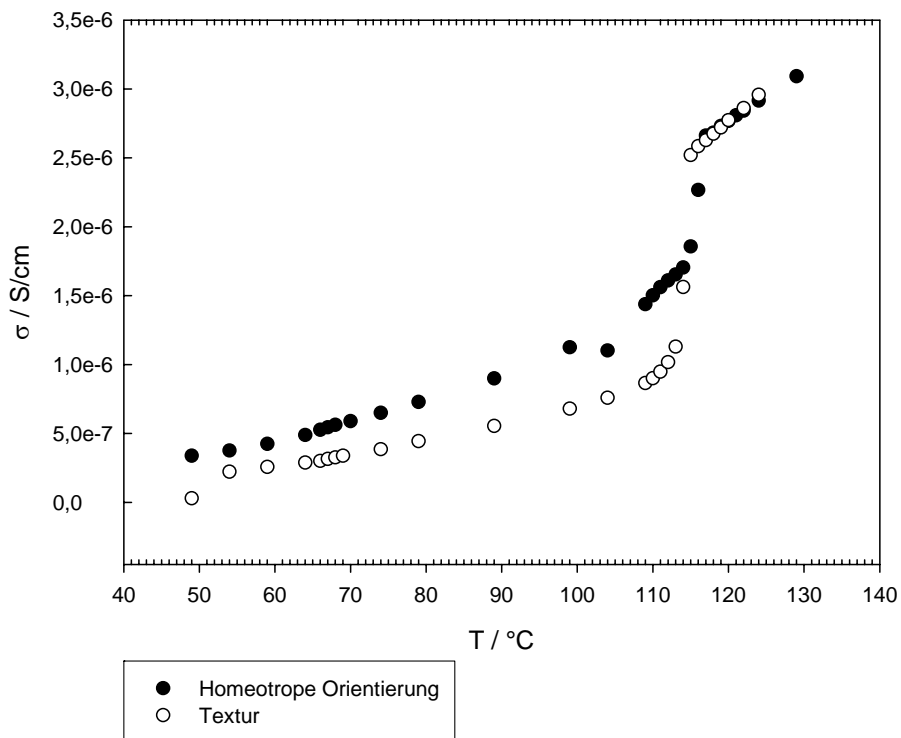


Diagramm 19: C Hex 4 Leitfähigkeit bei f = 1 kHz

In den früheren Arbeiten wurde dem Flüssigkristall C Hex 4 reguläres Verhalten zugeschrieben. Auch die hier durchgeführten Messungen legen diesen Schluss nahe. Zwar ist auch hier der Grad der Orientierung in der Textur-Messung unbekannt (aber sehr wahrscheinlich liegt eine statistischere Verteilung vor, als beim vorigen Flüssigkristall C Hex 5, siehe Textur Abb. 16), allerdings liegen die mit Textur gemessenen Leitfähigkeiten sogar niedriger als die Leitfähigkeiten homeotroper Orientierung.

Aufgrund dieser Unsicherheiten ist jedoch auch hier keine eindeutige Festlegung möglich.

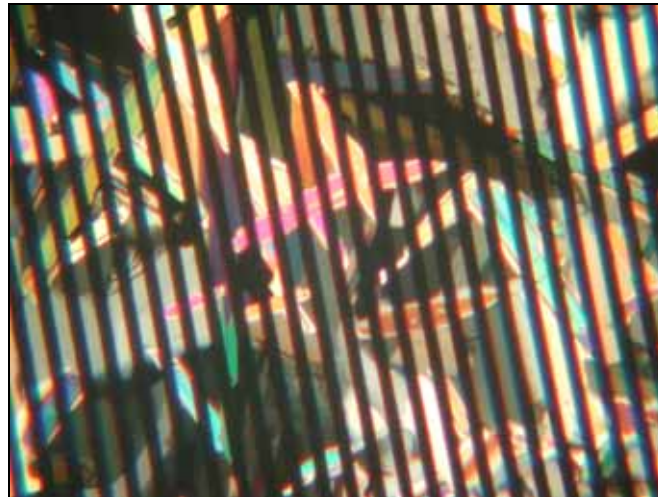


Abb. 16 – Polarisationsmikroskopische Aufnahme des C Hex 4 in regelloser Textur zwischen den interdigitierenden Elektroden (schwarze Linien)

1-Tridecafluorheptyl-ethan-1,2-diol (F-Diol)

Als Festfrequenz wurde hier sinnvollerweise, wie aus Diagramm 20 ersichtlich 31,6 kHz ζ $10^{4.5}$ kHz gewählt:

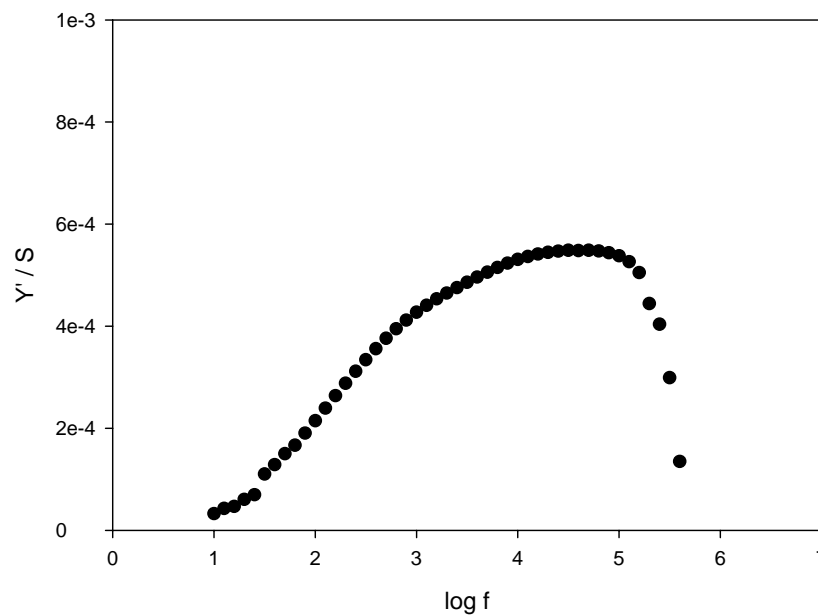


Diagramm 20: Frequenzabhängigkeit des Leitwertes von F-Diol bei 65,5°C

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit in Diagramm 21:

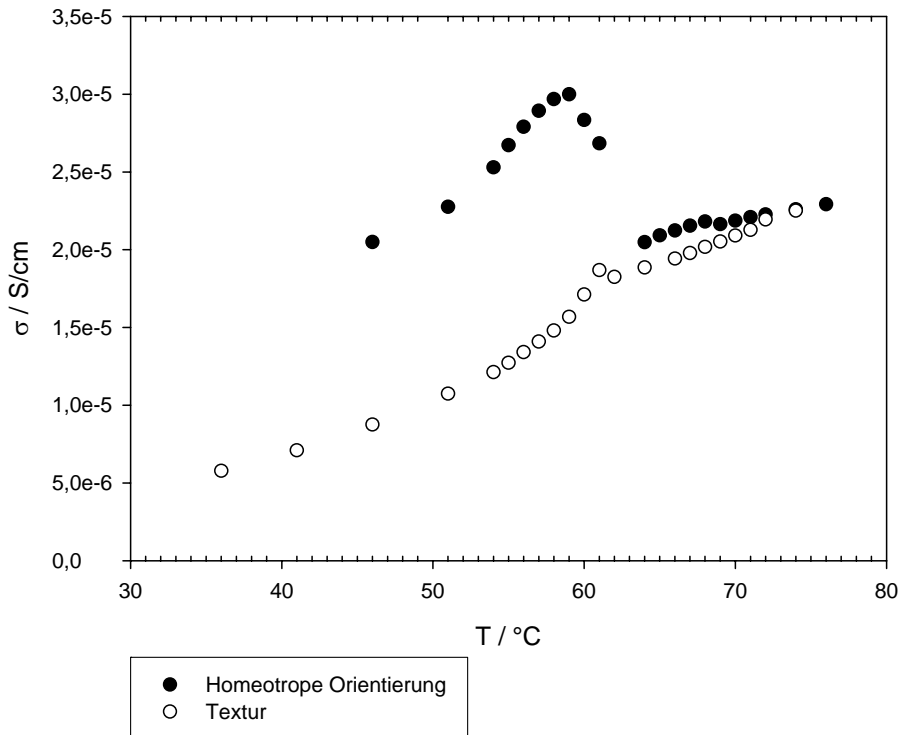


Diagramm 21: F-Diol Leitfähigkeit bei $f=31,6\text{kHz}$

Zu beobachten ist ein sehr ungewöhnliches Temperaturverhalten der Leitfähigkeit des Flüssigkristalls F-Diol. Die Texturmessung der Leitfähigkeit weist durchaus ein excessleitfähiges Verhalten auf. Natürlich kann auch hier die völlig statistische Verteilung der Orientierung nicht als Faktum angesehen werden. Ein Hinweis ist die verhältnismäßig gute Textur (siehe Abb. 17). Diese Verteilung einmal angenommen, erhält man tatsächlich einen Anstieg der mittleren Leitfähigkeit im Vergleich mit der Leitfähigkeit der isotropen Phase.

Was sich jedoch ganz anders darstellt, als man das vorher angenommen hatte, ist der mehr als deutliche Anstieg der Leitfähigkeit bei homeotroper Orientierung der Amphiphile. Obwohl der Flüssigkristall F-Diol in den früheren Arbeiten in die Klasse der Substanzen anomalen Verhaltens eingeordnet wurde, beobachtete man dort kein solches Verhalten. Sondern eher ein unregelmäßiges und daher uninterpretierbares Verhalten.

Die vorliegende Messung erweckt jedoch den Anschein, dass tatsächlich eine Excessleitfähigkeit vorhanden ist, jedoch entweder die Leitfähigkeit senkrecht zu den smektischen Schichten diese Excessleitfähigkeit aufweist, was nicht mehr mit dem angenommenen Grotthuß-Mechanismus einhergehen würde und auch sonst äußerst unwahrscheinlich erscheint, die Orientierung der Amphiphile um 90° verdreht wäre, was sich aber nicht mit der beobachteten Lichtundurchlässigkeit im Polarisationsmikroskop vereinbaren lässt, oder aber bei dieser Messung die Feldlinien in der Ebene der Elektrodenfinger (vgl. Abb. 5) eine größere Rolle spielen als die Feldlinien, die einen Halbkreis über den Fingern bilden. Somit würde man mit dieser Meßmethode in diesem Fall tatsächlich bei homeotroper Orientierung die Leitfähigkeiten parallel zu den smektischen Schichten, deren Excessleitfähigkeit man ursprünglich untersuchen wollte ermitteln.

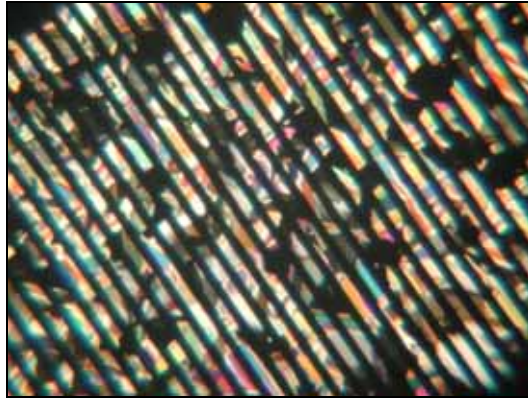


Abb. 17 – Polarisationsmikroskopische Aufnahme des F-Diols in regelloser Textur zwischen den interdigitierenden Elektroden (schwarze Linien)

4) Diskussion und Fazit

Wir haben in einigen Fällen gesehen, dass mit der hier gewählten Messanordnung mit den untersuchten Kammelektrodenzellen eine Bestätigung der Excessleitfähigkeit von amphiphilen Flüssigkristallen möglich ist. Jedoch bleiben viele Dinge dabei noch im Unklaren. Allen voran ist hier die Orientierungsproblematik zu nennen, und damit, dass unbekannt ist, wie groß die Anteile der senkrechten und der parallelen Leitfähigkeiten in den Messungen sind. Vor allem wurde die Hoffnung, bei homeotroper Orientierung direkt die Leitfähigkeiten parallel zu den smektischen Schichten messen zu können, nicht erfüllt, was auf die starken Feldinhomogenitäten der Elektrodenanordnung zurückzuführen ist.

Ein weiteres Problem stellt die mangelhafte Reproduzierbarkeit einer Schichtdicke von mehr als 20 μm dar, was zur Folge hat, dass keine absoluten Leitfähigkeiten der Proben bestimmt werden können. Auch ist es äußerst schwierig die Leitfähigkeiten wässriger Proben mit diesen Elektrodenzellen zu bestimmen, da deren Oberflächenspannung so groß ist, dass kaum eine Benetzung der Elektroden stattfindet. Die Zugabe eines Tensids, wie im Falle der Kalibration, kann für eine Messung einer unbekannt Probe nicht stattfinden, da hiermit auch die Leitfähigkeit der Probe verändert wird.

Als Fazit ist also festzuhalten, dass die Betrachtung der Leitfähigkeiten amphiphiler Flüssigkristalle mittels der untersuchten Fingerelektrodenzellen durchaus interessante Einblicke in die Problematik liefert und zum Teil auch mit anderen Meßmethoden erworbene Daten bestätigt, diese Zellen jedoch zur systematischen Erforschung des Phänomens der Excessleitfähigkeit erst benutzt werden können, wenn das Problem der Orientierung und statistischen Verteilung in diesen Zellen gelöst wurde, jedoch auch dann mittels dieser Methode nur relative Werte, keine absoluten Leitfähigkeiten gewonnen werden können.

5) Literatur

1. R. Germer, Dissertation, Elektrolytischer Ladungstransport in smektischen und lamellaren Flüssigkristallphasen amphiphiler Moleküle, **2001**, TU Clausthal
2. M. Schadt, C. von Planta, *Journal of Chemical Physics*, **63**, **1975**, 4379-4383
3. A. R. West, *Solid State Chemistry*, Wiley VCH, **1984**, 481-490
4. D. Ende, K.-M. Mangold, *Chemie in unserer Zeit*, **3**, **1993**, 134-140
5. P. J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's delicate phase of matter*, Princeton University Press, Oxford, **2002**

Zusatz-Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit amphiphiler Flüssigkristalle

**Michael Krueger
05. Juni 2003**

trans-2-(4-Ethyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 2)

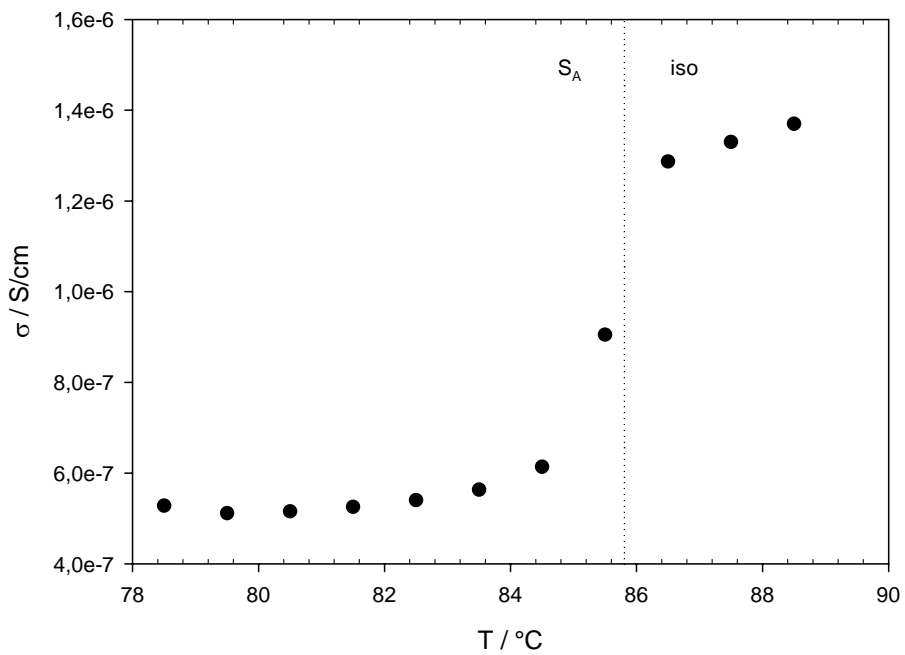
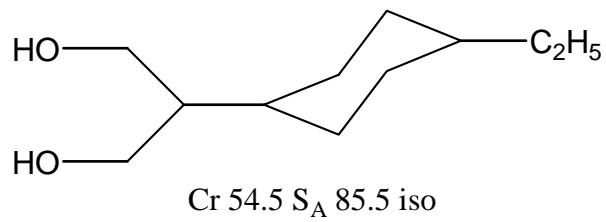
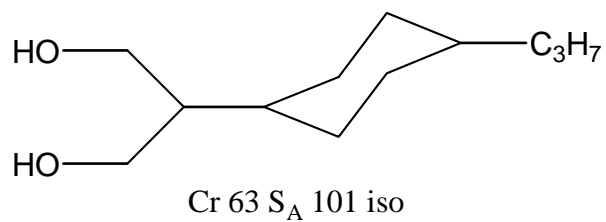


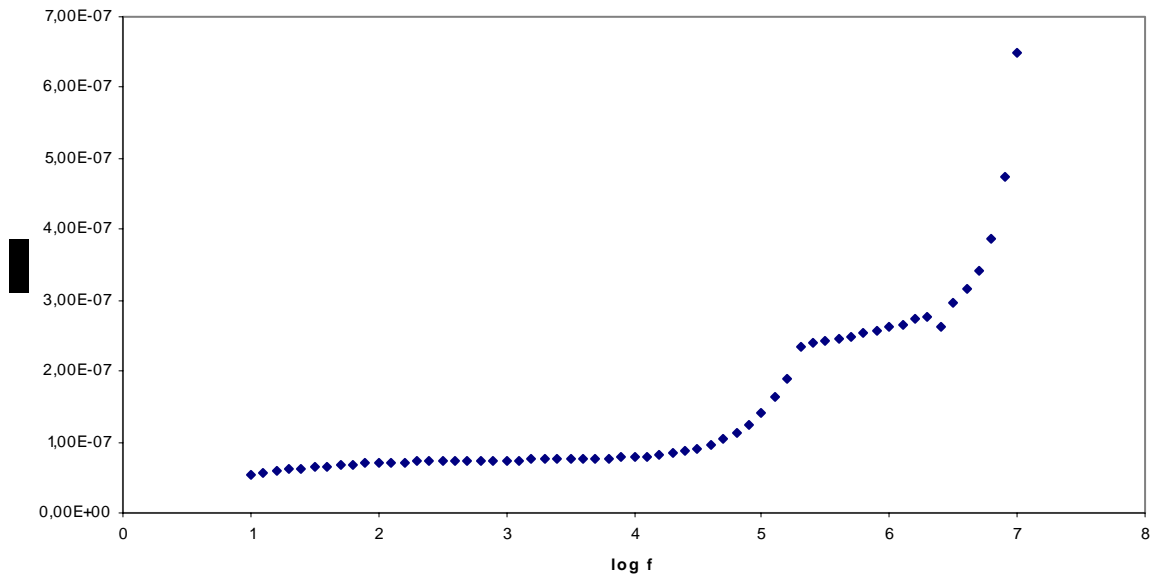
Diagramm 1: C Hex 2 mittlere elektrische Leitfähigkeit bei $f = 10$ kHz

Keine Excessleitfähigkeit erkennbar! Passt in die homologe Reihe!

trans-2-(4-Propyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex 3)



Frequenzgang C Hex 3



Festfrequenz $f = 1 \text{ MHz}$ gewählt, da Phasenwinkel im flachen, niederfrequenten Bereich negativ, damit auch Leitfähigkeiten negativ (zu geringe Leitfähigkeit des Flüssigkristalls, so dass die Messbrücke den Phasenwinkel nicht mehr aufnehmen kann)

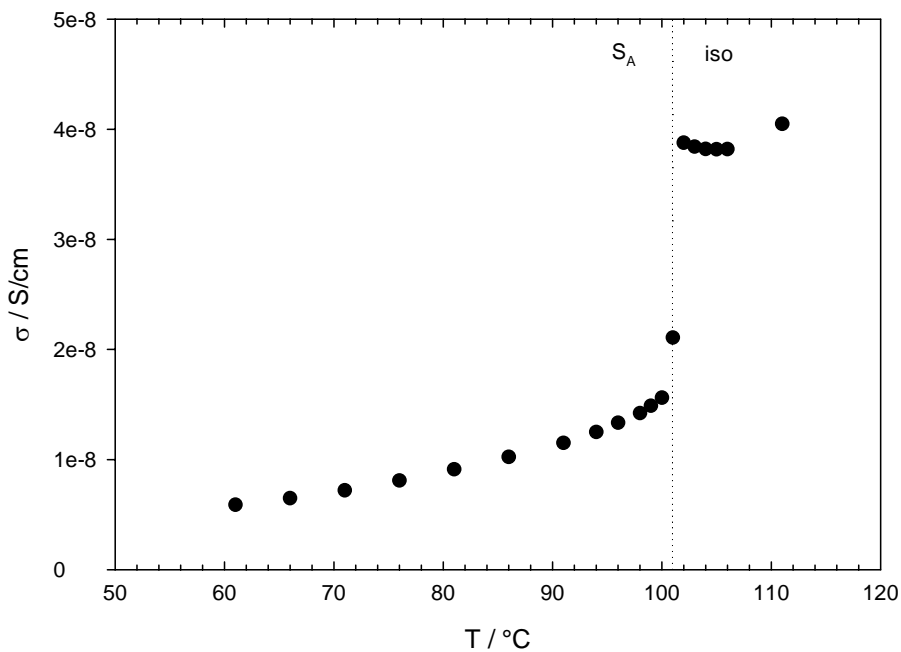
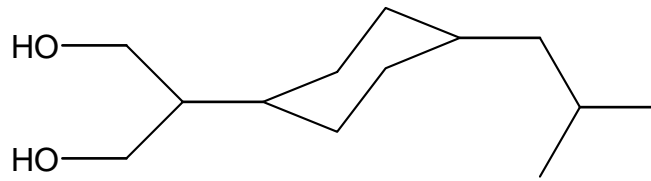


Diagramm 2: C Hex 3 mittlere elektrische Leitfähigkeit bei $f = 1 \text{ MHz}$

Keine Excessleitfähigkeit erkennbar! Passt in die homologe Reihe!

trans-2-(4-(2-Methyl-propyl)-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (C Hex i-Bu)



Cr 78 LC 143 iso

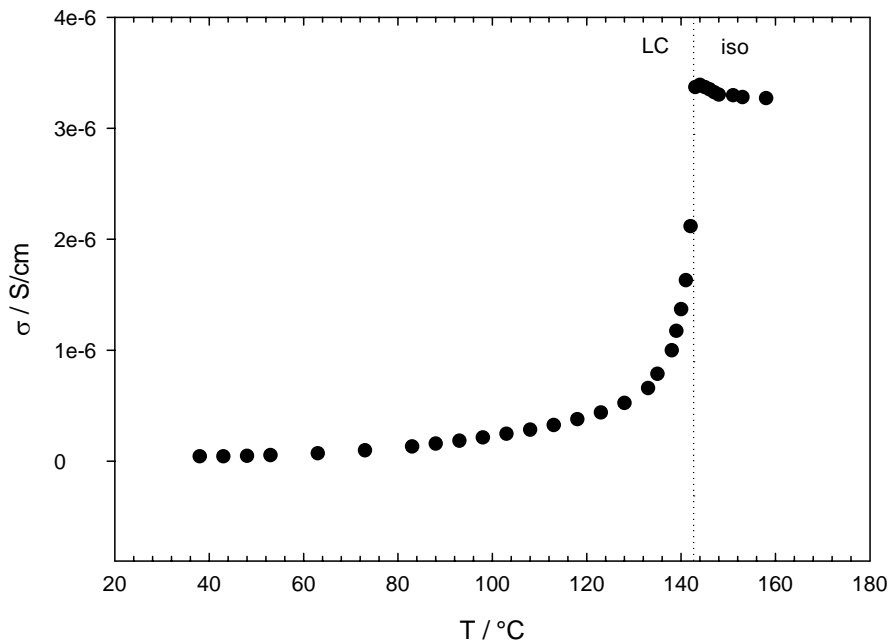
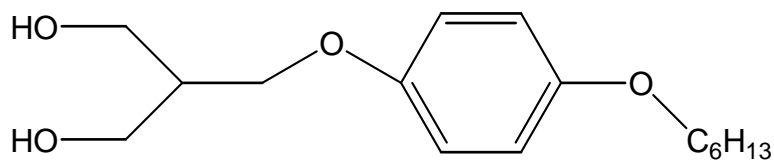


Diagramm 3: C Hex i-Bu mittlere elektrische Leitfähigkeit bei f = 1 kHz

Keine Excessleitfähigkeit erkennbar!

p-Hexyl-(2-hydroxy-methyl)-3-hydroxy-propyl-chinon (Chin 6)



Cr 91 S_A 97 iso

**Alle Werte des Phasenwinkels sind negativ! Betrag des Leitwerts |Y| niedriger als 10⁻⁸S!
Zu geringe Leitfähigkeit für die Messbrücke. Eventuell hervorgerufen durch Kontaktprobleme!**

