

BAM-BERICHT Nr. 41

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher

52 Seiten mit 30 Abbildungen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1
Telex 01-83 261 bamb d

Vorwort

Cholesterinische Flüssigkeiten werden u. a. auch in der zerstörungsfreien Materialprüfung mit Wärmeflußverfahren als Temperaturindikatoren eingesetzt (93). Ziel dieser im April 1971 abgeschlossenen Untersuchung war es daher, die zur Temperaturmessung ausgenutzten optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten, insbesondere deren Abhängigkeit von der Temperatur, zu verstehen. Hierauf aufbauend wurden Temperaturindikatoren entwickelt (78) und die bei Temperaturmessungen mit cholesterinischen Flüssigkeiten maßgeblichen Parameter optimiert (81, 82).

Inzwischen wurden die optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten auch von anderen Autoren (83, 84) bei schrägem Lichteinfall untersucht, wobei neuerdings auch die optischen Erscheinungen in Schadt-Helfrich-Zellen (85) interessant geworden sind. In derartigen elektrooptischen Systemen werden nematische Flüssigkeiten verwendet, deren Vorzugsrichtung sich in Durchlaßrichtung um 90° dreht, so daß eine Struktur ähnlich der in cholesterinischen Flüssigkeiten entsteht. In diesem Zusammenhang gewinnen die optischen Untersuchungen an cholesterinischen Flüssigkeiten erneut an Interesse. -

Eine gute Übersicht zum wissenschaftlichen und technischen Stand des Wissens auf dem Gebiet der kristallinen Flüssigkeiten wird in (86) und (87) bzw. (88), (89) vermittelt. Nach wie vor konzentrieren sich die technischen Anwendungen auf thermooptische Effekte in cholesterinischen und elektrooptische Effekte in nematischen Flüssigkeiten. Aber auch in der Gaschromatographie und in der Spektroskopie haben sich neue Anwendungsgebiete erschlossen (90, 91), vor allem durch die Entwicklung nematischer Flüssigkeiten, die bei Zimmertemperatur stabil sind (92).

Abschließend möchte ich allen Kollegen herzlich danken, die diese Arbeit tatkräftig gefördert haben: Die Fachgruppe 5.4 - Farbmeterik - stellte das Goniophotometer für die Reflexions- und Transmissionsmessungen zur Verfügung, während die untersuchten Cholesterinester überwiegend von Herrn Dr. Groß - Lab. 3.41 - dargestellt wurden. Frau G. Malitte - Lab. 6.24 - gebührt mein besonderer Dank für die Durchführung der refraktometrischen Messungen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. Einleitung	1
1.1 Einteilung kristalliner Flüssigkeiten, Strukturen	1
1.2 Bedeutung cholesterinischer Flüssigkeiten	1
1.3 Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten	2
1.4 Aufgabenstellung, Zielsetzung	3
2. Diskussion bisher entwickelter Theorien optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten	3
2.1 Die Theorie von De Vries	3
2.2 Die Theorie von Keating	5
2.3 Die Vorstellungen von Ferguson	6
3. Erweiterung der De Vries-Theorie für schrägen Lichteinfall	7
3.1 Die Realstruktur cholesterinischer Flüssigkeiten	7
3.2 Bisherige Modellvorstellung	8
3.3 Lichtausbreitung im Meß- und Molekülsystem	8
3.4 Ableitung der Differentialgleichungen, Lösungen	8
3.5 Ergebnisse der allgemeinen Theorie	9
3.51 Reflexionsbedingung, Halbwertsbreite, optische Drehung	9
3.52 Der spektrale Reflexionsgrad	10
3.6 Partiiell orientierte cholesterinische Flüssigkeiten	11
3.61 Fergusongleichung, Modifikation	11
4. Eine Theorie zur Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten	12
4.1 Modellvorstellungen zum Temperaturverhalten	12
4.2 Viskosität, Verhalten am Schmelzpunkt	13
4.3 Ableitung der Differentialgleichungen, Lösungen	15
5. Voraussetzungen zur experimentellen Überprüfung der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften	16
5.1 Darstellung geeigneter Cholesterinester	16
5.2 Messung der Hauptbrechungsindizes	16
5.3 Folgerungen aus den Brechzahlmessungen	17
5.31 Auswahl geeigneter Cholesterinester	18
5.4 Mikroskopische und makroskopische Hauptbrechungsindizes	19
6. Die experimentelle Überprüfung der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften	19
6.1 Beschreibung der Meßtemperatur	19
6.11 Die Probe	20
6.12 Beleuchtungs- und Beobachtungsstrahlengang	21
6.13 Justierung und Calibrierung der Meßanordnung	21

6.2	Meßergebnisse, Vergleich mit Aussagen der Theorie	22
6.21	Überprüfung der Reflexionsbedingung	22
6.22	Das Reflexionsverhalten im Halbraum	26
6.23	Die spektrale Halbwertsbreite	26
6.24	Die optische Drehung	28
6.25	Der spektrale Reflexionsgrad	29
7.	Überprüfung der Theorie zur Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten	30
7.1	Vergleich der Theorie mit Literaturangaben	30
7.2	Vergleich der Theorie mit eigenen Meßergebnissen	31
8.	Zusammenfassung	31
9.	Anhang	33
9.1	Lichtausbreitung bei senkrechter Inzidenz, De Vries	33
9.2	Differentialgleichungen bei schrägem Lichteinfall	34
9.21	Lösungen für schrägen Lichteinfall	38
9.211	Selektive Reflexion	38
9.212	Spektraler Reflexionsgrad	39
9.3	Partiell orientierte cholesterinische Flüssigkeiten: Reflexionsverhalten im Halbraum	43
9.4	Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften	44
10.	Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

1.1 Einteilung kristalliner Flüssigkeiten, Strukturen

Der Begriff kristalline Flüssigkeiten kennzeichnet meist organische Substanzen innerhalb definierter Temperaturbereiche, in denen sie Eigenschaften annehmen, die teils dem flüssig-isotropen, teils dem fest-kristallinen Aggregatzustand zugeschrieben werden.

Ihrer Fluidität nach zu urteilen, sind es Flüssigkeiten, die jedoch teilweise das typische Verhalten kristalliner Festkörper aufweisen, optische, elektrische, magnetische und mechanische Kenngrößen sind richtungsabhängig.

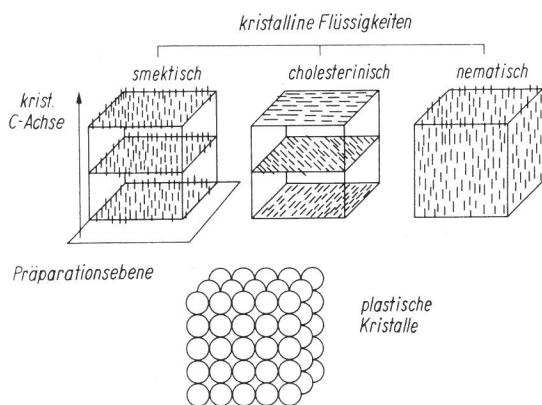


Bild 1:

Molekulare Ordnungszustände in kristallinen Flüssigkeiten und plastischen Kristallen. Kristalline Flüssigkeiten unterteilen sich in drei Stoffklassen, die mit smektisch, cholesterinisch und nematisch bezeichnet werden.

Nach Bild 1 lassen sich kristalline Flüssigkeiten in drei Gruppen unterteilen, die mit smektisch, nematisch und cholesterinisch bezeichnet werden. Sie weisen unterschiedliche molekulare Ordnungszustände und damit für jede Gruppe spezifische physikalisch-chemische Eigenschaften auf, die in den Übersichtsartikeln /1-11/ zusammengestellt sind.

In nematischen Flüssigkeiten sind die Molekülachsen statistisch um eine Vorzugsrichtung verteilt, während in smektischen Flüssigkeiten die Moleküle zusätzlich in äquidistanten, monomolekularen Ebenen angeordnet sind.

Eine wesentlich kompliziertere Struktur weisen cholesterinische Flüssigkeiten auf. Auch hier werden in der Literatur monomolekulare Ebenen angenommen, innerhalb derer die Molekülachsen statistisch um eine Vorzugsrichtung orientiert sein sollen. Diese Vorzugsrichtung wird beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht einsinnig um kleine Winkelbeträge weitergedreht.

In dieser Arbeit wird der molekulare Aufbau cholesterinischer Flüssigkeiten vor allem im Zusammenhang mit ihrem Temperaturverhalten näher diskutiert werden. Hierzu muß die bisherige Modellvorstellung modifiziert werden.

1.2 Bedeutung cholesterinischer Flüssigkeiten

Die wissenschaftliche Bedeutung cholesterinischer Flüssigkeiten basiert weniger darauf, daß sie, bzw. die an ihnen beobachteten Phänomene, einem 4. Aggregatzustand zugeordnet werden können /10/, als daß aus einer genauen Kenntnis ihrer Eigenschaften Rückschlüsse auf das Verhalten anderer Stoffe in der Nähe oder am Schmelzpunkt gezogen werden können /12/. Hierbei dürften sich neue Ansätze für ein besseres Verständnis der Schmelz- und Kristallisationsprozesse sowie des flüssigen Aggregatzustandes an sich ergeben.

Die technische Bedeutung kristalliner, insbesondere cholesterinischer Flüssigkeiten, läßt sich bei der Fülle der Anwendungen und Einsatzmöglichkeiten noch nicht überblicken /13, 14, /. Cholesterinische Flüssigkeiten werden vorzugsweise zur optischen Anzeige von Temperaturfeldern eingesetzt /15-18/. Hierbei wird ihre Fähigkeit ausgenutzt, bei Beleuchtung mit weißem Licht einen je nach Temperatur verschiedenfarbigen Anteil zu reflektieren. Bei günstigen Versuchsbedingungen lassen sich - ohne großen experimentellen Aufwand - Temperaturunterschiede von 0,001 °C nachweisen /15/, was sonst nur mit neuartigen, aber teuren elektronischen Temperaturmeßverfahren möglich ist. Einsatzmöglichkeiten bieten sich in der Medizin, zum Nachweis dicht unter der Haut liegender Gefäße oder Zellwucherungen /19, 20/, aber auch in der Technik, z.B. in der zerstörungsfreien Materialprüfung mit Wärmeflußverfahren /21-27/.

Neben der Temperatur gelingt auch der Nachweis von Schalldrücken /28, 29/, sowie elektrischen und magnetischen Feldern /30/, wobei die Feldenergie jeweils in einem hierfür geeigneten Zwischenmedium in Wärme umgewandelt und die dabei entstehende Temperaturverteilung mit cholesterinischen Flüssigkeiten sichtbar gemacht wird.

Bei der Entwicklung von Infrarotbildwandlern mit cholesterinischen Flüssigkeiten /31-33/ wird die von einem Gegenstand emittierte Wärmestrahlung, über eine lichtstarke Infraroptik, auf eine im Vakuum befindliche, die Infrarotstrahlung absorbierende Membran abgebildet. Die in der cholesterinischen Flüssigkeit - auf der Rückseite der Membran - entstehende Temperaturverteilung wird dabei sichtbar.

Weitere Verfahren - z. B. die Detektion mechanischer Spannungen /34/, sowie kleinster Verunreinigungen /35/, Nachweisgrenze je nach Indikatorsystem und Art der Verunreinigung einige ppm /35/ - werden zur Zeit weiterentwickelt.

Zu erwähnen ist noch ein neuartiges, von der Xerox Corp. U. S. A. entwickeltes, elektrophoto-graphisches Vervielfältigungsverfahren unter Verwendung cholesterinischer Flüssigkeiten zur optischen Anzeige latenter Ladungsverteilungen /36/.

Die aufgeführten Anwendungsbeispiele zeigen, daß in jedem Falle die optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten und ihr Temperaturverhalten ausgenutzt werden.

1.3 Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

Die wesentlichen optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten werden in einer von De Vries /52/ entwickelten Theorie beschrieben: Doppelbrechung, optische Aktivität, selektive Reflexion, hiervon abgeleitete Größen sind die Elliptizität des reflektierten und durchgelassenen Lichts sowie Reflexions- und Transmissionsgrad.

Die älteste Arbeit zur Messung der Hauptbrechungsindizes an p-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester (chol) als Funktion von Wellenlänge und Temperatur stammt von F. Stumpf /37/. Er benutzte eine Anordnung ähnlich dem heute üblichen Abbrechfraktometer. Meßergebnisse weiterer, älterer Arbeiten sind in /4/ zusammengestellt. Aus der von L. Kopf /38/ angegebenen Dispersionskurve ist leider nicht zu entnehmen, welcher der beiden Hauptbrechungsindizes gemeint ist oder ob ein mittlerer Brechungsindex einer unorientierten Probe ermittelt wurde. Nach dem Verfahren der minimalen Strahlablenkung an der brechenden Kante eines mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Hohlprismas haben P. Chatelain und J. C. Martin /39/ die vorher nach Angaben von De Vries /52/ berechneten /40/ Brechungsindizes für links- und rechtszirkulares Licht als Funktion von Wellenlänge und Temperatur bestimmt. Weitere Meßergebnisse werden von H. Sackmann und D. Demus /11/ aus einer unveröffentlichten Arbeit von G. Pelzl sowie M. A. Jeppensen und W. T. Hughes /41/ angegeben. Letztere benutzten das Verfahren der Newtonschen Ringe. Hierbei befindet sich die Substanz zwischen zwei teildurchlässigen Flächen, wobei die eine eben ist, während die andere eine bekannte Krümmung aufweist. Aus den Radien der im Durchlicht auftretenden Interferenzringe können die Hauptbrechungsindizes bestimmt werden.

Die älteren Untersuchungen zur optischen Aktivität stammen ebenfalls von F. Stumpf /37/. In Untersuchungen an Polypeptid-Lösungen konnte C. Robinson /42/ die von De Vries /52/ angegebene Abhängigkeit der optischen Drehung von der Wellenlänge bestätigen. Hierbei war jedoch die Meßwellenlänge stets kleiner als die Ganghöhe der Molekülanordnung. Röntgenstrukturuntersuchungen, mikroskopische Beobachtungen und refraktometrische Untersuchungen unterstützten seine Messungen. Durch geringe Zusätze geeigneter Cholesterinester zu nematischen Flüssigkeiten entstehen Mischungen mit ungewöhnlich großen optischen Aktivitäten, wie sie an reinen Cholesterinestern beobachtet wurden, R. Cano /43/. E. Sackmann et al /44/ untersuchten Mischungen zweier Cholesterinester mit gegenläufigem molekularem Schraubungssinn, ohne die optische Drehung direkt zu messen. H. Stegemeyer et al. /45, 46/ konnten erstmalig nachweisen, daß bei Zugabe nicht-cholesterinogener, optisch aktiver Moleküle zu einer nematischen Flüssigkeit, ebenfalls Mischungen mit sehr großen optischen Aktivitäten entstehen, was auf eine Änderung der Molekularstruktur nematisch-cholesterinisch schließen läßt.

Die schon 1888 von F. Reinitzer am Cholesterinbenzoat entdeckten Reflexionsfarben cholesterinischer Flüssigkeiten versuchte zuerst J. L. Ferguson /48/ durch Reflexionen an inneren, reflektierenden Ebenen zu erklären. Die von ihm empirisch gefundene Beziehung zwischen der Wellenlänge reflektierten Lichtes, sowie Einfallswinkel und Beobachtungswinkel, konnten J. E. Adams et al. /49/ durch weitere experimentelle Befunde bestätigen.

Über quantitative Untersuchungen zur Elliptizität des reflektierten und durchgelassenen Lichtes wurde bisher in der Literatur nichts bekannt.

Über Messungen zum spektralen Reflexionsgrad unter einem Einfallswinkel und Beobachtungswinkel von 45°C berichten D. W. Berreman und T. J. Scheffer /57/ an einer Mischung zweier Cholesterinester. Die von ihnen erhaltenen Meßergebnisse konnten iterativ berechnet werden.

Eine umfassende Theorie der optischen Eigenschaften setzt voraus, daß der molekulare Aufbau bekannt ist. E. Sackmann et al. /44/ konnten an einer Mischung zweier Cholesterinester, mit gegenläufigem molekularem Schraubungssinn zeigen, daß sich bei einem bestimmten Mischungsverhältnis eine Probe mit nematischen Eigenschaften ergibt. Die Ebenen der in dieser Mischung gelösten Benzolmoleküle stellten sich bei NMR-Messungen senkrecht zum angelegten Magnetfeld ein. Hieraus folgt die Vermutung, daß auch die Moleküle der Cholesterinester mit ihren ebenen Mittelteilen senkrecht zum Magnetfeld orientiert waren. Bei einem anderen Mischungsverhältnis, mit resultierender Schraubung der Molekülanordnung, würde sich die Schraubachse parallel zu den magnetischen Feldlinien einstellen. Dabei verhält sich die Mischung senkrecht zur Schraubachse wie ein periodisches Phasengitter, was E. Sackmann et al. /50/ schließlich durch Beugungsversuche mit Laserlicht nachweisen konnten. Ein ähnliches Beugungsexperiment gelang auch M. Durand /51/ an reinen Cholesterinestern.

Die Vorstellungen zum molekularen Aufbau cholesterinischer Flüssigkeiten - Fig. 1 - wurden von De Vries /52/ in seiner Theorie der optischen Eigenschaften zugrundegelegt. Die Theorie von De Vries von S. Chandrasekhar und K. N. S. Rao /53/ - sind was die optische Aktivität angeht - verfeinert worden, ohne daß die Beschränkung auf parallel zur optischen Achse einfallendes Licht beseitigt worden wäre. Diese Aussage trifft auch auf die Arbeit von G. H. Conners /54/ zu. In jüngster Zeit haben R. Dreher und G. Meier /55/ sowie D. W. Berreman und Z. J. Scheffer /56/ Überlegungen zu dem allgemeinen Fall schräg zur optischen Achse einfallenden Lichtes angestellt. Während R. Dreher et al. nur Aussagen über die dabei zu erfüllende Reflexionsbedingung machen können, liefert das iterative Näherungsverfahren von Berreman et al. auch Aussagen über den spektralen Reflexionsgrad.

Alle bisher zitierten Arbeiten setzen konstante Probertemperaturen voraus. Den Einfluß der

Temperatur hat erstmalig P. N. Keating /58/ diskutiert.

1.4 Aufgabenstellung, Zielsetzung

Die Ergebnisse der von De Vries /52/ für senkrechte Inzidenz abgeleiteten Theorie optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten sind bisher nur qualitativ überprüft worden. Das liegt einmal daran, daß einige wesentliche Voraussetzungen für quantitative Messungen fehlen, sowie die Forderungen - parallel zur optischen Achse einfallendes Licht und Beobachtung in Reflexion - experimentell schwer zu verifizieren sind. Außerdem fehlen systematische Untersuchungen der Hauptbrechungsindizes, der optischen Aktivität, der Elliptizität reflektierten und transmittierten Lichtes sowie des spektralen Reflexions- und Transmissionsgrades.

Aus den angeführten Gründen war es erforderlich, die De Vries-Theorie für beliebige Einfallswinkel zu erweitern. Die Aussagen dieser allgemeineren Theorie sollten an orientierten Proben reiner cholesterinischer Flüssigkeiten möglichst umfassend - auch bei verschiedenen Probertemperaturen - überprüft werden. Der Temperatureinfluß mußte dabei gesondert behandelt werden, da in der Theorie von P. N. Keating /58/ wesentliche Voraussetzungen unklar sind bzw. fehlen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war letztlich eine Überprüfung der bisherigen Vorstellungen zum molekularen Aufbau cholesterinischer Flüssigkeiten an optischen Meßdaten.

2. Diskussion bisher entwickelter Theorien optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

An cholesterinischen Flüssigkeiten ist zunächst die ungewöhnlich große optische Aktivität interessant. Es soll erwähnt werden, daß vor der Arbeit von De Vries seit etwa 1860 verschiedene Theorien der optischen Aktivität, die einmal durch den spezifischen Aufbau der Einzelmoleküle oder deren besondere Anordnung im Molekülgitter verursacht sein kann, entwickelt wurden. Die Ansätze von E. Reusch, A. Mallard, L. Sohncke, P. Drude, M. Born und C. W. Oseen, zur Erklärung der nur an Kristallen beobachteten optischen Aktivität, werden heute in verschiedenen Hand- und Lehrbüchern der Optik und Kristallphysik behandelt /59-61/. Theorien der optischen Aktivität, deren Ursache im Aufbau der Einzelmoleküle liegt, haben E. U. Condon, J. G. Kirkwood, H. Eyring und W. Kuhn entwickelt /63/.

Da die extrem große optische Aktivität cholesterinischer Flüssigkeiten nicht in der flüssig-isotropen Phase beobachtet wird, kann sie nur durch eine, innerhalb der cholesterinischen Phase auftretende, spezielle Molekülanordnung verursacht sein, nicht aber durch den Bau der Einzelmoleküle.

2.1 Die Theorie von De Vries

E. Reusch untersuchte 1869 eine Anordnung, die

aus 12 bis 36 übereinanderliegenden, dünnen Glimmerlamellen etwa gleicher Dicke bestand. Eine Glimmerlamelle verhält sich näherungsweise wie eine dünne, optisch-einachsige Kristallplatte, deren optische Achse parallel zur Oberfläche verläuft. Werden die Glimmerplatten so gegeneinander verdreht, daß die optische Achse von Lamelle zu Lamelle um denselben Winkelbetrag einsinnig weitergedreht wird - makroskopisches Modell einer cholesterinischen Flüssigkeit - wird eine Drehung der Polarisationssebene des durchlaufenden, linear polarisierten Lichtes beobachtet.

Wahrscheinlich von dieser allgemein bekannten Erscheinung ausgehend, betrachtet De Vries die cholesterinische Flüssigkeit als ein Lamellenpaket aus dünnen, optisch-einachsigen Kristall-

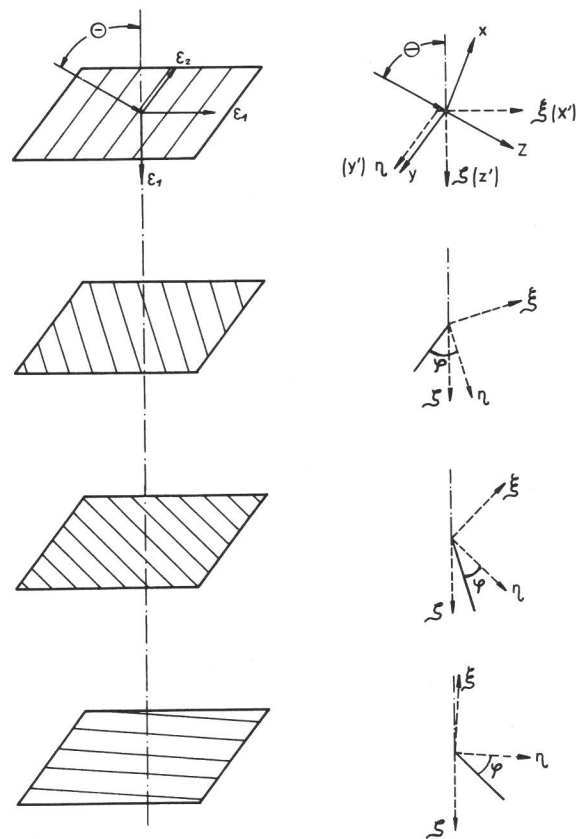


Bild 2:

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten wird ein ortsfestes Meßsystem (x, y, z) und ein umlaufendes Molekülsystem (ξ, η, ζ) definiert.

- θ : Einfallswinkel
- $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$: Dielektrizitätstensor einer Molekülschicht
- (x', y', z') : Hilflsystem
- φ : Drehwinkel zwischen benachbarten Molekülschichten

platten. An den aneinandergrenzenden Kristallflächen treten Mehrfachreflexionen auf, wobei die zur Oberfläche zurücklaufenden Partialwellen, je nach der Tiefe ihres Entstehungsortes, unterschiedliche Phasendifferenzen zum Primärstrahl aufweisen. Es läßt sich zeigen, daß unabhängig von der Dicke einer einzelnen Lamelle, dann maximale Reflexion beobachtet wird, wenn:

$$p \cdot n = \lambda \quad (1)$$

p : Ganghöhe der schraubenförmigen Molekülstruktur

n : Brechungsindex in Richtung der Schraubenachse

λ : Wellenlänge

Da in dieser Modellvorstellung keine Aussagen über die Dicke einzelner Kristallplatten benötigt wurden, setzt De Vries eine Molekülkonfiguration mit kontinuierlicher Schraubung voraus - Bild 2 -. Es werden zwei Koordinatensysteme definiert, ein ortfestes Meßsystem (x, y, z) und ein umlaufendes Molekülsystem (ξ, η, ζ). Das außerdem noch eingezeichnete (x', y', z')-System interessiert in diesem Zusammenhang nicht. Die Achsen des (ξ, η, ζ) - Systems kennzeichnen in jeder Molekülebene die Richtungen der Hauptpolarisierbarkeiten $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_1$, wobei die η - Achse jeweils parallel zur Richtung der Molekülachsen verläuft. Das (ξ, η, ζ) - System wird von Schicht zu Schicht kontinuierlich um die ζ - Achse weitergedreht. Der Drehwinkel φ ist in Bild 2 rechts eingezeichnet. Wie im Anhang 9.1 abgeleitet, wird aus den allgemeingültigen Maxwell'schen Gleichungen ein System gekoppelter Differentialgleichungen für die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in z - Richtung abgeleitet:

$$\frac{1}{c^2} \ddot{D}_x = \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \quad \frac{1}{c^2} \ddot{D}_y = \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \quad D_z = 0 \quad (2)$$

$D_{x,y,z}$: Komponenten der dielektrischen Verschiebung

$E_{x,y,z}$: Komponenten der elektrischen Feldstärke

c : Vakuumlichtgeschwindigkeit

Diese im Meßsystem geltenden Differentialgleichungen können mittels der Transformation:

$$E_x = E_\xi \cos \varphi - E_\eta \sin \varphi \quad (3)$$

$$E_y = E_\eta \cos \varphi + E_\xi \sin \varphi$$

mit dem Schraubungswinkel der cholesterinischen Flüssigkeit:

$$\varphi = \frac{2\pi}{p} \cdot z \quad (4)$$

φ : Schraubungswinkel der cholesterinischen Flüssigkeit

p : Ganghöhe

in das Molekülsystem transformiert werden:

$$\frac{1}{c^2} \ddot{D}_\xi = \frac{\partial^2 E_\xi}{\partial z^2} - \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_\eta}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\xi \quad (5)$$

$$\frac{1}{c^2} \ddot{D}_\eta = \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial z^2} - \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_\xi}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\eta$$

Das Gleichungssystem (5) ist in dieser Form in allen Materialien gültig.

Mit:

$$D_\xi = \epsilon_1 \cdot E_\xi \quad D_\eta = \epsilon_2 \cdot E_\eta \quad (6)$$

muß De Vries bestimmte Annahmen über den Dielektrizitätstensor monomolekularer Schichten machen und zwar sollen die Dielektrizitätskonstanten in Richtung der Molekülachsen ϵ_2 und senkrecht dazu ϵ_1 betragen. Aussagen über die Dielektrizitätskonstante in Ausbreitungsrichtung werden nicht benötigt und entfallen. Mit dem Ansatz einer elliptischen Welle in z - Richtung:

$$E_\xi = A e^{2\pi j \left(\frac{t}{T} - \frac{m \cdot z}{\lambda} \right)} \quad (7)$$

$$E_\eta = jB e^{2\pi j \left(\frac{t}{T} - \frac{m \cdot z}{\lambda} \right)}$$

A, B : Amplituden der Partialwellen

m : funktionaler Brechungsindex

λ : Wellenlänge

wird (5) gelöst. Es ergeben sich folgende Eigenwertgleichungen:

$$A \cdot \frac{\epsilon_1}{\lambda^2} = \frac{A m^2}{\lambda^2} + 2B \frac{m}{\lambda p} + \frac{A}{p^2} \quad (8)$$

$$A \cdot \frac{\epsilon_2}{\lambda^2} = \frac{B m^2}{\lambda^2} + 2A \frac{m}{\lambda p} + \frac{B}{p^2}$$

$$m^4 - m^2 \left(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \frac{2\lambda^2}{p^2} \right) + (\epsilon_1 - \frac{\lambda^2}{p^2}) \left(\epsilon_2 - \frac{\lambda^2}{p^2} \right) = 0$$

aus denen auf zwei durchgehende und zwei reflektierte Partialwellen geschlossen werden kann. Mit den normierten Ausdrücken:

$$\lambda' = \frac{\lambda}{p\sqrt{\epsilon_1}} \quad m' = \frac{m}{\sqrt{\epsilon_1}} \quad \epsilon = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \quad \alpha = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (9)$$

$$m'^4 - 2m'^2(1 + \lambda'^2) + (1 - \alpha - \lambda'^2)(1 + \alpha - \lambda'^2) = 0 \quad (10)$$

ergeben sich schließlich Ausdrücke für die Elliptizität des durchgehenden Lichtes:

$$f = \frac{1 - \alpha - m'^2 - \lambda'^2}{2m'\lambda'} \quad (11)$$

f : Elliptizität der Partialwellen

für die optische Aktivität:

$$\chi = d \cdot \frac{2\pi}{p} \cdot \frac{\alpha^2}{8\lambda'^2(1 - \lambda'^2)} \quad (12)$$

d : Schichtdicke

χ : Drehwinkel

sowie für die Reflexionsfaktoren. Das Vorzeichen der optischen Aktivität ist geändert, da De Vries

von einer anderen Definition der Begriffe links- und rechtszirkulares Licht ausgeht /52/, S. 220 oben.

An der Arbeit von De Vries ist oft unberechtigte Kritik geäußert worden, /5/ S. 49, /53/. Schwierig ist lediglich die experimentelle Überprüfung seiner Angaben, da experimentell zu ermittelnde Daten über den Dielektrizitätstensor einer monomolekularen Schicht, sowie die Ganghöhe p der Molekülanordnung fehlen. Die Wellenlänge maximaler Reflexion:

$$\lambda' = \frac{\lambda_{\max}}{p\sqrt{\epsilon}} = 1 \quad (13)$$

und damit $p \cdot \sqrt{\epsilon}$ lassen sich experimentell ermitteln, was fehlt, ist eine Beziehung zwischen den makroskopisch gemessenen Hauptbrechungsindizes n_o, n_{ao} der cholesterinischen Flüssigkeit und den Hauptbrechungsindizes $\sqrt{\epsilon_1}, \sqrt{\epsilon_2}$ einer monomolekularen Schicht. Ohne diese Beziehung, ist eine quantitative Überprüfung der De Vries-Theorie nicht möglich. De Vries setzt, innerhalb monomolekularer Schichten, einen linearen Zusammenhang zwischen dielektrischer Verschiebung \mathcal{D} und elektrischer Feldstärke ξ voraus /5/. Dieser Ansatz ist nur dann exakt richtig, wenn der resultierende elektrische Vektor des durchgehenden, linear polarisierten Lichtes bzw. die Hauptachse der resultierenden Schwingungselipse keine Relativedrehungen gegen das Molekülsystem ausführen. Von dem Molekülsystem aus betrachtet, zeigt in diesem Falle die cholesterinische Flüssigkeit keine optische Aktivität. Tritt eine starke Relativedrehung auf, so müssen nach /62/ S. 76 in (5) komplexe Dielektrizitätskonstanten eingeführt werden:

$$D_{\xi} = \epsilon_1 \cdot E_{\xi} \quad D_{\eta} = \epsilon_2 \cdot E_{\eta} \quad (14)$$

was mit dem Ansatz von M. Born /59/ S. 809

$$\mathcal{D} = \epsilon_{ik} * \xi + j \cdot [\mathcal{G}, \xi] \quad (15)$$

übereinstimmt. \mathcal{G} wird Gyrationenvektor genannt. Nach (14) treten durch das Glied $j[\mathcal{G}, \xi]$, bei einer Wellenausbreitung in z-Richtung, neben den von De Vries berücksichtigten Ausdrücken (5), noch Zusatzterme auf. Da die makroskopisch beobachtete Drehung der Polarisationssebene im Vergleich zur Drehung des Molekülsystems klein ist, können die Zusatzterme näherungsweise vernachlässigt werden, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß mit ihnen die etwas unterschiedlichen Ausdrücke der optischen Aktivität in den Arbeiten von De Vries /52/ und S. Chandrasekhar, K. N. Rao /53/ erklärt werden können.

Wie die zuletzt beschriebene Schwierigkeit umgangen werden kann, soll in Abschnitt 3 diskutiert werden.

2.2 Die Theorie von Keating

P. N. Keating /58/ hat eine Theorie zur Änderung der Wellenlänge reflektierten Lichtes mit der Temperatur aufgestellt. Ausgehend von dem bekannten Schichtenmodell einer cholesterinischen Flüssigkeit - Bild 1 - nimmt er an, daß benachbarte Molekülebenen, durch thermische Stöße aus der Umgebung, zu anharmonischen Schwingungen angeregt werden. "This (theory) is based on the presence of anharmonicity forces resisting relative twist of neighboring planes of molecules".

Beschreibt φ den zeitlich veränderlichen Winkel zwischen den Molekülachsen benachbarter Ebenen, so lautet die Differentialgleichung der nichtlinearen Schwingung:

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 \varphi - \frac{1}{2} A \varphi^2 = 0 \quad (16)$$

φ : Winkel zwischen den Molekülängsachsen benachbarter Molekülebenen

ω_0 : Eigenfrequenz für Torsionsschwingungen benachbarter Molekülebenen

A : Konstante, proportional der nichtlinearen Rückstellkraft

In (16) muß zur Beschreibung der Nichtlinearität ein Glied mit geradzahlgiger Potenz von φ gewählt werden, um einen im zeitlichen Mittel nicht verschwindenden, makroskopisch wirksamen Verdrehungswinkel zu erhalten.

Eine Näherungslösung von (16), unter der Annahme, daß die Nichtlinearität klein ist, lautet:

$$\varphi = \varphi_0 \cos \omega_0 t - \frac{A \varphi_0^2}{12 \omega_0^2} \cos 2 \omega_0 t + \frac{A \varphi_0^2}{4 \omega_0^2} \quad (17)$$

φ_0 : Anfangsauslenkung einer Molekülschicht

Aus (17) ergibt sich der zeitliche Mittelwert:

$$\overline{\varphi} = \frac{A \varphi_0^2}{4 \omega_0^2} \quad (18)$$

$\overline{\varphi}$: zeitlicher Mittelwert des Drehwinkels zwischen benachbarten Molekülebenen

Nach einem kurzen, unvollständigen Hinweis, daß für Torsionsschwingungen die Eigenfrequenz ω_0 am wahrscheinlichsten sei, wurde eine Energiebilanzgleichung aufgestellt. Die zur Auslösung der Torsionsschwingung einer monomolekularen Ebene benötigte thermische Energie muß gleich der bei der Anfangsauslenkung um φ_0 gegen die Rückstellkräfte gespeicherten potentiellen Energie sein:

$$\frac{1}{2} I \omega_0^2 \varphi_0^2 = k T \quad (19)$$

I : Trägheitsmoment einer Molekülebene

In (19) liefert nur die lineare Rückstellkraft - Glied 2 in (16) - einen endlichen Wert, da positive und negative Auslenkungen aus der Ruhelage ($\pm \varphi$) bei der Integration denselben Beitrag liefern, während sie sich bei dem nicht-linearen Glied $\frac{1}{2} A \varphi^2$ kompensieren. Aus (18) und (19):

$$\overline{\varphi} = \frac{A k T}{2 I \omega_0^4} \quad (20)$$

k : Boltzmannkonstante
T : absolute Temperatur

In Verbindung mit der Molekülanordnung in cholesterinischen Flüssigkeiten - Bild 2 - ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$p = \frac{2 \pi a}{\overline{\varphi}} \quad (21)$$

a : Abstand benachbarter Molekülebenen

Mit (21) und (1) folgt:

$$\lambda_m = p \cdot n = \frac{4 \pi a I \omega_0^4}{A k T} \quad (22)$$

λ_m : Wellenlänge reflektierten Lichtes im Reflexionsmaximum

Gleichung (22) steht im Widerspruch mit der Erfahrung.

Das entscheidende Glied zur Beschreibung der Wellenlänge reflektierten Lichtes als Funktion der Temperatur erhält P. N. Keating aus der Annahme, daß die Rückstellkräfte mit größer werdender Temperatur abnehmen. Die Rückstellkräfte lassen sich nach Keating unterteilen in Nah- und Fernwirkungskräfte, von denen erstere sich durch die Temperatur nicht beeinflussen lassen, letztere mit steigender Temperatur sehr schnell abnehmen sollen. Da ω_0^2 den Rückstellkräften proportional ist, nimmt Keating folgende Abhängigkeit an:

$$\omega_0^2 = \alpha \left(1 + \frac{\beta}{T - T_0} \right) \quad (23)$$

α : Konstante, proportional den Nahwirkungskräften

$\alpha\beta$: Konstante, proportional den Fernwirkungskräften

T_0 : Umwandlungstemperatur zur cholesterinischen Phase

Mit (23) ergibt sich aus (22):

$$\lambda_m = \frac{4 \pi n a I \alpha^2}{A k T} \left(1 + \frac{\beta}{T - T_0} \right)^2 \quad (24)$$

$$\lambda_m = A_1 \left(1 + \frac{B_1}{T - T_0} \right)^2$$

A_1 : } Konstante
 B_1 : }

Gleichung (24) läßt sich experimentell bestätigen.

P. N. Keating nimmt in seiner Theorie an, daß einzelne monomolekulare Ebenen Torsionsschwingungen ausführen sollen, mit Anfangsauslenkungen von ca. 20° , wie er abgeschätzt hat. In der Literatur ist es nachweislich gelungen, über Flächen von einigen cm^2 orientierte Proben cholesterinischer Flüssigkeiten herzustellen. Wenn die Probe z. B. über eine Kreisfläche von nur 1 cm Radius orientiert ist, müssen nach dieser Theorie die am weitesten von der Drehachse entfernten Moleküle bei thermischen Stößen aus der Umgebung im Mittel Translationen über Strecken von ca. 3,5 mm ausführen, ohne daß die monomolekularen Ebenen zerbrechen, was sehr unwahrscheinlich ist. Wie sollen außerdem derart energiereiche thermische Stöße zustande kommen?

Ein weiterer, wegen nicht vorhandener experimenteller Daten, schwer zu behhebender Mangel der Theorie besteht darin, daß die Ursache der Anharmonizität der Rückstellkräfte nicht unmittelbar auf innere Wechselwirkungskräfte zurückgeführt wird, sondern - wie in der Literatur üblich - auf den asymmetrischen Aufbau der Einzelmoleküle verwiesen wird.

In den von Keating zitierten Theorien der spezifischen Wärme sowie der thermischen Ausdehnung werden die Eigenfrequenzen des betrachteten Systems als konstant und temperaturunabhängig angesehen. Die Annahme, daß Fern- und Nahwirkungskräfte innerhalb cholesterinischer Flüssigkeiten in bestimmter Weise von der Temperatur abhängen sollen, ist absolut nicht gesichert.

Trotz einiger hier aufgezählter Unklarheiten ist die Theorie von K. N. Keating zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten offenbar geeignet. Sie enthält die entscheidenden Ansätze, daß in cholesterinischen Flüssigkeiten thermisch angelegte Torsionsschwingungen möglich sind, die infolge nichtlinearer Wechselwirkungen zwischen den schwingungsfähigen Systemen im zeitlichen Mittel zu einer resultierenden, makroskopisch wirksamen Schraubenstruktur führen.

2.3 Die Vorstellungen von Ferguson

Nach De Vries besteht eine cholesterinische Flüssigkeit aus gegeneinander tordierten, äquidistanten, monomolekularen Ebenen - Bild 1 -. Proben mit dieser einheitlichen Struktur sollen homogen orientiert heißen. Wie von De Vries abgeleitet, kommt die selektive Reflexion sichtbaren Lichtes durch die schraubenförmige Molekülanordnung zustande. Zur Veranschaulichung der optischen Erscheinungen cholesterinischer Flüssigkeiten sollen in den Knotenpunkten ihrer molekularen Schraubenstruktur, jeweils im Abstand der halben Ganghöhe, teildurchlässige, reflektierende Ebenen

angebracht werden. Hierbei entsteht das Modell eines mehrschichtigen Interferenzfilters, das - bis auf die fehlende optische Aktivität - die optischen Eigenschaften einer homogen orientierten cholesterinischen Flüssigkeit aufweist. Es ist klar, daß ein derartiges Filter einfallendes Licht nur gerichtet reflektieren kann.

Tatsächlich wird jedoch an cholesterinischen Flüssigkeiten unter Beobachtungswinkeln, die nicht der Reflexionsbedingung entsprechen, quasi monochromatisches Licht reflektiert, wobei sich die Wellenlänge des reflektierten Lichtes in definierter Weise mit Einfallswinkel und Beobachtungswinkel nach (25) ändert:

$$\lambda = \lambda_0 \cos \frac{1}{2} (\arcsin(\frac{1}{1,5} \sin \phi_E) + \arcsin(\frac{1}{1,5} \sin \phi_A)) \quad (25)$$

λ, λ_0 : Wellenlänge im Reflexionsmaximum, bei $\phi_E = \phi_A$ und $\phi_E = \phi_A$

ϕ_E, ϕ_A : Einfallswinkel- und Beobachtungswinkel

wie zuerst von J. L. Fergason /20/ ohne Ableitung und nähere Begründung angegeben wurde.

Dieser Effekt kann nach der eben diskutierten Vorstellung nur so erklärt werden, daß die cholesterinische Flüssigkeit nicht mehr homogen orientiert ist, sondern in kleinere, in sich einheitlich geordnete Bereiche mit schraubenförmiger Molekülanordnung zerfällt, wobei deren Schraubenachsen um eine Vorzugsrichtung, parallel zur Präparationsebene, statistisch orientiert sind. Die cholesterinische Flüssigkeit soll in diesem Zustand partiell orientiert genannt werden.

3. Erweiterung der De Vries-Theorie für schrägen Lichteinfall

3.1 Die Realstruktur cholesterinischer Flüssigkeiten

Die Struktur cholesterinischer Flüssigkeiten ist keineswegs experimentell gesichert, wie etwa der molekulare Aufbau smektischer oder auch nematischer Flüssigkeiten - Bild 1 -. Mit Röntgenstrukturuntersuchungen an smektischen Flüssigkeiten /5/ S. 80 /88/, /11/ S. 361, /7/ S. 560 ff. konnten äquidistante Molekülebenen nachgewiesen und deren Abstand ermittelt werden.

An nichtorientierten nematischen und cholesterinischen Flüssigkeiten traten im Beugungsdiagramm zunächst diffuse Reflexe, ähnlich denen in isotropen Flüssigkeiten auf, die erst an orientierten Proben in mehrere definierte Reflexe aufgelöst werden konnten. Diese Einzelreflexe ließen Rückschlüsse auf eine Parallelorientierung der Moleküle in kleinen Bereichen zu /42/ S. 474. Im Falle cholesterinischer Flüssigkeiten ergab sich jedoch kein weiterer Hinweis für die Existenz monomolekularer Ebenen oder einer schraubenförmigen Molekülanordnung nach Bild 1. Die Experimente von E. Sackmann et al. /44/, insbesondere das Beugungsexperiment mit Laserlicht /50/, wie auch die ähn-

lichen Experimente von M. Durand /51/ beweisen jedoch, daß zumindest über Bereiche von mehreren Lichtwellenlängen periodische Dichteänderungen mit einer Periodenlänge, vergleichbar mit der Lichtwellenlänge, auftreten. Wegen der an cholesterinischen Flüssigkeiten beobachteten großen optischen Aktivität liegt es nahe, diesen Bereichen eine Schraubenstruktur mit einer Ganghöhe, die gleich der gemessenen Periodenlänge ist, zuzuordnen, wobei die Schraubenachse senkrecht zum einfallenden Laserstrahl stand. Dieses Experiment beweist jedoch nicht die Existenz monomolekularer Ebenen, auch wenn sich diese in fest-kristallinen Cholesterinestern /5/ S. 86. nachweisen lassen.

Alle bisher veröffentlichten experimentellen Befunde deuten auf eine enge Verwandtschaft nematischer und cholesterinischer Flüssigkeiten. O. Saupe /9/ hat aus der Deformationskonstanten für Torsion an 4,4'-Bis (methoxy)-azoxybenzol (nematisch) die Deformationsenergie für eine resultierende Torsion der Ganghöhe von $1 \mu\text{m}$ zu $0,004 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Der Energiebeitrag für eine spontane Parallelorientierung der Moleküllängsachsen, wie sie in nematischen Flüssigkeiten über große Entfernungen und in cholesterinischen Flüssigkeiten in kleineren Bereichen auftritt, beträgt etwa $300 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der durch Torsion bedingte zusätzliche Energiebeitrag in cholesterinischen Flüssigkeiten ist im Vergleich zur Gesamtenergie etwa 10^5 -mal kleiner, woraus zu schließen ist, daß nematische und cholesterinische Flüssigkeiten sich energetisch kaum unterscheiden. Aus den angeführten Gründen dürften nematische und cholesterinische Flüssigkeiten in kleinen molekularen Bereichen ähnlich aufgebaut sein. Dies erhärtet die These, daß in thermotropen cholesterinischen Flüssigkeiten monomolekulare Ebenen - wenn überhaupt - nur unvollkommen ausgebildet sind. Es gibt zur Zeit keine experimentellen Befunde für die Existenz derartiger Molekülebenen.

Die reale Struktur homogen orientierter cholesterinischer Flüssigkeiten dürfte etwa der einer verdrillten nematischen entsprechen, d. h. bei Abwesenheit einzelner Molekülebenen sind die

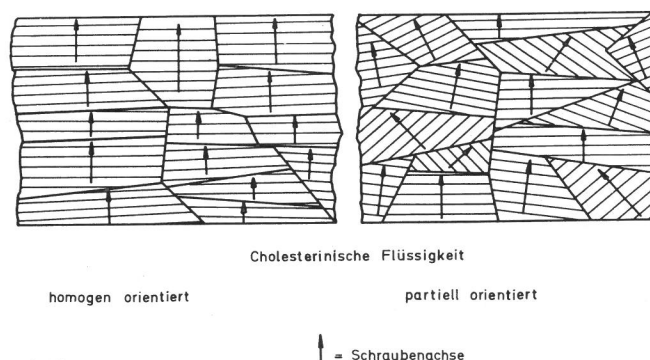


Bild 3:
Modellvorstellung zu homogen und partiell orientierten cholesterinischen Flüssigkeiten. Die dick ausgezogenen Linien sind Bereichsgrenzen einzelner, in sich orientierter Domänen, die Pfeile kennzeichnen die Richtung der Schraubungsachsen.

Moleküllängsachsen, in Bereichen von einigen Molekülabständen, nahezu parallel zu einer Vorzugsrichtung orientiert, die sich mit größer werdendem Abstand von der Präparationsebene schraubenförmig ändert.

In partiell orientierten cholesterinischen Flüssigkeiten - Bild 3 - sind die Schraubenachsen der in sich homogen orientierten Bereiche statistisch um eine Vorzugsrichtung, senkrecht zur Präparationsebene, orientiert. Wenn eine orientierende Wirkung auf die cholesterinische Flüssigkeit ausgeübt wird, z. B. durch ein äußeres Magnetfeld, werden sich, ähnlich wie in Ferromagnetika, energetisch günstiger orientierte Bereiche zugunsten der anderen vergrößern. Hierbei werden aber in jedem Falle Bereiche mit etwas unterschiedlicher Orientierung übrigbleiben.

3.2 Bisherige Modellvorstellung

Die eben entwickelten Vorstellungen zur realen Struktur cholesterinischer Flüssigkeiten weichen anscheinend beträchtlich von dem bisher diskutierten De Vries-Modell ab. Was hiervon erhalten bleibt, sind in sich einheitlich orientierte Bereiche - Domänen - mit einheitlicher molekularer Schraubenstruktur der Ganghöhe p , die bei örtlich konstanter Temperatur konstant ist. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die einzelnen Domänen unterschiedliche Abmessungen aufweisen und die Schraubung in den einzelnen Bereichen nicht einheitlich, sondern völlig statistisch beginnt und von Domäne zu Domäne springt. Da in den Eigenwertgleichungen (8) der De Vries-Theorie der Schraubungswinkel φ nicht auftritt, geht die Orientierung der 1. molekularen Randschicht - und damit der Schraubungsbeginn - nicht in die Endgleichungen ein. Daher sollten auch die Inhomogenitäten der Realstruktur nur geringfügig stören. Es gibt hierzu noch einen Hinweis von Mallard /59/ S. 769. Bei dem Versuch, das optische Verhalten isomorpher Mischkristalle aus dem Verhalten ihrer Bestandteile zu berechnen, nahm er an, daß die Mischkristalle aus dünnen Lamellen zusammengesetzt sind. Er untersuchte eine Anordnung, ähnlich einer Reusschen Glimmersäule S. 8, die aus einzelnen, gegeneinander tordierten, unterschiedlich dicken, schwach doppeltbrechenden Lamellen bestand, die resultierende optische Drehung dieser Anordnung war unabhängig von der Reihenfolge der Lamellen.

Aus den angeführten Gründen kann die cholesterinische Flüssigkeit als eine tordierte nematische aufgefaßt werden, wobei das De Vries-Modell als stark idealisiertes Strukturbild übernommen werden kann. Es ist klar, daß sich hierdurch die Ergebnisse der Theorie von den experimentellen Befunden unterscheiden müssen:

1. Die gemessenen Halbwertsbreiten des reflektierten und vor allem des durchgehenden Lichtes werden, im Vergleich zur Theorie größer sein.
2. Die gemessenen optischen Aktivitäten sollten zu klein ausfallen.

3. Auch der spektrale Reflexionsgrad dürfte gegenüber berechneten Werten zu niedrig sein.
4. Da in allen Domänen dieselbe Ganghöhe p der molekularen Schraubenstruktur vorliegt, dürfte sich die Abhängigkeit der Wellenlänge reflektierten und durchgehenden Lichtes nach Gleichung (25) gut bestätigen lassen.

3.3 Lichtausbreitung im Meß- und Molekülsystem

Wie in 2.2 schon näher diskutiert, ist die Annahme eines Dielektrizitätstensors mit reellen Koeffizienten für monomolekulare Schichten (6) nur näherungsweise gültig, wenn der elektrische Vektor des einfallenden, linear polarisierten Lichtes keine allzu großen Relativdrehungen gegen das umlaufende Molekülsystem ausführt. Da die optische Aktivität, nach dem in der Kristallographie allgemein bekannten Superpositionsprinzip von Doppelbrechung und optischer Aktivität /61/ S. 68, in Richtung der Schraubungsachse am größten ist und mit zunehmenden Einfallswinkeln kontinuierlich bis auf null abfällt, wird der eben diskutierte Fehlereinfluß mit größer werdenden Einfallswinkeln immer geringer werden.

Der von De Vries /52/ eingeschlagene Lösungsweg, die in Anhang 9.1 abgeleiteten, allgemeingültigen Gleichungen (2) zunächst im Meßsystem aufzustellen und dann in das Molekülsystem zu transformieren, bleibt auch für schräge Inzidenz sinnvoll. Physikalisch exakt ist jedoch der umgekehrte Lösungsweg. Hierbei wird ebenfalls die Gültigkeit der Maxwell'schen Gleichungen und damit von (2) im Molekülsystem vorausgesetzt. In dünnen Schichten, einige Molekülabstände umfassend, liegen die Molekülachsen parallel zueinander, deshalb ist es sinnvoll, für diese Bereiche einen Dielektrizitätstensor mit reellen Koeffizienten fest vorzugeben. Dies ist gerechtfertigt, da keine optische Drehung auftritt. Die so entstehenden Differentialgleichungen lassen sich ohne Schwierigkeiten in das Meßsystem transformieren. Dabei entstehen jedoch partielle, gekoppelte Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten in φ , die sich deshalb sehr viel schwieriger als die von De Vries abgeleiteten Gleichungen behandeln lassen. Durch die periodischen Koeffizienten, die in den De Vries-Gleichungen wegfallen, können Relativdrehungen des resultierenden elektrischen Vektors der einfallenden Welle gegen das Molekülsystem beschrieben werden.

3.4 Ableitung der Differentialgleichungen, Lösungen

Es sollen hier die im vorigen Abschnitt beschriebenen Lösungswege besprochen werden, d. h. die Transformation der Maxwellgleichungen (2) vom Meß- ins Molekülsystem und umgekehrt.

Hierzu müssen zunächst die im Meßsystem (x, y, z) - Bild 2 - aufgestellten, allgemeingültigen Gleichungen:

$$\frac{1}{c^2} \ddot{D}_x = \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \ddot{D}_y = \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - D_z = 0$$

in das Molekülsystem (ξ, η, ζ) transformiert werden - Anhang 9.2 - wobei, in Analogie zu De Vries, einzelnen Molekülschichten ein Dielektrizitätstensor mit reellen Koeffizienten zugeordnet wird. Nach 9.2 ergeben sich folgende Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= (\cos^2 \theta \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) \cdot X + \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \cdot Y - \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \cdot Z \\ \frac{\epsilon_2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= (\cos^2 \theta \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \cdot Y + \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \cdot X + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cdot Z \\ \frac{\epsilon_3}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= -\sin \theta \cos \theta \cos \varphi \cdot X + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cdot Y + \sin^2 \theta \cdot Z \end{aligned} \quad (26)$$

mit: (27)

$$\begin{aligned} X &= \frac{\partial^2 E_x}{\partial \xi^2} - \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_x}{\partial \xi} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_x & Y &= \frac{\partial^2 E_y}{\partial \eta^2} + \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_y}{\partial \eta} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_y \\ Z &= \frac{\partial^2 E_z}{\partial \zeta^2} \end{aligned}$$

Die Gleichungen (27) gehen für senkrechte Inzidenz, d. h. $\theta=0^\circ$, in die von De Vries angegebenen Beziehungen (5) über, wobei $\xi = z'$ zu setzen ist.

Mit dem allgemeinen Ansatz elliptischer Wellen im Molekülsystem:

$$\begin{aligned} E_{\xi, \eta, \zeta} &= E_{\xi_0, \eta_0, \zeta_0} \cdot e^{2\pi j \left(\frac{t}{T} - \frac{m \cos \theta}{\lambda} \right)} \\ E_{\xi_0} &= A & E_{\eta_0} &= jB & E_{\zeta_0} &= E_{\zeta_0} \end{aligned} \quad (28)$$

ergeben sich aus (27) nach Trennung von Real- und Imaginärteil - Anhang 9.2 - Eigenwertgleichungen der Form:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1}{c^2 T^2} \cdot \frac{A}{\cos^2 \theta} &= \frac{m^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} A + \frac{2B m \cos \theta}{\lambda p} + \frac{A}{p^2} \\ \frac{\epsilon_2}{c^2 T^2} \cdot \frac{A}{\cos^2 \theta} &= \frac{m^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} B + \frac{2A m \cos \theta}{\lambda p} + \frac{B}{p^2} \end{aligned} \quad (29)$$

Von De Vries wurde bei senkrechter Inzidenz $c^2 T^2 = \lambda^2$ substituiert (8). Da die Schwingungszahl $\nu = \frac{1}{T}$ des Lichtes immer konstant ist und sich lediglich die Wellenlänge λ infolge unterschiedlicher Phasengeschwindigkeiten in verschiedenen Medien ändert, liegt es nahe:

$$c^2 T^2 = \lambda_0^2 \quad c^2 T^2 \cos^2 \theta = \lambda_\theta^2 \quad \lambda_\theta = \lambda_0 \cdot \cos \theta \quad (30)$$

zu substituieren. Wobei in den Ansätzen (7) und (28) für die Wellenlänge λ_0 -bei senkrechter Inzidenz unter $\theta = 0^\circ$ - und λ_θ - bei schräger Inzidenz unter $\theta \neq 0^\circ$ - geschrieben wurde. Mit der Substitution:

$$m_\theta = m_0 \cdot \cos \theta \quad (31)$$

gehen die Eigenwertgleichungen (29) und (8) formal ineinander über:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \cdot \frac{A}{\lambda_\theta^2} &= \frac{m_\theta^2}{\lambda_\theta^2} A + \frac{2B m_\theta}{\lambda_\theta p} + \frac{A}{p^2} \\ \epsilon_2 \cdot \frac{B}{\lambda_\theta^2} &= \frac{m_\theta^2}{\lambda_\theta^2} B + \frac{2A m_\theta}{\lambda_\theta p} + \frac{B}{p^2} \end{aligned} \quad (32)$$

Bei Beachtung der Substitution (30) und (31) können, für beliebige Einfallswinkel, alle von De Vries gemachten Aussagen übernommen werden.

Eine physikalisch exaktere Lösung des Problems könnte dadurch erreicht werden, daß man von dem bekannten optischen Verhalten dünner, quasi nematischer Schichten in cholesterinischen Flüssigkeiten ausgeht und die dabei gefundenen Gleichungen in das Meßsystem transformiert. Doch lassen sich hier nur die zu lösenden Differentialgleichungen-Anhang 9.2-angeben, die wenn überhaupt, nur Näherungslösungen zulassen.

3.5 Ergebnisse der allgemeinen Theorie

Nachdem sich gezeigt hat, daß der physikalisch exaktere Weg bestenfalls auch nur Näherungslösungen zuläßt, sollen nur die Ergebnisse des ersten Lösungsweges diskutiert werden.

Die schwierige Berechnung des spektralen Reflexionsgrades erfordert einige Sonderbetrachtungen in Anhang 9.212

3.51 Reflexionsbedingung, Halbwertsbreite, optische Drehung

Die Beziehung (30) ist als Reflexionsbedingung in der Physik allgemein bekannt. Sie beschreibt z. B. auch die Wellenlänge des an bestimmten Netzebenen reflektierten Röntgenlichtes und wird hier Bragg'sche Reflexionsbedingung genannt:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (33)$$

d : Netzebenenstand, λ : Wellenlänge

θ : Einfallswinkel, gemessen gegen die Netzebene

Wird der Einfallswinkel, wie in der vorliegenden Theorie, gegen die Normale definiert, folgt aus (33):

$$\lambda_0 = \frac{2d}{n} \quad \lambda_\theta = \frac{2d}{n} \cos \theta \quad \theta = 90^\circ - \theta' \quad \lambda_\theta = \lambda_0 \cos \theta \quad (34)$$

Gleichung (34) beschreibt auch das Reflexionsverhalten von zwei- oder mehrschichtigen Interferenzfiltern.

Die Bedingung zur selektiven Reflexion ist dann erfüllt, wenn in dem Lösungsansatz (28) m komplex wird. Ein komplexer Brechungsindex bedeutet, wie aus der Metalloptik bekannt ist, Totalreflexion. Der Wellenlängenbereich, in dem m komplex wird, ergibt sich nach Anhang 9.211 zu:

$$(1 - \frac{\alpha}{2}) \lambda_{\theta \max} < \lambda_{\theta} < (1 + \frac{\alpha}{2}) \lambda_{\theta \max} \quad \Delta \lambda_{1/2} = \alpha \cdot \lambda_{\theta \max} \quad (35)$$

λ_{θ} : Wellenlänge reflektierten Lichtes, bei Einfallswinkel θ

$\lambda_{\theta \max}$: Wellenlänge im Reflexionsmaximum

α : relative Doppelbrechung

$\lambda_{1/2}$: Reflexionsbereich

Aus meßtechnischen Gründen wird der Reflexionsbereich hier spektrale Halbwertsbreite genannt.

Die Beziehung für die optische Aktivität (12) ist bei De Vries zu kurz behandelt worden, was hier nachgeholt werden soll. Die Drehung der Polarisationssebene beim Durchlaufen einer Schicht cholesterinischer Flüssigkeit kommt dadurch zustande, daß bei schrägem Eintritt in die Oberfläche eine Aufspaltung in zwei positiv und negativ elliptisch polarisierte Anteile auftritt, wobei die Partialwellen unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten aufweisen. Nach Verlassen der cholesterinischen Flüssigkeit ergibt die Überlagerung beider Anteile wieder eine elliptische Welle, Hauptachse der Schwingungsellipse gegen die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes verdreht ist.

Bedeutet $\Delta \varphi_I$, $\Delta \varphi_{II}$ die Winkel, die die elektrischen Vektoren der Partialwellen 1, 2 mit der ortsfesten x-Achse bilden, so ist der Winkel des elektrischen Vektors der resultierenden Welle gegeben durch:

$$\chi = 1/2 (\Delta \varphi_I + \Delta \varphi_{II}) \quad (36)$$

$\Delta \varphi_I$, $\Delta \varphi_{II}$ können als Differenzen zweier Winkelbeträge angesehen werden, nämlich jeweils dem Winkel des Molekülsystems gegen das raumfeste Meßsystem $\Delta \varphi_M$ und der elektrischen Vektoren der Partialwellen 1, 2 gegen das Molekülsystem $\Delta \varphi_1$, $\Delta \varphi_2$:

$$\Delta \varphi_I = \Delta \varphi_M + \Delta \varphi_1 \quad \Delta \varphi_{II} = \Delta \varphi_M - \Delta \varphi_2 \quad (37)$$

Die unterschiedlichen Vorzeichen von $\Delta \varphi_1$, $\Delta \varphi_2$ kommen dadurch zustande, daß die elektrischen Vektoren der Partialwellen gegenläufig umlaufen. Nach einer Näherungslösung von (10) für kleine Doppelbrechung, lassen sich die in (37) angegebenen Größen abschätzen:

$$\Delta \varphi_M = \frac{2\pi}{p} \Delta z \cdot \cos \theta \quad \Delta \varphi_1 = \frac{2\pi}{p} \cdot \frac{m'_{1\theta}}{\lambda'_{\theta}} \cdot \Delta z \quad \Delta \varphi_2 = \frac{2\pi}{p} \cdot \frac{m'_{2\theta}}{\lambda'_{\theta}} \cdot \Delta z \quad (38)$$

Δz : Weegelement in Einfallrichtung

$m'_{1\theta}, m'_{2\theta}$: Lösungen von (10) für kleine $\alpha = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$

Nach einer zurückgelegten Strecke von:

$$\Delta z = \frac{p}{\cos \theta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{m'_{1,2\theta} \cdot \Delta z}{\lambda'_{\theta}} = p \quad (39)$$

hat das Molekülsystem eine ganze Umdrehung gegen das Meßsystem ausgeführt, d. h. der elektrische Vektor der Partialwellen 1, 2 hat sich um 360° gegen das Molekülsystem gedreht. Mit den von De Vries /52/ für kleine α abgeleiteten Werten:

$$m'_{1\theta} = 1 - \lambda'_{\theta} - \frac{\alpha^2}{8\lambda'_{\theta}(1 - \lambda'_{\theta})} \quad (40)$$

$$m'_{2\theta} = 1 + \lambda'_{\theta} + \frac{\alpha^2}{8\lambda'_{\theta}(1 + \lambda'_{\theta})}$$

folgt unter Beachtung von (31):

$$\chi/\Delta z = \frac{2\pi}{p} \cdot \frac{\alpha^2 \cos \theta}{8\lambda'_{\theta}{}^2(1 - \lambda'_{\theta}{}^2)} \quad (41)$$

Gleichung (41) besagt, daß die spezifische optische Aktivität $\chi/\Delta z$ mit größer werdenden Einfallswinkeln abnimmt.

Der spektrale Verlauf der optischen Drehung, sowie die Tatsache, daß bei senkrechter Inzidenz linkszirkulares Licht passender Wellenlänge an einer cholesterinischen Flüssigkeit mit links-händiger Schraubenstruktur reflektiert, die andere Komponente aber quasi ungeschwächt durchgelassen wird, kann nach den älteren Modellen zur optischen Aktivität an Kristallen - Abschnitt 2 - anschaulich verstanden werden /60/ S. 130, S. 121 ff.

Die Elliptizität des durchgehenden Lichtes ergibt sich aus (11) unter Beachtung von (31) zu:

$$f_{\theta} = \frac{1 - \alpha - m'_{\theta}{}^2 - \lambda'_{\theta}{}^2}{2 m'_{\theta} \lambda'_{\theta}} \quad (42)$$

Mit den Lösungen aus (10):

$$m'_{1\theta}{}^2 = (1 + \lambda'_{\theta} - \sqrt{4\lambda'_{\theta}{}^2 + \alpha^2}) \cos^2 \theta \quad (43)$$

$$m'_{2\theta}{}^2 = (1 + \lambda'_{\theta} + \sqrt{4\lambda'_{\theta}{}^2 + \alpha^2}) \cos^2 \theta$$

ergibt sich bei Entwicklung um α und kleiner relativer Doppelbrechung:

$$|f_{\theta 1}| \approx \frac{1}{\cos \theta} \quad |f_{\theta 2}| \approx -\cos \theta \quad (44)$$

Aus Gleichung (44) ist zu schließen, daß bei senkrechter Inzidenz $\theta = 0^\circ$ beide Partialwellen zirkular polarisiert sind. Die Elliptizität nimmt mit größer werdendem Einfallswinkel bis auf 0 - bei streifendem Einfall - ab. Die Partialwellen sind zueinander senkrecht polarisiert.

3.52 Der spektrale Reflexionsgrad

Die Berechnung des spektralen Reflexionsgrades war besonders schwierig, da hierzu detaillierte Kenntnisse der Vorgänge in der Grenz-

fläche, zwischen isotropem Außenmedium und cholesterinischer Flüssigkeit, erforderlich sind - Bild 3 -. Im Anhang 9.212 sind die einzelnen Rechenschritte angegeben.

Ein Vergleich mit experimentellen Daten zeigte, daß die Theorie nur dann vernünftige Werte lieferte, wenn in der cholesterinischen Flüssigkeit zwei elliptisch polarisierte Wellen angenommen wurden, von denen die eine quasi ungeschwächt durchläuft.

3.6 Partiiell orientierte cholesterinische Flüssigkeiten

Wie in 3.2 bereits diskutiert, sind in partiiell orientierten cholesterinischen Flüssigkeiten alle optischen Eigenschaften von der Verteilung der Schraubenachsen und der Größe einzelner Domänen, im Verhältnis zur Wellenlänge des einfallenden Lichtes, abhängig. Da sowohl die Orientierungsstatistik der Schraubungsachsen als auch die Größenverteilung der Domänen nicht bekannt sind, wurde darauf verzichtet, die optischen Eigenschaften partiiell orientierter cholesterinischer Flüssigkeiten zu berechnen.

Ohne nähere Kenntnis der Statistik ist es jedoch möglich, für partiiell orientierte cholesterinische Flüssigkeiten quantitative Aussagen zur Reflexionsbedingung für verschiedene Einfallswinkel zu machen.

3.61 Fergasongleichung, Modifikation

Zur Ableitung der von Fergason /20, 26, 48/ angegebenen Beziehung (25) muß der cholesterinischen Flüssigkeit ein mittlerer Brechungsindex \bar{n}_I zugeordnet werden - Bild 4 -. Das unter dem Winkel ϕ_E einfallende monochromatische Licht kann den parallel zur Oberfläche orientierten Bereich I der cholesterinischen Flüssigkeit durchlaufen, ohne reflektiert zu werden. Da die Schraubenachsen der Bereiche I, II verschieden orientiert sind, treten an der Bereichsgrenze I - II Reflexionen auf.

Zur Ableitung der von Fergason angegebenen Beziehung (25) wird nach Anhang 9.3 zweimal das Brechungsgesetz für ein- und austretenden Strahl sowie die in 3.4 abgeleitete Reflexionsbedingung (30) angesetzt. Mit einer zusätzlichen, einfachen Winkelbeziehung folgt Gleichung (25) unmittelbar.

Die experimentelle Überprüfung der von Fergason angegebenen Gleichung ergab Abweichungen, die besonders bei großen Einfallswinkeln auftraten. Sie sind darauf zurückzuführen, daß die Annahme eines mittleren Brechungsindex für die cholesterinische Flüssigkeit nicht zutrifft. Der Brechungsindex ist von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes und vom Einfallswinkel abhängig. Die Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex läßt sich näherungsweise nach Bild 5 bestimmen, wenn aus dem Indexellipsoid für beliebige Einfallswinkel ϕ_E - ohne Berücksichtigung der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes - ein mittlerer Brechungsindex als Funktion des Einfallswinkels angegeben wird. Diese Betrachtungsweise führt dazu, daß

auch innerhalb cholesterinischer Flüssigkeiten zwischen benachbarten, unterschiedlich orientierten Domänen Reflexionen und Brechungen auftreten, was bei Fergason wegen der Annahme eines konstanten, mittleren, richtungsunabhängigen Brechungsindex nicht möglich war. Das Auftreten innerer Reflexionen und Brechungen erklärt rein phänomenologisch das milchig-trübe Aussehen stark desorientierter cholesterinischer Flüssigkeiten.

Die Ableitung der gegenüber (25) modifizierten Beziehung (45) läuft analog. Anstelle des mittleren Brechungsindex \bar{n}_I muß die Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex beim Ein- und Austritt des Strahls: n_I, ϕ_E, n_I, ϕ_A , sowie bei der Reflexion an der Grenze der Domänen I-II: $n_I, \phi_i, n_I, \phi_i'$ berücksichtigt werden:

$$\lambda_{\phi_{E,A}} = \lambda_0 \sqrt{1 - \left(\frac{n_I, \phi_i}{n_I, \phi_i'} \right)^2 \cdot \sin^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\arcsin \left(\frac{n \sin \phi_E}{n_I, \phi_i'} \right) + \arcsin \left(\frac{n \sin \phi_A}{n_I, \phi_i} \right) \right] \right\}} \quad (45)$$

n : Brechungsindex des isotropen Außenmediums

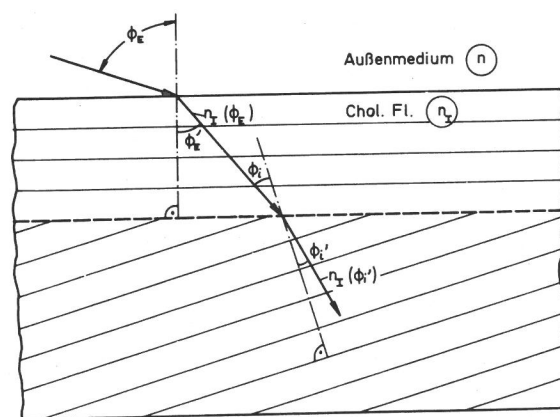
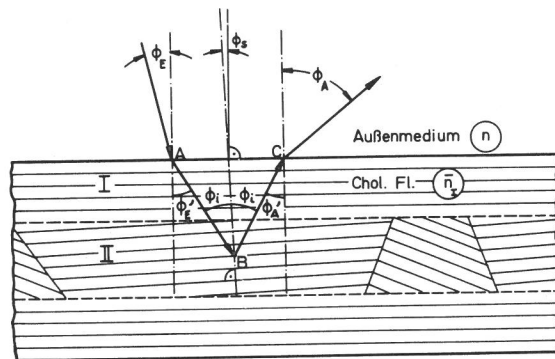
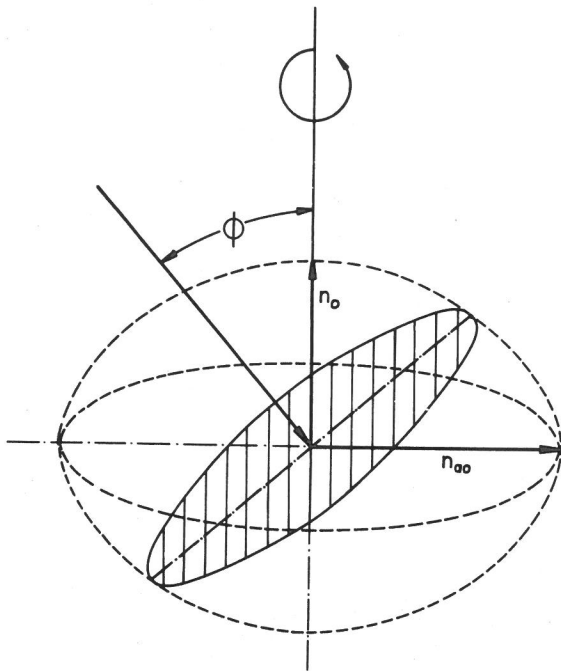


Bild 4:

Zur Ableitung der Fergasongleichung. In den untersuchten Proben sind nur die Randschichten der cholesterinischen Flüssigkeit homogen orientiert (Bereich I). Im Probenvolumen (Bereich II) liegen Domänen mit unterschiedlicher Orientierung vor. Das unter $\phi_A \neq \phi_E$ reflektierte farbige Licht kommt durch innere Reflexionen an den Bereichsgrenzen verschiedenorientierter Domänen zustande.



$$n_I^2(\phi) = n_o^2 \cos^2 \phi + n_{oo}^2 \sin^2 \phi$$

Bild 5:

Zur Abschätzung der Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex $n_I(\phi)$ vom Einfallswinkel ϕ .

n_o, n_{oo} : Hauptbrechungsindizes

Gleichung (45) läßt sich experimentell gut bestätigen, sodaß es nicht notwendig war, das Verhalten von ordentlichem und außerordentlichem Strahl getrennt zu untersuchen, was ohne Schwierigkeiten möglich gewesen wäre.

4. Eine Theorie zur Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

In den bisher entwickelten Vorstellungen zur Beschreibung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten wurde immer eine konstante Temperatur vorausgesetzt.

Bei Berücksichtigung des Temperatureinflusses muß beachtet werden, daß nicht nur die Ganghöhe der molekularen Schraubenstruktur, sondern - wegen der thermischen Ausdehnung - auch die Hauptbrechungsindizes geringfügig von der Temperatur abhängen. Die Temperaturabhängigkeit der Brechzahlen ist jedoch so gering, daß sie hier vernachlässigt werden kann. Gelingt es daher, die Änderung der Ganghöhe p der molekularen Schraubenstruktur als Funktion der Temperatur zu beschreiben, läßt sich - bei bekannten Hauptbrechungsindizes - die Temperaturabhängigkeit aller anderen optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten angeben.

4.1 Modellvorstellungen zum Temperaturverhalten

Wie in Abschnitt 3.1 schon eingehend diskutiert, wird angenommen, daß cholesterinische Flüssigkeiten keine streng ausgebildeten, monomolekularen Ebenen aufweisen, sondern sich in kleinen, einige Moleküllängen umfassenden Bereichen ein quasi "nematischer" Ordnungszustand einstellt, wobei die Moleküllängsachsen parallel zu einer Vorzugsrichtung orientiert sind.

Wie in der Fernwirkungstheorie von Weiss zur Erklärung des Ferromagnetismus, nehmen W. Maier und A. Saupe /67, 68, 69/ an, daß die Wechselwirkung eines Moleküls mit allen anderen näherungsweise so beschrieben werden kann, als befände sich das Modell in einem konstanten, von allen anderen Molekülen aufgebauten inneren, elektrischen Feld. Es werden in den folgenden Betrachtungen nur die Rotationsbewegungen der Einzelmoleküle im inneren Feld berücksichtigt, wobei sich jedem Molekül ein mittlerer Anteil potentieller Energie D zuordnen läßt:

$$D = - \frac{1}{2} \cdot \frac{A S}{V^2} (3 \cos^2 \varphi - 1) \quad (46)$$

D : mittlere potentielle Energie eines Einzelmoleküls

A : Substanzcharakteristische Größe

V : Molvolumen

S : Ordnungsgrad

φ : Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Richtung des inneren Feldes

Der Ordnungsgrad:

$$S = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3 \cos^2 \varphi - 1} \quad (47)$$

ist dabei temperaturunabhängig.

Die Theorie von W. Maier und A. Saupe berücksichtigt nicht die Anisotropie der Moleküle senkrecht zur Moleküllängsachse und ist daher auf cholesterinische Flüssigkeiten nur bedingt anwendbar. Die Theorie von P.N. Keating hingegen muß eine geringfügige Asymmetrie im Molekülbau voraussetzen, um das Temperaturverhalten cholesterinischer Flüssigkeiten erklären zu können. Es ist zu erwarten, daß eine Berücksichtigung der Asymmetrie des Molekülbaus cholesterinischer Flüssigkeiten in der Theorie von W. Maier und A. Saupe zu einem in φ kubischen Zusatzterm der potentiellen Energie (46) führt, wie er auch bei P.N. Keating auftritt. Hiermit dürften sich dann Stabilitätskriterien für die cholesterinische Phase aufstellen lassen. Alle für nematische Flüssigkeiten abgeleiteten Daten dürften sich hierbei auf cholesterinische Flüssigkeiten übertragen lassen.

In der vorliegenden Theorie muß zunächst geklärt werden, wie die schraubenförmige Molekülkonfiguration in cholesterinischen Flüssigkeiten zustande kommt, um anschließend die Abhängigkeit ihrer Ganghöhe p von der Temperatur zu berechnen. Die folgende Erklärung ist rein phänomenologisch und erfaßt die komplizierten physikalischen Vorgänge nur pauschal. Es wird zunächst angenommen, daß sich auf ei-

ner geeigneten, chemisch vorbehandelten und einsinnig geriebenen Oberfläche beim Auftragen einer cholesterinischen Flüssigkeit an der unmittelbaren Grenzfläche ein quasi "nematischer" Ordnungszustand einstellt. Die an der Oberfläche adsorbierten, mit ihren Längsachsen ausgerichteten Moleküle bilden ein inneres Feld aus, das die unmittelbar benachbarten, quasi freien Moleküle der folgenden Schicht beeinflusst. Infolge der Temperaturbewegung erhalten die Einzelmoleküle thermische Stöße aus der Umgebung, durch die sie unter anderem Rotationsschwingungen um eine Drehachse senkrecht zur Molekülebene ausführen können. Das Auftreten derartiger Rotationsschwingungen ist, nach einer Betrachtung des viskosen Verhaltens cholesterinischer Flüssigkeiten, durchaus verständlich. In dem inneren Feld der an der Präparationsebene adsorbierten, quasi fixierten Moleküle können die benachbarten, frei beweglichen Moleküle Rotationsschwingungen ausführen, wobei das innere Feld bei kleinen Schwingungsamplituden zu einer linearen Rückstellkraft führt. Infolge des asymmetrischen Aufbaus der Moleküle in Richtungen senkrecht zur Drehachse sind die Schwingungsamplituden in der einen Drehrichtung immer etwas größer als in der anderen, d. h. die Schwingung ist nichtlinear. Dies führt, wie in Anhang 9.4, Gleichungen (112, 129, 145) abgeleitet, zu einem endlichen zeitlichen Mittelwert des Drehwinkels φ . Da dieser Wert für alle Moleküle gleich groß ist, sind ihre Molekülachsen abermals parallel zu einer Vorzugsrichtung orientiert. Diese neue Vorzugsrichtung der zweiten Molekülschicht ist gegenüber der der adsorbierten Schicht um den zeitlichen Mittelwert des Drehwinkels eines Einzelmoleküls verdreht. Durch die so entstandene einheitliche Orientierung der zweiten Molekülschicht kann sich dort abermals ein inneres Feld aufbauen, in dem sich die unmittelbar benachbarten Moleküle der dritten Molekülschicht ausrichten lassen u. s. f. Auf diese Weise entsteht die oft zitierte schraubenförmige Molekülanordnung. Die Existenz monomolekularer Ebenen ist unwahrscheinlich und für die beschriebene Modellvorstellung nicht erforderlich.

Da sich der zeitliche Mittelwert des Drehwinkels eines Einzelmoleküls und damit die Richtung des inneren Feldes einzelner Molekülschichten mit der Temperatur ändert, sind die Schraubenstruktur cholesterinischer Flüssigkeiten und damit auch alle ihre optischen Eigenschaften temperaturabhängig - Anhang 9.4 -.

4.2 Viskosität, Verhalten am Schmelzpunkt

Die Bewegung der Einzelmoleküle in cholesterinischen Flüssigkeiten wird stark beeinflusst durch thermische Stöße mit den nächsten Nachbarn. Es ist daher sinnvoll, keine freien, sondern gedämpfte, nichtlineare Rotationsschwingungen vorzusetzen - Anhang 9.4 - wobei die Dämpfung proportional zu einem makroskopischen Para-

meter, der molekularen Viskosität der cholesterinischen Flüssigkeit, angenommen wird. Diese Annahme ist immer dann exakt richtig, wenn die geometrischen Abmessungen des schwingungsfähigen Systems groß gegenüber dem Durchmesser der Moleküle des dämpfenden Mediums sind, was hier nicht zutrifft. Es gibt jedoch Fälle, wo die Vorstellung einer viskosen Reibung in molekularen Bereichen erfolgreich war, auch wenn die eben genannte Einschränkung nicht erfüllt war, wie z. B. die Gültigkeit der Stokesschen Gleichung:

$$R = 6\pi\eta rv \quad (48)$$

- R : Reibungskraft
- η : Viskosität des reibenden Mediums
- r : Teilchenradius
- v : Teilchengeschwindigkeit

bis hinab in molekulare Bereiche - Waldensche Regel - beweist.

Die Viskosität normaler flüssig-isotroper Substanzen zeigt nach D. B. Davies und A. J. Matheson /70, 71/ einen Temperaturverlauf, der sich durch eine Arrheniusgleichung, ähnlich wie die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen, beschreiben läßt:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (49)$$

- η : Viskosität
- η_0 : Konstante
- E_a : Aktivierungsenergie für viskoses Fließen

Wie bei chemischen Reaktionen, nehmen auch hier die Moleküle über alle Freiheitsgrade Energie auf, wobei mit steigender Temperatur immer mehr Moleküle die Aktivierungsenergie erreichen und an der chemischen Reaktion bzw. hier am viskosen Fließen teilnehmen können. Abweichungen des Temperaturverhaltens der Viskosität von (49) zeigen sich in der Nähe des Schmelzpunktes, wenn die Moleküle nicht rotationssymmetrisch aufgebaut sind. D. B. Davies und A. J. Matheson führen dieses Verhalten auf das Einfrieren von mindestens zwei Freiheitsgraden der Rotation beim Übergang vom flüssig-isotropen zum fest-kristallinen Aggregatzustand zurück. Das Molekül ist während eines Platzwechsellvorganges nicht mehr in der Lage, um zwei Rotationsachsen eine Drehung um 360° auszuführen. Durch das Einfrieren der Rotationsfreiheitsgrade werden gleichzeitig die Platzwechsellvorgänge behindert, da sich das Molekül nach dem Sprung nicht mehr zwanglos in die Lücken seiner neuen Umgebung einordnen kann, was - bei Annäherung des Schmelzpunktes - zu höheren Viskositätswerten führt. Das Temperaturverhalten der Viskosität weicht in Bereichen behinderter Rotation von (49) ab:

$$\eta = \eta_{01} \cdot e^{\frac{A_1}{T - T_{01}}} \quad (50)$$

- η : Viskosität
- A_1, η_{01} : Konstante
- T_{01} : Grenztemperatur für freie Rotation

+Genauer: anharmonisch-asymmetrisch

Die Grenztemperatur für freie Rotation liegt oberhalb des Schmelzpunktes.

Bei einigen Substanzen wurde im Viskositätsverlauf zwischen der Schmelztemperatur T_S und der Grenztemperatur T_{O1} eine weitere, sprunghafte Abweichung des Temperaturverlaufes der Viskosität von (50) festgestellt, die dadurch zustande kommt, daß bei einer definierten Temperatur T_{O2} - zwischen T_{O1} und T_S - auch der letzte Freiheitsgrad der Rotation mit allen Freiheitsgraden der Translation einfriert. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur läßt sich auch hier, analog zu (50) mit neuen Konstanten A_2, η_{O2}, T_{O2} darstellen:

$$\eta = \eta_{O2} \cdot e^{\frac{A_2}{T - T_{O2}}} \quad (51)$$

S. Porter und F. Johnson /72, 73/ haben die Viskosität verschiedener Cholesterinester als Funktion der Temperatur für verschiedene Schergefälle bestimmt. Bild 6 zeigt die an Cholesterinpalmitat für unterschiedliche Schergefälle ermittelten Werte. Innerhalb der cholesterinischen Phase ist ein starker Einfluß des Schergefalles auf die gemessenen Viskositätswerte vorhanden, der bei Annäherung an die flüssig-isotrope Phase, Beginn bei etwa 117°C, verschwindet. Mit zunehmendem Schergefälle nimmt die Viskosität ab, was mit den verwendeten Meßverfahren erklärt werden kann. Für niedrige Scherraten wurden Kapillarviskosimeter, bei hohen Scherraten Rotationsviskosimeter verwendet. Hierbei befindet sich die cholesterinische Flüssigkeit zwischen konzentrischen, gegeneinander bewegten Zylindern, wobei der Abstand zwischen den Zylindermänteln, d. h. die Schichtdicke der Flüssigkeit 27,9 bzw. 77 µm betrug, sodaß die cholesterinische Flüssigkeit zumindest bei niedrigeren Scherwerten noch orientiert war, nicht aber bei hohen Raten. In Bild 7 sind die an Cholesterinacetat gemessenen Viskositätswerte als Funktion der Temperatur dargestellt. Auch hier zeigt sich deutlich der Einfluß des Schergefalles, der bei Annäherung an die flüssig-isotrope Phase bei

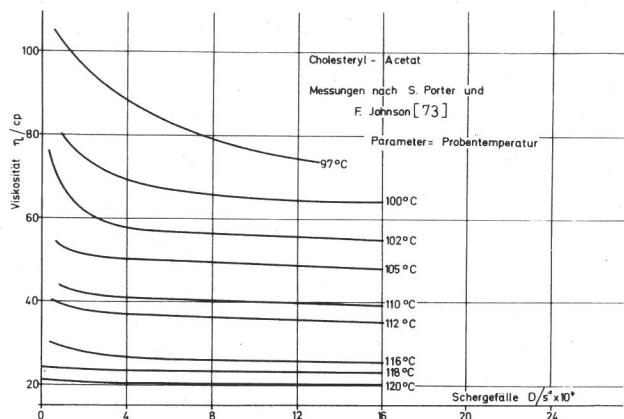


Bild 6:

Abhängigkeit der Viskosität η vom Schergefälle D . Mit einem Rotationsviskosimeter an Cholesterylacetat⁺ gemessene Werte von S. Porter und F. Johnson /73/

+ In der folgenden Arbeit wurden die verwendeten Ester des Cholesterins mit den häufiger benutzten Trivialnamen bezeichnet.

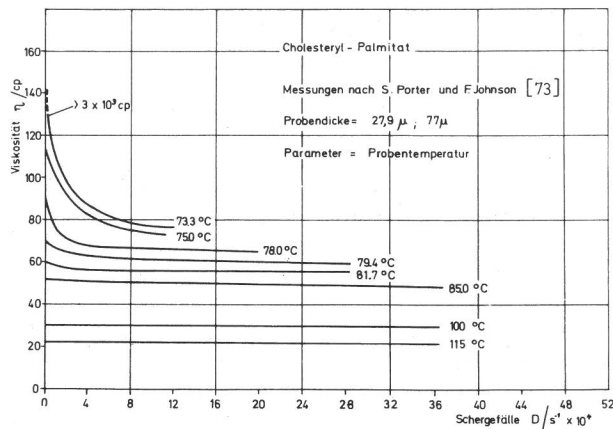


Bild 7:

Messung der Viskosität als Funktion des Schergefalles an Cholesterylpalmitat von S. Porter und F. Johnson /73/

ca. 83°C verschwindet. Aus Bild 6/7 ist weiter zu entnehmen, daß - bei konstanter Temperatur - mit größer werdenden Schergefällen die Viskosität einem Grenzwert zustrebt.

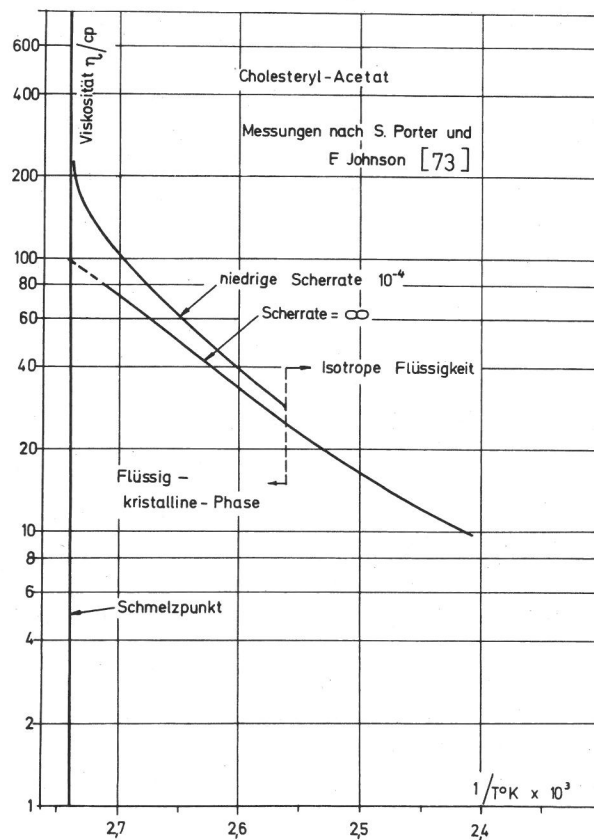


Bild 8:

Viskosität als Funktion der reziproken Temperatur für große und kleine Schergefälle. Messungen von S. Porter und F. Johnson /73/

In Bild 8 sind die an Cholesterinacetat für niedrige und unendlich große Scherraten gemessenen Viskositäten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Nach Gleichung (49) sollte sich, bei halblogarithmischer Darstellung, eine Gerade ergeben, was bei hohen Scherraten auch der Fall ist, für niedrige Scherraten hingegen ergeben sich in der Nähe des Schmelzpunktes

erhebliche Abweichungen. In diesem Bereich lassen sich die Viskositätswerte besser mit Gleichung (50) erklären, was auf das Einfrieren von Rotationsfreiheitsgraden hindeutet. Bei hohen Scherraten wurde eine Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur nach (50) nicht beobachtet. Hierbei dürfte die "cholesterinische" Ordnung - wie eben beschrieben - entscheidend gestört worden sein, sodaß wahrscheinlich durch Wirbelbildung in der Probensubstanz Rotations-schwingungen der Moleküle eingeleitet wurden. Ein ähnliches Temperaturverhalten der Viskosität zeigten auch Cholesterinsearat und Cholesterinpalmitat.

Das Einfrieren von Rotationsfreiheitsgraden - und damit der Übergang zu gedämpften Rotations-schwingungen - ist eine wesentliche Voraussetzung der Theorie zur Erklärung des Temperatur-verhaltens cholesterinischer Flüssigkeiten.

4.3 Ableitung der Differentialgleichungen, Lösungen

Ausgehend von in 4.1 entwickelten Modellvorstellungen wird zunächst angenommen, daß sich in den einzelnen Molekülschichten jeweils ein konstantes inneres Feld ausgebildet hat, indem die quasi freien Moleküle Rotationsschwingungen ausführen können. Thermische Stöße mit den Nachbarmolekülen bedingen eine viskose Reibung.

Die Differentialgleichung zur Beschreibung der Schwingung eines Einzelmoleküls für kleine Auslenkungen aus der Ruhelage lautet:

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 + 2B\eta\dot{\varphi} - \frac{A}{2}\varphi^2 = 0 \quad (52)$$

- φ : Drehwinkel, gemessen gegen die Richtung des inneren Feldes
- ω_0 : Eigenfrequenz
- B : Konstante
- η : Viskosität im Molekülbereich
- A : Konstante zur Beschreibung der Nicht-linearität

Der letzte Term der Gleichung (52) beschreibt die Nichtlinearität und Asymmetrie der Schwingung. Zur Lösung von (52) wird - nach Anhang 9.4 - angenommen, daß die Nichtlinearität klein ist und je nach Temperatur die viskose Dämpfung zu einer gedämpften Schwingung - bei kleiner viskoser Dämpfung oder zum aperiodischen Kriechfall - bei hoher viskoser Dämpfung - führt. Für beide Sonderfälle läßt sich ein endlicher zeitlicher Mittelwert des Drehwinkels $\bar{\varphi}$ ableiten - Anhang 9.4, Gleichungen (130, 145) dessen Ursache im nichtlinearen Glied der Schwingungsgleichung (52) begründet ist.

Wie bei P. N. Keating /58/ wird angenommen, daß thermische Stöße aus der Umgebung Anlaß zur Schwingung sind. Aus den im Anhang 9.4 berechneten zeitlichen Mittelwerten des Drehwinkels $\bar{\varphi}$ für gedämpfte Schwingung und aperiodischen Kriechfall ergeben sich zusammen mit den Gleichungen (20, 21) die Gleichungen (53 a, b)

die die Temperaturabhängigkeit der Wellenlänge reflektierten Lichtes im Reflexionsmaximum - bei normaler Einfall - und Beobachtungsrichtung beschreiben.

$$\lambda_m = \frac{C_1}{T} (1 + C_2 \eta) \quad \lambda_m = \frac{C_1 C_2}{2 \eta T}$$

$C_{1,2}$: Konstante η : Viskosität (53 a, b)

Es ist zu betonen, daß bei einer Beschreibung der Viskosität als Funktion der Temperatur nach (50, 51) $T_{01,2}$ nicht mehr mit dem Schmelzpunkt identisch sind, sondern Temperaturen bedeuten, bei denen Rotationsfreiheitsgrade einfrieren. $T_{01,2}$ liegen definitionsgemäß über dem Schmelzpunkt.

Der wichtigste Parameter ist die Eigenfrequenz ω_0 . Sie läßt sich aus der Energiebilanzgleichung (19) abschätzen:

$$\frac{1}{2} I \omega_0^2 \cdot \varphi_0^2 = kT \quad (54)$$

- I : Trägheitsmoment des Einzelmoleküls
- ω_0 : Eigenfrequenz
- φ_0 : Maximalamplitude
- kT : Thermische Stoßenergie

Wird angenommen, daß ab:

$$T_f = T_{01} + A_1 \quad (55)$$

die freie Rotation erlaubt ist, was bedeutet, daß das Temperaturverhalten der Viskosität von T_f zu höheren Temperaturen durch die Arrheniusgleichung (50) beschrieben wird, folgt aus (52):

$$\frac{1}{2} I \omega_0^2 4\pi^2 = kT_f \quad (56)$$

Für Cholesterinacetat:

$$I \approx 10^{-36} \dots 10^{-38} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$$

$$T_f \approx 368 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\varphi_0 \approx 2\pi$$

Mit diesen Werten dürften die Absorptionsbanden im Mikrowellenbereich liegen.

Bisher wurden nur Rotationsschwingungen, nicht aber freie Rotationen betrachtet. Die oberhalb T_f angeregten freien Rotationen lassen sich nach /74/ S. 48 ff. ähnlich wie Rotationsschwingungen behandeln. Der Übergang von der freien Rotation zur Rotationsschwingung hängt von dem Verhältnis der potentiellen Energie der Einzelmoleküle zur Stärke des inneren Feldes ab. In dieser Untersuchung interessierte besonders das Verhalten cholesterinischer Flüssigkeiten in der Nähe des Schmelzpunktes, wo gedämpfte Schwingungen auftreten. Da Gleichung (50, 51) - nach D. B. Davies und A. J. Matheson /70/ - auch das

Temperaturverhalten der Viskosität im unterkühlten Zustand beschreibt, ist zu erwarten, daß auch das Temperaturverhalten cholesterinischer Flüssigkeiten im unterkühlten Zustand von den Gleichungen (55) erfaßt wird.

5. Voraussetzungen zur experimentellen Überprüfung der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften

Eine experimentelle Überprüfung der in den beiden vorangegangenen Abschnitten entwickelten Vorstellungen setzt voraus, daß geeignete Meßsubstanzen vorhanden sind, deren Hauptbrechungsindizes als Funktion von Wellenlänge und Temperatur bekannt sind.

Außerdem muß sichergestellt sein, daß sich diese Substanzen in ihrer cholesterinischen Phase orientieren lassen.

5.1 Darstellung geeigneter Cholesterinester

Aus wissenschaftlichen und versuchstechnischen Gründen war es zunächst wünschenswert, reine Cholesterinester zu untersuchen, um an Mischungen möglicherweise auftretende Störeffekte auszuschließen. Die Meßsubstanzen sollten dabei ihre cholesterinische Phase bei Temperaturen um ca. 20 °C innerhalb eines möglichst großen Temperaturbereiches durchlaufen. In diesem Falle können die Anforderungen an die Temperaturstabilisierung der Probe reduziert werden. Um auch das Temperaturverhalten umfassend untersuchen zu können, sollten bei Temperaturänderungen innerhalb der cholesterinischen Phase alle Reflexionsfarben auftreten.

Nach Literaturangaben ist bei einer großen Anzahl von Cholesterinderivaten sowohl der Schmelzpunkt als auch die Lage ihrer cholesterinischen Phase auf der Temperaturskala ermittelt worden /75, 76, 77/. Es zeigte sich jedoch, daß von bisher bekannten Substanzen nur wenige Cholesterinester ungesättigter aliphatischer Säuren und ungesättigter Halbestere der Kohlensäure hinsichtlich der Lage ihrer cholesterinischen Phase - nicht aber in den anderen Punkten - den gewünschten Forderungen entsprachen, sodaß bei der Darstellung neuer Cholesterinester die substituierte Säurekette definiert verändert werden mußte, um auch die anderen Forderungen zu erfüllen. Da bei Gegenwart von Sauerstoffatomen in aliphatischen Verbindungen ähnliche Schmelzpunktdepressionen zu erwarten sind, wie bei Anwesenheit von Doppelbindungen, wurde zunächst versucht, Cholesterinester, die mit unterschiedlichen Alkoxy-säuren gebildet werden, darzustellen /78/. Es zeigte sich, daß einige dieser Substanzen ihre cholesterinische Phase bei relativ tiefen Temperaturen durchliefen, wobei der Existenzbereich der cholesterinischen Phase glücklicherweise hinreichend groß war.

5.2 Messung der Hauptbrechungsindizes

An allen 11 dargestellten Alkoxypropionsäureestern des Cholesterins sowie weiteren aliphatischen Estern wurden die Hauptbrechungsindi-

zes als Funktion von Wellenlänge und Temperatur gemessen /79/.

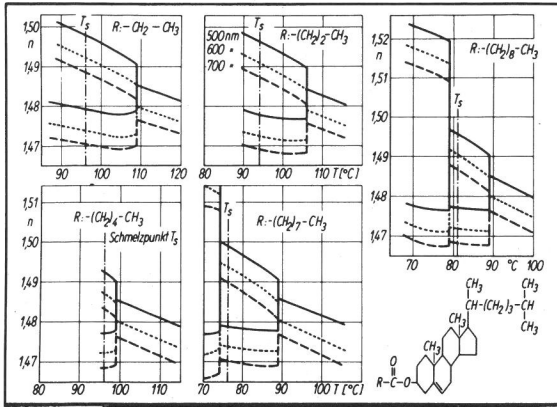
Die Meßanordnung bestand aus einem lichtstarken Projektor mit Halogenlampe, einem Prismenmonochromator und einem Abberefraktometer nach Zeiss.

Das Abberefraktometer wurde zunächst nach Vorschrift kalibriert, um anschließend - zur Kontrolle - einige, aus der Literatur bekannte Brechzahlen an Schwefelkohlenstoff als Funktion der Wellenlänge nachzumessen. Die Temperatur zwischen den thermostatisierten Glasprismen wurde - vor den Brechzahlmessungen - mit einem kleinen Thermoelement kontrolliert und mit der Thermostattemperatur verglichen. Durch vorangegangene Untersuchungen im konoskopischen Strahlengang eines Polarisationsmikroskopes konnten bei allen später im Abberefraktometer untersuchten Cholesterinestern innerhalb ihrer cholesterinischen Phase ein einheitliches Isogyrenkreuz beobachtet werden. Hieraus mußte geschlossen werden, daß sich alle Substanzen zwischen Glasplatten orientieren ließen. Weiterhin konnte dabei - mit einer $\lambda/4$ - Platte der optisch-negative Charakter der Proben sichergestellt werden.

Einige Meßdaten sind in Bild 9 a-d zusammengestellt. Wie die Untersuchungen an Cholesterindecanoat - Bild 9 a, rechts oben, ergaben, liegt bei ca. 100 °C die flüssigisotrope Phase vor. Im Gesichtsfeld des Abberefraktometers wurde die bekannte, scharfe Hell-Dunkel-Grenze erkennbar, die auch durch Drehen eines Polarisationsfilters vor dem Auge des Beobachters nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, d. h. die Substanz war optisch isotrop. Aus der Kantenlage konnte die Brechzahl als Funktion von Wellenlänge und Temperatur bestimmt werden.

Bei Abkühlung traten ab ca. 89 °C zwei definierte Kanten auf, die das Gesichtsfeld in drei Felder unterschiedlicher Helligkeit unterteilten, wobei das untere Feld am dunkelsten, das obere am hellsten war. Durch Drehen des Polarisationsfilters konnten in zwei - um 90 °C versetzten - Stellungen nacheinander beide Kanten zum Verschwinden gebracht werden. Dieser Effekt zeigte zunächst, daß die Probe doppelbrechend war. Aus der Polarisationsrichtung durchgelassenen Lichtes konnte geschlossen werden, daß der Brechungsindex des ordentlichen - gegenüber dem des außerordentlichen - Strahles den kleineren Brechungsindex aufwies. Die Probe war optisch negativ-einachsig, wie auch die Voruntersuchungen im Polarisationsmikroskop ergeben hatten. Unterhalb von 89 °C trat eine cholesterinische Phase auf.

Bei weiterer Abkühlung wurde bei ca. 79 °C abermals eine sprunghafte Änderung der Doppelbrechung festgestellt, wobei diesmal die Auslöschungsstellungen des Polarisationsfilters für ordentlichen und außerordentlichen Strahl vertauscht waren, d. h. die Substanz zeigte plötzlich optisch positiv-einachsigen Charakter. In



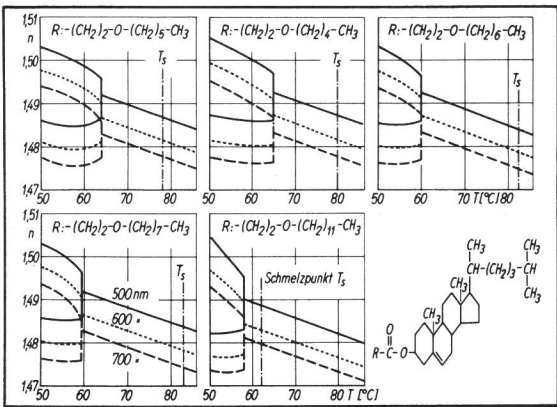
Hauptbrechungsindizes als Funktion von Temperatur und Wellenlänge Aliphatische-Cholesterinester

a

Stoffklasse	Substanz	λ/nm	$T_{isotrop}/^{\circ}C$	$n_{T-isotrop}$	$\Delta n_{T-isotrop}$	$\Delta n/\Delta T_{isotrop}/(^{\circ}C)^{-1}$
Aliphatische Cholesterin-Ester	Acetat	500	113	1,4843	$\approx 0,0118$	$\approx 0,00030$
	Propionat	500	109	1,4850	0,0120	0,00034
	Butyrat	500	106	1,4847	0,0123	0,00040
	Capronat	500	99	1,4855	0,0126	0,00043
	Nonanoat	500	89	1,4859	0,0126	0,00044
Mono-Alkyl-Propionsäure-Cholesterin-Ester	β -Butoxy	500	65	1,4923	0,0102	0,00037
	β -Hexoxy	500	62	1,4920	0,0103	0,00037
	β -Heptoxy	500	58	1,4924	0,0107	0,00038
	β -Octoxy	500	59,5	1,4918	0,0115	0,00036
	β -Dodecoxy	500	58	1,4910	0,0120	0,00036
Dialkyl-Propionsäure-Cholesterin-Ester	Methoxy-Äthoxy	500	50	1,4954	0,0076	0,00036
	Äthoxy-Äthoxy	500	66	1,4990	0,0112	0,00038
iso-Alkyl-Propionsäure-Cholesterin-Ester	β -2-Butoxy	500	41	1,5024	0,0083	0,00035

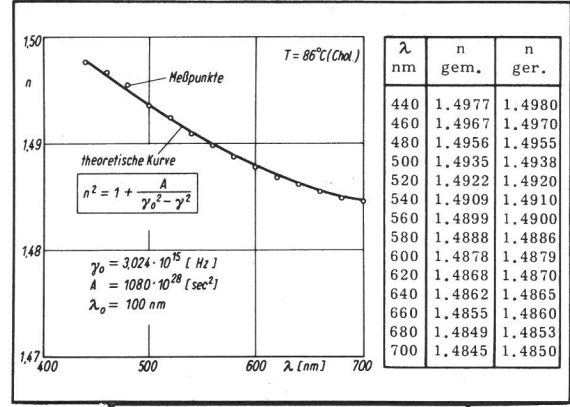
Zur Auswertung der Brechzahlmessungen an Cholesterinestern

d



Hauptbrechungsindizes als Funktion von Temperatur und Wellenlänge Mono-Alkoxy-Propionsäure-Cholesterinester

b



Nach Dispersionstheorie berechnete Hauptbrechungsindizes als Funktion der Wellenlänge

e

Bild 9, d, e:

Zusammenstellung der gemessenen Brechungsindizes an Estern des Cholesterins

allen Meßkurven eingezeichnete Schmelzpunkt wurde mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät (Fa Mettler FP2) bestehend aus einem digital anzeigenden Temperatursteuergerät mit Mikroheiztisch und Stereomikroskop visuell gemessen (Meßgenauigkeit ca. $\pm 1^{\circ}C$).

Die an den Alkoxypropionaten ermittelten Meßkurven sind in Bild 9, bc, zusammengestellt. Hier zeigte sich - im Gegensatz zu den Aliphaten - daß die Temperatur, bei der die Doppelbrechung aufhört, unterhalb des Schmelzpunkts lag. Bei Erwärmung der Alkoxypropionate wird daher - nach Überschreiten des Schmelzpunktes - unmittelbar die flüssig-isotrope Phase erreicht.

Die cholesterinische Phase hingegen tritt erst beim Abkühlen, deutlich unterhalb des Schmelzpunktes, auf; sie ist monotrop.

5.3 Folgerungen aus den Brechzahlmessungen

Im Folgenden soll die Temperatur, bei der die Doppelbrechung aufhört, Isotropiepunkt genannt werden. Bei Betrachtung der Meßwerte am Isotropiepunkt fällt - besonders bei den aliphatischen Estern - auf, daß für alle Substanzen bei ein und derselben Wellenlänge die Brechungsindizes der

Bild 9, a, b, c:

Messung der Brechungsindizes an verschiedenen Cholesterinestern

Übereinstimmung mit Literaturhinweisen bildete sich hier eine smektische Phase aus.

Aus der Lage beider Kanten konnten sowohl die Hauptbrechungsindizes der cholesterinischen als auch der smektischen Phase als Funktion von Wellenlänge und Temperatur bestimmt werden. Eine smektische Phase konnte auch am Cholesterinonanoat - Bild 9 a - beobachtet werden. Der in

verschwindenden cholesterinischen und der Brechungsindex der gerade beginnenden flüssig-isotropen Phase sowie auch die Steigungen, d. h. die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur, jeweils fast dieselben Werte haben - Bild 9 e - .

Die Meßergebnisse können wie folgt interpretiert werden:

1. Die Brechungsindizes nehmen mit steigender Temperatur ab.
2. Alle Brechungsindizes zeigen normale Dispersion, d. h. sie nehmen mit größer werdender Wellenlänge ab.
3. Von den Brechungsindizes für ordentlichen und außerordentlichen Strahl weist der letztere eine größere Temperaturabhängigkeit auf.
4. Mit zunehmender Kettenlänge der substituierten Säure verschiebt sich der Isotropiepunkt zu niedrigeren Temperaturen.
5. Für Substanzen einer bestimmten Stoffklasse von Cholesterinestern stimmen die am Isotropiepunkt gemessenen Werte nahezu überein.

In Bild 9 e sind die an verschiedenen Cholesterinestern am Isotropiepunkt gemessenen Werte zusammengestellt. In den einzelnen Spalten sind von links nach rechts die Stoffklasse der untersuchten, die einzelnen Substanzen, die Meßwellenlänge, die Temperatur am Isotropiepunkt, die Brechzahl der eben beginnenden flüssig-isotropen Phase und die Doppelbrechung der endenden cholesterinischen Phase sowie der Temperaturkoeffizient der Brechzahl der isotropen Phase angegeben. Die Meßwerte in den Spalten 5, 6, 7 bestätigen die unter 5. gemachte Aussage.

Ausgehend von den aliphatischen zu den Mono-, Di- und Iso-Alkoxypropionaten nimmt der mittlere Brechungsindex der isotropen Phase monoton zu. Das kann ebenso wie die monotone Zunahme mit wachsender Kettenlänge für Substanzen innerhalb einer Stoffklasse durch die Aktivität der Atomrefraktionen zur Molrefraktion verstanden werden. Wie aus der Dispersionstheorie bekannt, bestimmt der Brechungsindex die Molrefraktion. Dadurch ist der Brechungsindex für Substanzen einer Stoffklasse von Cholesterinestern eine charakteristische Größe.

Die bisher gefundenen experimentellen Befunde - insbesondere das optischnegative Verhalten - sprechen dafür, daß sich die Moleküle in cholesterinischen Flüssigkeiten mit ihren ebenen Mittelteilen senkrecht zur Schraubenachse anordnen, während die substituierten Säureketten schräg dazu verlaufen. Wegen der unterschiedlichen Raumerfüllung der Einzelmoleküle ist klar, daß ihre Beweglichkeit richtungsabhängig sein sollte. Die Beweglichkeit in Richtung der Schraubungsachse sollte kleiner sein als senkrecht dazu. Dieser Effekt dürfte dann besonders stark ausgeprägt sein, wenn das orientierende innere Feld zusammenbricht, d. h. in der Nähe des Klärpunktes.

Für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl, die senkrecht und parallel zur makroskopischen Schraubungsachse polarisiert sind, folgt - wegen der unterschiedlichen Raumerfüllung - zunächst, daß der Brechungsindex des ordentlichen im Vergleich zu dem des außerordentlichen Strahles größer sein sollte, was experimentell - Bild 9 a, b, c - bestätigt wurde.

Da die Beweglichkeit der Moleküle senkrecht zur Schraubenachse größer sein sollte, als parallel dazu, folgt, daß der größere Brechungsindex des ordentlichen Strahls im Vergleich zu dem des außerordentlichen mit der Temperatur schneller abnehmen sollte, was sich ebenfalls - Bild 9 a, b, c - bestätigen ließ.

Die Abhängigkeit der Hauptbrechungsindizes von der Wellenlänge ließ sich für alle untersuchten Cholesterinester erstaunlich gut mit der bekannten Dispersionstheorie erklären. Für den reellen Anteil des Brechungsindex ergibt sich in Gebieten ohne Absorption:

$$n^2 = 1 + \frac{A}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (57)$$

n : Brechungsindex
A : Konstante
 ν_0 : Elektronen-Resonanzfrequenz
 ν : Frequenz der einfallenden Lichtwelle

In Bild 9 d sind die zuerst an Cholesterindecanoat ermittelten Konstanten A, ν_0 , λ_0 angegeben. Die hiermit aus (57) berechneten Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge konnten, mit Abweichungen von maximal 10 Einheiten der vierten Dezimale, auf alle anderen vermessenen Cholesterinester übertragen werden, d. h. alle Dispersionskurven - für beide Hauptbrechungsindizes - verlaufen parallel zueinander. Hieraus folgt, daß insbesondere die Resonanzwellenlänge von etwa 100 nm nur von dem Cholesteringerüst, nicht aber von der substituierten Säurekette abhängig ist. Abweichungen von dem allgemeinen Verlauf der Dispersionskurven traten dann auf, wenn in der substituierten Säurekette Doppelbindungen, womöglich in konjugierter Stellung, vorhanden waren. Hierbei verursacht die höhere Beweglichkeit der π -Elektronen niedrigere Resonanzfrequenzen, die in der Gleichung (57) durch Zusatzterme berücksichtigt werden müssen. Hierdurch entstehen steilere Dispersionskurven, wie sie z. B. am Cholesterin-Oleat gefunden wurden.

5. 31 Auswahl geeigneter Cholesterinester

Die Auswahl der Cholesterinester erfolgte nach den in Abschnitt 5.1 diskutierten Forderungen. Von den Alkoxy-Propionsäure-Cholesterinestern wurde Cholesterin-Äthoxy-Äthoxy-Propionat - Bild 9 c, rechts oben - kurz Ch.-Äthoxy-Äthoxy genannt-ausgewählt. Diese Substanz ließ sich zwischen Glasplatten bis unter ca. 15 °C sehr gut orientieren und zeigte bis zu Temperaturen nahe 50 °C nur eine geringfügige Verschiebung der Wellenlänge maximaler Reflexion mit der Temperatur zu kürzeren Wellenlängen von ca. 100 nm.

Zwischen Glasplatten orientierte Proben blieben bei Zimmertemperatur über einige Tage orientiert.

Naturgemäß war diese Substanz nicht geeignet, die temperaturabhängigen Effekte zu studieren. Hierfür waren auch die anderen Alkoxypropionate nicht sonderlich geeignet, da sie teilweise schnell auskristallisierten, oder bei Temperaturänderungen nicht alle sichtbaren Reflexionsfarben zeigten.

Nach früheren Untersuchungen /80/ können Mischungen aus Cholesterindecanoat und Cholesterincapronat - Bild 9 a - alle Spektralfarben durchlaufen, Derartige Mischungen ließen sich außer dem sehr gut orientieren. Allerdings muß die Probentemperatur sehr gut konstant gehalten werden, da sich in dem Temperaturbereich von ca. 57°C - 65°C das Maximum spektraler Reflexion von 400-700nm ändert - Bild 30 - .

5. 4 Mikroskopische und makroskopische Hauptbrechungsindizes

Wie in Abschnitt 2. 1 näher ausgeführt, wird sowohl für eine quantitative Überprüfung der Theorie von De Vries als auch der für schräge Inzidenz erweiterten Theorie der Zusammenhang zwischen dem Dielektrizitätstensor einzelner, in sich orientierter Molekülschichten und den makroskopisch meßbaren Hauptbrechungsindizes benötigt.

Diese Schwierigkeit kann mit den Vorstellungen von Conners/54/ bewältigt werden, der eine Transformationsformel des Dielektrizitätstensors dünner Schichten vom Molekülsystem - Bild 2 - in das ortsfeste Meßsystem und umgekehrt angibt. Im Molekülsystem lautet die Beziehung zwischen dielektrischer Verschiebung und elektrischer Feldstärke:

$$\begin{pmatrix} D_{\xi} \\ D_{\eta} \\ D_{\zeta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{\xi} \\ E_{\eta} \\ E_{\zeta} \end{pmatrix} \quad (58)$$

D : Dielektrische Verschiebung

E : Elektrische Feldstärke

(ξ, η, ζ): Molekülsystem

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_1$: Hauptdielektrizitätskonstanten parallel orientierter Schichten

Dieselbe Beziehung lautet im ortsfesten Meßsystem (x, y, z): (59)

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \cdot (1 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \cos 2\psi) & \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} \sin 2\psi & 0 \\ \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} \sin 2\psi & \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} (1 - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \cos 2\psi) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Da bei der Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion - wie sie im Abbrekfraktometer erfolgt - das einfallende Licht einige Wellenlängen tief in die cholesterinische Flüssigkeit eindringt, darf in Gleichung (59) über den Drehwinkel ψ integriert werden, wobei die Matrix in (60) entsteht.

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (60)$$

Mit der bekannten Maxwell'schen Relation $n = \sqrt{\epsilon}$ lautet die Verknüpfung der gemessenen Hauptbrechungsindizes mit den Hauptdielektrizitätskonstanten parallel orientierter Schichten:

$$\begin{aligned} n_o^2 &= \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} & n_{ao}^2 &= \epsilon_1 \\ \epsilon_1 &= n_{ao}^2 & \epsilon_2 &= 2n_o^2 - n_{ao}^2 \end{aligned} \quad (61)$$

6. Die experimentelle Überprüfung der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften

6. 1 Beschreibung der Meßapparatur

Die Meßapparatur zur Untersuchung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten ist schematisch in Bild 10 dargestellt.

Für die optischen Untersuchungen wurde ein selbstregistrierendes Goniophotometer verwendet. Es besteht aus einem in der Höhenlage justierbaren Laufkranz von ca. 2 m Durchmesser, auf dem zwei, genau geführte - um den Mittelpunkt des

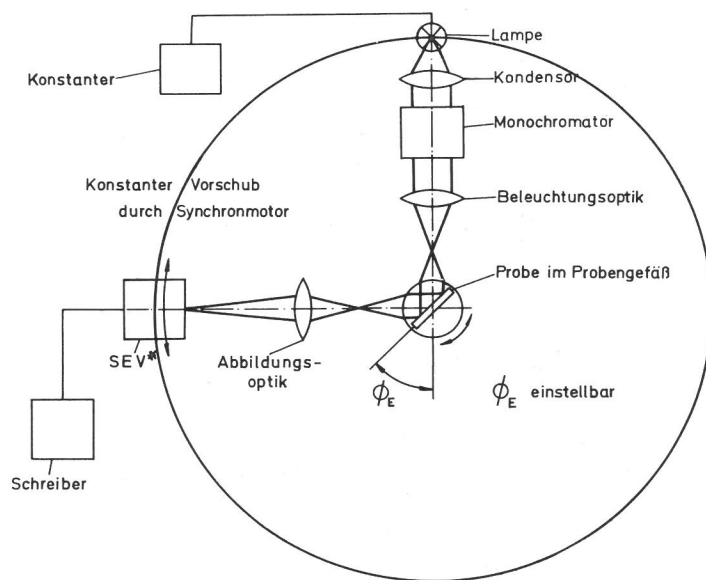


Bild 10:

Schematischer Aufbau der Meßapparatur. Die im Zentrum eines Goniophotometers befindliche Probe wird über eine Beleuchtungsoptik mit Monochromator ausgeleuchtet. Das von der Probe reflektierte bzw. transmittierte Licht kann über eine Abbildungsoptik von einem Photomultiplier registriert werden. Der Einfallswinkel ϕ_E ist einstellbar, während der Beobachtungswinkel mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit kontinuierlich verändert wird.

Goniometers - schwenkbare ca. 1,5 m lange optische Bänke angebracht sind. Die Winkellage des einen Armes läßt sich von Hand kontinuierlich

* SEV ist die Abkürzung für Sekundärelektronenvervielfacher, eine andere Bezeichnung für Photomultiplier

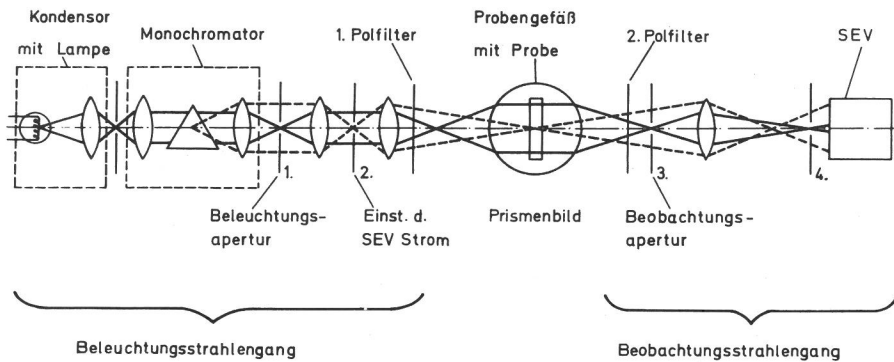


Bild 11: Beleuchtungs- und Beobachtungsstrahlengang des Meßaufbaus nach Bild 10. Die Probe befindet sich in einem Plexiglaszylinder. Um innere Reflexionen zu vermeiden, werden die Brechzahlunterschiede durch eingefülltes Glycerin ausgeglichen. Die mit den Blenden 1,3 eingestellte Beleuchtungs- und Beobachtungspertur betrug jeweils ca. 1° . Mit Blende 2 konnte - ohne Änderung der Beleuchtungspertur - der Photomultiplierstrom eingestellt werden.

lich einstellen, wobei die jeweilige Stellung an einer Kreisskala mit Nonius auf ca. $0,1^\circ$ genau abgelesen werden konnte, während der andere Arm mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von ca. 1,5 cm/s quasi den ganzen Winkelbereich abtasten konnte.

Die Probe im Zentrum des Goniophotometers wurde mit einem lichtstarken Projektor über einen Prismenmonochromator sowie dem in Bild 11 näher beschriebenen Beleuchtungsstrahlengang ausgeleuchtet, während das von der Probe reflektierte bzw. durchgelassene Licht über einen relativ einfach gebauten Beobachtungsstrahlengang von einem Photomultiplier registriert werden konnte.

Die Messungen wurden in einem verdunkelten, klimatisierten Raum durchgeführt.

6.11 Die Probe

Die Probe befand sich im Innern eines Plexiglaszylinders von 15 cm Höhe und 5 cm Durchmesser, der von außen mit temperiertem, gut entgastem, destilliertem Wasser umspült war. Die Wassertemperatur wurde mit einem Thermostaten auf ca. $\pm 0,05^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Der äußere Glaszylinder des Probengefäßes aus Herasil von 12 cm Durchmesser, Wandstärke 4 mm war spannungs- und nahezu schlierenfrei. Die Spannungsfreiheit des Probengefäßes mit Plexiglaszylinder wurde visuell zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern überprüft. Der im Vinidurdeckel des Probengefäßes eingeklebte Plexiglaszylinder wurde in einer zentralen Bohrung im Boden des Probengefäßes geführt, sodaß Probengefäß und Plexiglaszylinder eine koaxiale Anordnung bildeten.

Die eigentliche Probe war entweder eine Dünnschicht-Küvette der Fa. Zeiss aus Flintglas, wenn Schichtdicken von 100, 200 oder 500 μm untersucht werden sollten, oder eine selbstgefertigte Probe für Schichtdicken unter 100 μm . Die Küvetten konnten von außen in einen mit reinem Glycerin gefüllten, rechteckförmigen Spalt im Zentrum des Plexiglaszylinders ein- und ausgeführt werden. Das Glycerin verhinderte das Auftreten störender Reflexionen im Probengefäß, wenn sich zwischen Plexiglaszylinder und Glasküvette ein Luftspalt befand. Der Angleich der Brechungs-

indizes im Probengefäß war so gut, daß mit bloßem Auge fast keine Reflexe erkennbar waren, sobald die Probensubstanz im flüssig-isotropen Aggregatzustand vorlag oder die Küvette mit Glycerin gefüllt war.

Die Temperaturkonstanz am Ort der Probe wurde - vor den eigentlichen optischen Messungen - mit einem Miniaturthermoelement kontrolliert. Bei einer Temperaturauflösung von ca. $0,05^\circ\text{C}$ konnten keinerlei Kurzzeitschwankungen festgestellt werden und auch die Langzeitdrift verschwand nach einer Einlaufzeit von ca. 1h.

Die selbstgefertigten Küvetten wurden aus passend zugeschnittenen Objektträgern von 1 mm Dicke hergestellt. Hierzu wurden die passend zugeschnittenen Glasscheiben zunächst in 10% Schwefelsäure ca. 15 min gekocht und anschließend ca. 20 min in einer alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung geschüttelt. Nach ca. 10 min in 20% Wasserstoffperoxid-Lösung konnten die Gläser abschließend mit dest. Wasser abgespült werden. Wenn sich beim Trocknen der Wasserfilm gleichmäßig zurückzog, ohne abzureißen, wurde die Glasoberfläche als hinreichend sauber angesehen, andernfalls wurde der Reinigungsvorgang wiederholt.

Die Ebenheit zweier gut gereinigter Glasoberflächen wurde visuell durch Beobachten der farbigen Newtonschen Ringe bei Einfall weißen Lichtes kontrolliert. Auf diese Weise wurden passende Proben mit besonders intensiven, großflächigen Farbringen und farblosen Innenflächen ausgesucht, da hier auf Interferenzen niedriger Ordnung d. h. auf Planparallelität des Luftspaltes zwischen den Glasplatten geschlossen werden konnte. In den farblosen Bereichen, zwischen den intensiven Farbringen, war der mittlere Abstand kleiner als eine halbe Lichtwellenlänge. Die so ausgesuchten Glasoberflächen wurden anschließend mit sauberem Linsenpapier in Längsrichtung ca. 15 min gerieben und die sich dabei absetzenden Faserreste sorgfältig entfernt. Durch diese Maßnahme sollte eine gute Orientierung der Probensubstanz erreicht werden. Spätere Versuche mit nicht geriebenen Glasoberflächen zeigten jedoch, daß offenbar die Strömungsorientierung beim späteren Einfließen der Meßsubstanz in die Küvette zur Orientierung ausreichte.

Zwischen beide Glasoberflächen wurden anschließend zwei Molybdändrähte von 20 µm Durchmesser ca. je 3 mm vom Rand entfernt gebracht. Die Glasplatten mit den dazwischen befindlichen Drähten wurden anschließend auf einer Koflerheizbank auf ca. 50-80 °C temperiert. Anschließend wurden die Ränder der Probe mit Aralditkleber geschlossen, wobei der Kleber vorsichtig mit einer Rasierklinge an den Luftspalt zwischen den Glasplatten gebracht wurde, von wo aus er durch Kapillarwirkung den Zwischenraum vom Plattenrand zum Molybdändraht ausfüllte. Die zugeführte Klebermenge konnte dabei so gut dosiert werden, daß kein Kleber über den Draht hinaus in den Innenraum der Küvette gelangen konnte. Während dieser Arbeiten, bis zum Aushärten des Klebers, wurde die obere Glasplatte mit einem Gewicht gegen die untere gedrückt. Es mußte Vorsorge getroffen werden, daß sich während des Aushärtens die Küvettenwände nicht gegeneinander verschoben.

Von einer der beiden offenen Stirnseiten der halbfertigen Küvette konnte anschließend die zu untersuchende Substanz in flüssig-isotroper Phase - und nach längeren Wartezeiten auch in der cholesterinischen Phase - durch Kapillarwirkung in den Innenraum der Küvette einfließen. Hierbei kam es zu einer Strömungsorientierung, die besonders ausgeprägt war, wenn der gefüllte Bereich der Küvette - durch Verschieben auf der Koflerheizbank - sofort bis zum Erreichen der cholesterinischen Phase abgekühlt wurde. Nach Entfernen der gefüllten Küvette von der Heizbank wurde die Meßsubstanz bis zur fest-kristallinen Phase abgekühlt. In diesem Zustand wurden die Enden der Küvette gesäubert und ebenfalls mit Aralditkleber verschlossen. Nach Aushärten des Klebers - bei fester Probensubstanz - war die Küvette gebrauchsfertig. Durch Verunreinigung der Meßsubstanz mit Aralditkleber zeigten sich in Vorversuchen Farbänderungen innerhalb der cholesterinischen Phase. Farbänderungen wurden später an den Küvettenrändern nicht beobachtet, sodaß Störungen durch eindiffundierenden Kleber unwahrscheinlich sind.

6.12 Beleuchtungs- und Beobachtungsstrahlengang

Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe mit Kondensator verwendet, die, um Intensitätsschwankungen zu vermeiden, aus einem stabilisierten Netzgerät gespeist wurde. Der hiermit ausgeleuchtete Prismenmonochromator der Fa. Zeiss lieferte quasi monochromatisches Licht einer einstellbaren Bandbreite von 2 nm im Wellenlängenbereich von 360 bis ca. 800 nm, von dem letztlich wegen der spektralen Empfindlichkeit des Photomultipliers, dem Emissionsspektrum der Absorptionseigenschaften des Plexiglasses, nur ein Bereich von ca. 400-700 nm ausgenutzt werden konnte.

Der Beleuchtungsstrahlengang war so ausgelegt, daß die Probe mit nahezu parallelem Licht der Halogenlampe ausgeleuchtet wurde, wobei die abbildenden Eigenschaften der Probenhalterung,

insbesondere des Plexiglaszylinders berücksichtigt werden mußte. Die Beleuchtungsapertur war durch die Blende 1 begrenzt, sie lag bei ca. 1 °. Auf der Probenoberfläche wurde gleichzeitig ein Bild der beugenden Prismenoberfläche entworfen, sodaß es - durch Ändern der Blende 2 - möglich war, die Intensität und damit den Photomultiplierstrom unabhängig von der Beleuchtungsapertur zu ändern.

Die ersten Untersuchungen wurden so durchgeführt, daß bei allen Einfalls- und Beobachtungswinkeln der durch die Beobachtungsapertur definierte Meßfleck stets kleiner war als der ausgeleuchtete Probenbereich, d. h. es wurden Leuchtdichtemessungen vorgenommen. Hierbei wird der nach dem Gesetz von Lambert:

$$I_{\vartheta} = I_0 \cos \vartheta \quad (62)$$

I_{ϑ} : Strahlungsleistung in Richtung ϑ

I_0 : Strahlungsleistung in Richtung $\vartheta=0$

ϑ : Beobachtungswinkel, gemessen gegen die Normale

vorhandene Einfluß des Beobachtungswinkels eliminiert, da mit größer werdendem Beobachtungswinkel die Fläche des Meßflecks mit $1/\cos \vartheta$ zunimmt. Aus Intensitätsgründen und um möglichst kleine, homogen orientierte Oberflächenbereiche der Probe zu untersuchen, wurden schließlich alle Messungen als Lichtstärkemessungen durchgeführt, wobei bei allen Beobachtungswinkeln der Meßfleck stets größer als der auf der Probenoberfläche ausgeleuchtete Bereich war.

Mit der Blende 3 konnte schließlich die Beobachtungsapertur eingestellt werden, sie betrug ebenfalls ca. 1 °. Die Winkelauflösung der Gesamtapertur lag bei ca. 0,1 °; sie war maßgeblich durch die Abtastgeschwindigkeit des Beobachtungsstrahlenganges, kombiniert mit der Zeitkonstanten des Schreibers, sowie durch Unebenheiten (Schlieren) im äußeren Teil des Probengefäßes und mangelnde Rotationssymmetrie der Linsen begrenzt.

Beleuchtungs- und Beobachtungsstrahlengang enthielten außerdem Polarisationsfilter, um damit das von der Probe reflektierte bzw. durchgelassene Licht analysieren zu können.

Die Lichtmessung wurde mit einem 10-stufigen Photomultiplier vom Typ EMI 9592 A mit einer maximalen Empfindlichkeit bei ca. 450 nm durchgeführt.

6.13 Justierung und Calibrierung der Meßanordnung

Die Justierung und Calibrierung der Meßanordnung - insbesondere des Goniophotometers - nahm jeweils mehrere Tage in Anspruch. Zunächst wurde sichergestellt, daß die Goniometerarme in jeder Winkellage einen Winkel von 90 ° mit der Goniometerachse bildeten und die Goniometerachse genau vertikal stand. Hierzu waren Justierarbeiten am mechanischen Aufbau des Goniometers erforderlich.

Bei der optischen Justierung von Beleuchtungs- und Beobachtungsstrahlengang war die Stellung des Probengefäßes, im Zentrum des Goniometers, besonders problematisch, da es selbstabbildende Eigenschaften aufwies. Der Plexiglaszylinder mußte, um eine rechteckförmige, zentrale Öffnung für die Probe zu erhalten, aus zwei Teilen gefertigt werden, was dazu führte, daßerleicht unrund war, wodurch bei Beobachtungswinkeln über ca. 65° gegen die Probennormale gemessen, Abbildungsfehler auftraten. Außerdem mußte der rechteckförmige Spalt im Plexiglaszylinder größer sein als die Probe selbst, wodurch eine vertikale Verkippung der Probe eintrat, was bei den langen optischen Wegen zu erheblichen vertikalen Abweichungen des reflektierten Strahles führte. Daher mußte die Probe durch Distanzstücke arretiert und das Probengefäß durch drei zusätzliche Justierschrauben in vertikaler Richtung nachjustiert werden.

Die Calibrierung der Meßanordnung erfolgte bei Reflexionsmessungen dadurch, daß anstelle der Probe eine reflektierende, mit Glasoberflächen geschützte Silberschicht in das Probengefäß eingeführt wurde. Bei einem bestimmten Einfallswinkel wurde für jede Meßwellenlänge, in Schritten von 5 nm, bei einer Halbwertsbreite von 2 nm über den kontinuierlich veränderbaren Verstärkungsfaktor am Schreiber eingeregelt eine konstante Maximalamplitude am Schreiber eingestellt. Da der Reflexionsgrad der Silberprobe in dem Wellenlängenbereich von 400-700 nm nahezu 1 war, genügte es, die Calibrierung bei wenigen Einfallswinkeln durchzuführen ($10, 20, \dots, 60^\circ$).

Bei den späteren Messungen wurde bei jedem neuen Einfallswinkel zunächst die Silberprobe in den Strahlengang gebracht, der vorher ermittelte Verstärkungsfaktor eingestellt und die sich am Schreiber einstellende Maximalamplitude kontrolliert. Auf diese Weise konnte die unterschiedliche spektrale Bewertung der Meßapparatur - maßgeblich verursacht durch das Emissionsspektrum der Lichtquelle und die spektral unterschiedliche Empfindlichkeit des Photomultipliers - ausgeglichen werden.

Zur Kontrolle, ob die bei Verwendung der Testprobe gefundenen Verstärkungsfaktoren stimmten, wurde die eben beschriebene Messung mit abschwächenden Graufiltern im Beobachtungsstrahlengang wiederholt. Nach Berücksichtigung der Durchlaßcharakteristik der Graufilter konnten die vorher gefundenen Verstärkungswerte bestätigt werden.

Es ist zu bemerken, daß die zur Calibrierung verwendete Silberprobe eine ähnliche Richtcharakteristik in Reflexion aufwies wie die später untersuchten cholesterinischen Flüssigkeiten, wodurch das eben beschriebene Verfahren sinnvoll war.

6. 2 Meßergebnisse, Vergleich mit Aussagen der Theorie

Ähnlich wie bei den Röntgenstrukturuntersuchungen sollten sich die Messungen an cholesterini-

schen Flüssigkeiten nicht nur auf die Überprüfung der Reflexionsbedingung (30) beschränken, wie es in der Literatur bisher üblich war /26, 48, 49/, sondern nach Möglichkeit alle optischen Eigenschaften, insbesondere die Intensitäten der Reflexe mit erfassen.

Wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt, ist eine vollständige Strukturanalyse erst möglich, wenn die Lage der Reflexe und auch deren Intensität bekannt sind.

Die optischen Untersuchungen cholesterinischer Flüssigkeiten im sichtbaren Spektralbereich sind im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse leichter durchführbar, da zusätzliche Informationen über die Halbwertsbreite und den Polarisationsgrad reflektierten und durchgelassenen Lichtes sowie die optische Drehung der Probe gewonnen werden können, was im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlen aus versuchstechnischen Gründen kaum möglich ist.

6. 21 Überprüfung der Reflexionsbedingung

Da in den vorangegangenen Arbeiten /26, 48, 49/ die Meßanordnung sowohl als auch die Meßtechnik selbst nur unvollständig beschrieben wurden - es konnte z. B. nicht entnommen werden, ob eine Leuchtdichte oder Lichtstärkemessung durchgeführt wurde - sollen hier die bei der Messung beobachteten Phänomene beschrieben und diskutiert werden.

Wie in 6. 13 ausführlich beschrieben, wurden am Goniophotometer Lichtstärkemessungen vorgenommen. Zunächst wurde die Probe auf einer Koflerheizbank gleichmäßig temperiert und durch vorsichtiges, einsinniges Reiben der Küvettenwand in Längsrichtung nachorientiert. Die Temperatur des Probengefäßes hatte sich inzwischen nach 1-2 stündiger Einlaufzeit auf den in Vorversuchen ermittelten, zeitlich konstanten Wert eingestellt. Nachdem die auf etwa diese Temperatur vortemperierte Probe in den Plexiglaszylinder eingeführt wurde, änderte sich naturgemäß dort die Temperatur, sodaß die eigentliche Messung wiederum nach einer Wartezeit von ca. 1-2h beginnen konnte.

Vor Meßbeginn wurde visuell kontrolliert, ob die Probe bei Beleuchtung mit parallelem, weißem Licht über die ganze Oberfläche eine einheitliche Reflexionsfarbe zeigte. Wenn dies nicht der Fall war, wurde die Probe aus dem Plexiglaszylinder entfernt und vorsichtig auf der Koflerheizbank mehrfach durch Temperaturänderungen abwechselnd in die cholesterinische und fest-kristalline Phase gebracht, wobei sie ständig, durch einsinniges Reiben der Küvettenwand, unter vorsichtigem Druck nachorientiert wurde. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß alle vorher untersuchten Cholesterinester unter diesen Bedingungen im konoskopischen Strahlengang eines Polarisationsmikroskops ein gut ausgebildetes Isogyrenkreuz zeigten /78/, das bei Drehung des Mikroskoptisches stationär blieb und auch bei Ortsänderungen des Präparates Form und Lage behielt. Hieraus konnte auf eine gute Orientierung

der Proben geschlossen werden. Nachdem sich eine einheitliche Färbung auf der Koflerheizbank einstellte, wurden die Proben abermals in den Plexiglaszylinder eingeführt.

Bei einheitlicher Färbung der Probe konnte am Monochromator die Wellenlänge maximaler Reflexion eingestellt und die zeitliche Konstanz der Meßanzeige - zur Kontrolle der Temperaturdrift - über ca. 1h kontrolliert werden. Es ist zu betonen, daß eine Nachorientierung der Proben vor allem dann notwendig war, wenn die Mischung aus Chol.-Caprinat/Capronat untersucht wurde, da dort die Meßtemperaturen zwischen ca. 57,7 °C - 62,5 °C lagen, sodaß nach Abschluß einer Versuchsserie die Probensubstanz bei Zimmertemperatur kristallin wurde. Die andere Probensubstanz - Chol.-Äthoxy-Äthoxy - blieb auch bei Zimmertemperatur in der cholesterinischen Phase und somit über mehrere Tage gut orientiert.

Von der Probenoberfläche von 45 · 13 mm wurde jeweils nur ein Bereich von ca. 10 · 4 mm ausgeleuchtet, sodaß geringe Randstörungen das Meßergebnis nicht beeinflussen konnten. Die Wellenlänge maximaler Reflexion unter dem Einfallswinkel ϑ_E konnte relativ leicht ermittelt werden, wenn die Probe unter dem Reflexionswinkel $\vartheta_A = \vartheta_E$ visuell betrachtet wurde. Wurde nämlich die Probe gleichzeitig unter dem Winkel ϑ_E mit dem zusätzlichen weißen Licht einer Taschenlampe und dem quasi monochromatischen Meßlicht beleuchtet, konnte die Wellenlänge am Monochromator solange verändert werden, bis das an der Probenoberfläche reflektierte Meßlicht und das aus der weißen Lichtquelle stammende und von der Probe reemittierte farbige Referenzlicht visuell gleich waren. Die so gefundene Einstellung am Monochromator brauchte nur noch geringfügig um max ± 10 nm verändert zu werden, um die Wellenlänge maximaler Reflexion zu finden.

Bild 12 zeigt die bei kontinuierlicher Änderung des Beobachtungswinkels gewonnenen Schreiber-

kurven. Die Probensubstanz war Chol. Äthoxy-Äthoxy bei einer Probentemperatur von 27 °C, die Probendicke betrug 20 µm. Bei einem Einfallswinkel von $\vartheta_E = 20^\circ$ lag die Wellenlänge maximaler Reflexion bei $\lambda_{\vartheta_E} = 617,5$ nm. Dem direkt unter dem Reflexionswinkel $\vartheta_E = \vartheta_A$ auftretenden schmalen Maximum mit einer Halbwertsbreite von ca. 1° ist ein breiteres, flacheres Maximum mit einer Halbwertsbreite von $7,5 \cdot 10^0$ überlagert. Bei nur geringfügiger Änderung der Wellenlänge des einfallenden Meßlichtes nimmt das Hauptmaximum ab, tritt aber stets mit konstanter Halbwertsbreite unter dem Reflexionswinkel auf, während das Nebenmaximum geringfügig abnimmt und seine Winkellage in definierter Weise ändert. Beim Übergang zu größeren Wellenlängen wandert es zu größeren Beobachtungswinkeln und umgekehrt.

Die Erklärung dieser Erscheinung wurde schon im Abschnitt 3.61 gegeben. Nach Bild 4 besteht die partiell orientierte cholesterinische Flüssigkeit aus zwei parallel zu den Küvettenwänden orientierten Randschichten, zwischen denen statistisch orientierte Domänen auftreten. Von den orientierten Randschichten stammt im wesentlichen das unter dem Reflexionswinkel beobachtete Hauptmaximum, während das breitere Nebenmaximum von den einzelnen Domänen herrührt. Die Änderung der Winkellage des Nebenmaximums kommt dadurch zustande, daß bei Änderung der Wellenlänge einfallenden Lichtes - infolge der Reflexionsbedingung (30) - Domänen mit anderen Winkellagen der Schraubungsachsen zur Reflexion kommen. Da die Orientierung innerhalb der Domänen nicht so gut wie in den orientierten Randschichten und außerdem ihre räumliche Ausdehnung wesentlich kleiner ist, weisen die Nebenmaxima gegenüber den Hauptmaxima größere Halbwertsbreiten auf.

In Bild 13 ist der Wert des Hauptmaximums als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Meßsubstanz war auch hier Chol.-Äthoxy-Äthoxy bei 27 °C. Die Calibrierung der Meßanordnung mit

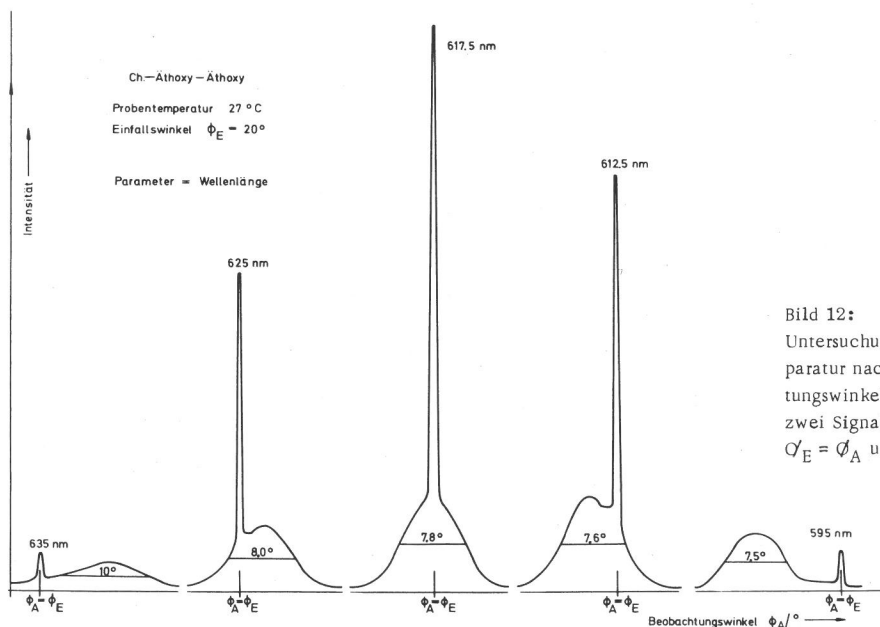


Bild 12:
 Untersuchung cholesterinischer Flüssigkeiten mit der Apparatur nach Bild 10. Signalthöhe als Funktion des Beobachtungswinkels ϑ_A , bei festem Einfallswinkel ϑ_E . Es liegen zwei Signalanteile vor. Der schmale Hauptreflex unter $\vartheta_E = \vartheta_A$ und ein breiterer Nebenreflex (HWB: $7,5 \cdot 10^0$)

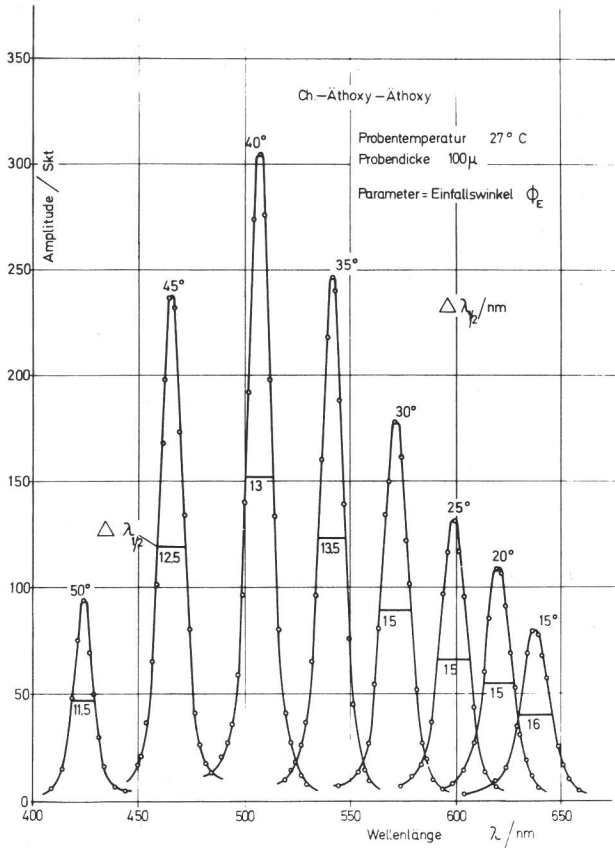


Bild 13:
Die spektralen Remissionskurven für verschiedene Einfallswinkel ϕ_E . Die Wellenlänge maximaler Reflexion verschiebt sich mit größer werdenden Einfallswinkeln zu kürzeren Wellenlängen. Hierbei nimmt die Halbwertsbreite ab.

der Silberprobe wurde einmalig für einen Einfallswinkel von $\theta_E = 30^\circ$ vorgenommen, weshalb die Amplituden bei Einfallswinkeln über ca. $\theta_E = 40^\circ$ abfielen. Bei späteren Messungen des Reflexionsfaktors bei verschiedenen Einfallswinkeln wurde die Kalibrierung über den ganzen Winkelbereich ausgedehnt und der hier auftretende Abfall sorgfältig auskorrigiert. Parameter der einzelnen Meßkurven ist der Einfallswinkel θ_E , die in den Kurven außerdem enthaltenen Werte sind die gemessenen Halbwertsbreiten, die bei einer Verschiebung der Maxima zu größeren Wellenlängen größer werden.

Die Messungen wurden mit linear polarisiertem Licht, dessen Polarisationssebene senkrecht zur Einfallsebene stand, durchgeführt. Mit zunehmendem Einfallswinkel θ_E wird - analog zur Reflexionsbedingung (30) - eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen beobachtet.

Ähnliche Resultate konnten auch mit Chol. -Caprinat/Capronat - Bild 14 - erzielt werden. Hier betrug die Probestemperatur $57,7^\circ\text{C}$. Auffällig sind die im Vergleich zu Bild 14 wesentlich größeren Halbwertsbreiten.

Werden die Maxima der Kurven in Bild 13/14 als Funktion des Einfallswinkels θ_E aufgetragen, sollte sich die Reflexionsbedingung (30) ergeben. In Bild 15 sind entsprechende Messungen an Chol. -Äthoxy-Äthoxy bei 26°C , Probestärke

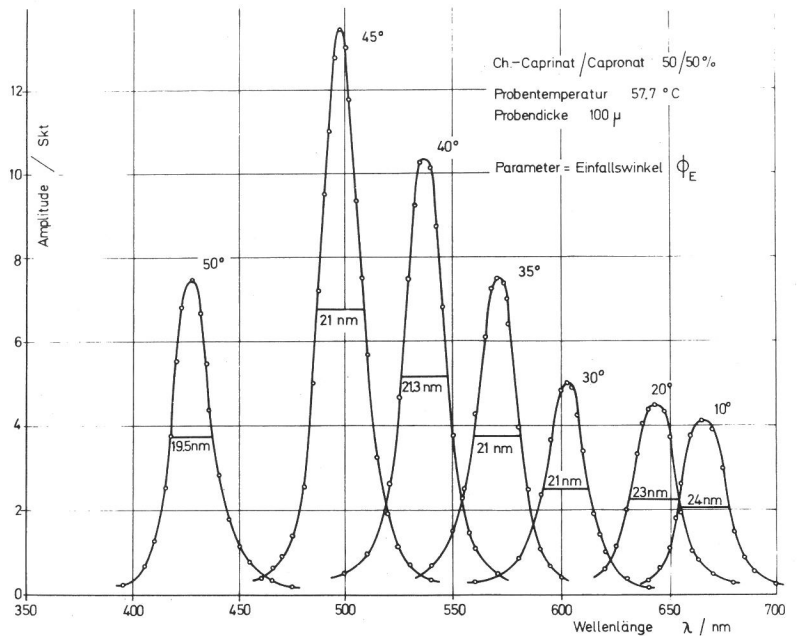


Bild 14:
Zur spektralen Reflexion cholesterinischer Flüssigkeiten. Aufgetragen ist die Signalhöhe am Photomultiplierausgang als Funktion der Wellenlänge, Parameter - wie in Bild 13 - ist der Einfallswinkel ϕ_E . Im Vergleich zu Bild 13 wurden am Ch. -Caprinat/Capronat größere Halbwertsbreiten gemessen.

$20\ \mu\text{m}$, mit natürlichem, quasimonochromatischem Licht aufgenommen worden. Die durchgezogene Kurve entspricht der Reflexionsbedingung (30), die auch in Transmission gelten muß, nur daß anstelle eines Maximums in Reflexion ein Minimum in Transmission auftritt.

Bei Winkeln oberhalb $\theta_E = 35^\circ$ weichen die Meßergebnisse geringfügig von der durchgezogenen Kurve ab, was besonders bei Messungen im reflektierten Licht beobachtet wurde. Die Meßwerte liegen eindeutig zu hoch.

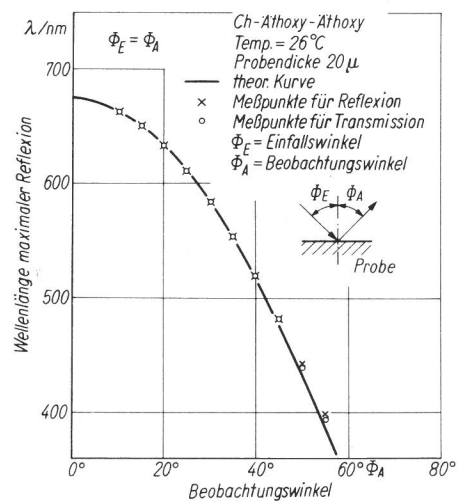


Bild 15:
Wellenlänge maximaler Reflexion als Funktion des Einfallswinkels, der - in Reflexion gleich dem Beobachtungswinkel ist - . Die Kreise kennzeichnen die im Durchlicht - bei verschiedenen Einfallswinkeln ϕ_E - gemessenen Wellenlängen minimaler Transmission. Abweichungen der Meßwerte von der theoretischen Kurve treten bei großen Einfallswinkeln auf.

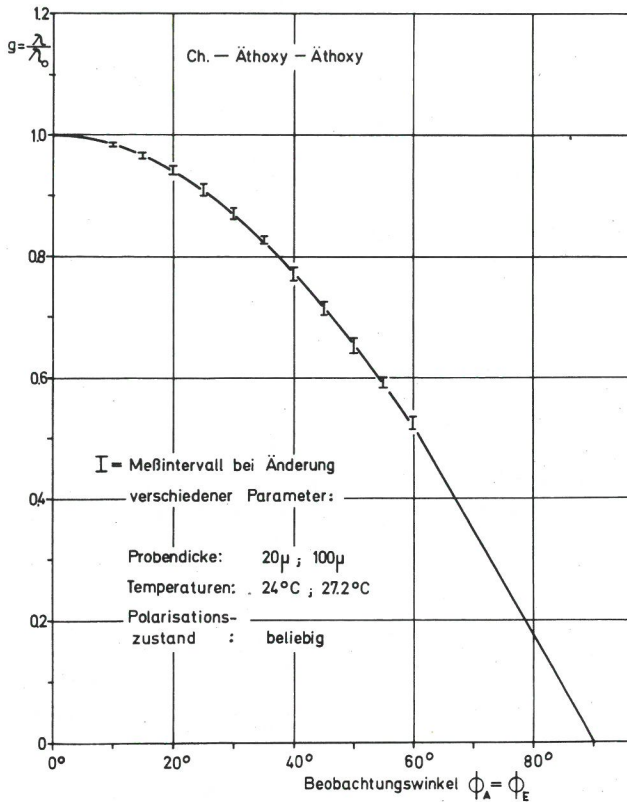


Bild 16:

Überprüfung der normierten Reflexionsbedingung bei Variation unterschiedlichster Meßparameter, wie Probendicke, Probestemperatur, Polarisationszustand des einfallenden Lichtes. In ein Meßintervall fallen jeweils 12 Meßpunkte. Durchgezogene Kurve: berechnet.

Die Reflexionsbedingung (30) läßt sich auch so prüfen, daß der Quotient aus der Wellenlänge maximaler Reflexion bei dem Einfallswinkel θ_E und dem Einfallswinkel $\theta_E=0$ aufgetragen wird. In dieser normierten Darstellung sollte sich unabhängig von Probensubstanz, Probendicke, Temperatur und Polarisationszustand des einfallenden Lichtes immer eine Kosinusfunktion ergeben.

Diese Forderung ist so gut erfüllt - Bild 16 - daß jeweils 12 Meßpunkte eng zusammenfallen. Bei drei Polarisationszuständen des einfallenden Lichtes - natürliches und linear polarisiertes Licht, dessen elektrischer Vektor parallel und senkrecht zur Einfallsebene lag, wurden bei zwei Objekttemperaturen je zwei Proben unterschiedlicher Dicke in Reflexion untersucht. Um die Übersicht zu wahren, wurden Meßintervalle angegeben, die jeweils 12 Meßpunkte enthalten.

Die Ursachen für die bei größeren Einfallswinkeln auftretenden Abweichungen von der Theorie sind einmal darin zu sehen, daß der Abgleich der Brechungsindizes innerhalb des Plexiglaszylinders unvollständig war. Daher wurden der Brechungsindex des verwendeten Koppelmediums Glycerin als Funktion von Wellenlänge und Temperatur gemessen und die durch Brechzahlunterschiede im Plexiglaszylinder verursachten Winkelabweichungen des reflektierten Strahles abgeschätzt. Die so korrigierten Meßpunkte - Bild 17 - liegen

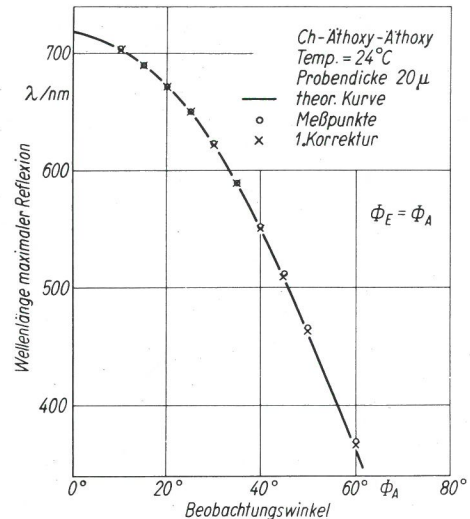


Bild 17 Zur Reflexionsbedingung:

Die in Bild 15 bei großen Einfallswinkeln gefundenen Abweichungen der Meßwerte von der theoretischen Kurve lassen sich durch noch vorhandene Brechzahlunterschiede im Probengefäß und dadurch verursachte Richtungsänderungen des reflektierten Strahls erklären. Die 1. Korrektur berücksichtigt diesen Effekt.

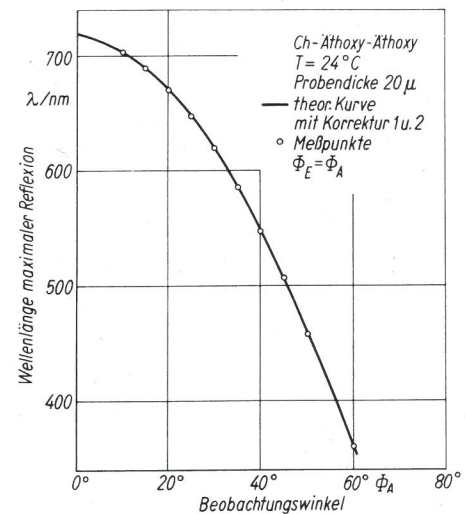


Bild 18 Zur Reflexionsbedingung:

Die auch nach der Brechzahlkorrektur nach Bild 17 noch vorhandenen Abweichungen der Meßwerte von der theoretischen Kurve lassen sich durch die Richtungsabhängigkeit der Hauptbrechungsindizes in cholesterinischen Flüssigkeiten verstehen. (Korrektur 2)

bereits wesentlich günstiger, doch treten bei extremen Winkellagen oberhalb $\theta_E=50^\circ$ noch immer Abweichungen auf.

Die restlichen Abweichungen lassen sich nach Bild 18 so verstehen, daß die Hauptbrechungsindizes innerhalb cholesterinischer Flüssigkeiten richtungsabhängig sind, was bisher in /26, 48, 49/ nicht beachtet wurde. Wie in 3. 61 abgeleitet, ergibt sich dadurch eine gegenüber (30) etwas modifizierte Abhängigkeit (45), mit der auch noch die verbleibenden Abweichungen von der Theorie erklärt werden können. In Bild 18 bedeuten die Korrekturen 1, 2 einmal die Winkelkorrektur und die Brechzahlkorrektur.

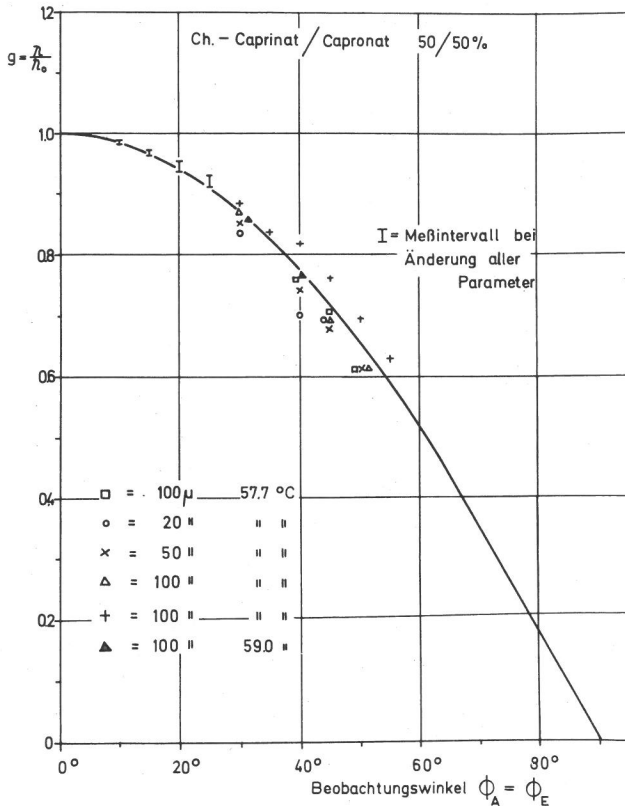


Bild 19: Überprüfung der normierten Reflexionsbedingung: Die an Chol.-Caprinat/Capronat gemessenen Meßpunkte streuen - Vergleich zu Bild 16 - wesentlich stärker, doch ist auch hier die normierte Reflexionsbedingung erfüllt.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch an Chol.-Caprinat/Capronat gefunden, wie z. B. die bei unterschiedlichen Parametern wie Probestemperatur und Küvettendicke gefundenen Meßwerte in Bild 19 zeigen. Naturgemäß sind hier die Streuungen - gegenüber den an reinen Cholesterinestern gemessenen Werten - erheblich größer.

6.22 Das Reflexionsverhalten im Halbraum

Sind Einfallswinkel und Beobachtungswinkel verschieden, so stammt das dabei registrierte, intensitätsschwächere "Nebenlicht" nach Bild 12 aus den mit ihren molekularen Schraubungsachsen unterschiedlich orientierten Domänen.

Bei den an Chol.-Äthoxy-Äthoxy - Bild 20 - gemessenen Werten ist die Differenz zwischen Einfallswinkel und Beobachtungswinkel als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Es handelt sich hierbei um die Wellenlänge, bei der der höchste Wert des Nebenmaximums erreicht wird. Zu erwähnen ist, daß mit zunehmender Probestärke das Größenverhältnis von Neben- zu Hauptmaximum zunahm, da das aus dem weniger gut orientierten Probeninnern reflektierte Nebenlicht anteilmäßig größer wurde. Gleichzeitig steigt dabei die Zahl statistisch orientierter Domänen, wodurch das Nebenlicht in immer extremere Winkellagen reflektiert werden konnte.

Die in Bild 21 durchgezogenen Kurven wurden

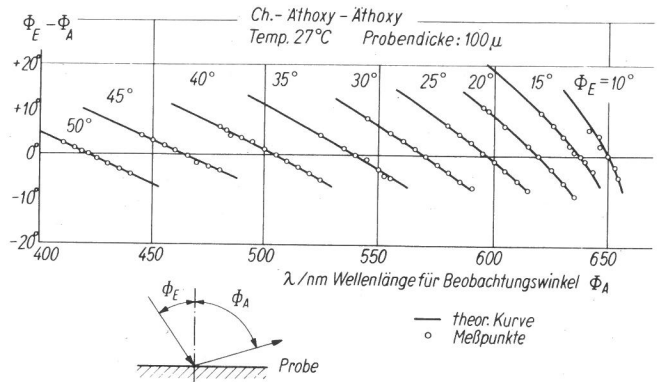


Bild 20: Überprüfung der allgemeinen Reflexionsbedingung, bei der Einfallswinkel und Beobachtungswinkel Φ_E, Φ_A verschieden sind. Derartige Reflexionen entstehen im Probeninnern, an der Grenzfläche benachbarter, in ihren molekularen Schraubungsachsen unterschiedlich orientierten Domänen nach Bild 4.

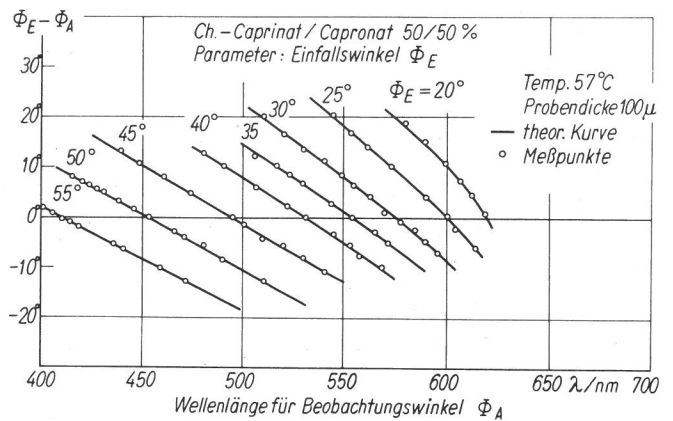


Bild 21: Überprüfung der allgemeinen Reflexionsbedingung für $\Phi_E = \Phi_A$ an einer Mischung cholesterinischer Flüssigkeiten

nach der in Abschnitt 3.6 abgeleiteten Gleichung (45) berechnet, sie beschreiben die Meßwerte sehr gut.

6.23 Die spektrale Halbwertsbreite

In der Theorie der Interferenzspektrometer ist die spektrale Halbwertsbreite des reflektierten bzw. durchgelassenen Lichtes von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, der Güte des Resonators, seinen Abmessungen und Aperturen abhängig.

Für näherungsweise - im Verhältnis zur Lichtwellenlänge - unendlich ausgedehnte Systeme, wie z. B. Perot-Fabry-Interferometer, ein- und mehrschichtige Interferenzfilter u. a. ergibt sich die Halbwertsbreite zu:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{z \cdot n} \quad (62)$$

$\Delta\lambda$: Halbwertsbreite, λ : Meßwellenlänge, z : Ordnungszahl, n : Zahl interferierender Lichtbündel

Hierin bedeuten z die Ordnungszahl der Interfe-

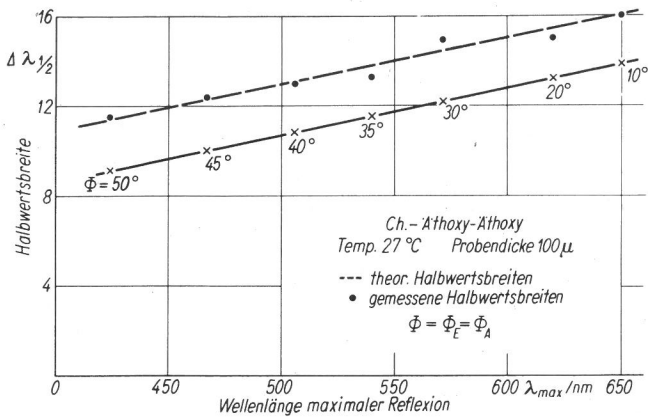


Bild 22:
Gemessene und berechnete Halbwertsbreite spektraler Reflexion bei verschiedenen Einfallswinkeln Φ_E . Theoretisch sollte sich nach Gleichung (35) ein linearer Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Wellenlänge maximaler Reflexion ergeben. Die Halbwertsbreite ist dabei nur abhängig von der Wellenlänge maximaler Reflexion, nicht aber von anderen Meßparametern, wie z.B. dem Einfallswinkel Φ_E .

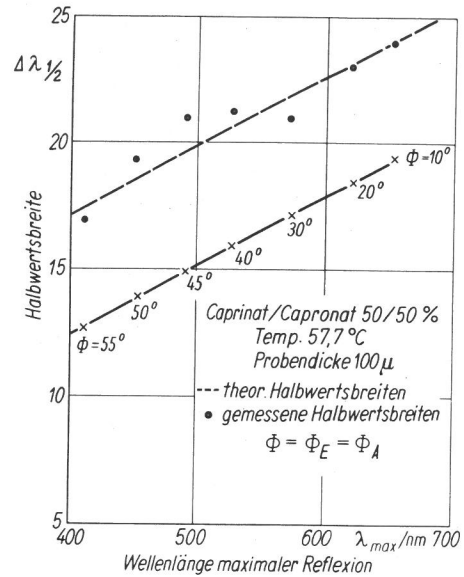


Bild 24:
Halbwertsbreite spektraler Reflexion gemessen bei verschiedenen Einfallswinkeln Φ_E . Meßsubstanz war Chol.-Caprinat/Capronat.

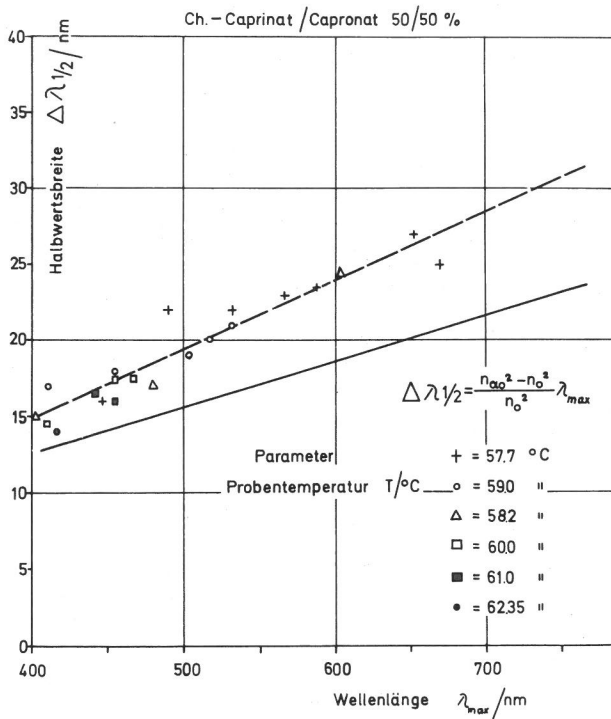


Bild 23:
Zur Halbwertsbreite spektraler Reflexion. Variiert wurde die Probestemperatur und damit die Wellenlänge maximaler Reflexion. Die gemessene Halbwertsbreite ist nur abhängig von der Wellenlänge maximaler Reflexion, nicht aber von der Probestemperatur oder anderen Meßparametern.

renz, d. h. die Zahl der im Gangunterschied interferierender Lichtbündel enthaltenen Wellenlängen und n die Zahl der zur Interferenz gelangenden Bündel. Da bei cholesterinischen Flüssigkeiten nur Interferenzen 1. Ordnung beobachtet werden /50/, /26/, kann, bei bekannter Halbwertsbreite und Wellenlänge im Reflexionsmaximum, die Zahl der zur Interferenz gelangenden Bündel abgeschätzt werden.

Bei einer Wellenlänge maximaler Reflexion von 600 nm sind für Chol.-Äthoxy-Äthoxy Halbwertsbreiten um 15 nm - Bild 22 - für Chol.-Caprinat/Capronat um 25 nm - Bild 23 - gemessen worden. Die Zahl interferierender Bündel beträgt daher für Chol.-Äthoxy-Äthoxy ca. 40, für Chol.-Caprinat/Capronat ca. 25.

Bleibt die Zahl interferierender Bündel unabhängig von der Wellenlänge maximaler Reflexion etwa konstant - was bedeutet, daß die Güte des Resonators wellenlängenunabhängig ist, sollte die Halbwertsbreite mit der Wellenlänge linear zunehmen, was nach Bild 22/23 auch der Fall ist.

Die Halbwertsbreite läßt sich nach Gleichung (35) in Abschnitt 3. 51 berechnen, sofern die relative Doppelbrechung bekannt ist. Die bei verschiedenen Einfallswinkeln und damit unterschiedlichen Wellenlängen maximaler Reflexion am Chol.-Äthoxy-Äthoxy gemessenen Halbwertsbreiten liegen deutlich über den gemessenen Werten - Bild 22 -. Dies konnte auch bei Messungen an Chol.-Caprinat/Capronat bei verschiedenen Probestemperaturen und Einfallswinkeln Φ_E bestätigt werden.

Ein unmittelbarer Hinweis für eine Erklärung der zu großen Halbwertsbreiten ist die verhältnismäßig geringe Zahl der miteinander interferierenden Bündel, wenn linear polarisiertes, monochromatisches Licht, dessen Wellenlänge die Reflexionsbedingung erfüllt, in die cholesterinische Flüssigkeit eindringt. Ursache hierfür dürfte die endliche Schichtdicke der nur am Küvettenrand gut orientierten cholesterinischen Flüssigkeit sein sowie noch vorhandene Störungen innerhalb dieser Schicht, wodurch weitere Mehrfachreflexionen unterbunden werden.

Erstaunlich ist, daß die gemessenen Halbwertsbreiten nur von der Wellenlänge maximaler Reflexion abhängen, was nach (35) sofort einleuchtend

tet, da die relative Doppelbrechung nahezu konstant ist, d. h. sich nur geringfügig mit der Meßwellenlänge ändert. Es wird daher eine lineare Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Wellenlänge erwartet, was auch experimentell bestätigt werden konnte. Wie aus den Bildern 22/24 zu entnehmen, ist es für die Halbwertsbreite belanglos, ob eine Änderung der Meßgeometrie oder Proben temperatur vorgenommen wird, wenn nur die Wellenlänge maximaler Reflexion konstant bleibt. Diese Tatsache ist eine weitere, starke Stütze der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten.

Wie auch aus den größeren Halbwertsbreiten geschlossen werden kann, ließ sich die Mischung Chol. -Caprinat/Capronat schlechter orientieren als die reine Substanz Chol. -Äthoxy-Äthoxy. Es ist zu vermuten, daß die Halbwertsbreiten der spektralen Remissionskurven ein Maß für den Ordnungsgrad cholesterinischer Flüssigkeiten darstellen.

Diese Vermutung kann auch für das durchgelassene Licht aufrechterhalten werden. Allgemein war die Halbwertsbreite des transmittierten Lichtes um nahezu den Faktor zwei größer als die des reflektierten Anteils, was wiederum auf eine noch vorhandene Desorientierung der Proben zurückgeführt werden muß. Diese geringe Desorientierung wirkt sich im reflektierten Licht wegen der kleinen Eindringtiefe - nicht so stark aus wie im Durchlicht. Auf eine genaue Auswertung der in Transmission gemessenen Werte wurde daher verzichtet.

6.24 Die optische Drehung

Die optische Drehung zu messen, war wie alle Untersuchungen im Durchlicht besonders problematisch, da infolge unterschiedlich orientierter Domänen im Probeninnern die Meßwerte stark streuten und dadurch die Reproduzierbarkeit mangelhaft war.

Mit der Meßanordnung nach Bild 10 gelang es, unter Benutzung der Polarisationsfilter 1, 2 die optische Drehung der Proben als Funktion von Wellenlänge und Temperatur für verschiedene Einfallswinkel zu messen. Da die Messungen - bei schlechter Reproduzierbarkeit - sehr langwierig waren, wurden nur wenige Messungen - bei konstanter Proben temperatur durchgeführt, um wenigstens qualitative Aussagen zu erhalten.

Es wurden Polarisationsfilter der Fa. Phywe mit 1°-Teilung verwendet. Die Reproduzierbarkeit einer Einstellung lag bei $\pm 1..2^\circ$, was bei dieser einfachen Meßanordnung verständlich ist.

In Bild 25/26 sind die an Chol. -Äthoxy-Äthoxy gemessenen optischen Drehwerte als Funktion der Wellenlänge einfallenden Lichtes - bei konstanter Proben temperatur - aufgetragen. Wie nach der De Vries-Theorie und der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten zu erwarten, nimmt die optische Drehung mit wachsender Wellenlänge zunächst zu; um ein Maximum zu durchlaufen und bei einer bestimmten Wellenlänge ihr Vorzei-

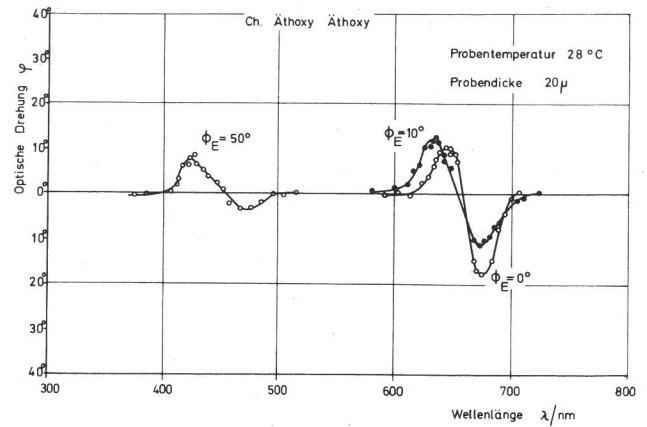


Bild 25:

Messung der optischen Drehung als Funktion der Wellenlänge einfallenden, linear polarisierten Lichtes. Parameter ist der Einfallswinkel ϕ_E . Die Messung bestätigt qualitativ die Änderung der optischen Drehung mit der Wellenlänge nach Gleichung (41) der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten, insbesondere die Abnahme der Drehwerte mit zunehmendem Einfallswinkel, sowie die Verschiebung der Inversionswellenlänge ($\varphi = 0$) mit dem Einfallswinkel ϕ_E .

- chen umzukehren. Danach wiederholt sich der eben beschriebene Verlauf, nur mit anderem Vorzeichen der optischen Drehung. Die Wellenlänge, bei der die optische Drehung ihr Vorzeichen ändert, wird Inversionswellenlänge genannt, sie ist - bis auf Abweichungen um ± 30 nm - identisch mit der Wellenlänge maximaler Reflexion bzw. minimaler Transmission. Inversionswellenlänge, Wellenlänge maximaler Reflexion und minimaler Transmission ändern sich in derselben Weise - nach der Reflexionsbedingung (30) - mit dem Einfallswinkel ϕ_E . Die Meßkurven waren immer leicht asymmetrisch d. h. die beiden Kurvenäste waren nicht flächengleich. Es wurde allgemein beobachtet, daß sie mit größer werdenden Einfallswinkeln abnahmen und flacher wurden.

Aus der allgemeinen Theorie optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten ergibt sich nach (41), daß die optische Aktivität mit

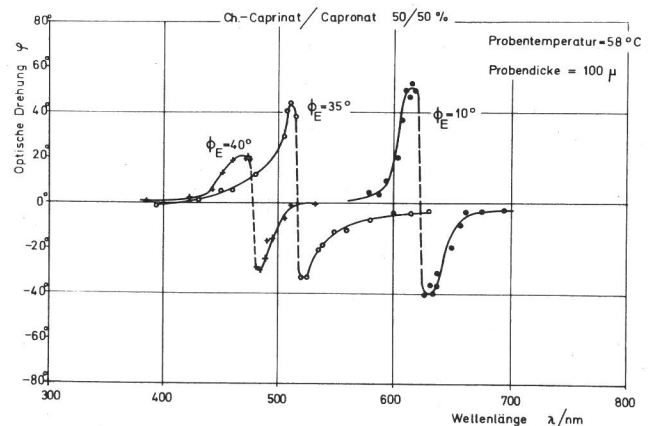


Bild 26:

Die optische Drehung als Funktion der Meßwellenlänge und verschiedene Einfallswinkel ϕ_E . Meßsubstanz war eine binäre Mischung von Cholesterinestern.

größer werdenden Einfallswinkeln bis auf null - bei streifender Inzidenz - abnehmen sollte. Die Theorie fordert weiterhin, daß die Inversionswellenlänge mit der Wellenlänge maximaler Reflexion und minimaler Transmission zusammenfallen soll. Die Messungen in Bild 25/26 bestätigen diese Aussagen qualitativ, quantitative Aussagen konnten die Messungen aus den angeführten Gründen nicht liefern.

Beachtenswert ist, daß die Halbwertsbreiten der spektralen Transmissionskurven etwa gleich den Halbwertsbreiten der Meßkurven zur optischen Drehung sind.

6. 25 Der spektrale Reflexionsgrad

Als spektraler Reflexionsgrad unter dem Einfallswinkel ϕ_E wird das Verhältnis von reflektierter zu einfallender Strahlungsleistung für die Wellenlänge maximaler Reflexion bei einer Bandbreite von 2 nm definiert.

Zur Messung mußte für jeden Einfallswinkel ϕ_E die oben beschriebene Kalibrierung mit der Silberprobe wiederholt werden, um einen Abfall der Meßanzeige wie in Bild 13/14 zu verhindern.

Die Messungen in Bild 27 bestätigen qualitativ recht gut die in Anhang 9. 212 abgeleiteten Gleichungen (109, 110). Allerdings lagen die gemessenen Werte um 10 % für $\left| \frac{E_{roy}}{E_{eoy}} \right|^2$ und um 12 % für $\left| \frac{E_{rox}}{E_{eox}} \right|^2$ zu niedrig. Die E_{eoy} Meßkurven wurden

um diesen Betrag parallel verschoben, sodaß bei senkrechter Inzidenz in beiden Fällen auf einen Reflexionsgrad von 25 % normiert wurde.

$$\left| \frac{E_{roy}}{E_{eoy}} \right|^2, \quad \left| \frac{E_{rox}}{E_{eox}} \right|^2$$

Wie aus Bild A 1 im Anhang 9. 212 ersichtlich bedeuten:

die Reflexionsgrade für einfallendes, linear polarisiertes Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingt. Wie aus den Messungen in Bild 27 ersichtlich, wird mit größer werdendem Einfallswinkel senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht stärker reflektiert. Trifft daher natürliches Licht auf die Oberfläche einer cholesterinischen Flüssigkeit, wird der reflektierte Anteil mit größer werdendem Einfallswinkel immer stärker elliptisch und schließlich bei streifender Inzidenz linear polarisiert sein. Dieser Effekt läßt sich auch visuell, unter Verwendung eines Polarisationsfilters vor dem Auge des Beobachters, leicht beobachten und steht in Übereinstimmung mit den Beugungsexperimenten von E. Sackmann et al /50/ mit Laserlicht, wo die Reflexe 1. und höherer Ordnung linear polarisiertes Licht enthielten.

Ein weiterer, interessanter Hinweis für die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen ergab sich bei der Messung der Elliptizität f des Durchfallenden Lichtes - Bild 28 -. Nach Abschnitt 3. 51, Gleichung (44a), muß die Elliptizität des

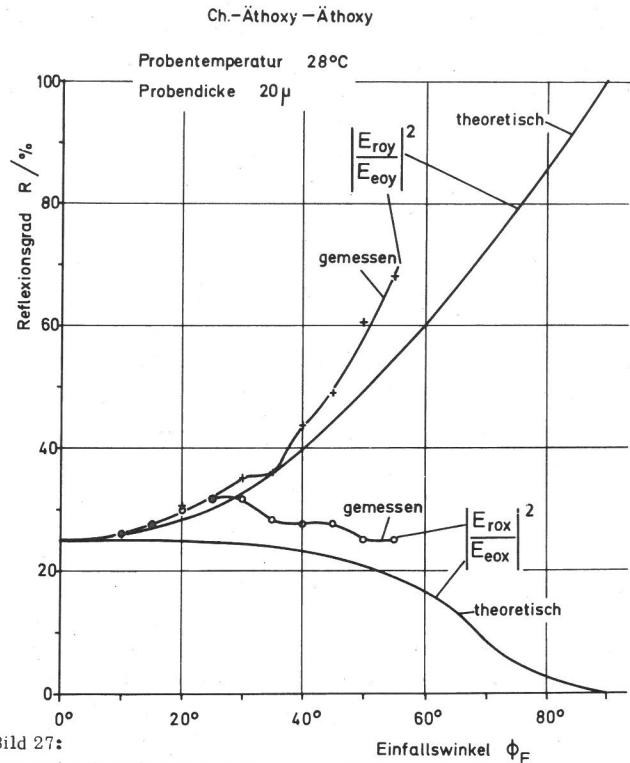


Bild 27: Der spektrale Reflexionsgrad R , jeweils für die Wellenlänge maximaler Reflexion für verschiedene Einfallswinkel ϕ_E . Die Messung erfolgte mit linear polarisiertem Licht, dessen Polarisationsebene senkrecht- R_s - und parallel- R_p - zur Einfallsebene stand.

$$R_s = \left| \frac{E_{roy}}{E_{eoy}} \right|^2, \quad R_p = \left| \frac{E_{rox}}{E_{eox}} \right|^2$$

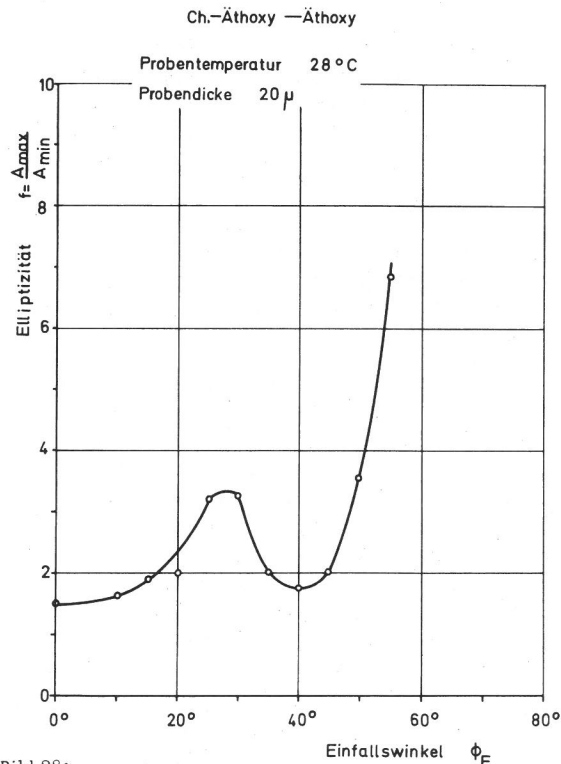


Bild 28: Zur Elliptizität transmittierten Lichtes in cholesterinischen Flüssigkeiten. Nach Bild 27 war das einfallende Licht linear, senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Bei einem Beobachtungswinkel von ca $\phi_E = 40^\circ$ wird eine der beiden, in cholesterinischen Flüssigkeiten angeregten, zirkular polarisierten Partialwellen totalreflektiert (Brewsterfall), sodaß reflektiertes und transmittiertes Licht zirkular polarisiert sind, d.h. $f_{\text{theoret.}} = 1$.

durchgehenden Lichtes mit größer werdendem Einfallswinkel θ_E nach:

$$f = \frac{E_{\max}^2}{E_{\min}^2} = \frac{A_{\max}}{A_{\min}} = f_{\theta_E}^2 = \frac{1}{\cos^2 \theta_E} \quad (66)$$

zunehmen. Die Messungen in Bild 28 bestätigen qualitativ diesen Verlauf, bis auf den Winkelbereich von ca 25° bis 45°, wo ein ausgeprägtes Minimum bei etwa $f=1,5$ vorliegt.

Bei Einfall senkrecht zur Einfallsebene, linear polarisierten Lichtes unter $\theta_E=40^\circ$, wird hinter der Probe nahezu zirkulares Licht beobachtet. Bei Vernachlässigung der Absorption in der Probe muß hierbei der reflektierte Anteil entgegengesetzt zirkular polarisiert sein.

Dieser Vorgang wird auch bei der Reflexion natürlichen Lichtes an Grenzflächen zwischen isotropen Medien beobachtet, wo bei einem bestimmten Einfallswinkel - dort Brewsterwinkel genannt - das reflektierte und durchgehende Licht linear polarisiert sind, wobei ihre Polarisierungsebenen senkrecht aufeinander stehen. Das reflektierte Licht ist dabei senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Der Vorgang tritt dann auf, wenn reflektierter und gebrochener Strahl aufeinander senkrecht stehen.

An Grenzflächen zwischen isotropen Medien und cholesterinischen Flüssigkeiten mit denselben mittleren Brechungsindizes wird das senkrecht zur Grenzfläche einfallende, linear polarisierte Licht - Anhang 9.212, (97-99) - zunächst in einen reflektierten und zwei durchgehende Anteile aufgespalten. Liegt die Wellenlänge des einfallenden Lichtes außerhalb des Reflexionsbereiches, sind alle Partialwellen elliptisch polarisiert. Innerhalb des Wellenlängenbereiches maximaler Reflexion hingegen sind alle Teilwellen zirkular polarisiert.

Mit größer werdenden Einfallswinkeln nimmt die eine der durchgehenden Komponenten nur unwesentlich in ihrer Amplitude ab, während die andere immer stärker reflektiert wird. Hierdurch werden reflektiertes und durchgehendes Licht immer stärker elliptisch polarisiert. Bei einem definierten Grenzwinkel $\theta_E=40^\circ$ wird eine der beiden transmittierten Partialwellen totalreflektiert, während die andere quasi unverändert durchläuft. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß das transmittierte Licht zirkular war. Kann die Absorption der Probe vernachlässigt werden, so muß auch die in das isotrope Medium reflektierte Welle zirkular polarisiert sein. Dieser Effekt kann analog zum Brewsterfall an der Grenzfläche zwischen isotropen Medien verstanden werden. Reflektierte und transmittierte Welle stehen in ihren Normalenrichtungen aufeinander senkrecht, d.h. ihre Komponenten der elektrischen Feldstärke müssen normal zueinander schwingen. Infolge der spezifischen Struktur cholesterinischer Flüssigkeiten sind - im Wellenlängenbereich ma-

ximaler Reflexion - beide Partialwellen zirkular polarisiert.

Am Grenzwinkel $\theta_E=40^\circ$ sollte - wegen der Amplitudenaufspaltung der einfallenden, linear polarisierten Welle an der Grenzfläche - eine Abnahme des Reflexionsgrades auf ca 25% vorliegen. Dieser Wert wird jedoch nur näherungsweise erreicht. Nicht geklärt werden konnte außerdem, warum das in Reflexion zu erwartende Minimum des Reflexionsgrades bei ca $\theta_E=35^\circ$ statt bei ca $\theta_E=40^\circ$ auftrat. Es ist zu vermuten, daß auch dieser Effekt durch unterschiedlich orientierte Domänen im Probeninnern, die eine Richtungsänderung des transmittierten Lichtes verursachen können, erklärt werden kann.

7. Überprüfung der Theorie zur Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten bei schrägem Lichteinfall - unter Voraussetzung konstanter Proben-temperaturen - wurde das schon von De Vries benutzte starre Modell zur Struktur cholesterinischer Flüssigkeiten - Bild 1 - vorausgesetzt. Die Übereinstimmung der Meßergebnisse mit Aussagen der Theorie war besonders dann, wenn die Untersuchungen im reflektierten Licht durchgeführt wurden, recht gut.

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften war es jedoch notwendig, diese starre Modellvorstellung, die mit der experimentell nicht gesicherten Annahme monomolekularer Ebenen verknüpft ist, zu modifizieren. Nach Abschnitt 4.1/4.3 mußte insbesondere die Annahme äquidistanter, monomolekularer Ebenen fallengelassen werden. Es soll aber an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Vorstellungen von De Vries als vereinfachtes Strukturmodell einer cholesterinischen Flüssigkeit weiterhin Gültigkeit behalten, besonders dann, wenn zeitlich schnell veränderliche Einflußgrößen - wie hier im sichtbaren Licht - wirksam werden und bei der Messung über große Probenbereiche gemittelt wird. Dann ergibt sich aus einer Momentaufnahme des molekularen Ordnungszustandes in der cholesterinischen Flüssigkeit vereinfacht das De Vries-Modell.

Bei langsam veränderlichen Vorgängen, wie Temperaturänderungen, Einwirkung quasi stationärer elektrischer bzw. magnetischer Felder oder mechanischer Deformationen u. s. f., sind die Moleküle in der Lage, den langsamen Änderungen zu folgen. Hierbei ist es sinnvoller, das in Abschnitt 4 vorgeschlagene Verfahren zu wählen, bei dem zunächst das Verhalten des Einzelmoleküls bei Einwirkung der Störgröße erfaßt wird, um danach auf makroskopisch wirksame Strukturänderungen der cholesterinischen Flüssigkeit zu schließen.

7.1 Vergleich der Theorie mit Literaturangaben

Die Aussagen der in Abschnitt 4.1/4.3 sowie Anhang 9.4 entwickelten Theorie - insbesondere Gleichung (53) - konnten an Hand von - teilweise

unvollständigen - Literaturdaten überprüft werden.

So gelang es z. B. die von P. N. Keating /58/ angegebenen Messungen von J-L. Ferguson an Chol.-Caprinat und Chol.-Capronat sehr gut mit Gleichung (53) zu beschreiben. Wie gut die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist, zeigt sich in Bild 29, wo Messungen von M. Magne und P. Pinard /16/ an Mischungen aus Chol.-Decanoat/Chol.-Propionat ausgewertet wurden. Leider haben M. Magne und P. Pinard die Übergangstemperaturen zwischen smektischer und cholesterinischer Phase nicht angegeben.

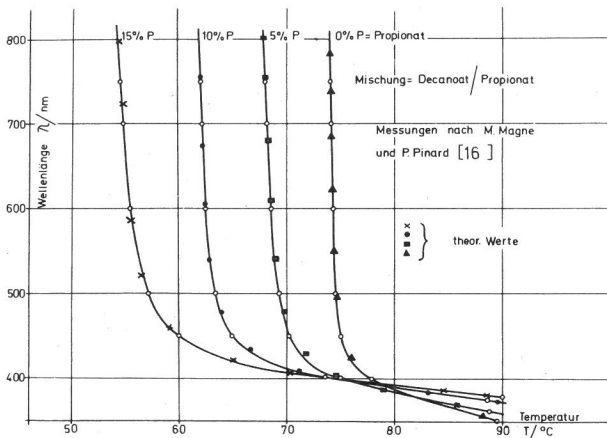


Bild 29: Überprüfung der Theorie zur Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten nach Messungen von M. Magne und P. Pinard /16/. Die eingezeichneten Punkte wurden nach (53) berechnet.

Sie mußten aus je drei ihrer Messungen berechnet werden. Diese Unsicherheit wurde später bei den eigenen Messungen dadurch ausgeschaltet, daß die Übergangstemperatur von der smektischen zur cholesterinischen Phase aus refraktometrischen Messungen bestimmt wurde.

Zu erwähnen ist noch, daß bei der Berechnung der von Keating angegebenen Meßkurven - bei denen auch die Übergangstemperaturen zur smektischen Phase enthalten waren - in (53) die Viskosität durch den Ausdruck (50) angenähert wurde, wobei die Konstante A_1 aus den Messungen von R. S. Porter und J. F. Johnson /73/ zu $A_1 = 1,13 \text{ K}$ bestimmt wurde.

7.2 Vergleich der Theorie mit eigenen Meßergebnissen

Die in den vorher beschriebenen Versuchen verwendete Meßsubstanz Chol.-Caprinat/Capronat zeigte innerhalb ihrer cholesterinischen Phase eine starke Abhängigkeit der Wellenlänge maximaler Reflexion von der Temperatur.

In Bild 30 sind die bei senkrechter Inzidenz und Beobachtung in Normalenrichtung ermittelten Wellenlängen maximaler Reflexion als Funktion der Probestemperatur aufgetragen. Die Kreise sind Meßwerte, während die anderen eingezeichneten Punkte nach der von Keating /58/ angegebenen Gleichung (24) S. 23 und den Gleichungen (50, 133) S. 47, 137 berechnet wurden.

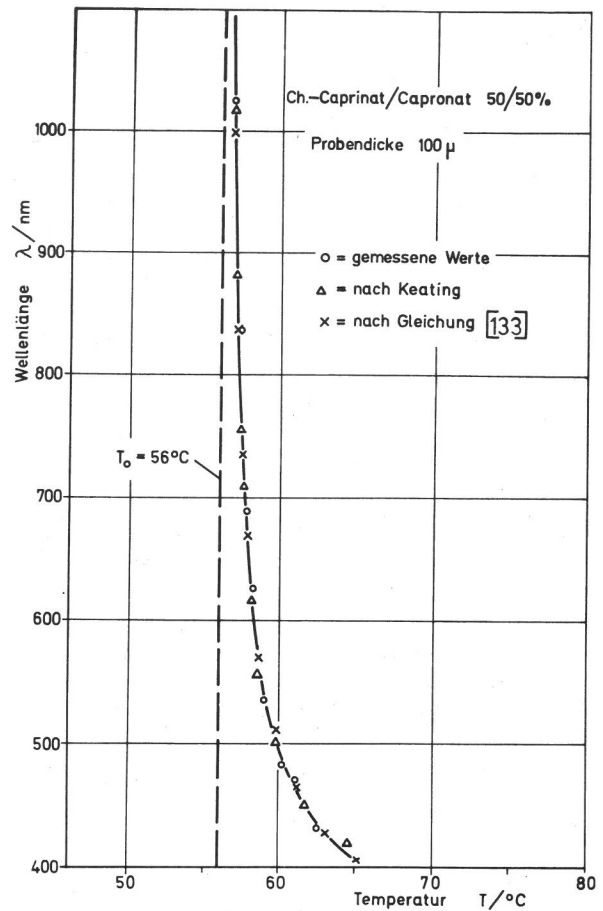


Bild 30: Messung der Wellenlänge maximaler Reflexion als Funktion der Temperatur. Die Übergangstemperatur T_0 wurde refraktometrisch als die Temperatur bestimmt, bei der die cholesterinische bei Abkühlung in die smektische Phase übergeht. Die mit x markierten Punkte wurden nach der im Anhang 9.4 entwickelten Modellvorstellung zum Temperaturverhalten cholesterinischer Flüssigkeiten berechnet.

neten Punkte nach der von Keating /58/ angegebenen Gleichung (24) S. 23 und den Gleichungen (50, 133) S. 47, 137 berechnet wurden.

T_0 wurde refraktometrisch als die Temperatur ermittelt, bei der die cholesterinische Phase bei Abkühlung in die smektische Phase übergeht. Die schon vorher berechnete Konstante $A_1 = 1,13 \text{ K}$ - Bild 29 - wurde übernommen.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten ist - in Anbetracht der sehr einfachen Modellvorstellung - erstaunlich gut.

8. Zusammenfassung

Die von De Vries /52/, zur Erklärung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten, aufgestellte Theorie ist unvollständig, da sie nur für parallel zur Schraubenachse der molekularen Struktur cholesterinischer Flüssigkeiten einfallendes Licht gültig ist und gestattet außerdem keine quantitative Überprüfung ihrer Ergebnisse, da eine Relation zwischen den richtungsabhängigen, dielektrischen Eigenschaften dünner Molekülschichten mit den Hauptbrechungsindizes fehlt.

Da die optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten sehr stark richtungsabhängig sind, war es notwendig, die Theorie von De Vries für beliebige Einfallswinkel zu erweitern. Die wesentlichen Ergebnisse hierzu lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Wellenlänge maximaler Reflexion und damit die Halbwertsbreiten der Remissionskurven nehmen mit größer werdenden Einfallswinkeln - gemessen gegen die Flächennormale - ab. Hierbei ändert sich die Wellenlänge maximaler Reflexion nach einer Kosinusfunktion mit dem Einfallswinkel, während die Halbwertsbreiten in erster Näherung linear mit kleiner werdender Wellenlänge abnehmen.
2. Die optische Drehung als Funktion der Meßwellenlänge zeigt den schon von De Vries /52/ für senkrechte Inzidenz berechneten Verlauf. Zusätzlich nehmen die Drehwerte mit größer werdenden Einfallswinkeln ab, bis die optische Aktivität bei streifender Inzidenz - senkrecht zur Schraubungsachse - verschwindet. Die bei De Vries definierte Inversionswellenlänge ist mit der Wellenlänge maximaler Reflexion identisch und ändert sich in derselben Weise mit dem Einfallswinkel.
3. Der spektrale Reflexionsgrad als Funktion des Einfallswinkels weist für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht unterschiedliches Verhalten auf. Die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Komponente wird stärker reflektiert.
4. Das Reflexionsverhalten partiell orientierter cholesterinischer Flüssigkeiten im Halbraum

wird bestimmt durch innere Reflexionen an den Grenzflächen benachbarter, in ihren Schraubungsachsen unterschiedlich orientierter Domänen. Es konnte die Wellenlänge reflektierten Lichtes in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Beobachtungswinkel berechnet werden.

Nach Messung der Hauptbrechungsindizes geeigneter Cholesterinester als Funktion von Wellenlänge und Temperatur, sowie Ableitung einer Beziehung zwischen den gemessenen Hauptbrechungsindizes und den Hauptdielektrizitätskonstanten dünner Molekülschichten, konnten die Ergebnisse 1-4 der Theorie in wesentlichen Punkten überprüft und bestätigt werden.

Die Theorie von Keating /58/ zur Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten basiert auf ungesicherten, teilweise falschen Voraussetzungen.

Ausgehend von einer Modellvorstellung zum Temperaturverhalten cholesterinischer Flüssigkeiten, nach der die Einzelmoleküle im inneren, orientierenden Feld der Nachbarmoleküle durch thermische Stöße aus der Umgebung zu nichtlinearen, asymmetrischen, viskos gedämpften Rotations-schwingungen angeregt werden, konnte die Änderung der Ganghöhe p der molekularen Schraubenstruktur als Funktion der Temperatur berechnet werden. Diese Beziehung konnte experimentell überprüft und sehr gut bestätigt werden.

Bei Kenntnis des Temperaturverhaltens der Ganghöhe p läßt sich auch die Temperaturabhängigkeit aller anderen optischen Parameter angeben.

9. Anhang

9.1 Lichtausbreitung bei senkrechter Inzidenz, De Vries

Die allgemeingültigen, gegenüber Koordinatentransformationen invarianten Maxwell'schen Gleichungen lauten:

$$\frac{1}{c} \dot{\mathcal{L}} = -\text{rot } \mathcal{E} \quad \frac{1}{c} \dot{\mathcal{V}} = \text{rot } \mathcal{H} \quad \mathcal{L} = \mu \cdot \mathcal{H} \quad \mu \approx 1 \quad (1,2)$$

\mathcal{L} : magnetische Induktion, \mathcal{E} : elektrische Feldstärke, \mathcal{H} : magnetische Feldstärke,
 \mathcal{V} : dielektrische Verschiebung, c : Vakuumlichtgeschwindigkeit

$$\frac{1}{c} \dot{\mathcal{H}} = -\text{rot } \mathcal{E} \quad (3)$$

Aus (3) mit (1):

$$\frac{1}{c^2} \ddot{\mathcal{V}} = -\text{rot rot } \mathcal{E} \quad (4)$$

Eine sich in z-Richtung ausbreitende Welle (Bild 2):

$$\mathcal{E} \{E_x, E_y, E_z\} \quad E_{x,y,z} = E_{(x,y,z)_0} \cdot e^{2\pi j \left[\frac{t}{T} - \frac{nz}{\lambda} \right]} \quad (5)$$

- $E_{x,y,z}$: Komponenten der elektrischen Feldstärke
- $E_{(x,y,z)_0}$: Amplituden der elektrischen Feldstärke
- t : Zeit, T : Schwingungsdauer
- n : Brechungsindex
- λ : Wellenlänge
- z : Ausbreitungsrichtung

Die Gesamtamplitude:

$$E_0^2 = E_{x0}^2 + E_{y0}^2 + E_{z0}^2 \quad (6)$$

kann nur mit der Tiefe z abnehmen. Die Einzelamplituden E_{x0}, E_{y0}, E_{z0} oszillieren beim Durchgang linear polarisierten Lichtes in der cholesterinischen Flüssigkeit, da die Polarisationssebene gedreht wird, doch können hierbei auch E_{x0}, E_{y0}, E_{z0} nur Funktionen von z sein. Folglich sind die Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke auch in Medien mit der Struktur cholesterinischer Flüssigkeiten nur von der Koordinate in Ausbreitungsrichtung- z -abhängig. Dabei ist es gleichgültig, ob die z -Achse mit der Schraubenachse zusammenfällt oder nicht.

$$\left| E_{x,y,z} \right| = f(z) \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial}{\partial z} \neq 0 \quad (7,8)$$

$$\text{rot } \mathcal{E} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \left\{ -\frac{\partial E_y}{\partial z}; \frac{\partial E_x}{\partial z}; 0 \right\} \quad (9)$$

$$\text{rot rot } \mathcal{E} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_y & E_x & 0 \end{vmatrix} = \left\{ -\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2}; -\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2}; 0 \right\} \quad (10)$$

Mit (10) in (4):

$$\frac{1}{c^2} \ddot{D}_x = \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \quad \frac{1}{c^2} \ddot{D}_y = \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \quad \ddot{D}_z = D_z = 0 \quad (11)$$

Dieses allgemeingültige Gleichungssystem wird auch in /62/ auf etwas anderem Wege abgeleitet.

9.2 Differentialgleichungen bei schrägem Lichteinfall

Die Transformation $(x, y, z) \leftrightarrow (x', y', z')$ -Bild 2 - lautet nach /64/:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = T_1 \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = T_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (13)$$

Die Transformation $(x', y', z') \leftrightarrow (\xi, \eta, \zeta)$:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = T_3 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = T_4 \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$(x, y, z) \leftrightarrow (\xi, \eta, \zeta) : \quad (16)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = T_1 \cdot T_3 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cos\theta & -\sin\varphi \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \cos\varphi \sin\theta & -\sin\varphi \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = T_5 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = T_4 \cdot T_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cos\theta & \sin\varphi \cos\theta \sin\theta \\ -\cos\theta \sin\varphi & \cos\varphi - \sin\varphi \sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = T_6 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (18)$$

Nach (17) transformieren sich die elektrischen und magnetischen Feldstärken bzw. die dielektrischen Verschiebungen.

$$\varphi = \frac{2\pi \cdot \zeta}{p} \quad (19)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{2\pi}{p} \cos\theta \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = T_5 \cdot \frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{pmatrix} + \frac{2\pi}{p} \cos\theta \frac{\partial T_5}{\partial z} \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{pmatrix} \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \left[T_5 \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{p} \cos\theta \frac{\partial T_5}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{4\pi^2}{p^2} \cos^2\theta \frac{\partial^2 T_5}{\partial \varphi^2} \right] \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{pmatrix} \quad (22)$$

$\frac{\partial T_5}{\partial \varphi}$ heißt, daß alle Matrixelemente nach φ abgeleitet werden, mit (17, 22) folgt aus:

$$\frac{1}{c^2} \ddot{D}_x = \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \quad \frac{1}{c^2} \ddot{D}_y = \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \quad D_z = 0 \quad (23)$$

Nach Transformation ins Molekülsystem:

$$\frac{1}{c^2} \begin{vmatrix} \ddot{D}_\xi \\ \ddot{D}_\eta \\ \ddot{D}_\zeta \end{vmatrix} = \frac{T_6}{c^2} \begin{vmatrix} \ddot{D}_x \\ \ddot{D}_y \\ \ddot{D}_z \end{vmatrix} = T_6 \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \\ 0 \end{vmatrix} = T_6 \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \end{vmatrix} \quad (24)$$

$$T_6 \cdot \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} = T_7 = \begin{vmatrix} \cos\varphi \cos\theta & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi \cos\theta & \cos\varphi & 0 \\ -\sin\theta & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (25)$$

$$\frac{1}{c^2} \begin{vmatrix} \ddot{D}_\xi \\ \ddot{D}_\eta \\ \ddot{D}_\zeta \end{vmatrix} = T_7 \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \end{vmatrix} \quad (26)$$

$$\frac{1}{c^2} \begin{vmatrix} \ddot{D}_\xi \\ \ddot{D}_\eta \\ \ddot{D}_\zeta \end{vmatrix} = T_7 \left\{ T_5 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{p} \cos\theta \frac{\partial T_5}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{4\pi^2}{p^2} \cos^2\theta \frac{\partial^2 T_5}{\partial \varphi^2} \right\} \begin{vmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{vmatrix} \quad (27)$$

Nach Ausführung der Matrixmultiplikationen:

$$T_7 \cdot T_5, \quad T_7 \cdot \frac{\partial T_5}{\partial \varphi}, \quad T_7 \cdot \frac{\partial^2 T_5}{\partial \varphi^2} \quad (28)$$

Ergeben sich die folgenden, gekoppelten partiellen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \ddot{D}_\xi = & \left[\cos^2\varphi \cos^2\theta + \sin^2\varphi \right] \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{4\pi}{p} \cos\theta \frac{\partial E}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} \cos^2\theta E_\xi \right\} \\ & + \cos\varphi \sin\varphi \sin^2\theta \left\{ \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{p} \cos\theta \frac{\partial E_\xi}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} \cos^2\theta E_\eta \right\} \\ & - \cos\varphi \sin\theta \cos\theta \frac{\partial^2 E_\zeta}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (29)$$

Die Gleichungen für $\frac{1}{c^2} \ddot{D}_\eta$, $\frac{1}{c^2} \ddot{D}_\zeta$ lassen sich analog ableiten. In dünnen Schichten gilt:

$$D_\xi = \varepsilon_1 \cdot E_\xi \quad D_\eta = \varepsilon_2 \cdot E_\eta \quad D_\zeta = \varepsilon_1 \cdot E_\eta \quad (30)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \zeta} \cos\theta \quad (31)$$

Mit (30) und (31) lassen sich die Gleichungen (29) umschreiben in:

(32)

$$\frac{\epsilon_1}{c^2 \cos^2 \theta} E_{\xi} = (\cos^2 \varphi \cos^2 \theta + \sin^2 \varphi) \cdot X + \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \theta \cdot Y - \cos \varphi \sin \theta \cos \theta \cdot Z$$

$$\frac{\epsilon_2}{c^2 \cos^2 \theta} E_{\eta} = (\sin^2 \varphi \cos^2 \theta + \cos^2 \varphi) \cdot Y + \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \theta \cdot X + \sin \varphi \sin \theta \cos \theta \cdot Z$$

$$\frac{\epsilon_1}{c^2 \cos^2 \theta} E_{\zeta} = -\sin \theta \cos \varphi \cdot X + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cdot Y + \sin^2 \theta \cdot Z$$

$$\text{Mit: } X = \frac{\partial^2 E_{\xi}}{\partial \zeta^2} - \frac{4\pi}{p} - \frac{\partial E_{\eta}}{\partial \zeta} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_{\xi}$$

$$Y = \frac{\partial^2 E_{\eta}}{\partial \zeta^2} + \frac{4\pi}{p} - \frac{\partial E_{\xi}}{\partial \zeta} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_{\eta} \quad (33)$$

$$Z = \frac{\partial^2 E_{\zeta}}{\partial \zeta^2}$$

Die Gleichungen (32) lassen sich mit dem allgemeinen Ansatz elliptischer Wellen lösen:

$$E_{\xi, \eta, \zeta} = E_{\xi_0, \eta_0, \zeta_0} \cdot e^{2\pi j \left(\frac{t}{T} - \frac{m \cos \theta \zeta}{\lambda} \right)} \quad (34)$$

$$E_{\xi_0} = A \quad E_{\eta_0} = jB \quad E_{\zeta_0} = E_{\zeta_0}$$

lösen. Es ist: (35)

$$\frac{\epsilon_1}{c^2 \cos^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 E_{\xi}}{\partial t^2} \sin \varphi + \frac{\epsilon_2}{c^2 \cos^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 E_{\eta}}{\partial t^2} \cos \varphi = X \sin \varphi + Y \cos \varphi$$

wobei aus (33, 34):

$$X = \left\{ -\frac{4\pi^2 m^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} \cdot A - \frac{8\pi^2 m \cos \theta}{p \lambda} \cdot B - \frac{4\pi^2}{p^2} \cdot A \right\} e^{\varphi}$$

$$Y = \left\{ -\frac{4\pi^2 m^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} jB - \frac{8\pi^2 m \cos \theta}{p \lambda} jA - \frac{4\pi^2}{p^2} jB \right\} e^{\varphi} \quad (36)$$

$$\varphi = 2\pi j \left(\frac{t}{T} - \frac{m \cos \theta \zeta}{\lambda} \right)$$

$$\vec{E}_{\xi} = -\frac{4\pi^2}{T^2} A e^{\varphi}, \quad \vec{E}_{\eta} = -\frac{4\pi^2}{T^2} jB e^{\varphi} \quad (37)$$

Mit (35, 36, 37) und Trennung von Real- und Imaginärteil:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1}{c^2 T^2 \cos^2 \theta} A &= \frac{m^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} \cdot A + \frac{2Bm \cos \theta}{\lambda p} + \frac{A}{p^2} \\ \frac{\epsilon_2}{c^2 T^2 \cos^2 \theta} B &= \frac{m^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} \cdot B + \frac{2Am \cos \theta}{\lambda p} + \frac{B}{p^2} \end{aligned} \quad (38)$$

Mit den bereits unter 3.4 erklärten Substitutionen:

$$\lambda_\theta = \lambda_0 \cos \theta \quad m_\theta = m_0 \cos \theta \quad (39)$$

$$\frac{1}{c^2} \ddot{\xi}' = \frac{\partial^2 E_{\xi'}}{\partial \zeta'^2} \quad \frac{1}{c^2} \ddot{\eta}' = \frac{\partial^2 E_{\eta'}}{\partial \zeta'^2} \quad D_{\zeta'} = 0 \quad (40)$$

$$(\xi', \eta', \zeta') \leftrightarrow (\xi, \eta, \zeta) :$$

$$\begin{pmatrix} \xi' \\ \eta' \\ \zeta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = T \cdot \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = T^{-1} \begin{pmatrix} \xi' \\ \eta' \\ \zeta' \end{pmatrix} \quad (42)$$

$$\frac{1}{c^2} \begin{pmatrix} \ddot{\xi}' \\ \ddot{\eta}' \\ \ddot{\zeta}' \end{pmatrix} = \frac{1}{c^2} T^{-1} \cdot \begin{pmatrix} D_{\xi'} \\ D_{\eta'} \\ D_{\zeta'} \end{pmatrix} = T^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \zeta'^2} T \begin{pmatrix} E_{\xi'} \\ E_{\eta'} \\ E_{\zeta'} \end{pmatrix} \quad (43)$$

$$T^{-1} \cdot T = 1 \quad \frac{\partial}{\partial \zeta'} = \frac{\partial}{\partial z} \quad (44)$$

$$\frac{1}{c^2} \begin{pmatrix} D_{\xi'} \\ D_{\eta'} \\ D_{\zeta'} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} E_{\xi'} \\ E_{\eta'} \\ E_{\zeta'} \end{pmatrix} \quad (45)$$

können alle Ergebnisse von De Vries für schräge Inzidenz erweitert werden.

Nun der andere Lösungsweg. Hierzu wird vorübergehend ein anderes Koordinatensystem definiert (ξ', η', ζ') , das gegen das übliche Molekülsystem (ξ, η, ζ) um den Einfallswinkel θ , mit η als Drehachse, gedreht wurde. ζ' soll dabei in Richtung z , der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes liegen. Damit:

Mit (17, 30, 45):

$$\begin{pmatrix} \ddot{E}_x \\ \ddot{E}_y \\ \ddot{E}_z \end{pmatrix} = T_5 \begin{pmatrix} \ddot{E}_{\xi'} \\ \ddot{E}_{\eta'} \\ \ddot{E}_{\zeta'} \end{pmatrix} = T_5 c^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} E_{\xi'} \\ E_{\eta'} \\ E_{\zeta'} \end{pmatrix} \quad (46)$$

(46) in Komponenten:

(47)

$$\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{c^2} \begin{pmatrix} \ddot{E}_x \\ \ddot{E}_y \\ \ddot{E}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_2 \cos\varphi \cos\theta & -\epsilon_1 \sin\varphi \cos\theta & -\epsilon_2 \sin\theta \\ \epsilon_2 \sin\varphi & \epsilon_1 \cos\varphi & 0 \\ \epsilon_2 \cos\varphi \sin\theta & -\epsilon_1 \sin\varphi \sin\theta & \epsilon_2 \cos\theta \end{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{pmatrix}$$

$$\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{c^2} \begin{pmatrix} \ddot{E}_x \\ \ddot{E}_y \\ \ddot{E}_z \end{pmatrix} = T_A \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{pmatrix} = T_A \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_6 \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (48)$$

$$\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{c^2} \begin{pmatrix} \ddot{E}_x \\ \ddot{E}_y \\ \ddot{E}_z \end{pmatrix} = T_A \left\{ \frac{\partial^2 T_6}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{4\pi^2}{p^2} \cos^2\theta + \frac{4\pi \cos\theta}{p} \frac{\partial T_6}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial z} + T_6 \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (49)$$

Nach Ausführung der Matrixmultiplikationen:

$$T_A \cdot \frac{\partial^2 T_6}{\partial \varphi^2}, \quad T_A \cdot \frac{\partial T_6}{\partial \varphi}, \quad T_A \cdot T_6 \quad (50)$$

Ergeben sich folgende Komponenten:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{c^2} \ddot{E}_x &= \frac{4\pi^2}{p^2} \cos^2\theta \left\{ \begin{array}{l} \cos^2\theta (\epsilon_1 \sin^2\varphi + \epsilon_2 \cos^2\varphi) \cdot E_x \\ -\sin\varphi \cos\varphi \cos\theta (\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot E_y \\ \sin\theta \cos\theta (\epsilon_1 \sin^2\varphi + \epsilon_2 \cos^2\varphi) \cdot E_z \end{array} \right\} \\ &+ \frac{4\pi}{p} \cos\theta \left\{ \begin{array}{l} -\sin\varphi \cos\varphi \cos^2\theta (\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ \cos\theta (\epsilon_1 \sin^2\varphi + \epsilon_2 \cos^2\varphi) \cdot \frac{\partial E_y}{\partial z} \\ -\sin\varphi \cos\varphi \sin\theta \cos\theta (\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot \frac{\partial E_z}{\partial z} \end{array} \right\} \\ &+ (\cos^2\theta (\epsilon_1 \sin^2\varphi + \epsilon_2 \cos^2\varphi) + \epsilon_2 \sin^2\varphi) \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \\ &+ \sin\varphi \cos\varphi \cos\theta (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \\ &- \sin\theta \cos\theta \sin^2\varphi (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \quad (51) \end{aligned}$$

Die Ausdrücke $\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{c^2} \ddot{E}_y$, $\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{c^2} \ddot{E}_z$, sind entsprechend aufgebaut.

Die so entstehenden partiellen, gekoppelten Differentialgleichungen sind nicht mehr analytisch lösbar, auch nicht, wenn die bisher ungenutzte Bedingung $D' = 0$ ausgenutzt wird.

Unter gewissen Vereinfachungen: $\theta = 0$, $\varphi = 0$ ($z = 0$) ergeben sich die von De Vries angegebenen Differentialgleichungen. $\varphi = 0$ bedeutet, daß die Wellen phasenstarr mit dem Molekülsystem bis zur Oberfläche $z = 0$ mitgeführt werden.

9. 21 Lösungen für schrägen Lichteinfall

9. 211 Selektive Reflexion

Der Reflexionsbereich: Aus (10) folgt

$$m_{\theta}^4 - 2m_{\theta}^2(1+\lambda_{\theta}'^2) + (1-\alpha-\lambda_{\theta}'^2)(1+\alpha-\lambda_{\theta}'^2) = 0 \quad (52)$$

$$m_{\theta}^2_{1,2} = (1+\lambda_{\theta}'^2) \pm \sqrt{-(1-\alpha-\lambda_{\theta}'^2)(1+\alpha-\lambda_{\theta}'^2) + (1+\lambda_{\theta}'^2)^2} \quad (53)$$

m_{θ}^2 wird negativ und damit m_{θ} komplex, falls:

$$\varnothing = (1-\alpha-\lambda_{\theta}'^2)(1+\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \leq 0 \quad (54)$$

Der komplexe Brechungsindex und damit der Reflexionsgrad hat einen größten Betrag, wenn \varnothing maximal wird:

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial \lambda_{\theta}'} = 0 \quad \cap \quad \lambda_{\theta \max}' = 1 = \frac{\lambda_{\theta}}{\lambda_{\theta \max}} \quad (55)$$

Der Reflexionsbereich ergibt sich aus (54):

$$1. \text{ Fall : } (1-\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \leq 0 \quad (1+\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \geq 0 \quad (56)$$

$$2. \text{ Fall : } (1-\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \leq 0 \quad (1+\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \leq 0$$

Da $\alpha > 0$, scheidet Fall 2 aus.

$$(1-\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \leq 0 \quad \cap \quad \lambda_{\theta}'^2 \geq 1-\alpha \quad (57)$$

$$(1+\alpha-\lambda_{\theta}'^2) \geq 0 \quad \cap \quad \lambda_{\theta}'^2 \leq 1+\alpha$$

Mit:

$$(1 \pm \alpha)^{1/2} \approx 1 \pm \alpha/2 \quad (58)$$

$$\text{folgt: } \lambda' \geq 1 - \alpha/2 \quad \lambda' \leq 1 + \alpha/2 \quad (59)$$

$$1 - \alpha/2 \leq \lambda' \leq 1 + \alpha/2 \quad \text{oder: } (1 - \alpha/2)\lambda_{\theta \max} \leq \lambda_{\theta} \leq (1 + \alpha/2)\lambda_{\theta \max} \quad (60)$$

$$\text{Reflexionsbereich : } \Delta \lambda_{\theta} = \alpha \lambda_{\theta \max} \quad (61)$$

9.212 Spektraler Reflexionsgrad

Zunächst sollen - bei Beschränkung auf senkrechte Inzidenz - die magnetischen aus den elektrischen Feldstärkekomponenten berechnet werden. Aus den Stetigkeitsforderungen für elektrische und magnetische Tangentialfeldstärken an der Grenzfläche zwischen isotropem Außenmedium und cholesterinischer Flüssigkeit ergeben sich schließlich die Reflexionsfaktoren für senkrechte Inzidenz. Die Reflexionsfaktoren bzw. Reflexionsgrade für beliebige Einfallswinkel lassen sich leicht durch geeignete Substitutionen angeben.

$$\frac{1}{c} \dot{\vec{h}} = - \text{rot } \vec{\epsilon} \quad \vec{\epsilon} = \{E_x, E_y, 0\} \quad (62)$$

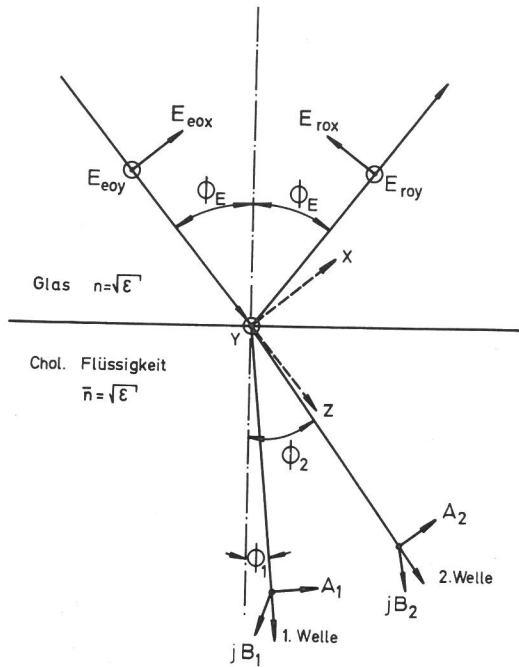


Bild A1:

Zur Berechnung des spektralen Reflexionsgrades an einer Grenzfläche zwischen cholesterinischer Flüssigkeit und isotropem Außenmedium mit demselben mittleren Brechungsindex. Im isotropen Medium wird eine einfallende, linear polarisierte und eine reflektierte, elliptisch polarisierte Welle angesetzt, während in der cholesterinischen Flüssigkeit zwei elliptisch polarisierte Wellen entstehen.

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \end{pmatrix} = T_B \cdot \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \end{pmatrix} \quad (63)$$

$$\text{rot } \mathcal{E} = \left\{ -\frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial z} \right\} \quad (64)$$

$$-\text{rot } \mathcal{E} = \frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_y \\ E_x \end{pmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \left| T_c \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \end{pmatrix} \right| = \left| \frac{\partial T_c}{\partial z} + T_c \frac{\partial}{\partial z} \right| \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \end{pmatrix} \quad (65)$$

$$T_c = \begin{pmatrix} \sin \varphi & \sin \varphi \\ -\cos \varphi & \sin \varphi \end{pmatrix} \quad \text{aus } T_B \quad (66)$$

$$\frac{1}{c} \dot{h} = \frac{2\pi i}{cT} h = \frac{2\pi i}{\lambda} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix} = \frac{2\pi i}{\lambda} T_B \begin{pmatrix} H_\xi \\ H_\eta \end{pmatrix} = \frac{\partial T_c}{\partial z} + T_c \frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$\frac{2\pi i}{\lambda} \begin{pmatrix} H_\xi \\ H_\eta \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial T_c}{\partial z} + T_c \frac{\partial}{\partial z} \right) \begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \end{pmatrix} \cdot T_B^{-1} \quad (68)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial z} \cdot T_B^{-1} = \frac{2\pi}{p} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T_c \cdot T_B^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (69)$$

$$\text{Aus (34):} \quad \frac{\partial E_{\xi\eta}}{\partial z} = -\frac{2\pi im}{\lambda} E_{\xi\eta} \quad (70)$$

Mit (70), (69) folgt aus (68) :

$$\frac{2\pi i}{\lambda} H_{\xi} = \frac{2\pi}{p} E_{\xi} - \frac{2\pi i m}{\lambda} E_{\eta} \quad (71)$$

$$\frac{2\pi i}{\lambda} H_{\eta} = \frac{2\pi}{p} E_{\eta} - \frac{2\pi i m}{\lambda} E_{\xi}$$

Mit: $E_{\xi} = Ae^{\phi}$ $E_{\eta} = jBe^{\phi}$ $\phi = 2\pi j \left(\frac{t}{T} - \frac{mz}{\lambda} \right)$ (72)

folgt aus (71):

$$\left| H_{\xi} \right| = -jA \left(\frac{\lambda}{p} + mf \right) \quad f = \frac{B}{A} \quad (73)$$

$$\left| H_{\eta} \right| = -A \left(m + \frac{\lambda f}{p} \right)$$

$$m + \frac{\lambda}{p} f = \sqrt{\epsilon} (m' + \lambda' f) = \sqrt{\epsilon} \cdot q \quad q = m' + \lambda' f \quad (74)$$

sodaß: $H_{\xi} = -\frac{\sqrt{\epsilon}}{q} E_{\eta}$ $H_{\eta} = q\sqrt{\epsilon} \cdot E_{\xi}$ (75)

(75) lautet für isotrope Medien:

$$H_{\xi \text{ isotrop}} = \sqrt{\epsilon} E_{\eta \text{ isotrop}} \quad H_{\eta \text{ isotrop}} = \sqrt{\epsilon} E_{\xi \text{ isotr.}} \quad (76)$$

(75) bleibt auch bei schräger Inzidenz bestehen, nur muß q dann modifiziert werden:

$$q_{\theta} = m'_{\theta} + \lambda'_{\theta} f_{\theta} \quad (77)$$

$$m'_{\theta} = m'_0 \cos \theta \quad f_{\theta} = \frac{1 - \alpha - m'^2_{\theta} - \lambda'^2_{\theta}}{2m'_{\theta} \lambda'_{\theta}} \quad (78)$$

Nach Bild A 1 wird eine Grenzfläche Glas - cholesterinische Flüssigkeit betrachtet. Beide Medien sollen denselben mittleren Brechungsindex $\sqrt{\epsilon}$ haben. Es sollen eine einfallende bzw. reflektierte, sowie zwei durchgehende Wellen existieren.

Stetigkeit der elektrischen Tangentialfeldstärke:

$$\sqrt{\epsilon} (E_{\text{eox}} - E_{\text{rox}}) \cos \phi_E = \sqrt{\epsilon} (A_1 \cos \phi_1 + A_2 \cos \phi_2) \quad (79)$$

$$\sqrt{\epsilon} (E_{\text{eoy}} + E_{\text{roy}}) = \sqrt{\epsilon} (f_1 A_1 + f_2 A_2)$$

Stetigkeit der magnetischen Tangentialfeldstärke:

$$\sqrt{\epsilon} (E_{eoy} - E_{roy}) \cos\theta_E = \sqrt{\epsilon} \left(\frac{f_1 A_1}{q_1} \cos\theta_1 + \frac{f_2 A_2}{q_2} \cos\theta_2 \right) \quad (80)$$

$$\sqrt{\epsilon} (E_{eox} + E_{rox}) = \sqrt{\epsilon} (q_1 A_1 + q_2 A_2)$$

$$f_1 = \frac{B_1}{A_1} \quad f_2 = \frac{B_2}{A_2} \quad (81)$$

- θ_E : Einfallswinkel
- $\theta_{1,2}$: Brechungswinkel der Teilwellen 1, 2
- E_{eox} : Komponenten der elektrischen Feldst. der einfallenden und reflektierten Welle in x-Richtung
- $f_{1,2}$: Elliptizitäten der Teilwellen
- $A_{1,2}$: Komponenten der Teilwellen

Unter der Annahme, daß das einfallende Licht linear polarisiert ist, ergeben sich aus (79, 80) folgende Reflexionsfaktoren, wenn der elektrische Vektor der einfallenden Welle in der Einfallsebene d. h. parallel zur x-Richtung schwingt - Bild A 1 - :

$$E_{eoy} = 0 \quad E_{eox} \neq 0 \quad (82)$$

$$\frac{E_{rox}}{E_{eox}} = \frac{f_1 \left[\frac{\cos\theta_1}{q_1} + \cos\theta_E \right] \left[\cos\theta_2 - q_2 \cos\theta_E \right] - f_2 \left[\frac{\cos\theta_2}{q_2} + \cos\theta_E \right] \left[\cos\theta_1 - q_1 \cos\theta_E \right]}{N}$$

$$N = \left[\frac{f_1}{q_1} - \frac{f_2}{q_2} \right] \left[\cos\theta_1 + q_1 \cos\theta_E \right] \left[\cos\theta_2 + q_2 \cos\theta_E \right]$$

$$\frac{E_{roy}}{E_{eox}} = \frac{2 \cos\theta_E f_1 f_2 \left[\frac{\cos\theta_2}{q_2} - \frac{\cos\theta_1}{q_1} \right]}{N} \quad (83)$$

Für den Sonderfall : $E_{eoy} \neq 0 \quad E_{eox} \neq 0$ (84)
ergibt sich:

$$\frac{E_{rox}}{E_{eoy}} = \frac{2 \cos\theta_E (q_2 \cos\theta_1 - q_1 \cos\theta_2)}{N} \quad (85)$$

$$\frac{E_{roy}}{E_{eoy}} = \frac{f_1 \left| \frac{\cos\theta_1}{q_1} - \cos\theta_E \right| \left| \cos\theta_2 + q_2 \cos\theta_E \right| - f_2 \cdot M}{N} \quad (86)$$

$$M = \left(\frac{\cos \theta_2}{q_2} - \cos \theta_E \right) (\cos \theta_1 + q_1 \cos \theta_E)$$

Die numerische Berechnung der Reflexionsfaktoren erfolgt im Reflexionsmaximum. Für kleine Doppelbrechung α ergeben sich näherungsweise aus (38, 39) in Abschnitt 3. 51:

$$f_1 \approx \frac{j}{\cos \theta_E} ; f_2 \approx -\cos \theta_E ; q_1 \approx \frac{j}{\cos \theta_E} ; q_2 \approx \cos \theta_E \quad (87)$$

außerdem:
$$\frac{\sin \theta_E}{\sin \theta_{1,2}} = q_{1,2} \quad (88)$$

Für den Sonderfall: $E_{eoy} = 0$ $E_{eox} \neq 0$
ergibt sich näherungsweise:

$$\left| \frac{E_{rox}}{E_{eox}} \right|^2 = \left| \frac{\cos \theta_E}{1 + \cos^2 \theta_E} \right|^2 \quad (89)$$

Für der Sonderfall: $E_{eoy} \neq 0$ $E_{eox} \neq 0$ folgt:

$$\left| \frac{E_{roy}}{E_{eoy}} \right|^2 = \frac{1}{|1 + \cos^2 \theta_E|} \quad (90)$$

(89, 90) besagen, daß bei streifendem Einfall natürlichen Lichtes passender Wellenlänge (Reflexionsmaximum) die senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten ($E_{eoy} \neq 0$, $E_{eox} \neq 0$) stärker reflektiert werden, im Vergleich zu den in Einfallsebene schwingenden Komponenten ($E_{eoy} = 0$, $E_{eox} \neq 0$).

9. 3 Partiiell orientierte cholesterinische Flüssigkeiten: Reflexionsverhalten im Halbraum

Zur Ableitung der von Ferguson/20, 26, 48/ angegebenen Reflexionsbedingung für partiiell orientierte cholesterinische Flüssigkeiten (25) wird der cholesterinischen Flüssigkeit ein mittlerer Brechungsindex \bar{n}_I , dem isotropen Außenmedium n zugeordnet. Nach Bild 4 erfolgt die Reflexion des einfallenden Lichtes mit passender Wellenlänge am Bereich II. Bereich I wird dabei durchlaufen, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichtes bei dem vorgegebenen Einfallswinkel θ'_E nicht die Reflexionsbedingung (30) erfüllt, was hier vorausgesetzt wurde. Wegen der anderen Orientierung der Schraubenachse im Bereich I - gegenüber II - soll dort die Reflexionsbedingung gerade erfüllt sein. In A, B gelten:

$$\frac{\sin \theta'_E}{\sin \theta_E} = \frac{\bar{n}_I}{n} \quad \frac{\sin \theta'_A}{\sin \theta_A} = \frac{\bar{n}_I}{n} \quad (91)$$

Im Bereich II lautet die Reflexionsbedingung:

$$\lambda_{\theta_i} = \lambda_o \cdot \cos \theta_i \quad (92)$$

Aus Dreieck ABC :

$$\theta_i = \frac{\theta'_E + \theta'_A}{2} \quad (93)$$

Aus (91,92,93) :

$$\lambda_{\phi_i} = \lambda_0 \cdot \cos \left\{ \frac{\phi'_E + \phi'_A}{2} \right\}$$

$$\phi_i = \lambda_0 \cos \frac{1}{2} \left\{ \arcsin(n/\bar{n}_I \cdot \sin \phi_E) + \arcsin(n/\bar{n}_I \cdot \sin \phi_A) \right\} \quad (94)$$

Aus (91, 92, 93) :

(94) stimmt mit (25) überein, wenn das Außenmedium den Brechungsindex $n = 1$, die cholesterinische Flüssigkeit $\bar{n}_I = 1,5$ aufweist.

Mit der Vorstellung, daß am reflektierenden Bereich II eine Brechung erfolgt - da sonst keine Reflexion auftreten kann - und unter Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex ergibt sich:

(95)

$$\frac{\sin \phi_i}{\sin \phi'_i} = \frac{\bar{n}_I \phi'_i}{n_I \phi_i}, \quad \frac{\sin \phi_E}{\sin \phi'_E} = \frac{n_I \phi'_E}{n}, \quad \frac{\sin \phi_A}{\sin \phi'_A} = \frac{n_I \phi'_A}{n}$$

Aus Dreieck A,B,C:

$$\phi_i = \frac{\phi'_E + \phi'_A}{2} \quad (96)$$

Reflexionsbedingung:

$$\lambda_{\phi_i} = \lambda_0 \cdot \cos \phi_i \quad (97)$$

Aus (94,95,96,97):

$$\lambda_{\phi_i} = \lambda_0 \sqrt{1 - \sin^2 \phi'_i} = \lambda_0 \sqrt{1 - \left\| \frac{n_I, \phi_i}{n_I, \phi'_i} \right\|^2 \cdot \sin^2 \left\| \frac{\phi'_E + \phi'_A}{2} \right\|} \quad (98)$$

$$\lambda_{\phi_i} = \lambda_0 \sqrt{1 - \left\| \frac{n_I, \phi_i}{n_I, \phi'_i} \right\|^2 \cdot \sin^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\arcsin \left(\frac{n}{n_I, \phi'_E} \sin \phi_E \right) + \arcsin \left(\frac{n}{n_I, \phi'_A} \sin \phi_A \right) \right] \right\}} \quad (99)$$

Nach Bild 5 läßt sich, bei vorgegebenen Hauptbrechungsindizes n_0, n_{a0} - der mittlere Brechungsindex bei Einfallswinkel ϕ ermitteln:

$$n_{I, \phi}^2 = n_0^2 \cos^2 \phi + n_{a0}^2 \sin^2 \phi \quad (100)$$

Ein verschiedenes Verhalten von ordentlichem und außerordentlichem Strahl wurde experimentell nicht beobachtet und wurde daher - die Möglichkeit besteht prinzipiell - hier nicht berücksichtigt.

9.4 Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften

In der Theorie von Keating lautet die Differentialgleichung für eine ungedämpfte Drehschwingung einer monomolekularen Ebene:

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 \varphi - \frac{1}{2} \cdot A \varphi^2 = 0 \quad (101)$$

Anfangsbedingungen:

$$\varphi(0) = \varphi_0 \quad \dot{\varphi}(0) = 0 \quad (102)$$

Lösungsansatz:

$$\varphi(t) = s_0(t) + s_1 \cdot \frac{A}{2} \quad (103)$$

$$\dot{\varphi}(t) = \dot{s}_0(t) + \dot{s}_1(t) \cdot \frac{A}{2}, \quad \ddot{\varphi}(t) = \ddot{s}_0(t) + \ddot{s}_1(t) \cdot \frac{A}{2} \quad (104)$$

Damit in (101), mit $\frac{A}{2} \approx 0$:

$$\ddot{s}_0 + \omega_0^2 s_0 + \frac{A}{2} (\ddot{s}_1 + \omega_0^2 s_1 - s_0^2) = 0 \quad (105)$$

$$\text{Gefordert: } \ddot{s}_0 + \omega_0^2 s_0 = 0 \quad \ddot{s}_1 + \omega_0^2 s_1 = s_0^2 \quad (106)$$

Neue Anfangsbedingungen:

$$t=0 \quad \varphi(0) = \varphi_0 \quad s_0(0) = \varphi_0 \quad \dot{s}(0) = 0 \quad s_1(0) = 0 \quad \dot{s}_1(0) = 0 \quad (107)$$

Aus (106):

$$s_0 = \varphi_0 \cos \omega_0 t, \text{ damit: } \ddot{s}_1 + \omega_0^2 s_1 = \varphi_0^2 \cos^2 \omega_0 t = \frac{\varphi_0^2}{2} (1 + \cos 2\omega_0 t) \quad (108)$$

Substitution:

$$s_1 - \frac{\varphi_0^2}{2\omega_0^2} = z, \text{ damit aus (108): } \ddot{z} + \omega_0^2 z = \frac{\varphi_0^2}{2} \cos 2\omega_0 t \quad (109)$$

Mit dem Lösungsansatz:

$$z = A \cdot e^{j(2\omega_0 t - \tau)} \quad (110)$$

ergibt sich aus (109) die Lösung:

$$s_1(t) = \frac{\varphi_0^2}{2\omega_0^2} - \frac{\varphi_0^2}{6\omega_0^2} \cdot \cos 2\omega_0 t + \cos \omega_0 t \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\varphi_0^2}{\omega_0^2} \quad (111)$$

Die Gesamtlösung:

$$\varphi(t) = s_0(t) + \frac{A}{2} s_1(t)$$

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cos \omega_0 t + \frac{A}{3} \frac{\varphi_0^2}{\omega_0^2} \cdot \cos \omega_0 t - \frac{A}{12} \frac{\varphi_0^2}{\omega_0^2} \cdot \cos 2\omega_0 t + \frac{A}{4} \frac{\varphi_0^2}{\omega_0^2} \quad (112)$$

Für die Rotationsschwingung eines Einzelmoleküls unter Berücksichtigung der viskosen Reibung infolge thermischer Stöße mit Nachbarmolekülen:

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 \varphi + 2B\eta\dot{\varphi} - \frac{A\varphi^2}{2} = 0 \quad (113)$$

Die Differentialgleichung (113) wird zunächst genau wie (101) behandelt, wobei:

$$\ddot{s}_0 + \omega_0^2 s_0 + 2B\eta\dot{s}_0 = 0 \quad (a)$$

$$\ddot{s}_1 + \omega_0^2 s_1 + 2B\eta\dot{s}_1 - s_0^2 = 0 \quad (b) \quad (114)$$

entstehen. Es sind drei Sonderfälle zu unterscheiden:

$$\omega^2 = \omega_0^2 - (B\eta)^2 \begin{cases} \geq 0 & \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ gedämpfte Schwingung} \\ 2. \text{ aperiodischer Grenzfall} \\ 3. \text{ Kriechfall} \end{array} \right. \\ < 0 & \end{cases}$$

Für den 1. Sonderfall $\omega^2 > 0$, der gedämpften Schwingung lautet die Lösung von (114a) mit den Anfangsbedingungen:

$$s_0(0) = \varphi_0 \quad \dot{s}_0(0) = 0$$

$$s_0(t) = \frac{\chi\varphi_0}{\omega} e^{-\chi t} \cdot \sin\omega t + \varphi_0 e^{-\chi t} \cdot \cos\omega t \quad (116)$$

$$\text{mit: } \chi^2 = \omega_0^2 - \omega^2 \quad \chi = B\eta \quad (117)$$

$s_0(t)$ ist harmonisch, mit:

$$\int_{t=0}^{\infty} s_0(t) dt = 0 \quad (118)$$

Im Falle kleiner Dämpfung kann bei der Ableitung von (114b) angenommen werden, daß $B\eta \cdot \frac{A}{2}$ von 2. Größenordnung klein ist (Schritt (105)), dann ergibt sich für (114b):

$$\ddot{s}_1 + \omega_0^2 s_1 = s_0^2 \quad (119)$$

$$s_0^2(t) = \varphi_0^2 \cdot e^{-2\chi t} \cdot \left(\frac{\chi^2}{2\omega^2} \sin^2\omega t + \cos^2\omega t + \frac{\chi}{\omega} \sin 2\omega t \right) \quad (120)$$

Da $\varphi_0^2 \cdot \frac{\chi^2}{2\omega^2}$; $\varphi_0^2 \cdot \frac{\chi}{\omega}$ ebenfalls von 2. Größenordnung klein sind:

$$s_0^2(t) = \varphi_0^2 e^{-2\chi t} \cdot \cos^2\omega t \quad (121)$$

Die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung (119) lautet mit /66/ S. 207, wobei $\lambda = 0$ zu setzen ist:

$$s_1(t) = A_1 \cos \omega_0 t + B_1 \sin \omega_0 t + \frac{1}{\omega} \int_{\tau=0}^t s_0^2(\tau) \sin \omega_0 (t-\tau) d\tau \quad (122)$$

$$\text{Es ist:} \quad \varphi(t) = s_0(t) + s_1(t) \frac{A}{2} \quad (123)$$

Der zeitliche Mittelwert des Drehwinkels:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^T \varphi(t) dt \right\} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^T s_0(t) dt + \frac{A}{2T} \int_0^T (A_1 \cos \omega_0 t + B_1 \sin \omega_0 t) dt \right\} \\ &+ \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\omega} \int_0^T \int_0^t s_0^2(\tau) \cdot \sin \omega_0 (t-\tau) d\tau dt \right\} \end{aligned} \quad (124)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^T \varphi(t) dt \right\} = \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\omega} \int_0^T \int_0^t s_0^2(\tau) \cdot \sin \omega_0 (t-\tau) d\tau dt \right\} \quad (125)$$

Bei der Berechnung von (125) treten Integrale der Form:

$$\begin{aligned} &\int_0^t e^{-2\chi\tau} \cos^2 \omega\tau \cdot \sin \omega_0 t \cdot \sin \omega\tau d\tau \\ &\int_0^t e^{-2\chi\tau} \cos^2 \omega\tau \cdot \cos \omega_0 t \cdot \cos \omega\tau d\tau \end{aligned} \quad (126)$$

auf, die sich nach /64/ S. 157 umformen lassen in:

$$\begin{aligned} &\int_0^t \frac{e^{-2\chi\tau}}{4} \begin{Bmatrix} 2 \sin \omega_0 \tau \\ -\sin(2\omega\tau + \omega_0 \tau) \\ -\sin(2\omega\tau + \omega_0 \tau) \end{Bmatrix} d\tau \\ &\int_0^t \frac{e^{-2\chi\tau}}{4} \begin{Bmatrix} 2 \cos \omega_0 \tau \\ +\cos(2\omega\tau + \omega_0 \tau) \\ \cos(2\omega\tau + \omega_0 \tau) \end{Bmatrix} d\tau \end{aligned} \quad (127)$$

Die Integrale (127) lassen sich schließlich mit den in /64/ S. 327 angegebenen Formeln 459. und 460 lösen. Die letzte Integration erfordert die Lösung bestimmter Integrale der Form:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} \cos bx dx \quad \int_0^{\infty} e^{-ax} \sin bx dx \quad (128)$$

Die Integrale (128) lassen sich nach /65/ S. 100 Nr 38 sofort angeben, sodaß mit (18) und (125) folgt:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^T \varphi(t) dt \right\} = \bar{\varphi} = \frac{A \varphi_0^2 \omega_0}{4\omega} \left\{ \frac{1}{4\chi^2 + \omega_0^2} - \frac{\chi}{2\omega_0^2} \cdot \frac{1}{4\chi^2 + (2\omega - \omega_0)^2} \right\} \quad (129)$$

Werden in (129) die Glieder mit χ^2 - wegen kleiner viskoser Dämpfung vernachlässigt, ergibt sich näherungsweise, wenn $\omega \approx \omega_0$ gesetzt werden kann:

$$\bar{\varphi} = \frac{A\varphi_0^2}{4\omega_0^2} \left(1 - \frac{B\eta}{2\omega_0} \right) \quad (130)$$

Nach P.N. Keating (19,20,21,22) :

$$\lambda_m = \frac{4\pi a n I \omega_0^4}{A k T \left(1 - \frac{B\eta}{2\omega_0} \right)} \quad (131)$$

Da: $\frac{B\eta}{2\omega_0} \ll 1$ (132)

läßt sich näherungsweise schreiben:

$$\lambda_m = \frac{C_1}{T} (1 + C_2 \cdot \eta) \quad (133)$$

Mit: $C_1 = \frac{4\pi \cdot a \cdot n \cdot I \omega_0^4}{A \cdot k}$ $C_2 = \frac{B}{2\omega_0}$ (134)

Weiterhin wird der Sonderfall der starken Dämpfung nach (115) behandelt:

$$\omega^2 = \omega_0^2 - (B\eta)^2 < 0 \quad (135)$$

Aus der Differentialgleichung (114a) folgt für die Anfangsbedingung:

$$s_0(0) = \varphi_0 \quad \dot{s}(0) = 0$$

$$s_0(t) = \frac{\varphi_0}{2\omega} e^{-\chi t} \left[(\chi + \omega) e^{\omega t} + (\omega - \chi) e^{-\omega t} \right] \quad (136)$$

Diesmal darf die Differentialgleichung (114b) nicht zu der Gleichung (119) vereinfacht werden, da $B\eta \cdot \frac{A}{2}$ nicht mehr von 2. Größenordnung klein sein muß.

Die charakteristische Gleichung (114b) lautet:

$$r^2 + 2B\eta r + \omega_0^2 = 0 \quad (137)$$

Sie hat die Lösungen:

$$r_{1,2} = -B\eta \pm \sqrt{(B\eta)^2 - \omega_0^2} \quad (138)$$

Damit lautet die allgemeine Lösung von (114b) nach 03 /66/ S.207:

$$s_1(t) = \frac{1}{2\sqrt{(B\eta)^2 - \omega_0^2}} \int_0^t s_0^2(\tau) (A_1(t,\tau) - A_2(t,\tau)) d\tau \quad (139)$$

$$A_1(t, \tau) = e^{(-B\eta + \sqrt{(B\eta)^2 - \omega_0^2})(t - \tau)}$$

$$A_2(t, \tau) = e^{(-B\eta - \sqrt{(B\eta)^2 - \omega_0^2})(t - \tau)}$$

Es interessiert auch hier der zeitliche Mittelwert des Drehwinkels:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T \varphi(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^T s_0(t) dt + \frac{A}{2T} \int_0^T s_1(t) dt \right\} = \overline{\varphi} \quad (140)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T s_0(t) dt = 0 \quad (141)$$

$$\text{Da: } \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\varphi_0}{2\omega(\omega^2 - (B\eta)^2)} \cdot e^{-2B\eta T} \cdot 2 \int_0^T \sin \omega t \right\} = 0 \quad (142)$$

Aus (140) mit (141):

$$\overline{\varphi} = \frac{A}{2} \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T s_1(t) dt \quad (143)$$

Die aus (143) entstehenden bestimmten Integrale sind vom Typ:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T b \cdot e^{-at} dt = -\frac{b}{a} \quad (144)$$

Aus (143) entsteht unter Beachtung von (144):

$$\overline{\varphi} = \frac{A}{2} \cdot \frac{\varphi_0^2}{16\omega^3} \cdot \left\{ \frac{2(\omega_0^2 + (B\eta)^2)(4B\eta\omega - \omega_0^2)}{\omega_0^4} + \frac{2\omega}{B\eta} \right\} \quad (145)$$

$$\text{wobei: } \omega^2 = (B\eta)^2 - \omega_0^2$$

Für den Grenzfall sehr großer Dämpfung ist:

$$\omega \approx B\eta \quad (146)$$

$$\overline{\varphi} = \frac{A}{2} \cdot \frac{\varphi_0^2}{\omega_0^4} \cdot B\eta \quad (147)$$

Nach P.N-Keating(19 -22):

$$\lambda_m = \frac{2\pi a n \omega_0^4}{AB\eta} \cdot \frac{I \omega_0^2}{kT} \quad (148)$$

Mit den Bezeichnungen der Gleichungen (134) folgt:

$$\lambda_m = \frac{C_1 \cdot C_2}{2 \eta T} \quad (149)$$

10. Literaturverzeichnis

- 1 W. Kast, Elektrochem. 45 (1939), 184-202
- 2 W. Maier, in Landolt-Börnstein, Springer 1959, Bd. II, Teil 6, 607 ff
- 3 W. Kast, in Landolt-Börnstein, Springer 1960, Bd. II, Teil 2a, 266 ff
- 4 W. Maier, in Landolt-Börnstein, Springer 1962, Teil 8, Bd. II, 4 ff
- 5 G.W. Gray, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, 1962
- 6 J.L. Ferguson, Sci. Am. 211 (1964), 77-85
- 7 I.G. Chystyakov, Soviet Physics Uspekhi 9 (1967), 551-573
- 8 G.H. Brown, Chem. in unserer Zeit 2 (1968), 69-72
- 9 A. Saupe, Angew. Chem. 80 (1968), 99-108
- 10 A. Mannschreck, Chem. App. 92 (1968), 69-72
- 11 H. Sackmann, D. Demus, Fortschr. Chem. Forsch. 12 (1969), 349-386
- 12 G.W. Smith, Intern. Sci. Techn. 1 (1967), 72-80
- 13 W.A. Dowden, Nondestr. Test. 1 (1967), 99-102
- 14 B. Böttcher, D. Groß, Umsch. Wiss. Techn. 69 (1969) 574-579
- 15 K. Stahl, Optik 27 (1968), 11-30
- 16 M. Magne, P. Pinard, Journ. Physique, C4, Nr 11/12, (1969), 117-121
- 17 M. Gautherie, ebd., 122-126

- 18 G. Ittner, B. Böttcher, Vortrag 3. Intern. Kongr. Flüss. Krist. Berlin, 24-28. 8. 1970
- 19 O.S. Selawry, H.S. Selawry, J.F. Holland, *Molecular Crystals* 1 (1966), 495-501
- 20 J.T. Crissey, E. Gordy, J.L. Fergason, R.B. Lyman *Journ. Investigative Dermatology* 43 (1965), 89-91
- 21 W. E. Woodmansee, *Materials Evaluation* 24 (1966), 546-552
- 22 H.A. Johnson, C.L. Etheridge, *Journ. Materials* 1 (1966), 823-836
- 23 W.E. Woodmansee, *Appl. Opt.* 7 (1968), 1721-1727
- 24 W.E. Woodmansee, H.L. Southworth, *Materials Evaluation* 25 (1968), 149-154
- 25 S.P. Brown, *Materials Evaluation* 26 (1968), 163-166
- 26 J.L. Fergason, *Appl. Opt.* 7 (1968), 1729-1737
- 27 B. Böttcher, D. Groß, E. Mundry, *Materialprüfung* 11 (1969), 156-162
- 28 A.P. Kapustin, L.M. Dmitriev, *Soviet Phys. Crystallogr.* 7 (1962), 263
- 29 W.H. Sproat, S.E. Cohen, *Materials Evaluation*, 27 (1970), 73-76
- 30 W.J. Harper, *Molecular Crystals*, 1 (1966), 325-332
- 31 J.L. Fergason, A. Okaya, *Appl. Opt.* 3 (1964), 987-988
- 32 F. Keilmann, *Appl. Opt.* 9 (1970), 1319-1322
- 33 P.J. Allan, *Laser u. angew. Strahlentechn.* 1 (1970), 53
- 34 E.J. Klein, A.P. Margozi, *Rev.Sci. Instrum.* 41 (1970) 238-239
- 35 J.L. Fergason, J.L. Goldberg, R.J. Nadalin, *Molecular Crystals* 1 (1966), 309
- 36 W. Haas, J. Adams, *Appl. Opt.* 7 (1968), 1203-1206
- 37 F. Stumpf, *Ann. Phys.* 37 (1912), 351 ff, Diss.
- 38 L. Kopf, *Journ. Opt. Soc. Am* 58 (1968), 269
- 39 P. Chatelain, J.C. Martin, *Compt. R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969), Série C, 758-760
- 40 P. Chatelain, J.C. Martin, *Compt. R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969), Série C, 898-900
- 41 M.A. Jeppensen, W.T. Hughes, *Am. Journ. Phys.* 38 (1970) 199-201
- 42 C. Robinson, *Molecular Crystals* 1 (1966), 467-494
- 43 R. Cano, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* XC (1967), 333-351
- 44 E. Sackmann, S. Meiboom, H. Snyder, *Am. Chem. Soc.* 89 (1967), 5981
- 45 H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970), 5-6
- 46 H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, E. Steigner, *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971), 425
- 47 G.W. Day, O.L. Gaddy, *Proc. IEEE, Lett. Jun.* 1968, 1113
- 48 J.L. Fergason, *Molecular Crystals*, 1 (1966), 293-307
- 49 J.E. Adams, W. Haas, J. Wysocki, *Journ. Chem. Phys.* 50 (1969), 2458-2464
- 50 E. Sackmann, S. Meiboom, L.C. Snyder, A.E. Meixner, R.E. Dietz, *Journ. Am. Chem. Soc.* 90 (1968), 3568-3569
- 51 M. Durand, *Compt. R. Acad. Sci. Paris*, 264 (1967), Serie C, 1251-1253
- 52 Hl. De Vries, *Acta Cryst.* 4 (1951), 219-226
- 53 S. Chandrasekhar, K.N. Srinivasa Rao, *Acta Cryst. A* 24 (1968), 445-451
- 54 G.H. Conners, *Journ. Opt. Soc. Am* 58 (1968), 875-879
- 55 R. Dreher, G. Meier, Vortrag 3. Intern. Kongr. Flüss. Krist. Berlin, 24-28. 8. 1970
- 56 D.W. Berreman, T.J. Scheffer, *ebd.*
- 57 D.W. Berreman, T.J. Scheffer, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970), 577
- 58 P.N. Keating, *Molecular and Liquid Crystals* 8 (1969), 315-326
- 59 G. Szivessey, *Kristallographie*, in *Hdb. Phys.*, Springer 1928, 806-837
- 60 E. Buchwald, *Einführung in die Kristallographie*, Göschen 1952, Bd. 619, 129 ff

- 61 W. Kleber, K. Meyer, W. Schoenborn, Einführung in die Kristallphysik, Akademie-Verlag-Berlin 1968, 66, 147
- 62 G.N. Ramachandran, S. Ramaseshan, Crystal Optics, in Hdb. Phys. Flügge, Bd XXV/1, Springer 1961, 76, 108
- 63 H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966, 232
- 64 I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Teubner-Leipzig, 1959, 170
- 65 Hütte, des Ingenieurs Taschenbuch, Ernst & Sohn, Berlin 1956
- 66 R. Rothe, Höhere Mathematik Teil III, B.G. Teubner, 1953
- 67 W. Maier, A. Saupe, Z. Naturf. 13 a (1958), 564-566
- 68 W. Maier, A. Saupe, Z. Naturf. 14 a (1959), 882-889
- 69 W. Maier, A. Saupe, Z. Naturf. 15 a (1960), 287-292
- 70 D.B. Davies, A.J. Matheson, Journ. Chem. Phys. 45 (1966), 1000 - 1006
- 71 D.B. Davies, A.J. Matheson, Trans. Farad. Soc. 63 (1967), 596-603
- 72 R.S. Porter, J.F. Johnson, Journ. Appl. Phys. 34 (1963), 51-54
- 73 R.S. Porter, J.F. Johnson, Journ. Appl. Phys. 34 (1963), 55-59
- 74 E.A. Moelwyn-Hughes, Physikalische Chemie, G. Thieme, Stuttgart, 1970, 48 ff
- 75 W. Kast, in Landolt-Börnstein, Springer 1960, Bd. II, Teil 2 a, 267
- 76 J.L. Fergason, N.N. Goldberg, C.H. Jones, U.S. Dep. of Commerce/NBST-Techn. Rep. NoRAD-TR-64-569
- 77 J.L. Fergason, N.N. Goldberg, R.J. Nadalin, Molecular Crystals 1 (1966), 310
- 78 D. Gross, B. Böttcher, Z. Naturf. 25 (1970), 1099-1103
- 79 B. Böttcher, G. Graber, Vortrag 3. Intern. Kongr. Flüss. Krist., Berlin 24.-28. 8. 1970
- 80 B. Böttcher, D. Gross, E. Mundry, Materialprüfung 11 (1968), 158
- 81 B. Böttcher, Chem. Z. 96 (1972), 214-217
- 82 B. Böttcher, CZ-Chemie-Technik 1 (1972), 195-198
- 83 R. Dreher, G. Meier, A. Saupe, Mol. Cryst. Liquid Cryst 13 (1971), 17
- 84 D.W. Berreman, Journ. Opt. Soc. Am. 63, 11 (1973), 1374-1380
- 85 M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. 18, 4 (1971), 127-128
- 86 Sammelband zur Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Physikalisch-chemische Aspekte Flüssiger Kristalle, Königstein im Taunus, vom 20. bis 22. März 1974
- 87 H. Kelker, K. Winnacker, Chemie-Ing.-Techn. 45 (1973), Nr. 16, 1005-1013
- 88 M. Kobale, H. Krüger, Physik in unserer Zeit 6 (1975), Nr. 3, 66-77
- 89 J.G. Grabmaier, H.H. Krüger, VDI-Z 115, 8 (1973), 629-638
- 90 R. Steinsträßer, L. Pohl, Angew. Chemie Internat. Edit. 12 (1973), 617
- 91 H. Kelker, Z. Analyt. Chemie 198 (1963), 254
- 92 H. Kelker, B. Scheurle, Angew. Chem. 81 (1969), 903
- 93 B. Böttcher, Zerstörungsfreie Prüfung mit Wärmeflußverfahren, Abschnitte B4, C4, E4, 54 S. Handbuch der Zerstörungsfreien Materialprüfung, R. Oldenburg Verlag München Wien 1975