



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Doppelbrechung an dünnen Schichten cholesterinischer Flüssigkeiten

B. Böttcher ^a & G. Gruber ^a

^a Bundesanstalt für Materialprüfung I, Berlin, 45 Unter den Eichen 87, Germany
Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: B. Böttcher & G. Gruber (1971): Doppelbrechung an dünnen Schichten cholesterinischer Flüssigkeiten, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 14:1-2, 1-21

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407108083554>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Doppelbrechung an dünnen Schichten cholesterinischer Flüssigkeiten†

B. BÖTTCHER and G. GRABER

Bundesanstalt für Materialprüfung
I Berlin 45
Unter den Eichen 87, Germany

Received October 19, 1970; and in revised form December 22, 1970

Abstract—The knowledge of birefringence gives a better insight, especially to the optical scattering properties of cholesteric liquid crystal films.

We therefore evaluated the mean refractive indices of about 16 aliphatic and mono- e.g. di-alkyl-cholesteric esters as functions of temperature and wavelength.

We first ensured that the cholesteric liquids were nearly oriented between carefully cleaned plane glass surfaces. In a conoscopic arrangement of a polarizing microscope the probes showed a darker, blurred cross of principal isogyres.

To get the mean refractive indices, we used an experimental set up existing of a monochromator (400-750 nm) and a temperature controlled Abbe-refractometer.

With some substances and mixtures clearing points and temperatures of disappearing birefringence disagreed. Phase transitions, e.g. from smectic to cholesteric phases, were marked by a sudden change in birefringence and optical character. We always found normal dispersion within the visible part of the spectrum. There are some relations between birefringence properties and chemical constitution.

1. Einleitung

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten ist die Kenntnis der Hauptbrechungsindizes erforderlich. Die älteste uns bekannte Arbeit zur Messung der Hauptbrechungsindizes von *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester stammt von F. Stumpf.⁽¹⁾ Er benutzte eine optische Anordnung, bestehend aus zwei drehbaren Flintglasprismen, wie sie in älteren Ausführungen des bekannten Abbe-Refraktometers verwendet wurde. F. Stumpf konnte die Hauptbrechungsindizes der cholesterinischen und den

† Presented at the Third International Liquid Crystal Conference in Berlin, August 24-28, 1970.

Brechungsindex der flüssig-isotropen Phase als Funktion von Wellenlänge und Temperatur messen. Später hat P. Chatelain⁽²⁾ an den beiden Substanzen mit nematischer Zwischenphase *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol die Hauptbrechungsindizes nach dem Verfahren der Newtonschen Ringe gemessen. Hierbei befindet sich die Substanz zwischen zwei teildurchlässigen Flächen, wobei die eine eben ist und die andere eine bekannte Krümmung hat. Aus den Radien der auftretenden Interferenzringe können die Hauptbrechungsindizes bestimmt werden. Die Messungen wurden später^(3,4) mit der bekannten Prismenmethode wiederholt. Hierbei befindet sich die Substanz in einem Hohlprisma, an dessen brechender Kante der eintretende Lichtstrahl eine Ablenkung erfährt. Die Messung erfolgt nach dem bekannten Verfahren der minimalen Strahlablenkung. L. Kopf⁽⁵⁾ hat diese Meßmethode auch bei einer Substanz mit cholesterinischer Zwischenphase angewendet.

Cholesterinische Flüssigkeiten weisen für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht unterschiedlich große Phasengeschwindigkeiten auf, was zu unterschiedlichen Brechungsindizes führt. Die Brechungsindizes für links- und rechtszirkuläres Licht konnten als Funktion von Wellenlänge und Temperatur an einer Mischung aus Cholesterin-Benzoat und *p*-Azoxyanisol von P. Chatelain und J. C. Martin⁽⁶⁾ nach der eben beschriebenen Prismenmethode gemessen werden. Ueber weitere Ergebnisse von Brechzahlmessungen berichten H. Sackmann, D. Demus⁽⁷⁾ und M. A. Jeppesen, W. T. Hughes.⁽⁸⁾ Letztere benutzen das Verfahren der Newtonschen Ringe. Eine zusammenfassende Darstellung der Brechzahlmessungen an Substanzen mit nematischer und cholesterinischer Zwischenphase findet sich bei W. Maier.⁽⁹⁾

In der BAM werden cholesterinische Flüssigkeiten als Temperaturindikatoren in der zerstörungsfreien Materialprüfung mit Wärmeflußverfahren eingesetzt. Hierbei werden die optischen Eigenschaften—insbesondere das spektrale Reflexionsvermögen—ausgenutzt.

Zur Erklärung der optischen Erscheinungen cholesterinischer Flüssigkeiten—and damit ihrer Wirkungsweise als Temperaturindikatoren—müssen die Hauptbrechungsindizes als Funktion von Wellenlänge und Temperatur bekannt sein. Messungen hierzu werden diskutiert.

2. Zur Meßanordnung

Die Schwierigkeiten bei der Messung der Hauptbrechungsindizes kristalliner Flüssigkeiten werden vor allem dadurch verursacht, daß bei allen bisherigen Meßverfahren die Orientierung der Flüssigkeit durch Randeinwirkung gegeben ist. Dies wiederum bedingt eine sehr sorgfältige Reinigung der Glasoberflächen, die anschliessend z. B. mit Linsenpapier einsinnig gerieben werden müssen, um eine einheitliche Orientierung der Flüssigkeit zu erzielen. Da auf diese Weise nur ca. 20μ dicke, quasi orientierte Flüssigkeitsschichten erzielt werden können, sollte ohne weitere Hilfsmittel (elektrische und magnetische Felder) eine Schichtdicke von ca. 20μ nach Möglichkeit nicht überschritten werden. Um dabei eine einheitliche Orientierung zu erhalten, sind parallele Flüssigkeitsschichten zu bevorzugen. Nach Möglichkeit sollte bei dem Einsatz der Prismenmethode der brechende Winkel des verwendeten Hohlprismas möglichst klein sein. Ein Winkel von 30° ⁽⁶⁾ ist möglicherweise schon zu groß. Wir haben uns aus diesem Grunde für das Verfahren nach Abbe entschieden, bei dem aus den Grenzwinkeln der Totalreflexion für ordentlichen und außerordentlichen Strahl auf die Hauptbrechungsindizes geschlossen werden kann.⁽¹⁰⁾ Ein entscheidender Unterschied des gewählten Meßverfahrens gegenüber den von P. Chatelain u. a. gewählten Verfahren der Newtonschen Ringe und der Prismenmethode besteht darin, daß einmal das reflektierte, zum anderen das durchgebende Licht untersucht wird. Infolge der komplizierten schraubenförmigen Anordnung der Moleküle in cholesterinischen Flüssigkeiten⁽¹¹⁾ muß geklärt werden, wie der Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten einer monomolekularen Schicht $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 = \epsilon_1$ und den makroskopisch gemessenen Hauptbrechungsindizes ist. G. H. Connors⁽¹²⁾ gibt eine Transformationsformel des Dielektrizitäts-Tensors an, wobei eine Koordinatentransformation vom ortsfesten Meßsystem in das mit der molekularen Anordnung umlaufende "Molekülsystem" durchgeführt wird.

Da bei der Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion das einfallende Licht großenordnungsmäig einige Wellenlängen tief in die cholesterinische Flüssigkeit eindringt, darf in den Gleichungen (1) und (2) über den Drehwinkel Θ integriert werden, wobei die

Matrix (3) entsteht. Das heißt: Parallel und senkrecht zur Schraubenachse liegt einmal die kleinere Dielektrizitätskonstante, zum anderen das arithmetische Mittel der Dielektrizitätskonstanten einer mono-molekularen Schicht vor. Ueber die bekannte Maxwellsche Relation: $n = \sqrt{\epsilon}$ ist in Verbindung mit (3) die Beziehung zwischen "mikroskopischen" und "makroskopischen" Hauptbrechungsindizes gegeben.

Wir müssten zunächst prüfen, ob die von uns untersuchten Substanzen sich in ihrer cholesterinischen Phase zwischen Glasoberflächen orientieren ließen. Hierzu wurden dünne Schichten der cholesterinischen Flüssigkeiten zwischen sehr gut gesäuberten, mit

$$\begin{bmatrix} D_\xi \\ D_\eta \\ D_\zeta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{bmatrix} \quad D = \text{dielektrische Verschiebung} \quad (1)$$

E = elektrische Feldstärke

ξ, η, ζ = Molekülsystem

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 = \epsilon_1$ = Hauptdielektrizitätskonstanten einer monomolekularen Schicht.

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left\{ \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \left[1 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \cos 2\varphi \right] \right\}; \left\{ \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} \sin 2\varphi \right\} & ; 0 \\ \left\{ \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} \sin 2\varphi \right\} & ; \left\{ \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \cos 2\varphi \right] \right\}; 0 \\ 0 & ; 0 & ; \epsilon_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} \bar{D}_x \\ \bar{D}_y \\ \bar{D}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \bar{E}_x \\ \bar{E}_y \\ \bar{E}_z \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \bar{D} = \text{Mittelwert der} \\ \text{diel. Versch.} \end{array} \quad (3)$$

\bar{E} = Mittelwert der elekt. Feldst.

x, y, z = Meßsystem

Linsenpapier in einer Richtung geriebenen Objektträgern im conoscopischen Strahlengang eines Polarisationsmikroskopes untersucht.

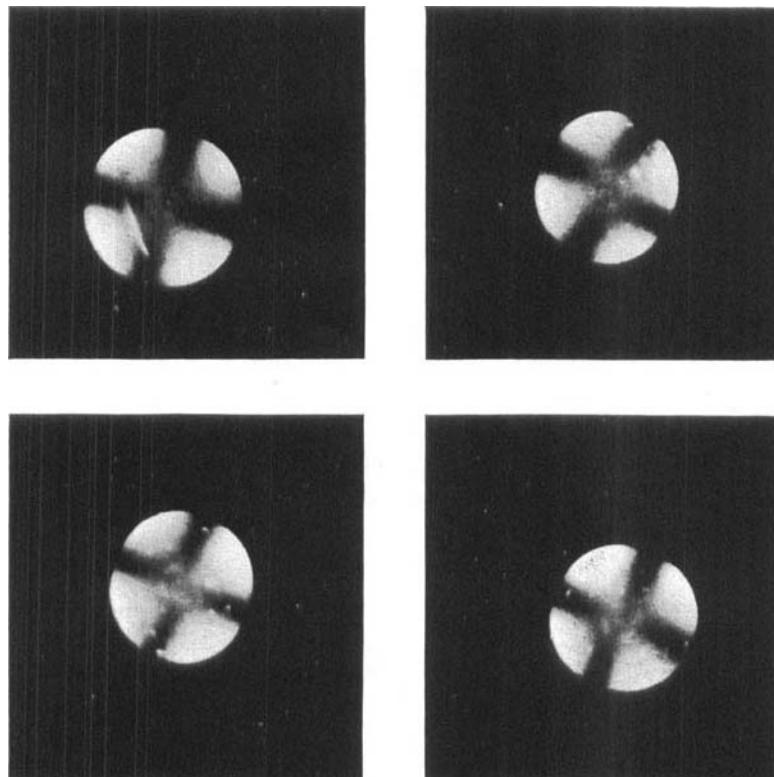


Bild 1. Isogyrenkreuze verschiedener Cholesterinester:
 Cholesterin- β -2-Butoxy-Propionat,
 Cholesterin-Aethoxy-Aethoxy-Propionat,
 Cholesterin-Methoxy-Aethoxy-Propionat,
 Cholesterin-Decanoat.

Wie in⁽¹³⁾ näher beschrieben, wurde in allen Fällen ein Isogyrenkreuz beobachtet, woraus geschlossen werden konnte, daß das Präparat sich wie ein optischeinachsiger Kristall verhielt. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Präparate einen optisch-negativ-einachsigen Charakter hatten (Abb. 1). Nach Abschluß der Voruntersuchungen wurde eine Apparatur zur Messung der Hauptbrechungsindizes als Funktion von Wellenlänge und Temperatur aufgebaut. Die Anordnung bestand aus einem lichtstarken Projektor mit Halogenlampe sowie einem Prismen-Monochromator und Abbe-Refraktometer nach Zeiss. Der Meßvorgang und die dabei beobachteten Phänomene wurden schon in⁽¹³⁾ ausführlich beschrieben.

Infolge unterschiedlicher Hauptbrechungsindizes und daraus folgender unterschiedlicher Winkel der Totalreflexion wird das Gesichtsfeld in drei Anteile unterschiedlicher Helligkeit unterteilt. Es läßt sich zeigen, daß ordentlicher und außerordentlicher Strahl zueinander senkrecht polarisiert sind, daß die untersuchte cholesterinische Flüssigkeit optisch-negativen Charakter hat und das Auftreten einer smektischen Phase mit einer Umkehr des optischen Charakters bei sprunghafter Änderung der Hauptbrechungsindizes verknüpft ist⁽¹³⁾. Die Messungen waren gut reproduzierbar. Die Oberflächenbehandlung der Meßprismen, die vor jeder Messung mit Methylenchlorid gut gesäubert und mit Linsenpapier und Watte in einer Richtung gerieben wurden, beeinflußte die Messung durch die Wahl anderer Lösungsmittel nicht.

Es wurde beobachtet, daß bei einigen Substanzen durch Zusammenpressen der Glasprismen die beiden Meßkanten im Gesichtsfeld des Refraktometers schärfer wurden. Offenbar hängt die Deutlichkeit der Anzeige vom Ordnungsgrad der cholesterinischen Flüssigkeiten zwischen den Glasprismen ab. Um zu prüfen, ob die gemessenen Hauptbrechungsindizes von der Schichtdicke abhängen, wurde bei der Messung an einer cholesterinischen sowie einer flüssig-isotropen Flüssigkeit mit vergleichbarem Brechungsindex (Glyzerin) ein 20 μ dicker Draht zwischen die Glasprismen gebracht. Die Messungen mit und ohne Drahtzwischenlage wurden miteinander verglichen. Bei der cholesterinischen Substanz wurden die beiden Meßkanten unschärfer, veränderten aber nicht ihre Lage, während beim Glyzerin die Meßkante scharf blieb und sich um ca. zwei Einheiten der vierten Dezimale verschob. Die Reproduzierbarkeit der Messungen lag in derselben Größenordnung, während die Absolutgenauigkeit ca. $\pm 0,0002$ betrug.

3. Meßergebnisse

Die untersuchten Mono- und Iso-Alkyl-Propionsäure-Cholesterin-Ester wurden selbst hergestellt⁽¹³⁾ und auf ihre Reinheit nach verschiedenen Verfahren überprüft. Die aliphatischen Cholesterin-Ester dagegen wurden im Handel bezogen.†

In Abb. 2 sind die am Cholesterin-Propionat gemessenen Haupt-

† F. A. Schuchardt.

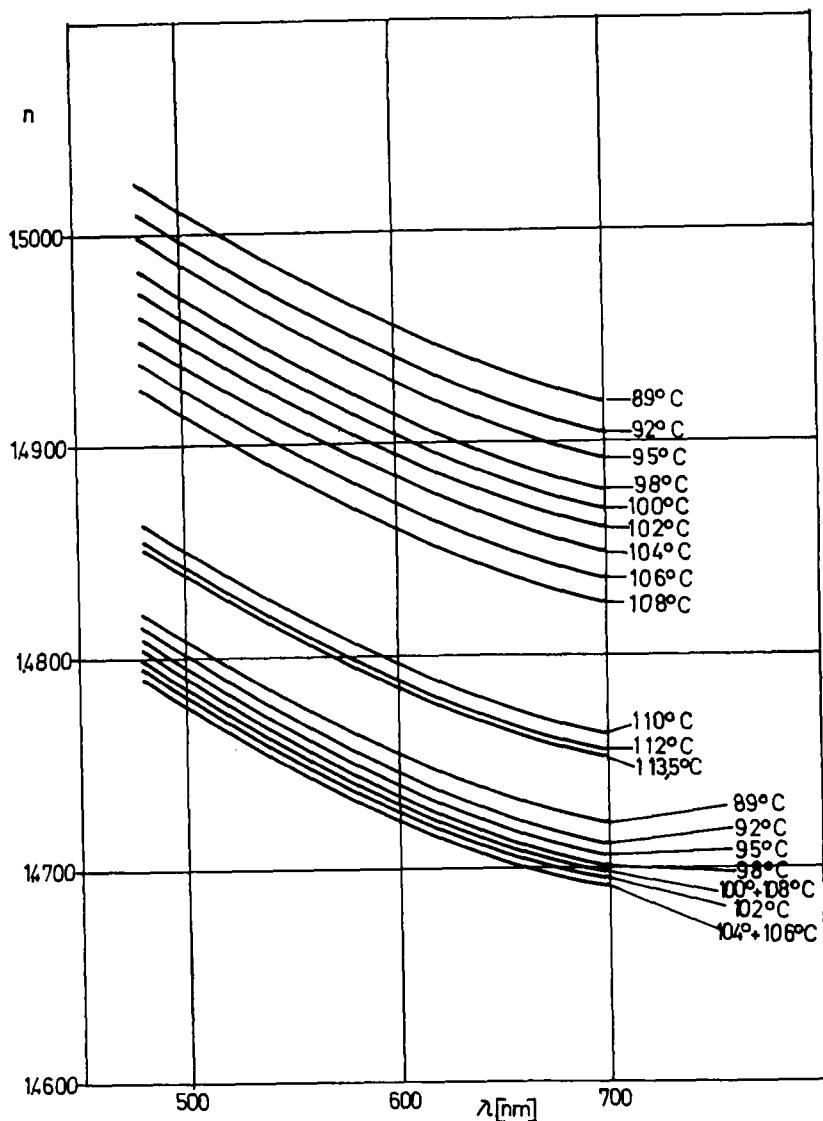


Bild 2. Messung der Hauptbrechungsindizes der cholesterinischen und des Brechungsindex der flüssig-isotropen Phase von Cholesterin-Propionat als Funktion der Wellenlänge. Parameter: Probentemperatur.

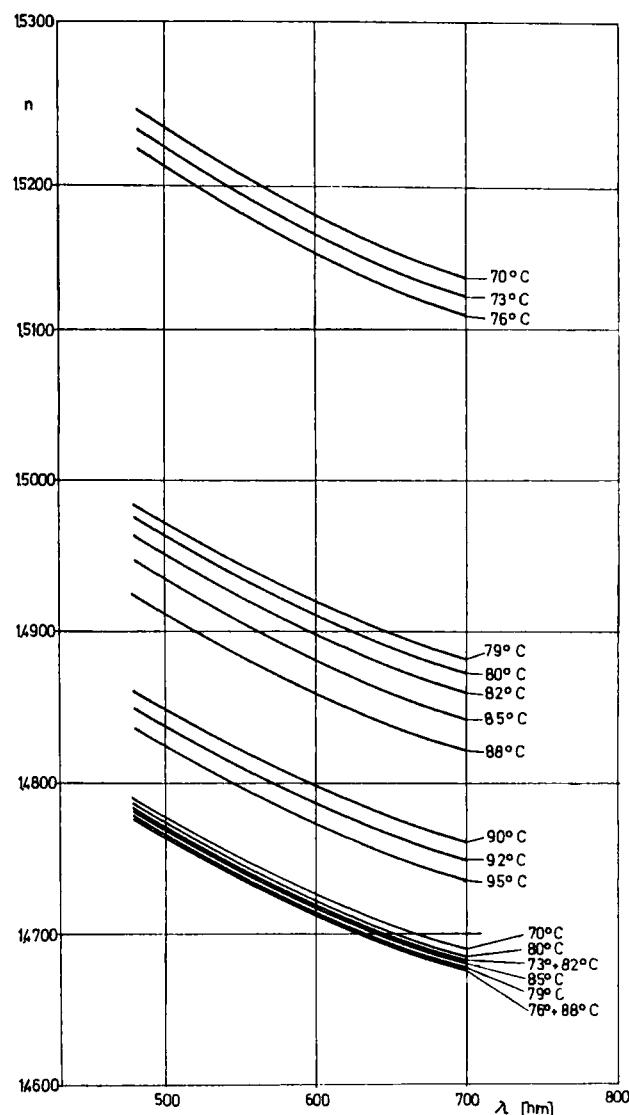


Bild 3. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge, gemessen am Cholesterin-Decanoat. Parameter: Temperatur.

Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge aufgetragen sind. Parameter ist die Probentemperatur. Wegen des optisch negativen Charakters der untersuchten Cholesterin-Ester in der cholesterinischen Zwischenphase wird ad. def der kleinere Brechungsindex dem ordentlichen, der größere dem außerordentlichen Strahl zugeordnet.

Alle von uns untersuchten Cholesterin-Ester zeigten eine normale Dispersion, d. h. die Brechungsindizes nehmen mit zunehmender Wellenlänge ab. Wie auch aus Abb. 4 links oben zu erkennen, verschwindet die Doppelbrechung bei ca. 109 °C. Unabhängig von der jeweils vorliegenden Temperatur bzw. Zwischenphase haben die $n(\lambda)$ -Kurven den gleichen Verlauf. Abb. 3 zeigt die am Cholesterin-Decanoat gemessenen Kurvenscharen. Bei ca. 79 °C reduziert sich die anfangs sehr große Doppelbrechung auf einen wesentlich kleineren Wert, mit zunehmender Erwärmung verschwindet die Doppelbrechung schließlich bei ca. 89 °C. Diese auch von Pelzl⁽⁷⁾ beobachtete Erscheinung ist damit zu erklären, daß zuerst eine smektische Phase vorliegt, die bei ca. 79 °C verschwindet und durch eine cholesterinische Zwischenphase abgelöst wird. Mit zunehmender

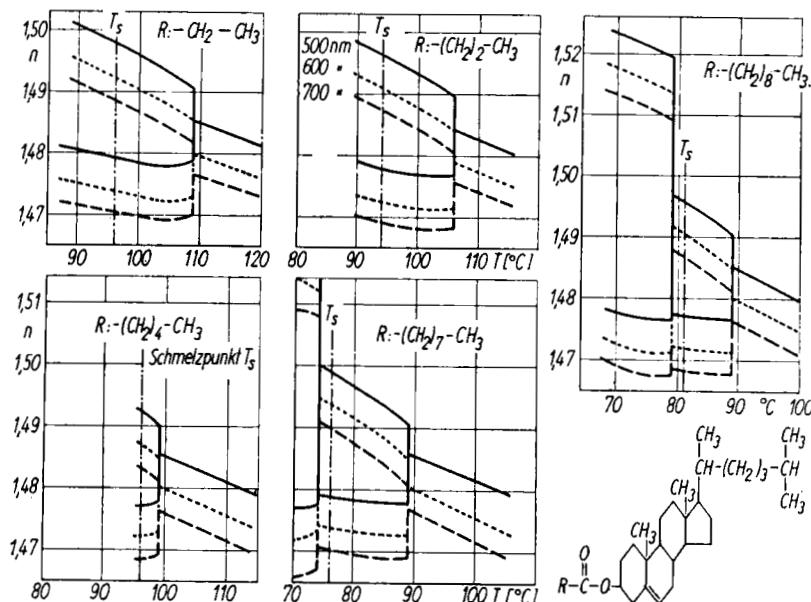


Bild 4. Zusammenstellung der an aliphatischen Estern gemessenen Hauptbrechungsindizes als Funktion der Temperatur. Parameter: Meßwellenlänge.

Temperatur findet schließlich bei 89 °C die Umwandlung der cholesterinischen in die flüssig-isotrope Phase statt. In Abb. 4 sind die an verschiedenen aliphatischen Estern gemessenen Brechzahlen als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Parameter ist jeweils die Wellenlänge.

Um die Uebersicht zu wahren, haben wir aus jeder Gruppe der untersuchten Cholesterin-Ester nur eine Substanz ausgewählt und die hierfür gemessenen Hauptbrechungsindizes als Funktion von Wellenlänge und Temperatur in den Abb. 5 bis 10 zusammengestellt. Hierbei ist zu beachten, daß die Abhängigkeit der Hauptbrechungsindizes des β -2-Butoxy als Funktion der Temperatur (Parameter: Wellenlänge) schon in Abb. 8 angegeben wurden. Wie eine genauere Auswertung aller Messungen ergeben hat, lassen sich die Brechzahlen der anderen Substanzen als Funktion von Wellenlänge und Temperatur recht gut interpolieren, wenn die Temperatur bei zusammenfallender Doppelbrechung bekannt ist.

4. Isotropiepunkt, Klärpunkt, Schmelzpunkt

Angeregt durch die Arbeit von Sackmann, Demus, Pelzl⁽⁷⁾ die den Hinweis enthält, daß die Temperatur zusammenfallender Doppelbrechung bei cholesterinischen Flüssigkeiten oftmals nicht mit der Temperatur des Klärpunktes identisch ist, haben wir selbst einige Untersuchungen in dieser Richtung an Alkoxypropionaten des Cholesterins⁽¹³⁾ und aliphatischen Estern durchgeführt und diese Aussage teilweise bestätigen können. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sollen Isotropiepunkt, Klärpunkt und Schmelzpunkt definiert werden. Der Isotropiepunkt wurde refraktometrisch als die Temperatur bestimmt, bei der die Doppelbrechung aufhört.

Zur Ermittlung des Klärpunktes wurde ein automatisch registrierendes Schmelzpunktgerät der Firma Mettler—FP1—verwendet. Das auf einem Objektträger befindliche Präparat, z. B. ein Cholesterin-Ester mit enantiotroper cholesterinischer Zwischenphase, konnte im Innern eines Mikroheiztisches mit einer linearen Aufheizrate von 2°/min erwärmt werden. Der Heiztisch war dabei auf dem Tisch eines Stereomikroskopes angebracht, wobei sich die Probe

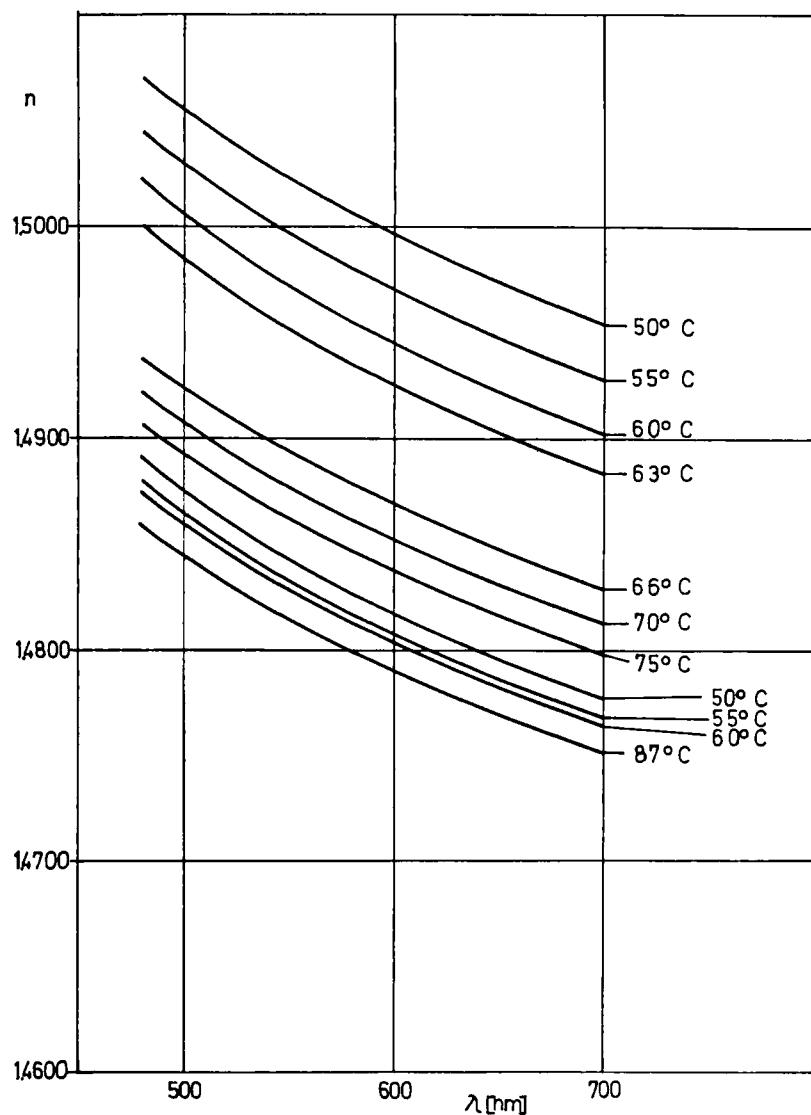


Bild 5. Am Cholesterin- β -n-Pentoxy-Propionat gefundene Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge.

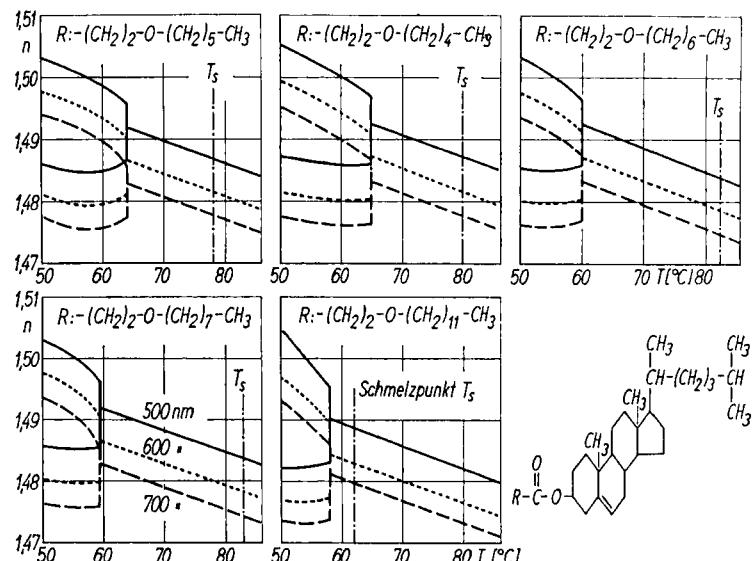


Bild 6. Zusammenstellung der an Mono-Alkoxy-Propionsäure-Cholesterin-Estern ermittelten Brechungsindizes als Funktion der Temperatur. Parameter: Meßwellenlänge.

zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern befand. Wird die cholesterinische Zwischenphase durchlaufen, so ist das Gesichtsfeld infolge der Rotationsdispersion des Präparates aufgehellt. Beim Uebergang von der cholesterinischen zur flüssig-isotropen Phase verschwindet die optische Aktivität, das Gesichtsfeld wird dunkel. Diese Temperatur soll Klärpunkt heißen.

Der Schmelzpunkt—in allen Diagrammen mit T_s bezeichnet—wurde mit derselben Apparatur bestimmt. Er ist visuell erkennbar an dem Abrunden der Kristallkanten mit anschließendem Zerfließen der Kristallite. Der so definierte Schmelzvorgang erstreckte sich über einen Temperaturbereich von 1 bis 2 °C.

Die gemessenen Schmelzpunkte wurden mit Literaturwerten⁽⁹⁾ u. a. verglichen. Dabei ergaben sich nur unwesentliche Abweichungen, was den Schluß zuläßt, daß die verwendeten Substanzen hinreichend rein waren. Die so definierten Temperaturen konnten mit einer Genauigkeit von ca. ± 1 °C bestimmt werden.

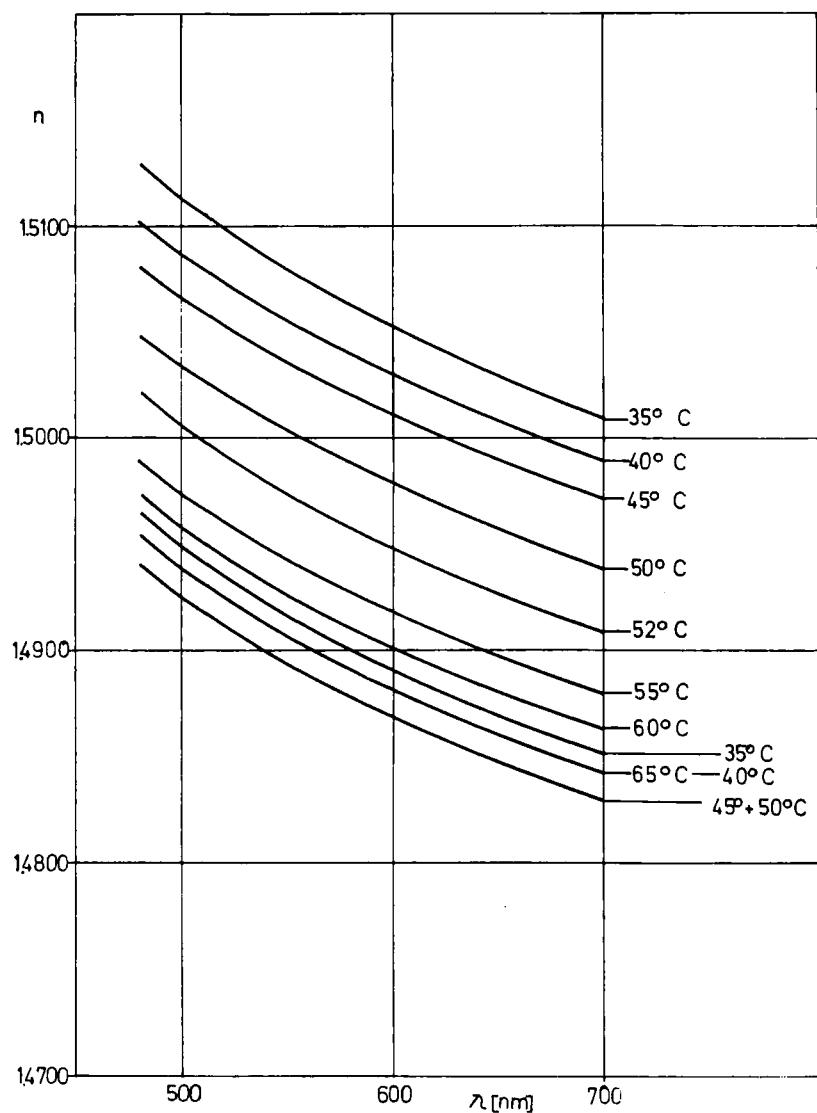


Bild 7. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Probentemperaturen, gemessen am Cholesterin-Aethoxy-Aethoxy-Propionat.

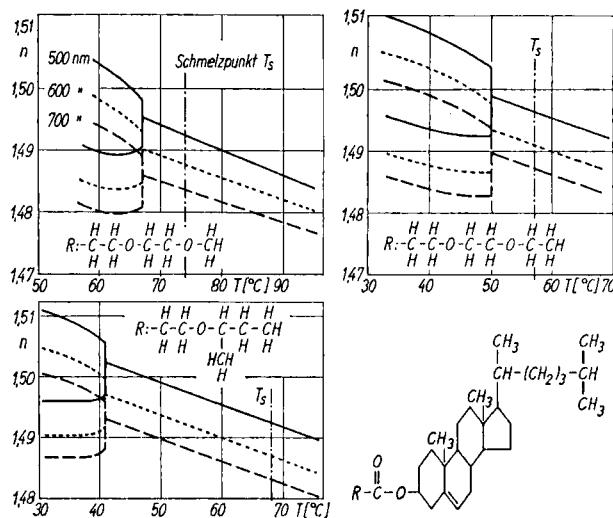


Bild 8. Gegenüberstellung der an zwei Di-Alkoxy-Propionaten und einem Iso-Alkoxypropionat gemessenen Brechungsindizes als Funktion der Temperatur. Parameter: Meßwellenlänge.

5. Diskussion und Auswertung der Meßergebnisse

Bei Betrachtung der Meßwerte am Isotropiepunkt fällt—besonders bei den aliphatischen Estern—auf, daß für alle Substanzen bei ein und derselben Wellenlänge die Brechzahlen der 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 (Abb. 4). Die gewonnenen Meßergebnisse können qualitativ wie folgt interpretiert werden:

1. Die Brechungsindizes nehmen mit zunehmender Temperatur ab.
2. Alle Brechzahlen zeigen normale Dispersion, d. h. sie nehmen mit zunehmender Wellenlänge ab.
3. Von den Brechungsindizes für außerordentlichen und ordentlichen Strahl weist der erstere eine größere Temperaturabhängigkeit auf.
4. Mit zunehmender Kettenlänge der substituierten Säure verschiebt sich der Isotropiepunkt zu niedrigeren Temperaturen.

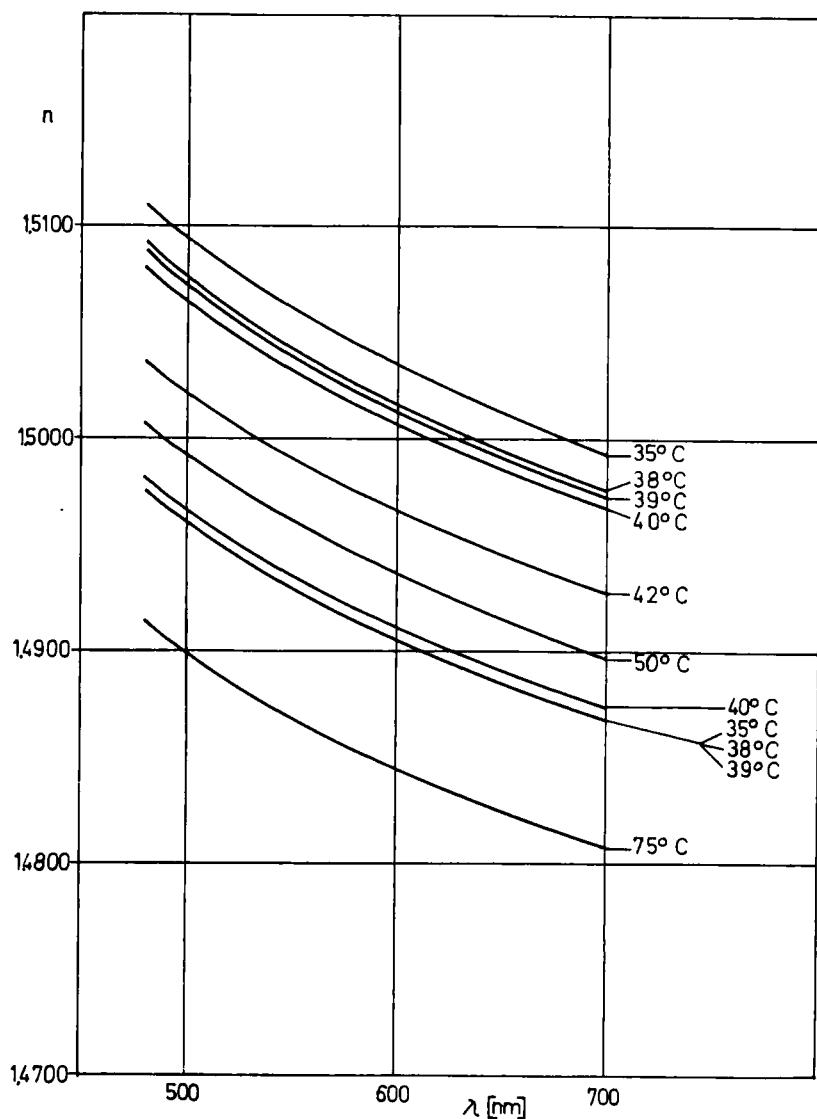


Bild 9. Messungen am β -2-Butoxy-Cholesterin-Propionat, Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge. Parameter: Probentemperatur.

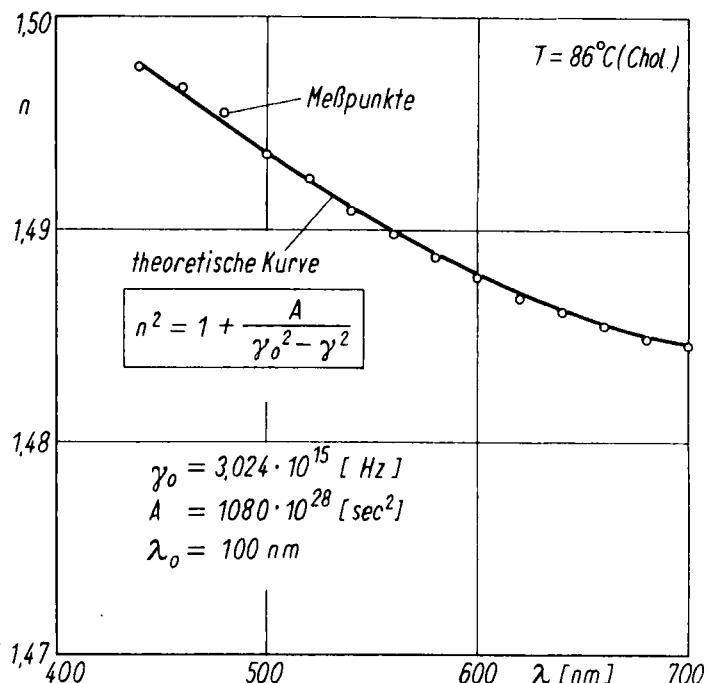


Bild 10. Nach der Dispersionstheorie berechnete Hauptbrechungsindizes als Funktion der Wellenlänge.

5. Für Substanzen einer bestimmten Stoffklasse von Cholesterin-Estern stimmen die am Isotropiepunkt gemessenen Werte nahezu überein.

In Tafel 1 sind die an verschiedenen Cholesterin-Estern am Isotropiepunkt gemessenen Werte zusammengestellt. In den einzelnen Spalten sind von links nach rechts die Stoffklasse der untersuchten Cholesterin-Ester, 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 und 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 zunehmender Kettenlänge für Substanzen innerhalb

TAFEL 1 Zur Auswertung der Brechzahlmessungen an Cholesterin-Estern: Der Isotropiepunkt—definiert durch verschwindende Doppelbrechung—nimmt mit größer werdender Esterkette allgemein ab. Innerhalb einer Stoffklasse von Cholesterin-Estern bleibt der Brechungsindex der isotropen Phase näherungsweise konstant. Die Doppelbrechung steigt mit zunehmender Kettenlänge monoton an

Stoffklasse	Substanz	λ/nm	$T_{\text{Isotrop}}/^\circ\text{C}$	$n_{\text{T-Isotrop}}$	$\Delta n_{\text{T-Isotrop}}$	$\Delta n/\Delta T_{\text{Isotrop}}/(\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$
Aliphatische Cholesterin- Ester	Acetat	500	113	1.4843	≈ 0.0118	≈ 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	Caprinat	500	89	1.4868	0.0134	0.00048
	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
Dialky- Propionsäure- Cholesterin- Ester	β -Dodecoxy	500	58	1.4910	0.0120	0.00036
	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

einer Stoffklasse durch die Additivität der Atomrefraktionen zur Molrefraktion verstanden werden. Wie aus der Dispersionstheorie bekannt, bestimmt der Brechungsindex die Molrefraktion. Dadurch ist z. B. der Brechungsindex für Substanzen einer Stoffklasse von Cholesterin-Estern eine charakteristische Größe.

Nach dem heute allgemein akzeptierten Modell für eine cholesterinische Flüssigkeit⁽¹¹⁾ ordnen sich die Moleküle des Cholesterin-Esters so an, daß die quasi flachen Cholesteringerüste innerhalb der monomolekularen Ebenen liegen, während die substituierten Säureketten aus den Ebenen herausragen. Dies hat zur Folge, daß die Raumerfüllung innerhalb einer cholesterinischen Flüssigkeit richtungsabhängig ist, und zwar ist die Raumerfüllung innerhalb einer monomolekularen Schicht größer als senkrecht dazu. Mit zunehmender Kettenlänge der substituierten Säure sollte daher die Doppelbrechung zunehmen, was in der Tat beobachtet wird. Interessant ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes für ordentlichen und außerordentlichen Strahl. Wie aus der Dispersionstheorie⁽¹⁴⁾ allgemein bekannt, sollte die Molrefraktion temperaturunabhängig sein. Da in erster Näherung die für eine Elektronenbindung verantwortlichen Kräfte temperaturunabhängig sind, sollte der Brechungsindex nur insofern von der Temperatur beeinflußt werden können, als die Dichte hiervon abhängt. Da der Brechungsindex für den außerordentlichen Strahl sehr viel stärker mit der Temperatur abnimmt als der für den ordentlichen, sollte die thermische Ausdehnung in cholesterinischen Flüssigkeiten parallel zu den monomolekularen Ebenen größer sein als senkrecht dazu, was auf unterschiedliche Beweglichkeiten der Moleküle schließen läßt.

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge läßt sich für alle untersuchten Cholesterin-Ester erstaunlich gut mit der Dispersionstheorie erklären.^(14,15) Für den reellen Brechungsindex ergibt sich in Gebieten ohne Absorption:

$$n^2 = 1 + \frac{A}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (4)$$

n: Brechungsindex

A: Konstante

ν_0 : Elektronen-Resonanzfrequenz

ν : Frequenz der einfallenden
Lichtwelle

In⁽¹⁴⁾ wird die angegebene Gleichung, insbesondere die Konstante A näher diskutiert; ebenso wird eine Umrechnung in die übliche Gleichung für die Molrefraktion angegeben. Die in der Formel angegebenen Konstanten A und ν_0 können aus jeweils zwei gemessenen Brechzahlen ermittelt werden. Die Mittelwerte der so gefundenen Konstanten wie ν_0 und A bzw. λ_0 sind in Abb. 10 angegeben. Die zuerst an Cholesterin-Decanoat ermittelten Konstanten ergaben eine Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex, die innerhalb einer Genauigkeit von zehn Einheiten der vierten Dezimale auf alle anderen vermessenen Substanzen übertragen werden konnte. Hieraus folgt, daß insbesondere die Resonanzwellenlänge von λ_0 ungefähr 100 nm nur von dem Cholesteringerüst, nicht aber von der substituierten Säurekette abhängig ist. Abweichungen von der gefundenen Dispersionskurve treten erst dann auf, wenn in der Säurekette Doppelbindungen, womöglich in konjugierter Stellung, vorhanden sind. Die höhere Beweglichkeit der π -Elektronen verursacht niedrigere Resonanzfrequenzen, die in der Gleichung (4) durch entsprechende Zusatztherme berücksichtigt werden müssen. Hierdurch entstehen steilere Dispersionskurven, wie sie z. B. am Cholesterin-Oleat gefunden wurden (Abb. 11).

6. Zusammenfassung

Es wurden an verschiedenen Substanzen unterschiedlicher Typen von Cholesterin-Estern die Hauptbrechungsindizes als Funktion von Wellenlänge und Temperatur gemessen. Die hierbei gefundenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Der Brechungsindex nimmt mit zunehmender Temperatur ab.
2. Alle vermessenen Brechungsindizes zeigen normale Dispersion.
3. Ordentlicher und außerordentlicher Brechungsindex zeigen unterschiedliches Temperaturverhalten.
4. Mit zunehmender Kettenlänge der an das Cholesteringerüst substituierten Säurekette nimmt die Doppelbrechung zu und der Isotropiepunkt—definiert durch verschwindende Doppelbrechung—verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen.
5. Die am Isotropiepunkt gemessenen Daten stimmen für Substanzen innerhalb einer Gruppe von Cholesterin-Estern etwa überein.

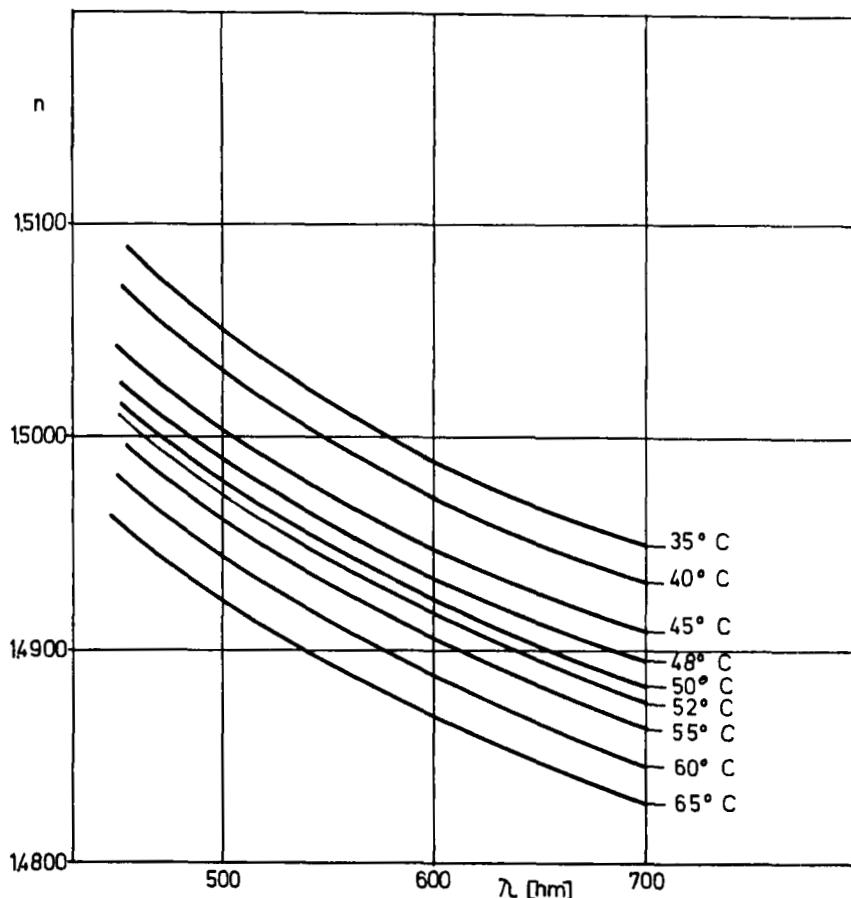


Bild 11. Am Cholesterinoleat gemessene Dispersionskurven. Parameter: Temperatur.

Die Ergebnisse der Brechzahlmessungen lassen sich qualitativ mit dem von De Vries vorgeschlagenen Modell einer cholesterinischen Flüssigkeit erklären. Die Abhängigkeit der Brechungsindizes von der Wellenlänge konnte quantitativ mit der Dispersionstheorie erklärt werden.

LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

1. Stumpf, F., *Annalen der Physik* **37**, S. 351, Diss. (1912).
2. Chatelain, P., *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **60**, S. 280 (1937).
3. Chatelain, P., Pellet, O., *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **73**, S. 154 (1950).

4. Chatelain, P., Germain, M., *C. R. Acad. Sc. Paris, t. 259*, Gr. 7, S. 127 (1964).
5. Kopf, L., *J. Opt. Soc. Am.* Vol. 58, No. 2, S. 269 (1968).
6. Chatelain, P., Martin, J. C., *C. R. Acad. Sc. Paris, t. 268*, S. C., S. 758 (1969).
7. Sackmann, H., Demus, D., *Fortschritte der chemischen Forschung* **12**, Nr. 2, S. 349 (1969).
8. Jeppesen, M. A., Hughes, W. T., *Amer. J. Phys.* Vol. 38, No. 2, S. 199 (1970).
9. Maier, W., In Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, II. Bd., 8. Teil, S. 553, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer (1962).
10. Kohlrausch, F., *Praktische Physik* Bd. 1, Leipzig-Berlin: B. G. Teubner (1944).
11. De Vries, H. L., *Acta Cryst.* **4**, S. 219 (1951).
12. Connors, G. H., *Journ. Opt. Soc. Am.* Vol. 58, No. 7, S. 875 (1968).
13. Groß, D., Böttcher, B., erscheint in *Zeitschrift f. Naturforschung*, im Druck.
14. Wolf, K. L., Herzfeld, K. F., In *Handbuch der Physik*, Bd. **20**, S. 480 ff., Berlin, Springer (1928).
15. Macke, W., Wellen, 2. Auflage, S. 294 ff., Leipzig, Akad. Verlagsges. Geest und Portig (1961).