## Over de verstrooiing van het licht door vloeibaar-kristallijn pazoxyanisol

ini han allan valati

Universiteit Utrecht

https://hdl.handle.net/1874/321708

Aque. 192, 1936.

OVER DE VERSTROOIING VAN HET LICHT DOOR VLOEIBAAR-KRISTALLIJN p-AZOXYANISOL

W. DE BRAAF

BIBLIOTHEEK DER RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT.

ss. echt

16







OVER DE VERSTROOIING VAN HET LICHT DOOR VLOEIBAAR-KRISTALLIJN p-AZOXYANISOL



# OVER DE VERSTROOIING VAN HET LICHT DOOR VLOEIBAAR-KRISTALLIJN p-AZOXYANISOL

Dies altrecht, 190

### PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. C. W. VOLLGRAFF, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEER-TE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 6 JULI 1936, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

### WILLEM DE BRAAF

GEBOREN TE CULEMBORG

DRUKKERIJ A. T. VERSCHOOR TE CULEMBORG - 1936

BIBLIOTHEEK DER RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT.



AAN MIJN OUDERS



PROMOTOR: PROF. DR. L. S. ORNSTEIN



### INHOUD.

Inleiding	1
in a sur the second	
HOOFDSTUK I. De doorlating als functie van de temperatuur	_
en van de magnetische veldsterkte	7
1. Beschrijving van de apparatuur	7
2. Meting van de doorlating als functie van de tem-	
peratuur bij constante veldsterkte	9
3. Meting van de doorlating als functie van de veld-	
sterkte bij constante temperatuur	11
HOOFDSTUK II. Metingen en waarnemingen met gepolariseerd	
licht	19
1. Verschijnselen in longitudinaal en transversaal veld.	19
2. Bepaling van de "absorptie-oppervlakken"	21
3. Contrôle van de vorm van de indexellipsoïde	25
4. Verschijnselen kort na het uitschakelen van het mag-	
neetveld	28
HOOFDSTUK III. Verstrooiing in een sterk magneetveld	30
1. Beschrijving van de apparatuur	30
2. Uitvoering van de metingen	31
3. Resultaten	34
HOOFDSTUK IV. Theoretische beschouwingen	37
1. Samenvatting van de verschijnselen	37
2. De verstrooiing door een vloeibaar kristallijne stof	
met gerichte zwermen	44
3 Verklaring van de verschijnselen	47

Blz.



#### INLEIDING.

De eigenschap van de vloeibaar-kristallijne phase, die het eerst de aandacht getrokken heeft, is de sterke verstrooiing van het licht, ten gevolge waarvan een preparaat in deze phase er troebel uitziet.

Daar deze verstrooiing overeenkomst vertoont met de TYNDALLverstrooiing van colloïden, is men eerst gekomen tot een emulsietheorie van de vloeibare kristallen (<sup>1</sup>).

Nu kan men door meting van de golflengteafhankelijkheid van het verstrooide licht iets te weten komen over de aard van de verstrooiing. Deze metingen zijn in het Utrechtse laboratorium uitgevoerd door mej. R. RIWLIN (<sup>2</sup>), die met de photografische methode bij verschillende golflengten de doorlating gemeten heeft van een aantal cuvetten van verschillende dikte, gevuld met resp. p-azoxyanisol, anisaldazin en cholesterylbenzoaat.

Op grond van het feit, dat de absorptie een moleculaire eigenschap is, neemt zij aan, dat de absorptiecoëfficiënt van de stof in de vloeibaar-kristallijne phase gelijk is aan die van de stof in de isotroopvloeibare phase. Als nu de hoeken, waaronder het licht verstrooid wordt, klein zijn, geldt:  $D_x = D : D_i$ ; waarin

 $D_{v} =$  de verzwakking van het licht t.g.v. de verstrooiing,

D = de totale verzwakking en

 $D_i$  de verzwakking van het licht in het geval, dat het preparaat isotroop vloeibaar is.

Het blijkt nu, dat er geen sprake is van  $\lambda^4$ -verstrooiing, zodat de verstrooiing door deeltjes, die klein zijn t.o.v. de golflengte van het licht, uitgesloten geacht moet worden.

Voor zover het de stoffen van het nematische type (p-azoxyanisol en anisaldazin) betreft, kan het getallenmateriaal volledig beschreven worden op grond van de z.g. "zwermhypothese", die het eerst uitgesproken is door Bose (<sup>3</sup>), en die volledig uitgewerkt en in een mathematische vorm gegoten is door ORNSTEIN en ZERNIKE (<sup>4</sup>) voor de beschrijving van de lichtverstrooiing in de buurt van het kritische punt. Later heeft ORNSTEIN deze theorie toegepast op de vloeibare kristallen  $({}^5, {}^6)$ .

Volgens deze theorie moeten we een vloeibaar-kristallijn preparaat opvatten als een aggregaat van kleine elementairgebieden, elk bestaande uit een zeer groot aantal (ca. 10<sup>6</sup>) moleculen. In elk gebiedje (zwerm) liggen de moleculen, die we als staafjes kunnen denken, met hun lange assen evenwijdig aan een bepaalde richting. De asrichtingen van de verschillende zwermen zijn naar het toeval verdeeld.

De verstrooiing komt nu tot stand, doordat het licht aan elke grens tussen 2 zwermen, die we volgens het bovenstaande als éénassige kristalletjes mogen opvatten, gesplitst wordt in een gewone en een buitengewone straal, waarbij een richtingsverandering optreedt. Een oorspronkelijk evenwijdige bundel wordt dus bij het doorlopen van een vloeibaar-kristallijn preparaat uitgespreid tot een pluim.

De verstrooiing van deze soort wordt beschreven door een differentiaalvergelijking, die voor de verstrooiing van het licht door de zonneatmosfeer afgeleid is door ORNSTEIN en ZERNIKE (<sup>7</sup>) en die nader bediscussieerd is door MINNAERT (<sup>8</sup>). Zij luidt als volgt:

Stel een evenwijdige bundel met een intensiteit Io valt lood-



recht op het grensvlak van een onregelmatig brekende middenstof, dan zal de intensiteit van het licht, dat zich in een punt P op afstand x van het grensvlak onder een hoek  $\vartheta$  met de x-richting voortplant gelijk zijn aan  $I_o f(x, \vartheta)$ , waarin de functie f voldoet aan:

$$\sin \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial f}{\partial x} = \omega^2 \left\{ \cos \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \sin \vartheta \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} \right\}$$

Hierin stelt  $\omega^2$  voor  $\frac{1}{4} \times$  het gemiddelde kwadraat van de uitspreidingshoek per eenheid van lengte. Deze grootheid wordt door MINNAERT "verstrooiingscoëfficiënt" genoemd.

Als x gelijk is aan de dikte van de laag d, is de intensiteit van het zonder afbuiging doorgelaten licht  $I_o f(d,0)$ , en dus de doorlating f(d,0).

Uit de vorm van de differentiaalvergelijking leidt men gemakkelijk de volgende wet af:

Bij constante doorlating is  $\omega^2 d = \text{constant}$ .

RIWLIN zette nu bij verschillende golflengten log d grafisch uit tegen log D en kreeg zo een schaar krommen, die volgens bovenstaande uit de theorie afgeleide wet in de richting van de log d-as een constante afstand moesten hebben. Dit bleek met grote nauwkeurigheid te kloppen.

Verder maakte RIWLIN de plausibele onderstelling, dat  $\omega^2$  evenredig zou zijn met het kwadraat van de dubbelbreking. Dan moet dus bij constante doorlating  $(n_e - n_o)^2 d$  constant zijn.

Door met de methode van de lensvormige laag in pseudo-isotrope toestand de dubbelbreking te meten werd ook dit getoetst, en ook hierbij was de overeenstemming weer zeer goed.

Uit het werk van RIWLIN volgt dus, dat we de verstrooiing quantitatief kunnen beschrijven met het beeld van de "onregelmatige dubbelbreking" en dat de verstrooiingscoëfficiënt evenredig is met het kwadraat van de dubbelbreking.

Reeds sedert lang is bekend, dat de verstrooiing van een vloeibaarkristallijn preparaat beïnvloed wordt door een magneetveld. (BOSE (<sup>9</sup>), MAUGUIN (<sup>10</sup>)).

Quantitatieve metingen hierover zijn het eerst gedaan door MOLL en ORNSTEIN (<sup>11</sup>). Zij maten de doorlating van een cuvet, gevuld met p-azoxyanisol, in een magneetveld, met behulp van een thermozuil en galvanometer. Als lichtbron diende een Nernstbrander zonder monochromator, zodat deze metingen in hoofdzaak betrekking hebben op het infra-rood, daar in dit golflengtegebied de straling der lamp het sterkst is.

Zij vonden een toename van de doorlating bij aanzetten van het veld. Als het veld echter evenwijdig aan de cuvetwanden gericht was, was deze toename kleiner dan in het geval, dat het veld loodtecht erop stond. Verder traden nog complicaties op, die volkomen te verklaren waren, als men aannam, dat de glazen wand een richtende werking uitoefende, zodanig, dat de zwermassen evenwijdig aan de wand gericht werden. Ten slotte bleek de doorlating groter te zijn, als de vloeibaar-kristallijne phase ontstaan was door smelten van de vaste stof, dan in het geval, dat ze ontstaan was door afkoeling van de isotrope vloeistof.

Later heeft VAN WIJK (12) met behulp van een spectraalphotometer van GLAN bij verschillende magnetische veldsterkten de doorlating gemeten van p-azoxyanisol in vloeibaar-kristallijne toestand. Hij vond, dat, als het magneetveld loodrecht op de cuvetwanden gericht was, de doorlating niet monotoon toenam bij stijgende veldsterkte, zoals uit de metingen van MOLL en ORNSTEIN te verwachten was, maar, dat ze een reeks maxima en minima doorliep. Als het magneetveld evenwijdig aan de cuvetwanden gericht was, nam de doorlating wel monotoon toe en bereikte al vrij gauw (bij ca. 2000 Ø) een verzadigingswaarde. Deze verzadigingswaarde bedroeg echter bij een cuvetdikte van 2,0 mm en een golflengte van 6600 Å. slechts ca. 10%. Hieruit concludeert VAN WIJK, dat de absorptiecoëfficiënt in de vloeibaar-kristallijne phase veel groter is dan in de isotroop-vloeibare phase. Hiervoor zouden dan de metingen van RIWLIN gecorrigeerd moeten worden. Door uitkoken van de cuvetten in zwavelzuur verdween de periodiciteit in de doorlating-veld-kromme, waaruit volgt, dat dit effect een gevolg van de wandwerking was.

KAST en ORNSTEIN (<sup>13</sup>) hebben met behulp van een vacuumthermo-element en galvanometer nagegaan hoe de doorlating van vloeibaar kristallijn p-azoxyanisol met de tijd verliep na afschakeling van een magnetisch veld. Hierbij bleken lagen, dikker dan 0,1 mm, zich analoog te gedragen, maar dit gedrag was zeer verschillend van dat van een laagje van 0,1 mm. Zij concluderen hieruit, dat we bij aanleggen van een magnetisch veld aan een dikke laag moeten spreken van "richten van de zwermen", terwijl een dunne laag "elastisch gedeformeerd" wordt.

BOUMA (<sup>14</sup>) heeft met behulp van de photografische plaat en een stroboscopische schijf de doorlating onderzocht van vloeibaarkristallijn p-azoxyanisol in een magnetisch wisselveld van 50 perioden. Hij heeft gevonden, dat de doorlating in elk punt van de phase de zelfde blijft. Verder heeft hij met een vacuumthermoëlement en galvanometer de doorlating gemeten als functie van de magnetische veldsterkte in een constant veld en in een wisselveld. Bij gelijke effectieve sterkte van de stroom door de spoel, die het veld opwekte, bleken de doorlating-veldkrommen elkaar volkomen te dekken. Hieruit volgt, dat het effect, waardoor de zwermen in het magneetveld gericht worden, apolair is. In de laatste tijd zijn nog onderzoekingen gepubliceerd door BJÖRNSTÅHL (<sup>15</sup>), die met behulp van een spectraalphotometer van KöNIG-MARTENS in transversaal en longitudinaal \*) veld de doorlating van vloeibaar-kristallijn p-azoxyanisol, p-azoxyphenetol en p-azoxyanisolphenetol gemeten heeft. Ook heeft hij onder verschillende omstandigheden nagegaan, hoe de doorlating van de temperatuur afhing. Zijn resultaten zijn als volgt samen te vatten:

Evenals in een vroegere publicatie (<sup>16</sup>) vindt hij ook nu, dat, als er geen veld aangelegd is, de doorlating niet eenduidig door de temperatuur bepaald is, maar onregelmatig met de tijd verandert.

In een transversaal veld van 3000 Ø

- blijft de doorlating onveranderd,
- neemt de doorlating bij stijgende temperatuur af,
- vertoont het preparaat geen dichroïsme en
- neemt de depolarisatie toe.
  - In een longitudinaal veld tot 5000 Ø
- neemt de doorlating toe,
- is de doorlating onafhankelijk van de temperatuur, en
- is de depolarisatie 0, als het veld sterker is dan 1000 Ø.

BJÖRNSTÅHL bediscussieert deze verschijnselen en komt tot de conclusie, dat het grote moeilijkheden oplevert het geheel op grond van de zwermtheorie te verklaren. (Vergelijk hoofdstuk IV van dit proefschrift).

Ten slotte willen we nog enige optische onderzoekingen aan vloeibare kristallen noemen, die niet direct over de doorlating handelen.

FRIEDEL (<sup>17</sup>, <sup>18</sup>) heeft dunne laagjes en druppels van stoffen van zeer sterk uiteenlopende eigenschappen onder het polarisatiemicroscoop bekeken. Op grond van deze waarnemingen verdeelt hij de vloeibare kristallen in 2 soorten, n.l. de smektische, gekenmerkt door een grote viscositeit, en de nematische, die meest dun vloeibaar zijn, waarbij de nematische weer onderverdeeld worden in "corps nématiques proprement dites" en "corps cholestériques". De "corps cholestériques" onderscheiden zich door een zeer groot draaiend vermogen (van de orde van 10000<sup>0</sup> per mm).

VAN WIJK (12) heeft gevonden, dat de assenfiguur van een cuvet,

\*) We noemen een veld transversaal, als het evenwijdig aan de cuvetwanden gericht is, longitudinaal, als het loodrecht daarop staat.

gevuld met p-azoxyanisol, dat in een longitudinaal veld staat, bij gegeven golflengte alleen goed scherp is bij bepaalde veldsterkten en dat ze bij tussengelegen veldsterkten verdwijnt. Hij heeft van dit verschijnsel een met het experiment volkomen kloppende theorie kunnen geven, aannemende, dat de wand een koppel op de er dicht bij gelegen zwermen uitoefent, waardoor ze parallel aan de wand gericht worden.

FRÉEDERICKSZ en zijn medewerkers ZOLINA, REPIEWA, enz. (<sup>19</sup>, <sup>20</sup>, <sup>21</sup>) onderzoeken de invloed van een magnetisch veld op een zeer dunne laag van verschillende vloeibaar-kristallijne stoffen. Zij vinden, dat er een scherpe grens is van de laagdikte, waaronder het magneetveld geen invloed meer op het optisch gedrag van de stof uitoefent. Deze grensdikte is afhankelijk van de veldsterkte en wel geldt voor dezelfde stof: zH = constant, waarin z = de grensdikte bij de veldsterkte H. Theoretisch hebben zij dit volgens de theorie van ORNSTEIN en VAN WIJK verklaard.

Het doel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek was, te meten hoe de grootheid  $\omega^2$  (zie blz. 2) afhangt van de magnetische veldsterkte.

Daartoe is van een aantal cuvetten, gevuld met vloeibaar-kristallijn p-azoxyanisol, de doorlating gemeten als functie van de temperatuur en van de veldsterkte. Deze metingen zijn beschreven in Hoofdstuk I.

Om uit te maken of de verzadigingswaarde van de doorlating te wijten was aan een grote absorptiecoëfficiënt van de vloeibaarkristallijne phase, zijn ook metingen gedaan met gepolariseerd licht. Deze zijn beschreven in Hoofdstuk II.

Daar het blijkt, dat ook in een sterk magneetveld een vloeibaarkristallijn preparaat het licht nog verstrooit, is van deze verstrooiing de hoekafhankelijkheid gemeten, welke metingen beschreven zijn in Hoofdstuk III.

In Hoofdstuk IV worden de verschillende gevonden verschijnselen gediscussieerd en wordt op grond van de zwermtheorie een verklaring van het geheel gegeven.

#### HOOFDSTUK I.

### De doorlating als functie van de temperatuur en van de magnetische veldsterkte.

#### 1. Beschrijving van de apparatuur.

Bij alle metingen bevindt het cuvet met het vloeibaar-kristallijne preparaat zich in een electrische oven A, die ingeklemd is tussen de polen van een Dubois ringmagneet B (zie fig. 2).

De gebruikte cuvetten zijn geheel uit glas vervaardigd volgens een procédé, uitgewerkt door prof. ORNSTEIN en dr. BURGER. Hierbij worden de voor- en achterwand, groot  $2 \times 2\frac{1}{2}$  cm, op de gewenste afstand gehouden door er stukjes koperdraad tussen te leggen, op een messingplaat verhit tot even onder de temperatuur, waarbij het glas week begint te worden. Daarna worden de randen met een klein steekvlammetje voorzichtig aan elkaar gesmolten. Bij de dikkere cuvetten (tot 2,3 mm) worden langs de wanden smalle glazen balkjes gelegd.

De oven is van hetzelfde type als ook door VAN WIJK gebruikt is. Ze bestaat uit een messingen staaf, waarin in het midden een ruimte uitgespaard is, die het cuvet kan bevatten. Op de einden, die buiten de magneet uitsteken, zijn verwarmingswikkelingen aangebracht. Deze oven kan op 2 manieren tussen de magneetpolen geklemd worden, en wel in de eerste plaats horizontaal, zodanig, dat het magneetveld loodrecht op de cuvetwanden staat, en in de tweede plaats verticaal, zodanig, dat het veld evenwijdig aan de cuvetwanden staat. De 2 verwarmingswikkelingen zijn parallel geschakeld, waarbij de stroomsterkten zo geregeld zijn, dat in beide wikkelingen evenveel warmte ontwikkeld wordt, om te zorgen, dat de temperatuurverdeling in de ruimte, waarin zich het cuvet bevindt, zo homogeen mogelijk is.

De magneet werd gevoed met een accumulatorenbatterij van groot vermogen en werd geijkt met een proefspoeltje en ballistische galvanometer. In de doorboorde polen waren glazen vensters aangebracht om koude convectiestromen langs het cuvet zoveel mogelijk te voorkomen.



Fig. 2.

Als lichtbron werd in het begin van het onderzoek een bandlamp gebruikt. Later werd deze vervangen door een autolampje in een, van binnen met magnesiumoxyde witgemaakte, bus. Deze bus was voorzien van een gat van 5 mm op een zodanige plaats, dat de gloeidraad er onder en het beeld van de gloeidraad, dat gevormd werd door de ballon, er boven viel. Dit gat was even goed bruikbaar als homogeen lichtgevend vlak als de band van de bandlamp.

De lichtbron C werd door een achromatisch lenzenstelsel D (f = 52 cm) vergroot afgebeeld op de plaats, waar zich het cuvet bevond. De afstand van de lens tot het cuvet bedroeg 250 cm, zodat het licht vrijwel loodrecht inviel (de diameter van de lens was 5 cm).

De intensiteit van het beeld van de lamp werd gemeten met de spectraalpyrometer  $E(^{22})$ . Bij dit instrument vergelijkt men de intensiteit van het licht van een bepaalde, in te stellen, golflengte met die van het licht van de zelfde golflengte, uitgaande van een geijkt lampje.

De temperatuur van het preparaat werd gemeten met behulp van een thermoëlement. Eén pool hiervan werd in het cuvet aangebracht. De andere pool bevond zich in een hulpoven, die bestond uit een reageerbuis met paraffineolie, waaromheen een verwarmingswikkeling was aangebracht. Het thermoëlement was verbonden met een Moll-galvanometer. Als deze galvanometer geen uitslag gaf, kon dus de temperatuur van het preparaat op de thermometer in de hulpoven afgelezen worden.

## 2. Meting van de doorlating als functie van de temperatuur bij constante veldsterkte.

Deze metingen zijn alle uitgevoerd met een cuvet, dik 0,94 mm. Bij deze dikte is de dikte van de wandlaag zeker als klein te beschouwen ten opzichte van de totale dikte.

De dikte van de cuvetten werd gemeten door ze verticaal onder de comparateur te zetten en het snijpunt van de kruisdraden achtereenvolgens op de voor- en de achterwand in te stellen.

Gedurende de metingen is gebleken, dat zorgvuldig gewaakt moet worden tegen convectiestromingen van de vloeistof als gevolg van temperatuurverschillen in het cuvet. Deze stromingen langs een wand zijn n.l. niet homogeen en kunnen dus richtend werken t.g.v. het feit, dat de coëfficiënt van inwendige wrijving afhangt van de richting van de zwermassen t.o.v. de richting van de snelheidsgradiënt (BJÖRNSTÅHL (<sup>23</sup>), MIESOWICZ (<sup>24</sup>)).

Om de stromingen zoveel mogelijk tegen te gaan zijn in het cuvet 2 glazen balkjes aangebracht, die het cuvet a.h.w. verkleinen, zodat de temperatuur slechts over een kleiner gebied constant behoeft te zijn (zie fig. 3).

Alle metingen zijn uitgevoerd bij de golflengten 5100, 5400, 5700, 6000, 6300, 6600 en 6900 Å.

Het preparaat werd altijd eerst verhit tot boven het ophelderingspunt (135°) zodat alles geldt voor de "ex-isotrope" toestand. In de "ex-vaste" toestand

Fig. 3.

hangt de doorlating af van de wijze, waarop het vaste preparaat toevallig gekristalliseerd was.

In de isotrope toestand werd de intensiteit van het beeld van de lichtbron gemeten. Daarna werd de temperatuur verlaagd tot onder 135°, een bepaald veld aangelegd loodrecht op de cuvetwanden en bij verschillende temperaturen weer de intensiteit gemeten.

Onder doorlating wordt nu voortaan steeds verstaan:  $\frac{I_a}{I} \times 100$ ,

waarin  $I_a$  = de intensiteit van het in de anisotrope toestand doorgelaten licht en

> I = de intensiteit van het in de isotrope toestand doorgelaten licht.

Als we met RIWLIN voorlopig aannemen, dat de absorptiecoëfficiënt van de stof in de vloeibaar-kristallijne phase gelijk is aan die in de isotroop-vloeibare, is dit dus het percentage, waartoe het licht verzwakt wordt ten gevolge van de verstrooiing.

De temperaturen werden in een willekeurige volgorde genomen om de invloed van een eventueel monotoon verloop van de doorlating met de tijd uit te schakelen. Dit zal zich immers nu slechts uiten in een grotere spreiding van de meetpunten.

In fig. 4 zijn de gemeten krommen getekend voor een golflengte van 5700 Å. Voor de andere golflengten was het verloop van de krommen volkomen analoog.



Fig. 4.

In overeenstemming met wat RIWLIN vond, blijkt de verandering van de doorlating zonder magneetveld slechts gering te zijn. Pas boven de 125° neemt de doorlating wat af.

In een veld van 300 Ø neemt de doorlating meer af en nog sterker wordt de afname in een veld van 600 Ø. Bij grotere veldsterkten wordt de afname weer minder en bij veldsterkten groter dan 1600 Ø is de doorlating constant.

Ook is nog nagegaan of de doorlating van de temperatuur afhing, als het veld evenwijdig aan de wanden van het cuvet gericht was en  $2500 \emptyset$  bedroeg. Het bleek, dat ook in dit geval de doorlating volkomen onafhankelijk was van de temperatuur.

We kunnen uit het bovenstaande concluderen, dat blijkbaar in een veld van 600 Ø het koppel, dat het veld op een zwerm uitoefent van de zelfde orde van grootte is als het koppel van de Brownse beweging. Een betrekkelijk geringe toename van de warmtebeweging kan dan een grote invloed hebben op de mate van gerichtheid van de zwermen. In een veld van 2000 Ø is dan blijkbaar het koppel van het veld al groot t.o.v. het koppel van de warmtebeweging. We zullen later zien, dat vanaf deze veldsterkte ook de doorlating niet veel meer toeneemt. Dit feit én de onafhankelijkheid van de doorlating van de temperatuur boven 2000 Ø wijzen er op, dat in een longitudinaal veld van deze sterkte de zwermen al zeer goed gericht moeten zijn.

De punten vertonen bij de hier beschreven metingen een veel kleinere spreiding dan bij BJÖRNSTÅHL (<sup>15</sup>). In tegenstelling tot de bewering van BJÖRNSTÅHL, dat de doorlating niet eenduidig door de temperatuur bepaald is, kunnen wij hier, zoals uit fig. 4 blijkt, zeer goed van een "verloop van de doorlating met de temperatuur" spreken. Hoogstwaarschijnlijk wordt de spreiding van de meetpunten, als ze groter is dan de meetfouten, in hoofdzaak veroorzaakt door convectiestromingen in het preparaat.

3. Meting van de doorlating als functie van de veldsterkte bij constante temperatuur.

Deze metingen zijn uitgevoerd met 12 cuvetten met dikten van resp. 0,13; 0,30; 0,52; 0,73; 0,94; 1,17; 1,33; 1,50; 1,77; 1,93; 2,15 en 2,31 mm.

De doorlating van elk cuvet is gemeten in de reeds boven genoemde 7 golflengten en bij veldsterkten, opklimmend van 0 tot 2500Ø.

Alles werd gemeten bij een temperatuur  $T = 125,5^{\circ}$  C. Hierbij werd er speciaal op gelet, dat bij de veldsterkten in de buurt van 600 Ø de temperatuur goed constant bleef. Als de cuvetten schoongemaakt werden door ze te koken met alcoholische kali en daarna met gedestilleeerd water, vertoonden de krommen, die het verband aangeven tussen doorlating en veldsterkte, aanduidingen van de maxima en minima, die VAN WIJK vond (<sup>12</sup>). Verder bleef voor een golflengte van b.v. 6600 Å de doorlating van het cuvet van 0,73 mm boven de 400 Ø voortdurend kleiner dan die van de cuvetten van 1,33 en 1,50 mm (zie fig. 5).



Dit alles wijst op een zeer sterke wandwerking.

Als de cuvetten gekookt werden in een oplossing van kaliumbichromaat in sterk zwavelzuur en daarna in gedestilleerd water, werden de krommen, die het verband tussen doorlating en veldsterkte aangeven, volkomen glad en hadden de zelfde vorm als de krommen, die MOLL en ORNSTEIN (<sup>11</sup>) vonden bij inschakelen van een veld. Een zeer dun cuvet (d = 0,13 mm) vertoont eerst een toename van de doorlating tot een maximum bij ca. 300 Ø. Daarna neemt de doorlating af tot onder de begindoorlating en bereikt een minimum bij een veld van ca. 800 Ø. Van daar af neemt de doorlating met de veldsterkte monotoon toe (zie fig. 6).



Hetzelfde gedrag wordt ook gevonden door BJÖRNSTÅHL. Bij dikkere lagen (d = 0,30 t/m 0,73 mm) wordt de doorlating direct kleiner en het minimum ligt bij ongeveer 200 Ø. Van daar af neemt de doorlating toe tot ze bij ca. 2000 Ø een verzadigingswaarde bereikt, met dien verstande, dat met toenemende veldsterkte de doorlating nog langzaam blijft stijgen. Ze bereikt echter niet de waarde 100%.

We zijn dus, evenals VAN WIJK, gedwongen aan te nemen, dat de absorptiecoëfficiënt van de vloeibaar-kristallijne phase niet gelijk is aan die van de isotroop-vloeibare phase. Als het magnetische veld evenwijdig aan de wand gericht is, neemt de doorlating van het begin af monotoon toe, ook weer tot een verzadigingswaarde, die echter in dit geval reeds bij 1000 $\emptyset$ bereikt is. Deze verzadigingswaarde ligt echter bij hetzelfde cuvet veel lager dan die, die met het veld loodrecht op de wand bereikt wordt.

B.v. veld transversaal, 
$$\lambda = 5700$$
 Å,  $d = 1,77$  mm,  $D_{verz} = 1,25\%$ .  
veld longitudinaal, id. id.  $D_{verz} = 13\%$ 

Hieruit moeten we dus concluderen, dat de zwermen sterk dichroïtisch zijn.

Als de verzadigingswaarden van de doorlating veroorzaakt worden door echte absorptie, moet in dat geval gelden:

$$D = 100.e^{-\alpha d}$$
, waarin  $\alpha = \text{constant}$ .

Immers:  $I = I_o e^{-\alpha_{is} d}$  en  $I_a = I_o e^{-\alpha_{an} d}$ , waarin  $I_o = de$  intensiteit van de invallende bundel.

Dus:

$$D = \frac{I_{a}}{I} \times 100 = 100.e^{-(\alpha_{an} - \alpha_{is}) d} = 100.e^{-\alpha d}$$

Hierbij hebben we er geen rekening mee gehouden, dat de reflectiecoëfficiënt bij overgang van de isotrope in de anisotrope phase verandert. Daar de brekingsindices echter niet veel afwijken van die van glas (1,5 en 1,8 tegen 1,5) is de reflectie zelf zo klein, dat we deze verwaarlozing gerust mogen toepassen.

Als we dus log D uitzetten tegen d, moeten we voor elke golflengte een rechte lijn krijgen. Deze rechten moeten alle door het punt 100 van de D-as gaan.

Nemen we nu als verzadigingswaarden de waarden van de doorlating in een veld van 2500  $\emptyset$ , dan komt dit nóch met het veld loodrecht op de wand, nóch met het veld evenwijdig aan de wand uit.

Daarom zijn toen de metingen herhaald in een zeer sterk veld, n.l. longitudinaal 12000 Ø, transversaal 9000 Ø.

In longitudinaal veld is dan aan bovenstaande voorwaarde goed voldaan voor cuvetdikten groter dan 1 mm (zie fig. 7). Bij kleine dikten mogen we echter wel afwijkingen verwachten, omdat dan de wandlaag nog niet dun is t.o.v. de totale laag.



In transversaal veld komt het nog beter uit en wel voor alle cuvetdikten (zie fig. 8).

Het ligt dus voor de hand uit de bovenstaande metingen te concluderen, dat p-azoxyanisol in de vloeibaar-kristallijne phase dichroïtisch is en dat zijn beide absorptiecoëfficiënten groter zijn dan die van de isotroop-vloeibare phase.



Uit de waarnemingen van RIWLIN kan afgeleid worden, dat de absorptiecoëfficiënt van de isotrope phase verloopt, als aangegeven is in de Tabel I onder de kolom  $\alpha_i$ .

-			
	- 1	٢.	
-			

	e - 4	6	- 4	- <b></b>
	~	h	~	
1	d	1.7	61	- 1 ·
-		~	~~~	

λ in Å	αί	$\alpha_1$	$\alpha_2$	λ	×,	α	α2
6900	0,06	6,5	14,5	5700	1,58	10,6	25,1
6600	0,10	7,2	16,5	5400	2,09	13,3	31,1
6300	0,18	7,9	18,7	5100	5,77	17,8	41,5
6000	0,41	8,9	21,1				

alles uitgedrukt in cm

In de kolom onder  $\alpha_1$  vindt men de absorptie-indices, afgeleid uit de metingen met sterk longitudinaal veld, onder  $\alpha_2$  die met sterk transversaal veld.

Om de verzwakking van het licht t.g.v. de verstrooiing te vinden, moeten we dus corrigeren voor een veel grotere absorptie dan we volgens onze methode doen. Hiertoe moeten we in elk geval de "gewone" en "buitengewone" absorptie-index kennen. De gewone volgt uit de metingen in sterk longitudinaal veld en is dus  $\alpha_1$ . Voor de buitengewone moeten we meten in een sterk transversaal veld met gepolariseerd licht, met de trillingsrichting evenwijdig aan de krachtlijnen. Deze metingen zullen in het volgende hoofdstuk beschreven worden.

Tot slot van dit hoofdstuk zullen we nog enige metingen noemen, waarvan het verband met het voorafgaande slechts vrij los is, maar die toch wel van belang zijn.

In een vroeger stadium van het onderzoek zijn een serie doorlatingsmetingen gedaan als functie van de veldsterkte (longitudinaal veld) met behulp van een Philips natriumlamp en een "Sperrschicht"-cel. De resultaten van deze metingen zijn neergelegd in Tabel II.

		~~~
La	bel	11

Cu	vet-	Veldsterkte in 10 <sup>3</sup> Ø.											
in 1	nm.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0, 0, 1, 2,	.31 .47 .06 .3	45 24,5 5,6 0,3	57,5 43,5 22 6,6	66 50,5 25,2 9,0	68,8 53,2 25,3 9,4	70,5 54 26,3 9,5	73,3 55,1 26,7 9,5	75,5 57,3 27 9,5	77,5 59,7 27,9 9,8	80 62 28,5 10,3	81,5 63 29,6 10,7	81,8 63,7 30,2 11,0	82 64 31,1 11,5
							illes	in 0/					

We zien hieruit, dat boven de 2000 Ø de doorlating nog tot de hoogste veldsterkten langzaam blijft stijgen. Een traagheidseffect is uitgesloten, daar bij elke nieuwe veldsterkte zo lang gewacht is met aflezen tot de doorlating constant geworden was.

In de loop van het onderzoek zijn ook nog enige metingen verricht aan p-methoxykaneelzuur, een stof, die evenals p-azoxyanisol een nematisch vloeibaar-kristallijne phase bezit, en wel in het temperatuurgebied van 170—186°. De vaste stof is wit, terwijl ook de isotroop-vloeibare phase volkomen kleurloos is. De vloeibaarkristallijne phase vertoont echter in een sterk transversaal veld een oranje en in een sterk longitudinaal veld een gele kleur. De doorlating-veld-krommen hebben een zelfde verloop als die van pazoxyanisol. Ook bij deze stof bereikt de doorlating een verzadigingswaarde, die ver onder de 100% ligt. Merkwaardig is, dat deze waarden voor de verschillende golflengten bij p-methoxykaneelzuur ongeveer even hoog liggen als bij p-azoxyanisol.

#### B.v.: Veldsterkte: 12000 Ø, d = 1,17 mm.

$\lambda =$	= 6600	6000	5400 Å.
p-azoxyanisol	43,5%	37%	27%
p-methoxykaneelzuur	42 %	34%	25%

De genoemde stof ontleedt in gesmolten toestand tamelijk snel, zodat ze niet geschikt is voor langdurige quantitatieve metingen.

#### HOOFDSTUK II.

#### Metingen en waarnemingen met gepolariseerd licht.

#### 1. Verschijnselen in longitudinaal en transversaal veld.

Het gepolariseerde licht werd verkregen door een nicol, geplaatst in de lichtweg tussen de lens en het preparaat.

Daar de spectraalpyrometer, zoals alle spectraalapparaten, gedeeltelijk polariserend werkt, werden steeds de intensiteiten van licht van dezelfde polarisatiegraad vergeleken. Dus ook in de isotroopvloeibare phase werd de intensiteit van het doorgelaten licht tweemaal gemeten, n.l. met de trillingsrichting van het nicol resp. horizontaal en verticaal.

Steeds werd het magneetveld aangezet, voordat het preparaat anisotroop was, zodat het preparaat altijd in het veld anisotroop werd. Door dit te doen werd er voor gezorgd, dat de zwermen aan de wand zoveel mogelijk evenwijdig aan het veld gevormd werden. Werd het veld pas later aangelegd, dan zou aan de wand een laag van niet-gerichte zwermen blijven bestaan, omdat in de buurt van een wand de krachten, die zij op een zwerm uitoefent, groter zijn dan die, die het veld uitoefent.

In een longitudinaal veld (zie blz. 5) zien we nu, dat de doorlating onafhankelijk is van de trillingsrichting van het licht.

Als we het licht na het preparaat nog een nicol laten doorlopen, waarvan de trillingsrichting loodrecht staat op die van het eerste nicol, zien we, dat het preparaat het licht gedeeltelijk depolariseert. Dit schijnt vooral te gebeuren in de wandlaag, want in de meeste gevallen nemen we interferentiekleuren waar.

Deze depolarisatie veroorzaakt een fout in de doorlatingsmetingen met gepolariseerd licht, daar we met de spectraalpyrometer, zoals boven reeds gezegd is, alleen licht van dezelfde polarisatiegraad kunnen vergelijken, en hier vergelijken we licht, dat helemaal gepolariseerd is, met licht, dat voor een gedeelte uit natuurlijk licht bestaat. Deze fout is echter niet groot, daar het natuurlijke licht een intensiteit heeft, die slechts een klein deel is van de totale intensiteit.

In een transversaal veld is de doorlating het kleinst, als de trillingsrichting van het licht samenvalt met de richting van het veld en het grootst, als de trillingsrichting loodrecht daarop staat. Tussen gekruiste nicols zien we, dat de depolarisatie hier veel geringer is dan in het vorige geval. In verreweg de meeste gevallen wordt tussen gekruiste nicols zeer goede uitdoving verkregen. In deze gevallen zijn de intensiteitsmetingen met de pyrometer dus zeker juist.

Dit resultaat is in strijd met de waarneming van Björnståhl, dat een vloeibaar-kristallijn preparaat in een transversaal veld sterker depolariserend werkt dan zonder magneetveld.

Naar aanleiding hiervan valt alleen op te merken, dat het hier beschreven resultaat a priori waarschijnlijker is dan dat van BJÖRNståhl. Een mogelijke oorzaak van het verschil is niet gemakkelijk aan te geven; misschien speelt het feit, dat BJÖRNståhl zijn preparaat niet in het veld anisotroop heeft laten worden, een rol.

Nu hangt bij een dichroïtisch kristal de absorptiecoëfficiënt slechts af van de stand van de lichtvector t.o.v. de optische as, en niet van de voortplantingsrichting van het licht.

Hieruit volgt, dat, als het preparaat in een sterk magneetveld, wat zijn absorptie betreft, te vergelijken is met een plaatje van een éénassig kristal, de doorlating in een longitudinaal veld gelijk moet zijn aan die in een transversaal veld met licht, dat loodrecht op de veldrichting trilt. We hebben dan immers in beide gevallen te maken met de "gewone" absorptiecoëfficiënt.

Dit komt nu helemaal niet uit. Het verschil is zo groot, dat we het al direct op het oog zien.

Doordat ook bij deze metingen log D, uitgezet tegen de dikte d een rechte lijn oplevert, kunnen we uit de helling van die lijnen de resp. absorptiecoëfficiënten berekenen.

De metingen zijn uitgevoerd met de cuvetten van 0,13; 0,30; 0,52; 0,73 en 1,17 mm en in de golflengten 5400, 6000 en 6600 Å. De resultaten zijn samengevat in Tabel III.

- $\alpha_{i}$  = de absorptiecoëfficiënt in longitudinaal veld.
- $\alpha'_{a} = id.$  in transversaal veld met licht, dat loodrecht op de as trilt.
- $\alpha_{a}^{*} = id.$  in transversaal veld met licht, dat evenwijdig aan de as trilt.

March 199		
6600 7,2	14,0	20,5
6000 8,9	19,8	25,4
5400 13,3	30,0	37,8

Hieruit volgt dus overtuigend, dat de absorptie van een gericht vloeibaar-kristallijn preparaat niet beschreven kan worden, zoals die van een éénassig kristal.

Bij een éénassig kristal is n.l. het absorptie-oppervlak van de gewone straal een bol en dat van de buitengewone een ovaloïdeachtig lichaam (<sup>25</sup>).

Het is nu interessant om na te gaan, hoe in ons geval de "absorptie-oppervlakken" verlopen.

#### 2. Bepaling van de "absorptie-oppervlakken".

Hiertoe moeten we beschikken over kristalplaatjes, waarvan de assen verschillende hoeken maken met de normaal op het plaatje.

In ons geval zijn die verschillende plaatjes gemakkelijk te verkrijgen door het magneetveld verschillende hoeken te laten maken met de normaal op het cuvet.

Hiervoor is een speciale oven geconstrueerd, die tussen de magneetpolen gedraaid kan worden, en waarbij steeds het licht op dezelfde wijze door het cuvet gaat (zie fig. 9).

Ze bestaat uit een messingen staaf, lang 25 cm en met een diameter van 2 cm. Hierin zijn 2 sleuven uitgefraisd, waarin 4 spiegeltjes a, b, c en d aangebracht zijn, die hoeken van  $45^{\circ}$  maken met de verticaal. Verder is een ruimte uitgefraisd, waarin het cuvet aangebracht wordt. Deze ruimte kan met dekseltjes gesloten worden. Het stuk van de oven boven de ruimte, waarin zich het cuvet bevindt, is zo lang, dat de bovenste spiegeltjes boven de magneet uitsteken. Om de stukken, die buiten de magneet uitsteken, zijn verwarmingswikkelingen aangebracht, die er los opgeschoven kunnen worden. We kunnen nu telkens de magneet over een zekere hoek draaien

Tabel III.


en daarna de oven weer terugdraaien tot het cuvet weer loodrecht op de lichtweg staat.

Met deze oven zijn de doorlatingen gemeten van 5 cuvetten, met dikten van 0,13; 0,30; 0,52; 0,94 en 1,17 mm, terwijl de assen van de zwermen hoeken van ca. 90, 75, 60, 45, 30, 15 en  $0^{\circ}$  maakten met de normaal.

De doorlatingen zijn gemeten met licht, waarvan de trillingsrichting resp. horizontaal en verticaal was.

Van het verticaal trillende licht staat de trillingsrichting loodrecht op het vlak door de as en de voortplantingsrichting van het licht, zodat dit licht in zijn geheel als "gewone straal" door het preparaat gaat. Het horizontaal trillende licht trilt in het vlak door de as en de voortplantingsrichting en gaat dus in zijn geheel als "buitengewone straal" door het preparaat.

Bij elke hoek geeft log D uitgezet tegen d voor beide trillingsrichtingen weer een rechte lijn, uit de helling waarvan we de absorptiecoëfficiënt kunnen berekenen. We vinden zo dus bij elke hoek de "gewone" en de "buitengewone absorptiecoëfficiënt".

Van de op deze manier gevonden absorptieoppervlakken zijn in fig. 10 doorsneden getekend voor de golflengten 6600, 6000 en 5400 Å.

Zoals ook in de vorige paragraaf al gebleken is, wijkt het absorptieoppervlak van de gewone straal sterk van de bolvorm af.

Bij de buitengewone straal moeten we een correctie aanbrengen voor de breking. Om

de brekingshoek  $\beta$  te vinden, maken we gebruik van de voortplantingssnelheidsellipsoïde (zie fig. 11). De as hiervan valt samen met de asrichtingen van de zwermen. Het raakvlak loodrecht op de richting van de oorspronkelijke straal geeft de stand van het





golffront en de straalrichting wordt gegeven door de voerstraal naar het raakpunt.

VAN WIJK (<sup>12</sup>) heeft uit zijn waarnemingen voor 2 golflengten de brekingsindices van vloeibaar-kristallijn p-azoxyanisol berekend. A



 $\lambda = 5460$  Å.

$$n_e = 1,82.$$
  
 $n_o = 1,565.$ 

Fig. 11.

 $\lambda = 5780$  Å.  $n_e = 1,77.$  $n_o = 1,555.$ 

23

Deze waarden gelden voor een temperatuur T = 76 volgens de door VAN WIJK gebruikte temperatuurschaal. Hierbij wordt het smeltpunt aangegeven door T = 0 en het 2e overgangspunt door T = 100. Nemen we als overgangspunten 116° en 135°, dan gelden de opgegeven waarden dus voor een temperatuur van 130°,4.

We kunnen als dispersieformule aannemen:  $n = -A\lambda^2 + B$  en met behulp hiervan de brekingsindices voor 6600, 6000 en 5400 Å berekenen.

Uit de getallen van VAN WIJK volgt:

$A_{o} = 0.97  imes$	10-8.	$B_{a} = 1.855.$
$A_e = 1,39 \times$	$10^{-8}$ .	$B_{.}=2.235$

en dus:

$\lambda = 6600 \text{ A.}$	$n_o = 1,435.$	$n_{\rm c} = 1.63$ .
6000	1,515.	1,735.
5400	1,57	1,83.

De dubbelbrekingen, die hieruit volgen (resp. 0,195; 0,22; 0,26) kloppen wel ongeveer met de dubbelbrekingen, die VAN WIJK opgeeft bij deze temperatuur (resp. 0,205; 0,221; 0,244), zodat de hier berekende brekingsindices, althans voor het berekenen van correcties, zeker nauwkeurig genoeg zijn.

Met behulp van deze brekingsindices zijn bij de verschillende hoeken, die het magneetveld met de cuvetwand maakte, de volgende hoeken  $\beta$  berekend:

λ	1°	15°	31°30′	46°	58°	74°	80°
6600	0	4	7	7	4.5	35	0
6000	0	4,5	7,5	8	5	4	0
5400	0	5	8,5	8,5	5.5	5	0

De hoeken tussen magneetveld en wand moeten nu voor de buitengewone straal met de hoeken  $\beta$  vermeerderd worden.

We zien dan, dat voor de buitengewone straal de absorptie sterk toeneemt tot de as een hoek van ca. 50° maakt met de wand van het cuvet. Daarna neemt de absorptiecoëfficiënt weer af tot ze bij 90° gelijk is aan die van de gewone straal. Dat bij 90° de gemeten doorlatingen niet samenvallen, is een gevolg van het feit, dat hier de depolariserende werking van het preparaat zo sterk is, dat de fout, die gemaakt wordt t.g.v. de polarisatie van de pyrometer, niet klein meer is.

De hier gevonden krommen lijken dus in geen enkel opzicht op de absorptiekrommen, die verwacht konden worden.

Als dit nu inderdaad absorptieoppervlakken zijn, moeten we verwachten, dat ook het indexoppervlak zich niet normaal zal gedragen en dus zal afwijken van de ellipsoïdale vorm.

#### 3. Contrôle van de vorm van de indexellipsoïde.

Voor deze contrôle is gemeten de verhouding van de dubbelbrekingen, die het preparaat vertoont in 2 standen van de as t.o.v. de wand van het cuvet en wel was de hoek tussen as en wand resp. 0 en  $45^{\circ}$ .

Hiertoe is gebruik gemaakt van de bekende methode, die ook door VAN WIJK gebruikt is om de dubbelbreking te meten.

Het licht, bij de hier beschreven metingen afkomstig van een Wolfram-booglampje, doorloopt (na een lens, die de lamp op de plaats van het cuvet afbeeldt) eerst een polarisator, waarvan de trillingsrichting een hoek van 45° maakt met de as van het plaatje, daarna het kristalplaatje en daarna een analysator, waarvan de trillingsrichting loodrecht op die van de polarisator staat. Het cuvet wordt op de spleet van een Füsz-spectrograaf afgebeeld.

In het spectrum is dan bij voldoende sterk magneetveld een groot aantal golflengten uitgedoofd. Deze golflengten worden gegeven door de formule:  $n d = m\lambda$ , waarin:  $n = n_e - n_o =$  de dubbelbreking, m = een geheel getal, d = de dikte,  $\lambda =$  de uitgedoofde golflengte.

De afstand van 2 opeenvolgende uitgedoofde golflengten is dus:

$$\lambda - \lambda' = \frac{nd}{m \ (m+1)}.$$

Als de dubbelbreking in plaats van  $n \alpha n$  wordt, wordt deze afstand:

$$\lambda - \lambda' = \frac{nd}{m(\alpha m + 1)},$$

zoals men gemakkelijk kan narekenen. Daar t.g.v. de grote dubbel-

breking m zeer groot is (tussen 100 en 1000, zie diss. VAN WIJK), mogen we dus zeggen, dat de afstand van de donkere lijnen in het spectrum omgekeerd evenredig is met de dubbelbreking.

Terwijl het preparaat zich in de, in de vorige paragraaf beschreven oven bevond, zijn nu de volgende opnamen gemaakt:

- a. Veld evenwijdig aan de wand.  $T = 127^{\circ},6$  en  $124^{\circ},1$ . Belichtingstijd: ca. 3 min.
- b. Hoek van het veld met de wand 45°.  $T = 124^{\circ}$ ,8. Belichtingstijd:  $6\frac{1}{2}$  min.

Daar de dubbelbreking sterk temperatuurafhankelijk is, verandert de plaats van de lijnen zeer sterk met de temperatuur. (Bij 1° temperatuurverandering lopen ca. 10 strepen voorbij  $\lambda$ =5500 Å, zie diss. VAN WIJK, p. 45). Het is dus voor de scherpte van de lijnen van het grootste belang de temperatuur goed constant te houden. Daarom is hier de temperatuur gemeten met behulp van een compensatieschakeling. De koude pool van het thermoëlement bevond zich in een thermosfles, gevuld met water van de kamertemperatuur, terwijl de thermo-e.m.k. met een compensatiebank gecompenseerd werd. Nu werd ervoor gezorgd, dat gedurende de belichting de temperatuur van het preparaat niet meer dan 0°,01, overeenkomende met  $\frac{1}{4}$  mm op de schaal van de galvanometer, varieerde. Als de temperatuur te veel verliep, werd de belichting gestopt en werd gewacht tot de temperatuur weer in het goede bereik gekomen was.

De golflengtemerken werden door de lichtbron zelf geleverd, daar een Wolfram-booglamp neon als vulgas bevat, zodat over het continue spectrum een Ne-spectrum gesuperponeerd is.

Met de comparateur werd de afstand van 11 lijnen in de buurt van de golflengte 6750 Å gemeten. Deze afstanden bedroegen voor de verschillende opnamen:

а.	$T = 127^{\circ}, 6.$	0,624 mm.		
	$T = 124^{\circ}, 1.$	0,586 mm.		
ь.	$T = 124^{\circ}, 8.$	1,235 mm.		

Door lineaire interpolatie vinden we, dat opname a. bij  $T = 124^{\circ},8$  een afstand van 0,594 mm opgeleverd zou hebben.

We vinden dus als verhouding van de dubbelbrekingen:

$$\frac{0,594}{1,235} = 0,48.$$

Voor een schatting van de te verwachten verhouding maken we weer gebruik van de waarden, die VAN WIJK geeft voor de brekingsindices en de dispersieformule van pag. 24. Met behulp hiervan vinden we voor de brekingsindices bij  $\lambda = 6750$  Å:

 $n_o = 1,415$  en  $n_e = 1,605$ .

De gemiddelde brekingsindex is dus:

$$\frac{1,605+2\times 1,415}{3} = 1,48.$$

We onderstellen nu, dat de temperatuurinvloed zodanig is, dat de gemiddelde brekingsindex constant blijft. Nu is bij een temperatuur van 124°,8 de dubbelbreking (volgens VAN WIJK) 0,242 en dus:  $n_o = 1,397$  en  $n_e = 1,640$ .

Hieruit kunnen we het stuk van de 45°-lijn tussen de cirkel met straal 1,397 en de ellips met assen 1,397 en 1,640 (dat is dus de dubbelbreking onder een hoek van 45°) berekenen. We vinden 0,108, wat een verhouding geeft van

$$\frac{0,108}{0,242} = 0,45.$$

De overeenstemming is dus zeer bevredigend.

Hiermee is dus nog weer eens bewezen, dat een gericht vloeibaarkristallijn preparaat, wat betreft de breking van het licht, beschouwd kan worden als een plaatje van een éénassig kristal. We komen hierop in Hoofdstuk IV nader terug.

In verband met het bovenstaande verdient ook vermelding het feit, dat een cuvet van 1,17 mm in een transversaal veld in een conoscoop met Na-licht een goed systeem van zeer vele hyperbolen gaf, die zich bij verandering van de temperatuur verplaatsten.

# 4. Verschijnselen kort na het uitschakelen van het magneetveld.

Gedurende de uitvoering van de in dit hoofdstuk beschreven metingen is toevallig het volgende verschijnsel opgemerkt:

Heeft men een vloeibaar-kristallijn preparaat in een transversaal magneetveld en schakelt men het veld uit, dan ziet men, als er gepolariseerd licht doorvalt, waarvan de trillingsrichting evenwijdig aan de zwermassen is, enige tijd (van de orde van 1 minuut) na het uitschakelen, dat van één of meer gebieden de doorlating zeer sterk afneemt. Deze gebieden breiden zich langzaam uit. De grens tussen een licht en een donker gebied is zeer scherp en ziet er uit als een meniscus (zie de foto's 1 t/m 4).





1 2 Veld ingeschakeld. Trillingsrichting loodrecht Trillingsrichting evenop het veld. wijdig aan het veld.





3 4 Veld uitgeschakeld. Trillingsrichting loodrecht Trillingsrichting evenop het veld. wijdig aan het veld.

Draait men het nicol 90°, dan is het verschijnsel verdwenen; met moeite is soms nog een grens te zien.

Als er stroming in het preparaat is, is de verdeling van licht en donker grilliger en het verschijnsel treedt sneller na het uitschakelen van het veld op.

Als het magneetveld een hoek van 45° met de wand maakt, ziet

men na uitschakeling van het veld, dat van sommige gebieden de doorlating voor licht, dat in het vlak door de as en de voortplantingsrichting trilt, sterk toeneemt.

Als het nicol 90° gedraaid wordt, blijft het preparaat bijna homogeen, met dien verstande, dat de gebieden, die zoëven licht waren, nu iets donkerder zijn dan de omgeving.

Het schijnt dus, dat de desoriëntering na het uitschakelen van een magneetveld begint met een langzaam omklappen van grote gebieden.

Een verschijnsel, dat ongetwijfeld met het voorafgaande verband houdt, is het volgende:

We maken een "pseudo-isotroop" laagje tussen 2 schone glasplaatjes. Laten we nu licht invallen onder een hoek van 45° met de as, zodanig, dat het vlak door de lichtstraal en de as loodrecht op het plaatje staat, dan zien we, dat, als het licht in dit vlak trilt, het preparaat er matglasachtig uitziet. Als de trillingsrichting 90° gedraaid wordt, ziet het preparaat er volkomen helder uit.

In hoofdstuk IV komen we nog op deze verschijnselen terug.

### HOOFDSTUK III.

## Verstrooiing in een sterk magneetveld.

## 1. Beschrijving van de apparatuur.

In het vorige hoofdstuk is gebleken, dat een vloeibaar-kristallijn preparaat in een zo sterk magneetveld, dat het als volkomen gericht beschouwd kan worden, zich, wat zijn extinctie betreft, niet gedraagt als een éénassig kristal.

Inderdaad blijkt bij nadere beschouwing, dat een preparaat ook in het sterkste veld er nog enigszins troebel uitziet. Dit wil dus zeggen, dat we niet alleen met absorptie, maar ook met verstrooiing te maken hebben.

Om van deze verstrooiing wat meer te weten te komen, is onderzocht hoe de intensiteit van het verstrooide licht afhangt van de hoek, waaronder het verstrooid wordt.

De hiervoor gebruikte opstelling bij transversaal veld is schematisch getekend in fig. 12.



Fig. 12.

Een Wolfram-booglampje W wordt ongeveer 1:1 afgebeeld op de primaire spleet van een monochromator M. De secundaire spleet

hiervan is vervangen door een rond gaatje met een diameter van 0,1 mm. Dit gaatje wordt door de lens L (f = 5 cm) scherp afgebeeld op de photografische plaat P, die zich op een afstand van 10,5 cm achter het cuvet C bevindt. De afstand PL bedraagt ongeveer 80 cm en de vergroting is ca. 15. Er wordt dus een smal, (diameter = 2 mm) vrijwel evenwijdig bundeltje monochromatisch licht door het preparaat gezonden. In de lichtweg is nog een nicol N geplaatst en zo dicht mogelijk bij het cuvet een diafragma D, met een diameter van 2 mm, om het door het nicol verstrooide licht tegen te houden. Het valse licht is zo goed mogelijk met zwart papier van de plaat afgeschermd.

Om de intensiteit van het terugverstrooide licht te meten, werd de plaat 10,5 cm voor het cuvet geplaatst. In dit geval werd de plaat doorgesneden en werden de 2 helften op een afstand van enige mm van elkaar geplaatst, zodat de invallende lichtbundel tussen deze 2 helften door kon passeren.

De opnamen van het verstrooide licht in een longitudinaal veld leverden meer moeilijkheden op, daar het licht hierbij de doorboorde polen van de magneet doorloopt.

Daarom is voor deze metingen een poolschoen voor de magneet geconstrueerd, waarin een film aangebracht kon worden. Verder was deze poolschoen voorzien van 2 loodrecht op elkaar staande spleten van 6 mm breed, waardoor het verstrooide licht op de film kon vallen. Op de wanden van deze spleten waren lijsten aangebracht op een zodanige afstand van elkaar, dat er geen door de wanden gereflecteerd licht op de film kon vallen.

De voorkant van de poolschoen kon door een met zwart fluweel beklede schuif afgesloten worden, waardoor, nadat in donker de film geplaatst was, in het licht de oven tussen de polen geklemd kon worden.

Bij alle opnamen is de directe bundel afgeschermd door vlak voor de plaat of film een zwart papiertje aan te brengen.

De dikte van het gebruikte cuvet bedroeg 0,52 mm.

### 2. Uitvoering van de metingen.

Met de in paragraaf 1 beschreven apparatuur werden opnamen gemaakt van het verstrooide licht, met de trillingsrichting van het nicol resp. horizontaal en verticaal en bij verschillende golflengten. In transversaal veld was de belichtingstijd, nodig om voldoende zwarting te krijgen, voor licht met de trillingsrichting loodrecht op het veld veel groter dan voor licht, dat evenwijdig aan het veld trilde (resp.  $7\frac{1}{2}$  uur en ca. 4 uur).

Om er zeker van te zijn, dat het gemeten verstrooide licht niet voor een belangrijk deel te wijten was aan stofjes, enz., werd ook een opname gemaakt met het preparaat in de isotrope phase. Na een belichting van 7 uur was er nog alleen dicht bij het centrum (tot een hoek van ca. 6°) zwarting, die zeer snel afnam met toenemende hoek. Voor hoeken groter dan 6° is er dus geen ander verstrooid licht dan dat, dat t.g.v. het vloeibaar-kristallijn zijn van het preparaat verstrooid wordt.

Voor de golflengten 6600 en 6000 Å zijn gebruikt "Ilford Hypersensitive Panchromatic Plates", voor 5400 Å "Ilford Double X-Press". Deze platen zijn gedurende 6 minuten ontwikkeld in Rodinal 1:20.

Voor de opnamen in longitudinaal veld is gebruikt Ilford "Selo Hypersensitive Panchromatic Film", die even lang ontwikkeld werd in metholborax.

Om de zwartingen in intensiteiten te kunnen omzetten werd voor de helft van de plaat een verzwakker aangebracht, waarvan voor de gebruikte golflengten de verzwakkingsfactor bekend was.

De zo verkregen opnamen werden langs een aantal middellijnen doorgefotometreerd met de microfotometer van Moll (<sup>26</sup>).

Aannemende, dat de verstrooiing symmetrisch is t.o.v. het middelpunt, levert elke middellijn dus 2 krommen a en b (fig. 13), aangevende de zwarting als functie van de afstand tot het midden van het fotogram, waarvan we het volgende kunnen zeggen: in elk punt van de kromme b wordt de zwarting veroorzaakt door een intensiteit, die een bekend percentage is van de intensiteit, die de zwarting in het overeenkomstige punt van kromme a veroorzaakt. Met behulp van de z.g. trapjesmethode (<sup>27</sup>) kunnen we nu uit deze 2 krommen de zwartingskromme afleiden. De krommen a en b in fig. 13 werden verkregen bij doorfotometreren langs een middellijn evenwijdig aan het veld, van een opname bij een golflengte van 6000 Å met licht, dat loodrecht op het veld trilde. Noemen we de intensiteit, die de zwarting 95,0% veroorzaakt 100, dan wordt, daar de doorlating van het filter bij deze golflengte 29,0% is, de



zwarting 87,9% veroorzaakt door de intensiteit 29 en dus de zwarting 54,1% door de intensiteit 8,4, enz. Door van een ander punt uit te gaan, kunnen we een nieuwe reeks punten van de zwartingskromme vinden, waardoor deze zeer nauwkeurig vast te leggen is. Hebben we de zwartingskromme dan kennen we dus de intensiteit als functie van de afstand tot het midden van het fotogram (kromme c in fig. 13). Daar de vergroting door de photometer bekend is (5,1 bij de gebruikte versnelling), kennen we dus ook de intensiteit als functie van de hoek.

Daar de plaat vlak is, moeten we voor stralen, die een hoek  $\alpha$ maken met de as, een correctie aanbrengen voor het feit, dat de afstand tot het verstrooiingscentrum groter is en dat de plaat niet loodrecht op de lichtbundel staat. Dit heeft ten gevolge, dat we de gevonden intensiteiten door  $\cos^3\alpha$  moeten delen. Zo vinden we ten slotte de kromme *d* in fig. 13. (Voor deze kromme geldt de onderste schaal.)

De gebruikte hoeken blijven kleiner dan 25°, zodat we nog niet behoeven te corrigeren voor reflectie aan de verzwakker.

33

### 3. Resultaten.

Op de boven beschreven wijze zijn opnamen gemaakt in een transversaal veld bij de golflengten 6600, 6000 en 5400 Å, met licht, dat resp. loodrecht op en evenwijdig aan het veld trilde, en bij een golflengte van 6000 Å met natuurlijk licht. In het laatste geval kon de belichtingstijd natuurlijk veel korter zijn (2 uur).

Daar de platen langs verschillende middellijnen doorgefotometreerd werden, kon de hoekafhankelijkheid van de verstrooiing nagegaan worden in verschillende vlakken door de primaire bundel.

Het bleek hierbij, dat in alle gevallen de verstrooiing het sterkst was in een vlak, loodrecht op de richting van het veld en dus loodrecht op de zwermassen.

In fig. 14 zijn voor natuurlijk licht van een golflengte van 6000 Å een aantal krommen getekend, die de intensiteit van het verstrooide licht geven als functie van de hoek. De onderste kromme geeft de verstrooiing in het horizontale vlak, de andere geven de verstrooiing in vlakken, die hiermede verschillende hoeken maken.



Fig. 14.

Ook het terugverstrooide licht vertoont dit verschijnsel. Hiervan is 1 opname gemaakt met natuurlijk licht van een golflengte van 5700 Å. Bij een belichtingstijd van 7 uur was de zwarting juist meetbaar. Dit gemeten terugverstrooide licht kan voor een gedeelte afkomstig zijn van reflectie van het vooruit verstrooide licht tegen de voorwand van het cuvet. Dat er echter wel echt terugverstrooid licht is, blijkt uit het feit, dat een gericht preparaat in opvallend wit licht een groene kleur vertoont, terwijl het in doorvallend licht oranje is.

In een longitudinaal veld is de verstrooiing in alle richtingen even sterk.

Als de verstrooiing aan onregelmatige breking te wijten is, moet ze als functie van de hoek beschreven worden door een Gaussische kromme (<sup>8</sup>). Als we dus de logarithme van de intensiteit uitzetten tegen het kwadraat van de hoek, moeten we een rechte lijn krijgen.

Dit blijkt niet het geval te zijn (zie fig. 15). De punten liggen op een kromme, die voor grote hoeken nadert tot een rechte lijn.



Fig. 15.

Trekken we echter deze rechte lijn door naar de kleine hoeken en trekken we de ordinaten af van de ordinaten van de gevonden kromme, dan leveren de aldus verkregen verschillen weer een rechte lijn op.

In fig. 15 zijn de volgende krommen getekend:

- 1. 6000 Å, transversaal veld, natuurlijk licht.
- id. , id. , trillingsrichting loodrecht op het veld.
   id. , trillingsrichting evenwijdig aan het veld.
- 5700 Å, longitudinaal veld, natuurlijk licht (voor deze kromme geldt de onderste schaal).

Het verstrooide licht bestaat dus in alle gevallen uit de som van 2 Gaussische verdelingen.

### HOOFDSTUK IV.

### Theoretische beschouwingen.

### 1. Samenvatting van de verschijnselen.

In Hoofdstuk III hebben we gezien, dat de verzadigingswaarde, waartoe de doorlating bij toenemende veldsterkte nadert, niet in de eerste plaats te wijten is aan absorptie van het preparaat, maar aan een verstrooiing, die niet, of althans bijna niet, meer door het veld beïnvloed wordt.

Het is dus nu niet meer nodig aan te nemen, dat de absorptiecoëfficiënt van de stof in de vloeibaar-kristallijne phase groter is dan in de isotrope phase. Daarom houden we voorlopig vast aan de onderstelling van RIWLIN, dat de absorptiecoëfficiënt van de vloeibaar-kristallijne phase gelijk is aan die van de isotrope phase. We zullen in paragraaf 3 van dit hoofdstuk laten zien, dat het waarschijnlijk is, dat de zwermen dichroïtisch zijn, maar dat beide absorptiecoëfficiënten veel kleiner zijn dan de verstrooiingscoëfficiënt.

Nu kunnen we dus de beschouwingen van RIWLIN zonder meer op de in Hoofdstuk I beschreven metingen toepassen.

Als we dus de bij een bepaalde veldsterkte behorende doorlating dubbel-logarithmisch uitzetten tegen de dikte met de golflengte als parameter, moeten we een schaar krommen krijgen, die in de richting van de *logd*-as een constante onderlinge afstand hebben.

Dit blijkt bij elk veld, zowel transversaal als longitudinaal van 0 tot 12000 Ø binnen de meetfouten uit te komen.

In fig. 16 is b.v. een schaar krommen getekend, behorende bij een longitudinaal veld van 1100  $\emptyset$ .

In fig. 17 is de kromme voor 6900 Å opnieuw getekend en zijn de punten van elke andere golflengte over hun gemiddelde afstand tot deze kromme in de richting van de *logd*-as opgeschoven.

Ze spreiden er dan volkomen onregelmatig omheen. De spreiding



is niet groter dan die, die op grond van de meetfouten te verwachten is. Als door het op deze manier verkregen grote aantal punten een vloeiende kromme getrokken wordt, blijkt ze vrijwel niet af te wijken van de eerst getekende kromme.

Bovendien wordt de kromme geëxtrapoleerd naar grotere cuvetdikten tot ca. 6 mm.

Dit procédé is uitgevoerd voor longitudinale velden van de sterkte: 0, 400, 500, 700, 900, 1100, 1500, 2500 en 12000 Ø. De aldus verkregen krommen zijn getekend in fig. 18.

Voor een transversaal veld zijn in fig. 19 de krommen getekend voor veldsterkten van: 0, 200, 600, 2000 en 9000  $\emptyset$ .

In deze 2 figuren is dus het gehele materiaal van hoofdstuk I verwerkt.

38



Fig. 17.

Nu geldt ook voor verschillende veldsterkten de reeds op pag. 3 geciteerde wet, dat bij constante doorlating ook  $\omega^2 d$  constant moet zijn. Dit wil zeggen, dat de in de figuren 18 en 19 getekende krommen in de *logd*-richting een constante onderlinge afstand moeten hebben. Dit blijkt inderdaad voor grotere veldsterkten en grotere dikten het geval te zijn.

Dat het voor kleine dikten en lage veldsterkten niet het geval is, behoeft geen verwondering te wekken, daar in deze gevallen de wandwerking niet verwaarloosd mag worden.

In fig. 18 zijn nu de krommen één voor één, te beginnen met die van 700 Ø, geëxtrapoleerd naar een doorlating van 0,6%, door ervoor te zorgen, dat ze dezelfde onderlinge afstand in de *logd*-



richting behielden als die ze hadden over het stuk, waar ze al evenwijdig liepen. Bij deze doorlating is dus  $\omega^2$  evenredig met  $\frac{1}{d}$  zodat

we, door het omgekeerde van de bij deze doorlating behorende dikte uit te zetten tegen de veldsterkte, het verloop van de verstrooiingscoëfficiënt  $\omega^2$  met de veldsterkte krijgen. Dit is gedaan in fig. 20.



Het punt, behorende bij H = 12000 Ø, ligt wat lager dan op grond van het verloop van de kromme tot 2500 Ø verwacht zou kunnen worden. Dit schijnt overeen te stemmen met Tabel I, waaruit blijkt, dat in de meeste gevallen bij de hoge veldsterkten de doorlating weer iets sterker gaat toenemen.

Uit fig. 19 is op dezelfde wijze afgeleid hoe in het geval van een transversaal veld de verstrooiingscoëfficiënt van het veld afhangt. Deze kromme is ook in fig. 20 getekend.

Door RIWLIN is ook aangetoond, dat voor een vloeibaar-kristallijn preparaat, dat zich niet in een magnetisch veld bevindt, de verstrooiingscoëfficiënt  $\omega^2$  evenredig is met het kwadraat van de dubbelbreking. Nu blijkt uit de metingen van Hoofdstuk I, dat de onderlinge afstand in de logd-richting van de, bij een bepaalde veldsterkte behorende, schaar krommen, die logd geven als functie van logD met  $\lambda$  als parameter, bij verandering van veldsterkte in eerste benadering gelijk blijft.

In Tabel IV zijn de afstanden van de verschillende krommen tot de kromme, behorende bij 6900 Å, bij verschillende longitudinale velden aangegeven, en in Tabel V is hetzelfde gedaan voor transversale velden.

	Veldsterkte in Ø									
λın A	0	400	500	700	900	1100	1500	2000	2500	12000
6600	2,5	4,5	4	3	3	3	1,5	1,5	2,5	3,5
6300	10,5	11	10,5	10,5	10,5	10,5	9,5	8,5	9	8
6000	16	17	18	17	17	16,5	15,5	13	14	12
5700	25	25,5	26	24,5	25,5	25	23,5	21,5	22	19,5
5400	32	33	35	34	34,5	33,5	31	29	28	26
5100	45	39	41	41,5	41,5	40	37	35	34	31

	e e	TTT
La	bel	IV

-	18 4	e.	1.41	
	a	b	e	V

8		Veldsterkte in Ø					
	λın A	0	200	600	2000	9000	
	6600 6300 6000 5700 5400	5 10 17 23,5 30	4,5 9,5 16 24 31	4,5 10,5 17 24,5 32	4 10,5 15,5 23 31	6 10,5 16 24 31.5	
	5100	39	40	41,5	40	40	

Het blijkt dus, dat in een longitudinaal veld de afstanden bij grote veldsterkte wat kleiner worden, vooral van de korte golflengten. Dit wijst op een relatief sterkere afname van de verstrooiingscoëfficiënt voor de korte golflengten dan voor de lange.

In transversaal veld blijven de afstanden tot de hoogste veldsterkte en voor alle gebruikte golflengten constant.

Daar de afstand in de *logd*-richting van 2 krommen de logarithme van de verhouding van de bij de 2 krommen behorende verstrooiingscoëfficiënten voorstelt, wil het bovenstaande dus zeggen, dat de verstrooiingscoëfficiënt bij verandering van de veldsterkte met een factor verandert, die voor alle golflengten dezelfde is, behoudens de afwijking, die in een longitudinaal veld optreedt.

Voor de verstrooiing, die in een sterk veld overblijft, geldt dus ook, dat:  $\omega^2$  (:)  $(n_e - n_o)^2$ .

Blijkens pag. 11 is deze verstrooiing ook onafhankelijk van de temperatuur.

Verder hebben we in Hoofdstuk I gezien, dat de doorlating in een sterk veld als functie van de dikte beschreven wordt door  $e^{-\alpha d}$ , d.w.z., dat de verstrooiing evenredig is met de intensiteit

van de invallende bundel en met de laagdikte.

Ten slotte hebben we opgemerkt, dat in een sterk veld de doorlating van het kleurloze p-methoxykaneelzuur als functie van de golflengte volkomen parallel loopt aan die van het gele p-azoxyanisol.

In de Hoofdstukken II en III hebben we het volgende gezien:

In een longitudinaal veld is de doorlating onafhankelijk van de trillingsrichting van het licht en groter dan in een transversaal veld. In elk vlak door de veldrichting wordt evenveel licht verstrooid.

In een transversaal veld hangt de doorlating wel van de trillingsrichting van het licht af en is het kleinst, als het licht evenwijdig aan de veldrichting trilt. Bij alle trillingsrichtingen blijft de doorlating kleiner dan in een longitudinaal veld. De verstrooiing is het sterkst in een vlak loodrecht op de veldrichting.

Zowel in een longitudinaal als in een transversaal veld is de intensiteit van het verstrooide licht als functie van de hoek te schrijven als de som van twee Gaussische verdelingen.

Als het veld een hoek van ca. 45° maakt met de wand, wordt licht, dat in het vlak door veld en voortplantingsrichting trilt, zeer sterk verstrooid.

# 2. De verstrooiing door een vloeibaar-kristallijne stof met gerichte zwermen.

Om de in de vorige paragraaf beschreven verschijnselen beter te kunnen begrijpen, moeten we dieper op de zwermtheorie ingaan dan we tot nog toe gedaan hebben.

We hebben tot nu toe onder een zwerm verstaan een groep lange (staafvormige) moleculen, die allen met hun assen parallel liggen, maar we hebben in het midden gelaten, hoe we ons de grens tussen twee zwermen denken.

Voor een nadere precisering van het zwermbegrip sluiten we ons aan bij de beschouwingen, die ORNSTEIN gegeven heeft (<sup>6</sup>).

ORNSTEIN en ZERNIKE hebben in de theorie van de opalescentie in de buurt van het kritische punt onder "zwermvorming" verstaan de correlatie van de dichtheidsafwijkingen in dicht bij elkaar gelegen volumeëlementjes, die in dat geval bestaat. De zwermgrootte is dan de gemiddelde afstand, waarover die correlatie zich uitstrekt.

In het aangehaalde artikel wijst ORNSTEIN erop, dat, als we te maken hebben met staafvormige moleculen, die koppels op elkaar uitoefenen, in het algemeen ook correlatie van richtingsafwijkingen optreedt, die ten gevolge heeft, dat er gebieden met ongeveer parallel gerichte moleculen ontstaan. Bij de stoffen, die een vloeibaarkristallijne phase hebben, zijn deze gebieden groot en vrij stabiel.

We denken ons nu in een punt P een molecuul, waarvan de as een gegeven richting heeft. We kunnen dan vragen naar de waarschijnlijkheid, dat de asrichting van een molecuul, dat gelegen is in een punt op afstand r van P en waarvan de radiusvector een hoek  $\psi$ maakt met de gegeven asrichting, gelegen is in een ruimtehoekje  $d\Omega$ , dat een hoek  $\varphi$  met de gegeven asrichting maakt.

Zij deze waarschijnlijkheid gegeven door  $g(r, \psi, \varphi) d\Omega$ . Als nu de vorm van de functie g zodanig is, dat  $g(r, 0, \varphi)$  voor dezelfde r een

kleinere kans op grote hoeken  $\varphi$  geeft, dan  $g(r, \frac{\pi}{2}, \varphi)$ , dan zal de

zwerm een langgerekte vorm hebben.

Als de functie  $g(r, \psi, \varphi)$ , die afhangt van de aard van de krachten, die de moleculen op elkaar uitoefenen, van een zodanige vorm is, dat de moleculen over een groot deel van de zwerm als volkomen gericht beschouwd mogen worden, bevat de zwerm dus een kern, die zich ten gevolge van de axiale symmetrie gedraagt als een éénassig kristal, terwijl ze naar buiten langzamerhand in een ongeordende toestand overgaat.

De kern is nu sterk dubbelbrekend met brekingsindices van ca. 1,5 en 1,8. Deze brekingsindices gaan over een afstand gelijk aan de zwermgrootte over in een gemiddelde brekingsindex, die ca.

 $\frac{2 \times 1.5 + 1.8}{3}$ , d.i. 1,6, zal bedragen. Daar de zwermen klein zijn,

heeft de brekingsindex dus een grote gradiënt in de richting van de straal van de zwerm.

We kunnen een schatting maken van de grootte van de zwermen, gebruik makende van het resultaat, beschreven in paragraaf 2 van Hoofdstuk I. We hebben daar gevonden, dat in een longitudinaal veld van 600 Ø de doorlating het sterkst van de temperatuur afhangt. Hieruit hebben we geconcludeerd, dat bij deze veldsterkte blijkbaar het koppel, dat het veld op een zwerm uitoefent, even groot is als het tegenwerkend koppel, dat veroorzaakt wordt door de warmtebeweging.

Nu is het koppel, dat het veld op een bolvormig gedachte zwerm uitoefent:  $2 H^2 v (\mu_1 - \mu_2) \sin \varphi \cos \varphi$ .

Hierin is H de veldsterkte, v het volume van de zwerm,  $\mu_1 - \mu_2$ het permeabiliteitsverschil en  $\varphi$  de hoek, die de zwermas maakt met de veldrichting.

Het gemiddelde kwadraat van dit koppel is:

 $4H^4v^2(\mu_1 - \mu_2)^2 \sin^2\varphi \cos^2\varphi = \frac{1}{2}H^4v^2(\mu_1 - \mu_2)^2 = \frac{8}{9}H^4(\mu_1 - \mu_2)^2r^6$ , als r de straal is van de bolvormig onderstelde zwerm.

Volgens het aequipartitietheorema is de gemiddelde energie van elke vrijheidsgraad  $\frac{1}{2}kT$ , als k de gasconstante en T de absolute temperatuur voorstelt. De rotatieënergie van een bolletje om een as in een vloeistof is dus  $\frac{1}{2}kT$ . Deze energie is ook gelijk aan  $\frac{1}{2}\Theta\omega^2$ , als  $\Theta$  het traagheidsmoment en  $\omega^2$  het gemiddelde kwadraat van de hoeksnelheid voorstelt.

Dan geldt dus:

$$\frac{1}{2}kT = \frac{4}{15}\pi r^5 \rho \overline{\omega^2} \text{ of } \overline{\omega^2} = \frac{15}{8\pi} \cdot \frac{kT}{\rho r^5} \cdot (\rho = \text{ de dichtheid}).$$

Het verband tussen het moment en de hoeksnelheid wordt gegeven door  $M = \zeta \omega$ , waarin  $\zeta$  een wrijvingscoëfficiënt is.

Volgens STOKES is  $\zeta = 8\pi\eta r^3$ , waarin  $\eta =$  de wrijvingscoëfficiënt van de vloeistof, waarin het bolletje zich bevindt.

Nu geldt dus: 
$$\overline{M^2} = \zeta^2 \overline{\omega^2} = 120 \pi \eta^2 \frac{k I}{\rho} r.$$

In een veld van 600 Ø moet dus gelden:

120 
$$\pi \eta^2 \frac{kT}{\rho} r = \frac{8}{9} \pi^2 (\mu_1 - \mu_2)^2 H^4 r^6$$
 of:  $r^5 = \frac{135 \eta^2 kT}{\pi \rho (\mu_1 - \mu_2)^2 H^4}$ .

Hierin substitueren we de volgende waarden:

$\eta = 0.01 \text{ g/cm.sec.}$	$k = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ erg/graad}.$
$T = 400^\circ$ abs.	$ ho = 1  ext{ g/cm}^3.$
$H=600 \ \emptyset.$	$\mu_1 - \mu_2 = 1.6 \cdot 10^{-6}.$

Deze laatste waarde is ontleend aan FREEDERICKSZ en ZWET-KOFF (<sup>28</sup>), die bij  $124^{\circ}$ ,4 een susceptibiliteitsverschil van  $1,28 \cdot 10^{-7}$  vinden.

We vinden dan  $r = 9,3 \mu$ .

Deze waarde is van dezelfde orde als de waarde, die VAN WIJK vindt voor de optische dikte van de randlaag (2 tot 10  $\mu$ ). Ook komt deze waarde goed overeen met de waarden, die FREEDERICKSZ en ZOLINA vinden voor de dikte van de laag, waar beneden het veld geen invloed meer uitoefent (3 tot 100  $\mu$ ).

De afmetingen van een zwerm zijn dus in elk geval als groot te beschouwen t.o.v. de golflengte van het licht. Daarom mogen we in onze beschouwingen de gewone geometrische optica gebruiken.

Nu worden lichtstralen, die een medium doorlopen, waarin de brekingsindex een gradiënt heeft loodrecht op de voortplantingsrichting van het licht, gekromd, waarbij de kromtestraal R voldoet

aan:  $\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dr}$ , waarin n = de brekingsindex en $\frac{dn}{dr} =$  de gradiënt

in een richting loodrecht op de straal.

dn is ongeveer 0,1. Als we aannemen, dat de straal van de goed gerichte kern 0,9 is van de straal van de zwerm is  $dr = ca. 1\mu$ .

Dus R = ca. 10  $\mu$ , d.i. van dezelfde orde van grootte als de afmetingen van de zwerm.

Bevindt het vloeibaar-kristallijne preparaat zich in een sterk magneetveld, dan zullen de assen van de zwermen alle evenwijdig aan de veldrichting liggen, terwijl de middelpunten van de zwermen een onregelmatig ruimterooster vormen.

Het licht, dat een dergelijk preparaat doorloopt, loopt dus over een gedeelte van zijn weg door gebieden, waar de brekingsindex een grote gradiënt heeft, zodat het afgebogen wordt.

Zo komt dus ook in het sterkste veld nog een verstrooiing van het licht tot stand.

# 3. Verklaring van de verschijnselen.

We zullen nu laten zien, dat de verschillende gevonden verschijnselen uit het in de vorige paragraaf beschreven beeld te verklaren zijn.

In de eerste plaats hebben we in een longitudinaal veld een verstrooiing onder geheel andere omstandigheden, dan in een transversaal veld. In een longitudinaal veld doorloopt het licht de zwermen in de lengterichting als gewone straal. Nu is de brekingsindex van de gewone straal kleiner dan de gemiddelde brekingsindex, zodat het licht in het randgebied van een zwerm van de zwerm weggebogen wordt. Komt het dan in het randgebied van de aangrenzende zwerm, dan is de gradiënt van de brekingsindex juist andersom gericht, ten gevolge waarvan het dus weer teruggebogen wordt. Op deze wijze zal het licht , dat eenmaal in een grensgebied loopt, ook in dat grensgebied blijven. Het licht wordt dus a.h.w. bij elkaar gehouden.

Daar het zeer goed denkbaar is, dat in een magneetveld de zwermen nog langgerekter zijn dan in het normale geval, zal dus in een longitudinaal veld de verstrooiing slechts gering kunnen zijn. Het licht, dat verstrooid wordt, kan evenwel zeer goed over grote hoeken verstrooid worden, daar dit afkomstig is van de storingen in de vezelstructuur \*) t.g.v. het feit, dat de zwermen niet van wand tot wand lopen.

Dat in dit geval de verstrooiing en dus de doorlating niet afhangt van de trillingsrichting van het licht en ook dat in elk vlak door de

<sup>\*)</sup> Dat een vloeibaar-kristallijn preparaat in een magneetveld een vezelstructuur heeft, volgt uit de onderzoekingen van KAST (<sup>31</sup>) en HERRMANN en KRUMMACHER (<sup>32</sup>) over de verstrooiing van Röntgenstralen.

voortplantingsrichting van het licht evenveel verstrooid wordt, volgt direct uit de axiale symmetrie van het model.

In een transversaal veld doorloopt het licht de zwermen in de dwarsrichting. Nu wordt het licht dus niet "bij elkaar gehouden", zodat de verstrooiing nu sterker zal zijn.

Bovendien zal de buitengewone straal sterker verstrooid worden dan de gewone t.g.v. het feit, dat de gemiddelde brekingsindex dichter bij de gewone brekingsindex ligt dan bij de buitengewone en dus de gradiënt voor de buitengewone straal groter is.

Hiermee is dus verklaard, dat de doorlating voor licht, dat evenwijdig aan de veldrichting trilt, kleiner is, dan voor licht, dat loodrecht op de veldrichting trilt.

De brekingsindexgradiënt zal in de dwarsrichting van een zwerm groter zijn, dan in de lengterichting. Het licht zal dus voornamelijk in de dwarsrichting afgebogen worden, hetgeen ten gevolge heeft, dat de intensiteit van het verstrooide licht het grootst is in een vlak loodrecht op de richting van het veld.

Dat de intensiteit van het verstrooide licht als functie van de hoek de som is van 2 Gaussische verdelingen, zou erop wijzen, dat we te maken hebben met enkelvoudige verstrooiing en dat er 2 oorzaken van verstrooiing zijn. Van welke aard deze 2 oorzaken of wellicht 2 soorten van gradiëntgebieden zijn, is niet gemakkelijk in te zien. Misschien speelt hier de splitsing in een gewone en een buitengewone straal een rol.

Dat de verstrooiingscoëfficiënt  $\omega^2$  evenredig is met het kwadraat van de dubbelbreking, is gemakkelijk in te zien. De afbuigingshoek

bij het doorlopen van een gradiëntgebied met gradiënt  $\frac{dn}{dr}$  over een lengte s bedraagt immers  $\alpha = \frac{s}{R}$ , als R de kromtestraal is. Nu is  $\frac{1}{R}$  (:)  $\frac{dn}{dr}$  (:)  $(n_e - n_o)$ .

Dus  $\frac{\alpha^2}{4l}$  (zie pag. 2) =  $\omega^2$  (:)  $(n_e - n_o)^2$ . (zie ook pag. 52)

Bij stijgende temperatuur zullen de moleculen trillingen met grotere amplitude om hun gemiddelde stand gaan uitvoeren. In het gebied, midden tussen de middelpunten van 2 zwermen, zullen de moleculen nog niet volkomen ongeordend liggen, zodat een toename van de warmtebeweging wel de waarde van de brekingsindex verandert, maar in eerste benadering niet de gradiënt. Zo is te begrijpen, dat én in een longitudinaal én in een transversaal veld de doorlating niet van de temperatuur afhangt, vooral waar de absolute temperatuur bij variatie over het gehele gebied van de vloeibaar-kristallijne phase procentueel slechts weinig verandert.

Weliswaar vindt BJÖRNSTÅHL wel een afname van de doorlating bij toenemende temperatuur in een transversaal veld van 3000 Ø, maar uit het feit, dat al zijn waarnemingen in transversaal veld afwijken van de onze (zie pag. 5), moeten we wel afleiden, dat zijn preparaat in transversaal veld in een andere toestand verkeerde dan het onze.

Deze temperatuuronafhankelijkheid van de doorlating, die Björnståhl in een longitudinaal veld ook vindt, maakt het onmogelijk, dat de verklaring, die ZOCHER (<sup>29</sup>) van de verstrooiing door een vloeibaar-kristallijn preparaat geeft, juist is. ZOCHER onderstelt n.l., dat de verstrooiing veroorzaakt wordt, doordat grote molecuulgroepen t.g.v. de warmtebeweging trillingen om een evenwichtsstand uitvoeren. Als dit de oorzaak was, dan zouden we juist bij stijgende temperatuur een zeer sterke toename van de verstrooiing moeten verwachten.

Daar het rechtdoorvallende licht voor het grootste deel de kernen van de zwermen doorloopt, die zich gedragen als een één-assig kristal, zal, wat de brekingsverschijnselen betreft, het preparaat zich volkomen analoog aan een één-assig kristal gedragen, zoals we ook in paragraaf 3 van Hoofdstuk II gevonden hebben.

Hebben we nu een laag van zekere dikte d, dan kunnen we deze opgebouwd denken uit een groot aantal elementair-laagjes van de dikte dx. Voor elk elementair-laagje geldt, dat de hoeveelheid licht, die uit de invallende bundel t.g.v. verstrooiing verdwijnt, evenredig is met de laagdikte dx, daar in eerste benadering de kans, dat het licht in een gradiëntgebied terecht komt, lineair zal toenemen met de dikte van de laag. Verder is de intensiteit van het verstrooide licht natuurlijk evenredig met de intensiteit van de invallende bundel; dus:

 $dI = -\alpha I \, dx$  of:  $I = I_a e^{-\alpha d}$ .

Voor de doorlating  $D = \frac{I}{I_a}$  geldt dus log  $D = -\alpha d$ .

Zetten we dus log D uit tegen log d, dan krijgen we ook in dit geval, als we  $\alpha$  als parameter beschouwen, een schaar krommen, die in de log d-richting een constante afstand hebben. Deze verklaring geldt alleen in een sterk veld.

We hebben toch in het ongerichte geval verstrooiing door onregelmatige dubbelbreking, waarbij de beschouwde krommen opschuifbaar zijn. In het gerichte geval blijft, daar dan de e-wet geldt, deze opschuifbaarheid nog bestaan. Ook in dit opzicht stemmen de verschillende resultaten dus onderling overeen.

Een vloeibaar-kristallijn preparaat, waarin de zwermen niet gericht zijn, verstrooit dus ten gevolge van 2 oorzaken, en wel in de eerste plaats door de onregelmatige dubbelbreking en in de tweede plaats door de straalkromming. Wordt nu een longitudinaal veld aangelegd, dan neemt de eerstgenoemde verstrooiing zeer sterk af en wordt in een sterk veld 0. De laatstgenoemde verstrooiing neemt volgens het beweerde op pag. 47 ook af, zodat in dit geval een behoorlijke toename van de doorlating te verwachten is. Hierover zijn alle waarnemers het dan ook eens.

Wordt echter een transversaal veld aangelegd, dan neemt weliswaar de dubbelbrekingsverstrooiing af tot 0, maar de "straalkrommingsverstrooiing" neemt toe. Het schijnt nu, dat bij de in dit proefschrift beschreven experimenten de dubbelbrekingsverstrooiing iets overweegt, daar in een transversaal veld de doorlating weinig toeneemt.

Het is echter zeer goed mogelijk, dat bij andere stoffen of andere preparaten van dezelfde stof, de afname van de doorlating ten gevolge van de "straalkrommingsverstrooiing" overweegt over de toename t.g.v. het wegvallen van de onregelmatige dubbelbreking. Dit zou dan verklaren, waarom in een transversaal veld sommige waarnemers een afname van de doorlating vinden (v. WARTEN-BERG (<sup>30</sup>), BJÖRNSTÅHL (<sup>15</sup>)), andere geen verandering (Bose (<sup>9</sup>)) en weer andere een toename (MOLL en ORNSTEIN (<sup>11</sup>), v. WIJK (<sup>12</sup>)).

In paragraaf 2 van Hoofdstuk II hebben we gezien, dat, als het veld een hoek van ca. 45° maakt met de wand van het cuvet, licht, dat trilt in een vlak door de voortplantingsrichting en het veld, d.i. de buitengewone straal, zeer sterk verstrooid wordt. Daar de buitengewone straal in het randgebied van een zwerm naar binnen gebogen wordt ( $n_e$  is groter dan de gemiddelde brekingsindex), is het mogelijk, dat in een stand van de zwermassen tussen 0 en 90° het licht a.h.w. totaal gereflecteerd wordt. Bij 0° (longitudinaal veld) is dit niet mogelijk, omdat er dan geen buitengewone straal optreedt en bij 90° (transversaal veld) ook niet, omdat dan de "vezels" van de vezelstructuur loodrecht op de voortplantingsrichting van het licht liggen. Een steun voor deze opvatting is het op pag. 29 beschreven verschijnsel, dat een pseudo-isotroop laagje vertoont. Het feit, dat een dergelijk laagje onder de beschreven omstandigheden er matglasachtig uitziet, pleit sterk voor "inwendige totale reflectie".

Hebben we een gericht preparaat in een magneetveld en schakelen we het veld uit, dan zullen gebieden, waarvan de zwermen elkaar nog vasthouden, beginnen met langzaam om te klappen, en, als daarbij de hoek tussen as en lichtstraal ca. 45° wordt, zal er "inwendige totale reflectie" kunnen optreden, zodat deze gebieden er dan zeer donker uitzien. Maakte de as eerst een hoek van 45° met de wand, dan kan het preparaat alleen lichter worden, als na uitschakeling van het veld de zwermen evenwijdig aan de wand getrokken worden.

Als het licht als gewone straal door het preparaat gaat, ziet men natuurlijk slechts kleine intensiteitsverschillen bij de verschillende gebieden, daar in dit geval de verstrooiingscoëfficiënt niet zo sterk van de richting van de as afhangt.

Daar het verschil in verstrooiingscoëfficiënt van de gewone en de buitengewone straal alleen tot stand komt, door het verschil in brekingsindexgradiënt, moet de verhouding van de "gewone" en de "buitengewone" verstrooiingscoëfficiënt als functie van de golflengte constant zijn. Dat wil zeggen, dat, als we de logarithme van de verstrooiingscoëfficiënt uitzetten tegen de golflengte, de krommen, die we krijgen voor de gewone en de buitengewone straal, in de log  $\alpha$ -richting een constante afstand moeten hebben.

Zoals in fig. 21 uit de krommen 1 en 2 blijkt, is dit niet het geval, maar hiervoor is gemakkelijk een zeer waarschijnlijke oorzaak aan te geven. We hebben n.l. ondersteld, dat de absorptiecoëfficiënt van de vloeibaar-kristallijne phase gelijk is aan die van de isotroopvloeibare phase. Nu is het veel waarschijnlijker, dat de absorptie van de zwermen overeenkomt met die van de vaste phase en, als



men een dun laagje laat kristalliseren tussen 2 glazen plaatjes, blijkt, dat de vaste stof sterk dichroïtisch is. In de buitengewone trillingsrichting is de kleur van de kristallen meer verzadigd geel dan in natuurlijk licht, in de gewone is de stof bijna kleurloos. Als de zwermen het licht op dezelfde wijze absorberen, hebben we dus in het geval van een longitudinaal veld, waarin al het licht als gewone straal door het preparaat gaat, van de extinctiecoëfficiënt te veel afgetrokken, en wel wordt de fout groter, naarmate de golflengte korter wordt. Inderdaad blijkt de afwijking van de krommen 1 en 2 in fig. 21 ook naar de korte golflengten toe te nemen, terwijl ze bij de lange golflengten, waar de absorptiecoëfficiënt klein is (zie pag. 17), ongeveer evenwijdig lopen. Als we aannemen, dat in een transversaal veld de absorptiecoëfficiënt voor  $\lambda = 5100$  Å ca. 5 is, zal

52

ze in een longitudinaal veld ongeveer 2,5 moeten bedragen om de krommen evenwijdig te krijgen.

In verband met het bovenstaande zou het interessant zijn aan een goed gevormd kristal de hoofdabsorptiecoëfficiënten van de vaste stof te meten.

Ook uit het feit, dat de doorlating van p-azoxyanisol in een sterk veld blijkens pag. 18 volkomen parallel loopt met die van pmethoxykaneelzuur, mogen we afleiden, dat de absorptie t.o.v. de verstrooiing weinig invloed heeft, daar anders de doorlating van p-azoxyanisol naar de korte golflengten sterker zou moeten afnemen.

In fig. 21 zijn ook nog door punten aangegeven de verstrooiingscoëfficiënten, die voor de gewone en buitengewone straal gemeten zijn in de gevallen, dat de as een hoek maakte met de cuvetwand, waarbij blijkt, dat al deze coëfficiënten op dezelfde wijze van de golflengte afhangen, en deze afhankelijkheid wordt volgens pag. 48 blijkbaar gegeven door het kwadraat van de dubbelbreking. Ten overvloede is in kromme 3 van fig. 21 nog eens het kwadraat van de dubbelbreking uitgezet, zoals dat (op een constante na) afgeleid kan worden uit de krommen, die log d geven als functie van log Dbij verschillende golflengten en zonder veld (zie pag. 43). We zien dan, dat deze kromme in de richting van de ordinaten een constante afstand heeft tot kromme 2.

De afname van de absorptie in een sterk longitudinaal veld geeft ook de verklaring van het kleiner worden van de afstanden van de krommen naar grotere veldsterkten en kortere golflengten in Tabel IV.

Kromme 4 in fig. 21 geeft de absorptiecoëfficiënt van de isotrope phase (ontleend aan diss. RIWLIN). Deze blijkt als functie van de golflengte een geheel ander verloop te hebben.

Het feit, dat de doorlating in een zeer sterk longitudinaal veld weer wat schijnt toe te nemen (tabel I en fig. 18), kan verklaard worden, als men bedenkt, dat in een veld van deze sterkte  $(12000 \ \emptyset)$ de koppels, die op de moleculen zelf uitgeoefend worden, wel een rol kunnen gaan spelen. Dit heeft in een transversaal veld ten gevolge, dat de verstrooiing een weinig afneemt, maar daarentegen neemt de absorptie toe, terwijl in een longitudinaal veld én de verstrooiing én de absorptie afnemen. Dit zou ook verklaren, waarom men van deze toename in een transversaal veld niets merkt. Met behulp van de in dit Hoofdstuk uiteengezette verstrooiingstheorie van de vloeibare kristallen kan ook enig nieuw licht geworpen worden op een verschijnsel, dat door FRIEDEL (<sup>18</sup>) beschreven wordt.

De "corps nématiques cholestériques" (volgens de benaming van FRIEDEL, zie ook pag. 5) kunnen in 2 vormen voorkomen en wel een vorm, waarin het preparaat opgebouwd is uit groepen, begrensd door confocale kegelsneden (texture à coniques focales) en een vorm, waarin het preparaat opgebouwd is uit aequidistante platte vlakken. Als men het preparaat afkoelt, uitgaande van de amorphe vloeistof, krijgt men in den regel eerst de eerstgenoemde vorm, maar door de vloeistof even in beweging te brengen ontstaat spontaan de laatstgenoemde.

Deze vorm vertoont enige eigenaardige eigenschappen:

1. In opvallend wit licht vertoont het preparaat een uitgesproken kleur, die afhangt van de hoeken, die het invallende licht en de kijkrichting met de normaal op het preparaat maken. Het verstrooide licht is vrijwel geheel circulair gepolariseerd, en wel bij sommige stoffen rechts en bij andere links. FRIEDEL noemt de eerstgenoemde stoffen "corps dextres", de laatstgenoemde "corps sénestres".

2. Het preparaat heeft in deze vorm een zeer groot draaiend vermogen (tot 72000° per mm).

3. De vlakken van GRANDJEAN. Heeft men een dun, wigvormig laagje van het preparaat, b.v. tussen 2 pas gespleten plaatjes mica, dan ziet men een aantal lichte lijnen, die nauwkeurig de lijnen van gelijke dikte volgen, en die corresponderen met opeenvolgende dikten, die een rekenkundige reeks vormen.

FRIEDEL interpreteert deze lijnen als snijlijnen van een serie aequidistante platte vlakken met een van de splijtvlakken. De afstand van de vlakken hangt van de stof af en varieert van 0,1  $\mu$ tot enige  $\mu$ . Deze afstand hangt ook van de temperatuur af.

De lijnen verdwijnen als men voor een stof van het rechtse type (corps dextre) links circulair gepolariseerd licht gebruikt en omgekeerd. Men zou dus kunnen onderstellen, dat bij de stoffen van het rechtse type op de een of andere wijze rechts circulair gepolariseerd licht door de vlakken van GRANDJEAN gereflecteerd wordt, terwijl links circulair gepolariseerd licht gewoon doorgelaten wordt. Nu wordt echter bij reflectie rechts in links circulair gepolariseerd licht getransformeerd.

Bij stoffen, waarbij de lijnen van GRANDJEAN met rechts circulair gepolariseerd licht optreden, zou dus het verstrooide licht links circulair gepolariseerd moeten zijn. Dit is echter niet het geval, zodat deze verklaring, zoals FRIEDEL ook opmerkt, niet juist kan zijn.

Nemen we aan, dat ook de hier beschouwde preparaten opgebouwd zijn uit zwermen, die ongeveer dezelfde grootte hebben en in vlakken gerangschikt zijn, dan moeten we ook hier rekening houden met straalkromming. Uit het zeer grote draaiend vermogen volgt, dat de links en rechts circulair gepolariseerde stralen, waarin een lineair gepolariseerde lichtstraal bij het doorlopen van het preparaat in de richting van de optische as, gesplitst wordt, een groot verschil in voortplantingssnelheid en dus in brekingsindex moeten hebben. Deze beide brekingsindices zullen dus weer naar de rand van de zwerm een grote gradiënt hebben, zodat de straal met de grootste brekingsindex naar binnen en de andere naar buiten gekromd wordt. Als de kromming voldoende sterk is, kan het licht helemaal teruggebogen worden, en daar dit in elke laag zwermen gebeurt, kan dit lijken op reflectie tegen vlakken, terwijl de richting van de polarisatie niet omkeert.

Daar het feit, dat het afgebogen licht niet afkomstig is van reflectie, maar van straalkromming, geen invloed heeft op de interferentieverschijnselen, gaat de verklaring, die FRIEDEL (<sup>17</sup>) van de andere optische verschijnselen gegeven heeft, gewoon door.

Het blijkt dus, dat op grond van de zwermtheorie, zoals die het laatst door ORNSTEIN (<sup>6</sup>) geformuleerd is, de in dit proefschrift beschreven optische verschijnselen volledig te verklaren zijn, zonder dat het, zoals BJÖRNSTÅHL (<sup>15</sup>) onderstelt, nodig is meer gecompliceerde onderstellingen over de structuur van de zwermen in te voeren en rekening te houden met de wederkerige beïnvloeding.

### LITERATUUROVERZICHT.

- G. TAMMANN, Z. Elektrochem. 16, 702, 1910.
  R. RIWLIN, diss. Utrecht 1923. Arch. Néerl. 7, 95, 1924.
  H. Bose, Physik. ZS. 8, 513, 1907. 9, 709, 1909. 1.
- 2.
- 3.
- L. S. ORNSTEIN en F. ZERNIKE, Proc. Acad. Amst. 17, 793, 1914. 4. F. ZERNIKE, Proc. Acad. Amst. 10, 1520, 1916.
  - L. S. ORNSTEIN en F. ZERNIKE, Physik. ZS. 10, 134, 1918. 27, 761, 1926.
  - L. S. ORNSTEIN, ZS. f. Krist. 79, 90, 1931. L. S. ORNSTEIN, Kolloid-ZS. 69, 137, 1934.
- 5. 6.
- L. S. ORNSTEIN en F. ZERNIKE, Proc. Acad. Amst. 21, 115, 1917. 7.
- M. MINNAERT, diss. Utrecht 1925. 8.
- 9.
- H. Bose, Physik. ZS. 10, 230, 1909.
  H. Bose, Physik. ZS. 10, 230, 1909.
  CH. MAUGUIN, C.R. Acad. Sc. Paris 152, 1680, 1911.
  Physik. ZS. 12, 1011, 1911. 10.
- W. J. H. MOLL en L. S. ORNSTEIN, Versl. Acad. Amst. 11. 25, 682, 1916.
  - 25. 1112. 1917.
- A. v. WIJK, diss. Utrecht 1929. 12.
  - Ann. d. Physik 3, 879, 1929.
- W. KAST en L. S. ORNSTEIN, ZS. f. Physik 87, 763, 1934. 13.
- P. J. BOUMA, diss. Utrecht 1933. 14.

  - Arch. Néerl. 14, 219, 1933.
    Y. BJÖRNSTÅHL, ZS. f. phys. Chem. (A) 175, 17, 1935.
    Y. BJÖRNSTÅHL, Ann. d. Physik 56, 170, 1918.
    G. FRIEDEL, Ann. de Physique 18, 274, 1922.
- 15. 16.
- 17.
- 18.
- 19.
- 20.
- G. FRIEDEL, Ann. de Physique 18, 274, 1922.
  G. en E. FRIEDEL, ZS. f. Krist. 79, 1, 1931.
  V. FRÉEDERICKSZ en A. REPIEWA, ZS. f. Physik 42, 532, 1927.
  V. FRÉEDERICKSZ en V. ZOLINA, Trans. Far. Soc. 29, 919, 1933.
  V. FRÉEDERICKSZ en V. ZOLINA, Trans. Am. electrochem. Soc. 85, 1929.
  L. S. ORNSTEIN, J. G. EYMERS en D. VERMEULEN, ZS. f. Physik 75, 575, 1932. Proc. Acad. Amst. 35, 278, 1932.
  Y. BJÖRNSTAHL, Physics 6, 257, 1935.
  M. MIESOWICZ, Nature 136, 261, 1935. 21.
- 22.
- 23.
- M. MIESOWICZ, Nature 136, 261, 1935. 24.
- 25.
- F. POCKELS, Lehrbuch der Kristalloptik, pag. 363 e.v. L. S. ORNSTEIN, W. J. H. MOLL en H. C. BURGER, 26. Objektive Spektralphotometrie.
- H. N. RUSSELL, W. S. ADAMS en C. E. MOORE, 27.
- Astrophys. Journ. 68, 1, 1928. 28.

  - V. FRÉEDERICKSZ en V. ZWETKOFF, Acta Physicochimica U.R.S.S. III, 6, 895, 1935.
- H. ZOCHER, ZS. f. Krist. 79, 122, 1931.
   Kolloid-ZS. 75, 161, 1936.
   H. v. WARTENBERG, Physik. ZS. 12, 837, 1911. 29.
- 30.
- W. KAST, Ann. d. Physik 83, 418, 1927. 31.
- K. HERRMANN en A. H. KRUMMACHER, ZS. f. Krist. 79, 134, 1931. 32.

6 6385

# STELLINGEN

### Ι

Voor het meten van de stroomsterkte van hoogfrequente wisselstroom is het vacuumthermokruis te verkiezen boven het vacuumthermoëlement.

### II

De, door BOUMA gevonden, tijdelijke afname van de snelheid, waarmee de doorlating van een vloeibaar-kristallijn preparaat na uitschakelen van een magneetveld loodrecht op de cuvetwanden afvalt, is te verklaren, als men aanneemt, dat in het preparaat convectiestromingen optraden.

(P. J. BOUMA, Arch. Néerl. 14, 219, 1933).

### III

Op theoretische gronden kan niet van alle door Kurie, Ri-CHARDSON en PAXTON en FOWLER, DELSASSO en LAURITSEN gemeten energieverdelingen van  $\beta$ -spectra verwacht worden, dat ze beschreven zullen worden door de door KONOPINSKY-UHLENBECK gegeven theorie. (Phys. Rev. 48, 7, 1935.

49, 368, 1936. 49, 561, 1936.)

### IV

Het reflectievermogen van metalen is sterk afhankelijk van verontreinigingen, evenals het hysteresisverschijnsel, dat het reflectievermogen van ijzer in de buurt van het CURIE-punt schijnt te vertonen. (L. S. ORNSTEIN en J. H. VAN DER VEEN, Physica III, 5, 289, 1936).

### V

Het reflectievermogen van een metaal mag niet aan een gepolijst oppervlak gemeten worden.


De door PRANDTL in zijn theorie van de inwendige wrijving van elastisch-visceuze stoffen gemaakte onderstelling over het aantal deeltjes, dat per tijdseenheid t.g.v. de warmtebeweging van de ene stabiele toestand naar de andere springt, is niet voldoende gefundeerd. (L. PRANDTL, ZS. f. angew. Math. u. Mech.

8, 85, 1928).

## VII

Het is niet mogelijk experimenteel gevonden waarnemingen langs mathematische weg te verbeteren.

(H. J. DE BOER, diss. Groningen 1936).

## VIII

De olietransformator is principieel te verbeteren door ze, behalve oliedicht, ook gasdicht te bouwen.













