

tur) mit einer *chemical shift* der Ringprotonen von $\delta_{\text{CH}} = -1,4$ ppm bis ungefähr 0 ppm, die sogenannte σ -Bindung mit einer *chemical shift* von $\delta_{\text{CH}} > 0$ ppm und die reine lokalisierte σ -Bindung wie in $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_5$ mit $\delta_{\text{CH}} = +1,3$ ppm. Ob es dazwischen kontinuierliche Übergänge gibt, kann zur Zeit nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Tab. 1 gibt weiterhin einen Zusammenhang zwischen der *chemical shift* der Ringprotonen und der Reaktionsfähigkeit der Verbindungen. So reagieren die Verbindungen mit $\delta_{\text{CH}} > 0$ ppm (σ -Bindung und lokalisierte Metall-Kohlenstoffbindung) mit Maleinsäureanhydrid, während in Verbindungen mit „aro-

matisiertem“ Ring (π -Bindung) die *chemical shift* $\delta_{\text{CH}} < 0$ ppm ist.

Die Unterschiede in der *chemical shift* der untersuchten Verbindungen ermöglichen, wie Abb. 1 c, e, h und j zeigen, eine Analyse der Stoffgemische mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz. In Cyclohexan wurde die *chemical shift* innerhalb der experimentellen Fehler und der verwendeten Molenbrüche x ($x = 0,02$ bis 0,4) als unabhängig von der Konzentration gefunden. Cyclohexan ist somit anderen Lösungsmitteln vorzuziehen, da die Resonanzspektren, aufgenommen bei verschiedenen Konzentrationen, direkt miteinander verglichen werden können.

Kernresonanzuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten: Zur Frage des molekularen Ordnungszustandes in magnetisch geordneten kristallin-flüssigen Phasen vom smektischen Typ

Von KARL-HEINZ WEBER *

Aus dem Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Z. Naturforschg. 14 a, 112–120 [1959]; eingegangen am 9. September 1958)

In den kristallin-flüssigen, smektischen (bz-) Phasen des Azoxyphenol-di-*p*-n-heptylhäthers und des Azoxybenzoësäure-di-*p*-äthylesters wurden bei einer Feldstärke $H_0 = 7750$ Gauß die Linienformen der magnetischen Protonenresonanzabsorption registriert und daraus die mittleren 2. Momente $\overline{\Delta H^2}$ bestimmt. Sowohl aus der Temperaturabhängigkeit als auch aus der bei einer Drehung der Probe um eine senkrecht zum Magnetfeld gelegene Achse beobachteten Winkelabhängigkeit des 2. Moments erhält man Auskunft über die Winkelverteilung der Moleküllängsachsen im orientierenden Magnetfeld. In den smektischen Phasen beider Substanzen ist die „Mikro-Ordnung“, d. h. die Parallelorientierung der Moleküllängsachsen innerhalb kleiner Volumbereiche vollkommen, während die durch das Magnetfeld hervorgerufene „Makro-Orientierung“ der Probe unvollkommen ist; insbesondere wird am Azoxyphenol-heptylather beim Übergang nematisch → smektisch eine Vergrößerung des Mikro-Ordnungsgrades S und eine Verkleinerung des Makro-Ordnungsgrades M beobachtet.

I. Problemstellung

Der kristallin-flüssige Zustand¹ ist durch die Existenz einer Vorzugsorientierung für die Längsachsen der stäbchen- oder walzenförmigen Moleküle der betreffenden organischen Verbindungen gekennzeichnet. Die Parallelorientierung der Moleküllängsachsen wird sowohl durch innere Kräfte, z. B. durch die üblichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen und durch den Packungseffekt, als auch durch äußere Kräfte verursacht, etwa durch eine Strömung der Flüssigkeit, in dünnen Schichten der Größenordnung 10^{-1} mm durch Wandkräfte sowie durch ein elektrisches oder ein magnetisches Feld. Eine magnetisch geordnete kristalline Flüssigkeit verhält sich wie ein

optisch einachsiger Kristall mit der optischen Achse in Feldrichtung. Jedoch führen infolge der Wärmebewegung die Moleküllängsachsen Winkelschwankungen von begrenzter Amplitude um die Vorzugsrichtung aus.

Betrachten wir speziell eine kristalline Flüssigkeit, die unter der orientierenden Wirkung eines äußeren Magnetfeldes steht, dann können zwei Fälle unterschieden werden je nachdem, ob die durch innere Kräfte verursachte Ordnung sich über die gesamte

* Neue Anschrift: VEB Vakutronik, Dresden A 21, Dornblüthstr. 14.

¹ W. KAST, Z. Elektrochem. 45, 184 [1939]; W. KAST, Angew. Chem. 67, 592 [1955]. — P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franc. Minéralog. Cristallogr. 77, 323 [1954].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Probe oder nur über kleine Volumbereiche derselben erstreckt²:

a) Die durch innere Kräfte verursachte Parallelorientierung möge sich über die ganze Probe erstrecken; es muß dann auch ohne Magnetfeld eine einheitliche Vorzugsrichtung \mathfrak{V} existieren. Beim Einschalten des Magnetfeldes H orientiert dieses die gesamte Probe, so daß $\mathfrak{V} \parallel \mathfrak{H}$ wird. In diesem Fall läßt sich der Ordnungszustand eindeutig durch den mittleren quadratischen Schwankungswinkel ϑ^2 oder nach ZWETKOFF³ durch den Ordnungsgrad

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

kennzeichnen, wobei ϑ der momentane Winkel zwischen der Längsachse \mathfrak{L} irgendeines Moleküls und der Richtung des Magnetfeldes H ist. Für ein homogen geordnetes Präparat ($\mathfrak{L} \parallel \mathfrak{H}$ für alle Moleküle) ist $S = 1$, für ein vollkommen ungeordnetes Präparat wäre $S = 0$. S wächst mit sinkender Temperatur T ; die Funktion $S(T)$ kann mit Hilfe der Theorie der kooperativen Erscheinungen berechnet werden^{3,4}.

b) Ist die durch innere Kräfte hervorgerufene Ordnung nur auf kleine, eventuell submikroskopische Bereiche B beschränkt, dann existiert für jeden Bereich B_j eine Vorzugsrichtung \mathfrak{V}_j . Ohne äußeres Magnetfeld sind bei Vermeidung aller übrigen äußeren orientierenden Einflüsse die Richtungen \mathfrak{V}_j statistisch verteilt. Das Magnetfeld übt infolge der diamagnetischen Anisotropie der Substanz auf die einzelnen Bereiche ein Drehmoment aus und verursacht so eine Makro-Ordnung der gesamten Probe. Sind die Bereichsvolumina genügend klein, dann wird die vollkommene Makro-Ordnung, die durch $\mathfrak{V}_j \parallel \mathfrak{H}$ für alle Bereiche B_j gekennzeichnet ist, durch die Wärmebewegung gestört. Zur vollständigen Beschreibung des Ordnungszustandes ist es in diesem Fall zweckmäßig, noch einen Makro-Ordnungsgrad

$$M = (3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^2 \quad (2)$$

einzuführen, wobei Θ_0 der momentane Winkel zwischen \mathfrak{V}_j und \mathfrak{H} ist. Für eine statistische Verteilung

(Kristallpulver) gilt $M = 4/5$ und für die vollkommene Orientierung ($\mathfrak{V}_j \parallel \mathfrak{H}$) $M = 4$. Nunmehr beschreibt der Mikro-Ordnungsgrad S nur den im Innern eines Bereiches B_j herrschenden Ordnungszustand; ϑ ist jetzt der momentane Winkel zwischen irgend-einer Moleküllängsachse und der Vorzugsrichtung \mathfrak{V}_j .

In vorangegangenen Arbeiten^{4,5,6,7} wurde gezeigt, daß man aus Kernresonanzexperimenten⁸, insbesondere aus der Untersuchung der magnetischen Protonenresonanzabsorption eine Information über den Ordnungszustand erhalten kann, da sowohl die Linienform $g(H)$ und der Abstand einzelner Linienkomponenten als auch das mittlere 2. Moment

$$\overline{\Delta H^2} = \int_0^\infty g(H) (H - H_0)^2 dH / \int_0^\infty g(H) dH \quad (3)$$

von den Winkeln Θ_{jk} abhängen, die die einzelnen Paarverbindungsvektoren r_{jk} je zweier Protonen mit der Richtung des Magnetfeldes H bilden. So konnte mit Hilfe von Kernresonanzuntersuchungen der Nachweis erbracht werden, daß eine kristallin-flüssige Phase vom nematischen Typ (pl-Phase) nicht als ein Gemisch aus einerseits geordneten und andererseits ungeordneten, d. h. ähnlich wie in einer isotropen Flüssigkeit regellos verteilten Molekülen aufgefaßt werden darf^{7,9}. Ferner gelang es, am *pp'*-Azoxyanisol⁶ und an den höheren Homologen der Azoxyphenol-di-*p-n*-alkyläther⁴ den Ordnungsgrad S in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Gleichzeitig erhält man aus derartigen Experimenten eine Auskunft über die Struktur der betreffenden Moleküle⁵. Es war jedoch nicht möglich, an Hand der bisher erhaltenen Ergebnisse zwischen den oben unter a) und b) genannten Fällen zu entscheiden, noch gelang es, aus den Experimenten selbst die Größe des Makro-Ordnungsgrades M abzuleiten¹⁰. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß die Messungen aus Gründen der Empfindlichkeit bei möglichst großen Feldstärken ausgeführt werden müssen; andererseits ist aus den Messungen der An-

² Der erste Fall entspricht dem Standpunkt der Kontinuumstheorie, der zweite dem der Schwarmtheorie.

³ W. ZWETKOFF, Acta Physicochim. **16**, 132 [1942].

⁴ K.-H. WEBER, Disc. Faraday Soc. 1958 (im Druck). Neuerdings ist es W. MAIER und A. SAUPE (Z. Naturforsch. **13a**, 564 [1958]) gelungen, die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades S in nematischen Phasen mit Hilfe eines einfachen statistischen Verfahrens zu berechnen, wobei für die potentielle Wechselwirkungsenergie ein spezieller, den LONDONSchen Dispersionskräften entsprechender Ansatz verwendet wird.

⁵ K.-H. WEBER, Ann. Phys., Lpz. (7), erscheint demnächst.

⁶ H. LIPPmann, Ann. Phys., Lpz. (7) **2**, 287 [1958].

⁷ P. L. JAIN, J. C. LEE u. R. D. SPENCE, J. Chem. Phys. **23**, 878 [1955].

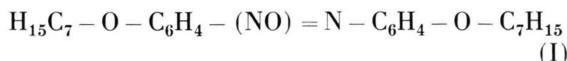
⁸ E. R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance, University Press, Cambridge 1955. — A. LÖSCHE, Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

⁹ H. LIPPmann u. K.-H. WEBER, Ann. Phys., Lpz. (6), **20**, 265 [1957].

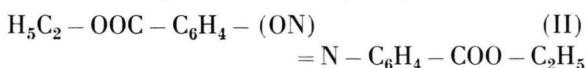
¹⁰ Nur beim *pp'*-Azoxyanisol konnte H. LIPPmann aus der Linienformanalyse⁶ eine untere Grenze für M festlegen.

isotropie $\Delta\epsilon$ der Dielektrizitätskonstanten¹¹ bekannt, daß die von uns untersuchten nematischen Phasen für Felder $H > 2000$ Gauß magnetisch homogen orientiert sind, d. h. es ist $M = 4$, und in diesem Fall sind die oben unter a) und b) angeführten Strukturen äquivalent.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, mit Hilfe von Kernresonanzuntersuchungen an zwei smektischen Phasen¹² (auch als bz-Phasen bezeichnet), und zwar an der bz-Phase des Azoxyphenol-di-p-n-heptylathers



und am Azoxybenzoësäure-di-p-äthylester



(im folgenden als Substanz I bzw. II bezeichnet) die Ordnungsgrade S und M zu messen. Besonders interessant ist dabei die Substanz I, die oberhalb 92°C noch eine pl-Phase bildet und somit die Möglichkeit bietet, das Verhalten von S und M am Umwandlungspunkt pl \rightarrow bz zu studieren¹³.

Früher⁹ war gezeigt worden, daß ein smektischer flüssiger Kristall vermutlich infolge der großen Viskosität ähnlich wie ein fester Kristall im Magnetfeld gedreht werden kann, ohne daß das Feld die Moleküllängsachsen in die ursprüngliche Richtung (d. h.

in die Feldrichtung) zurückdreht. Ein derartiger Drehversuch gestattet, die Richtung der Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen bezüglich der Richtung des Feldes in definierter Weise zu ändern. Aus der Winkelabhängigkeit des 2. Moments kann der Makro-Ordnungsgrad M bestimmt werden¹⁴.

II. Experimentelle Ergebnisse

1. Mit dem früher⁹ beschriebenen Kernresonanzspektrometer normaler Auflösung wurden an den Substanzen I und II in Abhängigkeit von der Temperatur die Ableitungen $g'(H) = dg/dH$ der Linienformen $g(H)$ registriert und die 2. Momente ΔH^2 bestimmt. Die Feldstärke betrug $H_0 = 7750$ Gauß, das entspricht einer Resonanzfrequenz $v_0 = 33$ MHz. Die Substanzen befanden sich in einem dünnwändigen zylindrischen Ampullenglas von 6 mm Innen durchmesser, die Füllhöhe betrug ca. 10 mm. Die Probe wurde jeweils bis über den Klärpunkt erhitzt, und sodann wurde die Temperatur bei eingeschaltetem Magnetfeld schrittweise erniedrigt.

Die im kristallin-festen Zustand erhaltenen Absorptionslinien haben eine ähnliche Gestalt wie die entsprechenden früher^{9, 15} beschriebenen Linien¹⁶.

In Abb. 1 sind als Beispiele die an der Substanz I bei $T = 91,5^\circ\text{C}$ (pl-Phase) und bei $T = 88,0^\circ\text{C}$ (bz-Phase) sowie die an der Substanz II bei

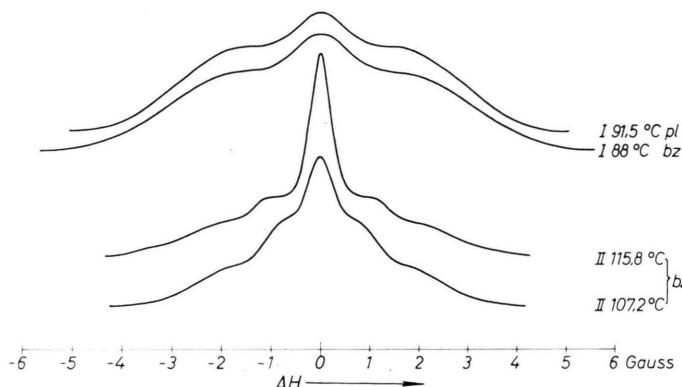


Abb. 1. Linienformen $g(H)$ des Azoxyphenol-di-p-n-heptylathers (I) und des Azoxybenzoësäure-di-p-äthylesters (II).

¹¹ W. MAIER, Z. Naturforschg. **2a**, 458 [1947]. — G. MEIER, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1956.

¹² Smektische (bz-) und nematische (pl-) Phasen unterscheiden sich u. a. in der Zähigkeit ($\eta_{\text{bz}} > \eta_{\text{pl}}$) und in der Molekulanordnung, indem nach Ausweis der röntgenographischen Untersuchungen der in der pl-Phase vorhandene Translationsfreiheitsgrad in Richtung der Moleküllängsachsen bei den bz-Phasen wegfällt.

¹³ Über die Messungen an der pl-Phase des Heptylathers wurde bereits berichtet^{5, 9}.

¹⁴ Über das Verhalten einer pl-Phase bei Drehung oder bei Rotation der Probe vgl. H. LIPPmann, Ann. Phys., (7) **1**, 157 [1958].

¹⁵ K.-H. WEBER, Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

¹⁶ Ein interessanter Linienbreitenübergang wird im festen Zustand der Substanz II beobachtet. Bei $106,6^\circ\text{C}$ ist $\Delta H^2 = 3,5 \text{ G}^2$, während bei 30°C $\Delta H^2 = 7,8 \text{ G}^2$ gemessen wird. Über die Ursachen für diesen Übergang läßt sich z. Zt. noch nichts Sichereres aussagen. Systematische Untersuchungen sind in Vorbereitung.

$T = 115,8^\circ\text{C}$ und bei $T = 107,2^\circ\text{C}$ erhaltenen Linienformen $g(H)$ dargestellt (die Substanz II besitzt nur eine und zwar eine bz-Phase). Sie wurden durch numerische Integration aus den entsprechenden Ableitungen erhalten¹⁷. Die in Abb. 1 gezeichneten Linien sind bezüglich ihrer Amplitude direkt miteinander vergleichbar, da sie so gezeichnet wurden, daß sich ihre Flächen $F = \int_0^\infty g(H) dH$ wie die stationären kernparamagnetischen Suszeptibilitäten verhalten, welche proportional zu N_0/T sind (N_0 Anzahl der Protonen pro cm^3 , T absolute Temperatur).

In Abb. 2 ist für die Substanz I das 2. Moment $\overline{\Delta H^2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in der pl-

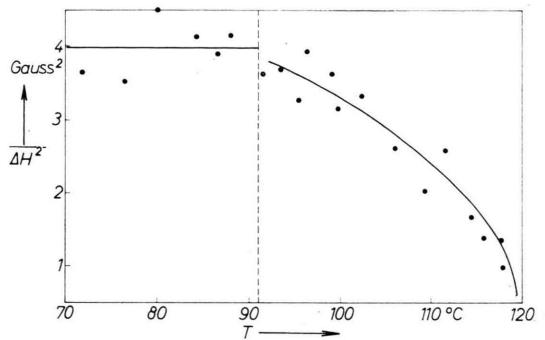


Abb. 2. 2. Moment $\overline{\Delta H^2}$ als Funktion der Temperatur für den Azoxyphenol-heptylather.

und in der bz-Phase dargestellt. Innerhalb der Grenzen der Meßfehler für die 2. Momente (ca. ± 5 bis 10%) ist festzustellen, daß $\overline{\Delta H^2}$ in der bz-Phase keine Temperaturabhängigkeit zeigt; wir haben daher durch diese Meßpunkte eine Gerade gelegt mit

$$(\overline{\Delta H^2})_{\text{bz}, \text{I}} = \text{const} = (3,98 \pm 0,15) \text{ G}^2. \quad (4)$$

Ebenso wäre es innerhalb der Fehlergrenzen erlaubt gewesen, durch die Meßpunkte in der bz- und in der pl-Phase eine gemeinsame glatte Kurve zu zeichnen, wie es früher⁹ geschehen ist; für den Umwandlungspunkt pl \rightarrow bz gilt also, wenn das Magnetfeld $H_0 = 7750 \text{ G}$ während der Umwandlung eingeschaltet bleibt, innerhalb der Fehlergrenzen

$$(\overline{\Delta H^2})_{\text{pl}} \approx (\overline{\Delta H^2})_{\text{bz}}. \quad (5)$$

Wie man aus dem Vergleich der für die Substanz II bei $T = 115,8^\circ\text{C}$ und bei $T = 107,2^\circ\text{C}$ erhaltenen

¹⁷ Über die Änderung der Linienform mit der Temperatur an der Substanz I wurde bereits früher⁹ berichtet.

Linien sieht (vgl. Abb. 1), zeigt auch die Substanz II keine oder eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit des 2. Moments. Es ist

$$(\overline{\Delta H^2})_{\text{bz}, \text{II}} = (1,66 \pm 0,12) \text{ G}^2, \quad (6)$$

wenn beim Übergang isotrop flüssig \rightarrow smektisch das Feld H_0 wirkt. Erhöht man die Feldstärke, bei der die bz-Phase aus der isotrop flüssigen eingefro-

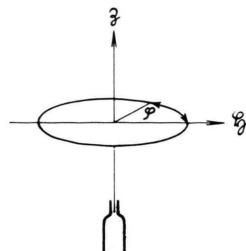


Abb. 3. Drehversuch. 3 = Zylinderachse der Probe, 2 = Richtung des Magnetfeldes, 1 = Drehwinkel.

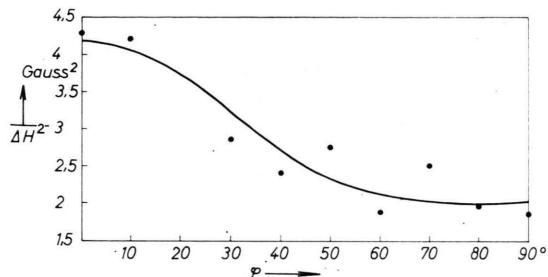


Abb. 4. Winkelabhängigkeit des 2. Moments in der bz-Phase des Azoxyphenol-heptylathers. ··· gemessene Werte. Ausgezogene Kurve: theoretische $\overline{\Delta H^2}(\varphi)$ -Abhängigkeit.

ren wird, auf $H^* = 12100 \text{ Gauß}$, dann wird

$$(\overline{\Delta H^2})_{\text{bz}, \text{II}} = (1,96 \pm 0,19) \text{ G}^2. \quad (7)$$

Schmilzt man bei der Substanz I die bz-Phase direkt aus der festen Phase auf, so wird bei $80,6^\circ\text{C}$

$$(\overline{\Delta H^2})_{\text{bz}, \text{I}} = (2,81 \pm 0,17) \text{ G}^2 \quad (8)$$

gemessen.

2. Bei beiden Substanzen haben wir einen Drehversuch durchgeführt, indem die zylindrische Probe um die senkrecht zum Feld H gelegene Zylinderachse um bestimmte Winkel φ gedreht wurde (vgl. Abb. 3). φ wird von der Feldrichtung aus gezählt.

a) Abb. 4 zeigt die Winkelabhängigkeit des 2. Moments für die Substanz I bei $T = 80,1^\circ\text{C}$. Die bz-Phase wurde dabei aus der pl-Phase bei eingeschaltetem Meßfeld H_0 eingefroren. Die Funktion $\overline{\Delta H^2}(\varphi)$ besitzt die Periode π und ist symmetrisch zu $\pi/2$ (s. Anm.⁹).

b) Bei der Substanz II wurde keine vollständige Winkelabhängigkeit gemessen, da für die Bestimmung des Makro-Ordnungsgrades M nur die Kenntnis der Werte $\overline{\Delta H^2}$ für $\varphi = \varphi_0 = 0$ und für $\varphi = \varphi_1 = 63^\circ 20'$ erforderlich ist, wie noch gezeigt wird. Die Ergebnisse, welche Mittelwerte aus mehreren Messungen darstellen, sind

$$\overline{\Delta H^2}(\varphi_1) = (1,32 \pm 0,09) \text{ G}^2, \quad (9)$$

wenn bei der Umwandlung isotrop flüssig \rightarrow bz das Feld H_0 wirkt, und

$$\overline{\Delta H^2}(\varphi_1) = (0,97 \pm 0,05) \text{ G}^2, \quad (10)$$

wenn die Umwandlung bei einer Feldstärke $H^* = 12\,100$ Gauß erfolgt. (6) bzw. (7) sind die entsprechenden $\overline{\Delta H^2}(0)$ -Werte.

III. Theoretische Erklärung der Winkelabhängigkeit des 2. Moments

In einer früheren Arbeit⁵ wurde für das 2. Moment unter den Bedingungen des kristallin-flüssigen Zustandes die Beziehung

$$\overline{\Delta H^2} = \mu_L S^2 (3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^2 \quad (11)$$

abgeleitet. S ist durch (1) definiert, für μ_L gilt

$$\mu_L = (\frac{3}{2} \cos^2 \Phi - \frac{1}{2})^2 \frac{a}{N} \sum_{j>k} (\frac{3}{2} \cos^2 \gamma_{jk} - \frac{1}{2})^2 r_{jk}^{-6}. \quad (12)$$

Dabei bedeuten: Θ_0 Winkel zwischen der Vorzugsorientierung \mathfrak{V} des Präparats (im Fall a) bzw. der Vorzugsrichtung \mathfrak{V}_j eines Bereiches (im Fall b) und dem Magnetfeld, $a = 3(I+1) \mu_p^2 / 2I = 895,2 \text{ G}^2 \text{ Å}^6$ für Protonen, I und μ_p Kernspinquantenzahl bzw. magnetisches Kernmoment des Protons, N Anzahl der Protonen in der elementaren Wechselwirkungszelle, r_{jk} Abstand zweier Protonen j und k , γ_{jk} Winkel zwischen dem Protonenpaar-Verbindungsvektor r_{jk} und der Para-Achse (Verbindungsrichtung der Para-Substituenten eines Benzolrings), Φ Winkel zwischen Para-Achse und Moleküllängsachse L . Die Summe in (12) ist über die in der elementaren Wechselwirkungszelle enthaltenen Protonen zu erstrecken, d. h. in guter Näherung über die Protonen einer Molekülhälfte. Der Mittelwert in (12) ist im System der Para-Achse P nach den genannten⁵ Vorschriften zu bilden.

Die Beziehungen (11) und (12) gelten unter den folgenden Voraussetzungen: Es werden ausschließ-

lich Wechselwirkungen zwischen den in Resonanz befindlichen Protonen berücksichtigt; intermolekulare kernmagnetische Wechselwirkungen werden vernachlässigt¹⁸; die Moleküle sind um ihre Längsachsen und (oder) die beiden Molekühlhälfte sind um die N-C_{ar}-Bindungen frei oder nur wenig behindert drehbar¹⁹; beide Rotationen oder wenigstens eine von beiden sowie die Winkelschwankungen (ϑ) der Moleküllängsachsen um die Vorzugsrichtung \mathfrak{V} bzw. um die Vorzugsrichtungen \mathfrak{V}_j erfolgen mit einer Korrelationsfrequenz $> 10^5 \text{ sec}^{-1}$, während die Frequenzen der Winkelschwankungen der Vorzugsrichtungen \mathfrak{V}_j um die Richtung des Feldes $H < 10^4 \text{ sec}^{-1}$ sein mögen (vgl. hierzu Anm.⁵), so daß man eine stationäre Verteilung der Richtungen \mathfrak{V}_j um die Vorzugsorientierung \mathfrak{S} voraussetzen kann.

a) Erstreckt sich die durch innere Kräfte hervorgerufene Parallelorientierung der Moleküllängsachsen über die gesamte Probe, dann existiert eine einheitliche Vorzugsrichtung \mathfrak{V} . Dreht man die Probe in der in Abb. 3 gekennzeichneten Weise um eine Achse $\perp H$, dann haben wir die in Abb. 5 a darstellte Situation, und es ist

$$(3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^2 = (3 \cos^2 \varphi - 1)^2. \quad (13)$$

b) In diesem Fall existiert eine stationäre Verteilung der Richtungen \mathfrak{V}_j um die Vorzugsorientierung \mathfrak{V} , die zunächst mit der Feldrichtung H übereinstimmt. Dreht man das Präparat um eine Achse, die

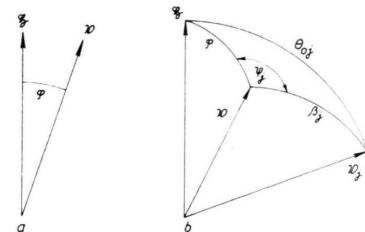


Abb. 5.

in Abb. 5 senkrecht zu \mathfrak{S} und \mathfrak{V} zu denken ist, dann gilt zunächst

$$\cos \Theta_{0j} = \cos \varphi \cos \beta_j + \sin \varphi \sin \beta_j \cos \psi_j.$$

Setzen wir eine statistische Verteilung der Azimute ψ_j voraus, dann ist zunächst mit $\cos^2 \psi = \frac{1}{2}$ und $\cos^4 \psi = \frac{3}{8}$

¹⁸ Wie in einer nachfolgenden Arbeit gezeigt wird, ist dies erlaubt, wenn man voraussetzt, daß die Moleküle um ihre Längsachsen frei oder nur wenig behindert drehbar sind.

¹⁹ Es kommt nur darauf an, daß eine von beiden Rotationen angeregt ist.

$$(3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^{\frac{v}{2}} = (1 - 3 \cos^2 \varphi \cos^2 \beta_j)^2 \\ - 3 \sin^2 \varphi \sin^2 \beta_j + \frac{27}{8} \sin^2 \varphi \sin^2 \beta_j \\ \cdot (\sin^2 \varphi \sin^2 \beta_j + 8 \cos^2 \varphi \cos^2 \beta_j). \quad (14)$$

Nach dem Einfrieren der smektischen Phase aus der nematischen bzw. aus der isotrop flüssigen ist $\mathfrak{V} \parallel \mathfrak{H}$. In diesem Zustand möge die Verteilung der Richtungen \mathfrak{V}_j um \mathfrak{V} durch den BOLTZMANN-Faktor bestimmt sein. Aus der potentiellen Energie diamagnetisch anisotroper Teilchen im Magnetfeld erhält man als Verteilungsfunktion

$$f(c, \beta) = A \exp(c \cos^2 \beta) \quad (A \text{ Normierungs faktor}) \quad (15)$$

$$\text{mit } c \sim v \Delta \mu H^2 / k T \quad (\text{s. Anm. } 20) \quad (16)$$

(v Bereichsvolumen, $\Delta \mu$ Differenz der Permeabilitäten parallel und senkrecht zum Feld). Aus (14) und (15) erhält man mit

$$\cos^2 \beta = F(c) - \frac{1}{2c}, \quad \cos^4 \beta = F(c) \left(1 - \frac{3}{2c}\right) + \frac{3}{4c^2}$$

nach einigen Umformungen

$$(3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^{\frac{v}{2}} = h(c, \varphi) \\ = \int_0^{\pi} (3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^{\frac{v}{2}} f(c, \beta) \sin \beta d\beta / \int_0^{\pi} f \sin \beta d\beta \\ = \sin^2 \varphi (1 + \cos^2 \varphi) + \frac{3}{2} \sin^2 \varphi (5 \cos^2 \varphi - 1) \\ \cdot \left(F(c) - \frac{1}{2c}\right) + \left(1 - 5 \sin^2 \varphi + \frac{35}{8} \sin^4 \varphi\right) M(c). \quad (17)$$

$$\text{Dabei ist } F(c) = \frac{\exp(c)}{2 c^{1/2} \int_0^{c^{1/2}} \exp(x^2) dx}, \quad (18 \text{ a})$$

und für den Makro-Ordnungsgrad $M(c)$ gilt

$$M(c) = 1 + \frac{3}{c} + \frac{27}{4c^2} + 3 F(c) \left(1 - \frac{9}{2c}\right), \quad (18 \text{ b})$$

wobei $M(0) = 4/5$ und $M(\infty) = 4$ ist. Bezüglich des Verlaufes der Funktion $M(c)$ vgl. Anm. 5. Ferner gilt

$$h(0, \varphi) = \frac{4}{5}, \quad h(\infty, \varphi) = (3 \cos^2 \varphi - 1)^2, \quad (19)$$

$$h(c, 0) = M(c). \quad (20)$$

Die Funktion $h(\varphi)$ ist mit c als Parameter in Abb. 6 dargestellt. In Übereinstimmung mit der experimentellen $\overline{\Delta H^2}(\varphi)$ -Abhängigkeit hat $h(\varphi)$ die Periode π und ist symmetrisch zu $\pi/2$.

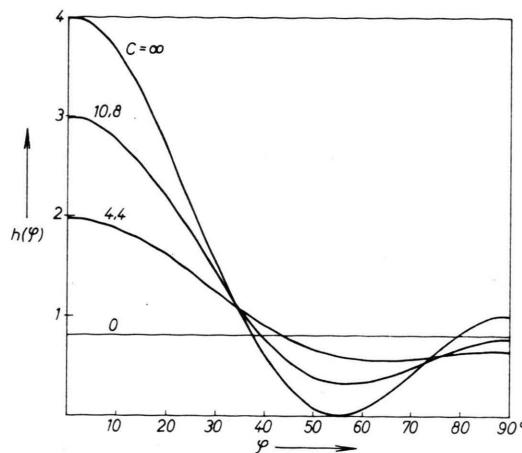


Abb. 6. $h(\varphi) = (3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^{\frac{v}{2}}$ [vgl. (17)] mit c als Parameter.

Die Beziehung (17) liefert eine bequeme Methode zur Messung des Ordnungsgrades $M(c)$. Für $\cos^2 \varphi_1 = 1/5$, d. h. für $\varphi_1 = 63^\circ 20'$ (21)

verschwindet der 2. Summand auf der rechten Seite von (17). Einsetzen von (21) in (17) führt zu

$$h(c, \varphi_1) = \frac{1}{25} [24 - 5 M(c)]. \quad (22)$$

Mit Hilfe von (20) und (22) kann der Faktor $\mu_L S^2$ in (11) eliminiert werden, und man erhält

$$M(c) = \frac{24}{5} \frac{\overline{\Delta H^2}(0)}{\overline{\Delta H^2}(0) + 5 \overline{\Delta H^2}(\varphi_1)}. \quad (23)$$

Zur Ermittlung von $M(c)$ hat man daher lediglich $\overline{\Delta H^2}$ für $\varphi = 0$ und für $\varphi = \varphi_1 = 63^\circ 20'$ zu messen.

Ein anderes Verfahren zur Messung von $M(c)$ besteht darin, daß man die Konstanten ($\mu_L S^2$) und c in (11) bzw. (17) mit Hilfe eines Ausgleichsverfahrens so bestimmt, daß die theoretische, aus (11) und (17) folgende $\overline{\Delta H^2}(\varphi)$ -Abhängigkeit die experimentellen $\overline{\Delta H^2}$ -Werte (Abb. 4) möglichst gut, d. h. mit der kleinsten Fehlerquadratsumme darstellt. Für dieses Ausgleichsverfahren benötigt man die Ableitung dF/dc , welche aus (18 a) berechnet werden kann:

$$dF/dc = F(c) [1 - F(c) - 1/2 c].$$

Die so erhaltene ausgeglichenen $\overline{\Delta H^2}(\varphi)$ -Abhängigkeit ist in Abb. 4 eingezeichnet.

²⁰ In (16) tritt noch ein Faktor auf, der vom Maßsystem abhängt.

IV. Schlußfolgerungen

1. Der sich aus dem Ausgleichsverfahren ergebende mittlere Fehler einer Einzelmessung

$$m = \pm \{ [v v] / (n - 2) \}^{1/2}$$

($[v v]$ Fehlerquadratsumme, n Anzahl der Meßpunkte) ist mit $m = \pm 0,3$ G² von derselben Größenordnung wie der bei der experimentellen Bestimmung von ΔH^2 im Mittel zu erwartende Fehler. Man kann daher sagen, daß die ausgeglichene, aus (11) und (17) folgende $\Delta H^2(\varphi)$ -Abhängigkeit die experimentellen ΔH^2 -Werte richtig darstellt, während dies bei der aus (11) und (13) folgenden Abhängigkeit nicht der Fall ist. Damit ist gezeigt, daß in der bz-Phase der Substanz I unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen die inneren Kräfte (intermolekulare Wechselwirkungs Kräfte + Packungseffekt) nicht imstande sind, eine homogene Orientierung der gesamten Probe zu erzeugen, vielmehr erstreckt sich die durch diese Kräfte verursachte Parallelordnung der Moleküllängsachsen nur über kleine Volumbereiche.

2. Das Ausgleichsverfahren liefert für die Substanz I die Ergebnisse

$$\mu_L S^2 = (3,04 \pm 0,15) \text{ G}^2 \quad (24)$$

$$\text{und } M(c) = 1,37 \pm 0,10. \quad (25)$$

Aus (23) erhält man in guter Übereinstimmung

$$M(c) = 1,35 \pm 0,16. \quad (26)$$

Bei der Substanz II ergibt sich aus (23) mit (6) und (9) bzw. mit (7) und (10)

$$M(c) = 0,96 \pm 0,08, \quad (27)$$

wenn bei der Umwandlung isotrop flüssig → smektisch die Feldstärke $H_0 = 7750$ G wirkt, bzw.

$$M(c) = 1,38 \pm 0,11, \quad (28)$$

wenn die Feldstärke $H^* = 12\,100$ G wirksam ist.

Wie die $M(c)$ -Werte zeigen, erzeugt das Magnetfeld in Übereinstimmung mit dem bisher vorliegenden Material²¹ in den untersuchten smektischen Phasen zwar eine Makro-Orientierung der Substanz in Feldrichtung, jedoch ist diese Ordnung nicht vollkommen. Letzteres scheint im Widerspruch zu stehen zu einer Beobachtung von MEIER²², wonach die DK-

Anisotropie in der smektischen Phase des Azoxyphenol-heptyläthers für Feldstärken $H > 2400$ G nicht mehr mit der Feldstärke wächst, wobei H das beim Übergang pl → bz wirkende Feld ist. Aber man kann einerseits aus dieser Tatsache nicht mit Sicherheit auf eine *vollkommene* Makro-Orientierung der bz-Phase schließen, andererseits wäre es auch denkbar, daß in der Anordnung von MEIER (ebener Plattenkondensator mit 2 mm Plattenabstand) die Wandkräfte die Wirkung des Magnetfeldes unterstützen.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß auch beim Übergang isotrop flüssig → smektisch bei der Substanz II eine Makro-Orientierung erzielbar ist, wenn auch die dafür erforderlichen Felder wesentlich größer sind als bei der Substanz I.

Aus (8), (11) und (24) erhält man bei der Substanz I beim direkten Aufschmelzen der bz-Phase aus der festen Phase einen Ordnungsgrad

$$M(c) = 0,93 \pm 0,07;$$

dieser Wert liegt nahe an dem für eine regellose Verteilung gültigen Wert (0,8), was mit den bisherigen Beobachtungen übereinstimmt²¹.

3. Der (s. Anm.³) in der nematischen Phase der Substanz I experimentell ermittelte Anteil μ_L des 2. Moments war

$$\mu_L = (2,80 \pm 0,45) \text{ G}^2. \quad (29)$$

Die Ergebnisse infrarotspektroskopischer Untersuchungen²³ deuten darauf hin, daß beim Übergang pl → bz sich die Molekülstruktur, insbesondere die innermolekularen Rotationsfreiheitsgrade nicht ändern, was auch durch die Ähnlichkeit der an der Substanz I in der pl- und in der bz-Phase beobachteten Absorptionslinien (Abb. 1) bestätigt wird. Man hat daher

$$(\mu_L)_{\text{bz}} = (\mu_L)_{\text{pl}}$$

anzunehmen. Aus (5), (11), (17) und (20) ergibt sich dann die Folgerung, daß bei der Umwandlung pl → bz unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen

$$(S^2 M)_{\text{bz}} \approx (S^2 M)_{\text{pl}} \quad (30)$$

sein muß.

Dieses Resultat, daß bei der Substanz I der Gesamtordnungsgrad $S^2 M$ beim Übergang pl → bz (unter Einwirkung eines Magnetfeldes von 7750 G) sich nicht ändert, stimmt mit den Ergebnissen der RÖNTGEN-Streuversuche überein, die von HERRMANN und KRUMMACHER²¹ an der nematischen und der

²¹ K. HERRMANN u. A. H. KRUMMACHER, Z. Kristallogr. **79**, 134 [1931].

²² G. MEIER, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1956.

²³ W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. physik. Chem. **12**, 123 [1957].

smektischen Phase des Phenetol-azoxybenzoësäure-allylestes in einem Magnetfeld von 8600 G durchgeführt wurden. Man hat dabei nur zu beachten, daß es im Gegensatz zu den Kernresonanzexperimenten bei RÖNTGEN-Streuversuchen nicht möglich ist, zwischen den raschen Winkelschwankungen der Moleküllängsachsen (Ordnungsgrad S) und den niederfrequenten Wärmeschwankungen der einzelnen Bereiche²⁴ (Ordnungsgrad M) zu unterscheiden, da sehr wahrscheinlich *beide* Frequenzen klein sind gegenüber der Frequenz der verwendeten RÖNTGEN-Strahlung (CuK_α).

Wir hatten bereits darauf hingewiesen, daß die pl-Phase der Substanz I bei $H_0 = 7750$ G als magnetisch homogen geordnet anzusehen ist, d. h. es ist $M(c)_{pl} = 4$. Aus (25) und (30) ist damit zu folgern

$$S_{bz} > S_{pl};$$

beim Übergang $pl \rightarrow bz$ wächst der Mikro-Ordnungsgrad. Auch dieses Ergebnis wird durch die infrarotspektroskopischen Untersuchungen von MAIER und ENGLERT²³ bestätigt.

Aus (24) und (29) resultiert

$$S_{bz} = 1,04 \pm 0,09,$$

und aus (11), (17) und (20) mit den Werten (4) und (25) folgt

$$S_{bz} = 1,02 \pm 0,09.$$

MAIER und ENGLERT²³ haben erhalten

$$S_{bz} = 0,92.$$

Da die Fehler bei dieser Messung wahrscheinlich von derselben Ordnung sind wie bei unseren Messungen, besteht innerhalb der Fehlergrenzen volle Übereinstimmung zwischen den infrarotspektroskopisch und dem durch Kernresonanz ermittelten Ordnungsgrad.

Aus der Theorie der kooperativen Erscheinungen ergibt sich die Folgerung⁴, daß die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades S einen um so flacheren Verlauf hat, je größer die S -Werte selbst sind. Dies ist die theoretische Begründung dafür, daß in Abb. 2 durch die $\overline{\Delta H^2}$ -Werte der bz-Phase eine parallel zur Abszissenachse verlaufende Gerade gezeichnet wurde. In Abb. 7 ist der Ordnungsgrad S als Funktion der Temperatur in der kristallin-flüssigen Phase der Substanz I dargestellt, wobei die

Werte der pl-Phase der Arbeit⁴ entnommen wurden. Zum Vergleich ist die infrarotspektroskopisch erhaltene Temperaturabhängigkeit²³ mit eingezeichnet. Die Übereinstimmung besonders in der pl-Phase

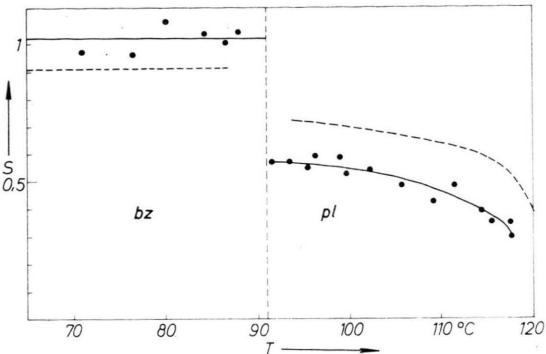


Abb. 7. Ordnungsgrad S als Funktion der Temperatur im kristallin-flüssigen Zustand für den Azoxyphenol-heptyläther.
... ermittelt aus $\overline{\Delta H^2}$. —— nach MAIER und ENGLERT²³.

wird noch besser, wenn man unter Berücksichtigung der niedrigeren Klärpunktstemperatur der von uns verwendeten Substanz die von uns gemessenen Temperaturen um ca. 3 °C erhöht.

4. Aus (11), (17) und (20) erhält man für die Substanz II mit den Werten (6) und (27)

$$\mu_L S^2 = (1,72 \pm 0,19) \text{ G}^2,$$

und mit den Werten (7) und (28)

$$\mu_L S^2 = (1,43 \pm 0,18) \text{ G}^2,$$

welche beide innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen; der Mittelwert ist

$$\mu_L S^2 = (1,58 \pm 0,19) \text{ G}^2.$$

Da $\overline{\Delta H^2}$ innerhalb der bz-Phase der Substanz II keine oder nur eine sehr flache Temperaturabhängigkeit zeigt, darf aus den oben genannten Gründen

$$S \approx 1 \quad (29)$$

gesetzt werden, woraus

$$\mu_L \approx 1,6 \text{ G}^2 \quad (30)$$

folgt.

Zur Kontrolle haben wir aus (12) unter Zugrundelegung des in Abb. 8 dargestellten Molekülmodells μ_L berechnet (vgl. hierzu Anm.⁵). Dabei wurde angenommen, daß die CH_3 -Gruppen um ihre C_3 -Symmetrieachsen drehbar sind. Um den experimentellen Wert (30) zu erhalten, hat man für den Winkel Φ zwischen Moleküllängsachse L und Para-Achse P (vgl. Abb. 8) $\Phi = 14^\circ$ zu verwenden.

²⁴ K. TROPPER, Ann. Phys., Lpz. (5) **30**, 371 [1937]; R. FÜRTH, u. K. SITTE, Ann. Phys., Lpz. (5), **30**, 388 [1937].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in den smektischen Phasen des Azoxyphenol-heptyläthers und des Azoxybenzoesäure-äthylesters die durch innere Kräfte hervorgerufene Parallelordnung der Moleküllängsachsen innerhalb kleiner Volumbereiche nahezu vollkommen ist ($S \approx 1$). Dieser Be-

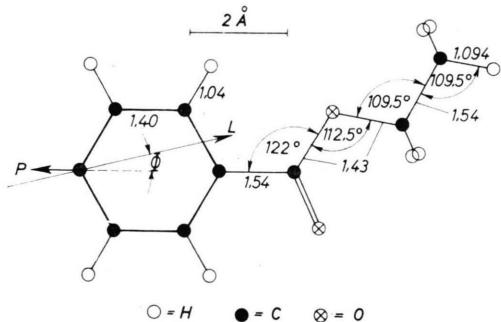


Abb. 8. Kerngerüst einer Molekühlhälfte des Azoxybenzoesäureäthylesters.

fund steht wahrscheinlich in engem Zusammenhang mit der für smektische Phasen charakteristischen Einschränkung des Translationsfreiheitsgrades in Richtung der Moleküllängsachsen. Dagegen ist bei einer Feldstärke der Größenordnung 8000 Gauß die durch das Magnetfeld hervorgerufene Makro-Orientierung in den untersuchten smektischen Phasen wesentlich unvollständiger als in den nematischen, auch wenn dieses Feld beim Übergang nematisch → smektisch wirksam ist. Bei der Umwandlung nematisch → smektisch unter der Einwirkung eines Magnetfeldes von 7750 Gauß wächst im Azoxyphenol-heptyläther der Mikro-Ordnungsgrad S von ca. 0,6 auf einen Wert, der nahezu bei 1 liegt, wobei gleichzeitig die in der nematischen Phase praktisch vollkommene Makro-Orientierung ($M = 4$) stark verringert wird ($M = 1,37$); das Produkt $S^2 M$ bleibt konstant.

Zur Erklärung der beobachteten Verkleinerung

des Makro-Ordnungsgrades in der smektischen Phase möchten wir folgende Deutung vorschlagen: Die smektischen Ordnungsbereiche, d. h. diejenigen Volumbereiche, über die sich die durch innere Kräfte verursachte Parallelordnung der Moleküllängsachsen erstreckt, gehen aus den entsprechenden Bereichen der nematischen Phase nicht durch eine einfache Parallelverschiebung der Moleküle in Richtung ihrer Längsachsen hervor, vielmehr scheint die $p\rightarrow b\bar{z}$ -Umwandlung mit einer vollkommenen oder teilweisen Umordnung und Neugruppierung der Moleküle verbunden zu sein, die etwa mit einer Kristallgitterumwandlung im festen Zustand vergleichbar ist. Man kann nun leicht einsehen, daß während dieses Umordnungsvorganges die Moleküle nicht mehr oder wenigstens nur zum Teil der orientierenden Wirkung des Magnetfeldes unterliegen, da das vom Feld auf ein einzelnes Molekül oder auf genügend kleine diamagnetisch anisotrope Bereiche ausgeübte Drehmoment infolge der Proportionalität zwischen Drehmoment und Bereichsvolumen viel zu klein ist, um mit der Wärmebewegung zu konkurrieren. Andererseits sind aber die neugebildeten smektischen Bereiche durch Felder der Größenordnung 8000 G nicht orientierbar, was experimentell sichergestellt ist (vgl. z. B. Anm. 9, 21).

Systematische Untersuchungen an anderen Substanzen mit mehreren kristallin-flüssigen Phasen sind in Vorbereitung.

Für die Überlassung der Substanzen haben wir Herrn Prof. Dr. W. MAIER, Freiburg i. Br., und Herrn Dipl.-Chem. ARNOLD, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Halle, zu danken. Die Messungen am Heptyläther wurden gemeinschaftlich mit Herrn Dr. H. LIPP-MANN durchgeführt, dem wir hierfür sowie für zahlreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet sind. Herrn G. FRIEDRICH danken wir für seine Hilfe bei den Messungen und bei der numerischen Auswertung.