

Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallinflüssiger Phasen des nematischen Typs

Von W. MAIER

Institut für Physikalische Chemie

und G. MEIER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Brsg.

(Z. Naturforsch. 16 a, 262–267 [1961]; eingegangen am 10. November 1960)

Die ONSAGERSche Theorie der „statischen“ dielektrischen Polarisation einer Dipolflüssigkeit wird auf die nematische Phase einer kristallinflüssigen Substanz übertragen, wobei die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit, die Orientierung des permanenten Dipolmoments im Molekül und die nematische Fernordnung berücksichtigt werden. Bei der Berechnung des inneren Feldes und des Rückwirkungsfaktors werden die dielektrische Anisotropie der nematischen Phase und die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit vernachlässigt. Die Theorie vermag die Fälle positiver und negativer DK-Anisotropie, die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 und die Existenz einer speziellen ϵ_1 -Dispersion zu erklären. Bezüglich einer quantitativen Auswertung experimenteller Daten wird auf eine anschließende Veröffentlichung verwiesen.

Die dielektrischen Eigenschaften der kristallinflüssigen Phasen des nematischen Typs sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹ gewesen. Es hat sich gezeigt^{2,3}, daß das an erster Stelle zu erklärende Phänomen die dielektrische Anisotropie einer homogen geordneten nematischen Schicht ist. Eine solche läßt sich mit Hilfe eines homogenen Magnetfeldes von etwa 2000 GAUSS herstellen. Sie ist optisch und dielektrisch einachsig; ihre Symmetriearchse liegt parallel zur Magnetfeldrichtung und wird im folgenden durch den Index 1 gekennzeichnet, während der Index 2 die einander gleichwertigen dazu senkrechten Richtungen bedeutet. Messungen der Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 sind im Radiofrequenzgebiet^{3–5} und im Mikrowellenbereich⁶ durchgeführt worden. Wir haben unsere Untersuchungen fortgesetzt und wollen in einer anschließenden Veröffentlichung⁷ über dieselben berichten. Alle bisher gefundenen Ergebnisse lassen sich mit Hilfe einfacher theoretischer Überlegungen erklären, die im folgenden kurz dargestellt werden sollen.

I. Molekulares Modell und Voraussetzungen der Theorie

Die Struktur der nematischen kristallinflüssigen Phase ist durch ein einziges molekulares Ordnungs-

prinzip bestimmt: Die Moleküle stehen mit ihrer Vorzugsachse, die praktisch mit der Längsachse der äußeren Molekülform zusammenfällt, im Mittel parallel zur makroskopischen Anisotropieachse 1 der geordneten nematischen Schicht. Da die molekulare Längsachse gleichzeitig die Richtung der größten Polarisierbarkeit des Moleküls ist, muß die nematische Phase positive optische Doppelbrechung zeigen ($n_1 > n_2$), wie dies auch immer beobachtet worden ist. Im Radiofrequenzgebiet liegen die Verhältnisse dagegen komplizierter: Bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) ist sowohl positive ($\epsilon_1 > \epsilon_2$), wie negative Anisotropie ($\epsilon_1 < \epsilon_2$) festgestellt worden^{3–5}. Es hängt dies offenbar von Größe und Vorzeichen der Anisotropie der Dipolorientierungspolarisation ab.

In einer früheren Arbeit wurden die Verhältnisse an dem Modell einer ideal geordneten nematischen Phase diskutiert³. Dabei wurde angenommen, daß die Moleküle sich nur um die Längsachse, nicht aber um eine senkrecht dazu stehende Querachse drehen können, so daß nur die Querkomponente μ_q des molekularen Dipolmoments zur Orientierungspolarisation beitragen kann und auch dies nur im Fall der DK ϵ_2 . Bei der unvollständigen Ordnung einer realen nematischen Phase würde natürlich auch ϵ_1 einen von μ_q herrührenden Anteil an Orientierungspolarisation enthalten, doch sollte die Längskompo-

¹ Zusammenfassende Darstellungen: W. KAST, Z. Kristallographie **79**, 146 [1931]; Angew. Chem. **67**, 592 [1955]. — G. H. BROWN u. W. G. SHAW, Chem. Rev. **57**, 1049 [1957].

² W. MAIER, Phys. Z. **45**, 285 [1944].

³ W. MAIER, Z. Naturforsch. **2 a**, 458 [1947].

⁴ W. MAIER, G. BARTH u. H. E. WIEHL, Z. Elektrochem. **58**, 674 [1954].

⁵ W. MAIER u. G. MEIER, Z. Phys. Chem. **13**, 251 [1957].

⁶ E. F. CARR u. R. D. SPENCE, J. Chem. Phys. **22**, 1481 [1954].

⁷ W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforsch. (im Druck).



nente μ_1 nach wie vor unwirksam bleiben. Mit anderen Worten: Es wurde angenommen, daß die die nematische Fernordnung der Moleküllängsachsen bewirkenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen die Drehung der Moleküle um eine ihrer Querachsen so stark behindern, daß der entsprechende Anteil an Orientierungspolarisation bei den zur DK-Messung benutzten Frequenzen (> 100 kHz) völlig ausfällt. Diese zusätzliche Annahme ist jedoch nicht zu treffend. Wir werden zeigen⁷, daß die an p-Azoxyanisol im Radiofrequenzgebiet gemessenen DK-Werte der vollen Orientierungspolarisation entsprechen und daß die negative DK-Anisotropie der nematischen Phase dieser Substanz sich allein schon aus der Richtung des Dipolmoments bezüglich der Moleküllängsachse und der nematischen Ordnung erklären läßt. Hierzu benötigen wir die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen, in denen eine Theorie der dielektrischen Eigenschaften der nematischen Phase auf der Basis der einfachen ONSAGER-schen Theorie der dielektrischen Polarisation von Dipolflüssigkeiten gegeben wird. Bezuglich der ONSAGER-Theorie verweisen wir auf die bekannten Darstellungen, z. B.⁸.

Das entscheidende Problem ist die Berücksichtigung der Anisotropie. Die auf ellipsoidförmige Höhlung erweiterte ONSAGERSche Theorie⁹ führt zu äußerst unübersichtlichen Ausdrücken. Wir verwenden daher den ursprünglichen ONSAGER-Ansatz mit kugelförmiger Höhlung und berücksichtigen die molekulare Anisotropie nur bei der Polarisierbarkeit.

Der durch die Vernachlässigung der äußeren Formanisotropie verursachte Fehler ist derselbe, wie man ihn ganz allgemein bei der Anwendung der einfachen ONSAGER-Theorie auf Dipolflüssigkeiten mit stark formanisotropen Molekülen macht.

Nach diesen Vorbemerkungen sollen nun die unserer Theorie zugrunde liegenden Voraussetzungen und damit die Eigenschaften des benutzten molekularen Modells der nematischen Phase präzisiert werden:

1. Die einzelnen Moleküle werden bezüglich ihrer äußeren Form als Kugeln vom Radius a angesehen, die in einer bestimmten molekülfesten Richtung, der molekularen Vorzugsachse ζ („Längsachse“)¹⁰, die

Hauptpolarisierbarkeit α_1 und in den dazu senkrechten Richtungen ξ und η („Querachsen“) die Hauptpolarisierbarkeiten α_q besitzen. Es gilt:

$$\Delta\alpha \equiv \alpha_1 - \alpha_q > 0.$$

α berechnet sich (wie bei ONSAGER) aus $\frac{4}{3} \pi N a^3 = 1$ mit $N = N_L \cdot \varrho/M$.

Die wahren Hauptpolarisierbarkeiten der Moleküle sind α_ξ , α_η , α_ζ . Im Modell: $\alpha_1 = \alpha_\zeta$, $\alpha_q = \frac{1}{2}(\alpha_\xi + \alpha_\eta)$. Letzteres ist berechtigt, weil in der nematischen Phase die Wahrscheinlichkeit der Querachsenorientierung rotationssymmetrisch zur Längsachse ist.

2. Im Mittelpunkt des Moleküls befindet sich ein Punktdipol $\vec{\mu}$, der mit der ζ -Achse den Winkel β bildet.

3. Wir bezeichnen mit Θ den Winkel, den die ζ -Achse eines Moleküls mit der Anisotropieachse der Schicht (Richtung 1) bildet. Der nematische Ordnungszustand ist dann vollständig beschrieben durch Angabe einer Verteilungsfunktion $W(\Theta)$, die folgendermaßen definiert ist: $W(\Theta) \cdot 2\pi \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta =$ Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ζ -Achse eines beliebigen Moleküls bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes im Winkelbereich von Θ bis $\Theta + d\Theta$ steht. $W(\Theta)$ muß der Bedingung $W(\Theta) = W(\pi - \Theta)$ genügen, da die nematische Orientierung der ζ -Achsen apolar ist. Weitere Annahmen über $W(\Theta)$, insbesondere über die Form dieser Funktion, sind vorerst nicht notwendig.

$W(\Theta)$ hängt vom Ordnungsgrad S der nematischen Phase ab. In unseren theoretischen Ansätzen werden S und $W(\Theta)$ als vom elektrischen Feld unbeeinflußt angesehen, da wir uns auf die in der elektrischen Feldstärke E linearen Anteile der Polarisation beschränken und S in dieser Näherung nicht von E abhängt.

4. Als Maß für die nematische Ordnung benutzen wir den Ordnungsgrad

$$S = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta,$$

der experimentell gemessen werden kann (z. B. durch spektroskopische Methoden^{11, 12}). $S = 1$ bedeutet exakte Parallelität aller ζ -Achsen, $S = 0$ völlig isotope Achsenverteilung. Es läßt sich leicht zeigen, daß ein bestimmter S -Wert u. a. durch eine Orientierungsverteilung repräsentiert wird, bei der der Bruchteil S aller vorhandenen Moleküle exakt par-

⁸ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publ. Co., London 1952.

⁹ TH. G. SCHOLTE, Physica **15**, 450 [1949].

¹⁰ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **14a**, 882 [1959]; **15a**, 187 [1960].

¹¹ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **13a**, 564 [1958].

¹² W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Elektrochem. **64**, 689 [1960]. — W. MAIER u. K. MARKAU, Z. Phys. Chem. 1961 (im Druck).

allel orientiert ist, während der Bruchteil $1 - S$ isotope Achsenverteilung aufweist.

5. Bei der Berechnung der beiden charakteristischen Faktoren der ONSAGER-Theorie, des Höhlungsfeldfaktors h und des Rückwirkungsfaktors f wird die dielektrische Anisotropie vernachlässigt:

$$h = \frac{3\bar{\epsilon}}{2\bar{\epsilon}+1}, \quad f = \frac{2\bar{\epsilon}-2}{2\bar{\epsilon}+1} \frac{1}{a^3}$$

mit $\bar{\epsilon} = (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)/3$.

Diese Vernachlässigung ist erlaubt, solange

$$|\epsilon_1 - \epsilon_2| \ll \bar{\epsilon}$$

ist. Sie bringt eine wesentliche Vereinfachung, da mit ihr die beiden Faktoren unabhängig von Θ werden.

6. Bei der Berechnung des vom Rückwirkungsfeld im Molekül induzierten Moments wird die Anisotropie der Polarisierbarkeit vernachlässigt:

$$F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha} f} \quad \text{mit} \quad \bar{\alpha} = (\alpha_1 + 2\alpha_q)/3.$$

Da $\Delta\alpha \equiv \alpha_1 - \alpha_q$ von ähnlicher Größe wie α_q sein kann, ist diese Vernachlässigung eigentlich nicht zulässig. Glücklicherweise betrifft sie aber nur einen Korrekturfaktor, so daß der durch sie verursachte Fehler nicht einschneidend sein kann. Ohne diese Annahme wäre F richtungsabhängig, womit die theoretischen Formeln sofort sehr kompliziert würden.

II. Berechnung der „statischen“ Haupt-Dielektrizitätskonstanten

Wir benutzen ein raumfest orientiertes cartesisches Koordinatensystem x, y, z , dessen z -Richtung mit der 1-Richtung (Magnetfeldrichtung) zusammenfällt, und das oben schon erwähnte molekulare ξ, η, ζ -System. Die ξ -Achse legen wir in die $\vec{\mu} - \zeta$ -Ebene. Die EULERSchen Winkel seien Θ ($= z, \zeta$ -Winkel), ϑ ($= k, \xi$ -Winkel), ϑ' ($= x, k$ -Winkel), wobei k die Knotenlinie bezeichne.

Die beiden Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_i ($i = 1$ oder 2) berechnen sich nach

$$\frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} E = P_i = N \cdot \overline{p_i^*} \quad (1)$$

(E = äußeres elektrisches Feld). Das mittlere Gesamtdipolmoment $\overline{p_i^*}$ eines Moleküls der nematischen Phase erhält man aus dem momentanen Gesamtmoment

$$\overline{p^*} = \overline{m^*} + \overline{\mu^*}$$

durch Mittelung über sämtliche Moleküle:

$$\overline{p_i^*} = \overline{m_i^*} + \overline{\mu_i^*}. \quad (2)$$

$\overline{\mu^*}$ ist das durch das ONSAGERSche Rückwirkungsfeld vergrößerte permanente Dipolmoment

$$\overline{\mu^*} = F \overline{\mu} \quad (3)$$

($\overline{\mu}$ = Dipolmoment des freien Einzelmoleküls).

Für das durch die Rückwirkung vergrößerte induzierte Moment $\overline{m^*}$ gilt

$$\overline{m^*} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_q & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_q \end{pmatrix} F h \overline{E}. \quad (4)$$

Bei der Berechnung der Mittelwerte $\overline{m_i^*}$ und $\overline{\mu_i^*}$ beschränken wir uns naturgemäß auf die in der Feldstärke linearen Anteile, d. h. auf diejenige Näherung, in der ϵ tatsächlich noch eine von E unabhängige Konstante ist. Wir vernachlässigen damit z. B. bei der Bestimmung der Orientierungsverteilungsfunktion im elektrischen Feld die orientierende Wirkung der α -Anisotropie.

Die Rechnungen sind elementar; wir bringen im folgenden daher nur die Ergebnisse. Wie schon in den Gln. (1) und (2) soll der Index $i = 1$ oder 2 nicht zur Kennzeichnung von Komponenten dienen, sondern zur Unterscheidung der beiden Fälle der ϵ_1 -Messung und der ϵ_2 -Messung.

Berechnung der mittleren induzierten Momente $\overline{m_i^*}$

Für ϵ_1 -Messung (E parallel zu z):

$$\begin{aligned} \overline{m_z^*} &= [\alpha_1 \cos^2 \Theta + \alpha_q \sin^2 \Theta] F h E_1 \\ &= [\alpha_1 - \Delta\alpha \sin^2 \Theta] F h E_1, \\ \overline{m_1^*} &= [\alpha_1 - \Delta\alpha \sin^2 \Theta] F h E_1. \end{aligned} \quad (5a)$$

Für ϵ_2 -Messung (z. B. E parallel zu x):

$$\begin{aligned} \overline{m_x^*} &= [\alpha_1 \sin^2 \vartheta' \sin^2 \Theta + \alpha_q (\cos^2 \vartheta' + \sin^2 \vartheta' \cos^2 \Theta)] \\ &= [\alpha_q + \Delta\alpha \sin^2 \vartheta' \sin^2 \Theta] F h E_2, \\ \overline{m_2^*} &= [\alpha_q + \frac{1}{2} \Delta\alpha \sin^2 \Theta] F h E_2. \end{aligned} \quad (6a)$$

Man erkennt unmittelbar den Einfluß der Richtungsschwankungen der ζ -Achse: Das bei idealer nematischer Ordnung ($\sin^2 \Theta = 0$) vorhandene Moment $\alpha_1 F h E_1$ bzw. $\alpha_q F h E_2$ wird durch die Orientierungsschwankungen um einen der Anisotropie $\Delta\alpha$ proportionalen Betrag verkleinert bzw. vergrößert.

Einführen des Ordnungsgrades S ergibt:

$$\overline{m_1^*} = [\bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S] F h E_1, \quad (5b)$$

$$\overline{m_2^*} = [\bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S] F h E_2. \quad (6b)$$

Diese Form zeigt unmittelbar den Unterschied gegenüber dem mittleren induzierten Moment in der isotropflüssigen Phase, $\overline{m_{\text{is}}^*} = \bar{\alpha} F h E$, in das $\overline{m_1^*}$ und $\overline{m_2^*}$ mit $S=0$ übergehen.

Berechnung der mittleren permanenten Momente $\overline{\mu_i^*}$

Der die Orientierungsverteilung der permanenten Dipole bestimmende Anteil der potentiellen Energie ist nach der ONSAGER-Theorie gegeben durch

$$U = -h(\overline{\mu^*} \overrightarrow{E}). \quad (7)$$

Da wir uns auf die in E lineare Näherung beschränken, ersetzen wir im BOLTZMANN-Ansatz $\exp(-U/kT)$ durch $1 + (-U/kT)$ und erhalten:

$$\overline{\mu_1^*} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^2 (1 + \mu_z^* h F E_1/kT) \mu_z^* W(\Theta) \sin \Theta d\vartheta d\vartheta' d\Theta}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^2 (1 + \mu_z^* h F E_1/kT) W(\Theta) \sin \Theta d\vartheta d\vartheta' d\Theta}, \quad (8)$$

$$\overline{\mu_2^*} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 + \mu_x^* h E_2/kT) \mu_x^* W(\Theta) \sin \Theta d\vartheta d\vartheta' d\Theta}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 + \mu_x^* h E_2/kT) W(\Theta) \sin \Theta d\vartheta d\vartheta' d\Theta}. \quad (9)$$

Mit $\mu_z^* = \mu^* [\cos \beta \cos \Theta + \sin \beta \sin \vartheta \sin \vartheta']$ und $\mu_x^* = \mu^* [\cos \beta \sin \vartheta' \sin \Theta + \sin \beta (\cos \vartheta \cos \vartheta' - \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos \Theta)]$

ergeben die Integrationen bei Berücksichtigung von Gl. (3) folgende Ausdrücke:

$$\overline{\mu_1^*} = \frac{\mu^2}{2kT} [2 \cos^2 \beta (1 - \overline{\sin^2 \Theta}) + \overline{\sin^2 \beta \sin^2 \Theta}] h F^2 E_1 \quad (10 \text{ a})$$

$$= \frac{\mu^2}{3kT} [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S] h F^2 E_1, \quad (10 \text{ b})$$

$$\overline{\mu_2^*} = \frac{\mu^2}{2kT} [\cos^2 \beta \overline{\sin^2 \Theta} + \overline{\sin^2 \beta (1 - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \Theta})}] h F^2 E_2 \quad (11 \text{ a})$$

$$= \frac{\mu^2}{3kT} [1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S] h F^2 E_2. \quad (11 \text{ b})$$

Um die Rolle der Längskomponente $\mu_l = \mu \cos \beta$ und der Querkomponente $\mu_q = \mu \sin \beta$ deutlich zu machen, schreiben wir die Ausdrücke (10 a) und (11 a) in der Form

$$\overline{\mu_1^*} = \left[\frac{\mu_l^2}{kT} \overline{\cos^2 \Theta} + \frac{\mu_q^2}{2kT} \overline{\sin^2 \Theta} \right] h F^2 E_1, \quad (10 \text{ c})$$

$$\overline{\mu_2^*} = \left[\frac{\mu_l^2}{2kT} \overline{\sin^2 \Theta} + \frac{\mu_q^2}{2kT} (1 - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \Theta}) \right] h F^2 E_2. \quad (11 \text{ c})$$

Weiterhin formen wir (10 b) und (11 b) um zu

$$\overline{\mu_1^*} = \left[\frac{\mu^2}{3kT} (1 - S) + \frac{\mu_l^2}{kT} S \right] h F^2 E, \quad (10 \text{ d})$$

$$\overline{\mu_2^*} = \left[\frac{\mu^2}{3kT} (1 - S) + \frac{\mu_q^2}{2kT} S \right] h F^2 E. \quad (11 \text{ d})$$

Die beiden gemittelten Dipolmomente sind hier jeweils als eine Summe dargestellt, deren erster Summand gemäß der in Kap. I erwähnten Bedeutung von S dem mittleren Moment eines Anteils $(1 - S)$ völlig ungeordneter Moleküle entspricht, während der zweite Summand den Beitrag eines Anteils S hundertprozentig geordneter Moleküle repräsentiert.

Für die beiden „statischen“ Hauptdielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 bzw. die entsprechenden Suszeptibilitäten $(\varepsilon_1 - 1)/4\pi$ und $(\varepsilon_2 - 1)/4\pi$ erhält man nach (1) und (2) mit (5 b), (6 b), (10 b) und (11 b) also folgende Ausdrücke:

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi} = N h F \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta \alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \cdot [1 - (1 - \cos^2 \beta) S] \right\}, \quad (12)$$

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{4\pi} = N h F \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta \alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \cdot [1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S] \right\}. \quad (13)$$

Für die Anisotropiegröße $\Delta \varepsilon \equiv \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} = N h F \left[\Delta \alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] S. \quad (14)$$

Zur Erleichterung der Benutzung notieren wir noch einmal:

$$h = \frac{3\bar{\varepsilon}}{2\bar{\varepsilon} + 1}, \quad f = \frac{2\bar{\varepsilon} - 2}{2\bar{\varepsilon} + 1} \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\rho}{M}, \quad F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha} f},$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3} (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2), \quad \bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_1 + 2 \alpha_2).$$

III. Diskussion

a) Grenzfall isotroper Achsenverteilung:

Mit $S=0$ gehen ε_1 und ε_2 in die bekannte ONSAGER-Formel einer normalen Dipolflüssigkeit über:

$$\frac{\varepsilon_{\text{is}} - 1}{4\pi} = N h F \left[\bar{\alpha} + F \frac{\mu^2}{3kT} \right].$$

b) Grenzfall idealer nematischer Ordnung:

Mit $S=1$ erhält man die anschaulich unmittelbar verständlichen Beziehungen

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi} = N h F \left[\alpha_1 + \frac{\mu_l^2}{kT} F \right],$$

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{4\pi} = N h F \left[\alpha_2 + \frac{\mu_q^2}{2kT} F \right].$$

Der Orientierungsanteil $\mu_l^2 F/kT$ in ε_1 kann hier nur durch „180°-Umklappen“ der Längsachse um eine Querachse entstehen, während der μ_q -Beitrag zu ε_2 durch Drehungen des Moleküls um seine Längsachse mit beliebigen Winkeln zustande kommt.

c) Um den Dichteinfluß auszuschalten, betrachten wir die molaren Suszeptibilitäten $\sigma = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} \frac{M}{\varrho}$. Für den *Mittelwert der Hauptsuszeptibilitäten der nematischen Phase* erhält man:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_1 + 2 \sigma_2) = N_L h F \left(\bar{a} + F \frac{\mu^2}{3 k T} \right) = \sigma_{is}.$$

$\bar{\sigma}$ sollte danach also am Klärpunkt stetig in σ_{is} übergehen. In Wirklichkeit wird ein diskontinuierlicher Sprung von der Größenordnung einiger Promille beobachtet. Daß die Theorie diesen nicht liefert, dürfte wohl an der Vernachlässigung der Anisotropie bei den Faktoren des Inneren Feldes liegen.

d) Zur Diskussion des *Vorzeichens der Anisotropie* teilen wir $\Delta\varepsilon/4\pi$ in zwei Anteile auf, den Verschiebungsanteil $N h F \Delta\alpha S$ und den Orientierungsanteil $-N h F^2 \frac{\mu^2}{2 k T} (1 - 3 \cos^2 \beta) S$. Die Anisotropie der Verschiebungspolarisation ist immer positiv ($\Delta\alpha > 0$). Das Vorzeichen von $\Delta\varepsilon$ ist also durch das Vorzeichen der Differenz

$$\Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2 k T} (1 - 3 \cos^2 \beta)$$

bestimmt. Wie man sieht, gibt es eine spezielle Stellung des Dipols μ im Molekül, für welche die Orientierungspolarisation überhaupt keinen Beitrag zur DK-Anisotropie liefert, nämlich wenn $\cos \beta = 1/\sqrt{3}$, also $\beta \approx 55^\circ$. Ist $\beta < 55^\circ$, so ist die Anisotropie der Orientierungspolarisation positiv. Für $\beta > 55^\circ$ (z. B. Querdipolmoment) ist die Anisotropie der Orientierungspolarisation negativ und wirkt derjenigen der Verschiebungspolarisation entgegen. Im Falle $\Delta\alpha = F \frac{\mu^2}{2 k T} (1 - 3 \cos^2 \beta)$, der ohne weiteres denkbar ist, hätte man eine optisch doppelbrechende nematische Phase, die im Bereich der Radiofrequenzen jedoch isotrop ist. Dieser Zustand könnte streng allerdings nur für eine ganz bestimmte Temperatur realisiert sein.

e) Um die *Temperaturabhängigkeit der Hauptdielektrizitätskonstanten* zu diskutieren, teilen wir σ in einen Verschiebungsanteil σ_a und einen Orientierungsanteil σ_μ auf:

$$\sigma_{1a} = N_L h F (\bar{a} + \frac{3}{3} \Delta\alpha S),$$

$$\sigma_{1\mu} = N_L h F^2 \frac{\mu^2}{3 k T} [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S],$$

$$\sigma_{2a} = N_L h F (\bar{a} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S),$$

$$\sigma_{2\mu} = N_L h F^2 \frac{\mu^2}{3 k T} [1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S].$$

Aus den bisher vorliegenden Daten^{4, 5} entnimmt man, daß die Temperaturabhängigkeit der Faktoren h und F sehr gering ist. Wir lassen sie daher außer Acht und diskutieren nur den direkten Einfluß der Temperatur und des mit steigender Temperatur immer abnehmenden Ordnungsgrades S . Wir beschränken uns außerdem auf den Fall $(1 - 3 \cos^2 \beta) > 0$, der bei allen bisher untersuchten Substanzen vorliegt.

Wie man sofort sieht, ist der Temperaturkoeffizient von σ_{1a} immer negativ, der von σ_{2a} immer positiv, wie dies bei den wenigen bisher durchgeführten Messungen der Hauptbrechungsindizes auch beobachtet wurde. Bei der Orientierungspolarisation bewirkt eine Temperaturerhöhung einerseits die von den normalen Dipolflüssigkeiten her bekannte Verschlechterung der Dipolausrichtung (Faktor $1/T$), andererseits wegen der Abnahme von S eine Verringerung der Anisotropie des Orientierungsanteils. In den hier betrachteten Fällen großer Winkel β wirken beide Effekte bei $\sigma_{2\mu}$ und $|\Delta\sigma_\mu|$ in derselben, bei $\sigma_{1\mu}$ dagegen in entgegengesetzter Richtung. Der Temperaturkoeffizient ist also bei $\sigma_{2\mu}$ und $|\Delta\sigma_\mu|$ negativ, während er bei $\sigma_{1\mu}$ je nach der Größe von β und der Temperaturabhängigkeit von S positiv oder negativ sein kann. Welchen Temperaturgang die Gesamtpolarisation und damit die Hauptdielektrizitätskonstanten zeigen, hängt ganz von den zahlenmäßigen Verhältnissen ab und muß von Fall zu Fall einzeln diskutiert werden.

IV. Zur DK-Dispersion

Die im vorstehenden entwickelte Theorie der statischen Hauptdielektrizitätskonstanten erlaubt noch einen interessanten Schluß hinsichtlich des *Mechanismus der Dipolorientierung*: Die Ansätze (8) und (9) für das mittlere permanente Moment in Feldrichtung schließen ein, daß die BOLTZMANN-Verteilung der Dipolorientierung sich über alle drei Freiheitsgrade Θ , ϑ und ϑ' einspielen kann. Nun hatte die molekularstatistische Theorie¹⁰ ergeben, daß der ordnende Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkung durch ein mittleres inneres Feld beschrieben werden kann, in welchem die einzelnen Moleküle eine nur von Θ abhängige potentielle Energie mit Minima bei $\Theta=0$ und π besitzen. Die-

ses Modell läßt für die Einstellung des permanenten Moments über ϑ und ϑ' die normale Relaxationszeit einer Dipolflüssigkeit erwarten; für die Θ -Einstellung fordert es dagegen als Folge des zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentials eine wesentlich größere Relaxationszeit.

Unsere Theorie läßt sich nun leicht auf den Fall genügend hoher Frequenzen übertragen, bei denen die Einstellung über Θ nicht mehr erfolgen kann: Beim Ansatz der BOLTZMANN-Verteilung sind im Energie-Ausdruck (7) Glieder, die nur von Θ abhängen, nun nicht mehr zu berücksichtigen; maßgebend sind vielmehr nur noch diejenigen, welche von mindestens einem der beiden Winkel ϑ und ϑ' abhängen. Damit erhält man aus den (8) und (9) entsprechenden Ansätzen für das mittlere permanente Moment in 1-Richtung den Ausdruck

$$(\mu_1^*)_1 = h F^2 \frac{\mu^2}{2 k T} \sin^2 \beta \overline{\sin^2 \Theta} E_1, \quad (15)$$

in 2-Richtung dagegen unverändert die Beziehung (11 a). Ein Vergleich mit (10 a) ergibt, daß durch das „Einfrieren“ der Θ -Einstellung der Beitrag der Längskomponente des permanenten Moments zu μ_1^* wegfällt.

Dieses unterschiedliche Relaxationsverhalten der Dipolorientierung für die beiden Richtungen 1 und 2 resultiert daraus, daß die verschiedenen Einstellmechanismen parallel zueinander verlaufen und die effektive Relaxationszeit durch den schnellsten Orientierungsprozeß bestimmt ist. Die langsame Θ -Orientierung kann nur dann beobachtet werden, wenn sie der *einzig* Einstellmechanismus ist. Bei der nematischen Phase trifft letzteres nur für den μ_1 -Beitrag zu ε_1 zu.

Man wird also erwarten, daß die DK ε_2 ihren Dispersionsbereich in demselben Frequenzgebiet hat wie eine normale, nichtassoziierte Dipolflüssigkeit und daß in dieser Dispersionsstufe der gesamte Dipolorientierungsbeitrag zu ε_2 ausfällt. Für ε_1 folgen aus unserer Modellvorstellung dagegen zwei Dispersionsbereiche, von denen der erste bei wesentlich

tieferen Frequenzen liegt und mit dem Ausfall des Polarisationsbeitrags von μ_1 verbunden ist, während die zweite Dispersionsstufe etwa im Frequenzbereich der ε_2 -Dispersion auftreten dürfte und mit dem Ausfall der restlichen Orientierungspolarisation verknüpft ist. Ob die beiden ε_1 -Dispersionsbereiche deutlich voneinander getrennt sind oder mehr oder weniger ineinander übergehen, hängt von den individuellen Eigenschaften der Substanz ab.

Die Höhe der ersten ε_1 -Dispersionsstufe läßt sich aus (12) und (15) leicht angeben:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_1)_0 - (\varepsilon_1)_1 &= 4 \pi N h F^2 \frac{\mu_1^2}{k T} \overline{\cos^2 \Theta} \\ &= 4 \pi N h F^2 \frac{\mu_1^2}{3 k T} (1 + 2 S) \end{aligned} \quad (16)$$

$$(\varepsilon_1)_0 = \text{statische DK nach (12).}$$

Schluß

Die Formeln (12), (13) und (14) erklären alle bisher beobachteten DK-Werte homogen geordneter nematischer Phasen³⁻⁵, insbesondere das Auftreten positiver und negativer Anisotropien und die charakteristischen Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit. Über die Anwendung dieser Beziehungen zur Bestimmung der molekularen Hauptpolarisierbarkeiten aus den ε_1 - und ε_2 -Messungen an zwei Azophenoläthern haben wir früher⁵ schon berichtet. Die Existenz der aus der Theorie gefolgerten ε_1 -Dispersion konnte vor kurzem bestätigt werden¹³. Eine quantitative Prüfung der Theorie durch Vergleich mit den an der meistuntersuchten nematischen Substanz, dem *p*-Azoxyanisol, gemessenen Daten wird in der nachfolgenden Veröffentlichung⁷ behandelt, in der wir gleichzeitig die Ergebnisse neuer verbesselter Messungen an dieser Substanz bringen. Hierbei soll auch auf die Frage des Winkels β bei Vorhandensein drehbarer Dipolgruppen im Molekül näher eingegangen werden.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für ihre großzügige Förderung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand zu großem Dank verbunden.

¹³ W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. 16 a, im Druck.