

Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallinflüssiger Schichten

Der Ordnungsgrad von Azoxyanisol

Von A. SAUPE und W. MAIER

Aus dem Physikalischen und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg (Brg.)

(Z. Naturforsch. 16 a, 816–824 [1961]; eingegangen am 4. April 1961)

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die theoretischen Grundlagen für die Bestimmung des Fernordnungsgrades nematischer kristallinflüssiger Schmelzen aus Messungen der diamagnetischen Suszeptibilitäten, der Brechungsindizes, des Dichroismus und der Protonenresonanzen behandelt. Im zweiten Teil werden diese Methoden auf Messungen an *pp'*-Azoxyanisol angewandt und die Ergebnisse der verschiedenen Methoden miteinander verglichen.

In einer ideal geordneten nematischen kristallinflüssigen Schicht würden alle Moleküle mit der für sie ausgezeichneten Achse¹ (ζ -Achse, i. a. die Längsachse der gestreckt geformten Moleküle) parallel zu einer durch äußere Einwirkungen (z. B. homogenes Magnetfeld von ca. 2000 Gauß) vorgegebenen Richtung stehen. Die der Temperaturbewegung der Moleküle entsprechende reale nematische Ordnung wird vollständig beschrieben durch die Verteilungsfunktion $W(\Theta)$. Mit Θ sind die Winkel bezeichnet, unter denen die ζ -Achsen der einzelnen Moleküle zur Vorzugsrichtung der nematischen Ordnung (makroskopische Symmetrieachse, z. B. Magnetfeldrichtung) stehen.

Über $W(\Theta)$ ist nur folgendes bekannt:

1. $W(\Theta) \cdot 2\pi \sin \Theta d\Theta$ = Wahrscheinlichkeit, daß die ζ -Achse eines beliebigen Moleküls im Winkelbereich Θ bis $\Theta + d\Theta$ liegt (Definition).

2. $W(\Theta) = W(\pi - \Theta)$, d. h. die Molekülorientierung ist unipolar.

Die einzige experimentell meßbare Größe, durch die sich der nematische Ordnungszustand z. Zt. quantitativ fassen läßt, ist der Ordnungsgrad

$$S = 1 - (3/2) \overline{\sin^2 \Theta} \quad (1)$$

(Mittelung über alle Moleküle).

Die durch $W(\Theta)$ beschriebene molekulare Ordnung, die eigentliche nematische Ordnung, ist zu unterscheiden von dem makroskopischen Orientierungszustand einer realen nematischen Flüssigkeitsschicht. Entsprechend dem fluiden Charakter dieser

Phase vermögen nämlich die geringsten äußeren Störungen, wie sie z. B. als Dichteschwankungen infolge geringfügiger Temperaturinhomogenitäten fast unvermeidlich sind, starke innere Biegungs- und Torsionsdeformationen verbunden mit Strömungen und Wirbeln hervorrufen. Ohne besondere Maßnahmen ist eine nematische Schicht daher makroskopisch mehr oder weniger stark desorientiert, d. h. die Vorzugsrichtung der nematischen Ordnung, bezogen auf ein raumfestes Koordinatensystem, variiert kontinuierlich von Ort zu Ort und ist i. a. auch zeitlich veränderlich. Will man die durch S gemessene eigentliche nematische Ordnung untersuchen, so muß die makroskopische Desorientierung beseitigt werden, es müssen makroskopisch homogen orientierte Schichten hergestellt werden. Man kennt hierzu im wesentlichen zwei experimentell brauchbare Verfahren, nämlich die Verwendung geeignet präparierter Oberflächen (für Schichtdicken unter ca. 0,1 mm) und die makroskopische Orientierung durch ein homogenes Magnetfeld (für größere Schichtdicken).

Die tensoriellen elektrischen und magnetischen Materialkonstanten einer homogenen nematischen Phase sind rotationssymmetrisch zur Vorzugsrichtung der nematischen Ordnung, ihre Anisotropie hängt vom Ordnungsgrad S ab. Letzterer muß sich also aus den Messungen der Hauptachsenwerte dieser Konstanten ermitteln lassen. Derartige Bestimmungen sind speziell für die nematische Phase des Azoxyanisols schon mehrfach durchgeführt worden (s. Anm. 2–5). Wir besprechen im folgenden die ver-

¹ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. 13 a, 564 [1958]; 14 a, 882 [1959]; 15 a, 287 [1960].

² V. ZWETKOFF, Acta Physicochim., USSR 16, 132 [1942].

³ P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minér. Cristallogr. 78, 262 [1955].

⁴ H. LIPPMANN, Dissertation, Leipzig 1957, Ann. Phys., Lpz. (7) 2, 287 [1958].

⁵ K. H. WEBER, Dissertation, Leipzig 1957, Ann. Phys., Lpz. (7) 3, 1 [1959].



schiedenen Methoden, wobei in einigen Fällen neueren Erkenntnissen durch Verbesserung der theoretischen Beziehungen Rechnung getragen wird, ergänzen sie durch eine weitere Methode und vergleichen zum Schluß ihre Ergebnisse.

I. Theoretischer Teil

Wir kennzeichnen die Hauptachsenwerte aller elektrischen, magnetischen und optischen Tensorgrößen einer homogen orientierten nematischen Schicht durch die Indizes 1 und 2. 1 gilt für die Richtung der makroskopischen Symmetrieachse, 2 für die dazu senkrechten Richtungen. Um den Zusammenhang der makroskopischen Materialkonstanten mit den molekularen Eigenschaften herzuleiten, verwenden wir ein raumfestes cartesisches Koordinatensystem x, y, z , dessen z -Achse mit der Vorzugsrichtung 1 der nematischen Ordnung zusammenfällt, und das schon früher benutzte molekülfeste Koordinatensystem ξ, η, ζ , dessen ζ -Achse die durch die nematische Orientierung ausgezeichnete Molekülachse ist. Soweit bisher bekannt, fällt die ζ -Achse mit der Längsachse der äußeren Molekülform zusammen. Die nachfolgenden Betrachtungen sind aber an keine bestimmte gegenseitige Orientierung von Längsachse und ζ -Achse gebunden. Wenn – wie es oft zutrifft – das ganze Molekül oder wenigstens der zentrale Hauptteil desselben eben ist, so liegt die ζ -Achse in der Molekülebene. Die Orientierung der einzelnen Moleküle wird durch die EULERSCHEN Winkel Θ, ϑ und ϑ' beschrieben:

Θ = Winkel zwischen ζ -Achse und z -Achse,

ϑ = Winkel zwischen ξ -Achse und der Normalen zur $z - \zeta$ -Ebene,

ϑ' = Winkel zwischen y -Achse und der Normalen zur $z - \zeta$ -Ebene.

In guter Näherung, die im folgenden immer vorausgesetzt wird, sind alle Werte von ϑ und ϑ' gleich wahrscheinlich.

a) Die diamagnetischen Suszeptibilitäten

Bezeichnen wir mit $\sigma_{\xi\xi}, \sigma_{\xi\eta}, \dots$ die Komponenten des molekularen Magnetisierbarkeitstensors im molekülfesten Koordinatensystem, so induziert ein in z -Richtung angelegtes Magnetfeld H im einzelnen Molekül ein magnetisches Moment, dessen z -Komponente gegeben ist durch

$$m_z = (\sigma_{\xi\xi} \cdot \sin \vartheta \sin \Theta + \sigma_{\xi\eta} \cdot \cos \vartheta \sin \Theta + \sigma_{\xi\xi} \cdot \cos \Theta) \sin \vartheta \sin \Theta \cdot H \\ + (\sigma_{\eta\xi} \cdot \sin \vartheta \sin \Theta + \sigma_{\eta\eta} \cdot \cos \vartheta \sin \Theta + \sigma_{\eta\xi} \cdot \cos \Theta) \cos \vartheta \sin \Theta \cdot H \\ + (\sigma_{\zeta\xi} \cdot \sin \vartheta \sin \Theta + \sigma_{\zeta\eta} \cdot \cos \vartheta \sin \Theta + \sigma_{\zeta\xi} \cdot \cos \Theta) \cos \Theta \cdot H.$$

Die Mittelung über alle Moleküle liefert

$$\overline{m_z} = \sigma_1 \cdot H$$

mit der mittleren Magnetisierbarkeit in z -Richtung

$$\sigma_1 = \bar{\sigma} + [\sigma_{\zeta\xi} - (1/2)(\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta})] (2/3) S. \quad (2)$$

$\bar{\sigma}$ ist die mittlere Magnetisierbarkeit bei isotroper Molekülachsenverteilung:

$$\bar{\sigma} = (\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta} + \sigma_{\zeta\xi})/3,$$

S = Ordnungsgrad nach (1).

In entsprechender Weise erhält man die mittlere Magnetisierbarkeit σ_2 für eine senkrecht zur z -Achse stehende Richtung in der nematischen Phase (x - und y -Richtung sind aus Symmetriegründen einander gleichwertig):

$$\sigma_2 = \bar{\sigma} - [\sigma_{\zeta\xi} - (1/2)(\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta})] (1/3) S. \quad (3)$$

Es gilt $\bar{\sigma} = (\sigma_1 + 2\sigma_2)/3$.

Zur Abkürzung benutzen wir im folgenden die molekulare Längsmagnetisierbarkeit

$$\sigma_1 \equiv \sigma_{\zeta\xi} \quad (\sigma_1 \text{ für } S = 1)$$

und die mittlere molekulare Quermagnetisierbarkeit

$$\sigma_q \equiv (\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta})/2 \quad (\sigma_2 \text{ für } S = 1).$$

Da bei den diamagnetischen Substanzen die Permeabilität praktisch gleich 1 ist, kann man das auf das einzelne Molekül wirkende Magnetfeld gleich dem äußeren Magnetfeld setzen. Mit der LOSCHMIDT'schen Zahl N_L ergeben sich aus (2) und (3) daher folgende Beziehungen für die molaren Hauptsuszeptibilitäten der nematischen Phase:

$$\chi_1 = N_L \sigma_1 = \chi_{is} + (2/3)(\chi_l - \chi_q) S, \\ \chi_2 = N_L \sigma_2 = \chi_{is} - (1/3)(\chi_l - \chi_q) S. \quad (4)$$

Hierbei ist $\chi_{is} = N_L \cdot \bar{\sigma} = (1/3)(\chi_l + 2\chi_q)$, die mittlere molare Suszeptibilität, gleich der Suszeptibilität der isotropen Flüssigkeit, an der sie direkt gemessen werden kann. $\chi_l \equiv N_L \cdot \sigma_1$ und $\chi_q \equiv N_L \cdot \sigma_q$, die Hauptsuszeptibilitäten bei idealer nematischer Ordnung, können in manchen Fällen (z. B. bei Azoxyanisol) aus χ -Messungen am Kristall gewonnen werden. Damit hat man alle Daten, um S auf Grund

von (4) zu bestimmen:

$$S = (\chi_1 - \chi_2) / (\chi_1 - \chi_q). \quad (5)$$

Diese Beziehung ist erstmals von ZWETKOFF² abgeleitet und benutzt worden.

b) Die Brechungsindizes

(α_{ik}) sei der elektrische Polarisierbarkeitstensor des Moleküls. Wir verfahren wie bei der Herleitung der Gln. (2) und (3) und erhalten mit sinngemäß übertragener Bezeichnungsweise:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \bar{\alpha} + (2/3) (\alpha_1 - \alpha_q) S, \\ \alpha_2 &= \bar{\alpha} - (1/3) (\alpha_1 - \alpha_q) S, \end{aligned} \quad (6)$$

$$S = (\alpha_1 - \alpha_2) / (\alpha_1 - \alpha_q). \quad (7)$$

Bei der Herleitung von (6) kann wegen $n^2 \neq 1$ das auf das Molekül wirkende innere elektrische Feld F nicht mehr gleich dem äußeren Feld E gesetzt werden. F ist dabei von der Orientierung des Moleküls, insbesondere von Θ abhängig. Diese Abhängigkeit vernachlässigen wir aber, rechnen also mit einem zu E gleichgerichteten inneren Feld F . Nur dann sind die zur Herleitung von (6) notwendigen einfachen Mittelwertbildungen möglich. Bezüglich F ist nun folgendes zu sagen:

Die Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 bzw. α_1 und α_q bestimmt man aus den Hauptbrechungsindizes der nematischen Phase bzw. des Kristalls. ZWETKOFF² hat dies als erster getan. Für das innere Feld setzte er dabei in beiden Fällen das LORENTZ-Feld an. CHATELAIN³ behandelte die nematische Flüssigkeit wie ein polykristallines Gebilde und verwendete für die einzelnen Nahordnungsbereiche und auch für

den Kristall ebenfalls das LORENTZ-Feld. Das LORENTZ-Feld gilt exakt aber nur für kubische Kristalle. Es kann erfahrungsgemäß auch als brauchbare Näherung für isotrope Flüssigkeiten benutzt werden. Seine Anwendung auf die stark anisotrope nematische Phase und auf den monoklinen Azoxyanisolkristall ist aber sicher keine gute Näherung.

Es liegt nahe, die nematischen Flüssigkeiten wie optisch einachsige Kristalle mit *einem* Molekül in der Elementarzelle zu behandeln. Wie aus einer Arbeit von NEUGEBAUER⁶ hervorgeht, gelten dann folgende Beziehungen für die Hauptbrechungsindizes n_1 (a.o. Strahl) und n_2 (ordentl. Strahl):

$$\begin{aligned} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} &= (4\pi/3) \frac{N}{A_1 + 1/\alpha_1}, \\ \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} &= (4\pi/3) \frac{N}{A_2 + 1/\alpha_2}. \end{aligned} \quad (8)$$

N ist die Anzahl der Moleküle pro cm^3 . Die Größen A_1 und A_2 lassen sich bei einem Kristall bekannter Struktur berechnen; sie sind von der Wellenlänge unabhängig und es gilt die Beziehung $A_1 + 2A_2 = 0$. Setzen wir $3A_1/4\pi N = 2a$, so erhalten wir durch eine einfache Umformung aus (8)

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2 - 2a(n_1^2 - 1)} = 4\pi N \alpha_1 / 3, \quad (9a)$$

$$\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2 + a(n_2^2 - 1)} = 4\pi N \alpha_2 / 3. \quad (9b)$$

Um a für die nematische Phase experimentell bestimmen zu können, setzen wir die mittlere molare Polarisierbarkeit in der nematischen Phase gleich der in der isotropen Phase, verwenden für letztere das LORENTZ-Feld und erhalten

$$a/V_n = \frac{-2R_1 R_{is} + R_2 R_{is} + R_1 R_2 \pm \sqrt{(2R_1 R_{is} - R_2 R_{is} - R_1 R_2)^2 - 8R_1 R_2 R_{is}(R_1 + 2R_2 - 3R_{is})}}{4R_{is} R_1 R_2} \quad (9c)$$

mit den Abkürzungen $R_{1,2} = V_n(n_{1,2}^2 - 1)/(n_{1,2}^2 + 2)$ und $R_{is} = V_{is}(n_{is}^2 - 1)/(n_{is}^2 + 2)$. V_n und V_{is} bedeuten das Molvolumen der nematischen und der isotropen Flüssigkeit, n_{is} ist der Brechungsindex der letzteren. Welcher der beiden Werte von a zu wählen ist, muß in jedem Fall gesondert entschieden werden.

Die Gln. (9) gestatten also, aus den Brechungsindizes der nematischen Phase die Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 zu berechnen. Damit ist nach Gl. (7) auch der Ordnungsgrad gegeben, sofern α_1 und α_q aus den Brechungsindizes des Kristalls bestimmt

werden können. Letzteres hängt von der Struktur des Kristalls ab und ist nur in günstig gelegenen Fällen möglich (vgl. Teil II).

c) Der Dichroismus

Wir betrachten einen molekularen Absorptionsübergang der Stärke f (proportional dem Quadrat des Übergangsmoments), dessen Übergangsmoment linear polarisiert sei, in der ξ, η -Ebene liege und mit der ζ -Achse den Winkel α einschließe. Mit $f_\xi = f \sin^2 \alpha$ und $f_\zeta = f \cos^2 \alpha$ wird die Stärke des Übergangs in z -Richtung

$$f_z = f_\xi \sin^2 \vartheta \sin^2 \Theta + f_\zeta \cos^2 \Theta$$

⁶ H. E. J. NEUGEBAUER, Canad. J. Phys. **18**, 292 [1950].

und der mittlere f_z -Wert wird

$$f_1 = f/3 + (2/3) (f_z - f_z/2) S. \quad (10)$$

Wegen $f_x + f_y + f_z = f$ und mit $f_2 = \overline{f_x} = \overline{f_y}$ folgt

$$f_2 = f/3 - (1/3) (f_z - f_z/2) S. \quad (11)$$

Aus (10) und (11) ergibt sich schließlich:

$$S = \frac{f_1 - f_2}{f_z - f_z/2} = \frac{f_1 - f_2}{(f_1 + f_2) [1 - (3/2) \sin^2 \alpha]}. \quad (12)$$

f_1 und f_2 werden für eine geeignete, starken Dichroismus zeigende Absorptionsbande aus Absorptionsmessungen mit linear-polarisierter Strahlung bestimmt. Die nach der üblichen Beziehung berechneten experimentellen f -Werte

$$f_{\text{exp}} = \frac{2,3 \cdot 10^3 m^2 c^2}{\pi e^2 N_L} \tilde{\nu}_0 \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{4 m \nu_0}{e^2 N} \int n \kappa \cdot d\nu \quad (13)$$

(m und e = Masse und Ladung des Elektrons, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl, $\nu_0 = c \tilde{\nu}_0$ = Eigenfrequenz des Oszillators, $\varepsilon(\tilde{\nu})$ = molarer Extinktionskoeffizient)

müssen dabei korrigiert werden, weil die Brechungsindizes wesentlich größer als eins sind und die optische Anisotropie deswegen berücksichtigt werden muß. Wir gehen hierzu von der klassischen Dispersionstheorie aus und erhalten mit dem im vorigen Kapitel benutzten inneren Feld (nach NEUGEBAUER⁶) für eine parallel zur optischen Achse polarisierte Welle

$$\frac{n_1^{*2} - 1}{n_1^{*2} + 2 - 2a(n_1^{*2} - 1)} = \frac{N e^2}{3 \pi m} \sum_j \frac{f_{1j}}{\nu_j^2 - \nu^2 + i \gamma_j \nu} \quad (14)$$

mit dem komplexen Brechungsindex $n_1^* = n_1(1 - i\kappa_1)$. Für eine genügend isoliert liegende Absorptionsbande der Stärke f und der Dämpfung γ vereinfacht sich (14) zu

$$\frac{n_1^{*2} - 1}{n_1^{*2} + 2 - 2a(n_1^{*2} - 1)} = \frac{N e^2}{3 \pi m} \frac{f_1}{\nu_0^2 - \nu^2 + i \gamma \nu} + \frac{n_1^{*2} - 1}{n_1^{*2} + 2 - 2a(n_1^{*2} - 1)}. \quad (15)$$

Im zweiten Summanden ist der Beitrag aller nicht an der Absorption beteiligten Übergänge zusammengefaßt. n_1 wäre der Brechungsindex ohne den absorbierenden Übergang. Durch Auflösen von (15) nach n_1^* erhält man

$$n_1^* = n_1 \left(1 + \frac{og_1^2}{on_1^2} \frac{N e^2}{\pi m} \frac{f_1}{\nu_0^2 - \nu^2 + i \gamma \nu} \right)^{1/2} \quad (16)$$

mit dem inneren Feldfaktor

$$og_1 = \frac{on_1^2 + 2 - 2a(on_1^2 - 1)}{3}$$

und der neuen Eigenfrequenz

$$\begin{aligned} \nu_{01} &= [\nu_0^2 - (1 - 2a) og_1 f_1 N e^2 / 3 \pi m]^{1/2} \\ &\approx \nu_0 - (1 - 2a) og_1 f_1 N e^2 / 6 \pi m \nu_0. \end{aligned}$$

Ganz entsprechend erhält man für den ordentlichen Strahl

$$\begin{aligned} n_2^* &= on_2 \left(1 + \frac{og_2^2}{on_2^2} \frac{N e^2}{\pi m} \frac{f_2}{\nu_0^2 - \nu^2 + i \gamma \nu} \right)^{1/2}, \quad (17) \\ og_2 &= \frac{on_2^2 + 2 + a(on_2^2 - 1)}{3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{02} &= [\nu_0^2 - (1 + a) og_2 f_2 N e^2 / 3 \pi m]^{1/2} \\ &\approx \nu_0 - (1 + a) og_2 f_2 N e^2 / 6 \pi m \nu_0. \end{aligned}$$

Vernachlässigen wir die Frequenzabhängigkeit von on_1 , so wird

$$\begin{aligned} \int n_1 \kappa_1 d\nu &= \Im \int n_1^* d\nu \quad (18) \\ &= \frac{og_1^2}{on_1} \frac{N e^2}{4 m} \frac{f_1}{\nu_{01}} \left\{ 1 - \frac{og_1^2}{on_1^2} \frac{N e^2}{16 \pi m} \frac{f_1}{\nu_{01}^2} + \dots \right\}, \end{aligned}$$

wobei wir die praktisch immer erfüllte Voraussetzung machten, daß $\gamma \ll 2 \nu_0$. Weiterhin gilt

$$N e^2 f / 16 \pi m \nu_{01}^2 \ll 1$$

und so folgt

$$\begin{aligned} f_k &= \frac{4 m}{N e^2} \frac{on_k}{og_k^2} \nu_{0k} \int n_k \kappa_k d\nu \quad (19) \\ &= \frac{on_k}{og_k^2} f_{k, \text{exp}}, \quad (k = 1, 2). \end{aligned}$$

d) Protonenresonanzen

Diese Methode ist nur bei Substanzen, die ein genügend einfaches Kernresonanzspektrum haben, ohne große Schwierigkeiten anwendbar; so z. B. bei Azoxyanisol, das in der nematischen Phase eine ausgeprägte Tripletstruktur zeigt^{4,7}. JAIN, LEE und SPENCE⁷ untersuchten an den Methylgruppen deuteriertes Azoxyanisol. Sie konnten nachweisen, daß die mittlere unverschobene Linie des Triplets von den Protonen der Methylgruppen stammt, während die beiden äußeren Linien von den Benzolprotonen herrühren. LIPPMANN⁴ hat als erster den nematischen Ordnungsgrad aus dem Frequenzabstand des Benzolprotonendoublets bestimmt.

Zur angenäherten Berechnung der durch die direkte Dipolwechselwirkung verursachten Aufspaltung des Protonenresonanzsignals von Azoxyanisol genügt es, die Protonenpaare in der 2,3- bzw. 5,6-Stellung der Benzolkerne für sich allein zu betrachten. Wir bezeichnen mit μ das magnetische Kern-

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

moment, mit r den Abstand zweier zusammengehöriger Protonen und mit φ den Winkel ihrer Verbindungslinie (Achse des Protonenpaares) mit dem von außen angelegten Magnetfeld H . Für die Aufspaltung (in Gauß) gilt dann bei festem φ ⁸

$$\delta H = 3 \mu (3 \cos^2 \varphi - 1) / r^3. \quad (20)$$

Legen wir die ξ -Achse unseres molekülfesten Koordinatensystems in die Molekülebene, so gilt

$$\cos \varphi = \cos \gamma \cos \Theta + \sin \gamma \sin \vartheta \sin \Theta.$$

γ ist dabei der Winkel zwischen ξ -Achse und Richtung der 1,4-Durchmesser der Benzolringe.

Infolge der Temperaturbewegung der Moleküle hat φ keinen festen Wert. Verläuft die Schwankung der Molekülachsen mit einer Korrelationszeit, die klein ist gegen $1/2 \pi \delta \nu_{\max} = 6,5 \cdot 10^{-6}$ sec ($\delta \nu_{\max}$ = maximale Aufspaltung), so ist für die Aufspaltung der zeitliche Mittelwert⁹ von $\cos^2 \varphi$ maßgebend und wir erhalten $\delta H = 6 \mu [1 - (3/2) \sin^2 \gamma] S / r^3$ oder

$$S = \frac{\delta H}{[1 - (3/2) \sin^2 \gamma] \delta H_{\max}}. \quad (21)$$

$\delta H_{\max} = 6 \mu / r^3$ ist die größtmögliche Aufspaltung. Sie tritt ein, wenn die Achsen der Protonenpaare parallel zum Feld stehen.

Zur größenordnungsmäßigen Abschätzung der Korrelationszeit kann man hier die dielektrische Relaxationszeit für die in der Moleküllängsachse festliegende Dipolmomentkomponente benutzen. Aus DK-Messungen¹⁰ ist bekannt, daß diese Zeit bei Azoxyanisol kleiner als 10^{-7} sec ist. Die zur Herleitung von (21) benutzte zeitliche Mittelung ist bei dieser Substanz daher gerechtfertigt.

Es gibt noch einen anderen allgemeiner anwendbaren Weg, den Ordnungsgrad aus dem Protonenresonanzspektrum zu bestimmen. Man muß dazu die von VAN VLECK¹¹ definierten 2. Momente benutzen. Da dieser Weg komplizierter ist und nach unserer Meinung keine zuverlässigeren Resultate liefern kann, gehen wir nicht näher darauf ein und verweisen auf die Dissertation von WEBER⁵.

II. Berechnung des Ordnungsgrades von Azoxyanisol

Beim Vergleich von Messungen, die an der nematischen Phase von Azoxyanisol durchgeführt wurden,

stört, daß die von verschiedenen Autoren angegebenen Klärpunkttemperaturen oft mehrere Grad voneinander abweichen. Es ist dies wohl hauptsächlich auf mehr oder weniger starke Verunreinigungen der verwendeten Substanz zurückzuführen, zum Teil sicher aber auch einfach auf einen systematischen Fehler bei der Temperaturmessung. Es scheint uns daher für die beabsichtigten vergleichenden Betrachtungen zweckmäßig, die von den Autoren angegebenen Temperaturskalen so zu verschieben, daß die Klärpunkte einheitlich bei 135 °C liegen. In diesem Sinn sind die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Temperaturen als korrigierte Werte zu verstehen. Dieses Verfahren ist nicht zuletzt auch deswegen gerechtfertigt, weil die theoretischen Überlegungen gezeigt haben¹, daß der Ordnungsgrad in erster Linie durch den Temperaturabstand vom Klärpunkt bestimmt ist.

a) Diamagnetische Suszeptibilitäten

In Tab. 1 sind die von FOEX¹² am Azoxyanisol bestimmten Werte für $\chi_{is} - \chi_1$ angegeben. Bei dieser Messung fand FOEX $\chi_{is} = -5,45 \cdot 10^{-7}$ pro Gramm.

Die Hauptsuszeptibilitäten des Kristalls sind ebenfalls von FOEX^{12, 13} bei einer etwas späteren Messung bestimmt worden. Es ergab sich (pro Gramm):

$$\chi_{k1} = -6,65 \cdot 10^{-7}, \quad \chi_{k2} = -6,34 \cdot 10^{-7}, \\ \chi_{k3} = -4,08 \cdot 10^{-7}.$$

t °C	$(\chi_{is} - \chi_1) \cdot 10^7$ pro gr	S
133,3	0,636	0,412
130,6	730	473
126,5	791	513
122,8	840	545
122,4	845	548
119,9	880	571
109,3	952	617
99,3	1,000	649

Tab. 1. Differenz der diamagnetischen Suszeptibilitäten und der danach berechnete Ordnungsgrad.

Daraus folgt für die mittlere Suszeptibilität im Kristall $\chi_{km} = -5,69 \cdot 10^{-7}$. Am Kristallpulver hat FOEX direkt gemessen $\chi_{km} = -5,65 \cdot 10^{-7}$ und für die isotrope Phase fand er bei der zweiten Messung $\chi_{is} = -5,60 \cdot 10^{-7}$. Wie man sieht, ist die mittlere diamagnetische Suszeptibilität des Kristalls innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Suszeptibilität der isotropen Phase. Wir können deshalb annehmen,

⁸ G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **16**, 327 [1948].

⁹ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCEL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

¹⁰ W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforsch. **16a**, 470 [1961].

¹¹ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **74**, 1168 [1949].

¹² M. G. FOEX, J. Phys. Radium **10**, 960 [1929].

¹³ M. G. FOEX, Trans. Faraday Soc. **29**, 958 [1933].

$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	a		$\alpha_1 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3$		$\alpha_2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3$		S	
	546 $\text{m}\mu$	589 $\text{m}\mu$	546 $\text{m}\mu$	589 $\text{m}\mu$	546 $\text{m}\mu$	589 $\text{m}\mu$	546 $\text{m}\mu$	589 $\text{m}\mu$
106	0,079	0,074	4,396	4,255	2,774	2,740	0,601	0,595
111	75	71	361	222	792	757	582	575
115	72	69	330	194	808	770	564	559
118	68	68	302	170	822	782	549	545
121	66	62	278	131	834	802	535	521
123	59	61	239	113	853	811	514	511
126	57	61	206	083	870	826	496	493
129	58	57	175	036	886	850	478	465
131	49	55	122	004	912	865	449	447
133	45	43	077	3,929	934	903	424	403

Tab. 2. Korrekturparameter für das innere Feld a , die Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 und die Werte des Ordnungsgrades. Berechnet aus den Brechungsindizes für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ und $589 \text{ m}\mu$. (Werte für 106, 111 und 115°: Unterkühlte nematische Phase.)

daß die diamagnetischen Eigenschaften des Moleküls durch die Phasenumwandlung nicht beeinflußt werden, und die Hauptsuszeptibilitäten des Kristalls zur Berechnung von $\chi_1 - \chi_q$ verwenden. Daß FOEX bei der ersten Messung für χ_{is} den abweichenden Wert $-5,45 \cdot 10^{-7}$ fand, ist vermutlich auf einen Eichfehler zurückzuführen. Zur Berechnung des Ordnungsgrades beziehen wir deshalb alle Werte auf die gleiche mittlere Suszeptibilität und multiplizieren die in der Tab. 1 angegebenen Differenzen mit 5,69/5,45.

Zur Bestimmung von χ_1 und χ_q müssen wir auf die Kristallstruktur eingehen. Strukturuntersuchungen sind von BERNAL und CROWFOOT¹⁴ und später von WÜRSTLIN¹⁵ durchgeführt worden. Danach liegen die Moleküle im Kristall parallel, im Strukturmodell von WÜRSTLIN allerdings nicht mit der Längsachse, sondern mit der Paraachse der Benzolkerne. Diese beiden Achsen bilden einen Winkel von etwa 10° miteinander. Die Strukturuntersuchungen sind nicht genau genug, um sicher zwischen diesen beiden Fällen zu unterscheiden. Für unsere weiteren Rechnungen nehmen wir einfach an, daß die Moleküle im Kristall mit derselben Achse parallel liegen wie bei idealer nematischer Ordnung. Zur Berechnung von χ_1 und χ_q ist die Unterscheidung zwischen Paraachse und Längsachse übrigens unwichtig, da die Anisotropie der Magnetisierbarkeit in der Molekülebene erfahrungsgemäß relativ klein ist.

Die gemeinsame Richtung der Moleküle im Kristall ist die Richtung [101]. Etwa in derselben Richtung hat FOEX die Suszeptibilität χ_{k3} gemessen, so

daß wir setzen können

$$\chi_1 = \chi_{k3} \quad \text{und} \quad \chi_q = (1/2) (\chi_{k1} + \chi_{k2}).$$

Damit und mit $\chi_1 - \chi_2 = (3/2) (\chi_{is} - \chi_1)$ ergeben sich nach Gl. (5) die in Tab. 1 angegebenen S -Werte.

FOEX¹² gibt noch einen weiteren Wert an:

$$\chi_1 = -4,52 \cdot 10^{-7}$$

für 89°C (weit unterkühlt!). Es ist nicht mit Sicherheit zu entnehmen, ob diese Messung zu der späteren gehört, also unkorrigiert zu verwerten ist. Letzteres vorausgesetzt, erhält man $S = 0,682$.

b) Brechungsindizes

Wir verwenden die von PELLET und CHATELAIN¹⁶ an der nematischen Phase gemessenen Brechungsindizes für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ und $589 \text{ m}\mu$. Gl. (9 c) liefert jeweils zwei Werte für a . Der eine scheidet aus, denn mit ihm wird $\alpha_1 < \alpha_2$. In der Tab. 2 sind die verbleibenden Werte zusammen mit den damit berechneten Polarisierbarkeiten angegeben. Man entnimmt der Tabelle, daß a , wie es sein muß, unabhängig von der Wellenlänge ist, aber einen deutlichen Temperaturengang zeigt. Mit zunehmender Temperatur, also abnehmender Ordnung, wird a kleiner, d. h. das innere Feld nähert sich dem LORENTZ-Feld.

Die Brechungsindizes des Kristalls wurden von CHATELAIN¹⁷ gemessen. Er fand, daß die große Hauptachse des Indexellipsoids parallel zu [101] liegt und damit nach den Strukturuntersuchungen (siehe oben) parallel zu den ζ -Achsen. Für das innere Feld des Kristalls machen wir den gleichen Ansatz wie bei der nematischen Phase. Wir behandeln

¹⁴ J. D. BERNAL u. D. CROWFOOT, Trans. Faraday Soc. **29**, 1032 [1933].

¹⁵ F. WÜRSTLIN, Z. Kristallogr. **88**, 185 [1934].

¹⁶ O. PELLET u. P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **73**, 154 [1950].

¹⁷ P. CHATELAIN, Dissertation, Paris 1937.

ihn also diesbezüglich wie einen optisch einachsigen Kristall. Es ist dies natürlich keineswegs korrekt, aber sicher eine Verbesserung gegenüber dem einfachen LORENTZ-Feld. Es muß danach gelten

$$\frac{V_k}{3} \left(\frac{n_g^2 - 1}{n_g^2 + 2 - 2a(n_g^2 - 1)} + \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2 + a(n_m^2 - 1)} + \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2 + a(n_p^2 - 1)} \right) = V_{is} \frac{n_{is}^2 + 1}{n_{is}^2 + 2} \quad (22)$$

n_g , n_m und n_p sind der große, der mittlere und der kleine Hauptbrechungsindex und V_k das Molvolumen des Kristalls. Die eine Lösung dieser Gleichung für a scheidet wiederum aus, da sie zu $\alpha_l < \alpha_q$ führt. Die zweite Lösung ist $a = 0,1168$ für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ und $a = 0,1173$ für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$. Die beiden Werte stimmen besser überein, als nach den Meßfehlern zu erwarten ist. Aus dem großen Hauptbrechungsindex können wir nun α_l berechnen nach der Gleichung

$$\alpha_l = \frac{3 V_k}{4 \pi N_L} \frac{n_g^2 - 1}{n_g^2 + 2 - 2a(n_g^2 - 1)},$$

und für α_q gilt dann

$$\alpha_q = \frac{3 V_k}{8 \pi N_L} \left(\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2 + a(n_m^2 - 1)} + \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2 + a(n_p^2 - 1)} \right).$$

Wir erhalten für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

$$\alpha_l = 5,113 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3, \quad \alpha_q = 2,416 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3,$$

für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$

$$\alpha_l = 4,943 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3, \quad \alpha_q = 2,396 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Die hiermit nach Gl. (7) berechneten S -Werte sind in Tab. 2 angegeben. Erfreulicherweise erhält man für die beiden Wellenlängen im ganzen Temperaturbereich gut übereinstimmende Werte. Die kleine systematische Abweichung liegt innerhalb der durch die Meßgenauigkeit der Kristallbrechungsindizes bedingten Fehlergrenze. Insofern sind also unsere Ansätze für das innere Feld gerechtfertigt.

c) UV-Absorptionsspektren

Die langwelligste und sehr starke Bande des Azoxyanisolemoleküls bei 3500 \AA entspricht einem in der Molekülebene gelegenen Übergang, der nahezu in der ζ -Achse polarisiert ist¹⁸, und eignet sich deshalb besonders gut zur Berechnung des Ordnungsgrades. Die Absorption dieser Bande wurde in der isotropen Phase, für den ordentlichen Strahl in der nematischen Phase bei verschiedenen Temperaturen und für einen senkrecht zu $[101]$ polarisier-

ten Strahl im Kristall gemessen¹⁸. Die Messung am Kristall nehmen wir als Maß für den mittleren f -Wert senkrecht zu der ζ -Achse. Sie liefert uns also eine Abschätzung für $f_\xi/2$ (ξ -Achse in der Molekülebene). Wir müssen hier auf eine Korrektur der experimentellen f -Werte verzichten, da wir keine Anhaltspunkte für die Werte der Brechungsindizes n haben. Setzen wir voraus, daß der über alle Richtungen gemittelte f -Wert in den verschiedenen Phasen gleich ist, so gilt

$$3 f_{is} = f_1 + 2 f_2 = f_\zeta + f_\xi,$$

und damit wird aus Gl. (12)

$$S = \frac{f_1 - f_2}{f_\zeta - f_\xi/2} = \frac{1 - f_2/f_{is}}{1 - f_\xi/2 f_{is}}.$$

Da die Halbwertsbreite der Bande, soweit erkennbar, unverändert bleibt, können wir das Intensitätsverhältnis gleich dem Verhältnis der maximalen Absorptionskoeffizienten setzen. Man kommt so zu den in Tab. 3 angegebenen Ordnungsgraden.

$t^\circ\text{C}$	87	95	110	131
S	0,630	0,584	0,544	0,450

Tab. 3. Ordnungsgrad aus den UV-Spektren.

d) IR-Absorptionsspektren

Besonders gut eignet sich hier eine γ -Schwingung des Moleküls, die bei 837 cm^{-1} liegt. Sie gehört zur Klasse B_2 (s. Anm. ¹⁹), ist also senkrecht zur Molekülebene polarisiert. Für diese Schwingung müssen wir in Gl. (12) also $f_\zeta = 0$ oder $\alpha = \pi/2$ setzen und erhalten

$$S = \frac{f_2/f_1 - 1}{f_2/f_1 + 0,5}.$$

Zur Berechnung der Korrekturfaktoren n_k/og_k^2 in Gl. (19) für die im IR gelegenen Schwingungen wird man die Brechungsindizes n gleich den extrapolierten optischen Brechungsindizes setzen dürfen. Wir nehmen statt dessen die von CHATELAIN¹⁷ bei 6500 \AA gemessenen Brechungsindizes, da die Extrapolation auf größere Wellenlängen nur wenig ändert.

In Tab. 4 sind die experimentellen Werte von f_2/f_1 nach MAIER und ENGLERT¹⁹ angegeben, daneben die korrigierten Werte und der damit berechnete Ordnungsgrad. Die Auswirkung der Korrektur ist

¹⁸ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. phys. Chem. **6**, 327 [1956].

¹⁹ W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 689 [1960].

erstaunlich stark vom Ansatz für das innere Feld abhängig. Legt man z. B. das LORENTZ-Feld zugrunde, so erhält man einen um etwa 10% höheren Ordnungsgrad.

t °C	$(f_2/f_1)_{\text{exp}}$	$(f_1/f_2)_{\text{korr}}$	S
98	2,85	3,10	0,583
103,5	2,4	2,60	516
107	2,65	2,87	555
114,5	2,24	2,42	486
118,5	2,14	2,31	465
124	2,08	2,24	452
127,5	1,9	2,04	410

Tab. 4. Experimentelles und korrigiertes Intensitätsverhältnis der 837 cm^{-1} γ -Schwingung und danach berechneter Ordnungsgrad.

III. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

In Abb. 1 sind die S -Werte der Tab. 1–4 zusammen mit den aus Protonenresonanzmessungen erhaltenen dargestellt. Letztere wurden von LIPPMANN⁴ unter der Annahme berechnet, daß die ζ -Molekülachse mit der Moleküllängsachse zusammenfällt und in Gl. (21) dementsprechend $\gamma = 10^\circ$ gesetzt. Zur Berechnung von δH_{max} wurde für den Protonenabstand $2,45 \text{ \AA}$ eingesetzt.

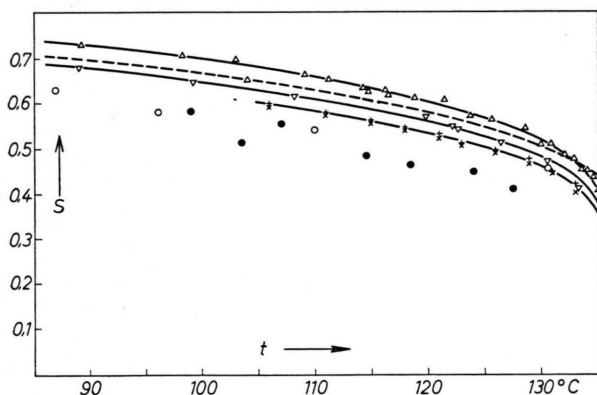


Abb. 1. Azoxyanisol. Ordnungsgrad. Δ Protonenresonanzen, ∇ diamagnetische Suszeptibilität, + und x Brechungsindizes $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ bzw. $589 \text{ m}\mu$, \bullet IR-Spektrum, \circ UV-Spektrum, — — — Theorie.

Wir wollen nun auf die hauptsächlichsten systematischen Fehlerquellen bei den einzelnen Verfahren eingehen und versuchen ihre Größe abzuschätzen: Bei der Berechnung des Ordnungsgrades aus der diamagnetischen Suszeptibilität rührt die größte Unsicherheit von der Abschätzung des Wertes für $\chi_1 - \chi_q$ her. Glücklicherweise hängt der hierdurch be-

dingte relative Fehler nicht vom Ordnungsgrad ab, so daß man zuverlässige Aussagen über die Temperaturabhängigkeit erhält.

Zum Fehler in $\chi_1 - \chi_q$ kann zusätzlich zu den Meßfehlern bei der Bestimmung der Hauptsuszeptibilitäten des Kristalls auch eine Änderung der molekularen Eigenschaften bei der Kristallisation beitragen. Aus der beobachteten recht guten Übereinstimmung zwischen der mittleren Suszeptibilität des Kristalls und der Suszeptibilität der isotropen Flüssigkeit kann man abschätzen, daß dieser Einfluß höchstens 5% in $\chi_1 - \chi_q$ betragen dürfte.

Auch bei den aus den optischen Polarisierbarkeiten berechneten Werten steckt die größte Unsicherheit in $\alpha_1 - \alpha_q$, also im Absolutwert des Ordnungsgrades und nicht in seiner relativen Temperaturabhängigkeit. Die Meßgenauigkeit ist auch im Kristall so gut, daß die Meßfehler bei der Abschätzung von $\alpha_1 - \alpha_q$ nicht ins Gewicht fallen. Dafür birgt das innere Feld eine neue Fehlerquelle. Außerdem müssen wir voraussetzen, daß die mittlere Polarisierbarkeit in allen drei Phasen gleich ist. Die gute Übereinstimmung der für die verschiedenen Wellenlängen erhaltenen S -Werte (vgl. Tab. 2) zeigt allerdings, daß keine groben Fehler unterlaufen sind. Alles in allem müssen wir aber doch mit einem größeren Fehler in den Absolutwerten von S rechnen als im vorher behandelten Fall.

Auf die S -Werte aus den Absorptionsspektren wirkt sich die Unsicherheit in der für das innere Feld notwendigen Korrektur besonders stark aus. Es zeigt sich dies deutlich am Beispiel der S -Werte des IR-Spektrums, wo die Verwendung des LORENTZ-Feldes eine Erhöhung des Ordnungsgrades um 10% bewirken würde. Da hier außerdem die Streuung der S -Werte zu groß ist, um den Temperaturgang genauer festzulegen, haben wir für die IR-Werte keine gesonderte Kurve gezeichnet. Der Vergleich mit den zuverlässigeren S -Werten ist aber dennoch interessant, weil er zeigen kann, inwieweit das innere Feld die Intensität einer Absorptionsbande beeinflusst. Vorläufig ist aber die Genauigkeit der experimentellen S -Werte noch zu gering, um hierüber sichere Aussagen zu machen.

Zwei der Fehlerquellen bei den Werten aus den Protonenresonanzmessungen sind verhältnismäßig gut abzuschätzen: Der Abstand der Protonenpaare läßt sich sicher nicht besser als auf $0,03 \text{ \AA}$ angeben. Wir müssen deshalb mit einem Fehler von etwa 4% in δH_{max} und damit in S rechnen. Der von LIPPMANN

angenommene Abstand von 2,45 Å scheint uns allerdings etwas zu klein. Wir halten 2,47 Å für wahrscheinlicher, denn im unsubstituierten Benzol beträgt er immerhin 2,48 Å²⁰. Unsere Werte würden also im Mittel etwa 3% höher liegen. Die Lage der ζ -Achse ist ebenfalls nicht genau bekannt, aber wir dürfen annehmen, daß γ , ihr Winkel mit der Parachse, zwischen 0 und 15° liegt. Es bleibt eine Unsicherheit von 4% in S .

Die dritte Fehlerquelle ist nicht gut abschätzbar: Die Berechnung von δH_{\max} ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselwirkung der verschiedenen Protonenpaare und insbesondere ohne Berücksichtigung des Einflusses der Methylprotonen ist nur eine grobe Näherung. In der Tat haben JAIN, LEE und SPENCE⁷ bei der deuterierten Substanz eine im Mittel etwa 10% kleinere Aufspaltung gefunden. Leider war die deuterierte Substanz, dem tieferen Klärpunkt nach zu urteilen, verunreinigt. Man kann diese Messungen daher nicht zu einer zuverlässigen Korrektur der LIPPMANNschen Werte verwenden, aber wir können sie unserer Fehlerabschätzung zugrunde legen. Insgesamt haben wir demnach mit einem Fehler von +11, -15% in den S -Werten zu rechnen. Dieser Fehler ist unabhängig vom Ordnungsgrad, er beeinflußt den relativen Temperaturverlauf nicht.

Zusammenfassend ist festzustellen: Die nach den verschiedenen Methoden aus den Daten der verschiedensten Autoren erhaltenen $S(T)$ -Kurven zeigen alle tatsächlich den gleichen relativen Verlauf. Die Übereinstimmung der Absolutwerte für S ist angesichts der großen Schwierigkeiten ebenfalls befriedigend. Die S -Werte aus den Protonenresonanzmessungen liegen im Mittel 7% höher, die S -Werte

aus den Brechungsindizes 6% tiefer als die diamagnetischen Werte. Die Gegenüberstellung bestätigt insbesondere unsere Fehlerabschätzung für die diamagnetischen Werte, die wir für die zuverlässigsten halten. Protonenresonanzmessungen an gut gereinigtem methyldeutertem Azoxyanisol dürften aber der einfachste und sicherste Weg zur experimentellen S -Wert-Bestimmung sein.

Die theoretische Kurve wurde auf Grund der einfachen molekular-statistischen Theorie¹ aus der Klärpunkttemperatur, dem Dichtesprung am Klärpunkt und dem Dichteverlauf in der nematischen Phase berechnet. In der Nähe des Klärpunkts verläuft sie zu flach, aber sonst paßt sie sowohl in ihrem Temperaturverlauf wie auch in den Absolutwerten ausgezeichnet zum experimentellen Ergebnis. Die Aussagen der Theorie bezüglich des nematischen Ordnungsgrades werden durch die Experimente also voll bestätigt.

Wir danken dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. TH. SCHMIDT, für seine entgegenkommende Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für ihre großzügige Förderung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand zu großem Dank verbunden.

Zusatz b. d. Korr.:

Wir haben inzwischen das Protonenresonanzspektrum des normalen und des methyldeuterten Azoxyanisols mit hoher Auflösung untersucht. Bei der normalen Verbindung zeigt sich kein einfaches Triplett mehr, sondern ein wesentlich komplizierteres Aufspaltungsbild. Beim methyldeuterten Azoxyanisol erhält man das früher schon gefundene Dublett. Die beiden Komponenten sind klar getrennt, zeigen aber zusätzliche Feinstruktur. Eine vorläufige Auswertung ergibt S -Werte, die mit den aus den Brechungsindizes ermittelten (Abb. 1) übereinstimmen. Die Feinstruktur zeigt, daß auch hier das System nur näherungsweise als einfaches Zweispinsystem behandelt werden darf. Für die genauere Auswertung sind umfangreichere Rechnungen notwendig.

²⁰ Interatomic Distances, L. E. SUTTON, The Chemical Society, London 1958.