

Dielektrische Untersuchungen an kristallin-flüssigen Phasen im Mikrowellenbereich

Teil I: Messungen an zwei Azophenoläthern *

ALBERT AXMANN

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **21 a**, 290—295 [1966] ; eingegangen am 12. November 1965)

Eine Apparatur zur Messung der komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1^* und ϵ_2^* von nematischen Schichten, die durch ein homogenes Magnetfeld von 4,5 kGauß ausgerichtet sind, wird beschrieben. Mit ihr werden Messungen an 4,4'-Di-n-hexoxy-azobenzol und an 4,4'-Di-n-octoxy-azobenzol bei Frequenzen von ca. 10 GHz, 20 GHz und 40 GHz ausgeführt. Die mittlere Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls sowie das Dipolmoment nach ONSAGER werden aus der in der isotropen Phase gemessenen Dielektrizitätskonstanten berechnet. Die Relaxationszeiten, mit denen die Dipolorientierungen in der nematischen und in der isotropen Phase verbunden sind, werden ermittelt und diskutiert.

Die physikalischen Eigenschaften von kristallin-flüssigen Phasen waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ¹. Insbesondere an nematischen Phasen wurden viele dielektrische Messungen bei Radiofrequenzen durchgeführt ², jedoch nur wenige im Mikrowellengebiet ³⁻⁶. Mit Hilfe eines homogenen Magnetfeldes von mindestens 2 kGauß läßt sich eine homogen geordnete nematische Schicht herstellen. Sie ist optisch und dielektrisch einachsig. Die Symmetrieachse liegt parallel zum ordnenden Magnetfeld und wird mit dem Index 1, alle dazu senkrechten Richtungen, die aus Symmetriegründen gleichwertig sind, werden mit dem Index 2 gekennzeichnet. Von dem hier untersuchten 4,4'-Di-n-hexoxy-azobenzol und dem 4,4'-Di-n-octoxy-azobenzol liegen Messungen im Radiofrequenzbereich vor ⁷. Die Anisotropie der statischen Hauptdielektrizitätskonstanten $\Delta\epsilon' = \epsilon_1' - \epsilon_2'$ konnte an Hand einer erweiterten ONSAGER-Theorie ⁸ erklärt werden. Über Dispersionserscheinungen, die im Mikrowellengebiet zu erwarten sind, war bisher nichts bekannt.

I. Experimenteller Teil

a) Substanzen

Die Herstellung der Substanzen erfolgte durch Verätherung von p-Azophenol mit Alkyljodid nach GAB-

LER ⁹. Sie wurden durch Umkristallisation aus einem Methanol-Benzol-Gemisch gereinigt. Die Umwandlungspunkte sind in Tab. 1 aufgeführt.

-alkyloxy-	Schmelzpunkt °C	Klärpunkt °C
-hexyloxy-	102,5	114,8
-octyloxy-	100,0	113,2

Tab. 1. Phasenumwandlungspunkte der untersuchten 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzole.

b) Apparatur

Die Dielektrizitätskonstanten werden bei Frequenzen von ca. 10 GHz, 20 GHz und 40 GHz nach der POLEY-Methode ¹⁰ gemessen. In Abb. 1 ist das Blockschaltbild der Apparatur, die im Prinzip bei allen drei Frequenzen gleich aufgebaut ist, gezeichnet. In einem Klystron wird eine mit 1000 Hz rechteckförmig amplitudenmodulierte Mikrowelle erzeugt, die über ein System von Hohlleitungselementen der Meßzelle zugeführt wird. Die Hohlleiter haben rechteckigen Querschnitt; in ihnen wird die H_{10} -Welle angeregt. Vor der Zelle, welche die zu untersuchende Substanz enthält, befindet sich die Meßleitung. Mit ihr wird das Stehwellenverhältnis $\eta = E_{\max}/E_{\min}$ auf der Leitung als Funktion von der Schichtdicke d der Substanz aufgenommen. Die Schichtdickenänderung wird durch Verschieben des Kurzschlußkolbens in der Zelle vorgenommen. Ein Teil der Energie wird über einen Kreuzkoppler einem Absorptionsfrequenzmesser zugeleitet. Zur Entkopplung von

* In Teil II dieser Arbeit werden einige Azoxyphenoläther untersucht.

¹ Eine Darstellung des gesamten Gebietes findet man in G. W. GRAY, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London 1962.

² Zusammenfassende Darstellungen: W. KAST, *Z. Krist.* **79**, 146 [1931] und *Angew. Chem.* **67**, 592 [1955].

³ E. F. CARR u. R. D. SPENCE, *J. Chem. Phys.* **22**, 1481 [1954].

⁴ E. F. CARR, *J. Chem. Phys.* **37**, 104 [1962].

⁵ E. F. CARR, *J. Chem. Phys.* **38**, 1536 [1963].

⁶ E. F. CARR, *J. Chem. Phys.* **39**, 1979 [1963].

⁷ W. MAIER u. G. MEIER, *Z. Elektrochem.* **65**, 556 [1961].

⁸ W. MAIER u. G. MEIER, *Z. Naturforschg.* **16 a**, 262 [1961].

⁹ R. GABLER, *Über den Einfluß des Molekülbaus auf die kristallin-flüssigen Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Dittert, Dresden 1939.

¹⁰ J. PH. POLEY, Dissertation Delft 1955.



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 digitalized 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.

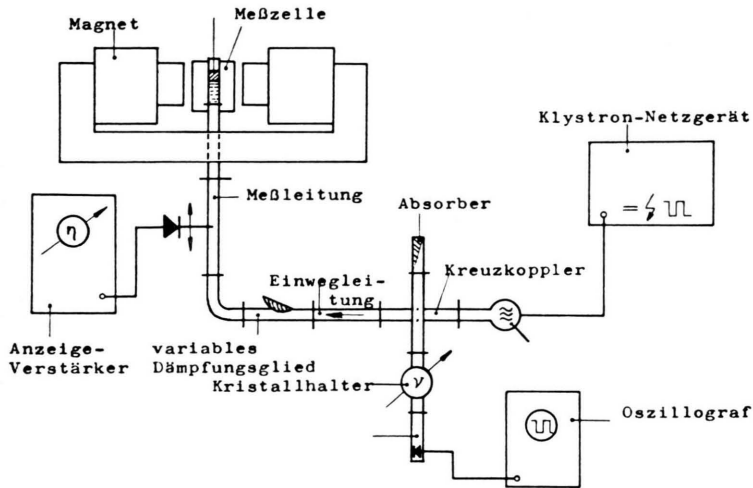


Abb. 1. Blockschaltbild der Hohlleiteranordnung zur Messung der Hauptdielektrizitätskonstanten von magnetisch orientierten nematischen Schichten.

Zelle und Klystron dient eine Einwegleitung. An einem variablen Dämpfungsglied kann die Leistung so begrenzt werden, daß die Diode der Meßleitung nur im quadratischen Teil ihrer Kennlinie betrieben wird. Die Meßzelle in der Ausführung für das Frequenzband von 26,5 bis 40 GHz wird in Abb. 2 gezeigt. Die Zellen für die beiden anderen Frequenzbänder sind prinzipiell gleich aufgebaut. Die Substanz befindet sich in einem auf wenige μ genau gearbeiteten, an der Unterseite mit einer Glimmerplatte abgeschlossenen Hohlleiter aus Reinsilber, in welchem ein Kurzschlußschieber bewegt werden kann. In die Platte 1 ist eine Nut eingelassen; sie wird durch eine Platte 2 abgedeckt. Zwei miteinander verschraubte Bleche 3 und 4 halten beide Teile zusammen. An diesen Silberhohlleiter ist an der Unterseite ein Hohlleiterstück 5 angeschraubt. Die Flanschverbindung ist durch ein wenige hundertstel mm starkes Glimmerplättchen 6 abgedichtet. Alle Fugen sind außen weich zugelötet. Diese Anordnung ist an den Rohren 5 und 7 in einem zylindrischen Gefäß aus Messing aufgehängt, durch welches zur Heizung des Meßraumes Silikonöl von niedriger Viskosität aus einem Umlaufthermostaten gepumpt wird. Das Einlaufrohr 9 ist bis kurz über den Boden herabgeführt, der Auslauf befindet sich im Deckel, so daß eine gute Umlängung des Öles erreicht wird. Zur Wärmeisolation ist der Thermostatenmantel mit einer Korkschieber 10 umgeben. Die Rohre 5 und 7 sind aus Edelstahl; dank seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit liegt die Temperaturinhomogenität im Meßraum unter $0,01^\circ\text{C}$ bis $0,1^\circ\text{C}$, je nach Größe des Hohlleiterquerschnitts. Zwischen 80°C und 140°C ist die zeitliche Temperaturkonstanz besser als $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Die Temperatur wird mit einem Thermometer gemessen, welches in ein unten verschlossenes, mit Silikonöl gefülltes Kupferrohr 11, das an einer Edelstahldurchführung 12 angebracht ist, gesteckt wird. Der Kurzschlußschieber 13 aus Edelstahl ist sehr

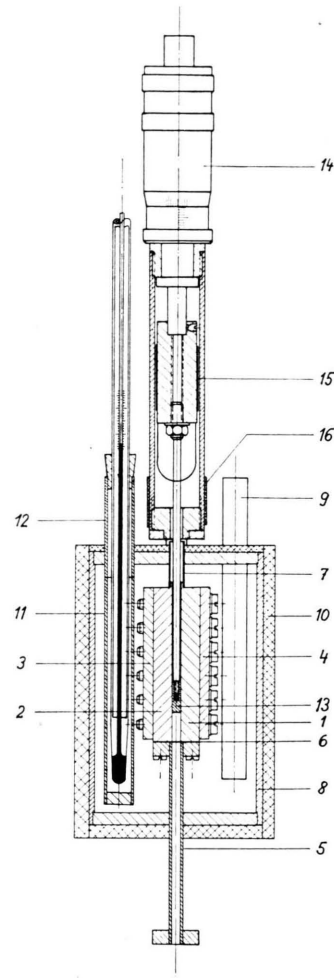


Abb. 2. Meßzelle für den Frequenzbereich von 26,5 GHz bis 40 GHz.

genau in den Silberhohlleiter eingepaßt, so daß ein von der Stellung des Schiebers unabhängiger, definierter und nahezu idealer Kurzschluß erzielt wird. Die Längskanten des Schiebers sind gebrochen, damit die Schmelze beim Bewegen desselben ausweichen kann. Der Schieber wird mit der Mikrometerschraube 14 über ein geeignetes Gestänge, das, um eine Wärmeabfuhr zu vermeiden, mit den Heizwicklungen 15 und 16 versehen ist, angetrieben.

Die Wandverluste im Edelstahlhohlleiter 5 sind nicht vernachlässigbar. Aus der Leitungstheorie berechnet man für die Korrektur des Stehwellenverhältnisses:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1/\eta_g - 1/\eta_v}{1 - 1/(\eta_g \eta_v)};$$

η_g ist der auf der Meßleitung erhaltene Wert, η_v ist ein Korrekturwert, den man durch Extrapolation der Minimalwerte der Kurve $1/\eta_g = F(d)$ auf die Schichtdicke 0 erhält. Diese Beziehung geht für große η_v

(geringe Leitungsverluste) in die bekannte Form¹¹ $1/\eta = 1/\eta_g - 1/\eta_v$ über. Die Bestimmung von

$$\tan \Delta/2 = \varepsilon'' / \{ \varepsilon' - (\lambda_v/\lambda_c)^2 \}$$

(λ_v : Freiraumwellenlänge im Vakuum, λ_c : Grenzwellenlänge im Hohlleiter) erfolgt nicht über die von POLEY angegebenen Diagramme, sondern nach der sich ebenfalls aus der Leitungstheorie ergebenden Formel:

$$\tan \frac{\Delta}{2} = \frac{\Re \Im \{ \lambda_H / (\eta_k \cdot \lambda_1) \}}{k \pi}$$

Sie ist für Substanzen mit niedrigen dielektrischen Verlusten besser geeignet. Dabei sind: η_k der Maximalwert der Funktion $\eta = F(d)$ k -ter Ordnung, λ_H die Hohlleiterwellenlänge im Vakuum, λ_1 die Wellenlänge im Hohlleiter, der mit Substanz ausgefüllt ist. λ_1 kann für die hier auftretenden Werte von $\tan \Delta/2$ mit sehr guter Genauigkeit gleich dem Abstand der Maxima der Kurve $\eta = F(d)$ gesetzt werden, wie neuerdings MECKE¹² nachgewiesen hat.

Die Leistungsfähigkeit der Apparatur wurde an Benzol und Naphthalin (beide von Riedel de Haën: Benzol für Analyse und Naphthalin reinst, sublimiert) geprüft. Die ε' -Werte von Benzol bei den Frequenzen 9,70 GHz, 20,00 GHz und 35,86 GHz bei 20 °C streuen um den von MECKE und JOECKLE¹³ angegebenen Wert 2,2833 um etwa 0,5%. ε'' ist kleiner als 10^{-3} . ε' von Naphthalin ist in Abb. 3 über der Temperatur aufgetragen. Der von MÜLLER¹⁴ bei 1 MHz und 85 °C gemessene Wert ist ebenfalls eingetragen. Mit Hilfe der einge-

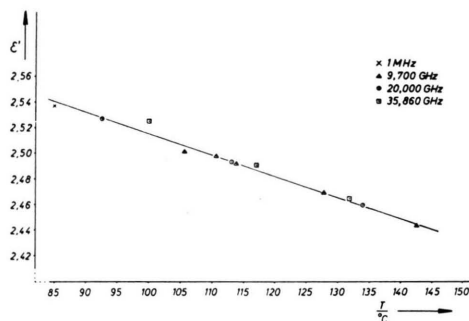


Abb. 3. Dielektrizitätskonstante von Naphthalin in Abhängigkeit von der Temperatur.

zeichneten Geraden ist für verschiedene Temperaturen das zugehörige ε' interpoliert worden. Mit den Dichtewerten aus den Critical Tables¹⁵ wurde die Molekularpolarisation

$$P = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

berechnet. Die Werte sind in Tab. 2 eingetragen. Der Anstieg von P mit der Temperatur im untersuchten Bereich liegt unter 0,5%. Er muß durch die Fehler von ε' und ρ erklärt werden. Eine Verunreinigung mit

Dipolmolekülen müßte nämlich einen entgegengesetzten Temperaturgang nach sich ziehen.

T °C	ε'	ρ gcm ⁻³	P cm ⁻³
95,0	2,5238	0,9662	44,68
105,0	2,5071	0,9583	44,72
115,0	2,4908	0,9501	44,78
125,0	2,4741	0,9419	44,83
135,0	2,4577	0,9334	44,90

Tab. 2. Molekularpolarisation von Naphthalin bei verschiedenen Temperaturen.

d) Ergebnisse

Die Dielektrizitätskonstanten sind in den Abbildungen 4 bis 7 über der Temperatur aufgetragen. Die nematische Phase wurde in ihrem ganzen Existenzbereich untersucht. In der isotropen Phase wurden nur Messungen bei Temperaturen bis zu einigen Graden über dem Klärpunkt ausgeführt. Der Fehler der ε' -Werte liegt unter 1%, derjenige der ε'' -Werte unter 4%. Die Abnahme sowohl der Real- als auch der Imaginärteile aller drei Dielektrizitätskonstanten mit steigender Frequenz weist darauf hin, daß hier ein Dispersionsgebiet für ε_1' , ε_2' und ε_{13}' ausläuft.

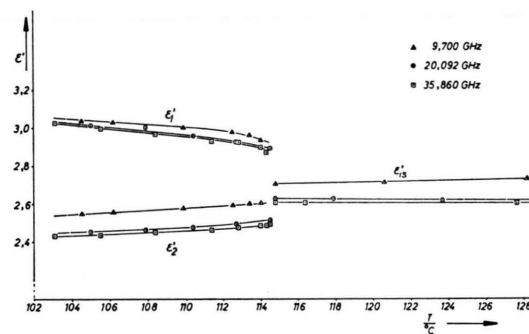


Abb. 4. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-hexoxy-azobenzol.

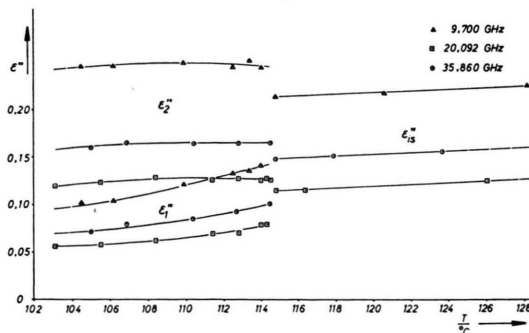


Abb. 5. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-hexoxy-azobenzol.

¹¹ Sie ist beispielsweise zu finden in¹⁰ und T. W. DAKIN u. C. W. WORKS, J. Appl. Phys. **18**, 789 [1947].

¹² W. MECKE, Dissertation Freiburg 1963.

¹³ R. MECKE u. R. JOECKLE, Z. Elektrochem. **66**, 255 [1962].

¹⁴ F. H. MÜLLER, Phys. Z. **38**, 283 [1937].

¹⁵ Critical Tables, 1. Aufl. **30**, 1928.

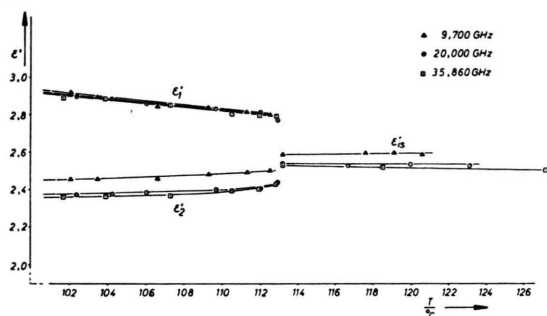


Abb. 6. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-octoxy-azobenzol.

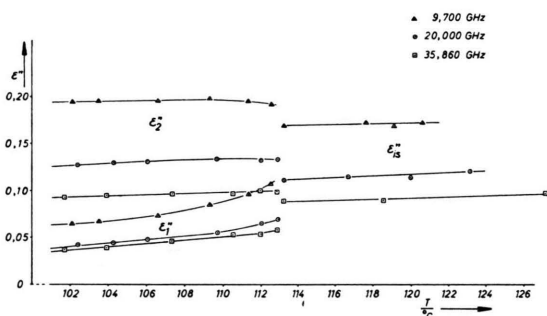


Abb. 7. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-octoxy-azobenzol.

II. Auswertung und Diskussion

a) Berechnung der mittleren Polarisierbarkeiten und der Dipolmomente

Für eine Temperatur möglichst nahe am Klärpunkt und eine um 10 °C höher liegende wurden aus den in der isotropen Phase gemessenen Dielektrizitätskonstanten zusammen mit den statischen Werten von MAIER und MEIER⁷ COLE-Kreise¹⁶ gezeichnet. Sie sind in den Abbildungen 8 und 9 mit enthalten.

Der linke Schnittpunkt jedes Kreises mit der ϵ' -Achse liefert den dazu gehörenden Wert $\epsilon'_{\infty is}$. Aus diesem wird nach der CLAUSIUS-MOSOTTI-Beziehung

$$\frac{\epsilon_{\infty is} - 1}{\epsilon_{\infty is} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \bar{\alpha}$$

die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ und aus der ONSAGER-Beziehung¹⁷

$$\left(\frac{\epsilon_{0 is} - 1}{\epsilon_{0 is} + 2} - \frac{\epsilon_{\infty is} - 1}{\epsilon_{\infty is} + 2} \right) \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{3 \epsilon_{0 is} (\epsilon_{\infty is} + 2)}{(2 \epsilon_{0 is} + \epsilon_{\infty is}) (\epsilon_{0 is} + 2)} \frac{4\pi N_L \mu^2}{9 k T}$$

das Dipolmoment μ berechnet. Dabei ist M das Molekulargewicht, ρ die Dichte, N_L die LOSCHMIDTSche

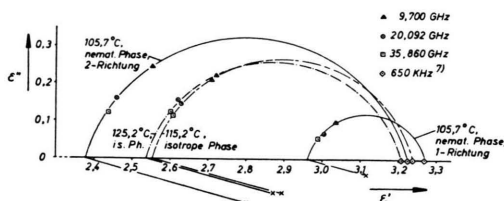


Abb. 8. 4,4'-Di-n-hexoxy-azobenzol: COLE-Kreise.

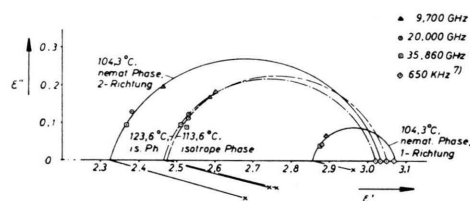


Abb. 9. 4,4'-Di-n-octoxy-azobenzol: COLE-Kreise.

Zahl und $\epsilon_{0 is}$ die statische Dielektrizitätskonstante. Bei jedem Molekül differieren die bei den zwei Temperaturen bestimmten Werte von $\bar{\alpha}$ um weniger als 1%. Die Werte in Klammern wurden von MAIER und MEIER⁷ aus der experimentell von AUWERS und HEIMKE¹⁹ bestimmten Molrefraktion von 4-Äthoxy-azobenzol durch Hinzuaddieren der tabellierten Bei-

-alkyloxy-	T °C	$\epsilon_{0 is}$	$\epsilon_{\infty is}$	ρ gcm ⁻³	$\bar{\alpha} \cdot 10^{25}$ cm ³	μ D	μ_L D
-hexyloxy-	115,2	3,239	2,554	0,9493 ¹⁸	534	1,59	1,66
	125,2	3,207	2,537	0,9406	(520) 539	1,60	
	113,6	3,048	2,475	0,9305 ⁷	608	1,60	
-octyloxy-	123,6	3,021	2,464	0,9215	(600) 609	1,61	1,72

Tab. 3. Mittlere Polarisierbarkeiten und Dipolmomente der untersuchten 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzole.

¹⁶ K. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 342 [1941].

¹⁷ L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

¹⁸ F. LINSERT, Diplomarbeit Halle/Saale 1945.

¹⁹ K. v. AUWERS u. P. HEIMKE, Chem. Ber. **61**, 1030, 1037 [1928].

träge der Molrefraktionen der noch fehlenden Atome berechnet. Diese Methode berücksichtigt experimentell den sonst aus Tabellenwerten nur recht ungenau zu erfassenden Anteil der π -Elektronen des konjugierten Systems, so daß eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten von $\bar{\alpha}$ zu beobachten ist. Bei der höheren Temperatur ergeben sich etwas größere Dipolmomente. Die Abweichung muß damit erklärt werden, daß das ONSAGER-Modell auf stark vereinfachenden Annahmen beruht. Berücksichtigt man die Genauigkeit solcher Dipolmomentbestimmungen, so kann man die Momente beider Moleküle als gleich bezeichnen. Die von MAIER und MEIER⁷ aus Messungen an benzolischen Lösungen unter Benützung ihrer Werte von $\bar{\alpha}$ bestimmten Dipolmomente wurden auf die hier erhaltenen $\bar{\alpha}$ -Werte umgerechnet. Sie sind in der Spalte μ_L der Tabelle 3 eingetragen. Sie weichen voneinander ab und sind größer als die nach ONSAGER berechneten Momente.

b) Relaxationszeiten

Die Bestimmung der Relaxationszeiten erfolgt in der isotropen Phase wieder bei den Temperaturen, wo auch die Dipolmomente berechnet wurden. In der kristallinflüssigen Phase werden die Temperaturen so gewählt, daß beide Substanzen denselben nematischen Ordnungsgrad $S = 0,547$ besitzen. S ist zwar aus Messungen des dichroitischen Verhältnisses im Ultrarot für die Hexylverbindung bekannt²⁰, jedoch wurde der Ordnungsgrad von p-Azoxyanisol eingehender untersucht^{20, 21}, so daß es nahe liegt, nach geeigneter Umrechnung der Temperaturskala diese Werte auch für die hier untersuchten Azophenoläther zu verwenden. Nach MAIER und SAUPE²² gehört in der nematischen Phase unabhängig von der Substanz zu gleichem Verhältnis $TV^2/T_k V_k^2$ derselbe Ordnungsgrad. Dabei ist T die absolute Temperatur und

V das Molvolumen; die mit dem Index k versehenen Werte gelten am Klärpunkt. Die Darstellung von ε_1^* und ε_2^* in der komplexen Ebene ergibt COLE-Kreise, die ebenfalls in den Abbildungen 8 und 9 enthalten sind. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. β ist der COLESche Verteilungsparameter; die Indizes 1 und 2 gelten für die nematische, der Index is für die normalflüssige Phase. Der Fehler von τ_2 und τ_{is} liegt unter 10%, derjenige von τ_1 unter 20%.

Das permanente Dipolmoment setzt sich aus den Momenten der beiden OC_nH_{2n+1} -Gruppen zusammen, die um die para-Achse der Benzolringe drehbar sind. Die Komponenten in para-Richtung ergeben als Summe 0, so daß nur die dazu senkrechten Komponenten μ_{\perp} zur Orientierungspolarisation beitragen. Die para-Achsen der Benzolringe und die Moleküllängsachse haben nicht die gleiche Richtung. Definiert man die Verbindungslinie der Schwerpunkte der beiden O-Atome als Längsachse, so hat man eine für alle Moleküle der homologen Reihe einheitliche Bezugssachse, die kaum von der tatsächlichen Längsachse abweicht und mit der Richtung der para-Achsen einen Winkel von 6° bildet. Dadurch liefert die Komponente von μ_{\perp} in Längsrichtung auch bei vollständiger nematischer Ordnung einen Beitrag zur Orientierungspolarisation in 1-Richtung. Entsprechend liefert die Querkomponente von μ_{\perp} einen solchen in 2-Richtung. In beiden Richtungen kann sich die BOLTZMANN-Verteilung durch Rotation der Endgruppen um die para-Achsen einstellen. Auch bei unvollständiger nematischer Ordnung kann die Dipolorientierung über den inneren Freiheitsgrad erfolgen. Doch bildet dann μ_{\perp} mit der Vorzugsrichtung im Mittel einen kleineren Winkel, so daß die Höhe der ε_1 -Dispersionsstufe zu-, diejenige der ε_2 -Stufe jedoch abnimmt. Daher ist es zweckmäßig, beide Substanzen

-alkyloxy-	T °C	$\tau_1 \cdot 10^{11}$ sec	β_1	$\tau_2 \cdot 10^{11}$ sec	β_2	$\tau_{is} \cdot 10^{11}$ sec	β_{is}
-hexyloxy-	105,7	3,65	0,17	4,49	0,17	—	—
	115,2	—	—	—	—	3,95	0,17
	125,2	—	—	—	—	3,42	0,17
-octyloxy-	104,3	4,35	0,17	4,71	0,17	—	—
	113,6	—	—	—	—	4,32	0,17
	123,6	—	—	—	—	3,73	0,17

Tab. 4. Relaxationszeiten der beiden Moleküle aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzole.

²⁰ W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Elektrochem. **64**, 689 [1960].

²¹ A. SAUPE u. W. MAIER, Z. Naturforsch. **16 a**, 816 [1961].

²² W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **15 a**, 287 [1960].

im gleichen Ordnungszustand zu untersuchen. Danach erwartet man für τ_1 und τ_2 dieselben Werte. Dieses Ergebnis erhält man auch innerhalb der Fehlergrenzen bei beiden Molekülen. In der isotropen Phase findet man die bekannte Abnahme der Relaxationszeit mit der Temperatur. Da auch hier die Dipolorientierung durch Drehung der Endgruppen erfolgen kann, ergeben sich für τ_{is} ähnliche Werte wie in der nematischen Phase. Die Relaxationszeit nimmt mit wachsender Molekülgröße zu; daher sind die Werte für das Octoxy-Molekül größer als diejenigen für das Hexoxy-Molekül. Für diese Betrachtung spielen die Unterschiede in den Temperaturen, für welche die sich entsprechenden Werte beider Moleküle angegeben sind, wegen ihrer Kleinheit keine Rolle. Da der Dipolorientierungsmechanismus in allen drei Fällen gleich ist, so ist auch hier der Verteilungsparameter β gleich. Das Auftreten einer Verteilung von Relaxationszeiten muß dem Verdrehen von Teilen der Endgruppen zugeschrieben werden, die zumindest bei einem Teil der Moleküle anzutreffen sein wird.

Demnach ist der in Abb. 10 dargestellte Verlauf der Haupt-Dielektrizitätskonstanten mit der Frequenz im untersuchten Bereich zu erwarten. Die gestrichel-

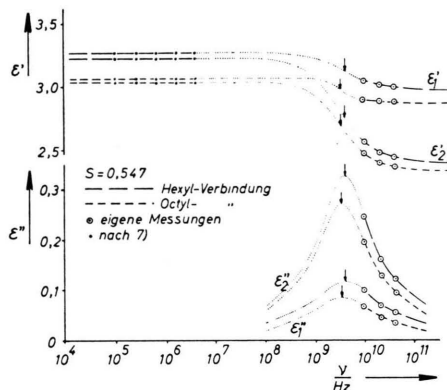


Abb. 10. Abhängigkeit der beiden Hauptdielektrizitätskonstanten von der Frequenz.

ten Kurventeile sind experimentell noch nicht nachgewiesen. Die Pfeile geben diejenige Frequenz an, für welche $2\pi\nu\tau_1 = 1$ beziehungsweise $2\pi\nu\tau_2 = 1$ ist. Die Anisotropie der Verschiebungspolarisation ist positiv, aber ihr Betrag ist größer als derjenige der Anisotropie der Orientierungspolarisation, die negativ ist. Die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten ist daher im ganzen untersuchten Frequenzbereich positiv. Im Mikrowellengebiet fällt die Orientierungspolarisation weg; daher nimmt die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten noch zu und erreicht den allein durch die Verschiebungspolarisation bedingten Wert.

Schluß

Die Ergebnisse dieser Arbeit seien hier nochmals zusammengefaßt: Aus der in der isotropen Phase gemessenen Dielektrizitätskonstanten kann die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ des Einzelmoleküls direkt ermittelt werden. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit bekannten Werten überein, welche aus der experimentell bestimmten Molrefraktion von 4-Äthoxy-Azobenzol durch Hinzuaddieren der tabellierten Molrefraktionen der noch fehlenden Atome berechnet wurden. Nach der ONSAGER-Beziehung werden ebenfalls aus der Dielektrizitätskonstanten für die normalflüssige Phase die permanenten Dipolmomente beider Moleküle berechnet und als gleich groß gefunden. Sie stimmen grob mit bekannten, an Lösungen gemessenen Werten überein, welche auf den obigen Wert von $\bar{\alpha}$ umgerechnet wurden. Die Relaxationszeiten bei beiden Magnetfeldstellungen in der nematischen Phase sind gleich, da sich die beiden Partialmomente der Endgruppen durch Rotation dieser Gruppen um die para-Achsen der Benzolringe im elektrischen Feld in beiden Fällen, ebenso wie in der isotropen Phase, orientieren können.

Herrn Professor Dr. R. MECKE danke ich für sein stetiges Interesse sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.