

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 17 February 2013, At: 06:02

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

Berechnung der molekularen Hauptpolarisierbarkeiten von einigen 4, 4'-Di-n-alkoxy-azobenzolen und einigen 4, 4'-Di-n-alkoxyazoxybenzolen aus den Hauptdielektrizitätskonstanten der nematischen Schichten

A. Axmann^a

^a Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg, Br.

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: A. Axmann (1968): Berechnung der molekularen Hauptpolarisierbarkeiten von einigen 4, 4'-Di-n-alkoxy-azobenzolen und einigen 4, 4'-Di-n-alkoxyazoxybenzolen aus den Hauptdielektrizitätskonstanten der nematischen Schichten, *Molecular Crystals*, 3:4, 471-478

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406808082892>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Berechnung der molekularen Hauptpolarisierbarkeiten von einigen 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzolen und einigen 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzolen aus den Hauptdielektrizitätskonstanten der nematischen Schichten

A. AXMANN

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg/Br.

Received November 7, 1967

Abstract—The principal molecular polarizabilities of some molecules of the 4,4'-di-n-alkyloxy-azobenzenes and of the 4,4'-di-n-alkyloxy-azoxybenzenes are calculated of the high frequency dielectric constants $\epsilon_{1\infty}$ and $\epsilon_{2\infty}$ of the magnetically oriented nematic liquid crystals. The increases of the principal polarizabilities of such molecules in complete trans-forms by adding CH_2 groups to the alkyl chains are known from an estimation. By comparing these values to the differences between the principal polarizabilities of the investigated molecules it follows that the molecules in the liquid crystals are in a stretched form.

Eine Reihe organischer Verbindungen weist neben dem kristallfesten und dem normalflüssigen Zustand eine oder mehrere kristallinflüssige Phasen auf, in welchen diese Stoffe zwar flüssig sind, mit der Anisotropie bestimmter physikalischer Eigenschaften jedoch ein Merkmal besitzen, das normalerweise nur bei festen Kristallen auftreten kann. Wie aus bisherigen Untersuchungen¹ zu schließen ist, neigen nur Moleküle von langgestreckter Form zur Bildung von kristallinflüssigen Phasen. In der nematischen

Phase—nur diese ist hier von Interesse—stellen sich die Moleküle mit ihren Längsachsen nahezu parallel ein, besitzen aber die Möglichkeit zu diffundieren. Die Vorzugsrichtung der Orientierung fällt mit der optischen Achse der nematischen Schicht zusammen. Die Güte der Ordnung kann zum Beispiel nach Maier und Saupe² durch eine einzige Größe, den nematischen Ordnungsgrad $S = \frac{3}{2} \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{2}$, beschrieben werden, wenn mit θ der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der optischen Achse bezeichnet wird. $\overline{\cos^2 \theta}$ ist der über alle Winkel gemittelte Wert von $\cos^2 \theta$. Bei idealer nematischer Ordnung ist $\theta = 0$ und $S = 1$; isotrope Achsenverteilung wird durch $S = 0$ gekennzeichnet. Trägt man S über $(T_n \cdot V_n^2)/(T_{n,k} \cdot V_{n,k}^2)$ auf, so erhält man nach Maier und Saupe³ eine für alle nematischen Substanzen gültige Kurve. Dabei ist T_n diejenige Temperatur in der nematischen Phase, zu welcher das Molvolumen V_n gehört; $T_{n,k}$ und $V_{n,k}$ sind die Werte am Klärpunkt.

In zwei früheren Arbeiten^{4, 5} wurden für 4,4'-Di-n-hexoxy- und -octoxy-azobenzol sowie für 4,4'-Di-n-methoxy-(*p*-Azoxyanisol), -butoxy-, -hexoxy- und -heptoxy-azoxybenzol auf diese Weise die Temperaturen berechnet, zu welchen der Ordnungsgrad $S = 0,547$ gehört. Dabei wurde von den auf theoretischem Wege von Saupe und Maier⁶ gefundenen Werten des Ordnungsgrades von *p*-Azoxyanisol ausgegangen. Sie stimmen mit den aus Protonenresonanzmessungen und den aus der diamagnetischen Suszeptibilität ermittelten Ordnungsgraden dieser Substanz recht gut überein.⁶ Die molekularstatistische Theorie von Maier und Saupe^{3, 7} wurde durch die Untersuchungen von Maier und Markau⁸ an einigen Diensäuren gut bestätigt. Die aus Ultrarotmessungen⁹ bekannten Ordnungsgrade vom Azoheptylätber sowie von *p*-Azoxyanisol und vom Azoxyheptylätber stimmen innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenzen mit den in 4 und 5 berechneten Werten überein. Ein Fehler von 10% in S verursacht bei den Hauptpolarisierbarkeiten nur einen zusätzlichen Fehler von 1 bis 2%. In 4 und 5 sind die Hauptdielektrizitätskonstanten von magnetisch orientierten nematischen Schichten für verschiedene Mikrowellenfrequenzen angegeben. Dort wurden für ϵ_1^* und ϵ_2^* (Magnet-

feld parallel beziehungsweise senkrecht zur Achse der kristallinflüssigen Ordnung) Cole-Cole-Kreise gezeichnet, welchen die Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{1\infty}$ und $\epsilon_{2\infty}$ der hochfrequenten Seite der beobachteten Dispersionsstufen entnommen worden sind. Aus diesen Werten konnten die Hauptpolarisierbarkeiten α_l (in Längsrichtung des Moleküls) und α_q (Mittelwert aus den beiden Querpolarisierbarkeiten, da die Wahrscheinlichkeit der Querachsenorientierung rotationssymmetrisch zur Längsachse ist) berechnet werden.

α_l und α_q könnten an einer vollständig orientierten nematischen Schicht direkt durch Messung der beiden Hauptdielektrizitätskonstanten erhalten werden. An unvollständig geordneten nematischen Schichten erhält man Werte α_1 und α_2 , die nach Saupe und Maier⁶ durch die Beziehung $\alpha_l - \alpha_q = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ mit den Hauptpolarisierbarkeiten des Moleküls verknüpft sind. α_1 und α_2 können aus $\epsilon_{1\infty}$ und $\epsilon_{2\infty}$ berechnet werden. Dabei kann wegen der starken Anisotropie der nematischen Schichten die Clausius-Mosotti-Beziehung nicht mehr verwendet werden. Saupe und Maier⁶ schlugen daher eine von Neugebauer¹⁰ für optisch einachsige Kristalle aus einem erweiterten Lorentz-Ansatz abgeleitete Beziehung zur Berechnung von α_1 und α_2 vor:

$$\alpha_1 = \frac{3V_n}{4\pi N_L} \cdot \frac{\epsilon_{1\infty} - 1}{\epsilon_{1\infty} + 2 - 2a(\epsilon_{1\infty} - 1)}$$

$$\alpha_2 = \frac{3V_n}{4\pi N_L} \cdot \frac{\epsilon_{2\infty} - 1}{\epsilon_{2\infty} + 2 + a(\epsilon_{2\infty} - 1)}$$

Unter der Annahme, daß die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ in der nematischen Phase gleich derjenigen in der isotropen Phase ist, berechneten sie a zu:

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

(Nur einer der beiden Werte von a liefert physikalisch sinnvolle Ergebnisse.)

$$R_1 = V_n \frac{\epsilon_{1\infty} - 1}{\epsilon_{1\infty} + 2}, \quad R_2 = V_n \frac{\epsilon_{2\infty} - 1}{\epsilon_{2\infty} + 2}, \quad R_{is} = \frac{\epsilon_{is} - 1}{\epsilon_{is} + 2}.$$

V_n und V_{is} bedeuten das Molvolumen in der nematischen und in der isotropen Phase. Weiterhin gilt $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_l + 2\alpha_q)$; wegen der obigen Annahme können hier die in 4 und 5 aus Messungen in der normalflüssigen Phase ermittelten Werte von $\bar{\alpha}$ verwendet werden.

Die Hauptpolarisierbarkeiten von *p*-Azoxyanisol wurden bei verschiedenem Ordnungsgrad ermittelt. Die Tabelle 1 enthält die Werte; sie stimmen untereinander überraschend gut überein.

TABELLE 1 Hauptpolarisierbarkeiten von *p*-Azoxyanisol bei verschiedenen Temperaturen (die Dichtewerte sind 3 entnommen, $T_k = 135,3$ °C, $\rho_{n,k} = 1,1485$ g cm⁻³)

T (°C)	$\epsilon_{1\infty}$	$\epsilon_{2\infty}$	ρ (g cm ⁻³)	a	S	$\alpha_l \cdot 10^{25}$ (cm ³)	$\alpha_q \cdot 10^{25}$ (cm ³)
120,0	3,53	2,86	1,1649	0,0727	0,581	464	292
125,3	3,48	2,87	1,1597	0,0550	0,547	463	303
130,0	3,48	2,87	1,1559	0,0296	0,508	454	307
134,0	3,46	2,89	1,1610	0,0353	0,465	461	303

α_l und α_q werden hauptsächlich durch $\epsilon_{1\infty}$ und $\epsilon_{2\infty}$ festgelegt, da a (und wie zuvor erwähnt S) einen geringen Einfluß auf das Ergebnis haben. In Tabelle 2 sind die Hauptpolarisierbarkeiten von zwei 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azobenzolen und in Tabelle 3 von vier 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzolen aufgeführt. Dabei gibt n die Anzahl der C-Atome in einer Endgruppe an, ρ ist die Dichte.

Die Strukturformel der beiden Molekültypen ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Moleküle aus der Azoxy-Reihe besitzen gegenüber den entsprechenden aus der Azo-Reihe ein zusätzliches Sauerstoffatom in der Mittelgruppe. Die Moleküle sind von gestreckter Form; daher ist die Polarisierbarkeit in Längsrichtung (α_l) größer als in Querrichtung (α_q). Maier und Meier¹⁴ gaben eine Abschätzung für die Zunahme dieser Hauptpolarisierbarkeiten α_l und α_q beim

TABELLE 2 Hauptpolarisierbarkeiten zweier Moleküle aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenazole

<i>n</i>	<i>T_k</i> (°C)	<i>ρ_{n,k}</i> (g cm ⁻³)	<i>T_n</i> (°C)	<i>ρ_n</i> (g cm ⁻³)	$\frac{T_n \cdot V_n^2}{T_{n,k} \cdot V_{n,k}^2}$	<i>S</i>	$\tilde{\alpha} \cdot 10^{25}$ (cm ³)			$\Delta\alpha_l \cdot 10^{25}$ (cm ³)		$\Delta\alpha_q \cdot 10^{25}$ (cm ³)		
							<i>ε_{1∞}</i>	<i>ε_{2∞}</i>	<i>α_l · 10²⁵</i> (cm ³)	Meßwerte Nach 14		Meßwerte Nach 14		
										<i>α_l · 10²⁵</i> (cm ³)	<i>α_q · 10²⁵</i> (cm ³)	<i>α_l · 10²⁵</i> (cm ³)	<i>α_q · 10²⁵</i> (cm ³)	
6	114,8	0,9531 ¹¹	105,7	0,9631 ¹¹	0,9564	0,547	2,961	2,378	537	758	104	95,6	426	57
8	113,2	0,9360 ¹²	104,3	0,9458 ¹²	0,9566	0,547	2,855	2,325	608	862			483	71

TABELLE 3 Hauptpolarisierbarkeiten von vier Molekülen aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzole

<i>n</i>	<i>T_k</i> (°C)	<i>ρ_{n,k}</i> (g cm ⁻³)	<i>T_n</i> (°C)	<i>ρ_n</i> (g cm ⁻³)	$\frac{T_n \cdot V_n^2}{T_{n,k} \cdot V_{n,k}^2}$	<i>S</i>	$\epsilon_{1\infty}$	$\epsilon_{2\infty}$	$\tilde{\alpha} \cdot 10^{25}$ (cm ³)	$\alpha_l \cdot 10^{25}$ (cm ³)	$\Delta\alpha_l \cdot 10^{25}$ (cm ³)		$\Delta\alpha_q \cdot 10^{25}$ (cm ³)		
											Meßwerte Nach 14		Meßwerte Nach 14		
1	135,3	1,1485 3	125,3	1,1597 3	0,9567	0,547	3,475	2,865	356	463	173	154	303	85	101,2
4	137,4	1,0195 ¹³	127,8	1,0301 ¹³	0,9566	0,547	3,070	2,516	472	636	105	95,6	388	60	71
6	128,0	0,9852 ¹³	118,4	0,9952 ¹³	0,9566	0,547	2,910	2,433	546	741			448	35	40,8
7	124,1	0,9712 ¹³	115,0	0,9817 ¹³	0,9563	0,547	2,848	2,423	587	794	53	37,2	483		

Verlängern der Endketten der Moleküle an. Dazu definierten sie die Verbindungslinie der Benzolringschwerpunkte als für alle Moleküle einheitliche Längsachse und nahmen an, daß die Alkylketten in der gestreckten all-trans-Form vorliegen würden. Verlängert man bei einem Molekül mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen in den Endketten, diese um je eine CH_2 -Gruppe, so ändern sich die Hauptpolarisierbarkeiten des Gesamtmoleküls um $\delta\alpha_l = 58,4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\delta\alpha_q = 30,2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Fügt man in

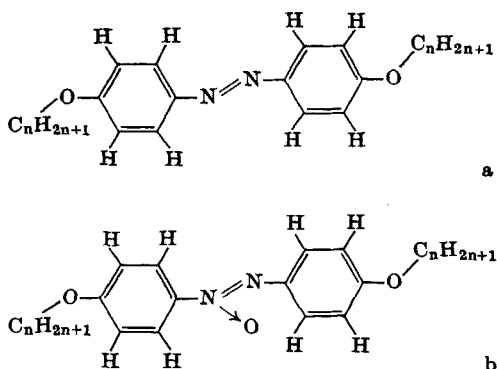


Abbildung 1. Struktur der Moleküle der 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzole und der 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzole.

Endgruppen mit gerader Anzahl von C-Atomen je eine CH_2 -Gruppe ein, so beträgt der Zuwachs von α_l und α_q $\delta\alpha_l = 37,2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\delta\alpha_q = 40,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Im ersten Fall steht nämlich die neu hinzutretende $\text{C}-\text{C}_\sigma$ -Bindung parallel zur Para-Achse und damit unter einem Winkel von 11° zur Längsachse; im zweiten Fall betragen diese Winkel 109° und 60° . Die CH_2 -Gruppe besitzt in Richtung der $\text{C}-\text{C}_\sigma$ -Bindung eine größere Polarisierbarkeit ($\delta\alpha_{||} = 30,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$) als senkrecht dazu ($\delta\alpha_{\perp} = 14,3 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$).¹⁴

In den Tabellen 2 und 3 sind die Änderungen der beiden molekularen Hauptpolarisierbarkeiten, die sich aus den experimentellen Werten (Spalten "Meßwerte") ergeben und die Werte von Maier und Meier¹⁴ nebeneinandergestellt. Die Polarisierbarkeitszunahmen in Längsrichtung liegen, wenn man vom Wert $6 \leftrightarrow 7$ bei der Azoxyreihe, der offensichtlich ungenau ist, absieht, durchweg um

etwa 10% über den von Maier und Meier berechneten. In Querrichtung dagegen liegen sie um circa 20% unter den berechneten Werten. Geht man von einer geraden Anzahl von C-Atomen in den Endgruppen aus, so nimmt beim Einbau je einer CH_2 -Gruppe α_i um nahezu den doppelten Betrag zu wie α_q . Im anderen Fall ist die Zunahme von α_i und α_q ungefähr gleich groß. Das vorliegende Zahlenmaterial reicht jedoch nicht aus, um diesen Sachverhalt bestätigen zu können. Bei langen Ketten kann wohl kaum angenommen werden, daß sie in der all-trans-Form vorliegen. Jedoch muß aus den hier gefunden Werten der Hauptpolarisierbarkeiten geschlossen werden, daß diese Moleküle in der kristallinflüssigen Phase vorwiegend von langgestreckter Form sein müssen.

Die NO-Bindung bei den Molekülen aus der Azoxyreihe steht unter einem Winkel von circa 65° zur Längsachse, wie man dem Kalottenmodell nach Stuart und Briegleb entnimmt. Daher ist zu erwarten, daß diese Moleküle eine nur gering größere Längspolarisierbarkeit und eine merklich größere Querpolarisierbarkeit als die aus der Azo-Reihe mit der gleichen Homologen-Nummer besitzen. Diese Tatsache tritt, da die Anzahl der untersuchten Moleküle nicht ausreichend ist, hier nicht hervor.

Herrn Dr. A. Saupe bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Die Arbeit konnte am Institut für Elektrowerkstoffe ausgeführt werden. Dessen Direktor, Herrn Professor Dr. R. Mecke, danke ich hierfür.

VERZEICHNIS DER FUßNOTEN

1. Eine zusammenfassende Darstellung findet man in: G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London (1962).
2. Maier, W. und Saupe, A., *Z. f. Naturforsch.* **13a**, 564 (1958).
3. Maier, W. und Saupe, A., *Z. f. Naturforsch.* **15a**, 287 (1960).
4. Axmann, A., *Z. f. Naturforsch.* **21a**, 290 (1966).
5. Axmann, A., *Z. f. Naturforsch.* **21a**, 615 (1966).
6. Saupe, A. und Maier, W., *Z. f. Naturforsch.* **16a**, 816 (1961).
7. Maier, W. und Saupe, A., *Z. f. Naturforsch.* **14a**, 882 (1959).
8. Maier, W. und Markau, K., *Z. f. Phys. Chem.* **NF 28**, 1205 (1960).

9. Maier, W. und Englert, G., *Z. f. Elektrochem.* **64**, 689 (1960).
10. Neugebauer, H. E. J., *Canad. J. Phys.* **18**, 292 (1950).
11. Linsert, F., Diplomarbeit Halle/Saale (1945).
12. Meier, G., Freiburg (private Mitteilung).
13. Sackmann, H., Halle/Saale (private Mitteilung).
14. Maier, W. und Meier, G., *Z. f. Elektrochem.* **65**, 556 (1961).