

# Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II

Von WILHELM MAIER \* und ALFRED SAUPE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg/Br.

(Z. Naturforschg. 15 a, 287—292 [1960]; eingegangen am 18. Februar 1960)

Die in Teil I gegebene molekular-statistische Theorie des nematischen Fernordnungszustands wird durch Einführen eines Nahordnungsparameters vervollständigt. Die der nematischen Ordnung entsprechenden Anteile der thermodynamischen Energiefunktionen werden berechnet. Man erhält einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem beim Übergang in die isotropflüssige Phase auftretenden Volumsprung und dem Ordnungsgrad, dem die nematische Phase bei Annäherung an den Klärpunkt zustrebt. Diese Beziehung läßt sich experimentell nachprüfen und gibt außerdem die Möglichkeit, den substanzcharakteristischen Parameter  $A$  der Theorie empirisch zu bestimmen. Berücksichtigt man die Größenordnung der bisher festgestellten Volumsprünge am Klärpunkt, so lassen sich drei vermutlich für alle nematischen Substanzen generell gültige Regeln bezüglich des Ordnungsgrades am Klärpunkt, des Zusammenhangs zwischen  $A$  und der Klärpunkttemperatur und bezüglich des Verlaufs des Ordnungsgrads im ganzen Existenzbereich der nematischen Phase ableiten.

In Teil I<sup>1</sup> wurde für den nur von  $\Theta$  und  $S$  abhängigen Teil der mittleren zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie eines beliebigen Moleküls (Index  $l$ ) im Innern einer nematischen Flüssigkeit folgender Ausdruck erhalten:

$$D(\Theta_l; S) = -\frac{A}{V^2} S(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l), \quad (1)$$

$\Theta$  = Winkel zwischen der ausgezeichneten Molekülachse (i. a. die Moleküllängsachse), mit der die Moleküle bei idealer nematischer Ordnung parallel zueinander liegen, und der optischen Achse der homogen orientierten nematischen Schicht.

$S = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \Theta}$  = nematischer Fernordnungsgrad. Es ließ sich zeigen, daß bei geeigneten positiven Werten von  $A/V^2$  diese Form der Wechselwirkung zu einer stabilen nematischen Ordnung führt und daß der Übergang von dieser Ordnung zu einer isotropen Orientierungsverteilung eine Phasenumwandlung 1. Art sein muß.

In dem hier vorliegenden zweiten Teil sollen nun die Energie- und Entropieverhältnisse untersucht werden und die daraus möglichen Folgerungen gezogen werden. Zuvor muß aber noch eine Korrektur an dem in Teil I aufgestellten Modell der nematischen Phase vorgenommen werden. Sie betrifft den Einfluß der sterisch bedingten Nahordnung.

## I. Berücksichtigung der sterisch bedingten Nahordnung

Bei den zur Bestimmung des Inneren Feldes durchgeführten Mittelungen ist die Nahordnung der Moleküle vernachlässigt worden. Zwei Arten derselben sind zu unterscheiden:

1. Da die Dispersionswechselwirkungen mit  $R^{-6}$  abfallen, wird der Winkel zwischen den Längsachsen zweier nahe benachbarter Moleküle im zeitlichen Mittel merklich kleiner sein als zwischen weiter entfernten Molekülen. Es muß also eine gewisse Nahordnung vorhanden sein, die ihre Existenz denselben Wechselwirkungen verdankt, welche auch die nematische Fernordnung verursachen und die daher sinnvollerweise als nematische Nahordnung zu bezeichnen ist. Sie kann nur durch eine exaktere statistische Theorie erfaßt werden, ist also in unserer reinen Fernordnungstheorie nicht enthalten. Letztere vermag – worauf schon in Teil I hingewiesen wurde – aus diesem Grunde Phänomene wie die bekannte abnormal große Lichtstreuung der meisten nematischen Phasen nicht wiederzugeben.

2. Unsere Theorie fordert als eine für das Auftreten des nematischen Ordnungszustandes entscheidende Eigenschaft eine charakteristische optische Anisotropie der einzelnen Moleküle. Eine nematische Phase könnte sich demnach im Prinzip auch bei kugelförmigen Molekülen bilden, sofern nur deren optische Anisotropie genügend stark wäre. Diese Behauptung scheint in völligem Gegensatz zu der allbekannten Erfahrung zu stehen, nach der alle Substanzen mit kristallinflüssigen Phasen durch eine ausgesprochen langgestreckte Form ihrer Moleküle gekennzeichnet sind. Tatsächlich besteht aber keine Diskrepanz; denn die als notwendig erkannte optische Anisotropie der geforderten Art findet sich eben nur bei gestreckt gebauten Molekülen,

\* Jetzt: Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg.

<sup>1</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. 14 a, 882 [1959].

wobei die ausgezeichnete Achse unseres Modells dann praktisch mit der Moleküllängsachse zusammenfällt. Wie anschaulich ohne weiteres einzusehen ist und wie es die Schüttelversuche von KAST, REHAAG und STUART<sup>2</sup> auch unmittelbar gezeigt haben, hat eine längliche Molekülform bei den in den flüssigen Phasen vorliegenden Packungsdichten eine ausgesprochene Nahordnung zur Folge, indem sich Gruppen von verhältnismäßig wenigen mit den Längsachsen einander parallel liegenden Molekülen bilden. Wir bezeichnen diese Art der Nahordnung im folgenden als „sterisch bedingte“ Nahordnung. Es sei ausdrücklich betont, daß die längliche Molekülform allein niemals zu einer nematischen Fernordnung führen kann – wie dies auch die erwähnten Schüttelversuche gezeigt haben.

Die sterisch bedingte Nahordnung läßt sich – allerdings in sehr stark vereinfachender Form – in unser Modell einbauen. Wir bezeichnen die Vorzugsrichtung der Längsachsen in einer sterisch bedingten Nahordnungsgruppe als Gruppenachse und nehmen an, daß innerhalb einer Gruppe alle Molekülachsen exakt parallel zur Gruppenachse orientiert seien. Die Drehung eines Moleküls ist damit von nun an mit der Drehung einer ganzen sterischen Nahordnungsgruppe verknüpft und so ist als Einheit bei der statistischen Behandlung nicht das einzelne Molekül, sondern die Gruppe anzusehen. Die mittlere Anzahl  $m$  von Molekülen pro Gruppe wird als temperaturunabhängige, substanzcharakteristische Konstante behandelt, die als zweiter anpaßbarer Parameter neben  $A$  in die Theorie eingeht. Zur Abschätzung ihrer Größe ist es plausibel, sich die sterische Nahordnungsgruppe als die kleinste Gruppe parallel liegender Moleküle vorzustellen, die angenähert Kugelform aufweist und sich demgemäß ohne wesentliche sterische Behinderung beliebig drehen kann. Im Falle des Azoxyanisols wird man z. B. etwa  $m = 4$  erwarten.

Für die die nematische Fernordnung bestimmende Wechselwirkung zwischen den Nahordnungsgruppen übernehmen wir Gl. (1) mit entsprechender Umdeutung des Faktors  $A/V^2$ . Die Rechtfertigung dieses plausibel erscheinenden Schrittes muß der experimentellen Nachprüfung überlassen bleiben. Es sei noch betont, daß die Gültigkeit der in Teil I durchgeführten Überlegungen durch die Einführung des

Nahordnungsparameters natürlich nicht berührt wird.

Mit der Einführung der Nahordnungsgruppen erhält eine bei der Ableitung von Gl. (1) benutzte Vereinfachung nachträglich noch ihre Rechtfertigung: In Teil I wurde beim Übergang von Gl. (8) auf Gl. (9) eine im Mittel kugelsymmetrische Verteilung der Molekülschwerpunkte angenommen, die aber mit der langgestreckten Molekülform eigentlich nicht verträglich ist. Da wir nun mit Nahordnungsgruppen rechnen, zwischen denen die sterische Behinderung entfällt, ist die Annahme einer kugelsymmetrischen Verteilung ihrer Schwerpunkte gerechtfertigt.

## II. Der Ordnungsanteil der freien Energie und der freien Enthalpie

Mit der Einführung des durch (1) erfaßten Inneren Feldes hat sich die weitere statistische Behandlung extrem vereinfacht. Die Bewegungen der einzelnen Gruppen sind als voneinander unabhängig zu betrachten und erfolgen so, als ob die Gruppen sich in einem äußeren Feld befänden, in dem sie die potentielle Energie (1) hätten.

Wir berechnen nun die Ordnungsanteile der Inneren Energie, der Entropie, der freien Energie und der freien Enthalpie und verstehen darunter den Energie- bzw. Entropieunterschied zwischen der nematischen Molekülanordnung (Index  $n$ ) und der unter gleichen äußeren Bedingungen (Temperatur und Volumen, bzw. Druck) als Gleichgewichtszustand ebenfalls möglichen isotropen Molekülachsenverteilung (Index  $i$ ):  $\Delta U \equiv U_n - U_i$  und entsprechend für  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  und  $\Delta G$ .

Der pro Mol berechnete Ordnungsanteil der Inneren Energie  $U$  ergibt sich zu

$$\Delta U = - \frac{1}{2} \frac{N_L}{m} \frac{A}{V_n^2} S^2. \quad (2)$$

Da wir die Wechselwirkung zwischen den Molekülen durch ein Inneres Feld ersetzen, können wir den Entropieanteil einer einzelnen Nahordnungsgruppe mit  $(\bar{E}/T) + k \ln Z$  ansetzen ( $\bar{E}$  = mittlere potentielle Energie einer einzelnen Nahordnungsgruppe) und für den Ordnungsanteil der Zustandssumme  $Z$  folgendermaßen schreiben:

$$Z_{\text{Ord}} = \text{const} \int_0^{\pi/2} \sin \Theta_l \cdot \exp(-D_l/kT) \cdot d\Theta_l. \quad (3)$$

Für den durch  $\overline{\sin^2 \Theta_l} = \overline{\sin^2 \Theta}$  gekennzeichneten Gleichgewichtszustand [vgl. Teil I, Gl. (13)] ist

<sup>2</sup> H. REHAAG u. H. A. STUART, Phys. Z. **38**, 1027 [1937]. – W. KAST u. H. A. STUART, Phys. Z. **40**, 714 [1939].

$\bar{E} = -AS^2/V_n^2$ ; man erhält somit als Ordnungsanteil der molaren Entropie:

$$\Delta S = \frac{N_L}{m} \left[ -\frac{1}{2} \frac{A}{kT V_n^2} S(2S+1) + k \ln I \left( \frac{AS}{kT V_n^2} \right) \right] \quad (4)$$

mit 
$$I \left( \frac{AS}{kT V_n^2} \right) = \int_0^{\pi/2} \exp \left[ \frac{3}{2} \frac{AS}{kT V_n^2} (1 - \sin^2 \Theta_l) \right] \sin \Theta_l \cdot d\Theta_l.$$

Die Gleichungen gelten nur für die durch die Gleichgewichtsbedingungen festgelegten zusammengehörenden Werte von  $S$  und  $A/kT V_n^2$ , so daß  $\Delta S$  in (4) nur von der Molekülachsenverteilung, also nur von  $S$  abhängt.

Mit (2) und (4) ergibt sich schließlich der Ordnungsanteil der molaren freien Energie zu

$$\Delta F = \frac{N_L}{m} \left[ \frac{1}{2} \frac{A}{V_n^2} S(S+1) - kT \ln I \left( \frac{AS}{kT V_n^2} \right) \right]. \quad (5)$$

Aus Gl. (5) lassen sich einige interessante Folgerungen ziehen:

a) Für eine Phasenumwandlung bei konstantem Volumen gilt  $\Delta F = 0$  (bei  $T = T_K$ ;  $T_K$  = Klärpunktstemperatur). Es gibt nur *ein* Wertepaar  $S$  und  $A/kT V_n^2$ , das dieser Bedingung genügt. Man findet durch numerische Auswertung (vgl. Tab. 1 in Teil I):

$$S_K = 0,4292, \quad A/kT_K V^2 = 4,541. \quad (6, 7)$$

Gl. (6) sagt aus, daß bei konstant gehaltenem Volumen alle nematischen Flüssigkeiten bei Annäherung an den Klärpunkt demselben Grenzwert des Ordnungsgrads zustreben. Gl. (7) legt für jede Substanz (charakterisiert durch  $A$ ) bei vorgegebenem Volumen  $V$  die Temperatur des Klärpunkts fest. Geht man von der Bedingung konstanten Volumens zur Konstanz des Drucks über, so werden diese beiden Gesetzmäßigkeiten natürlich etwas modifiziert (s. u.), bleiben im wesentlichen aber gültig.

b) In Teil I hatte sich als mögliche Lösung des dortigen Gleichungssystems (12) und (13) unter bestimmten Voraussetzungen eine Molekülanordnung mit  $\sin^2 \bar{\Theta} > 2/3$  ergeben, d. h. eine Phase, bei der die bevorzugten Molekülachsen im wesentlichen senkrecht zur optischen Achse der Flüssigkeit stehen würden ( $0 > S > -1/2$ ). Es läßt sich leicht zeigen, daß die freie Energie dieser Ordnung bei allen Temperaturen viel höher liegt als die der nematischen Ordnung und daß diese metastabile Phase auch nicht durch Unterkühlung auf irgendeine Weise vorüber-

gehend erhalten werden kann. Auf die Wiedergabe der entsprechenden Rechnungen kann verzichtet werden.

Wir gehen nun zur Berechnung des Ordnungsanteils der freien Enthalpie über. Hier ist zu beachten, daß der isotropen Molekülanordnung jetzt eine andere Dichte entspricht als der nematischen:  $\Delta V \equiv V_i - V_n \neq 0$ . Man geht aus von

$$G_n = F_i(V_n, T) + \Delta F + p V_n,$$

$$G_i = F_i(V_i, T) + p V_i,$$

$$\Delta G \equiv G_n - G_i = \Delta F + [F_i(V_n, T) - F_i(V_i, T)] - p \Delta V.$$

$\Delta F$  ist durch (5) gegeben. Für den Klammerausdruck erhält man:

$$\begin{aligned} F_i(V_n, T) - F_i(V_i, T) &= \int_{V_i}^{V_n} \left( \frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_T dV \\ &= - \int_{V_i}^{V_n} p_i(V, T) dV = p \Delta V + (\Delta V)^2 / 2 \kappa_i V_i \end{aligned}$$

( $\Delta V \ll V_i$ ;  $\kappa_i$  = isotherme Kompressibilität der isotropen Achsenverteilung).

Für den Ordnungsanteil der freien Enthalpie ergibt sich also:

$$\Delta G = \Delta F + (\Delta V)^2 / 2 \kappa_i V_i. \quad (8)$$

Um für den uns besonders interessierenden Fall  $\Delta G = 0$  (Klärpunkt) einen praktisch auswertbaren Ausdruck zu gewinnen, formt man  $(\Delta V)^2 / 2 \kappa_i V_i$  um: Da der Ordnungsanteil der Inneren Energie  $\Delta U$  nach (3) vom Volumen abhängt, wirkt im nematisch geordneten Zustand eine zusätzliche Anziehungskraft zwischen den Molekülen, die das Molvolumen um  $\Delta V$  verringert. Sie wirkt, da der Ordnungsanteil der Entropie volumunabhängig ist, wie ein zusätzlicher Druck der Größe

$$\Delta p = \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial V_n} \right)_S = \frac{N_L}{m} \frac{A}{V_n^3} S^2,$$

der auf die isotrope Molekülanordnung ausgeübt wird. Die von ihr erzeugte Volumverkleinerung ergibt sich also zu

$$\Delta V = \kappa_i V_i \Delta p = \kappa_i V_i \frac{N_L}{m} \frac{A}{V_n^3} S^2. \quad (9)$$

Mit dieser Beziehung erhalten wir aus (5) und (8):

$$\begin{aligned} \Delta G = \frac{N_L}{m} kT \left[ \frac{1}{2} \frac{A S^2}{kT V_n^2} \left( \frac{\Delta V}{V_n} + \frac{S+1}{S} \right) \right. \\ \left. - \ln I \left( \frac{AS}{kT V_n^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Für die Phasenumwandlung bei konstantem Druck bei der Klärpunkttemperatur  $T_K$  erhält man mit  $\Delta G = 0$  aus (10) folgende für die praktische Auswertung wichtige Gleichung:

$$\frac{\Delta V_K}{V_{n,K}} = -\frac{kV_{n,K}^2 T_K}{A S_K^2} \left[ \frac{A S_K (S_K + 1)}{k T_K V_{n,K}^2} - 2 \ln I \left( \frac{A S_K}{k T_K V_{n,K}^2} \right) \right] \quad (11)$$

### III. Anwendungen

Wie in Teil I gezeigt worden war, besteht eine eindeutige Beziehung zwischen  $S$  und  $A/k T V_n^2$ , sofern  $S > 0$  ist und die Stabilitätsbedingungen erfüllt sind. Mit Gl. (11) lassen sich also zu jedem Wert des relativen Dichtesprungs  $\Delta V_K/V_{n,K}$  der am Klärpunkt  $T_K$  vorliegende Ordnungsgrad  $S_K$  und die zugehörige Größe  $A/k T_K V_{n,K}^2$  berechnen (vgl. Tab. 1). Mit letzterer hat man damit auch die für das nematische Verhalten charakteristische Substanzgröße  $A$ , da  $T_K$  und  $V_{n,K}$  ohne weiteres gemessen werden können.

$\frac{\Delta V_K}{V_{n,K}}$	$S_K$	$\frac{A}{k T_K V_{n,K}^2}$
-0,00100	0,4247	4,5369
0,00003	0,4292	4,5416
0,00112	0,4338	4,5466
0,00222	0,4383	4,5518
0,00336	0,4429	4,5573
0,00452	0,4474	4,5629
0,00571	0,4520	4,5689
0,00692	0,4565	4,5750
0,00816	0,4610	4,5815
0,00943	0,4656	4,5881
0,01073	0,4701	4,5950
0,02518	0,5144	4,6783

Tab. 1. Zusammengehörige Werte des relativen Dichtesprungs  $\Delta V/V_n$ , des Ordnungsgrades  $S$  und der Größe  $A/k T V_n^2$  am Klärpunkt  $T_K$ .

Man entnimmt aus Tab. 1, daß die Abhängigkeit der Größen  $S_K$  und  $A/k T_K V_{n,K}^2$  vom relativen Dichtesprung nur sehr gering ist. Um uns über die in praxi vorkommenden  $\Delta V_K/V_{n,K}$ -Werte zu informieren, haben wir die in der Literatur vorkommenden Daten zusammengestellt, bzw. durch eigene Messungen ergänzt (Tab. 3). Hierbei war folgendes zu beachten: Die Volumdifferenz  $\Delta V_K$  der Theorie ist dem experimentellen Volumsprung am Klärpunkt nicht etwa ohne weiteres gleichzusetzen. In der Nähe des Umwandlungspunkts tritt nämlich schon in der isotropflüssigen Phase eine ausgeprägte nematische

Nahordnung (vgl. Kap. I) auf (erkennbar z. B. an dem Temperaturverlauf des Ausdehnungskoeffizienten; s. Abb. 1). In der Theorie ist aber völlige Unordnung der isotropen Vergleichsphase vorausgesetzt (ausgenommen die rein sterische Nahordnung, die durch den Parameter  $m$  berücksichtigt wird). Um

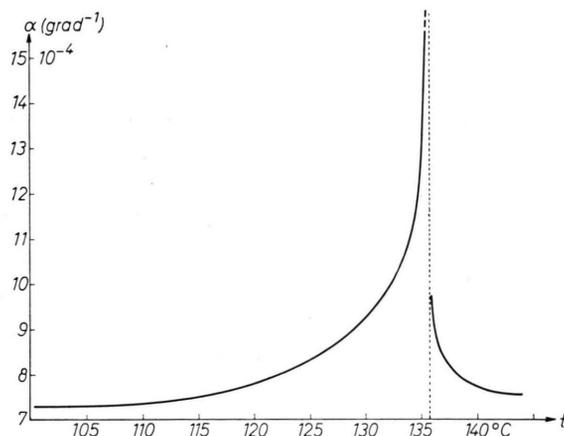


Abb. 1. Azoxyanisol. Ausdehnungskoeffizient.

$\Delta V_K$  experimentell zu bestimmen, muß man also die Dichtekurve der isotropflüssigen Phase aus einem Temperaturbereich heraus extrapolieren, in welchem die nematische Nahordnung verschwunden ist. Man darf annehmen, daß dieser Bereich an der exakten Linearität der Dichte-Temperatur-Kurve genügend sicher zu erkennen ist. Wir bezeichnen den so gewonnenen Wert als „extrapolierten“ Dichtesprung, bzw. Volumsprung. Um den Einfluß dieser Extrapolation in einem konkreten Fall kennen zu lernen, haben wir sorgfältige Dichtemessungen an *p*-Azoxyanisol durchgeführt (Tab. 2 und Abb. 1) und

$t$ (°C)	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	$t$ (°C)	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )
100	1,1824	134	1,1504
105	1,1781	135	1,1490
110	1,1737	135,5	1,1482
115	1,1694	135,9	1,14392
120	1,1649	136,0	1,14380
122	1,1630	136,5	1,14328
124	1,1611	137	1,14279
126	1,1592	138	1,14186
128	1,1572	140	1,14004
130	1,1551	142	1,13830
132	1,1528	144	1,13659
133	1,1516		

Tab. 2. Dichte des Azoxyanisols. Klärpunkt 135,8 °C. Die angegebene Stellenzahl entspricht der relativen Meßgenauigkeit. Der Meßfehler in den Absolutwerten beträgt 0,4‰.

Substanz	Extrapolierter relativer Volumsprung und Ordnungsgrad am Klärpunkt $T_K$			Klärpunkt, Molvolumen und Substanzkonstante $A$			
	$\frac{\Delta V_K}{V_{n,K}}$	$S_K$		$\frac{A}{k T_K V_{n,K}^2}$	$T_K$ (°K)	$V_{n,K}$ (cm <sup>3</sup> )	$\frac{A}{\text{erg} \cdot \text{cm}^6}$
		(theor.)	(exp.)				
4,4'-Di-methoxy-azoxybenzol ( <i>p</i> -Azoxyanisol)	0,0035	0,443	0,40 <sup>3</sup> 0,41 <sup>4</sup> 0,42 <sup>5</sup> 0,40 <sup>6,7</sup>	4,558	408,2	225	13,0
4,4'-Di-äthoxy-azoxybenzol	0,0060 <sup>12</sup>	0,453		4,570	439	268	19,9
4,4'-Di- <i>n</i> -propyloxy-azoxybenzol	0,0029 <sup>9</sup>	0,441		4,555	395	299	22,2
4,4'-Di- <i>n</i> -butyloxy-azoxybenzol	0,003 <sup>9</sup>	0,441		4,555	409	339	29,5
4,4'-Di- <i>n</i> -pentyloxy-azoxybenzol	0,002 <sup>9</sup>	0,437		4,551	395	369	33,8
4,4'-Di- <i>n</i> -hexyloxy-azoxybenzol	0,003 <sup>9</sup>	0,441		4,555	402,5	407	41,9
4,4'-Di- <i>n</i> -heptyloxy-azoxybenzol	0,003 <sup>9</sup>	0,441		4,555	397	439	48,1
4,4'-Di- <i>n</i> -hexyloxy-azobenzol	0,0031 <sup>9</sup>	0,442		4,556	388,5	402	39,5
4,4'-Di-methoxy-benzalanilin	0,0038 <sup>9</sup>	0,445		4,559	455,5	259	19,2
4,4'-Di- <i>n</i> -hexyloxy-benzalanilin	0,0041 <sup>9</sup>	0,446		4,561	423,5	440	51,6
4-Äthoxy-benzal-4-amino- $\alpha$ - methylzimtsäureäthylester	0,0019 <sup>10</sup>	0,437		4,550	398	324	26,2
2,4-Nonadiensäure-1	0,0047 <sup>11</sup>	0,448	0,38 <sup>11</sup>	4,564	326,5	162,5	5,43
4-Methoxy-zimtsäure	0,0073 <sup>8</sup>	0,458		4,577	459	162,5	7,66

Tab. 3.

fanden einen „direkten“ relativen Volumsprung von 0,0030, während der „extrapolierte“ Wert  $\Delta V_K/V_{n,K} = 0,0035$  war. Bei den in der Literatur veröffentlichten Dichtedaten anderer Substanzen (vgl. Tab. 3) reicht die Genauigkeit nicht aus, um die „extrapolierten“ Werte korrekt zu bestimmen. Tab. 3 bringt in der linken Spaltengruppe neben dem Volumsprung und dem nach Tab. 1 dazu gehörenden theoretischen Ordnungsgrad  $S_K$  noch einige Angaben über experimentell bestimmte  $S_K$ -Werte, soweit solche z. Zt. vorliegen.

Tab. 3 zeigt, daß der relative Dichtesprung nicht sehr stark variiert (im allgemeinen 2<sup>0/00</sup>–4<sup>0/00</sup>) und daß die von der Theorie verlangten  $S_K$ -Werte mit den experimentellen Werten befriedigend übereinstimmen – wenigstens in den wenigen Fällen, in denen letztere bisher gemessen sind. In der rechten Spaltengruppe von Tab. 3 sind die zu den  $\Delta V_K/V_{n,K}$ -Werten nach Tab. 1 gehörenden  $A/k T_K V_{n,K}^2$ -Werte zusammengestellt, sowie die Molvolumina am Klärpunkt und die damit sich ergebenden Werte für die das nematische Verhalten einer Substanz bestimmende Konstante  $A$ . Mit dieser Konstanten und dem experimentell bestimmten Molvolumen  $V_n$  kann man  $A/k T V_n^2$  für alle Temperaturen berechnen und hat damit nach Tab. 1 auch den Ordnungsgrad  $S$  in der ganzen nematischen Phase. In

einer kurzen Mitteilung<sup>7</sup> haben wir gezeigt, daß speziell bei *p*-Azoxyanisol die so bestimmte theoretische Ordnungsgradkurve recht gut mit der experimentell erhaltenen übereinstimmt.

#### IV. Schluß

Die in einer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> (Teil I) entwickelte einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase führt zu dem durch Gl. (11) formulierten und in Tab. 1 numerisch gegebenen Zusammenhang zwischen den charakteristischen Klärpunktsdaten der Substanz (relativer Dichtesprung  $\Delta V_K/V_{n,K}$ , Molvolumen  $V_{n,K}$ , Klärpunktstemperatur  $T_K$  und Ordnungsgrad am Klärpunkt  $S_K$ ). Da alle diese Größen experimentell bestimmt werden können, ergibt sich hier eine erste Möglichkeit, die Theorie quantitativ zu prüfen. Darüber hinaus läßt das bisher vorliegende Zahlenmaterial über die Klärpunkteigenschaften im Verein mit Gl. (11) die Gültigkeit folgender allgemeiner Regeln vermuten:

A. Alle nematischen Flüssigkeiten haben am Klärpunkt nahezu denselben Ordnungsgrad:  $S_K \approx 0,44$ .

B. Die Größe  $A/k T_K V_{n,K}^2$  hat am Klärpunkt für alle nematischen Flüssigkeiten ebenfalls nahezu denselben Wert:  $A/k T_K V_{n,K}^2 \approx 4,55$ .

C. Trägt man den Ordnungsgrad  $S$  einer nematischen Phase in Abhängigkeit von  $T V_n^2 / T_K V_{n,K}^2$  auf, so erhält man eine universell für alle nematischen Substanzen gültige Kurve.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen In-

stitut der Universität Freiburg durchgeführt. Wir danken dessen Direktor, Herrn Professor Dr. TH. SCHMIDT, für seine freundliche Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre großzügige Förderung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand.

<sup>3</sup> V. ZWETKOFF, Acta Physicochim. URSS **16**, 132 [1942].

<sup>4</sup> P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Min. Crist. **78**, 262 [1955].

<sup>5</sup> H. LIPPMANN, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 265 [1957].

<sup>6</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **13 a**, 564 [1958].

<sup>7</sup> W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Elektrochem. **1960** (im Druck).

<sup>8</sup> R. SCHENK, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.

<sup>9</sup> F. LINSERT, Diplomarbeit, Halle 1945.

<sup>10</sup> F. DICKENSCHIED, Dissertation, Halle 1908.

<sup>11</sup> W. MAIER u. K. MARKAU, erscheint demnächst.

<sup>12</sup> E. BAUER u. J. BERNAMONT, J. Phys. Radium **7**, 19 [1936].

## Spektroskopische Polarisationsmessungen an Naphthalin-Kristallen\*

Von DIETER GRIESSBACH

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **15 a**, 292—296 [1960]; eingegangen am 2. März 1960)

Die Polarisation der langwelligen Komponente des ersten 0—0-Überganges im Naphthalin-Kristall wird bestimmt. Der Winkel des Übergangsmomentes in der  $a$   $c$ -Ebene mit der  $a$ -Achse des Kristalls ergibt sich aus Fluoreszenzmessungen zu  $120^\circ$ . Absorptionsmessungen mit schräger Durchstrahlung der Kristalle bestätigen diesen Wert. Der Einfluß der Lichtausbreitung im anisotropen Medium auf die Polarisation der Kristallspektren wird diskutiert. Eine Prüfung der WOLFSCHEN Modellvorstellung an Hand der Meßwerte ergibt, daß dieses Modell noch nicht alle experimentellen Tatsachen einheitlich verdeutlichen kann.

### I. Problemstellung

Über das Kristallspektrum des Naphthalins haben in den letzten Jahren mehrere Autoren zum Teil wiederholt berichtet<sup>1-9</sup>. Dennoch kann der Gegenstand nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Vor allem fehlt die vollständige Polarisationsbestimmung des Kristallspektrums, die als Grundlage für die Zuordnung des ersten Überganges im freien Molekül gilt. So schien es angebracht, die Untersuchung noch einmal aufzunehmen, um die letzten offenen Fragen bezüglich der Polarisation des Spektrums experimentell zu klären.

Wesentliches Merkmal des Kristallspektrums ist die Aufspaltung der 0—0-Bande des ersten Elektronen-Überganges in zwei Komponenten. Nach DAWIDOW<sup>10</sup>, der diese Aufspaltung zum ersten Male theoretisch begründete, soll die eine Komponente parallel der kristallographischen  $b$ -Achse des Naph-

thalin-Kristalls, die andere in der  $ac$ -Ebene polarisiert sein. Dieses Verhalten wurde für die Fluoreszenzstrahlung im Experiment großenteils bestätigt<sup>8</sup>: die kurzwellige Komponente schwingt parallel der  $b$ -Achse, die langwellige in der  $ac$ -Ebene.

Noch nicht ermittelt wurde bisher die genaue Polarisationsrichtung der langwelligen Komponente in der  $ac$ -Ebene, also etwa der Winkel zwischen Richtung des Übergangsmomentes und kristallographischer  $a$ -Achse. Die Bestimmung dieses Winkels ist deswegen von Bedeutung, weil aus ihm nach einer von WOLF<sup>11</sup> durchgeführten, einfachen Veranschaulichung der DAWIDOWSCHEN Theorie direkt auf die Lage des Übergangsmomentes im Einzelmolekül geschlossen werden kann. Daneben bedurften die in Absorption gemessenen Spektren<sup>8</sup> einer Ergänzung. Während nämlich in Fluoreszenz Messungen an drei verschiedenen, jeweils zueinander senkrechten Kristallebenen ausgeführt worden waren, blieben die

\* I. Teil der Dissertation von D. GRIESSBACH, Stuttgart 1959.

<sup>1</sup> K. S. KRISHNAN u. P. K. SESHAN, Acta Phys. Pol. **5**, 289 [1936].

<sup>2</sup> A. KASTLER u. H. BENEL, C. R. Acad. Sci., Paris **211**, 595 [1940].

<sup>3</sup> A. F. PRIKOTJKO, Z. Exp. Theor. Phys. **19**, 383 [1949].

<sup>4</sup> O. SCHNEPP u. D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **21**, 959 [1953].

<sup>5</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 3 [1955].

<sup>6</sup> D. S. McCLURE u. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **23**, 1575 [1955].

<sup>7</sup> D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **24**, 1 [1956].

<sup>8</sup> D. GRIESSBACH, G. WILL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 791 [1956].

<sup>9</sup> A. ZMERLI, J. Chim. Phys. **56**, 387 [1959].

<sup>10</sup> A. S. DAWIDOW, Z. Exp. Theor. Phys. **18**, 210 [1948].

<sup>11</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 797 [1956].