

Physik der Flüssigkeiten

Nachdem im April 1967 die Faraday Society eine Diskussionsstagung über Eigenschaften der Flüssigkeiten^[1] abgehalten hatte und im Herbst desselben Jahres das internationale Zentrum für theoretische Physik einen Kurs^[2] über die Theorie des kondensierten Zustandes veranstaltet hatte, organisierte das „Institute of Physics and The Physical Society“ eine Konferenz über die Physik der Flüssigkeiten, die vom 15.–18. April 1969 in Norwich, Norfolk (England) stattfand. Diese Auseinanderfolge zeigt ebenso wie die zahlreichen jüngst erschienenen Monographien^[3] über Flüssigkeiten das starke Interesse, welches für die Problematik des flüssigen Zustandes besteht.

Die Entwicklung scheint derzeit hauptsächlich in Richtung der Flüssigkeitsdynamik, also der Untersuchung der Bewegung der Teilchen in einer Flüssigkeit, zu gehen. Damit haben sich fünf von sieben Plenarvorträgen der Tagung beschäftigt. Im Zusammenhang damit galt das Hauptinteresse zwei Themenkreisen:

1. Inelastischen Streuversuchen mit langsamem Neutronen,
2. Computerrechnungen (nach der molecular-dynamics-Methode) an Gesamtheiten mit vorgegebenen Wechselwirkungskräften.

Bei der Besprechung der Gleichgewichtseigenschaften von Flüssigkeiten standen experimentell Röntgen- und Neutronenstreuung im Vordergrund, theoretisch Computerrechnungen (Monte-Carlo- und molecular-dynamics-Methode) und eine neu entwickelte Störungsrechnung^[4], welche einen Schluß von einer Modellgesamtheit harter Kugeln (berechnet nach Percus-Yevick oder molecular dynamics) auf Systeme mit realen Wechselwirkungen gestattet.

Der Plenarvortrag von *B. Widom* [Cornell University, Ithaca, N.Y. (USA), derzeitig Imperial College, London (England)] beschäftigt sich mit einer Verallgemeinerung der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Es werden die thermodynamischen Auswirkungen untersucht, wenn man die Teilchen einer Modellgesamtheit (z.B. Massenpunkte oder starre Kugeln) in ein gleichmäßiges negatives Potential einbettet. Früher schon^[5] hatte die Hinzufügung eines gleichmäßigen negativen Potentials zu einer Computer-berechneten Gesamtheit starrer Kugeln eine Vorstellung des Schmelzens vermittelt. Das gleichmäßige negative Potential wird als Funktion der Dichte und der Temperatur angesetzt; daraus werden die Änderungen der Aktivität und der Energiedichte gegenüber der Modellgesamtheit abgeleitet. Aufgrund thermodynamischer Beziehungen läßt sich eine Differentialgleichung für die Größe des Potentialuntergrundes ableiten, welche

einen Zusammenhang zwischen dessen Dichteabhängigkeit und dessen Temperaturabhängigkeit schafft.

Eingehender wurde der Fall diskutiert, daß das Untergrundpotential von der Temperatur unabhängig und proportional zur Dichte ist. Man kommt für Druck und Energiedichte zu Korrekturen entsprechend der van der Waalsschen Gleichung: Druck und Energiedichte der Modellflüssigkeit sind jeweils um einen Term zu vermindern, welcher dem Quadrat der Dichte proportional ist. Auch für die Kompressibilität ergibt sich eine bedeutende Korrektur gegenüber der Modellflüssigkeit. Damit steht man aber vor einer prinzipiellen Schwierigkeit: Da der Potentialuntergrund gleichförmig sein soll, können daraus keine Kräfte auf die Moleküle resultieren. Daher sollte die Molekülärordnung mit derjenigen in der Modellgesamtheit identisch sein. Da nun die radiale Verteilungsfunktion, welche die Molekülärordnung beschreibt, in der sogenannten Kompressibilitätsgleichung direkt mit der Kompressibilität verbunden ist, sollte gleiche Molekülärordnung auch zu gleicher Kompressibilität führen. *Widom* versuchte die Schwierigkeit zu lösen, indem er den Effekt von Schwankungen des Potentialuntergrundes für große Molekülabstände betrachtete. Solche Schwankungen könnten die Kompressibilität wesentlich beeinflussen, die Molekülärordnung für geringere Abstände sowie die thermodynamischen Be- trachtungen aber unberührt lassen.

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß der mit Neutronenstreuung und Röntgenstreuung festzustellende Strukturfaktor vieler Stoffe von dem einer Modellgesamtheit harter Kugeln wesentlich verschieden ist. Es scheint, daß das Bild einer Flüssigkeit als einer Gesamtheit harter Kugeln in einem gleichförmigen Potentialuntergrund in vielen Fällen eine grobe Vereinfachung ist.

J. E. Enderby [Battelle Institute, Columbus, Ohio (USA)] sprach über Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Neutronenstreuung. Während früher die Fehlermöglichkeiten dieser Untersuchungen nur schlecht bekannt und daher die Ergebnisse oft verfälscht waren und für zu genau gehalten wurden, ist die neueste Entwicklung durch eine Verbesserung der Methodik und zugleich durch eine realistische Einschätzung der Unsicherheiten ausgezeichnet. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den aus Röntgenstreuexperimenten gewonnenen Resultaten ist daher sehr befriedigend.

Nach einer Diskussion der Berechnung von radialer Verteilungsfunktion und direkter Korrelationsfunktion aus dem Strukturfaktor $S(Q)$ schilderte *Enderby* einige Ergebnisse an Systemen, welche nur eine Atomsorte enthalten: Die Position des ersten Maximums des Strukturfaktors für Blei ändert sich nicht mit der Temperatur; der Strukturfaktor für Zink unterscheidet sich beachtlich von dem einer Modellflüssigkeit aus harten Kugeln. So wie man aus einer paarweisen Wechselwirkungsenergie und einer statistischen Theorie die radiale Verteilungsfunktion und damit den Strukturfaktor berechnen kann, so kann man aus dem experimentell ermittelten Strukturfaktor mit Hilfe einer statistischen Theorie auf die paarweise Wechselwirkungsenergie zurücksließen. Setzt man als statistische Theorie die Percus-Yevick-Methode ein, so erhält man für Metalle eine Pseudo-Paarpotential, das ein seichtes Minimum für nächste Nachbardistanzen und einen breiten positiven Berg für höhere Atomabstände aufweist. Die üblichen Oszillationen des Pseudo-Paarpotentials werden nicht wiedergegeben. Möglicherweise ist dies ein Versagen der Percus-Yevick-Methode.

Bei Gesamtheiten aus zwei Atomsorten setzt sich der gesamte Streuquerschnitt aus Strukturfaktoren zusammen, welche mit der radialen Verteilungsfunktion für Atome derselben Sorte oder verschiedener Sorten in Verbindung stehen. Durch Ver-

[1] Discuss. Faraday Soc. 1967, 43.

[2] Theory of Condensed Matter, Lectures Presented at an International Course, Trieste. 3. Oktober bis 16. Dezember 1967. International Atomic Energy Agency, Wien 1968.

[3] a) *P. A. Egelstaff*: An Introduction to the Liquid State. Academic Press, New York 1967; b) *S. A. Rice u. P. Gray*: The Statistical Mechanics of Simple Liquids. Interscience, New York 1965; c) *H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson u. G. S. Rushbrooke*: Physics of Simple Liquids. North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1968; d) *T. J. Hugel*: Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions (Symposium, General Motors Research Laboratories). Elsevier, Amsterdam 1965; e) *G. H. A. Cole*: An Introduction to the Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids. Pergamon Press, Oxford 1967; f) *N. H. March*: Liquid Metals. Pergamon Press, Oxford 1968; g) *H. L. Frisch u. Z. W. Salsburg*: Simple Dense Fluids. Academic Press, New York 1968.

[4] *J. A. Barker u. D. Henderson*, J. chem. Physics 47, 2856, 4714 (1967).

[5] *H. C. Longuet-Higgins u. B. Widom*, Molecular Physics 8, 549 (1964).

wendung verschiedener Isotope mit verschiedenen Streulängen für Neutronen kann man den gesamten Streuquerschnitt in diese einzelnen Strukturfaktoren zerlegen. Ohne eine solche Zerlegung würde sich für die molekulare Verteilungsfunktion ein vollkommen falsches Bild ergeben. Solche Zerlegungen sind bei der Untersuchung von flüssigen Legierungen, molekularen Flüssigkeiten (Tetrachlorkohlenstoff) und Ionenschmelzen außerordentlich wichtig.

Die Vorträge von *P. Schofield* [Harwell (England)] und *P. A. Egelstaff* [Harwell (England)] beschäftigten sich mit Problemen der inelastischen Streuung von Neutronen.

P. Schofield referierte am Beginn seines Vortrages über den Formalismus, der zur Beschreibung der Flüssigkeitsdynamik verwendet wird. Eine zentrale Rolle spielt die Streufunktion $S(Q, \omega)$, welche die relative Häufigkeit der gestreuten Teilchen angibt, die an die Flüssigkeit gleichzeitig die Energie $\hbar\omega$ und den Impuls $\hbar Q$ übertragen. Es ist zwischen einer inkohärenten Streufunktion $S_s(Q, \omega)$ und einer kohärenten Streufunktion $S(Q, \omega)$ zu unterscheiden. Erstere gibt Aufschluß über die individuelle Bewegung der Atome, letztere über die korrelierte Bewegung vieler Atome. $S_s(Q, \omega)$ erlaubt die Berechnung der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\langle v(0) \cdot v(t) \rangle$ [^{*}] und des Frequenzspektrums $\tilde{\zeta}(\omega)$ [^{**}].

Die einheitliche theoretische Interpretation der Bewegungsmoden der Einzelpartikel und der kooperativen Bewegungsmoden ist ein noch ungelöstes Problem; man hat daher mehrere Modelle entwickelt. Manche Befunde sind solchen an polykristallinem Material sehr ähnlich. Am besten hat sich bisher jedoch ein Modell auf der Basis eines viscoelastischen Kontinuums bewährt, dem eine adjustierbare, von Impuls Q und Energieübertragung ω abhängige Dämpfungsfunktion hinzugefügt wurde.

Egelstaff besprach im einzelnen experimentelle Ergebnisse der kohärenten inelastischen Streufunktion $S(Q, \omega)$ im Vergleich zu den Modellen in drei Bereichen der Impulsübertragung: Bei kleinen Impulsübertragungen Q , am Maximum des Strukturfaktors $S(Q)$ und bei großen Impulsübertragungen. Bei kleinen Impulsübertragungen ist die Lage der Seitenmaxima in der Energieverteilung der gestreuten Neutronen $[S(Q, \omega)]$ gegen ω die charakteristische Größe. Beim Maximum des Strukturfaktors ist eine detaillierte Untersuchung der Streufunktion bei konstanten übertragenen Energien interessant. So weist die Streufunktion $S(Q, \omega)$ für $\omega = 0$ als Funktion von Q ein schärferes Maximum auf als es der Strukturfaktor $S(Q)$ hat, während $S(Q, \omega)$ für große konstant gehaltene ω bei denselben Q -Werten ein Minimum besitzt. Für große Impulsübertragungen schließlich ist die Untersuchung der Halbwertsbreite der Energieverteilung wesentlich. Strukturfaktor, Streufunktion für konstante Energieübertragungen sowie Halbwertsbreite zeigen jeweils mehrere Maxima und Minima als Funktion der Impulsübertragung Q , doch liegen die Extremwerte der genannten Funktionen nicht bei denselben Q -Werten, wie es viele der bisherigen theoretischen Modelle erwarten ließen.

S. J. Cocking [Harwell (England), derzeit KFA Jülich] brachte Resultate der inelastischen Streuung langsamer Neutronen an flüssigem Lithium und flüssigem Natrium [⁶]. Das Schwergewicht lag bei der Untersuchung der inkohärenten Streuung bei kleinen Impulsübertragungen. Aus der inkohärenten Streufunktion $S_s(Q, \omega)$ wurde das mittlere Quadrat der Distanz, über die sich die Atome innerhalb eines Zeitintervalls t bewegen, und daraus das Frequenzspektrum der Flüssigkeit berechnet. Zur Auswertung wurde ein von *Egelstaff* und *Schofield* gegebenes Modell der Diffusion

[*] Bewegen sich die Teilchen nach dem Zeitintervall t bevorzugt in derselben Richtung, so ist die Autokorrelationsfunktion positiv, bewegen sie sich dann bevorzugt in die Gegenrichtung, ist die Funktion negativ, und besteht nach dem Zeitintervall t keine „Erinnerung“ mehr, so ist die Funktion Null.

[**] Auch in Flüssigkeiten besteht eine Verteilung der Schwingungsfrequenzen, ähnlich wie in einem Festkörper. Der Wert $\tilde{\zeta}(0)$ ist dabei endlich und dem Diffusionskoeffizienten proportional.

[6] *S. J. Cocking*, *J. physic. Chem.*, im Druck.

herangezogen. Das hier berechnete Frequenzspektrum von Natrium unterscheidet sich wesentlich von der älteren Berechnung, welche im Buch von *Egelstaff* [^{3a}] wiedergegeben ist, und weist ein breites Maximum für kleine Frequenzen und ein scharfes Maximum nahe der Grenzfrequenz auf.

Die Plenarvorträge von *A. Rahman* [Institute for Theoretical Studies, Utrecht (Niederlande)] [⁷] und *L. Verlet* [Université de Paris, Laboratoire de Physique Théorique, Orsay (Frankreich)] waren molecular-dynamics-Berechnungen gewidmet. Die meisten Berechnungen wurden an Argon mit einem Lennard-Jones-Potential durchgeführt, andere Berechnungen erfolgten mit oszillierenden Pseudo-Paarpotentialen an Metallen oder mit einem Coulomb-Potential bei Elektronen eines Plasmas. Die Zahl der zur Berechnung verwendeten Teilchen betrug meist 864. So wurde für Argon der Mittelwert des Quadrates des zurückgelegten Weges eines Atoms als Funktion des Zeitintervalls berechnet. Der interessante Zeitabschnitt liegt zwischen $0.5 \cdot 10^{-12}$ und $10 \cdot 10^{-12}$ s, in dem sich der Übergang von gasartigem zum makroskopischen Verhalten vollzieht. Die zweite Ableitung dieser Größe gibt die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion, welche bei hohen Dichten nach dem ersten Abfall noch ein schwaches Maximum und ein zweites Minimum zeigt, ehe sie den Wert Null approximiert. Das sekundäre Maximum in der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion verschwindet erst bei Dichten, welche etwa der kritischen Dichte entsprechen. Auch Konzepte in der Theorie der Brownschen Bewegung, wie die Reibungskonstante (friction constant), können mit molecular-dynamics-Berechnungen überprüft werden. Paarverteilungsfunktionen und Strukturfaktoren wurden direkt berechnet. Die Extrapolation des Strukturfaktors $S(Q)$ auf $S(0)$ stimmte bis auf 10–15 % mit den experimentell ermittelten Kompressibilitäten überein. Für den Strukturfaktor wurden sogar noch im kritischen Bereich von Argon Kurven erhalten, welche auf die Singularität in der Kompressibilität schließen lassen. Es ist erstaunlich, daß sich auch in der Nähe des kritischen Punktes makroskopische Größen durch Rechnungen an 500–1000 Partikeln gut wiedergeben lassen. Auch kohärente Streufunktionen als Funktion der Energieübertragung konnten gerechnet werden, bis zu Impulsübertragungen von 0.2 \AA^{-1} . Kleinere Impulsübertragungen würden einen größeren Maschinenaufwand benötigen.

Rahman berichtete noch von einer Plasmaberechnung (1024 Elektronen in einem Würfel von 1500 \AA Seitenlänge, das Coulomb-Potential bei 500 \AA abgeschnitten): Sowohl Paarverteilungsfunktion als auch Streufaktor stiegen zu einem nahezu flachen Plateau an; für die Kompressibilität wurde trotz der geringen Teilchendichte ein Wert nahe Null extrapoliert.

Verlet untersuchte den Einfluß verschiedener Pseudo-Paarpotentialfunktionen auf den Strukturfaktor und die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion in Metallen. Die Oszillationen der Pseudo-Paarpotentiale hatten wenig Einfluß auf die genannten Funktionen. Dagegen war es wichtig, wie stark das abstoßende Potential bei kleinen Atomabständen anstieg. Ein weiches Abstoßungspotential bewirkte stärkere Oszillationen in der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion und ein rascheres Abklingen des Strukturfaktors, wie es für einwertige Metalle charakteristisch ist.

Auch in einem Kurzvortrag wurde darauf hingewiesen, daß der Strukturfaktor sowohl für Argon als auch für eine Percus-Yevick-Berechnung harter Kugeln viel stärker oszilliert als für Rubidium.

J. G. Powles [Department of Physics, University of Kent (England)] sprach über die Möglichkeit der Ausnutzung der Lichtstreuung in Flüssigkeiten. Die Interferenzeffekte nahe benachbarter Atome sind meist destruktiv; daher ist die Streuintensität in Flüssigkeiten sehr gering und die Anforderung an die optische Reinheit sehr groß. Die Streuintensität ist proportional dem mittleren Quadrat der Schwankung der Dielektrizitätskonstante. Faßt man diese als Funktion von Druck und Entropie auf, so kommt es auf das Quadrat der Druckfluktuation bzw. das Quadrat der Entropiefluktuation

[7] *A. Rahman*, Proc. European Physic. Soc., im Druck.

an. Während die Entropiefluktuation nicht wandert, pflanzt sich die Druckfluktuation fort; deren Frequenz ist durch das Produkt von Impulsübertragung Q und Schallgeschwindigkeit v_s gegeben. Das gestreute Licht hat daher drei Linien, von denen die mittlere, die Rayleigh-Linie, bei der eingestrahlten Frequenz erscheint und von der Entropiefluktuation herrührt; die anderen beiden, die Brillouin-Linien, sind nach beiden Seiten um die Frequenz Qv_s verschoben. Man kann diese Verschiebung auch als einen Dopplereffekt an den sich mit Schallgeschwindigkeit bewegenden Druckfluktuationen deuten. Die Breite der Rayleigh-Linie ist wesentlich durch den Quotienten von Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität C_p bestimmt, während die viel größere Breite der Brillouin-Linien durch den Schall-Absorptionskoeffizienten gegeben ist. Die Frequenzen der Druckfluktuationen hängen von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, dem Streuwinkel und der Schallgeschwindigkeit ab, sind aber im allgemeinen von der Größenordnung 10^9 Hz. Die bei diesen Frequenzen aus der Verschiebung der Brillouin-Linien ermittelten Schallgeschwindigkeiten (Hyperschall) unterscheiden sich im allgemeinen nicht viel von den im Ultraschallbereich (10^6 Hz) gemessenen. Bei CO_2 liegen die Hyperschallgeschwindigkeiten für Dampf, Flüssigkeit und überkritischen Bereich durchweg etwas höher als die Ultraschallgeschwindigkeiten. Auch im kritischen Punkt scheinen die Schallgeschwindigkeiten einen von Null verschiedenen Wert zu haben. Die Druckfluktuationen gehen mit C_v (der Wärmekapazität bei konstantem Volumen), die Entropiefluktuation mit der Differenz $C_p - C_v$. Daher sollte die Rayleigh-Linie in Wasser verschwinden ($C_p \approx C_v$), aber in der Nähe des kritischen Punktes, wo C_p eine viel stärkere Singularität hat als C_v , viel stärker anwachsen als die Brillouin-Linie. Die Divergenz von C_p am kritischen Punkt wurde durch Messung der Halbwertsbreite der Rayleigh-Linie studiert. Die Rayleigh-Linie wird in der Nähe des kritischen Punktes sehr schmal; die Messung erfordert eine direkte elektronische Technik. Es liegen bisher nur sehr wenige Messungen der Halbwertsbreite der Brillouin-Linie vor, welche interessante Ergänzungen zu Absorptionsmessungen des Ultraschalls sein würden. Ein interessantes und noch wenig untersuchtes Phänomen ist die Depolarisation des gestreuten Lichtes, welche durch eine Neuorientierung (z.B. Rotation) anisotroper Moleküle hervorgerufen wird. Die Lichtstreuung läßt sich über die Messung des Dopplereffekts auch zur Bestimmung des Strömungszustands ausnutzen. So berichtete Powles über die Aufnahme eines Geschwindigkeitsprofils einer strömenden Flüssigkeit mit Hilfe von Lichtstreuung sowie über die Untersuchung des Turbulenzgrades als Funktion der Reynoldsschen Zahl.

Zu der Frage des Vergleiches der Schallgeschwindigkeit im Hyperschallbereich nahmen J. P. Boon [Université Libre de Bruxelles (Belgien)] und P. Fleury [Bell Telephone Laboratories, Holmdel, N.J. (USA)] Stellung. Danach sollte aufgrund theoretischer Überlegungen bei hohen Frequenzen ein Abfall der Schallgeschwindigkeit, eine scheinbar negative Dispersion, zu erwarten sein. Die Autoren führten Messungen der Hyperschallgeschwindigkeit im flüssigen Argon (zwischen 85 und 100°K) und flüssigem Neon durch. Ihre Messungen ergeben ein wenig tiefere Werte als die Ultraschallmessungen, doch ist der Unterschied noch innerhalb der Fehlergrenze der Experimente.

Von den übrigen Kurvvorträgen sollen noch einige herausgegriffen werden, welche physikalisch-chemischen Problemen näherstehen.

P. Bratby und N. H. March [University of Sheffield (England)] bemühten sich um ein theoretisches Verständnis für die Tatsache, daß das Verhältnis der Wärmekapazitäten C_p/C_v in der Nähe des Schmelzpunktes bei flüssigen Metallen zwischen 1.2 und 1.3 liegt, bei Argon aber 3 beträgt. Es scheint dies damit zusammenzuhängen, daß beim Paarpotential von Argon der abstörende Ast viel steiler ansteigt und der anziehende Ast viel rascher abklingt als bei Metallen.

S. C. Smelser und C. J. Pings [California Institute of Technology, Pasadena, Calif. (USA)] berichteten über neue Röntgenstreuungsmessungen an Argon im eigentlich flüssigen Bereich

bei Dichten zwischen 0.91 und 1.26 g/cm^3 . Die Paarverteilungsfunktion zeigt für mittlere Dichten eine Schulter zwischen dem ersten und zweiten ausgeprägten Maximum. Werten man die Ergebnisse mit der Percus-Yevick-Methode zur Berechnung eines Paarpotentials aus, so ergibt sich eine unglaublich starke Dichteabhängigkeit des Minimums des Paarpotentials. Dies spricht für ein Versagen der Percus-Yevick-Theorie bei hohen Dichten.

D. W. G. White [Department of Energy, Mines and Resources, Ottawa, Ontario (Canada)] berichtete über Messung der Oberflächenspannung flüssiger Metalle (Sn, In, Pb, Zn, Cd) als Funktion der Temperatur. Die Bestimmungen wurden mit der Tropfenmethode in einer Wasserstoff- oder Helium-Atmosphäre zwischen Schmelzpunkt und 550°C ausgeführt und beanspruchen eine Genauigkeit von 1% (was $\pm 5 \text{ erg/cm}^2$ entspricht). Von den untersuchten Metallen zeigt nur die Oberflächenspannung von Sn eine lineare Temperaturabhängigkeit. Bei In und Pb ist die Temperaturabhängigkeit zunächst schwach negativ und wird bei höherer Temperatur stärker negativ (bei Pb tritt bei den höchsten untersuchten Temperaturen wieder ein Verflachen ein), bei Zn und Cd ist die Temperaturabhängigkeit oberhalb des Schmelzpunktes zunächst sogar positiv. Bei Cd konnte die Oberflächenspannung bis zu einem Maximum und zum darauf folgenden Abfall mit steigender Temperatur verfolgt werden. Die geringe, unter Umständen sogar negative Oberflächenentropie in der Nähe des Schmelzpunktes deutet auf eine besonders geordnete Atomanordnung in der Oberfläche hin.

C. A. Croxton und R. P. Ferrier [Cavendish Laboratory, University of Cambridge (England)] berichteten dazu über Elektronenbeugungsmessungen mit relativ hochenergetischen Elektronen, doch wird durch die Geometrie der Anordnung erreicht, daß die Elektronen nur etwa sechs Atomlagen tief eindringen. Es konnten bisher nur flüssiges Blei, Zinn und Aluminium untersucht werden, von denen Blei eine Serie von Seitenbanden zeigte, Zinn und Aluminium jedoch nicht. Dies kann mit den gemessenen Werten der Oberflächenentropie korreliert werden. Die gleichen Autoren präsentierte auch eine zweidimensionale Berechnung der Oberflächenstruktur von flüssigem Argon mit Hilfe einer molecular-dynamics-Methode. Die Koppelung zum Flüssigkeitsinneren wurde dadurch simuliert, daß eine Anzahl von Atomen in einer modulierten statistischen Konfiguration auf einer Seite außerhalb des berechneten Rahmens angeordnet wurde. Dadurch ordneten sich die Atome innerhalb des Rahmens zu einigen wohlgeordneten Schichten, welche mit einem schwach besetzten Gasraum im Gleichgewicht standen.

Von einigen Beiträgen zu Problemen flüssiger Mischungen soll die Monte-Carlo-Berechnung von K. Singer [Chemistry-Department, Holloway College, Egham, Surrey (England)] herausgegriffen werden. Die thermodynamischen Funktionen wurden unter Annahme von Lennard-Jones-Paarpotentialen (charakterisiert durch die Parameter $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$) für äquimolekulare Konzentrationen in einem 108-Teilchen-System folgendermaßen berechnet: Zunächst wurden die Parameter $\epsilon_{ii}, \sigma_{ii}$ der einen reinen Komponente i kontinuierlich in die der anderen Komponente j übergeführt. Die dabei auftretenden Änderungen interessanter thermodynamischer Größen wurden berechnet. Dann wurden die beiden identisch gemachten Komponenten gemischt und die Parameter bis zu dem in der Mischung gültigen Satz $\epsilon_{ij}, \epsilon_{jj}, \sigma_{ij}, \sigma_{jj}$ variiert. Der Unterschied der Änderungen der thermodynamischen Größen entlang der Veränderung der Parameter ergibt die exzessiven thermodynamischen Funktionen. Diese Berechnung kann mit theoretischen Modellen verglichen werden; es ergab sich eine gute Übereinstimmung hinsichtlich des van-der-Waals-Modells [8].

Eine sehr verdienstvolle Untersuchung wurde von J. A. Chapman, P. J. Finnimore, D. Y. Parpia und B. L. Smith [School of Mathematical and Physical Sciences, University of Sussex (England)] durchgeführt. Sie untersuchten die Dichte-

[8] T. W. Leland, J. S. Rowlinson u. G. A. Sather, Trans. Faraday Soc. 64, 1447 (1968).

abhängigkeit der Molrefraktion (gerechnet nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung) von Xenon über den gesamten Dichtebereich. Sie fanden, daß im Gas- und Flüssigkeitsbereich die Molrefraktion um nicht mehr als $\pm 1\%$ variiert, und daß keine Anomalie am kritischen Punkt existiert. Die verbleibende geringe Dichteabhängigkeit ändert sich systematisch, und zwar nimmt die Molrefraktion bei kleinen Dichten mit der Dichte zu und bei größeren Dichten ab. Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit geringfügig; es konnte eine schwache Abnahme der Refraktion mit steigender Temperatur festgestellt werden. Beim Übergang zu festem Xenon wurde eine kleine Abnahme der Molrefraktion festgestellt. Mit dieser Untersuchung sind viele ältere Experimente, vor allem in der Nähe des kritischen Punktes, bei denen anstelle der Dichte der Brechungsindex gemessen wurde, nachträglich gerechtfertigt.

J. A. Brace und J. V. Champion [Department of Physics, Sir John Cass College, London E. C. 3 (England)] brachten eine neue Erklärung des Kerr-Effektes in Flüssigkeiten, welche aus nichtrpolaren und optisch isotropen Molekülen (z. B. CCl_4) aufgebaut sind. Danach wird durch das elektrische Feld die Molekülverteilung in der Weise gestört, daß das innere Feld optisch anisotrop wird. Da diese Modifikationen der Paarverteilung mit dem Quadrat der Feldstärke geht, gibt sie zu einer Pseudo-Hyperpolarisierbarkeit Anlaß. Die beobachteten Kerr-Konstanten und deren Temperaturabhängigkeit können auf diese Weise größtenteils erklärt werden.

Einige Kurzvorträge befaßten sich mit der Einführung eines „effektiven Paarpotentials“, das den Veränderungen des tatsächlichen Paarpotentials durch das Auftreten dreifacher Dipol-Wechselwirkungen Rechnung tragen soll. Wichtig ist, daß die Korrektur jeweils davon abhängt, welche Funktion man genau wiedergeben will. Einige Versuche setzen die Korrektur so an, daß die mittlere potentielle Energie richtig wiedergegeben wird, wobei die Analysen mit Hilfe von Monte-Carlo- oder Störungsrechnungen durchgeführt werden, andere wieder wollen die radiale Verteilungsfunktion richtig wiedergeben und verwenden dafür eine Graphenentwicklung. Beide Entwicklungen ergeben ein effektives Paarpotential, das etwas positiver als das Zweikörperpotential ist und eine schwache Abhängigkeit von Volumen und Temperatur aufweist.

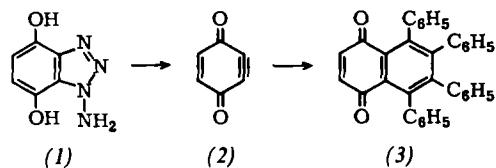
Schließlich soll eine vorläufige Monte-Carlo-Berechnung von *J. A. Barker* und *R. O. Watts* [University of Waterloo, Ontario (Canada)] an Wasser referiert werden. Sie legten eine von *Rowlinson* angegebene Ladungsverteilung im Wassermolekül sowie ein Lennard-Jones-Potential zugrunde, und erhielten in Energie, Wärmekapazität und radialer Verteilungsfunktion recht gute Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten. Es ist bezeichnend, daß zumindest für eine ungefähre Wiedergabe der Eigenschaften von Wasser kein spezifischer Assoziationsmechanismus angenommen werden muß.

F. Kohler [VB 207]

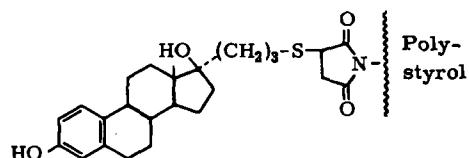
RUNDSCHAU

LSD zeigt in vitro mit Kalbsthymus-DNA Wechselwirkungen, die T. E. Wagner aufgrund circulardichroitischer Befunde als Intercalation (Einschiebung) in den DNA-Doppelstrang interpretiert. Da es jedoch unwahrscheinlich ist, daß die dadurch bewirkten Konformationsänderungen zu den nach LSD-Gabe beobachteten Chromosomenbrüchen führen, schlägt Wagner stattdessen vor, daß LSD bei seiner Intercalation die Phosphationen der DNA-Helix neutralisiert und so die Abdissociation von Histonen verursacht. Die Entfernung dieser basischen Proteine, denen Schutzfunktionen zugeschrieben werden, könnte die DNA für enzymatischen Angriff und Bruch anfällig machen. Für diese Hypothese sprechen auch die LSD-induzierten Veränderungen im CD-Spektrum von DNA-Poly-L-lysin-Komplexen. / Nature (London) 222, 1170 (1969) / -He. [Rd 69]

Für die Isolierung des Östrogen-Rezeptors aus Ratten-Uterus schlagen B. Vonderhaar und G. C. Mueller einen neuen Weg vor. Dabei wird Östradiol über eine 17α -Seitenkette an ein Polystyrol-Harz gebunden. Mit dem präparierten Harz, das



HNO₂ und HCl in 1-Amino-4,7-dimethoxybenzotriazol über, das bei Entmethylierung mit BBr₃ in CH₂Cl₂ 1-Amino-4,7-dihydroxybenzotriazol (1) liefert (65% Ausbeute). (1) wird von Ag₂O in THF + Na₂SO₄ zu 1-Aminobenzotriazol-4,7-dion, einem unbeständigen orangebraunen Öl, oxidiert. Bei schnellem Lösen in CH₂Cl₂ + 1 Äquivalent Tetracyclon und Pb-Tetraacetat-Oxidation resultierte in 40% Ausbeute 5,6,7,8-Tetraphenyl-1,4-naphthochinon (3), orange Prismen, dessen Bildung auf einfachste Weise durch Cycloaddition von intermediär gebildetem (2) an Tetracyclon und Decarbonylierung erklärt wird. Oxidation von (1) mit Pb-Tetraacetat in Gegenwart von Tetracyclon gab (3) in 60% Ausbeute. / Chem. Commun. 1969, 647 / -Ma. [Rd 73]



83 µmol Östradiol/g Trockenprodukt enthält, können aus Uterus-Homogenat im chargenweisen Betrieb 93% des Östrogen-Rezeptors selektiv entfernt werden. Das Harz blieb zwei Jahre bei gleicher Selektivität stabil. Bisher ergeben sich jedoch noch Schwierigkeiten beim Versuch, den Rezeptor, ein Protein, das sehr starke Affinität zum Östradiol zeigt, in aktiver Form vom Harz zu eluieren. / Biochim. biophysicae Acta 176, 626 (1969) --He. [Rd 70]

Über die Bildung von Dehydrobenzochinon, 2-Cyclohexen-5-in-1,4-dion (2), dem einfachsten Dehydrochinon, berichten C. W. Rees und D. E. West. 2-Nitro-3,6-dimethoxyanilin geht bei Behandlung mit HNO_2 . Cyanessigester. H_2/Pd .

E.-coli-Phenylalanyl-tRNA-Synthetase „erkennt“ ihre spezifische tRNA^{Phe} am 5'-Loop. Bei der Reduktion mit NaBH₄ bzw. NaBT₄ verliert tRNA^{Phe} völlig die Fähigkeit, mit Phenylalanyl beladen zu werden. (Andere tRNA wie tRNA^{Val} und tRNA^{Met} zeigen einen 20-proz. Aktivitätsverlust.) Wie L. Shugart und M. P. Stulberg nachweisen konnten, nimmt die Aktivität in dem Maße ab, in dem Wasserstoff bzw. Tritium aufgenommen wird. 80% des Tritiums werden in die seltenen Basen 5,6-Dihydrouridin und 4-Thiouridin eingebaut, etwa 20% finden sich über das tRNA^{Phe}-Molekül verteilt. Da auch die Hitze-Inaktivierung von tRNA^{Phe} auf der Spaltung von 5,6-Dihydrouridin beruht und der partielle Aktivitätsverlust anderer tRNA nach N-Äthyl-maleimid-Behandlung (Reaktion mit 4-Thiouridin) dem Angriff an diesen Basen zugeschrieben werden kann, erscheint es einleuchtend, dem Loop in der Nähe des 5'-Endes der tRNA^{Phe}, der ein Molekül 4-Thiouridin und zwei Moleküle 5,6-Dihydrouridin enthält, Funktionen als Ort der Erkennung zuzuordnen. / J. biol. Chemistry 244, 2806 (1969) / -He. [Rd 68]