

Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I¹.

Von WILHELM MAIER und ALFRED SAUPE *

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Brg.

(Z. Naturforsch. **14 a**, 882—889 [1959]; eingegangen am 27. April 1959)

Mit Beschränkung auf den Dipol—Dipol-Anteil der reinen Dispersionswechselwirkungen als dem für die Existenz einer kristallinflüssigen Phase vermutlich maßgebenden Teil der zwischenmolekularen Kräfte wird durch geeignete Mittelungen ein Ausdruck für das auf das Einzelmolekül wirkende mittlere Innere Feld einer nematischen Molekülanordnung abgeleitet. Es wird gezeigt, daß dieses Innere Feld in einem gewissen Temperaturbereich einen nematischen Ordnungszustand bewirken muß und daß dieser Ordnungszustand bei einer bestimmten Temperatur diskontinuierlich und unter Energieaufnahme in die isotrope Molekülanordnung übergehen muß. Die Theorie liefert also einen Umwandlungspunkt 1. Ordnung, wie er experimentell auch beobachtet wird. Die Umwandlungstemperatur wird im wesentlichen durch die Anisotropie der optischen Übergangsmomente der Moleküle bestimmt.

In einer früheren Veröffentlichung² haben wir auf einige Zusammenhänge zwischen dem Molekülbau kristallinflüssiger Substanzen³ und dem Klärpunkt ihrer nematischen Phase hingewiesen, aus denen unseres Erachtens hervorgeht, daß die Dispersionskräfte zwischen den optisch stark anisotropen Molekülen die entscheidende Ursache für die Existenz der kristallinflüssigen Ordnungszustände sind. Wir haben daher den von BORN⁴ gemachten Versuch einer Theorie der kristallinflüssigen Phasen wieder aufgegriffen und hoffen, in der hier vorliegenden Arbeit zeigen zu können, daß die Dispersionswechselwirkungen unter gewissen Voraussetzungen tatsächlich das Auftreten einer nematischen Phase zur Folge haben müssen.

BORN hatte die orientierenden Kräfte zwischen den permanenten Dipolmomenten der Moleküle als die entscheidende ordnende Wechselwirkung angesetzt und hatte damit auch schon kristallinflüssige Ordnungszustände erhalten. Seine Theorie stand aber in mehreren Punkten nicht im Einklang mit der Erfahrung; insbesondere sollten nach ihr alle kristallinflüssigen Phasen ferroelektrisch sein und sich mit einem Umwandlungspunkt zweiter Art (CURIE-Punkt) in die isotropflüssige Phase umwandeln. In Wirklich-

keit liegt am Klärpunkt aber eine echte Phasenumwandlung erster Art vor und ferroelektrische Eigenschaften sind nie beobachtet worden. Außerdem sind in der Folgezeit Substanzen mit nematischer Phase bekannt geworden, deren Moleküle kein permanentes Moment besitzen⁵, für welche die BORNsche Theorie also sowieso nicht zuständig sein konnte.

Wir beschränken uns auf eine Theorie der *nematischen* kristallinflüssigen Phase, weil die nematische Ordnung (Parallellagerung der Moleküllängsachsen) das Grundphänomen der kristallinflüssigen Ordnungszustände zu sein scheint. Besonders überzeugend äußert sich dies in den Klärpunktgesetzmäßigkeiten homologer Reihen in jenen Fällen, bei denen die nematischen Klärpunkte mit wachsender n-Alkyl-C-Zahl von den smektischen abgelöst werden. Abb. 1 bringt einige Beispiele hierfür⁶. Man erkennt, daß die nematischen und smektischen Klärpunkte eine einheitliche Kurve bilden. Da die smektische Ordnung sich von der nematischen nur durch die zur letzteren noch hinzukommende Bindung der Molekülschwerpunkte an äquidistante Ebenen unterscheidet, läßt sich die einheitliche Klärpunktskurve am einfachsten damit verstehen, daß die Parallellage-

¹ Kurze Mitteilung: W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **13 a**, 564 [1958].

* Die Theorie ist von A. SAUPE in seiner Dissertation (Freiburg 1958) ausgearbeitet worden.

² W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **12 a**, 668 [1957].

³ Über kristallinflüssige Phasen: P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist. **77**, 323 [1954]; W. KAST, Angew. Chem. **67**, 592 [1955]; G. H. BROWN u. W. G. SHAW, Chem. Rev. **57**, 1049 [1957].

⁴ M. BORN, Ber. Akad. Wiss. Berlin 1916, 614; Ann. Phys., Lpz. **55**, 221 [1918].

⁵ D. VORLÄNDER, Z. phys. Chem. **105**, 211 [1923]; **126**, 449 [1927].

⁶ C. WEYGAND u. R. GABLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2399 [1938]; J. prakt. Chem. **155**, 336 [1940]. — G. W. GRAY, B. J. HARTLEY u. B. JONES, J. Chem. Soc., Lond. **1955**, 1412. — G. W. GRAY, G. J. HARTLEY, A. IBBOTSON u. B. JONES, J. Chem. Soc., Lond. **1955**, 4359. — G. W. GRAY, B. JONES u. F. MARSON, J. Chem. Soc., Lond. **1957**, 393.



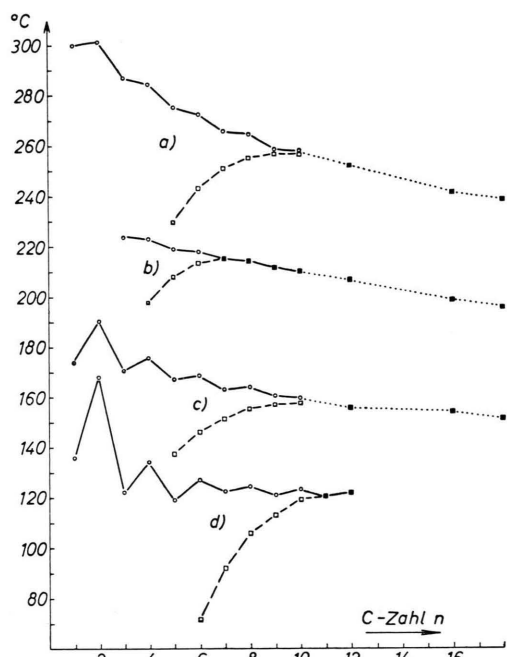


Abb. 1. Klärpunkte und Umwandlungspunkte smektisch-nematisch in folgenden homologen Reihen (R_n = normal- C_nH_{2n+1}):

- a) $R_nO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
(GRAY, HARTLEY u. JONES 1955⁶),
b) $R_nO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
(GRAY, JONES u. MARSON 1957⁶),
c) $R_nO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$
(GRAY, HARTLEY, IBBOTSON u. JONES 1955⁶),
d) $R_nO \cdot C_6H_4 \cdot N:NO \cdot C_6H_4 \cdot OR_n$
(WEYGAND u. GABLER 1938 u. 1940⁶).

Klärpunkt nematisch \rightarrow isotropflüssig,
Klärpunkt smektisch \rightarrow isotropflüssig,
Umwandlungspunkt smektisch \rightarrow nematisch.

rung der Moleküllängsachsen (d. h. die Bildung der nematischen Ordnung) in allen Fällen der entscheidende Vorgang beim Übergang von der isotropflüssigen zur kristallinflüssigen Phase ist.

Gegen unseren Versuch, die Theorie der kristallinflüssigen Phasen allein auf allgemeinen Dispersionswechselwirkungen aufzubauen, könnte man einwenden, daß die für die Stabilität der nematischen Ordnung maßgebende Rolle eines ausgedehnten Systems konjugierter Doppelbindungen in ebener Anordnung^{7,8} eher auf spezielle Wechselwirkungen mit be-

sonderer Beteiligung der π -Elektronen hinzuweisen scheint. Untersuchungen an den im nahen Ultraviolett gelegenen Absorptionsbanden der $\pi-\pi$ -Übergänge haben aber — zumindest bei Azoxyanisol — keinerlei Andeutung hierfür erkennen lassen⁹. Ebenso ergeben sich aus den Infrarotspektren keinerlei Anhaltspunkte für spezielle Wechselwirkungen zwischen den endständigen Alkylgruppen¹⁰, womit die insbesondere von WEYGAND vertretene Vorstellung einer Art linearer Kettenassoziation in den kristallinflüssigen Phasen widerlegt ist. Im Einklang mit diesen Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen führen auch die dielektrischen Messungen¹¹ und die Protonenresonanzuntersuchungen¹² zu dem Schluß, daß das in einem unspezifischen zwischenmolekularen Kraftfeld sich bewegendes Einzelmolekül der elementare Baustein einer nematischen Phase ist.

Hinsichtlich des statistischen Verfahrens schließen wir uns der schon von BORN gewählten Näherungsmethode an, die durch die Verwendung eines gemittelten „Inneren Feldes“ gekennzeichnet ist. Dieses Verfahren entspricht der WEISSschen Methode zur Behandlung des Ferromagnetismus und hat sich auch in der Theorie der Legierungen bewährt¹³. Außerdem hat ZWETKOFF¹⁴ gezeigt, daß es geeignete Ansätze für dieses Innere Feld gibt, indem er einen solchen speziell für Azoxyanisol aus den an dieser Substanz gemessenen Biegungs- und Torsionskonstanten ableitete, wozu einige stark vereinfachende Annahmen notwendig waren. Sein empirisch gewonnenes Inneres Feld läßt sich allerdings nicht mit bestimmten zwischenmolekularen Wechselwirkungen identifizieren. Im Gegensatz zu ZWETKOFF gehen wir rein theoretisch vor, leiten einen für die gemittelten Dispersionswechselwirkungen gültigen Ausdruck für das Innere Feld her und zeigen, daß dieser das Auftreten einer nematischen Ordnung zur Folge haben muß.

I. Modell und Voraussetzungen

Das unserer Theorie zugrunde liegende Modell hat folgende Eigenschaften:

1. Für die zwischenmolekularen Wechselwirkun-

⁷ CH. WIEGAND, Z. Naturforsch. **3b**, 313 [1948]; **4b**, 249 [1949]; **6b**, 240 [1951]; **9b**, 516 [1954].

⁸ G. W. GRAY, Steric Effects in Conjugated Systems, p. 14, London Butterworths Scientific Publications 1958. Vgl. auch die Zusammenfassenden Darstellungen von W. KAST, sowie BROWN und SHAW³.

⁹ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. physik. Chem. **6**, 327 [1956].

¹⁰ W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. physik. Chem. **12**, 123 [1957].

¹¹ W. MAIER u. G. MEIER, Z. physik. Chem. **13**, 251 [1957].

¹² H. LIPPMANN, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 265 [1957].

¹³ W. GORSKY, Z. Phys. **50**, 64 [1928]. — W. L. BRAGG u. E. J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **145**, 699 [1934].

¹⁴ V. ZWETKOFF, Acta Physicochimica, URSS **16**, 132 [1942].

gen werden nur die reinen Dispersionskräfte (Störglieder 2. Ordnung der reinen COULOMB-Wechselwirkungen) angesetzt. Es wird also angenommen, daß die Wechselwirkungen zwischen den im allgemeinen außerdem noch vorhandenen permanenten elektrischen Dipolmomenten (und höheren permanenten Momenten) nur für die Anordnung der Molekülschwerpunkte und den Energieinhalt der isotropen Achsenverteilung von Bedeutung sind, für die nematische Ordnung dagegen keine wesentliche Rolle spielen.

2. Es wird nur das Dipol-Dipol-Glied der Dispersionskräfte berücksichtigt, da die höheren Störwechselwirkungen (Quadrupol-Dipol usw.) ohne wesentlichen Einfluß auf die nematische Ordnung sein dürften.

3. Der Einfluß der Abstoßungskräfte (der „Molekülform“) bleibt zunächst unberücksichtigt.

4. Es werden nur Moleküle betrachtet, die sich im Grundzustand befinden.

II. Berechnung des Dipol-Dipol-Anteils der mittleren Dispersionsenergie eines Moleküls in der nematischen Phase

Wir berechnen nun den Dipol-Dipol-Anteil der Dispersionswechselwirkungen zwischen einem Molekül und irgendeinem seiner Nachbarn, bilden einen gewissen zeitlichen Mittelwert desselben und summieren dann über alle Umgebungsmoleküle. Die beiden Moleküle haben die orthonormierten Eigenfunktionen $\varphi_\mu^{(1)}$ (1. Molekül) und $\varphi_\nu^{(2)}$ (2. Molekül), die entsprechenden Energien E_μ und E_ν und seien im Grundzustand ($\mu = \nu = 0$).

Die Energie der Dispersionswechselwirkungen ist als Störung 2. Ordnung gegeben durch

$$W_{00} = \sum_{\mu\nu}' \frac{\left[\int \varphi_0^{(1)*} \cdot \varphi_0^{(2)*} H \varphi_\mu^{(1)} \cdot \varphi_\nu^{(2)} \cdot dv \right]^2}{E_{00} - E_{\mu\nu}} \quad (1)$$

(Σ' bedeutet Summation ohne das Glied $\mu\nu = 00$; $E_{\mu\nu} = E_\mu + E_\nu$).

Im Störoperator H beschränken wir uns programmgemäß auf die reinen Dipol-Dipol-Glieder der COULOMB-Wechselwirkung:

$$H = \sum_{i,k} e_i^{(1)} e_k^{(2)} \left\{ \frac{x_i^{(1)} x_k^{(2)} + y_i^{(1)} y_k^{(2)} + z_i^{(1)} z_k^{(2)}}{R^3} \right. \quad (2)$$

$$\left. - \frac{3}{R^5} (X x_i^{(1)} + Y y_i^{(1)} + Z z_i^{(1)}) (X x_k^{(2)} + Y y_k^{(2)} + Z z_k^{(2)}) \right\}.$$

Hierin bedeuten:

$e_i^{(1)}$ und $x_i^{(1)}, y_i^{(1)}, z_i^{(1)}$ = Ladungen und Koordinaten der Elektronen und Atomkerne des ersten Moleküls, bezogen auf ein raumfest orientiertes kartesisches Koordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls 1 liegt.

$\mathfrak{R} = (X, Y, Z)$ = Schwerpunktsort des Moleküls 2.

R = Abstand der beiden Molekülschwerpunkte.

$e_k^{(2)}$ und $x_k^{(2)}, y_k^{(2)}, z_k^{(2)}$ = Ladungen und Koordinaten der Elektronen und Atomkerne des zweiten Moleküls, bezogen auf dessen Schwerpunkt, also auf ein Koordinatensystem, das aus dem obigen durch die Translation (X, Y, Z) hervorgeht.

Einsetzen von (2) in (1) ergibt nach entsprechenden Umformungen:

$$W_{00} = \frac{1}{R^6} \sum_{\mu\nu}' \frac{1}{E_{00} - E_{\mu\nu}} \left| \sum_{X,Y,Z} \left[\left(3 \frac{X^2}{R^2} - 1 \right) x_{0\mu}^{(1)} \cdot x_{0\nu}^{(2)} + \frac{3}{R^2} X Y (y_{0\mu}^{(1)} \cdot x_{0\nu}^{(2)} + x_{0\mu}^{(1)} \cdot y_{0\nu}^{(2)}) \right] \right|^2. \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

$$x_{0\mu}^{(1)} = \sum_i \int \varphi_0^{(1)*} e_i^{(1)} x_i^{(1)} \varphi_\mu^{(1)} dv^{(1)}, \quad (4)$$

$$x_{0\nu}^{(2)} = \sum_k \int \varphi_0^{(2)*} e_k^{(2)} x_k^{(2)} \varphi_\nu^{(2)} dv^{(2)}.$$

Entsprechend für y und z .

Bei einer exakten statistischen Behandlung des Problems müßte man nun die Wechselwirkungsbeiträge (3) über eine große Zahl von Molekülen summieren und mit der so erhaltenen Funktion sehr vieler Variablen weiter operieren. Wir wollen uns aber — wie in der Einleitung schon erwähnt — der durch die Verwendung eines Inneren Feldes gekennzeichneten Näherungsmethode bedienen. Sie besteht darin, daß man die gesamte Wechselwirkung eines Moleküls mit allen übrigen Molekülen durch die Kopplung dieses Moleküls an ein (von seinen Bewegungen unabhängiges) zeitlich konstantes Kraftfeld, das Innere Feld, ersetzt.

Um den richtigen Ausdruck für das die nematische Ordnung bewirkende Innere Feld zu erhalten, muß über die Energieanteile (3) in geeigneter Form gemittelt werden. Wir behandeln dabei die Dreh-

bewegungen der Moleküle als unabhängig von ihren Translationen und mitteln zunächst die Wechselwirkungsenergie (3) der Moleküle 1 und 2 bei festgehaltener Schwerpunktslage (X, Y, Z) so, daß wir einen Mittelwert erhalten, der nur noch von den die nematische Ordnung beschreibenden Winkeln Θ sowie von (X, Y, Z) und bestimmten Moleküleigenschaften als Parametern abhängig ist.

Um dies tun zu können, führen wir die molekülfesten kartesischen Koordinatensysteme $\xi^{(1)}, \eta^{(1)}, \zeta^{(1)}$ und $\xi^{(2)}, \eta^{(2)}, \zeta^{(2)}$ ein, deren Ursprünge in den entsprechenden Molekülschwerpunkten liegen sollen. Die ζ -Achsen seien die hinsichtlich der nematischen Ordnung ausgezeichneten Molekülachsen, nach den üblichen Vorstellungen also die Längsachsen der stark formanisotropen Moleküle. Es sei aber betont, daß die Form der Moleküle bei den nachfolgenden Betrachtungen vorläufig keine Rolle spielen wird. Die Orientierung der ξ - und η -Achsen im Molekül kann beliebig festgesetzt werden.

Weiterhin setzen wir eine homogen nach der raumfesten z -Richtung orientierte nematische Flüssigkeit voraus und kennzeichnen demgemäß die Orientierung der ξ, η, ζ -Systeme gegenüber den entsprechenden raumfest orientierten x, y, z -Systemen durch folgende Winkel:

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

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

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

Mit dem Übergang auf die ξ, η, ζ -Systeme treten an Stelle der Größen (4) die molekülcharakteristischen Komponenten der Übergangsmomente:

$$\xi_{0\mu} = \sum_i \int \psi_0^{(1)*} e_i^{(1)} \xi_i^{(1)} \psi_\mu^{(1)} d\tau^{(1)} \text{ usw.} \quad (5)$$

Die ψ sind die in den Koordinatenräumen der ξ, η, ζ (Raumelemente $d\tau$) gedachten Wellenfunktionen.

Bei der nun durchzuführenden Mittelung von (3) sind alle Werte der Winkel $\vartheta^{(1)}, \vartheta^{(2)}, \vartheta'^{(1)}$ und $\vartheta'^{(2)}$ als gleich häufig, als untereinander unabhängig und als unabhängig von den $\Theta^{(1)}$ und $\Theta^{(2)}$ anzusehen. Für ϑ' ergibt sich die Gleichverteilung unmittelbar aus der Rotationssymmetrie der nematischen Ordnung bezüglich der z -Richtung. Die Gleichverteilung der ϑ -Werte setzt eigentlich Rotationssymmetrie der Moleküle bezüglich ihrer ζ -Achse voraus. Die in Wirklichkeit vorhandene Anisotropie scheint aber keine wesentliche Störung dieser Gleichverteilung zu verursachen; denn vielerlei experimentelle Befunde, in neuester Zeit vor allem auch die Protonenresonanzuntersuchungen¹² sprechen für eine praktisch unbehinderte Drehbeweglichkeit der Moleküle um ihre Längsachsen.

Bei diesen Mittelungen über ϑ und ϑ' treten Größen, wie $|\overline{x_{0\mu}}|^2, \overline{x_{0\mu} y_{0\mu}^*}$, usw. auf, die folgende Werte annehmen:

$$\begin{aligned} \overline{x_{0\mu} z_{0\mu}^*} = \overline{y_{0\mu} z_{0\mu}^*} = \overline{x_{0\mu}^* z_{0\mu}} = \overline{y_{0\mu}^* z_{0\mu}} = 0, \quad \overline{x_{0\mu} y_{0\mu}^*} = -\overline{x_{0\mu}^* y_{0\mu}} = \frac{1}{2} (\xi_{0\mu} \eta_{0\mu}^* - \xi_{0\mu}^* \eta_{0\mu}) \cos \theta, \\ |\overline{x_{0\mu}}|^2 = |\overline{y_{0\mu}}|^2 = \frac{1}{3} (|\xi_{0\mu}|^2 + |\eta_{0\mu}|^2 + |\zeta_{0\mu}|^2) - \frac{1}{3} (|\zeta_{0\mu}|^2 - \frac{1}{2} [|\xi_{0\mu}|^2 + |\eta_{0\mu}|^2]) (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta). \end{aligned} \quad (6)$$

Der 1. Summand in (6) ist die mittlere Oszillationsstärke $f_{0\mu}$ des $0 - \mu$ -Übergangs. Der erste Klammerausdruck im zweiten Summand ist ein Maß für die Anisotropie des $0 - \mu$ -Übergangs und sei im folgenden mit $\delta_{0\mu}$ abgekürzt.

$$\begin{aligned} W(\Theta^{(1)}, \Theta^{(2)}, \mathfrak{R}) = \frac{1}{R^6} \sum_{\mu\nu}' \frac{1}{E_{00} - E_{\mu\nu}} \{ f_{0\mu} f_{0\nu} A(\mathfrak{R}) \\ + [f_{0\mu} \delta_{0\nu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta^{(1)}) + f_{0\nu} \delta_{0\mu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta^{(2)})] B(\mathfrak{R}) + \delta_{0\mu} \delta_{0\nu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta^{(1)}) (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta^{(2)}) C(\mathfrak{R}) \\ + (\xi_{0\mu} \eta_{0\mu}^* - \xi_{0\mu}^* \eta_{0\mu}) (\xi_{0\nu} \eta_{0\nu}^* - \xi_{0\nu}^* \eta_{0\nu}) \cos \Theta^{(1)} \cos \Theta^{(2)} D(\mathfrak{R}) \}. \end{aligned} \quad (7)$$

A, B, C und D sind Funktionen der Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z , auf deren explizite Wiedergabe hier verzichtet werden kann.

In dem Energieausdruck (7) fällt zunächst das

Mit diesen Umformungen und Abkürzungen erhält man für die über $\vartheta^{(1)}, \vartheta'^{(1)}, \vartheta^{(2)}$ und $\vartheta'^{(2)}$ gemittelte Dispersionswechselwirkungsenergie zweier Moleküle im Abstand R folgenden Ausdruck:

Glied mit $\cos \Theta^{(1)} \cdot \cos \Theta^{(2)}$ auf, da zwei durch 180° -Drehung um eine Molekülquerachse auseinander entstehende Stellungen sich in diesem Energieanteil unterscheiden. Es ist aber leicht einzusehen, daß

dieser Anteil im allgemeinen Null oder wenigstens nahezu Null sein wird. Der letzte Summand in (7) kann also für die weiteren Betrachtungen gestrichen werden.

Um nun die gesamte mittlere Energie U eines be-

liebigen Moleküls l der nematischen Phase im Wechselwirkungsfeld aller anderen Moleküle anschreiben zu können, fassen wir \mathfrak{R} als Vektor \mathfrak{R}_{lk} vom Molekül l zum Molekül k auf und summieren bei festem l die Wechselwirkungsenergien $W(\Theta, \mathfrak{R}_k)$ über alle k (die Dispersionsenergien sind additiv):

$$U_l(\Theta_l, \Theta_k) = \sum_k \sum_{\mu\nu}' \frac{1}{E_{00} - E_{\mu\nu}} \{ f_{0\mu} f_{0\nu} A(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6 + [f_{0\mu} \delta_{0\nu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l) + f_{0\nu} \delta_{0\mu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_k)] B(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6 + \delta_{0\mu} \delta_{0\nu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l) (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_k) C(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6 \}. \quad (8)$$

Als letzter Schritt bleibt noch die Mittelung über Θ_k vorzunehmen. Hierzu machen wir eine Annahme, die in Strenge zweifellos nicht richtig ist: Wir denken uns Θ_l festgehalten, bezeichnen mit $\overline{\sin^2 \Theta_k}$ den dabei erhaltenen zeitlichen Mittelwert des k -Moleküls und setzen ihn für alle Moleküle k gleich dem wahren Wert $\overline{\sin^2 \Theta}$, eine Gleichsetzung, die für die entfernteren Moleküle zwar berechtigt ist, für die unmittelbare Umgebung des l -ten Moleküls aber nicht exakt zutreffen kann. Die hiermit vorgenommene Vereinfachung hat zur Folge, daß unsere Theorie Phänomene, die wesentlich von der Kopplung der Drehbewegungen benachbarter Moleküle herühren (wie die anomale Lichtstreuung¹⁵) nicht zu erklären vermag. Sie erlaubt aber eine wesentliche Vereinfachung des Energieausdrucks: Das mittlere Glied des dreigliedrigen Summenausdrucks (8) erhält damit die Form

$$\sum_{\mu\nu}' \frac{1}{E_{00} - E_{\mu\nu}} [f_{0\mu} \delta_{0\nu} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l) + f_{0\nu} \delta_{0\mu} (1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \Theta})] \sum_k B(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6.$$

Dieser Anteil kann wegen des Faktors $\sum_k B(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6$ vernachlässigt werden, weil die Schwerpunktsanordnung im Zeitmittel als kugelsymmetrisch angesehen werden kann und somit näherungsweise folgendes gilt:

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{1}{R_{lk}^6} \left(3 \frac{X_{lk}^2}{R_{lk}^2} - 1 \right)^2 &= \sum_k \frac{1}{R_{lk}^6} \left(3 \frac{Y_{lk}^2}{R_{lk}^2} - 1 \right)^2 \\ &= \sum_k \frac{1}{R_{lk}^6} \left(3 \frac{Z_{lk}^2}{R_{lk}^2} - 1 \right)^2, \end{aligned}$$

$$\sum_k \frac{1}{R_{lk}^{10}} X_{lk}^2 Y_{lk}^2 = \sum_k \frac{1}{R_{lk}^{10}} Y_{lk}^2 Z_{lk}^2 = \sum_k \frac{1}{R_{lk}^{10}} Z_{lk}^2 X_{lk}^2.$$

Da die Summanden mit R^{-6} abfallen, spielt praktisch nur die nächste Umgebung des l -ten Moleküls

eine Rolle. Für letztere eine kugelsymmetrische Anordnung anzunehmen, erscheint angesichts der stark anisotropen Molekülform zunächst allerdings eine unerlaubte Vereinfachung zu sein. Wir werden später noch eine Korrektur an unserem Modell vornehmen, die die Härte dieser Voraussetzung mildert. Vorläufig soll mit obigen Überlegungen nur gesagt sein, daß es erlaubt ist, den Beitrag des mittleren Gliedes (mit den Mischprodukten $f \cdot \delta$) gegenüber den anderen Beiträgen zu vernachlässigen. Damit haben wir den endgültigen Ausdruck für die mittlere Wechselwirkungsenergie eines Moleküls einer nematischen Phase in folgender Form:

$$\begin{aligned} \bar{U}_l &= \sum_{\mu\nu}' \frac{f_{0\mu} f_{0\nu}}{E_{00} - E_{\mu\nu}} \sum_k A(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6 \\ &+ (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l) (1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \Theta}) \\ &\cdot \sum_{\mu\nu}' \frac{\delta_{0\mu} \delta_{0\nu}}{E_{00} - E_{\mu\nu}} \sum_k C(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6. \end{aligned} \quad (9)$$

Der erste Summand in (9) ist von der nematischen Ordnung und von der Orientierung des Moleküls unabhängig; der zweite Teil dagegen ist proportional dem Ordnungsgrad $S = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \Theta}$ und hängt in charakteristischer Weise vom Winkel Θ_l des Moleküls ab. Er fügt sich als Energieanteil der nematischen Ordnung additiv zum Energieinhalt der isotropen Molekülanordnung hinzu.

Da wir es im folgenden vorwiegend nur mit dem Ordnungsanteil der Energie \bar{U}_l zu tun haben werden, schreiben wir diesen abkürzend in folgender Form:

$$D_l = - \frac{A}{V^2} S (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l) \quad (10)$$

$$\text{mit} \quad \frac{A}{V^2} = \sum_{\mu\nu}' \frac{\delta_{0\mu} \delta_{0\nu}}{E_{\mu\nu} - E_{00}} \sum_k C(\mathfrak{R}_{lk})/R_{lk}^6. \quad (11)$$

¹⁵ P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist. **77**, 353 [1954].

Die Größe A kann als temperaturunabhängig angesehen werden, da bei einer Temperaturänderung die Symmetrie des „Flüssigkeitsgitters“ sich nicht wesentlich ändern wird. Die Temperaturabhängigkeit des Faktors A/V^2 wird daher durch den Temperaturgang der Dichte ϱ ausreichend beschrieben [$A/V^2 = A \varrho^2/M^2$; V = Molvolumen, M = Molgewicht].

Nach (11) ist die Größe A/V^2 ein Produkt zweier Faktoren, von denen der erste nur durch Eigenschaften des Einzelmoleküls, der zweite nur durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte bestimmt ist. Letzterer ist an sich eine in gewissen Grenzen zeitlich schwankende Größe; innerhalb der durch die Voraussetzung einer kugelsymmetrischen Schwerpunksanordnung gegebenen Näherung ist er aber als zeitlich konstant anzusehen. Die für die individuellen nematischen Eigenschaften der Substanz charakteristische Größe ist im wesentlichen der „Anisotropiefaktor“

$$\sum_{\mu\nu} \frac{\delta_{0\mu} \delta_{0\nu}}{E_{\mu\nu} - E_{00}}.$$

III. Existenzbedingungen für den nematischen Ordnungszustand

Wir betrachten eine beliebige Anordnung einer genügend großen Anzahl von Molekülen einer nematischen Substanz. A/V^2 und S haben bestimmte, für diese Anordnung charakteristische Werte. Liegt ein thermodynamisch möglicher Gleichgewichtszustand vor, dann müssen die Bedingungen (12) und (13) erfüllt sein:

$$\overline{\sin^2 \Theta_l} = \frac{\pi/2 \int_0^{\pi/2} \sin^3 \Theta_l \cdot e^{D_l/kT} \cdot d\Theta_l}{\pi/2 \int_0^{\pi/2} \sin \Theta_l \cdot e^{D_l/kT} \cdot d\Theta_l} \quad (12)$$

$$\text{mit } D_l = -\frac{A}{V^2} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta_l\right), \quad \overline{\sin^2 \Theta_l} = \overline{\sin^2 \Theta}. \quad (13)$$

Zur Berechnung von $\overline{\sin^2 \Theta_l}$ nach (12) wird $\sin^2 \Theta_l$ auf der rechten Seite durch $1-x^2$ substituiert. Mit $a = \frac{3}{2} A S/k T V^2$ erhält man:

$$\overline{\sin^2 \Theta_l} = 1 + \frac{1}{2a} - \frac{e^a}{2a \int_0^1 e^{ax^2} dx}.$$

Das Nennerintegral wird berechnet nach:

$$\sqrt{a} \int_0^1 e^{ax^2} dx = \int_0^{\sqrt{a}} e^{t^2} dt;$$

$\int_0^{\sqrt{a}} e^{t^2} dt$ ist im Intervall von $\sqrt{a}=0$ bis $\sqrt{a}=2$ ver-

tafelt¹⁶. Für $a > 4$ haben wir die in Tab. 1 angegebenen Werte nach der Reihenentwicklung

$$\int_0^1 e^{ax^2} dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{(2n+1)n!}$$

berechnet.

a	$\int_0^1 e^{ax^2} dx$
4,5	11,797 25
5	17,172 16
5,5	25,316 0
6	37,730 06
7	86,029 57
8	201,510 0
9	481,515 0
10	1168,230

Tab. 1.

Abb. 2 bringt $\overline{\sin^2 \Theta_l}$ als $f(\overline{\sin^2 \Theta})$ nach Gl. (12) für 4 verschiedene Werte von $A/k T V^2$. Die Darstellung gibt den Verlauf der Kurven nur qualitativ richtig wieder. Bei einer quantitativ korrekten Aufzeichnung wären die für die nachfolgende Diskussion wichtigen Einzelheiten kaum zu erkennen.

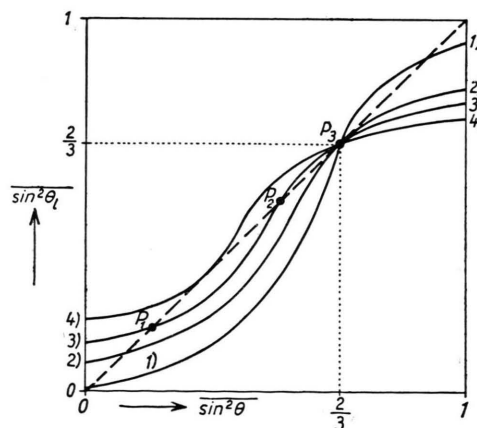


Abb. 2. $\overline{\sin^2 \Theta_l}$ als Funktion von $\overline{\sin^2 \Theta}$ nach Gl. (12); mit $A/k T V^2$ als Parameter: 1) $A/k T V^2 > 5$, 2) $A/k T V^2 = 5$, 3) $4,4876 < A/k T V^2 < 5$, 4) $A/k T V^2 = 4,4876$.

Die gestrichelte Gerade stellt die Gleichgewichtsbedingung (13) dar. Ihre Schnittpunkte mit den Kurven legen die für einen Gleichgewichtszustand in Frage kommenden Werte von $\overline{\sin^2 \Theta}$ und damit

¹⁶ H. G. DAWSON, Proc. London Math. Soc. 29 II [1897/98] 519.

von S fest. Unter ihnen befindet sich bei allen A/kTV^2 -Werten der Punkt $\sin^2 \bar{\Theta} = \frac{2}{3}$, also $S=0$ [wie man übrigens an Gl. (12) auch unmittelbar ablesen kann]. Im Höchstfall haben die Kurven noch zwei weitere Schnittpunkte mit der 45° -Geraden, wie die allgemeine Kurvendiskussion zeigt.

Für die Beantwortung der Frage, welche der mathematischen Lösungen des Gleichungssystems (12) + (13) einem physikalischen Gleichgewichtszustand entsprechen, ist die Steigung der Kurven in den betreffenden Schnittpunkten maßgebend. Es läßt sich leicht überlegen, daß für einen Gleichgewichtszustand die Bedingung

$$d(\sin^2 \bar{\Theta}_l)/d(\sin^2 \bar{\Theta}) < 1 \quad (14)$$

erfüllt sein muß, da im gegenteiligen Fall jede Störung, d. h. jede Abweichung des $\sin^2 \bar{\Theta}$ von dem Zustand $\sin^2 \bar{\Theta} = \sin^2 \bar{\Theta}_l$ eine vergrößerte Abweichung des $\sin^2 \bar{\Theta}_l$ zur Folge hat usw., womit sich das System immer mehr von dem Zustand $\sin^2 \bar{\Theta}_l = \sin^2 \bar{\Theta}$ entfernt.

Wir betrachten zunächst Kurve 3 von Abb. 2: Von ihren drei Schnittpunkten ist P_2 nach den obigen Überlegungen auszuschließen. P_1 kennzeichnet einen möglichen nematischen Ordnungszustand, P_3 den hier ebenfalls möglichen isotropen Zustand. Der eine der beiden wird einem stabilen, der andere einem metastabilen Gleichgewicht entsprechen. Die Entscheidung hierüber kann nur durch eine Berechnung der Freien Enthalpie gefällt werden. Letztere führt tatsächlich zu dem Ergebnis, daß ein A/kTV^2 -Bereich existiert, in welchem die nematische Phase die stabile ist. Sie ergibt weiterhin den Wert, bei welchem beide Phasen gleiche Freie Enthalpie besitzen (Umwandlungspunkt nematisch \longleftrightarrow isotropflüssig) und liefert damit einen Zusammenhang zwischen der Größe A/V^2 und der Klärpunkttemperatur. Auf diese Gesetzmäßigkeit sowie auf alle anderen mit Energieberechnungen zusammenhängenden Fragen kann jedoch erst in Teil II eingegangen werden.

Für eine bestimmte Substanz ($A = \text{const}$) liefert die Theorie einen mit abnehmender Temperatur asymptotisch gegen 1 wachsenden Ordnungsgrad.

Wir betrachten Bedingung (14) noch etwas näher und ziehen aus ihr zwei interessante Folgerungen:

Für den Punkt P_3 , also für den isotropen Zustand mit $\sin^2 \bar{\Theta} = 2/3$, liefert die Differentiation

$$d(\sin^2 \bar{\Theta}_l)/d(\sin^2 \bar{\Theta}) = A/5 kTV^2.$$

Solange dieser Wert unter 1 liegt, ist der isotropflüssige Zustand realisierbar (stabil oder metastabil). Da A/kTV^2 aber mit fallender Temperatur monoton zunimmt, muß es eine kritische Temperatur (Steigung $A/5 kTV^2 = 1$)

$$T_{\min, \text{is}} = A/5 kV^2$$

geben, unterhalb der der isotropflüssige Zustand auf keinen Fall existieren kann. Eine Unterkühlung der isotropen Phase unter den Klärpunkt kann also äußerstenfalls bis zu dieser Temperatur gehen. Kurve 2 in Abb. 2 stellt diesen Grenzfall $A/kTV^2 = 5$ dar.

In analoger Weise läßt sich zeigen, daß es für den nematischen Zustand eine Höchsttemperatur gibt, oberhalb der die nematische Ordnung auf keinen Fall existieren kann. Eine Überhitzung der nematischen Phase über den Klärpunkt hinaus kann also äußerstenfalls bis zu dieser Temperatur gehen. Sie läßt sich mit $d(\sin^2 \bar{\Theta}_l)/d(\sin^2 \bar{\Theta}) = 1$ und $\sin^2 \bar{\Theta}_l = \sin^2 \bar{\Theta} < 2/3$ unter Benutzung der aus (12) + (13) sich ergebenden Wertepaare von $\sin^2 \bar{\Theta}_l$ und A/kTV^2 bestimmen zu

$$T_{\max, \text{nem}} = \frac{A}{4,4876 kV^2}.$$

Kurve 4 in Abb. 2 stellt diesen durch $A/kTV^2 = 4,4876$ gekennzeichneten Grenzfall dar; ihm entspricht der Wert $S = 0,3235$.

Die Umwandlung in die isotrope Phase wird aber im allgemeinen schon vorher, also bei einem noch höheren Ordnungsgrad, erfolgen. Zur Auflösung der noch vorhandenen Ordnung muß in der Tat ein gewisser Energiebetrag zugeführt werden. Die Theorie liefert also im Gegensatz zur Bornschen Theorie einen Umwandlungspunkt 1. Art, wie er auch experimentell seit längerer Zeit sichergestellt ist.

In Abb. 2 ist noch eine vierte Kurve (Kurve 1) eingezeichnet. Sie entspricht $A/kTV^2 > 5$. Wie man sieht, gibt es in diesem Fall Lösungen des Gleichungssystems (12) + (13) mit $\sin^2 \bar{\Theta} > 2/3$, also Ordnungszustände, bei denen die Moleküllängsachsen bevorzugt senkrecht zur optischen Achse stehen, während die isotrope Achsenverteilung in diesem Falle — wie wir oben gesehen haben — nicht existenzfähig ist. Die energetischen Betrachtungen werden zeigen, daß dieser neue Ordnungszustand immer metastabil ist. Er dürfte sich experimentell kaum realisieren lassen. Versucht man nämlich, ihn

durch Unterkühlen der isotropen Phase herzustellen, so wird letztere spätestens bei $A/kTV^2 = 5$ in die nematische Phase umschlagen.

IV. Schluß

Die für das Auftreten einer nematischen Phase nach unserer Theorie maßgebendste Größe ist offenbar der Anisotropiefaktor $\sum_{\mu\nu}' \delta_{0\mu} \delta_{0\nu} / (E_{\mu\nu} - E_{00})$ insofern, als in ihm die für den nematischen Ordnungszustand maßgebenden individuellen Eigenschaften der Substanz enthalten sind. Er wird in erster Linie durch die Anisotropie der intensiven Elektronenübergänge des UV-Spektrums bestimmt (große Übergangsmomente $\xi_{0\mu}$, $\eta_{0\mu}$ und $\zeta_{0\mu}$). Des Nenners $E_{\mu\nu} - E_{00}$ wegen werden dabei die langwelligeren Übergänge größeren Einfluß haben als die kurzwelligen. Die Befähigung zur Bildung kristallinflüssiger Phasen bei den bekanntesten Substanzen dieser Art (4,4'-Disubstituierte Azo- und

Azoxybenzole, 4-substituierte Benzoesäuren usw.) wäre danach in erster Linie auf die sehr stark ausgeprägte Linearpolarisation der langwelligsten $\pi - \pi$ -Übergänge dieser Moleküle zurückzuführen, deren Übergangsmomente parallel der Moleküllängsachse liegen.

Experimentelle Bestimmungen der $\xi_{0\mu}$, $\eta_{0\mu}$ und $\zeta_{0\mu}$ liegen bisher nur bei einer einzigen Substanz, dem *p*-Azoxyanisol^{9, 17} vor; sie beschränken sich auf die drei langwelligsten $\pi - \pi$ -Übergänge und reichen damit zu einer Berechnung des Anisotropiefaktors nicht aus.

Es gibt aber andere Möglichkeiten, die Brauchbarkeit des in dieser Arbeit entwickelten theoretischen Modells zu prüfen, auf die in einer nachfolgenden Veröffentlichung eingegangen werden soll.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand sehr zu danken.

¹⁷ W. MAIER, A. SAUPE u. G. ENGLERT, Z. physik. Chem. **10**, 273 [1957].

A Note on the Overlap Integral of two Harmonic Oscillator Wave Functions

By F. ANSBACHER

Department of Natural Philosophy, University of Aberdeen

(Z. Naturforschg. **14 a**, 889—892 [1959]; eingegangen am 27. April 1959)

The overlap integral of two harmonic oscillator wave functions, centred about different equilibrium positions, and having different force constants, is evaluated in terms of a finite sum of polynomials. Recurrence relations and the first derivative of the integral with respect to the separation parameter are also given.

In a recent paper WAGNER¹ has evaluated explicitly the overlap integral of two harmonic oscillator wave functions which are centred about different equilibrium positions, and whose frequencies are different also. His result can be stated in a more concise form which is most easily derived with the aid of generating functions. This method also yields useful expansions when the two parameters (ratio of force constants and separation of equilibrium positions) are close to certain values when WAGNER's result appears to diverge, but remains convergent as pointed out by him. Recurrence relations and the derivatives of the integral with respect to the parameters can also be derived very simply, so that it may be of interest to show this in greater detail.

Let M be the mass of the particle, X its coordinate, K_1 and K_2 be the force constants so that the potentials are given by

$$V_1 = \frac{1}{2} K_1 X^2; \quad V_2 = \frac{1}{2} K_2 (X - D)^2,$$

where D is the separation of the equilibrium positions at $X = 0$, and $X = D$. The normalised (with respect to X) wave functions are then:

$$\varphi_m^{(1)} = (\alpha_1 \pi^{1/2} 2^m m!)^{-1/2} H_m(\varrho^{(1)}) \exp\{-\frac{1}{2}(\varrho^{(1)})^2\};$$

$$\varphi_n^{(2)} = (\alpha_2 \pi^{1/2} 2^n n!)^{-1/2} H_n(\varrho^{(2)}) \exp\{-\frac{1}{2}(\varrho^{(2)})^2\};$$

where

$$\alpha_{1,2} = (\hbar^2/M K_{1,2})^{1/4}; \quad \varrho^{(1)} = X/\alpha_1; \quad \varrho^{(2)} = (X - D)/\alpha_2$$

and H_l are the HERMITE polynomials.