

auf einer Emission aromatischer Aminosäuren beruht. In unserer Annahme wurden wir ferner durch Befunde von KNAPP<sup>19</sup> bestärkt, der fand, daß wasserhaltiges Eiweiß weniger resistent gegen Strahlung ist, als wasserfreies.

Tab. 3 gibt eine Übersicht der gefundenen Erhöhungen der Energieleitung nach Zugabe verschiedener Proteine (2 mg/ml). Bestrahlt wurde mit einem <sup>90</sup>Sr-Präparat von 15 000 Imp/min gemessen mit einem Anthracen-Kristall.

Die Proteine vermögen eine Steigerung der Impulsausbeute bis zu ca. 4% erzielen, besonders beim System 3,4-Benzpyren-Milchsäure-dehydrogenase. Auch die Anthranilsäure ergibt bei Zugabe von Albumin einen deutlichen Anstieg, der wohl durch besondere Energiekopplungsmöglichkeit dieser Aminosäure mit dem Protein hervorgerufen wird.

### 3. Durchführung der Messungen

Abb. 2. gibt ein Schema der verwendeten Meßanordnung wieder. Zur Stabilisierung der thermischen Elektronen war der Szintillationskopf in einem Kühlschrank untergebracht. Die durch kurzzeitigen Lichteinfall beim Präparatewechsel hervorgerufene Erhöhung des Null-effekts nach dem Wiederanlegen der Hochspannung im Dunkeln wurde durch Registrierung der Impulsrate über eine Zeit von 15 min eliminiert.

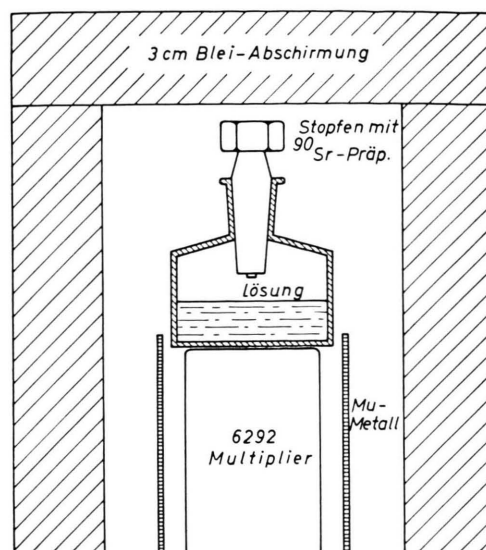


Abb. 2. Kopf des verwendeten Flüssigkeits-Szintillators.

Besonderer Dank gilt dem Bundes-Atomministerium, das durch die großzügige Bewilligung von Mitteln für die Beschaffung der Meßeinrichtung diese Untersuchungen möglich machte.

<sup>20</sup> G. N. LEWIS u. M. CALVIN, Chem. Rev. 25, 273 [1939].

## Temperaturabhängigkeit und Größe der Deformationskonstanten nematischer Flüssigkeiten

Von ALFRED SAUPE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.  
(Z. Naturforsch. 15 a, 810—814 [1960]; eingegangen am 18. Juni 1960)

Die in zwei früheren Veröffentlichungen dargestellte molekular-statistische Theorie nematischer Flüssigkeiten wird zur Berechnung der Deformationskonstanten benutzt. Es ergibt sich folgendes:

Wenn  $K$  irgendeine der drei ZOCHERschen Deformationskonstanten bedeutet,  $V$  das Molvolumen und  $S$  den Ordnungsgrad, so ist  $K V^{7/3} / S^2$  temperaturunabhängig. Insbesondere ist also auch das Verhältnis der drei Deformationskonstanten temperaturunabhängig.

Die Summe der drei Konstanten ist gleich  $2,8 \cdot 10^{-6} A S^2 / V^2 (mV)^{1/3}$ , wobei  $A$  und  $m$  zwei substanzcharakteristische Größen sind.

Im Gegensatz zu einer normalen Flüssigkeit, die nur Volumenelastizität aufweist, zeigen kristalline Flüssigkeiten auch eine Formelastizität. Speziell bei den nematischen Flüssigkeiten unterscheidet man nach ZOCHER<sup>1</sup> drei Grunddeformationen, nämlich Längsbiegung, Querbiegung und Verdrehung (vgl. Abb. 1). Hierzu gehören drei Deformationskonstanten, die wir mit  $K_L$ ,  $K_Q$  und  $K_D$  bezeichnen. In den beiden früheren Veröffentlichungen zur molekular-

statistischen Theorie<sup>2</sup> (im folgenden als I und II zitiert) haben wir die Dispersionskräfte als maßgebend für die nematische Ordnung erkannt. Diese Kräfte verhalten sich in der von uns benutzten Näherung additiv, und bei additiver Wechselwirkung

<sup>1</sup> H. ZOCHER, Z. Phys. 28, 790 [1927].

<sup>2</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. 14 a, 882 [1959]; 15 a, 287 [1960].



läßt sich, wie OSEEN<sup>3</sup> zeigen konnte, das Biegungsverhalten vollständig mit den drei oben aufgezählten Konstanten erfassen. Wir können uns deshalb bei unseren Betrachtungen auf die drei Grunddeformationen beschränken.

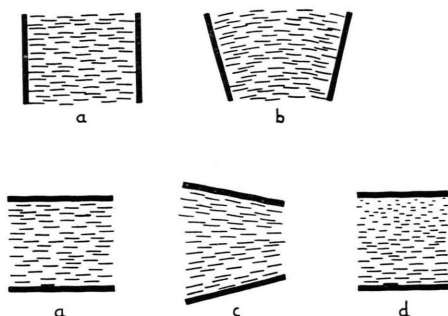


Abb. 1. Grunddeformationen nematischer Flüssigkeiten. a) undeformierte Schichten, b) Längsbiegung, c) Querbiegung, d) Verdrillung. Die Moleküle sind durch Striche dargestellt; ihre Temperaturbewegung ist vernachlässigt worden. Bei d) zeigen die nach oben kürzer werdenden Striche, daß die Moleküle in zunehmendem Maße aus der Zeichenebene herausgedreht liegen.

## 1. Die Änderung der freien Enthalpie und die Deformationsenergie

Zur mathematischen Kennzeichnung einer Deformation benützen wir nach OSEEN<sup>3</sup> und FRANK<sup>4</sup> einen stetigen ortsabhängigen Einheitsvektor  $\mathcal{Q} = (L_x, L_y, L_z)$ , der an jeder Stelle  $(x, y, z)$  die Lage der Vorzugsrichtung, nach der die Molekülachsen ausgerichtet sind, angibt.  $\mathcal{Q}$  ist natürlich nur bis auf das Vorzeichen bestimmt, da die Orientierung der Moleküle apolar ist.

Die nematische Fernordnung wird bei der undeformierten Flüssigkeit durch den Ordnungsgrad  $S = 1 - (3/2) \overline{\sin^2 \Theta}$  gekennzeichnet.  $\Theta$  ist hierbei der Winkel zwischen der durch die nematische Ordnung ausgezeichneten Molekülachse und der Vorzugsrichtung.  $\overline{\sin^2 \Theta}$  ist der zeitliche Mittelwert von  $\sin^2 \Theta$ . Durch die Deformation wird im allgemeinen die Rotationssymmetrie der Flüssigkeit zerstört. Die Schwankung der Moleküle ist dann auch nicht mehr rotationssymmetrisch. Wir müssen deshalb noch mindestens eine weitere Variable  $S'$  einführen, um die mittlere Schwankung zu kennzeichnen.  $S$  und  $S'$  können natürlich jetzt an verschiedenen Stellen verschieden sein. Im Gegensatz zur Schwankung nehmen wir an, daß die Symmetrie der Schwerpunktsanordnung der Moleküle nicht gestört wird und es deshalb nicht nötig ist, neben  $V$ , dem Molvolumen,

noch eine weitere Variable einzuführen. Diese Annahme liegt im Rahmen der bei der Entwicklung der Theorie gemachten Vernachlässigungen, denn dort wurde schon angenommen, daß die Schwerpunktsanordnung der Moleküle trotz der nematischen Ordnung im Mittel isotrop ist. Hier und bei den späteren Rechnungen und Überlegungen vernachlässigen wir also wie in I die sterische Wirkung der langgestreckten Molekülform zunächst vollständig. Erst nachträglich wird ihr Rechnung getragen, indem immer  $m$  Moleküle zu einer Einheit zusammengefaßt werden, so daß die Zahl der statistischen Einheiten pro Mol nicht gleich der LOSCHMIDTSchen Zahl, sondern gleich  $N_L/m$  ist (vgl. II).

Man kann leicht einsehen, daß  $S$  und  $S'$  in erster Näherung unabhängig von der Deformation sind. Wir betrachten hierzu ein beliebiges Molekül. Bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur werden seine Werte für  $S$  und  $S'$  durch den Gang von  $\mathcal{Q}$  in der näheren Umgebung bestimmt, und wir können sie als Funktionen von  $\partial L_x / \partial x \equiv L_{xx}$ ,  $\partial L_x / \partial y \equiv L_{xy}$  usw. betrachten. Die höheren Ableitungen von  $\mathcal{Q}$  sollen jedenfalls so klein sein, daß wir sie vernachlässigen können. Aus Symmetriegründen darf sich der Ordnungszustand nicht ändern, wenn wir die Deformation „spiegeln“, also die  $L_{ik}$  durch  $-L_{ik}$  ( $i, k = x, y, z$ ) ersetzen; denn es ist ohne Einfluß, nach welcher Seite die Längs- oder Querbiegung erfolgt oder welchen Drehsinn die Verdrillung hat. In einer Reihenentwicklung von  $S$  und  $S'$  verschwinden deshalb alle Glieder, die in  $L_{xx}, L_{xy}, \dots$  von erster Ordnung sind. Das bedeutet, daß alle ersten Ableitungen von  $S$  und  $S'$  nach den  $L_{ik}$  verschwinden. Ganz ähnlich sieht man ein, daß Volumen und Ordnungsenergie in erster Näherung unverändert bleiben. Der Ordnungsanteil der Entropie ist nur von der Schwankung der Moleküle, also von  $S$  und  $S'$ , abhängig und nicht unmittelbar von den  $L_{ik}$ . Er bleibt also ebenfalls in erster Näherung konstant.

Nach diesen Vorbereitungen können wir nun einen verhältnismäßig einfachen Ausdruck für die Änderung der freien Enthalpie herleiten. Die freie Enthalpie pro Mol der nematischen Flüssigkeit läßt sich in folgender Form schreiben

$$G = F_i(V, T) + pV + \mathcal{A}U - T\mathcal{A}S.$$

Hierbei ist  $F_i$  die freie Energie bei isotroper Mole-

<sup>3</sup> C. W. OSEEN, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 [1933].

<sup>4</sup> F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. **25**, 19 [1958].

külachsenverteilung,  $\Delta U$  die Ordnungsenergie und  $\Delta S$  der Ordnungsanteil der Entropie. Für ein fest vorgegebenes Wertepaar von  $p$  und  $T$  können wir  $G$  als Funktion der Variablen  $S$ ,  $S'$ ,  $V$  und den  $L_{ik}$  betrachten. Da wir vom Gleichgewichtszustand ausgehen, gilt

$$\frac{\partial G}{\partial S} = \frac{\partial G}{\partial S'} = \frac{\partial G}{\partial V} = 0.$$

Für die Änderung der freien Enthalpie eines kleinen Volumenelements  $d\tau$  bleibt deshalb bis zur zweiten Näherung nur übrig

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{L_{xx}^2} L_{xx}^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{L_{xx} L_{xy}} L_{xx} L_{xy} + \frac{\partial^2 U}{L_{yy}^2} L_{yy}^2 + \dots \right)_{S, S', V} \frac{d\tau}{V} \quad (1)$$

Die freie Enthalpieänderung ist demnach gleich der Änderung der Ordnungsenergie bei festgehaltenem  $S$ ,  $S'$  und  $V$ . Wenn wir weiterhin einfach von Deformationsenergie sprechen, so meinen wir diese Änderung der Ordnungsenergie. Es sei noch erwähnt, daß die in Gl. (1) vorkommenden zweiten Ableitungen nach  $L_{xx}$ ,  $L_{xy}$  und  $L_{xz}$  bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems identisch sind mit den drei oben erwähnten Deformationskonstanten<sup>4</sup>.

## 2. Berechnung der Deformationsenergie

Bei unseren früheren Untersuchungen haben wir die Ordnungsenergie für eine homogen geordnete Flüssigkeit berechnet. Nun geht es darum, sie unter der allgemeineren Voraussetzung zu berechnen, daß die Vorzugsrichtungen der Moleküle für jeden Ort eine andere Lage haben.

Für das Wechselwirkungspotential der Moleküle benutzen wir die gleiche Näherung wie früher. Wenn wir ein raumfestes kartesisches Koordinatensystem vorgeben mit den Achsen  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , so gilt also nach I für das momentane Wechselwirkungspotential  $U_l$  des  $l$ -ten Moleküls mit den übrigen

$$U_l = \sum_k' \frac{1}{R_{lk}^6} \sum_{\nu\mu} \frac{1}{E_{00} - E_{\nu\mu}} \sum_{X,Y,Z} \left[ \left( 3 \frac{X_{lk}^2}{R_{lk}^2} - 1 \right)^2 x_{l\nu} x_{k\mu} + 3 \frac{X_{lk} Y_{lk}}{R_{lk}^2} (y_{l\nu} x_{k\mu} + x_{l\nu} y_{k\mu}) \right]. \quad (2)$$

Hierbei ist  $R_{lk}$  die Länge des Vektors  $(X_{lk}, Y_{lk}, Z_{lk})$  vom  $l$ -ten zum  $k$ -ten Molekül,  $E_{\nu\mu}$  ist die Abkürzung für die Summe der Energieeigenwerte  $E_\nu + E_\mu$  und  $x_{k\mu}$  steht für

$$\sum_i \int \varphi_{k,0} e_{ki} x_{ki} \varphi_{k,\mu} d\tau_k. \quad (3)$$

Ganz entsprechende Ausdrücke gelten für  $y_{k\mu}$ ,  $z_{k\mu}$  usw. In (3) bedeutet  $\varphi_{k\mu}$  die zum Eigenwert  $E_\mu$  gehörende Eigenfunktion des  $k$ -ten Moleküls,  $e_{ki}$  ist die Ladung seines  $i$ -ten Elektrons oder Kerns und  $x_{ki}$ ,  $y_{ki}$ ,  $z_{ki}$  sind die dazugehörigen Ortskoordinaten in unserem raumfesten Koordinatensystem.

Wir können uns auf Deformationen beschränken, die aus dem undeformierten Zustand, wo die Vorzugsrichtungen aller Moleküle parallel zur  $Z$ -Achse liegen mögen, durch Drehung der Vorzugsrichtungen um die  $Y$ -Achse erhalten werden; denn auf diese Art lassen sich die uns interessierenden Grunddeformationen herstellen. Die Vorzugsrichtung des  $k$ -ten Moleküls sei also um den Winkel  $\alpha_k$  gedreht. Man ersetzt dann zweckmäßigerweise in (2) die Größen  $x_{k\mu}$ ,  $y_{k\mu}$ ,  $z_{k\mu}$ , durch die Momente

$$x'_{k\mu} = x_{k\mu} \cos \alpha_k - z_{k\mu} \sin \alpha_k,$$

$$y'_{k\mu} = y_{k\mu}$$

und

$$z'_{k\mu} = x_{k\mu} \sin \alpha_k + z_{k\mu} \cos \alpha_k,$$

welche auf diejenigen raumfesten Systeme bezogen sind, deren  $Z'_k$ -Achsen mit den neuen Vorzugsrichtungen zusammenfallen und deren  $Y'_k$ -Achsen parallel zur alten  $Y$ -Achse sind. Man kann danach leichter über die Orientierungsschwankungen mitteln. Bei dieser Mittelung lassen wir wegen des vorher erhaltenen Ergebnisses den Einfluß der Deformation auf die Schwankung, abgesehen von der Drehung der Vorzugsrichtung, unberücksichtigt. Da wir außerdem für jedes Molekül ein passendes räumliches Koordinatensystem gewählt haben, um dessen  $Z'_k$ -Achse die Schwankung rotationssymmetrisch erfolgt, können wir die in I angegebenen Mittelwerte von  $|x_{k\mu}|^2$ ,  $x_{k\mu} y_{k\mu}$  usw. für  $|x'_{k\mu}|^2$ ,  $x'_{k\mu} y'_{k\mu}$  usw. einsetzen.

Aus (3) erhält man so schließlich, wenn man noch berücksichtigt, daß die Schwerpunktsanordnung der Moleküle isotrop sein soll,

$$E_{\text{def}} = (1/2) \sum_l E_l \quad \text{mit} \\ E_l = -S^2 \sum_{\nu,\mu}' \frac{\delta_\nu \delta_\mu}{E_{00} - E_{\nu\mu}} \sum_k' \frac{1}{R_{lk}^6} \sin^2 \alpha_k \cdot \left[ \left( 3 \frac{Z_{lk}^2}{R_{lk}^2} - 1 \right)^2 - 9 \frac{Z_{lk}^2 X_{lk}^2}{R_{lk}^4} \right]. \quad (4)$$

Diese Gleichung gilt für  $\alpha_l = 0$ . Die Vorzugsrichtung des  $l$ -ten Moleküls muß also parallel zur  $Z$ -Achse liegen. In (4) steht  $\delta_\nu$  für  $|\zeta_\nu|^2 - \frac{1}{2}(|\xi_\nu|^2 + |\eta_\nu|^2)$ , wobei  $\xi_\nu$ ,  $\eta_\nu$  und  $\zeta_\nu$  den in (3) erklärten Momenten entsprechen; nur sind sie auf ein molekülfestes Ko-

ordinatensystem bezogen, dessen  $\zeta$ -Achse mit der Molekülachse zusammenfällt.

### 3. Die Temperaturabhängigkeit der Deformationskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit der Deformationsenergie pro Mol ist gleich derjenigen von  $E_l$ , denn die Zahl der statistischen Einheiten pro Mol  $N_L/m$  betrachten wir als Konstante (vgl. II).  $E_l$  ist nach (4) proportional zur stark temperaturabhängigen Größe  $S^2$ , dann proportional zur Summe

$$\sum_{\nu\mu} \delta_{\nu} \delta_{\mu} (E_{00} - E_{\nu\mu}) .$$

Letztere ist nur von den Moleküleigenschaften und von  $m$  abhängig und bleibt demnach konstant. Es bleibt noch die zweite Summe in (4) zu untersuchen. Da nur schwache Deformationen zugelassen sind, können wir setzen  $\sin^2 \alpha_k = \alpha_k^2$  und  $\alpha_k = \Re_{lk} \text{ grad } \alpha$ . Die Schwerpunktsanordnung der Moleküle soll stets isotrop bleiben. Daher sind die Verhältnisse  $V^{1/3}/R_{lk}$ ,  $X_{lk}/R_{lk}$  usw. konstant, und die zweite Summe wird proportional zu  $V^{-1/3}$ -mal einer Konstanten.

Betrachten wir nun die Grunddeformationen. Für die Längsbiegung  $\partial\alpha/\partial X = \partial\alpha/\partial Y = 0$  ergibt sich aus dem obigen als Deformationsenergie pro Volumeneinheit der Betrag  $(1/2)S^2 V^{-1/3} C_L (\partial\alpha/\partial Z)^2$  mit einer für diese Deformationsart charakteristischen temperaturunabhängigen Konstanten  $C_L$ . Andererseits liefert die phänomenologische Theorie für die gleiche Energie  $(1/2)K_L (\partial\alpha/\partial Z)^2$ . Der Vergleich zeigt

$$K_L = (S^2/V^{1/3}) C_L . \quad (5)$$

Für die beiden anderen Deformationskonstanten ergeben sich gleiche Beziehungen, aber natürlich mit anderen temperaturunabhängigen Konstanten  $C_Q$  und  $C_D$ . Wir haben damit die Temperaturabhängigkeit der Deformationskonstanten auf die Temperaturabhängigkeit von Ordnungsgrad und Molvolumen zurückgeführt, deren Verhalten in I und II schon untersucht wurde. Als leicht zu erhaltende Folgerung bemerken wir noch, daß das Verhältnis  $K_L : K_Q : K_D$  temperaturunabhängig ist.

### 4. Das Größenverhältnis und die absolute Größe der Konstanten

Wir gehen jetzt daran, die Mittelwerte der zweiten Summe in (4) für die verschiedenen Deformationsarten auszurechnen. Da wir eine isotrope Ver-

teilung der Molekülschwerpunkte angenommen haben, gilt für den Mittelwert dieser Summe

$$B = \frac{1}{4\pi} \sum \frac{n_R}{R^6} \oint \sin^2 \alpha(R) \left[ \left( 3 \frac{Z^2}{R^2} - 1 \right)^2 - 9 \frac{Z^2 X^2}{R^4} \right] d\omega .$$

Hierbei ist  $n_R$  die mittlere Anzahl der Moleküle, die auf der Kugelschale mit dem Radius  $R$  liegen und  $d\omega$  ist das Raumwinkelement. Zu summieren ist über alle Kugelschalen, in denen Moleküle liegen, und gegebenenfalls muß die Summe durch ein Integral ersetzt werden. Die Rechnung ergibt für die Längsbiegung mit  $\sin \alpha = (\partial\alpha/\partial Z) Z$ :

$$B_L = (17/105) (\partial\alpha/\partial Z)^2 \sum n_R/R^4 ,$$

für die Querbiegung mit  $\sin \alpha = (\partial\alpha/\partial X) X$ :

$$B_Q = - (7/105) (\partial\alpha/\partial X)^2 \sum n_R/R^4$$

und für die Verdrillung mit  $\sin \alpha = (\partial\alpha/\partial Y) Y$ :

$$B_D = (11/105) (\partial\alpha/\partial Y)^2 \sum n_R/R^4 .$$

Das Verhältnis  $C_L : C_Q : C_D = K_L : K_Q : K_D$  wird demnach gleich  $17 : -7 : 11$ . Die beiden Konstanten  $K_L$  und  $K_D$  sind wie erwartet positiv, aber für  $K_Q$  erhalten wir einen negativen Wert. Im Widerspruch zur Erfahrung wäre dann die homogen geordnete nematische Flüssigkeit kein stabiler Gleichgewichtszustand. Unser Modell ist also zu einfach und versagt hier. Vermutlich hauptsächlich deshalb, weil die Korrektur für die gestreckte Molekülform zu grob ist. Es müßte sich dann zeigen, daß das Verhältnis der Konstanten stark von der Molekülform abhängt. Zum Teil wird das Versagen auch auf die Vernachlässigung einer über die sterische Wirkung hinausgehende Kopplung zwischen der Orientierung eines Moleküls und der Lage der Molekülschwerpunkte in seiner Umgebung zurückzuführen sein. Auch bei kugelförmigen Molekülen (orientierungsunabhängige Abstoßung) müssen nämlich Dispersionskräfte, die eine Ausrichtung der Moleküle verursachen können, Orientierung und Lage der Schwerpunkte koppeln und also eine Nahordnung in der Verteilung der Molekülschwerpunkte hervorrufen.

Die Nahordnung in der räumlichen Flüssigkeitsstruktur kann einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Biegekonstanten haben. Nimmt man zum Beispiel für die Nahordnung ein einfaches kubisches Gitter an, das so orientiert ist, daß eine Würfelkante seiner Elementarzelle parallel zur Vorzugsrichtung liegt (das Gitter macht also die momentanen Schwankungen des Moleküls nicht mit), so erhält man, wie es sein muß, für alle Konstanten posi-



tive Werte. Es hat natürlich erst dann Sinn, solche komplizierteren Modelle genauer durchzurechnen, wenn sich experimentell zeigen sollte, daß das Verhältnis der Biegunskonstanten für alle nematischen Flüssigkeiten etwa gleich ist, wie es derartige Modelle verlangen, weil sie nicht näher auf spezifische molekulare Eigenschaften eingehen.

Für die einzelnen Biegunskonstanten ergibt die Theorie, wie sich eben gezeigt hat, keine brauchbaren Werte. Aber trotzdem kann sie eine ungefähre Abschätzung für die Summe der drei Konstanten liefern, weil diese Aussage weniger spezifisch ist. Es geht hier zum Beispiel die eben behandelte räumliche Nahordnung nicht so entscheidend ein. Wir bilden zur Herleitung dieser Abschätzung zunächst die temperaturunabhängige Summe

$$C_L + C_Q + C_D = - \frac{N_L}{m} V^{1/3} \sum_{r,\mu} \frac{\delta_r \delta_\mu}{E_{00} - E_{r\mu}} \sum_k \frac{d_{lk}}{R_{lk}^4}.$$

Zur Abkürzung schreiben wir hier  $d_{lk}$  für den in Gl. (4) in der eckigen Klammer stehenden Ausdruck.

Bei der Berechnung der Ordnungsenergie ergibt sich andererseits für die Konstante  $A$  folgende Beziehung

$$A = - V^2 \sum_{r\mu} \frac{\delta_r \delta_\mu}{E_{00} - E_{r\mu}} \frac{2}{3} \sum_k \frac{d_{lk}}{R_{lk}^6}.$$

Aus den beiden Gleichungen folgt

$$C_L + C_Q + C_D = \frac{N_L A}{m V^{2/3}} \frac{3}{2} \frac{\sum_k d_{lk}/R_{lk}^4}{\sum_k d_{lk}/R_{lk}^6}. \quad (5)$$

$A$  und  $m$  sind die beiden substanzcharakteristischen Größen in unserer Theorie. Wir müssen also nur noch das Verhältnis der beiden Summen auf der rechten Seite in (5) berechnen. Bei isotroper Schwerpunktsanordnung wird es gleich

$$\sum n_R/R^4 / \sum n_R/R^6.$$

Nehmen wir weiterhin in unserer Flüssigkeit dichteste Kugelpackung an, wie es dem isotropen Aufbau wohl am besten entspricht, dann hat das  $l$ -te Molekül 12 nächste Nachbarn im Abstand

$$a = 1,12 (m V/N_L)^{1/3}.$$

Vom übernächsten Nachbarn an ersetzen wir die Summation durch eine Integration, was wir durch die verwaschene Flüssigkeitsstruktur rechtfertigen können. Die untere Integrationsgrenze setzen wir gleich  $(13 \cdot 3 m V/4 \pi N_L)^{1/3} = 1,46 (m V/N_L)^{1/3}$ . Da 13 unserer Moleküle das Volumen  $13 m V/N_L$  einnehmen, haben wir für sie somit gerade ein passen-

des Volumen freigelassen. Das Verhältnis der Summen wird dann gleich  $2,20 (m V/N_L)^{2/3}$ , und aus (5) ergibt sich

$$C_L + C_Q + C_D = (K_L + K_Q + K_D) V^{7/3} S^2 = 2,79 \cdot 10^8 A/m^{1/3}.$$

## 5. Schluß

Im Gegensatz zu den früheren Anwendungen der Theorie, bei denen immer die Ordnungsenergie selbst und ihre Abhängigkeit von Volumen und Ordnungsgrad wesentlich war, sind für die Deformationsenergie die zweiten Ableitungen der Ordnungsenergie nach  $\partial\alpha/\partial X$ ,  $\partial\alpha/\partial Y$  und  $\partial\alpha/\partial Z$  bzw. nach den  $L_{ik}$  in unserer zuerst verwendeten Schreibweise maßgebend. Es handelt sich hier also um eine Anwendung ganz anderer Art. Wir wollen nun zusammenstellen, was aus einer experimentellen Bestätigung oder Widerlegung der Ergebnisse folgt.

Erweist sich das Verhältnis der drei Konstanten als temperaturunabhängig, so hängen sie in gleicher Weise von  $S$  und  $V$  ab und man kann schließen, daß die Nahordnung in der Schwerpunktsverteilung der Moleküle weitgehend unabhängig von der nematischen Ordnung ist; denn eine Änderung dieser Nahordnung wird sich im allgemeinen verschieden auf die einzelnen Konstanten auswirken. Gilt überdies  $K_L = C_L S^2/V^{1/3}$  usw., so haben wir die Abhängigkeit der Deformationsenergie von  $S$  und  $V$  richtig gedeutet.

Bei der Berechnung des Verhältnisses der Biegunskonstanten versagte unsere Korrektur für die langgestreckte Molekülform, oder die Annahme einer kugelsymmetrischen Nahordnung in der Schwerpunktsverteilung ist unzulässig. Deshalb kann man auch von der Abschätzung der Summe der Konstanten keine gute Näherung erwarten. Immerhin wird eine ungefähre experimentelle Bestätigung dieser Abschätzung zusammen mit einer Bestätigung der  $S$ - und  $V$ -Abhängigkeit der Biegunskonstanten den Schluß zulassen, daß der in der Theorie enthaltene Anteil der zwischenmolekularen Wechselwirkung neben der Ordnungsenergie auch die Deformationsenergie überwiegend bestimmt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. Th. SCHMIDT, ich für die freundliche Überlassung von Hilfsmitteln des Instituts danke. Herrn Prof. Dr. W. MAIER danke ich für seine großzügige Förderung und Unterstützung und für viele anregende Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanziellen Mittel zu großem Dank verpflichtet.