

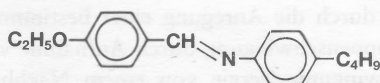
Orientierungsfernordnung und intermolekularer Energiefluß in Nematosen

Long-range orientational order and intermolecular energy flow in nematics

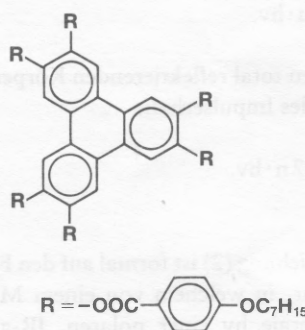
Abstract: An equivalent to radiation pressure is derived from the intermolecular exchange of energy. This explains the molecular order in rod-like and disk-like nematics. The previously postulated principle of maximum energy flow permits the bridging of otherwise incompatible notions concerning a lattice and molecular mobility. An expression for the calculation of the enthalpy of transition from the nematic to the isotropic state from calorimetric and dilatometric values is given and checked for N-(4-ethoxybenzylidene)-4-butylaniline (18 refs.).

1. Einleitung

Manche organischen Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen gehen beim Abkühlen bei einer Temperatur T_{IN} von der flüssigen, isotropen in eine nematische, geordnete Phase über, wobei Wärmeenergie entsprechend der Enthalpieänderung ΔH_{IN} freigesetzt wird. Nematische Phasen werden von Verbindungen, bestehend aus langgestreckten Molekülen (rod-like nematics) oder aus scheibenförmigen Molekülen (disk-like nematics), gebildet. Als klassische Vertreter seien das N-(4-Ethoxybenzyliden)-4-butylanilin **1**¹⁾ und das 2,3,6,7,10,11-Hexakis(4-heptyloxybenzoyloxy)-triphenylen **2**²⁾ mit ihren Übergangstemperaturen aufgeführt (K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop):



1 K 306 N 349 (K)

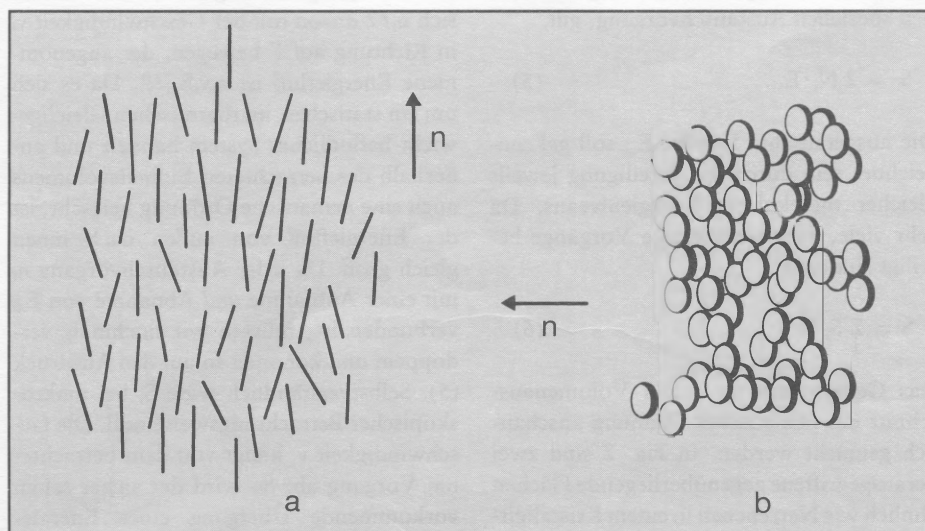


2 K 441 N 526 I (K)

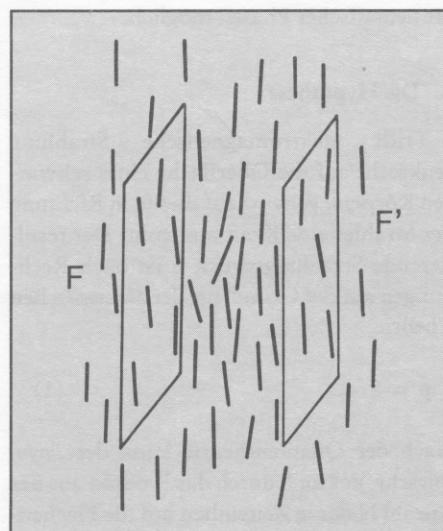
Nematische Phasen sind gekennzeichnet durch eine Orientierungsfernordnung und das Fehlen einer Positionsfernordnung. Diese fluiden Phasen bestehen aus Teilvolumina, in denen jeweils eine Vorzugsrichtung der Orientierung n angegeben werden kann (Fig. 1 a und 1 b). Der unter einer geringen Abnahme des spezifischen Volumens verlaufende Übergang von der isotropen zur nematischen Phase ist von 1. Ordnung. Er ist begleitet von sog. „pretransitional ef-

fects“ auf die physikalischen Eigenschaften und wurde deshalb oft unkorrekt als ein Übergang von „fast zweiter Ordnung“ bezeichnet.

Die molekulare Ordnung in nematischen Phasen ist durch verschiedene Ansätze erklärt worden. Die Landau-deGennes-Theorie³⁾ drückt phänomenologisch die für die Bevorzugung der nematischen gegenüber der isotropen Phase relevante freie Energie durch eine Potenzreihe eines Ordnungsparameters aus. Die „mean-field-approximation“, zuerst von W. Maier und A. Saupe⁴⁾ angewendet, erfaßt intermolekulare Wechselwirkungen durch die Potentialfunktion der Moleküle und erlaubt es, einen Ordnungsparameter in Abhängigkeit von der Temperatur zu beschreiben sowie eine Temperatur für den Phasenübergang abzuleiten. Die Flory-Theorie⁵⁾ behandelt die Moleküle als starre Stäbchen, die sich unter Berücksichtigung der Repulsionskräfte so anordnen, daß das sog. ausgeschlossene Volumen minimal ist. Die „Generalized-van der Waals-theory“ von M. A. Cotter⁶⁾ kombiniert Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen.



Figur 1: Molekulare Ausrichtung in nematischen Phasen (a: rod-like nematic; b: disk-like nematic).



Figur 2: Anordnung zweier ausgewählter Ebenen mit eingeschlossenem Einheitsvolumen zur Definition des Energieflusses.

Leider ist die Voraussagekraft dieser Ansätze gering, wenn Molekülparameter mit dem Auftreten nematischer Phasen in Beziehung gebracht werden sollen^{7, 8)}, was bei der Konzeption der Synthese neuer Verbindungsklassen für die Technik der Flüssigkristall-Anzeigen hinderlich war. Es ist deshalb bezweifelt worden, daß die Handhabung der bekannten repulsiven, dispersiven, induktiven und elektrostatischen intermolekularen Wechselwirkungen mit Hilfe der o. g. molekularstatistischen Theorien hier in absehbarer Zukunft zu befriedigenden Aussagen führen wird^{9, 10)}. Fußend auf einem semi-klassischen elektrodynamischen Modell ist das Postulat aufgestellt worden, daß sich frei bewegliche, anisotrop geformte Moleküle versuchen so anzuordnen, daß der Energiefluß zwischen ihnen maximal ist. Mit dieser „Antennentheorie“ konnten gewisse Regelmäßigkeiten bei der Korrelation zwischen der chemischen Struktur und der Übergangstemperatur T_{IN} gedeutet werden. Die diesem Beitrag zugrunde liegende Annahme geht davon aus, daß allgemein dem Übergang von Energie von einem Molekül auf das andere ein Vektor des Energieflusses zugeordnet werden kann. Der sich hieraus ableitende, einem Strahlungsdruck äquivalente Druck gestattet es, den Wert für die Übergangsenthalpie ΔH_{NI} zu berechnen. Darüber hinaus ist eine Deutung der Auswirkung von Bildungsverhältnissen im Molekül auf die thermodynamische Stabilität nematischer Phasen möglich.

2. Die Hypothese

Trifft elektromagnetische Strahlung senkrecht auf die Oberfläche eines schwarzen Körpers, so wird auf diesen in Richtung des Strahles eine Kraft ausgeübt. Der resultierende Strahlungsdruck p ist nach Rechnungen auf der Grundlage der *Maxwellschen* Theorie

$$p = S/c. \quad (1)$$

Nach der Quantentheorie kann der *Poyntingsche* Vektor S durch das Produkt aus der Anzahl N der je Zeiteinheit auf die Flächeneinheit mit der Lichtgeschwindigkeit c auftreffenden Lichtquanten und der Energie eines Quants $h\nu$ aufgefaßt werden:

$$S = N \cdot h\nu. \quad (2)$$

Wenn n die Zahl der Quanten im einfallenden Licht je Volumeneinheit ist, dann treffen $N = c \cdot n$ Quanten pro Zeiteinheit senkrecht auf die Flächeneinheit, somit wird

$$p = n \cdot h\nu. \quad (3)$$

Für einen total reflektierenden Körper wird wegen des Impulserhalts

$$p_r = 2n \cdot h\nu. \quad (4)$$

Die Beziehung (2) ist formal auf den Fall anwendbar, in welchem von einem Molekül die Energie $h\nu$ einer polaren, IR-aktiven Schwingung durch den Raum auf ein zweites Molekül gleicher Struktur übergeht, das dabei eine parallele Ausrichtung im Raum haben muß (Sender, Empfänger). Solche Vorgänge des Energieaustausches sind allenfalls in interstellarer Materie denkbar¹¹⁾.

Ein dem *Poyntingschen* Vektor analoger Begriff ist bei Vorgängen des Energieaustausches zwischen Molekülen, wie sie im thermischen Pool von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern vorkommen, ungebräuchlich. Die Hypothese ist nun, daß jeder Energieaustausch zwischen Molekülen wie die Aufnahme und Abnahme elektromagnetischer Energie behandelt werden kann, so daß für den Energiefluß S_i , bezogen auf einen speziellen Austauschvorgang, gilt

$$S_i = 2 N_i \cdot E_{ai}. \quad (5)$$

Die ausgetauschte Energie E_{ai} soll gekennzeichnet sein durch die Beteiligung jeweils gleicher molekularer Energieniveaus. Da sehr viele, verschiedenartige Vorgänge beteiligt sind, gilt

$$S = \sum_i S_i = 2 \sum_i N_i \cdot E_{ai}. \quad (6)$$

Das Gesagte soll an einem Volumenausschnitt mit nematischer Ordnung anschaulich gemacht werden. In Fig. 2 sind zwei herausgegriffene gegenüberliegende Flächen ähnlich wie Netzebenen in einem Kristallgitter in ein Teilvolumen einer rod-like nematischen Phase mit dem sog. Direktor n gestellt. Solche „Netzebenen“ sind bei der feh-

lenden Positionsordnung nicht im kristallographischen Sinn zu verstehen, sie sollen nur dazu dienen, die parallel zur Flächennormalen verlaufenden Richtungen des Austausches von E_{ai} zu verdeutlichen. Für alle Vorgänge, bei denen gleiche molekulare Energieniveaus beteiligt sind, ist bei nematischer Ordnung ein Paar von Netzebenen angebbar. Dem Raum läßt sich ein entsprechendes „Gitter“ einfügen. Die Netzebenen sind dabei in Übereinstimmung mit dem o. g. Postulat so angeordnet, daß der Energiefluß durch sie maximal ist, d. h., die Austauschvorgänge im Gitter müssen sich so gestalten, daß die ausgetauschte Energie senkrecht zu F und F' weitergetragen wird. Damit S nach (6) maximal sein kann, müssen alle Formen des Energieaustausches genutzt werden. Dies ist aber nur zwischen beweglichen Molekülen möglich. Die Maßgabe des maximalen Energieflusses gestattet es also, den Widerspruch zwischen der Anordnung in einem hypothetischen Gitter und der freien Beweglichkeit seiner Bausteine aufzulösen. Betrachten wir zur Verdeutlichung den Energiefluß, bezogen auf eine Art des Austausches E_{ai} , etwa hervorgerufen durch die Anregung einer bestimmten Gruppenschwingung durch Aufnahme von Schwingungsenergie von einem Nachbarmolekül in einer bevorzugten geometrischen Anordnung. Finden im Einheitsvolumen zwischen den Flächen F und F' n_i Austauschvorgänge ständig statt, dann werden sich $n_i/2$ davon mit der Geschwindigkeit v_i in Richtung auf F bewegen, der angenommene Energiefluß ist $n_i v_i E_{ai}/2$. Da es sich um ein statisches, im thermischen Gleichgewicht befindliches System handelt und außerhalb des betrachteten Einheitsvolumens auch eine nematische Ordnung herrscht, ist der Energiefluß von außen nach innen gleich groß. Da jeder Austauschvorgang n_i mit einer Aufnahme und Abnahme von E_{ai} verbunden ist, müssen wir nochmals verdoppeln und kommen so auf den Ausdruck (5). Selbstverständlich wäre S_i bei makroskopischer Betrachtungsweise null. Die Geschwindigkeit v_i hängt von dem betrachteten Vorgang ab. So wird der sicher selten vorkommende Übergang eines Energiequants $h\nu$ durch den Raum von einem polaren Schwingungsmodus auf den gleichen eines anderen Moleküls mit Lichtgeschwin-

digkeit erfolgen¹²⁾, während für die durch mechanische Kopplung übertragene Schwingungsenergie ein v_i in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit in diesem Medium anzusetzen ist. Bei der Formulierung eines zu p_r analogen p_{ai} fällt v_i heraus, so daß in Übereinstimmung mit der von (2) nach (3) führenden Überlegung gilt

$$p_{ai} = 2 n_i \cdot E_{ai}. \quad (7)$$

Die Existenz eines p_{ai} wird auch deutlich, wenn man die mit den jeweiligen Energieaustauschvorgängen verknüpften Impulse

$$I_i = E_{ai}/v \quad (8)$$

auf die Fläche F betrachtet, wobei die Moleküle auf F noch zum eingeschlossenen System zählen sollen. Jede nach außen abgegebene Energie – sei es durch Übergang von einem Molekül innerhalb von F, F' auf ein Molekül außerhalb dieses Verbandes oder dadurch, daß ein Molekül das System unter Mitnahme seiner kinetischen Energie verläßt – ist mit einem Impuls in Richtung auf das eingeschlossene Volumen verbunden, jede Energieaufnahme von außen mit einem Impuls in derselben Richtung. Für i Austauschvorgänge sind i Paare von Netzebenen denkbar, die zwischen sich je ein Einheitsvolumen – unterschiedlich in den Formen – haben. Eine Besonderheit bei dieser Vorstellung ist, daß die Beiträge der einzelnen p_{ai} unterschiedlich sein können. Dies bereitet bei der Errechnung von ΔH_{NI} (s. u.) keine Schwierigkeiten. Eine weitere Konsequenz ist, daß es sich bei p_{ai} nicht um einen Druck handeln kann, der sich in klassischer Weise in einer Flüssigkeit nach allen Seiten gleichförmig fortpflanzt, vielmehr wirken die Einzelimpulse nur an bestimmten Stellen der Moleküle, und zwar in einer vorgegebenen Richtung. Nach dieser Vorstellungsweise könnte man eher von einem „Orientierungsdruck“ sprechen.

Betrachten wir für eine sehr lange Zeit ein Molekül in einer isotropen Phase, das mit einer Anordnung der oben skizzierten Netzebenen umgeben ist, so ist der Energiefluß aus der Umgebung in das Molekül so groß wie der aus dem Molekül auf die Nachbarmoleküle. Eine Vorzugsrichtung der Ebenen ist allerdings nicht angebar, d. h., die

mit den Energieaustauschvorgängen verknüpften Impulse sind im zeitlichen Mittel ungerichtet. Dennoch treffen die Gleichungen (5) bis (7) zu. Formal ist also auch im isotropen Fall ein p_{ai} anzusetzen.

Um diese Vorstellungen zu überprüfen, soll im Gedankenexperiment ein Mol einer Verbindung bei $T_{NI} = T_{IN}$ von der nematischen in die isotrope Phase überführt und die berechnete Übergangsenthalpie mit der tatsächlich gemessenen verglichen werden. Hierzu werde der unter dem Druck p_{ai} stehenden Verbindung erlaubt, sich isotherm und reversibel von V_{nem} auf V_{iso} auszudehnen. Die p_{ai} zuzuordnenden beiden Netzebenen werden dabei wie Kolben, die nur auf die Impulse I_i ansprechen, nach außen geschoben, wobei die nematische Ordnung verschwindet. Ist V_{iso} das Molvolumen in der isotropen und V_{nem} das in der nematischen Phase und ΔV die Volumenzunahme, so gilt für den herausgegriffenen Austauschvorgang bei gleichförmigem p_{ai} die Arbeit

$$A_i = - \int_{V_{nem}}^{V_{iso}} p_{ai} \cdot dV = - p_{ai} \cdot \Delta V. \quad (9)$$

Die gesamte Arbeit der Expansion setzt sich zusammen aus der Summe aller gleichzeitig erfolgender Teilvorgänge:

$$A = - \sum_i p_{ai} \cdot \Delta V. \quad (10)$$

Das (10) entsprechende Produkt aus ΔV und dem atmosphärischen Normaldruck, bei dem das Gedankenexperiment ausgeführt wird und der mit den p_{ai} nichts gemein hat, ist sehr klein und braucht hier nicht berücksichtigt zu werden. Die Arbeit nach (10) wird vom System geleistet, das Äquivalent an Wärme wird von der Umgebung geliefert.

Die Berechnung aller p_{ai} für (7) mit Mitteln der statistischen Thermodynamik wäre angesichts der komplizierten nematogenen Moleküle ein aussichtsloses Unterfangen. Glücklicherweise können wir für die intermolekular stattfindenden Austauschvorgänge den Wert für $\sum n_i \cdot E_{ai}$ angeben. Er ist nach der Definition von (7) nichts anderes als der Quotient aus der Enthalpie ΔH_{NI}^0 und dem Molvolumen V . ΔH_{NI}^0 ist die

Energie, die von außen auf die Moleküle übertragen wird, wenn ein Mol der Verbindung bei Normaldruck von 0 K auf die Temperatur T_{NI} erwärmt wird, so daß gilt

$$A = - 2 \cdot \Delta H_{NI}^0 \cdot \Delta V/V. \quad (11)$$

Wenn außer einer kristallinen und der nematischen Phase keine weiteren Phasen auftreten, gilt

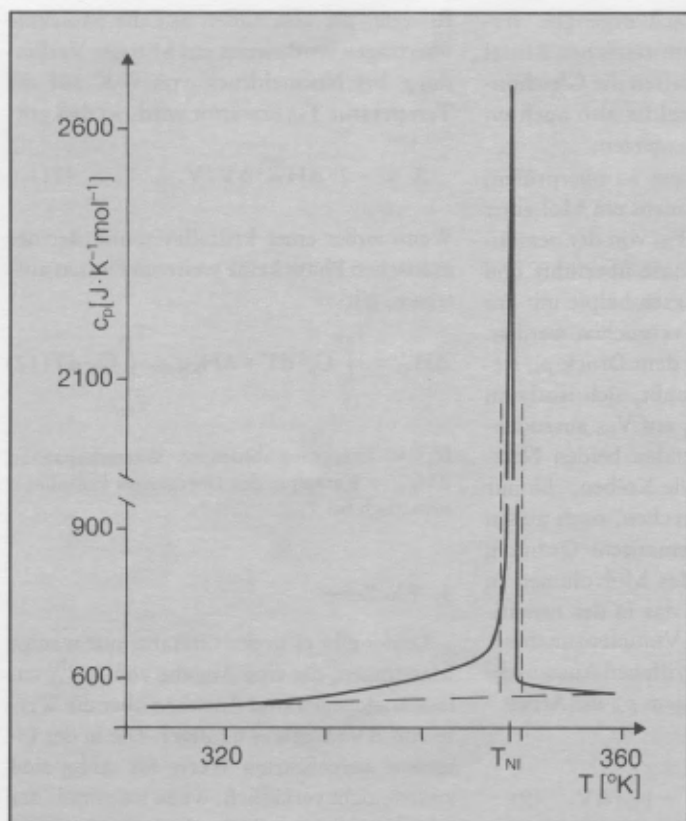
$$\Delta H_{NI}^0 = \int_0^{T_{KN}} C_p \cdot dT + \Delta H_{KN} + \int_{T_{KN}}^{T_{NI}} C_p \cdot dT \quad (12)$$

(C_p = temperaturabhängige Wärmekapazität, ΔH_{KN} = Enthalpie des Überganges kristallin – nematisch bei T_{KN}).

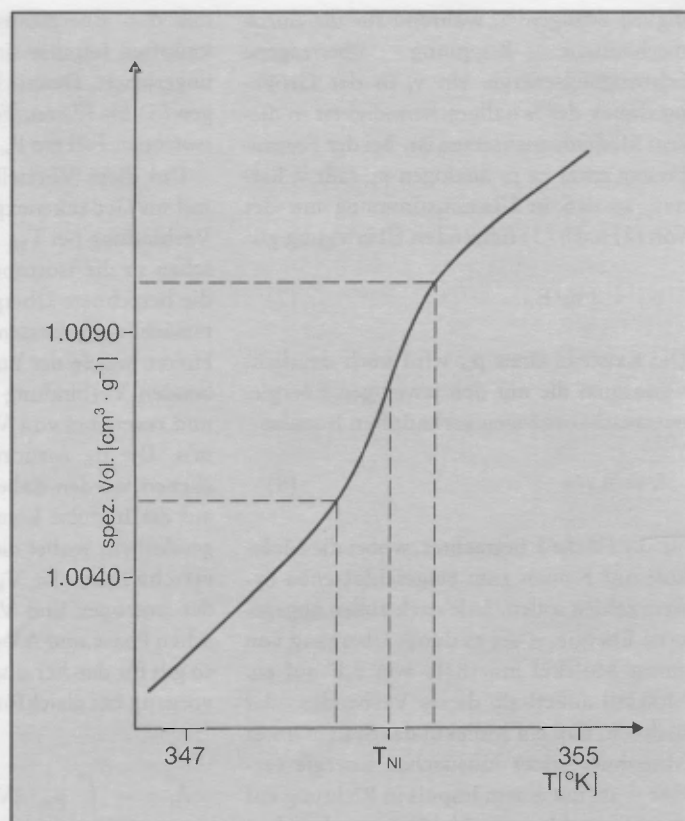
3. Ein Beleg

Leider gibt es in der Literatur nur wenige Messungen, die eine Angabe von ΔH_{NI}^0 zulassen, dagegen sind Angaben über die Werte von $\Delta V/V$ etwas häufiger. Die in der Literatur aufgeführten Werte für ΔH_{NI} sind zudem nicht verlässlich, wenn sie mittels der „differential scanning calorimetry“ (DSC) ermittelt wurden¹³⁾. Verbindung 1 soll als Prüfstein gewählt werden, weil von ihr alle drei erforderlichen Werte aus der Literatur entnommen werden können. Die Enthalpienwerte ergeben sich aus differentialthermoanalytischen Messungen (DTA) von *M. Sorai*¹³⁾, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens und somit $\Delta V/V$ wurde von *B. Bahadur*¹⁴⁾ ermittelt.

Der aus einer umfangreichen Meßwerttabelle durch Integration erhältliche Wert für ΔH_{NI}^0 beträgt $1,13 \cdot 10^5$ Joule/Mol. Wegen des „pretransitional effects“ weichen sowohl die Kurven $\Delta V/V = f(T)$ als auch die für $C_p = f(T)$ in der Nähe von T_{NI} von dem Bild einer idealen Umwandlung erster Ordnung ab (Fig. 3a und 3b). Dennoch ist es möglich, ein aussagekräftiges Wertepaar für ΔH_{NI} und $\Delta V/V$ zu erhalten, indem wir den isothermen Prozeß nach (10) durch einen ein kleines Temperaturintervall durchlaufenden approximieren. Hierzu wird aus beiden Kurven T_{NI} bestimmt¹⁵⁾ – in Fig. 3a ist dies die Temperatur am Hochpunkt, in Fig. 3b die mit der größten Steigung – und die Bereiche von 1 K unterhalb bis 1 K oberhalb T_{NI} ausgewertet. Der Wert für



Figur 3a: Abhängigkeit der Wärmekapazität der Verbindung 1 von der Temperatur in der Nähe von $T_{NI}^{13)}$.



Figur 3b: Abhängigkeit des spezifischen Volumens der Verbindung 1 von der Temperatur in der Nähe von $T_{NI}^{14)}$.

ΔH_{NI} ergibt sich durch Integration zu 960 Joule/Mol, für $\Delta V/V$ wird 0,0043 ermittelt. Nach (11) errechnet sich $\Delta H_{NI} = -A$ zu 980 Joule/Mol. Dies ist eine Übereinstimmung, die in dieser Güte angesichts der möglichen Fehler der Messungen und der Methoden der Auswertung allerdings zufällig sein dürfte. Es wäre wünschenswert, die Hypothese durch weitere vollständige Sätze von entsprechenden Daten anderer Verbindungen zu überprüfen. Einen Hinweis gibt die Tatsache, daß in homologen Reihen verschiedener nematischer Verbindungsklassen ΔH_{NI} und $\Delta V/V$ gleichsinnig mit der Zahl der C-Atome in den Alkylseitenketten alternieren¹⁶⁾. Leider gibt es keine entsprechenden Messungen an diskoid-nematischen Verbindungen.

Bei der Integration nach (9) müssen die p_{ai} des vom Integral umfaßten Volumens jeweils gleichgerichtet sein¹⁷⁾. Offenbar ergibt die Annahme der Zuordnung von E_{ai} und S_i nach (5) eine Möglichkeit eines Systems, seine Gibbs'sche freie Energie zu er-

niedrigen. So betrachtet, erscheint das eingangs erwähnte Postulat⁹⁾ als im Einklang mit den Forderungen der Hauptsätze der Thermodynamik.

4. Anwendbarkeit und Abgrenzung

Im vorliegenden Beitrag wird angenommen, daß die p_{ai} für das Auftreten nematischer Phasen verantwortlich sind. Die gegenläufige Tendenz zur zufälligen Ausrichtung hängt sicher ab von den molekularen Abmessungen, insbesondere der konformativen Bevorzugung einer langgestreckten Form, sowie von den in Flüssigkeiten wirksamen ungerichteten intermolekularen Wechselwirkungen. Die Berechnung von T_{NI} würde einen beide Tendenzen berücksichtigenden molekularstatistischen Ansatz erfordern. Dennoch können hier einige die Struktur betreffende Schlüsse gezogen werden, wenn es um den Vergleich der T_{NI} -Werte von Verbindungen geht, deren Moleküle gleiche Abmessungen haben. Bei den

schon recht komplizierten organischen Molekülen ist die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade mit $3N - 6$ (N = Zahl der Atome im Molekül) recht hoch. Obwohl selbst bei einem T_{NI} von 400 K nur relativ wenige Schwingungen im Molekül angeregt sind, ist der Schwingungsanteil an ΔH_{NI}^O dominierend, selbst wenn wir wegen der hohen Beweglichkeit der Moleküle klassische Gitterschwingungen ausschließen müssen. Der molekulare Anteil mit angeregten Schwingungen im ersten Anregungszustand mit einer Energie von E_{ai} ergibt sich aus der Boltzmann-Beziehung, so daß für die spezielle Schwingung gilt

$$p_{ai} = 2 N_L \cdot E_{ai} \cdot \exp(-E_{ai}/kT)/V. \quad (13)$$

(N_L = Loschmidtsche Zahl, k = Boltzmannsche Konstante). Drückt man die gegebenen $E_{ai} = h\nu$, wie in der IR- und Raman-Spektroskopie üblich, in Wellenzahlen aus, so sind nach (13) Schwingungen mit 208 cm^{-1} bei 300 K und 278 cm^{-1} bei 400 K optimal.

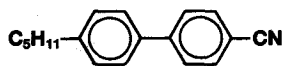
In diesen Zusammenhang paßt, daß die T_{NI} von Verbindungen mit Cyclohexanringen in aller Regel höher liegen als solche mit aromatischen Ringen, wenn die Substitution am Cyclohexanring die langgestreckte Konformation begünstigt, wie an den technisch wichtigen Verbindungen 3, 4 und 5 demonstriert sei.



3 $T_{NI} = 358 \text{ K}$

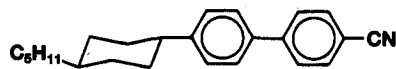


4 $T_{NI} = 328 \text{ K}$



5 $T_{NI} = 308 \text{ K}$

In 3 dürften die Schwingungen der C – C-Einfachbindungen (Anregungsenergie bei 1200 cm^{-1}) sowie ihre Gruppenschwingungen maßgebend sein, in 5 überwiegen dagegen die festeren aromatischen Bindungen. 4 nimmt eine Zwischenstellung ein. Eine ebenfalls oft beobachtete Regelmäßigkeit⁸⁾ soll an Hand der Verbindungen 6 und 7 gezeigt werden. Die Verbindung mit der größeren Kontinuität in der Bindungsordnung hat im allgemeinen den höheren T_{NI} -Wert:



6 $T_{NI} = 492 \text{ K}$



7 $T_{NI} = 428 \text{ K}$

Die Möglichkeiten der Bildung von relativ niedrigfrequenten, große Teile des Moleküls umfassenden Gruppenschwingungen sind nicht günstig, wenn Bereiche gleicher Bindungsstärke zwischen den Atomen durch solche mit dazu verschiedenen Bindungsstärken unterbrochen sind, wie es bereits früher vermutet worden ist⁹⁾.

Gl. (10) macht deutlich, daß neben p_{ai} die erreichbare Volumenänderung ΔV ausschlaggebend für die energetische Bevorzugung der nematischen Phase sein kann. Dies würde die kürzlich aufgezeigte Korrelation von T_{NI} mit den sog. Packungskoeffizienten erklären¹⁶⁾.

Die vorliegende modellmäßige Auffassung vom Zustandekommen nematischer Phasen weicht in ihrem Konzept grundlegend von denjenigen der obengenannten Theorien ab, die Moleküleigenschaften einbeziehen. Die dort berücksichtigten intermolekularen Wechselwirkungen sind im vorliegenden Ansatz in ΔH_{O}^{NI} enthalten.

Die Bildung smektischer Phasen durch langgestreckte organische Moleküle kann damit erklärt werden, daß die bekannten anisotropen intermolekularen Wechselwirkungen so stark sind, daß die freie Beweglichkeit eingeschränkt wird und es zur Bildung von Schichtstrukturen kommt (vgl. Lit. 18)).

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1) KELKER, H., SCHEURLE, B.: Angew. Chem. 81, 903 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 884 (1969)
- 2) DESTRADE, C., FOUCHER, P., GASPAROUX, H., TINH, N. H., LEVELUT, A. M., MALTHETE, J.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 106, 121 (1984)
- 3) deGENNES, P. G.: Phys. Lett. A 30, 454 (1971); Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 193 (1971)
- 4) MAIER, W., SAUPE, A.: Z. Naturforsch. 13a, 564 (1958); ibid. 14a, 882 (1959); ibid. 15a, 287 (1960)
- 5) FLORY, P. J.: Proc. R. Soc. London, Ser. A 234, 73 (1956)
- 6) COTTER, M. A.: Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 309, 217 (1983)
- 7) GRAY, G. W.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 63, 3 (1981)
- 8) EIDENSCHINK, R.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 123, 57 (1985)
- 9) EIDENSCHINK, R.: Kontakte (Darmstadt) 1979 (1), 15; ibid. 1980 (3), 12
- 10) EIDENSCHINK, R., SCHEUBLE, B. S.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters 3, 33 (1986)
- 11) Hier ist ohne die diesem Beitrag zugrunde liegende Hypothese die später angegebene Gleichung (10) anwendbar, so daß eine Erklärung für die Polarisation der IR-Strahlung aus solchen Bereichen möglich wäre (vgl. CAPPS, R. W., KNACKE, R. F.: Astrophys. J. 210, 76 [1976]; MANN, A. P. C., WILLIAMS, D. A.: Nature 283, 721 [1980])
- 12) In einem früheren Ansatz⁹⁾ waren alle Arten des Energieaustausches in einem Gedankenexperiment als elektromagnetische Natur angenommen worden. Dies war nur über die Hilfsvorstellung eines formalen *Obmschen* Widerstandes möglich. Das Erfordernis einer polaren Schwingung entfällt im vorliegenden Ansatz.
- 13) SORAI, M., NAKAMURA, T., SEKI, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2192 (1974)
- 14) BAHADUR, B., CHANDRA, S.: J. Phys. C 9, 5 (1976)
- 15) T_{NI} hängt allgemein vom Reinheitsgrad ab, deshalb sind die Werte aus beiden Arbeiten etwas verschieden.
- 16) DEMUS, D.: Z. Chem. 26, 6 (1986)
- 17) In einer nematischen Flüssigkeit sind die sich in ihrer Form ständig ändernden Teilvolumina mit gleichem n nur so groß, daß sie gerade wegen der Lichtstreuung an ihren Grenzen mit bloßem Auge wahrgenommen werden können. Die Größe des Volumens, innerhalb dessen eine bevorzugte Richtung des Energieaustausches angebar ist, erscheint nach unten begrenzt, weil für die Angebarkeit aller in ihren Richtungen fixierten i „Netzebenen“ eine gewisse Mindestzahl von Molekülen nötig sein dürfte.
- 18) McMILLAN, W. L.: Phys. Rev. A 8, 1921 (1973)

Anschrift des Autors:
Dr. Rudolf Eidenschink
E. Merck, Darmstadt
Forschung Industriechemikalien
Abteilung Organische Chemie
Frankfurter Straße 250
6100 Darmstadt