

V-förmige Moleküle: neue Kandidaten für die zweiachsig nematische Phase

Geoffrey R. Luckhurst*

Stichwörter:

Biaxial-nematische Flüssigkristalle · Gebogene Moleküle · Mesophasen · Phasenumwandlungen

Seit ihrer Entdeckung in den 1880er Jahren ist die Zahl der thermotropen flüssigkristallinen Phasen gewachsen, und auch die Komplexität dieser Phasen hat dabei zugenommen. Neue Phasen wurden häufig zufällig entdeckt, auch wenn in jüngster Zeit theoretische Voraussagen ebenfalls zu Entdeckungen geführt haben. Die Twist-Grain-Boundary-Phase, die durch Einführung molekularer Chiralität in smektische Phasen auftritt, ist hierfür ein ausgezeichnetes Beispiel.^{[1][**]} Ein weiteres Beispiel für die Vorhersage einer flüssigkristallinen Phase ist die zweiachsig (biaxial) nematische Phase. Die einfachste und zugleich wirtschaftlich bedeutendste Phase ist die einachsig (uniaxial) nematische Phase, N_U , die $D_{\infty h}$ -Symmetrie aufweist. Der Begriff „einachsig“ stammt aus der Optik und bedeutet, dass linear polarisiertes Licht nur entlang einer einzigen Richtung durch die Probe dringen kann, ohne seinen Polarisationszustand zu ändern. Diese Achse ist die optische Achse und entspricht auf der molekularen Ebene dem Direktor n , einem apolaren Einheitsvektor, der die mittlere Orientierung der stäbchenförmigen Moleküle angibt.

Wenngleich die Moleküle, die die Mehrzahl der bekannten thermotropen

Flüssigkristalle bilden, alle eine langgestreckte Form aufweisen,^[2] haben sie dennoch nicht die oft angenommene unendliche Rotationssymmetrie. Die molekulare Struktur eines typischen calamitischen Mesogens wie 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol (Abbildung 1 a)

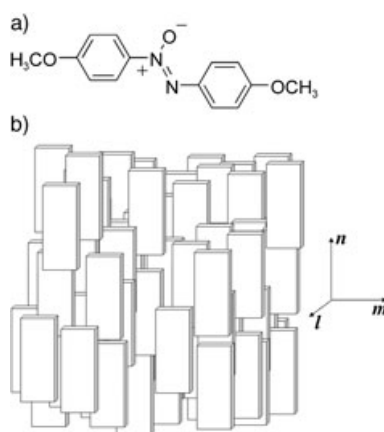


Abbildung 1. a) Die zweiachsig Struktur eines typischen mesogenen Moleküls, b) die Anordnung der molekularen Bausteine in einer zweiachsig nematischen Phase.

ist eindeutig brettförmig und ihre Symmetrie näher an D_{2h} als an $D_{\infty h}$. 1970 schlug Freiser vor,^[3] dass diese Reduktion der molekularen Symmetrie zur Bildung nicht nur der einachsig nematischen Phase, sondern auch einer weiteren Phase führen sollte. Er nannte die neue Phase zweiachsig (biaxial), N_B , um deutlich zu machen, dass es zwei Richtungen gibt, entlang derer sie in Übereinstimmung mit ihrer D_{2h} -Symmetrie

von linear polarisiertem Licht ohne Änderung des Polarisationszustandes durchquert werden kann. Die molekulare Anordnung ist in Abbildung 1 b skizziert; die drei Direktoren, l , m und n , entsprechen der bevorzugten Orientierung der drei Symmetrieachsen der orthorhombischen molekularen Bausteine. Weiterhin wurde vorausgesagt, dass die Stabilität der zweiachsig nematischen gegenüber der einachsig nematischen Phase mit der molekularen Zweiachsigkeit zunimmt, bis die isotrope Phase an einem singulären Punkt eine direkte Umwandlung zweiter Ordnung zur zweiachsig nematischen Phase erfährt.^[3,4] Dieser singuläre Punkt wird Landau-Punkt genannt. Dieses Verhalten steht in klarem Gegensatz zur Umwandlung erster Ordnung zwischen der einachsig nematischen und der isotropen Phase, während die Umwandlung zwischen der einachsig nematischen und der zweiachsig nematischen Phase zweiter Ordnung ist. Diese Vorhersagen über die Phasenumwandlungen haben sich beim Charakterisieren der Phasen realer Nematogene als hilfreich erwiesen.

Der Entwurf und die Synthese zweiachsiger Moleküle mit ausreichender Anisotropie für die Bildung einer flüssigkristallinen Phase sind prinzipiell nicht schwierig. Dennoch erschien erst 16 Jahre nach Freisers wegweisender Voraussage der erste Bericht über eine angeblich zweiachsig nematische Phase.^[5] Es folgten weitere Meldungen für Materialien, deren molekulare Zweiachsigkeit aus einer Kombination langgestreckter und scheibenartiger Strukturelemente in den Molekülen resultierte.^[6] Solche Moleküle ließen das Auftreten einer zweiachsig nematischen

[*] Prof. G. R. Luckhurst
School of Chemistry and
Southampton Liquid Crystal Institute
University of Southampton
Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 23-8059-3781
E-mail: gl@soton.ac.uk

[**] Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu Flüssigkristallen finden sich in *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340–6368.

Phase plausibel erscheinen. Eine Vielzahl von Techniken wurde eingesetzt, um die Phasen zu identifizieren,^[7] und eine dieser Techniken bestand in der Beobachtung der optischen Texturen im Polarisationsmikroskop, das bei der Identifizierung anderer Flüssigkristallphasen so gute Dienste leistet. Die Zweiachsigkeit der tensoriellen Eigenschaften wie des Brechungsindex oder der Dielektrizitätskonstante sollte den überzeugendsten Hinweis auf die Symmetrie einer Phase liefern. Allerdings ist die Bestimmung dieser Zweiachsigkeit alles andere als trivial, da es für gewöhnlich nötig ist, das System Bedingungen zu unterwerfen, unter denen zwei der Direktoren gleichförmig in der Probe orientiert sind und der dritte ihnen folgt. Im Falle des Brechungsindex erweist sich die Konoskopie als besonders empfindliche Methode zum Nachweis der Zweiachsigkeit.^[7] Allerdings liegt hierin auch ihre Schwäche, da die Oberflächen, die für die Orientierung der Direktoren in dem dünnen Film sorgen, auch die beobachtete optische Zweiachsigkeit induzieren können.

Prinzipiell ist daher die ²H-NMR-Spektroskopie eine leistungsfähigere Methode, da die gesamte Probe untersucht wird und eine gleichförmige Orientierung der Direktoren nicht notwendig ist.^[8,9] Diese Methode wurde auf wenigstens drei Substanzen angewendet, von denen behauptet worden war, sie bildeten zweiachsig nematische Phasen. Dabei stellte sich heraus, dass die Phasen tatsächlich lediglich einachsig waren.^[10–12] Obwohl die Moleküle eindeutig zweiachsig sind, kann sich die vermutete zweiachsig nematische Phase anscheinend nicht bilden, da die einachsig nematische Phase zuvor in eine smektische oder kristalline Phase übergeht.

Die Misserfolge bei der Suche nach Verbindungen mit zweiachsig nematischen Phasen legen nahe, dass der Entwurf geeigneter Moleküle stärker auf quantitativen theoretischen Überlegungen beruhen sollte und dass auch andere Strategien verfolgt werden sollten. Ein solcher neuer Ansatz besteht in der Verwendung gebogener Moleküle, die im Folgenden als V-förmig bezeichnet werden, wenngleich auch die Begriffe bananen- oder bumerangförmig anzutreffen sind. In V-förmigen Molekülen

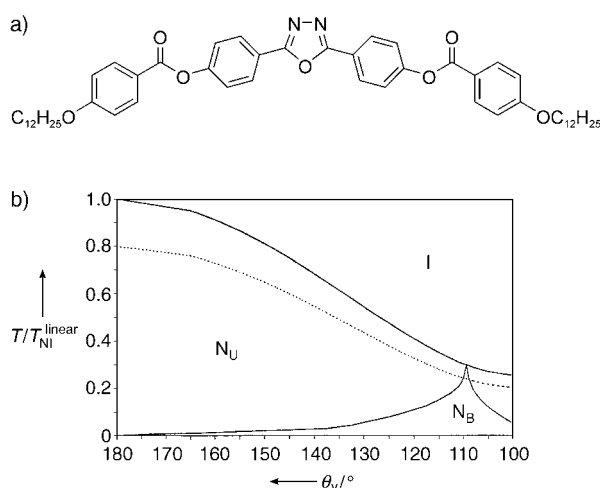


Abbildung 2. a) Die Struktur eines V-förmigen mesogenen Moleküls, b) die theoretische Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen T vom Winkel θ_v .

sind zwei langgestreckte mesogene Gruppen über eine zentrale Gruppe gemäß Abbildung 2a verknüpft. Ein solches Molekül ist eindeutig zweiachsig und hat annähernd C_{2v} -Symmetrie. Man benötigt jedoch noch den Wert des Winkels zwischen den beiden „Armen“, θ_v , bei dem die Stabilität der zweiachsig nematischen Phase am höchsten ist. Dieser Parameter wurde mithilfe eines Modells theoretisch untersucht, das ausschließlich abstoßende Wechselwirkungen berücksichtigt,^[13] und anschließend mit einem weiteren Modell, das implizit anziehende und abstoßende Wechselwirkungen berücksichtigt.^[12]

Abbildung 2b zeigt die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom Winkel θ_v für ein symmetrisches V-förmiges Molekül, wie sie von letzterem Modell vorhergesagt wird.^[12] In der linearen Konformation kann das System nur eine einachsig nematische Phase bilden, aber mit zunehmender Biegung tritt zusätzlich eine zweiachsige Phase auf, und die Temperatur für die Umwandlung der einachsig nematischen in die isotrope Phase (T_{NI}^{linear}) sinkt. Der Landau-Punkt tritt in Übereinstimmung mit dem auf abstoßenden Wechselwirkungen basierenden Modell beim Tetraederwinkel von 109.47° auf.^[13] Das Phasendiagramm in Abbildung 2b zeigt auch eine konservative Schätzung der niedrigsten Kristallisationstemperatur. Man erkennt sofort, dass der Bereich, in dem eine zweiachsige Phase auftreten kann, extrem schmal ist; er beträgt nur

rund $\pm 2^\circ$. Ein so schmaler Bereich ist mit dem engen Konzentrations- und Temperaturbereich vereinbar, in dem lyotrope zweiachsig nematische Phasen auftreten.^[14] Selbstverständlich sind die Grundlagen der thermotropen und lyotropen Flüssigkristalle stark unterschiedlich; die makroskopischen Ordnungsparameter, die die beiden nematischen Phasen beschreiben, sind jedoch identisch.

Eines der ersten V-förmigen Moleküle,

bei dem über eine zweiachsig nematische Phase berichtet wurde, ist das in Abbildung 2a gezeigte. Bei dieser Verbindung folgen auf eine isotrope und eine nematische Phase zwei nicht näher identifizierte smektische Phasen.^[15] Der Winkel zwischen den beiden mesogenen Resten beträgt ungefähr 140° und liegt damit weit außerhalb des Bereichs, für den eine zweiachsig nematische Phase vorausgesagt wurde. Allerdings mag das große Querdipolmoment die zweiachsige Phase stabilisieren, obwohl solche Wechselwirkungen eine polare zweiachsig nematische Phase erwarten lassen.^[16] Es ist wichtig, dass die Beweise für die Natur der Phase stark sind. Zu diesen Beweisen zählt die optische Textur, die mit einer zweiachsigen Phase vereinbar ist, was allein aber nicht ausreicht. Laut Konoskopie ist der Brechungsindex zweiachsig, aber diese Zweiachsigkeit ist wie auch ihre Temperaturabhängigkeit schwach. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu theoretischen Vorhersagen und den Beobachtungen an lyotropen zweiachsig nematischen Phasen.^[14]

Die gesamte Probe wurde ²H-NMR-spektroskopisch untersucht, was wegen der hohen Temperaturen (173–222°C), bei denen die nematische Phase stabil ist, nicht trivial war. Detaillierte Simulationen der Spektren legen nahe, dass die Phase zweiachsig ist, auch wenn diese Zweiachsigkeit schwach ist und nicht so empfindlich auf Temperaturänderungen reagiert wie theoretisch vor-

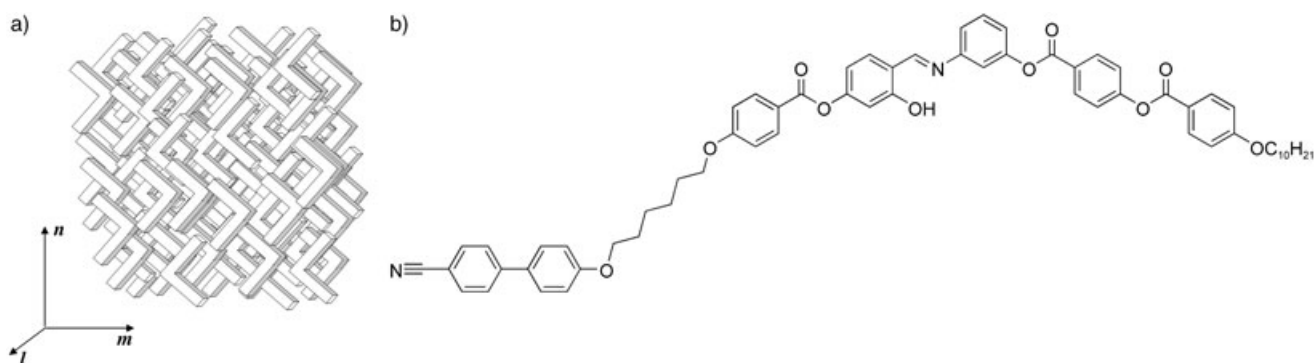


Abbildung 3. a) Die molekulare Anordnung in einer zweiachsig-nematischen Phase, die von V-förmigen Molekülen gebildet wird, b) die Struktur eines komplexen V-förmigen Moleküls.

hergesagt. Einen weiteren wichtigen Beleg für die Zweiachsigkeit der Phase erbrachten Röntgenbeugungsuntersuchungen.^[17] Die Ausrichtung des Direktors \mathbf{n} durch ein Magnetfeld führt zu einem ungewöhnlichen Kleinwinkelbeugungsmuster, das auf einen ebenfalls ausgerichteten Direktor \mathbf{m} hindeutet; allerdings ist die Ursache für das dazu nötige Drehmoment unklar. Die Direktoren in einer zweiachsig-nematischen Phase aus V-förmigen Molekülen sind in Abbildung 3a gezeigt.

In einem zweiten Experiment wurden Oberflächen verwendet, um den Direktor \mathbf{n} in ihrer Ebene zu orientieren. Überraschenderweise deutet das Kleinwinkelbeugungsmuster wieder darauf hin, dass auch der Direktor \mathbf{m} orientiert vorliegt, und zwar in der gleichen Ebene wie \mathbf{n} , jedoch senkrecht dazu. Das Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche führt zu einer Ausrichtung von \mathbf{m} parallel zum Feld und damit senkrecht zur Oberfläche, wodurch sich das Beugungsmuster deutlich ändert. Dies bedeutet, dass die Phase tatsächlich zweiachsig ist, da das Großwinkelbeugungsmuster auf eine unveränderte Orientierung des Direktors \mathbf{n} hindeutet. Es besteht zwar die Möglichkeit, dass das elektrische Feld ($E = 6 \text{ MV m}^{-1}$) die Phase polarisiert und so die Zweiachsigkeit induziert, jedoch scheint die Feldstärke hierfür zu gering.

Die vorgelegten Hinweise auf die Symmetrie der Phasen V-förmiger Moleküle legen es nahe, dass die Synthese ähnlicher Strukturen, möglichst mit niedrigeren Umwandlungstemperatu-

ren, sinnvoll wäre. Solche Verbindungen würden die Experimente zur Bestimmung der Phasensymmetrie erleichtern und Bedenken bezüglich der thermischen Stabilität zerstreuen. Ein weiterer Ansatzpunkt beim Entwurf neuer Strukturen wäre es, nicht nur den Winkel zwischen den mesogenen Armen zu variieren, sondern auch die beiden Arme unterschiedlich anisotrop zu machen, da theoretisch vorausgesagt wurde, dass dies auch die Stabilität der Phase beeinflussen sollte. In der Tat wurde über ein komplexeres, nichtsymmetrisches V-förmiges Molekül berichtet, in dem ein stäbchenförmiger Teil über einen flexiblen Spacer an die V-förmige Einheit gebunden ist (Abbildung 3b).^[18] In ihrer all-*trans*-Konformation würde diese zusätzliche Gruppe die Äquivalenz der beiden mesogenen Arme aufheben. Allerdings bedeutet die Flexibilität des Spacers, der terminalen Decyloxykette und der Verknüpfung mit dem Zentralbereich, dass das Molekül eine Reihe von Konformationen einnehmen kann, darunter viele nicht V-förmige, die die Zweiachsigkeit herabsetzen. Daher ist es schwierig, die resultierende Zweiachsigkeit abzuschätzen. Untersuchungen der optischen Textur und mithilfe der Konoskopie deuten auf eine Zweiachsigkeit der nematischen Phase hin. Jedoch hat die Erfahrung gelehrt, dass solche Belege nicht hinreichend sind und dass ein endgültiger Beweis nur durch NMR-Spektroskopie und möglicherweise durch Röntgenbeugung erbracht werden kann.

Online veröffentlicht am 21. April 2005

- [1] P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* **1972**, *10*, 753–756; S. R. Renn, T. C. Lubenski, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 2132–2147; J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8119–8125.
- [2] M. Hird in *The Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* (Hrsg.: D. A. Dunmur, A. Fukuda, G. R. Luckhurst), IEE INSPEC, London, **2001**, Kap. 1.1.
- [3] M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1041–1043.
- [4] N. Boccara, R. Mejdani, L. de Seze, *J. Phys.* **1977**, *38*, 149–151.
- [5] J. Malthête, H. T. Nguyen, A. M. Leve-lut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1548–1549.
- [6] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, B. R. Ratna, V. J. Raja, *Pramana* **1988**, *30*, L491–L494; K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, D. Demus, G. Pelzl, S. Diele, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 589–594; S. Chandrasekhar, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, K. Praefcke, D. Singer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *288*, 7–14.
- [7] Y. Galerne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *323*, 211–229.
- [8] P. J. Collings, D. J. Photinos, P. J. Bos, P. Ukleja, J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 996–999.
- [9] F. P. Nicoletta, G. Chidichimo, A. Golemme, N. Picci, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 665–674.
- [10] S. M. Fan, I. D. Fletcher, B. Gundogan, N. J. Heaton, G. Kothe, G. R. Luckhurst, K. Praefcke, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 517–523.
- [11] J. R. Hughes, G. Kothe, G. R. Luckhurst, J. Malthête, M. E. Neubert, I. Shenouda, B. A. Timimi, M. Tittlebach, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9252–9263.
- [12] G. R. Luckhurst, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 40–52.
- [13] P. I. C. Teixeira, A. J. Masters, B. M. Mulder, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *323*, 167–189.

- [14] L. J. Yu, A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1000–1003.
- [15] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145505.
- [16] B. Mettout, P. Toledano, H. Takezoe, J. Watanabe, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 01701.
- [17] B. R. Acharya, A. Primak, T. J. Dingemans, E. T. Samulski, S. Kumar, *Pramana* **2003**, *61*, 231–237; B. R. Acharya, A. Primak, S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145506.
- [18] C. V. Yelamaggad, S. K. Prasad, G. G. Nair, I. S. Shashikala, D. S. S. Rao, C. V. Lobo, S. Chandrasekhar, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3511–3514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3429–3432.
-