

Ein lyotroper chiraler smektischer C-Flüssigkristall mit polarem elektrooptischem Schaltverhalten**

Johanna R. Bruckner, Jan H. Porada, Clarissa F. Dietrich, Ingo Dierking und Frank Giesselmann*

Professor Helmut Bertagnolli zum 70. Geburtstag gewidmet

Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle werden sowohl in der Forschung als auch in ihrer Anwendung häufig getrennt voneinander behandelt. Während thermotrope Phasen in einem bestimmten Temperaturbereich von mesogenen Molekülen gebildet werden, sind lyotrope Phasen aus Aggregaten von nicht-mesogenen amphiphilen Molekülen in einer Lösungsumgebung aufgebaut. Obwohl Thermotrope und Lyotrope aus sehr unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sind, bilden sie einen gemeinsamen Aggregatzustand mit flüssigkristallinen Phasen von ähnlicher Struktur und Symmetrie. Zum Beispiel hat die thermotrope smektische A-Phase (SmA),^[1] die in Abbildung 1a dargestellt ist, ein wohlbekanntes lyotropes Analogon, die so genannte lamellare L_α -Phase^[2] (Abbildung 1b). Im Hinblick darauf ist es erstaunlich, dass manche thermotrope Phasen nicht bei Lyotropen auftreten und umgekehrt. Ein bedeutendes Beispiel dafür ist die smektische C-Phase (SmC),^[3] die aus zweidimensionalen flüssigen Schichten besteht, die übereinander gestapelt sind (Abbildung 1c). In diesen Schichten sind die Moleküle entlang der gemeinsamen Richtung des Direktors \mathbf{n} orientiert, der in Bezug auf die Schichtennormale \mathbf{k} um den Neigungswinkel θ geneigt ist. Diese Neigungsrichtung ist langreichweitig über makroskopische Distanzen korreliert. Bei thermotropen Flüssigkristallen ist dies eine der am häufigsten auftretenden und am besten untersuchten Phasen, da ihre chirale Variante SmC*, die von chiralen Molekülen gebildet wird, von großem wissenschaftlichem und technischem Interesse ist.^[4] Dies liegt daran, dass sie eine spontane Polarisation \mathbf{P}_s ^[5,6] und eine makroskopische Chiralität in Form

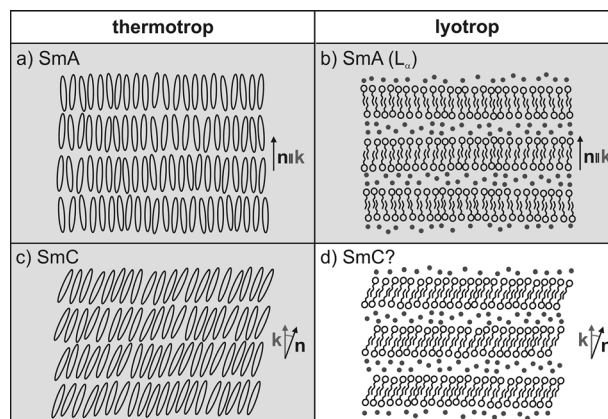


Abbildung 1. a) Thermotrope SmA-Phase aus calamitischen Mesogenen mit angedeuteter Richtung des Direktors \mathbf{n} und der Schichtennormale \mathbf{k} ; b) lyotropes Analogon der SmA-Phase, L_α , aus Doppelschichten amphiphiler Moleküle, die durch Lösungsmittelmoleküle (●) voneinander getrennt sind; c) thermotrope SmC-Phase; d) die sehr seltene lyotrope SmC-Phase.

einer helikalen Verdrillung der Neigungsrichtung mit der Ganghöhe p ^[5] aufweist.

Im Unterschied dazu ist das lyotrope Analogon der SmC-Phase (Abbildung 1d) praktisch unbekannt. Es gibt nur sehr wenige Veröffentlichungen über diese Phase^[7] und noch weniger, in denen die Existenz dieser lamellaren, geneigten und flüssigen Phase – z. B. durch Röntgenbeugung^[8] – eindeutig bewiesen ist. Außerdem wurde noch nie von einer lyotropen chiralen SmC*-Phase berichtet. Es gibt daher noch viele offene Fragen bezüglich der Bedingungen, die zur Bildung einer lyotropen SmC-Phase nötig sind, und über mögliche Chiralitätseffekte in einer lyotropen SmC*-Phase. Zum Beispiel ist unklar, ob und wie eine langreichweitige Übermittlung der Neigungsrichtung durch die Lösungsmittelschichten stattfinden kann, da es zwischen den geneigten Molekülen keinen direkten Kontakt gibt. Weiterhin ist fraglich, ob die Chiralität der einzelnen smektischen Schichten und damit auch die helikale Verdrillung über die dazwischen liegenden Lösungsmittelschichten hinweg kommuniziert werden könnten. Um diese Fragen zu beantworten, wurden Moleküle entworfen, die eine relativ sperrige, polare und Ethylenglycol-haltige Kopfgruppe – ein Element, das von einem lyotropen SmC-Flüssigkristall, der von Finkelmann und Schafheutle untersucht wurde,^[8] bekannt ist – mit einem chiralen terminalen Diol kombinieren. Dadurch können wir nun erstmals über die Beobachtung einer chiralen SmC*-Phase berichten, die in Gegenwart eines Lösungsmittels auftritt.

[*] J. R. Bruckner, C. F. Dietrich, Prof. Dr. F. Giesselmann
Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: f.giesselmann@ipc.uni-stuttgart.de

Dr. J. H. Porada
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Colorado, Boulder, CO 80309 (USA)

Dr. I. Dierking
School of Physics and Astronomy
University of Manchester (Großbritannien)

[**] Finanzielle Unterstützung durch die DFG (DFG Gi 243/4 und Materials World Network DFG Gi 243/6) wird dankbar anerkannt. J.R.B. dankt der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg für ein Doktorandenstipendium. J.H.P. dankt der DFG für ein Forschungsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303344> zu finden.

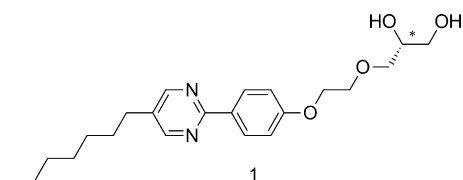


Abbildung 2. Strukturformel des untersuchten Diols 1.

Die Strukturformel des untersuchten Mesogens **1** ist in Abbildung 2 dargestellt (Synthese siehe Hintergrundinformationen). Das Molekül verbindet typische Strukturelemente lyotroper und thermotroper Flüssigkristalle. Einerseits enthält es eine Ethylenglycoleinheit und eine chirale Diolkopfgruppe, die eine Mischung mit polaren Lösungsmitteln ermöglichen,^[9] und andererseits einen der Bildung von SmC-Phasen förderlichen Phenylpyrimidinkern.^[10]

Ohne Lösungsmittel hat das Diol **1** keine enantiotropen Flüssigkristallphasen; lediglich beim Abkühlen tritt eine monotrope chirale-nematische Phase (N*) auf. In Mischungen mit Wasser weist es mehrere lyotrope Mesophasen auf (Abbildung 3). Bereits geringe Mengen des Lösungsmittels rei-

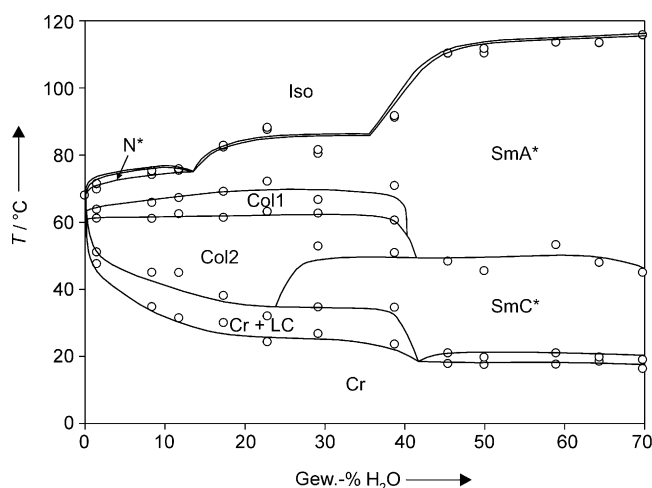


Abbildung 3. Phasendiagramm des 1/Wasser-Systems.

chen aus, um die N*-Phase in eine enantiotrope, jedoch immer noch sehr schmale Phase zu verwandeln. Weiterhin kann das Auftreten von zwei kolumnaren Phasen, Col1 und Col2, beobachtet werden. Die dominierende Phase des 1/Wasser-Systems ist eine lyotrope SmA*-Phase. Ab einem Wassergehalt von 20 Gew.-% tritt eine enantiotrope Phase auf, von der im Folgenden gezeigt wird, dass es sich dabei um eine lyotrope SmC*-Phase handelt. Die Tatsache, dass diese Phase ausschließlich in Gegenwart eines Lösungsmittels auftritt, ist hierbei hervorzuheben, da dies zeigt, dass diese Phase kein Artefakt einer thermotropen SmC*-Phase, sondern eine echte lyotrope Phase ist. Das Phasendiagramm für Mischungen mit Formamid (siehe Hintergrundinformationen) zeigt ein ähnliches Verhalten mit Bildung der gleichen Phasen. Allerdings sind die beiden kolumnaren Phasen und die SmC*-Phase nun monotrop.

Der erste Anhaltspunkt für die Existenz der lyotropen SmC*-Phase ist die Beobachtung von für SmC*-Phasen cha-

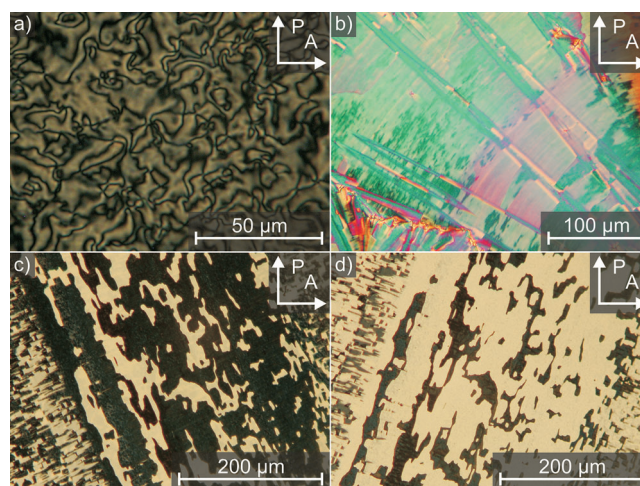


Abbildung 4. Texturbilder der lyotropen SmC*-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren (P, A). a) Schlierentextur (42 Gew.-% Wasser, 60 °C); b) gebrochene Fächertextur mit Zickzackdefektlinien (65 Gew.-% Wasser, 46 °C); c) und d) Domänen mit entgegengesetzten oberflächenstabilisierten Neigungsrichtungen in einer 1.6 µm dicken Zelle (17 Gew.-% Formamid, 28 °C).

akteristischen Texturen im Polarisationsmikroskop. Die repräsentativen Texturbilder in Abbildung 4 zeigen Schlieren- und gebrochene Fächertexturen sowie Zickzackdefekte,^[11] die alle äußerst typisch für SmC oder SmC*-Phasen sind. Außerdem lässt die spontane Bildung von Domänen entgegengesetzter Neigungsrichtung in Abbildung 4c,d darauf schließen, dass es sich hierbei um eine oberflächenstabilisierte ferroelektrische SmC*-Phase handelt.^[6]

Weitere Hinweise auf die Existenz der lyotropen SmC*-Phase können durch Röntgenbeugung erhalten werden. In Abbildung 5a ist die smektische Schichtdicke d einer Probe mit 64 Gew.-% Wasser in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Schichtdicke der SmA*-Phase weist eine negative thermische Ausdehnung auf, mit einem maximalen d -Wert um den SmA*-SmC*-Übergang. Unterhalb dieses Punktes nimmt die Schichtdicke stark ab. Ein solches Verhalten ist, wegen des für abnehmende Temperaturen zunehmenden Neigungswinkels θ ,^[12] charakteristisch für eine SmC- oder SmC*-Phase. Den vielleicht unmittelbarsten Beleg für die SmC-analoge Struktur der lyotropen Phasen bietet das zweidimensionale Beugungsbild einer Monodomäne (Abbildung 5b).^[13] Die scharfen Pseudo-Bragg-Reflexe erster und höherer Ordnung im inneren Kleinwinkelbereich rühren von einer langreichweitigen lamellaren Ordnung entlang der gemeinsamen Richtung von \mathbf{k} her. Die beiden diffusen Streumaxima im äußeren Weitwinkelbereich zeigen, dass die gemäß ihrer Orientierung geordneten Diolmoleküle innerhalb der Schichten eine flüssigkeitsähnliche Struktur aufweisen. In der SmA* bzw. der L $_{\alpha}$ -Phase stehen die diffusen Maxima rechtwinkelig zu den Schichtreflexen. Nach dem Abkühlen in die SmC*-Phase rotieren sie jedoch in die gleiche Richtung um den Winkel θ , was den von null verschiedenen mittleren Neigungswinkel ($\theta \approx 37^\circ$ in Abbildung 5b) der langen Molekülachsen zur Schichtnormale \mathbf{k} belegt.

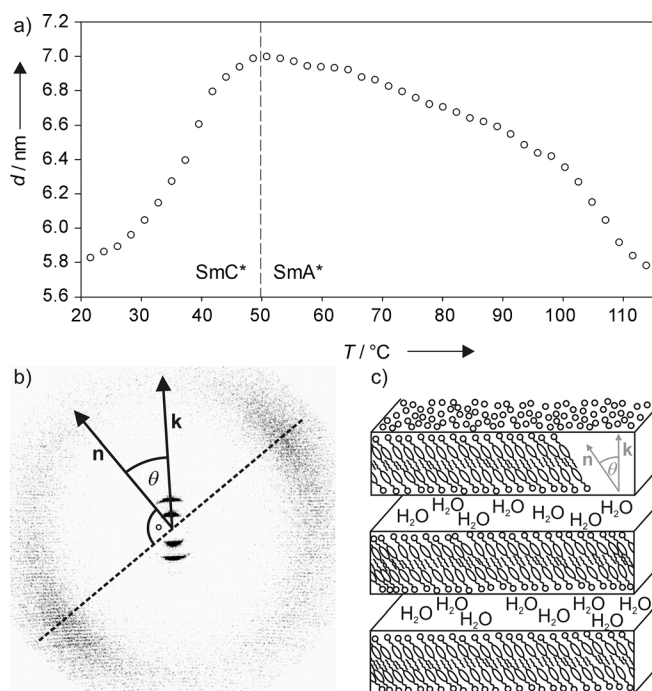


Abbildung 5. a) Temperaturabhängige Schichtdicke d am lyotropen SmA*-SmC*-Übergang (64 Gew.-% Wasser); b) zweidimensionales Beugungsbild einer Monodomäne in einer SmC*-Probe (42 Gew.-% Wasser, 38 °C); c) schematisches Bild der lyotropen SmC-Phase.

Zieht man die Moleküllänge von $l = 2.5 \text{ nm}^{[14]}$ und die Schichtdicke von $d = 7 \text{ nm}$ in Betracht, so ist die Lösungsmittelschicht am SmA*-SmC*-Übergang mindestens 2 nm dick; sie wird sogar noch ausgedehnter, wenn vom Vorliegen partieller Doppelschichten ausgegangen wird. Eine schematische Darstellung der lyotropen SmC-Phase, die in Einklang mit den Röntgendaten ist, findet sich in Abbildung 5c.

Die Frage ist nun, ob diese Phase aus chiralen Molekülen die gleichen makroskopischen Chiralitätseffekte aufweist wie die thermotrope SmC*-Phase. Dies kann eindeutig durch die Beobachtung von periodischen Pitch-Linien (pitch: Ganghöhe), die durch die Verdrillung des Direktors auf dem Neigungskonus entstehen, nachgewiesen werden. Tatsächlich erscheinen Pitch-Linien im 1/Wasser-System, wenn die verschlossene Probe mehrere Wochen ruhen kann (Abbildung 6a). Die helikale Ganghöhe der abgebildeten Probe mit 59 Gew.-% Wasser bei 36 °C beträgt $p = 4.7 \mu\text{m}$. Deutlich klarer erscheinen die Pitch-Linien in Mischungen mit Formamid (Abbildung 6b); sie bilden sich mit diesem Lösungsmittel innerhalb weniger Sekunden. In Abbildung 6c ist die helikale Ganghöhe p einer Probe mit 32 Gew.-% Formamid in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Wert von p bei Annäherung an den SmC*-SmA*-Phasenübergang stark ansteigt. Die Helizität zeigt eindeutig, dass die lyotrope SmC*-Phase über makroskopische Chiralität verfügt und dass die helikale Verdrillung der Neigungsrichtung über die Lösungsmittelschichten hinweg von einer molekularen Doppelschicht zur nächsten kommuniziert wird. Die unterschiedliche zeitliche Entwicklung dieser interlamellaren Wechselwirkung in verschiedenen

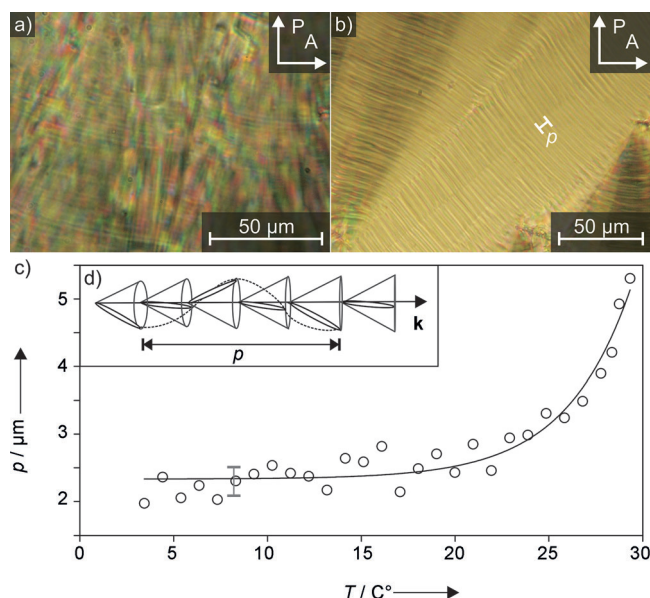


Abbildung 6. a) Pitch-Linien in einer Probe mit 59 Gew.-% Wasser bei 36 °C und b) einer Probe mit 32 Gew.-% Formamid bei 30 °C. c) Helikale Ganghöhe p der zweiten Probe in Abhängigkeit der Temperatur und d) Modell der SmC*-Phase, die die helikale Verdrillung der Neigungsrichtung zeigt.

Lösungsmitteln ist bemerkenswert; die Ursache hierfür muss noch erforscht werden.

Ein anderer wichtiger Aspekt dieser lyotropen SmC*-Phase ist das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation analog zur thermotropen Phase sowie das dadurch mögliche polaritätsabhängige Schalten zwischen den beiden oberflächenstabilisierten Neigungsrichtungen (siehe Abbildung 4c,d). Derartige Untersuchungen an lyotropen Flüssigkristallen sind wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels und der unkonventionellen Probenpräparation anspruchsvoll. Dennoch war es möglich, einige exemplarische Messungen durchzuführen, um nachzuweisen, dass die lyotrope SmC*-Phase einen polaren elektrooptischen Effekt im elektrischen Wechselfeld aufweist. Die Texturveränderung der lyotropen SmC*-Phase, die der Richtung des angelegten elektrischen Feldes folgt, ist in Abbildung 7a,b dargestellt. Der beobachtete polaritätsabhängige elektrooptische Effekt verhält sich analog zum polaren elektrooptischen Effekt in ferroelektrischen SmC*-Flüssigkristallen, bei denen die feldinduzierte Umkehr der spontanen Polarisation zur Umkehr der Neigungsrichtung führt. Wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit und des dadurch stets drohenden elektrischen Durchschlags kann hier jedoch im Gegensatz zu den meisten thermotropen SmC*-Phasen kein vollständiges Schalten beobachtet werden. Der polare Schaltprozess kann dynamisch mit einem Photomultiplier verfolgt werden, der die Veränderung der transmittierten Lichtintensität in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufnimmt (Abbildung 7d). Die Auftragung zeigt eindeutig, dass der Schaltprozess polarer und nicht etwa dielektrischer Natur ist, da im zweiten Fall die Transmission – und damit auch die Neigungsrichtung der Moleküle – nicht von der Polarität der angelegten Spannung abhängt. In Abbildung 7c ist die Ver-

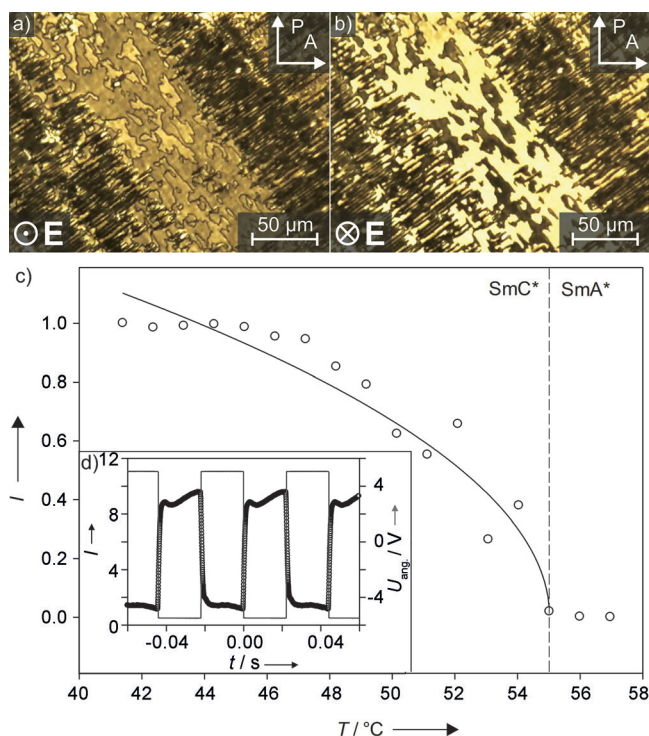


Abbildung 7. Die lyotrope SmC*-Phase unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. a) und b) zeigen Texturbilder mit unterschiedlichen Richtungen des angelegten Feldes mit $U = 5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und $f = 0.5 \text{ Hz}$ (18 Gew.-% Formamid, 25 °C). c) Temperaturabhängigkeit der Transmissionsintensität einer Probe mit 64 Gew.-% Wasser; d) exemplarische Veränderung der Transmission (\circ) bei 44 °C zusammen mit dem angelegten Rechteckfeld (—).

änderung der Transmission in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass oberhalb von $T_C = 55^\circ\text{C}$, was dem Phasenübergang in die lyotrope SmA*-Phase entspricht, kein Schalten mehr stattfindet. Dies lässt darauf schließen, dass der beobachtete Effekt nicht auf mögliche lösungsmittelbedingte Effekte – beispielsweise Elektrokonvektion – zurückzuführen ist, sondern dass es sich um einen der lyotropen SmC*-Phase eigenen Effekt handelt, der vom Neigungswinkel θ abhängt. Zuvor konnte polares Schalten von lyotropen Flüssigkristallen lediglich bei diskotischen Mesophasen beobachtet werden.^[15] Außerdem konnte der verwandte piezoelektrische Effekt in lamellaren L_α -Phasen während des Schärens festgestellt werden.^[16]

Zusammenfassend haben wir das erste Beispiel für eine lyotrope oberflächenstabilisierte ferroelektrische SmC*-Phase vorgestellt und belegen ihre Existenz mit charakteristischen Texturen, Röntgenbeugung, Messung der helikalen Ganghöhe und polaritätsabhängigem Schalten der Direktorrichtung. Außerdem zeigen wir, dass die Phase makroskopische Chiralitätseffekte aufweist, im Besonderen periodische Pitch-Linien und polares elektrooptisches Schalten, was eine Kommunikation zwischen benachbarten molekularen Doppelschichten über die dazwischen liegenden Lösungsmittelschichten hinweg voraussetzt. Abschließend schlagen wir vor, diese lyotrope Phase mit $L_{\alpha'}^*$ zu bezeichnen, wobei der

Index α' gemäß der weitverbreiteten Nomenklatur für lyotrope Flüssigkristalle von Luzzati et al.^[17] für eine fluide geneigte Phase steht und der obere Index * – in Übereinstimmung mit den IUPAC-Empfehlungen^[18] – die Chiralität der Moleküle anzeigt.

Eingegangen am 20. April 2013

Stichwörter: Chiralität · Ferroelektizität · Flüssigkristalle · Helicale Strukturen · Lyotrope Flüssigkristalle

- [1] a) G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273–474; b) H. Sackmann, D. Demus, *Mol. Cryst.* **1966**, 2, 81–102.
- [2] a) J. W. McBain, L. H. Lazarus, A. V. Pitter, *Z. Phys. Chem.* **1930**, 147, 87–117; b) K. Hiltrop in *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung* (Hrsg.: H. Stegemeyer), Steinkopf, Darmstadt, **1999**, S. 46–48.
- [3] a) K. Herrmann, *Trans. Faraday Soc.* **1933**, 29, 972–976; b) H. Arnold, H. Sackmann, *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 1171–1177.
- [4] S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [5] a) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, 36, 69–71; b) M. Brunet, N. Isaert, *Ferroelectrics* **1988**, 84, 25–52; c) P. Martinot-Lagarde, *J. Phys. Colloq.* **1976**, 37, 129.
- [6] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 899–901.
- [7] a) D. Joachimi, C. Tschierske, A. Öhlmann, W. Rettig, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1021–1027; b) B. Neumann, C. Sauer, S. Diele, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1087–1098; c) N. Lindner, M. Köbel, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5261–5273.
- [8] a) M. A. Schafheutle, H. Finkelmann, *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 1369–1389; b) S. Ujiie, Y. Yano, *Chem. Commun.* **2000**, 79–80.
- [9] a) C. Tschierske, A. Lunow, D. Joachimi, F. Hentrich, D. Gridziunaite, H. Zschke, A. Mädicke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Liq. Cryst.* **1991**, 9, 821–829; b) M. Köbel, T. Beyersdorff, C. Tschierske, S. Diele, J. Kain, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3821–3837; c) J. R. Bruckner, D. Krueerke, J. H. Porada, S. Jagiella, D. Blunk, F. Giesselmann, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18198–18203.
- [10] a) L. Li, C. D. Jones, J. Magolana, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2313–2318; b) J. C. Roberts, N. Kapernaum, F. Gieselmann, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13842–13843.
- [11] a) T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. Smith, D. S. Parmar, E. B. Sirota, C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 2658–2661; b) Y. Ouchi, H. Takano, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, 1–7; c) N. A. Clark, T. P. Rieker, J. E. McLennan, *Ferroelectrics* **1988**, 85, 79–97.
- [12] I. G. Chistyakov, W. M. Chaikowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 7, 269–277.
- [13] J. M. Seddon in *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 1 (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim **1988**, S. 654–655.
- [14] Aus Molecular Modeling auf dem AM1-Niveau erhalten.
- [15] D. Krüerke, P. Rudquist, S. T. Lagerwall, H. Sawade, G. Heppke, *Ferroelectrics* **2000**, 243, 207–220.
- [16] J. Harden, N. Diorio, A. G. Petrov, A. Jakli, *Phys. Rev. E* **2009**, 79, 011701.
- [17] a) T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1967**, 27, 303–322; b) V. Luzzati in *Biological Membranes*, Bd. 1 (Hrsg.: D. Chapman), Academic Press, London **1968**, S. 71–123.
- [18] M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 845–895.