

Anomalie der elektrischen Leitfähigkeitsanisotropie von 4,4'-Di-n-hexyloxy-azoxybenzol

G. Heppke und F. Schneider

Institut für Anorganische und Analytische Chemie und
I. N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1523–1525 [1974];
eingegangen am 28. August 1974)

Anomalous Behaviour of the Anisotropy of the Electric Conductivity in 4,4'-di-n-Hexyloxyazoxybenzene

The electric conductivity of 4,4'-di-n-hexyloxyazoxybenzene is studied as a function of temperature for parallel and perpendicular alignment. Below the clearing temperature the ratio of anisotropy $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ is found to be higher than unity. Its value decreases below unity when approaching the transition to the smectic phase. Increasing the concentration of the electrolyte tetrabutylammonium picrate yields an unexpected increase of the ratio of anisotropy.

Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit weist für nematische und smektische flüssige Kristalle charakteristische Unterschiede auf. In nematischen Phasen findet man im allgemeinen den größeren Leitfähigkeitswert parallel zur Richtung des Direktors^{1, 2}. Das als Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ bezeichnete Verhältnis der Parallel- zur Senkrechtleitfähigkeit nimmt mit wachsendem Ordnungsgrad der nematischen Phase, d. h. bei abnehmender Temperatur, zu, wobei je nach Art des zugesetzten Elektrolyten Werte bis $V = 2,5$ erreicht werden³. Im Gegensatz zu den nematischen Phasen tritt in smektischen Phasen der größte Leitfähigkeitswert in der Richtung senkrecht zum Direktor auf. Das Anisotropieverhältnis verringert sich bei abnehmender Temperatur, und es werden Werte zwischen 1 und 0,1 beobachtet⁴.

Die Leitfähigkeitsanisotropie smektischer Phasen läßt sich durch den schichtartigen Aufbau dieser Verbindungen verstehen. Die Aktivierungsenergie für die Bewegung von Ladungsträgern senkrecht zu den Schichten wird durch das vorliegende periodische Potential erhöht und verringert daher die Leitfähigkeit in dieser Richtung, während parallel zu den Schichten keine Leitfähigkeitsänderung gegenüber einer entsprechenden nematischen Phase zu erwarten ist.

De Vries⁵ fand durch röntgenographische Untersuchungen, daß in der nematischen Phase einiger flüssiger Kristalle cybotaktische Gruppen mit smektischer Struktur auftreten, deren Größe mit wachsender Temperaturdifferenz zum Umwandlungspunkt in die smektische Phase abnimmt.

Bei derartigen Verbindungen sind entsprechend der Größe der cybotaktischen Gruppen in der nematischen Phase starke Abweichungen der Leitfähigkeitsanisotropie vom oben beschriebenen Verhalten

zu erwarten. So liegt beispielsweise beim 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzol⁶ das Anisotropieverhältnis im gesamten nematischen Temperaturbereich unter $V = 1$, während bei der 4-n-Octyloxy-benzoesäure^{6, 7} je nach Temperatur sowohl Werte oberhalb als auch unterhalb von $V = 1$ auftreten.

In dieser Arbeit soll über eine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von 4,4'-Di-n-hexyloxy-azoxybenzol (HEXOAB) berichtet werden, das zwischen 81 °C (Schmelzpunkt) und 129 °C (Klärpunkt) nematisch ist. Eine smektische Phase tritt nach Unterkühlung der nematischen Phase bei ca. 72 °C⁸ auf und läßt auch bei dieser Verbindung cybotaktische Gruppen in der nematischen Phase erwarten.

Als Elektrolyt wurde Tetrabutylammoniumpikrat (TBAP) verwendet. HEXOAB wurde von der Firma Merck bezogen und aus Äthanol umkristallisiert. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Leitfähigkeitszelle mit 0,1 cm Elektrodenabstand nach einer früher beschriebenen Methode⁴ durchgeführt. Zur Ausrichtung der nematischen Phase diente ein drehbarer Elektromagnet mit einer maximalen Feldstärke von 12 kG.

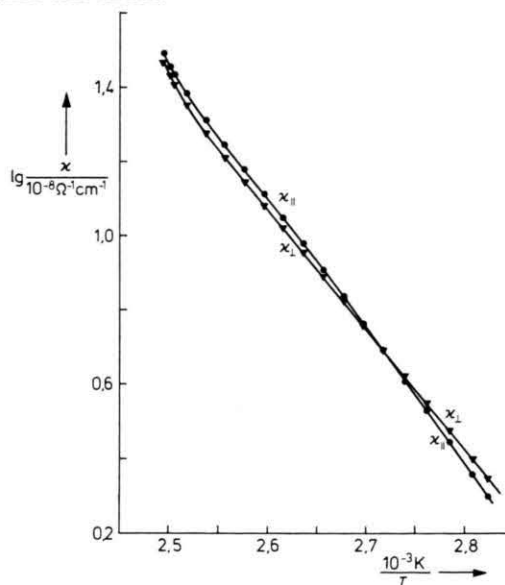


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von HEXOAB mit $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ TBAP. Angegeben sind die Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zum ausrichtenden Magnetfeld.

Abbildung 1 zeigt das typische Leitfähigkeitsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer mittleren Elektrolytkonzentration.

Für die Senkrechtleitfähigkeit ergibt sich, abgesehen von einem kleinen Temperaturbereich in der Nähe des Klärpunktes, eine logarithmische Abhän-

gigkeit von der reziproken Temperatur mit einer Aktivierungsenergie von $14,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese lineare Abhängigkeit entspricht dem Verhalten „normaler“ nematischer Phasen, wie beispielsweise MBBA². Dagegen weist die Kurve für die Paralleleitfähigkeit des HEXOAB eine leichte Krümmung auf und entspricht damit dem erwarteten Verhalten beim Auftreten cybotaktischer Gruppen, die vor allem die Paralleleitfähigkeit beeinflussen sollten. Bei etwa 96°C stimmen die Werte der beiden Leitfähigkeiten überein, d. h. die nematische Phase verhält sich bezüglich ihrer Leitfähigkeit isotrop.

Das Anisotropieverhältnis der elektrischen Leitfähigkeit steigt in der Nähe des Klärpunktes, ähnlich wie bei „normalen“ nematischen Phasen, mit fallender Temperatur zunächst an (Abb. 2), sinkt dann aber

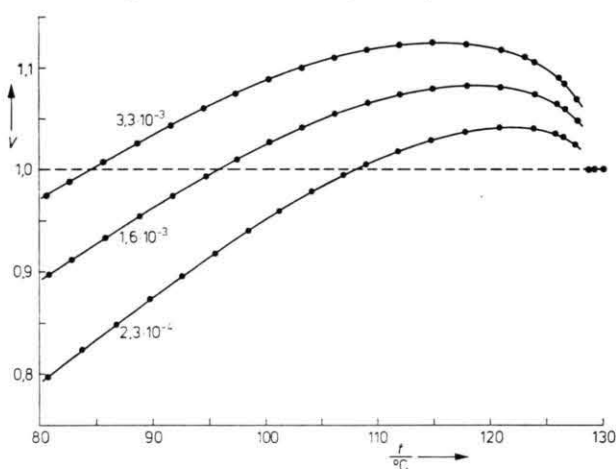


Abb. 2. Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ der elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen (mol kg^{-1}) von TBAP in HEXOAB.

zum Schmelzpunkt hin monoton bis unter den Wert $V=1$ ab. Messungen mit verschiedenen Elektrolytkonzentrationen ergaben überraschenderweise, daß das Anisotropieverhältnis stark von der Elektrolytkonzentration abhängt. Während beim MBBA das Anisotropieverhältnis bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration um mehr als zwei Zehnerpotenzen auf 1% konstant bleibt², vergrößert sich hier bei einer Temperatur von beispielsweise 81°C das Anisotropieverhältnis von 0,8 auf 1,03 bei einer Konzentrationserhöhung von $2,3 \cdot 10^{-4}$ auf $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. Eine höhere Elektrolytkonzentration führt also zu einem mehr „nematischen“ Verhalten des Systems.

Entsprechend sinkt die Isotropietemperatur t_{iso} , d. h. die Temperatur, bei der das Anisotropieverhältnis den Wert $V=1$ annimmt, mit steigender Elektrolytkonzentration auf kleinere Werte ab (Ab-

bildung 3). Die Meßpunkte liegen im Rahmen der nicht sehr genauen Konzentrationsbestimmung ($\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$) auf einer Geraden. Die Extrapolation auf verschwindende Konzentration ergibt eine Isotropietemperatur von 108°C für den

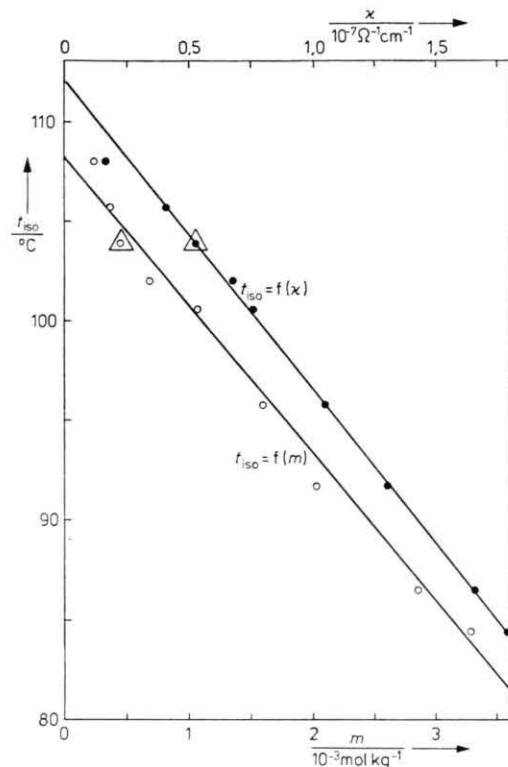


Abb. 3. Isotropietemperatur t_{iso} in Abhängigkeit von der Molalität m des Elektrolyten bzw. von dem bei 110°C beobachteten Wert der Senkrechtleitfähigkeit. Bei dem mit einem Dreieck gekennzeichneten Meßwert enthielt die Lösung neben dem Elektrolyten $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ Hexamethylbenzol.

reinen flüssigen Kristall. Eine Messung ohne Elektrolytzusatz mit dem flüssigen Kristall selbst ergab qualitativ eine vergleichbare Isotropietemperatur, die sich aber während der Messung deutlich erniedrigte. Dieses hing vermutlich mit der Bildung von Ionen im flüssigen Kristall zusammen, der sich trotz Spülung mit getrocknetem Stickstoff langsam zersetzte.

Bei einer weiteren Messung wurde dem flüssigen Kristall neben dem Elektrolyten $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ Hexamethylbenzol zugesetzt. Trotz der hohen Konzentration an Hexamethylbenzol verschiebt sich die Isotropietemperatur gegenüber dem aufgrund des Elektrolytzusatzes erwarteten Wert nicht. Offensichtlich hängt also die beobachtete Verschiebung des Anisotropieverhältnisses nur von der Ionenkonzentration ab.

Besonders deutlich ist die Unabhängigkeit der Isotropietemperatur vom Zusatz des Nichtelektrolyten bei einer Auftragung der Isotropietemperatur über der Leitfähigkeit (κ_{\perp} bei 110 °C) zu erkennen (Abbildung 3). Wegen der entfallenden Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung weisen die Meßwerte eine erheblich geringere Streuung auf und liegen bis auf den Meßpunkt bei der geringsten Konzentration gut auf einer Geraden. Ob die Abweichung dieses Meßpunktes und der Unterschied der extrapolierten Isotropietemperaturen durch die bei der geringsten Konzentration etwa 10% betragende Eigenleitfähigkeit bedingt werden oder ein nichtlineares Verhalten bei geringer Leitfähigkeit andeuten, bedarf weiterer Untersuchungen.

Von de Gennes^{9, 10} wurde die Theorie kontinuierlicher Übergänge auf die Phasenumwandlungen von flüssigen Kristallen angewendet. Auf diese Weise konnte die Divergenz der elastischen Konstanten k_{22} und k_{33} , der Rotationsviskosität γ_1 ¹¹ und der Ganghöhe cholesterischer Phasen¹² bei Annäherung an den Phasenübergang zu einer smektischen Phase beschrieben werden. Im Gegensatz zu diesen Größen zeigt die Leitfähigkeitsanisotropie in nematischen Phasen keine Divergenz in der Nähe des Überganges zu einer smektischen Phase⁶. Die durch die cybotaktischen Gruppen bewirkte zusätzliche Aktivierungsenergie senkrecht zu den Schichten muß dementsprechend am Übergangspunkt endlich bleiben und zusätzlich eine relativ geringe Abnahme mit zunehmender Temperatur aufweisen, um die sich über 50 K erstreckende Anomalie der Leitfähigkeit erklären zu können.

Weiterhin muß eine theoretische Beschreibung berücksichtigen, daß bei einer smektischen Phase C, wie sie vermutlich auch beim HEXOAB vorliegt, die Normalen zu den smektischen Schichten gegenüber dem Direktor geneigt sind. Beim Vorliegen einer Temperaturabhängigkeit dieses Tiltwinkels wird die Orientierung des Leitfähigkeitstensors in den cybotaktischen Gruppen geändert. Auf diese Weise wurde die von Kuvatov et al.⁷ bei der n-Octyloxy-benzoesäure im Gegensatz zu einer früheren Messung⁶ gefundene Abnahme des Anisotropieverhältnisses bei steigender Temperatur unter den Wert $V = 1$ durch eine Abnahme des Tiltwinkels begründet.

Eine Erklärung für die gefundene außerordentlich starke Abhängigkeit der Leitfähigkeitsanisotropie von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten ist bisher nicht bekannt. Dieser Effekt kann nicht auf einer Verschiebung des Umwandlungspunktes zur smektischen Phase beruhen, da sich nach Beobachtungen mit einem Heitzschmikroskop der bei 75 °C liegende Umwandlungspunkt durch einen Elektrolytzusatz von $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ um weniger als 0,5 K erniedrigte. Möglicherweise läßt sich die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit auf eine Zerstörung bzw. Verkleinerung der cybotaktischen Gruppen zurückführen. In diesem Zusammenhang dürfte es interessant sein, den Einfluß eines Elektrolytzusatzes auf die am Phasenübergang divergierenden Eigenschaften zu untersuchen.

In einer weiteren Arbeit soll die Leitfähigkeitsanisotropie auch an anderen Gliedern der homologen Reihe der Alkyloxy-azoxybenzole beim Zusatz verschiedener Elektrolyte bestimmt werden.

¹ T. Svedberg, Ann. Phys. **44**, 1121 [1914].

² G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 1231 [1971].

³ Eastman Kodak Company, Nematic mixture 11643.

⁴ G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **29a**, 728 [1974].

⁵ A. de Vries, Acta Cryst. **A 25**, 135 [1969].

⁶ F. Rondelez, Solid State Comm. **11**, 1675 [1972].

⁷ Z. K. Kuvatov, A. P. Kapustin u. A. N. Trofimov, JETP Letters **19**, 55 [1974].

⁸ H. Arnold u. H. Sackmann, Z. physik. Chem. **213**, 145 [1960].

⁹ P. G. de Gennes, Solid State Comm. **10**, 753 [1972].

¹⁰ P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **21**, 49 [1973].

¹¹ F. Jähnig u. F. Brochard, J. Physique **35**, 301 [1974].

¹² R. Alten, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **20**, 231 [1973].