

Zustandsdiagramme und röntgenographische Untersuchungen einiger induzierter smektischer Mischphasen

B. Engelen und F. Schneider

Anorganische Chemie und Physikalische Chemie der Gesamthochschule Siegen

Z. Naturforsch. **33a**, 1077–1084 (1978); eingegangen am 22. Juni 1978

Phase Diagrams and X-Ray Studies of the Induced Smectic Phases of Liquid Crystal Mixtures

Phase diagrams of mixtures of terminal polar and terminal non-polar liquid crystals that exhibit smectic phases with very large ranges of stability are presented. X-ray studies show that the induced phases are of type S_A, S_B or S_E. The determination of the layer thickness shows that the induced smectic phases are composed of monolayers, whereas the terminal polar components are composed of bilayers. A model for the formation of the induced smectic phases is proposed.

Einleitung

Bei der Mischung nematischer Flüssigkristalle werden in einigen Fällen smektische Mischphasen gebildet [1–13], die sich durch einen extrem großen Existenzbereich und ein Stabilitätsmaximum bei einem Molenbruch von etwa 0,5 auszeichnen. Derartige Mischphasen sollen im folgenden als induzierte smektische Mischphasen bezeichnet werden. Die induzierten smektischen Phasen lassen sich aufgrund der charakteristischen Eigenschaften auch bei Mischungen nachweisen, die bereits als Randkomponenten smektische Flüssigkristalle enthalten.

Die Untersuchung einer größeren Anzahl von Mischungen hat gezeigt [11, 13], daß die induzierten smektischen Mischphasen immer dann auftreten, wenn Flüssigkristalle, die einen terminalen Cyano- oder Nitrosubstituenten enthalten (terminal polare Flüssigkristalle), mit Flüssigkristallen gemischt werden, die diese Substituenten nicht enthalten (terminal unpolare Flüssigkristalle). Bei Mischungen, die entweder nur terminal unpolare oder nur terminal polare nematische Flüssigkristalle enthalten, werden dagegen im allgemeinen keine smektischen Mischphasen induziert.

In einigen Fällen konnte mit den von Sackmann et al. [14] aufgestellten Mischungsregeln nachgewiesen werden, daß die induzierten smektischen Phasen vom Typ A sind [6, 10, 11]. Für eine größere Anzahl weiterer Mischungen wurde aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen ebenfalls auf die Bildung von S_A-Phasen geschlossen

[11]. Dagegen wurde offensichtlich ohne nähere Untersuchung bei einigen Systemen die induzierte Mischphase als fest bezeichnet [4, 7].

Über den Aufbau der induzierten smektischen Mischphasen und die Wechselwirkungen, die zu ihrer Bildung führen, ist bisher wenig bekannt. In der Literatur werden dafür verschiedene, jedoch widersprüchliche Modelle vorgeschlagen. So nehmen Park et al. [4] an, daß die Mischphasenbildung im wesentlichen auf einer Charge-Transfer-Wechselwirkung beruht, da sie bei einem der untersuchten Systeme im Absorptionsspektrum eine Charge-Transfer-Bande beobachtet haben. Von Oh [7], Dave et al. [1] sowie Schroeder und Schroeder [2] werden dagegen verschiedene Modelle beschrieben, bei denen eine Korrelation der Molekülärordnung in benachbarten Schichten vorliegt und die theoretischen Überlegungen nach zu verstärkten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führen sollten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neben der Ermittlung der Zustandsdiagramme einiger ausgewählter Mischungen die induzierten smektischen Phasen röntgenographisch zu charakterisieren sowie die Molekülärordnung zu ermitteln.

Experimentelles

Die untersuchten Flüssigkristalle wurden von den Firmen Merck, Eastman Kodak und Frinton bezogen und teilweise durch Umkristallisation gereinigt. 4-n-Octyloxybenzoësäure (Frinton) wurde mit Äther von einem unlöslichen Rückstand extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert. 4-n-Decyloxybenzoësäure-4'-n-hexyloxyphenylester wurde durch Umsetzung von Decyloxybenzoësäurechlorid mit Hexyloxyphenol dargestellt und mehrfach aus Äthanol umkristallisiert.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Schneider, Physikalische Chemie, Gesamthochschule Siegen, Postfach 210209, D-5900 Siegen 21.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Für die untersuchten Flüssigkristalle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

| | |
|----------------------|---|
| CBOOA | 4-Cyanobenzyliden-4'-n-octyloxy-anilin, |
| CN-O 6 | 4-Cyanobenzoësäure-4'-n-hexyloxy-phenylester, |
| HEPTOAB | 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzol, |
| MBBA | 4-Methoxybenzyliden-4'-n-butyl-anilin, |
| NO ₂ -O 6 | 4-Nitrobenzoësäure-4'-n-hexyloxy-phenylester, |
| 5CBP | 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl, |
| 55BP | 4,4'-Di-n-pentylbiphenyl, |
| 7OCBP | 4-n-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl, |
| 8OB | 4-n-Octyloxybenzoësäure, |
| 8OCBP | 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl, |
| 9-CN | 4-n-Nonylbenzoësäure-4'-cyanophenylester, |
| 10O-O 6 | 4-n-Decyloxybenzoësäure-4'-n-hexyloxyphenylester. |

Die Umwandlungstemperaturen für die Zustandsdiagramme wurden mit einem DSC-2-Gerät der Fa. Perkin-Elmer und einem DSC-990-Gerät der Fa. DuPont ermittelt. Zusätzlich wurden für jedes System ein Kontaktpräparat sowie die reinen Komponenten und mehrere Mischungen in einem Polarisationsmikroskop mit Heiztisch untersucht. Heterogene Phasenbereiche flüssig-flüssigkristallin und flüssigkristallin-flüssigkristallin konnten nur in zwei Fällen beobachtet werden und sind daher nur dort in die Diagramme eingezeichnet worden.

Die Röntgen-Beugungsbilder wurden mit CuK α -Strahlung auf einem Planfilm aufgenommen (Ni-Filter, Abstand Probe-Film 89 bzw. 177 mm). Die in einem Markröhrchen (Durchmesser 0,2–0,7 mm) befindlichen Proben wurden mit einem thermostatisierten Luftstrom temperiert. Zur Ausrichtung der Flüssigkristalle diente das Magnetfeld (0,13 T) eines Permanentmagneten. Darüber hinaus wurden verschiedene Proben bei Raumtemperatur mit einer Guinier-Kamera der Fa. Huber (Quarzmonochromator, CuK α_1 - bzw. CrK α_1 -Strahlung) untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

1. Zustandsdiagramme und Klassifizierung der induzierten smektischen Mischphasen

Die ersten drei der hier abgebildeten Zustandsdiagramme (Abb. 1 bis 3) zeigen das typische Verhalten von Mischungen mit terminal polaren und

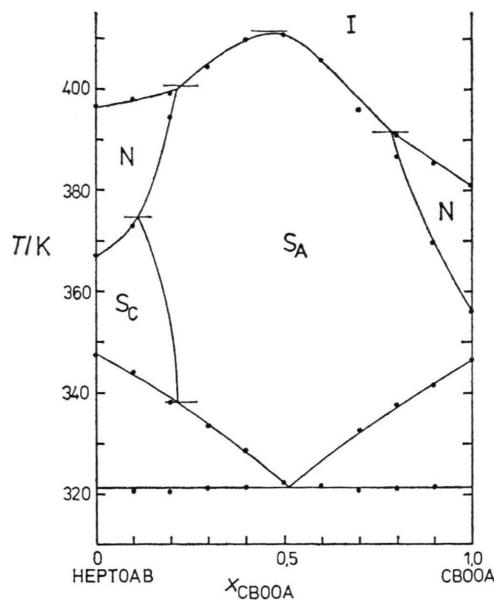


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems HEPTOAB/CBOOA. Die aus den DSC-Messungen ermittelten Phasenumwandlungen sind als Punkte eingetragen. Die durch die waagerechten Striche gekennzeichneten Temperaturen wurden an einem Kontaktpräparat im Polarisationsmikroskop ermittelt.

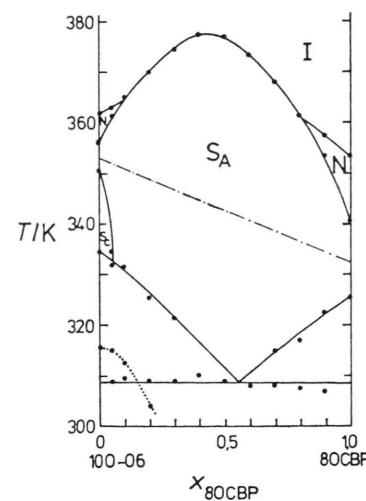


Abb. 2. Zustandsdiagramm des Systems 100-O6/80CBP. Die punktiert gezeichnete Phasengrenzlinie gibt eine Umwandlung zwischen zwei metastabilen smektischen Phasen wieder. Die strichpunktuierte Gerade zeigt die Meßtemperaturen für die röntgenographischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 2).

unpolaren flüssigkristallinen Komponenten. Bemerkenswert sind die sehr stabile induzierte smektische Mischphase mit einem Existenzbereich von 70 bis 90 K und das Fehlen einer nematischen

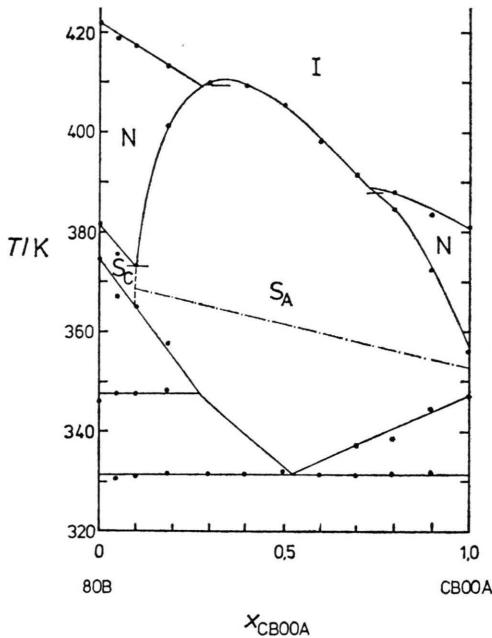


Abb. 3. Zustandsdiagramm des Systems 8OB/CBOOA. Der Verlauf der gestrichelt gezeichneten Phasengrenzlinie der C-Phase konnte nicht mit Sicherheit festgelegt werden. Die strichpunktuierte Gerade zeigt die Meßtemperaturen für die röntgenographischen Untersuchungen.

Phase bei mittleren Konzentrationen, obwohl alle Randkomponenten im gleichen Temperaturbereich nematische Phasen aufweisen und deren Klärpunkte bis auf eine Ausnahme zu mittleren Konzentrationen hin zunehmen. Die Umwandlungspunkte smektisch-isotrop liegen bis zu 20 K über den Verbindungslinien der Klärpunkte der reinen Komponenten. Da die terminal polaren Komponenten der drei untersuchten Systeme neben der nematischen Phase auch eine smektische Phase vom Typ A ausbilden, lässt sich nach den Mischungsregeln von Sackmann et al. [14] die daran anschließende Mischphase als smektisch A klassifizieren. Im System 100-06/8OCBP (Abb. 2), in dem sowohl die terminal polare als auch die unpolare Komponente SA-Phasen aufweisen, lässt sich eine über den gesamten Konzentrationsbereich stabile SA-Phase beobachten. Die in allen drei untersuchten Systemen auftretenden Sc-Phasen sind nur in einem relativ kleinen Konzentrations- und Temperaturbereich stabil.

Die röntgenographische Untersuchung der induzierten smektischen Mischphasen ergab in Magnetfeldrichtung zwei zum Primärstrahl symmetrisch

liegende punktförmige Reflexe bei kleinen Θ -Werten und senkrecht dazu zwei symmetrisch liegende diffuse Reflexe bei größeren Θ -Werten. Nach der Zahl der Reflexe und ihrer Lage zur Magnetfeldrichtung kann es sich daher bei diesen Mischphasen nur um smektische Phasen vom Typ A handeln. Bei einer HEPTOAB/CBOOA-Probe mit $x_{CBOOA} = 0,5$ resultiert aus dem Abstand der inneren Reflexe ein Schichtabstand von 2,88 nm. Dieser stimmt gut mit dem Mittelwert von 2,85 nm der an Dreidingmodellen bestimmten Moleküllängen von HEPTOAB und CBOOA überein. Aus dem Abstand der äußeren diffusen Reflexe lässt sich nach der von Leadbetter et al. [15] angegebenen Formel $d = 1,2 \lambda/2 \sin \Theta$ ein mittlerer Molekülquerabstand von 0,52 nm berechnen.

Abbildung 4 zeigt das Zustandsdiagramm des bereits von Park et al. [4] untersuchten Systems MBBA/5CBP. Der von Park et al. [4] angegebene Verlauf der Phasengrenzen und insbesondere die Zuordnung der einzelnen Phasen konnte von uns nicht bestätigt werden. Das hier ermittelte Zustandsdiagramm weist mehrere Besonderheiten gegenüber dem Normaltyp in Abb. 1 bis 3 auf. Der induzierte smektische Mischphasenbereich, der von Park et al. [4] als „solid“ klassifiziert wird, ist auf beiden Seiten von den nematischen Phasen durch einen heterogenen Zustandsbereich mit einer Breite

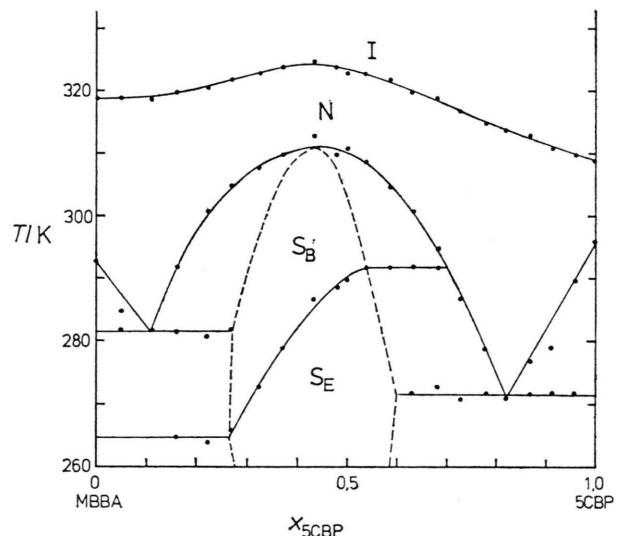


Abb. 4. Zustandsdiagramm des Systems MBBA/5CBP. Die gestrichelt gezeichneten Phasengrenzlinien konnten nur an einem Kontaktpräparat im Polarisationsmikroskop beobachtet werden.

von bis zu 20 Mol-% getrennt und besteht nach den Röntgenuntersuchungen aus zwei verschiedenen smektischen Phasen. Die bei höheren Temperaturen auftretende Phase ergibt auf der Röntgenaufnahme zwei scharfe innere Reflexe in Magnetfeldrichtung (301 K, $x_{5CBP}=0,5$: $d=1,92$ nm; berechneter Mittelwert: $d=1,9$ nm) und senkrecht dazu zwei ebenfalls scharfe äußere Reflexe ($d=0,437$ nm), die jeweils symmetrisch zum Primärstrahl liegen. Diese Phase ist daher als S_B -Typ einzuordnen. Die bei tiefen Temperaturen auftretende Phase ergibt zwei scharfe innere Reflexe (281 K: $d=1,89$ nm), die auch in zweiter Ordnung beobachtet werden sowie sechs scharfe äußere Reflexe ($d=0,443$ nm (stark), $d=0,414$ nm (stark) und $d=0,325$ nm (mittel)) und ist daher als S_E -Phase einzuordnen.

Nach den Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop liegen beide Phasen in der Mosaikstruktur vor. Die S_B -Phase zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren eine gleichförmige Färbung der einzelnen Bereiche der Mosaikstruktur. Bei der S_E -Phase sind die einzelnen Bereiche zusätzlich mit einem Muster feiner Streifen durchsetzt.

Da die Möglichkeit bestand, daß die beobachteten smektischen Mischphasen nur metastabile Zustände bezüglich der von Park et al. [4] angegebenen festen Phase sind, wurden Mischungen mit etwa 50 Mol-% jeweils 7 Tage bei Raumtemperatur, bei 273 K, bei 253 K — dieses entspricht der Probenvorbereitung von Park et al. [4] — und bei 233 K aufbewahrt. Weiterhin wurde eine Probe mit Ultraschall bei Raumtemperatur und bei 273 K behandelt. In allen Fällen ergab die mikroskopische bzw. röntgenographische Untersuchung der Probe bei Raumtemperatur das Vorliegen einer smektischen Phase. Darüber hinaus zeigt die Übereinstimmung der Phasengrenzlinien zur nematischen Phase im mittleren Konzentrationsbereich, daß es sich bei beiden Untersuchungen um die gleichen Phasen gehandelt haben dürfte.

Die beiden Eutektikalen bei 282 und 272 K sind nur schwer zu beobachten, da die Kristallisation der jeweiligen festen Komponente außerordentlich langsam erfolgt. Der Verlauf der Phasengrenzen unterhalb dieser Eutektikalen konnte daher nur noch qualitativ festgestellt werden.

Abbildung 5 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems 55BP/7OCBP. Die induzierte smektische Mischphase ist hier zur 55BP-reichen Seite verschoben. Bei nicht getemperten Mischungen werden

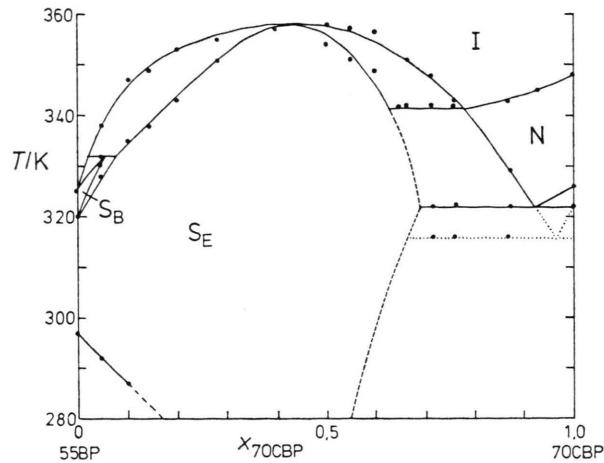


Abb. 5. Zustandsdiagramm des Systems 55BP/7OCBP. Die gestrichelt gezeichneten Phasengrenzlinien konnten nur an einem Kontaktpräparat im Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Die punktiert gezeichneten Phasengrenzlinien werden von einer metastabilen festen Modifikation des 7OCBP hervorgerufen.

bei den DSC-Messungen an Proben von 0 bis etwa 30 Mol-% 7OCBP die Umwandlungen des reinen 55BP beobachtet, das sich insbesondere bei langsamer Abkühlung aus dem isotropen Phasenbereich infolge einer inhomogenen Ausscheidung bildet. Aus dem gleichen Grund war die Ermittlung der Liquiduskurve nur bei geringen 7OCBP-Konzentrationen möglich. Bei höheren Konzentrationen erfolgte entweder keine Auskristallisation oder es wurde nur der Schmelzpunkt des reinen 55BP beobachtet.

Auf der 7OCBP-reichen Seite treten mehrere heterogene Phasenbereiche auf. Die beiden Eutektikalen bei 322 K und 316 K sowie die zugehörigen Liquiduskurven werden durch eine stabile und eine metastabile Modifikation des kristallinen 7OCBP hervorgerufen [16].

Die induzierte smektische Mischphase ist nach der Röntgenuntersuchung (Reflexe siehe Tab. 2) als S_E -Phase zu klassifizieren. Dementsprechend sollte auch die smektische Tieftemperaturphase des 55BP vom Typ S_E sein. Eine widerspruchsfreie Indizierung der beobachteten Röntgenreflexe gelang im Gegensatz zur induzierten Mischphase hier jedoch bisher nicht. Die Hochtemperaturphase, die in einem nur kleinen Zustandsbereich stabil ist, konnte röntgenographisch als S_B klassifiziert werden (drei scharfe Ringe: $d=2,21$ nm in 1. und 2. Ordnung und $d=0,452$ nm).

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei den untersuchten Systemen die smektischen Mischphasen S_A , S_B und S_E induziert werden. Das Auftreten einer S_C -Phase in einem größeren Zustandsbereich wurde dagegen nicht beobachtet und konnte auch bei anderen bisher untersuchten Systemen noch nicht nachgewiesen werden [11]. Zur Klärung der Frage, ob auch andere smektische Mischphasen induziert werden können, sollen in einer weiteren Arbeit Mischungen untersucht werden, bei denen eine der Komponenten bereits smektische Phasen der Typen S_D , S_F , S_G oder S_H aufweist.

2. Röntgenographische Untersuchungen zum Aufbau der induzierten smektischen Mischphasen

Zur näheren Ermittlung der Struktur der smektischen Mischphasen wurden Mischungsreihen der Systeme HEPTOAB/CBOOA, 100-O6/8OCBP und 8OB/CBOOA (vgl. Abb. 1 bis 3) röntgenographisch untersucht. Für die drei genannten Systeme wurde dabei aus den Abständen der inneren Reflexe die Dicke der smektischen Schichten und für das System HEPTOAB/CBOOA aus den Abständen der äußeren Reflexe der mittlere Molekülquerabstand in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ermittelt. Um die Messungen innerhalb eines möglichst großen Konzentrationsbereichs in der S_A -Phase durchführen zu können, wurde bei den Systemen 100-O6/8OCBP und 8OB/CBOOA die Meßtemperatur entsprechend den in Abb. 2 und 3 eingezeichneten Geraden mit der Konzentration geändert. Die erforderliche Temperaturänderung von maximal 20 K beeinflußt den Abstand der Reflexe im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht, wie Messungen bei 333, 343 und 353 K an einer 100-O6/8OCBP-Probe mit 50 Mol-% zeigten. Das System HEPTOAB/CBOOA wurde bei 350 K untersucht. Die induzierte S_A -Phase erstreckt sich für diese Temperatur vom Molenbruch $x_{CBOOA} = 1$ bis etwa 0,2; bis $x_{CBOOA} = 0$ liegt dann eine S_C -Phase vor. Durch eine Temperaturerhöhung um 20 K konnte auch bei $x_{CBOOA} = 0,2$ in der S_A -Phase gemessen werden.

Die Dicken der smektischen Schichten in Abhängigkeit vom Molenbruch x_p der terminal polaren Komponente sind in Abb. 6 dargestellt. Die röntgenographisch ermittelten Schichtdicken d der terminal polaren Komponenten sind jeweils erheblich größer als die an Dreidingmodellen bestimmten Moleküllängen L . Die Längenverhältnisse

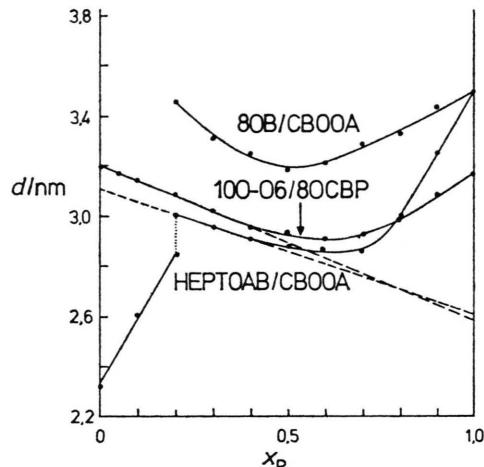


Abb. 6. Dicken d der Schichten der induzierten smektischen Phasen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_p der terminal polaren Komponente. Bei der Schichtdickenkurve des HEPTOAB/CBOOA-Systems gibt der rechte Kurventeil die Schichtdicke in der S_A -Phase, der linke die Schichtdicke in der S_C -Phase wieder. Die gestrichelten Geraden sind Extrapolationen einzelner Kurventeile.

$V = d/L$ wurden beim CBOOA zu 1,34 und beim 8OCBP zu 1,31 bestimmt (vgl. Tabelle 1). Ähnliche Verhältnisse konnten auch bei anderen Cyanobiophenylderivaten beobachtet werden [15, 17, 18] und sind durch die Ausbildung einer Doppelschichtenstruktur erklärt worden [15, 17–20]. Den gleichen Effekt zeigen die in Tab. 1 aufgeführten terminal polaren Flüssigkristalle CN-O6, 9-CN und NO₂-O6, die nach den Untersuchungen von Heppke et al. [11] bei der Mischung mit terminal unpolaren Flüssigkristallen ebenfalls induzierte smektische Mischphasen ergeben. Diese Übereinstimmung deutet darauf hin, daß ein näherer Zusammenhang zwischen der Ausbildung der Doppel-

Tab. 1. Längenverhältnis V der röntgenographisch ermittelten Schichtdicke d zu den an Dreidingmodellen bestimmten Moleküllängen L einiger terminal polarer und unpolarer Flüssigkristalle.

| Flüssig-kristall | Phase | T/K | d/nm | L/nm | V |
|---------------------|----------------------|-----|------|------|------|
| CBOOA | S_A | 353 | 3,49 | 2,6 | 1,34 |
| 8OCBP | S_A | 333 | 3,14 | 2,4 | 1,31 |
| CN-O6 | N | 358 | 3,22 | 2,3 | 1,40 |
| 9-CN | N | 317 | 3,44 | 2,6 | 1,32 |
| NO ₂ -O6 | N(monotrop) | 336 | 2,88 | 2,3 | 1,25 |
| 100-O6 | S_A | 353 | 3,20 | 3,4 | 0,94 |
| HEPTOAB | S_A (extrapoliert) | 350 | 3,10 | 3,1 | 1,00 |

schichten bei den terminal polaren Komponenten und dem Auftreten der smektischen Mischphasen besteht.

Bei den terminal unpolaren Komponenten stimmen die Schichtdicke des 10O-O6 sowie die extrapolierte Schichtdicke des HEPTOAB etwa mit den Moleküllängen überein ($V \approx 1$). Für die 8OB ergibt die Extrapolation auf $x_p = 0$, die wegen der auftretenden Krümmung der Schichtdickenkurve nur ungenau möglich ist, ein Längenverhältnis V von etwa zwei. Dies entspricht einem Längenverhältnis $V \approx 1$ für das wasserstoffbrückengebundene Dimere der 8OB.

Die Schichtdickenkurven der drei untersuchten Systeme weisen bei Molenbrüchen von $x_p = 0,5$ bis 0,7 ausgeprägte Minima auf. Das Auftreten dieser Minima zeigt, daß die Doppelschichtenstruktur der terminal polaren Komponenten in den induzierten smektischen Mischphasen nicht erhalten bleibt. Aus der Lage der Minima und der relativ starken Abnahme der Schichtdicken bei Zumischung der terminal unpolaren Komponente läßt sich darüber hinaus entnehmen, daß die Doppelschichtenstruktur der terminal polaren Komponente bereits durch geringe Konzentrationen der unpolaren Komponente zerstört wird.

Für das System 10O-O6/8OCBP ergibt die Extrapolation des linken, linearen Kurventeils auf den Molenbruch $x_p = 1$ etwa die Moleküllänge des 8OCBP von $L = 2,4$ nm. Diese Übereinstimmung zeigt, daß in der induzierten smektischen Mischphase bis zu einem Molenbruch von $x_p \approx 0,5$ im wesentlichen eine Einfachschichtenstruktur vorliegt, deren Schichtdicke jeweils dem gewichteten Mittelwert der Moleküllängen der beiden Randkomponenten entspricht. Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch bei den beiden anderen Systemen beobachten. Da diese Systeme bei kleinen Molenbrüchen Sc-Phasen aufweisen, ist die Extrapolation hier jedoch nur ungenau bzw. gar nicht durchführbar. Die Größe der beim System 8OB/CBOOA auftretenden Schichtdicke deutet darauf hin, daß die wasserstoffbrückengebundenen Dimeren der 8OB, wie zu erwarten, auch in der Mischung erhalten bleiben.

Aus den Abständen der diffusen äußeren Reflexe wurden die mittleren Molekülabstände senkrecht zur Moleküllängsachse ermittelt. Die Reflexabstände zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungen. Dies

wurde beim System HEPTOAB/CBOOA durch mikrodensitometrische Vermessung der Reflexabstände überprüft. Mit der von Leadbetter et al. [15] angegebenen Formel $d = 1,2 \lambda/2 \sin \Theta$ ergibt sich ein mittlerer Molekülquerabstand von 0,52 nm, wobei die Schwankung innerhalb der Konzentrationsreihe maximal $\pm 1\%$ beträgt. Dieser Wert stimmt mit den bei anderen, ähnlich gebauten Flüssigkristallen beobachteten Werten überein [15] und zeigt, daß innerhalb der Schichten keine — beispielsweise durch eine Charge-Transfer-Wechselwirkung gebundenen — Assoziate vorhanden sind. Inwieweit jedoch die Moleküle der einen Komponente bevorzugt von denen der anderen Komponente umgeben sind, ließ sich nicht ermitteln, da die daraus resultierenden Überstrukturreflexe wegen der schon geringen Intensität der diffusen äußeren Reflexe nicht nachweisbar sein dürften.

Wesentlich schärfere Reflexe als in den SA-Phasen sind dagegen in den höher geordneten smektischen Phasen zu erwarten, die folglich weitergehende Aussagen über die Molekülanordnung in den induzierten Mischphasen erlauben sollten. Für die Untersuchung am besten geeignet erwies sich die induzierte smektische Phase des Systems 55BP/7OCBP (siehe Abb. 5), da diese bei Raumtemperatur stabil ist und daher röntgenographische Untersuchungen mit Röntgen-Apparaturen ohne Probentemperierung ermöglicht. Die mit einer Guinier-Kamera beobachteten Röntgenreflexe sowie ihre Indizierung bei Annahme einer orthorhomischen Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 0,8043$ nm, $b = 0,5483$ nm und $c = 2,2024$ nm sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. d -Werte und Indizierung der Reflexe einer 55BP/7OCBP-Probe mit 50 Mol-% 7OCBP bei Raumtemperatur.

| d_{obs}/nm | d_{cal}/nm | Intensität | h | k | l |
|----------------------------|----------------------------|------------|-----|-----|-----|
| 2,2017 | 2,2024 | sst | 0 | 0 | 1 |
| 0,4533 | 0,4531 | st | 1 | 1 | 0 |
| 0,4439 | 0,4438 | m | 1 | 1 | 1 |
| 0,4023 | 0,4021 | st | 2 | 0 | 0 |
| 0,3955 | 0,3956 | m | 2 | 0 | 1 |
| 0,3243 | 0,3243 | m | 2 | 1 | 0 |
| 0,3208 | 0,3208 | s | 2 | 1 | 1 |
| 0,2595 | 0,2595 | s | 1 | 2 | 0 |
| 0,2577 | 0,2577 | ss | 1 | 2 | 1 |
| 0,2409 | 0,2409 | s | 3 | 1 | 0 |
| 0,2394 | 0,2394 | ss | 3 | 1 | 1 |
| 0,1887 | 0,1888 | ss | 4 | 1 | 0 |
| 0,1881 | 0,1881 | ss | 4 | 1 | 1 |

Die hier gefundenen Reflexe entsprechen weitgehend denen, die von Doucet et al. [21] für SE-Phasen angegeben werden. Zusätzlich treten höher indizierte Reflexe auf, die ebenfalls den Auslöschungsgesetzen $h0l$ mit h ungerade und $0kl$ mit k ungerade der Raumgruppe Pba2 [21] entsprechen. Dementsprechend nehmen wir auch für die induzierte Mischphase des Systems 55BP/7OCBP die von Doucet et al. [21] vorgeschlagene Molekülorientierung an. Weiterhin glauben wir, wenn auch mit sehr geringer Intensität, auf einigen Aufnahmen den Reflex 010 gefunden zu haben. Dies würde das zweite Auslöschungsgesetz verletzen und darauf hindeuten, daß keine vollständig statistische Verteilung der beiden Komponenten 55BP und 7OCBP vorliegt, sondern die Lagen 0, 0, 0 und $1/2, 1/2, 0$ bevorzugt von verschiedenen Molekülen besetzt werden (Abbildung 7). Aus der geringen Intensität des 010 Reflexes lässt sich entnehmen, daß sich die Korrelationslänge dieser Überstruktur nur über wenige Elementarzellen erstreckt.

Ein direkter Hinweis auf die Art der Wechselwirkungen, die die smektischen Mischphasen verursachen, lässt sich aus den röntgenographischen Beobachtungen nicht entnehmen. Aus den Beobachtungen kann aber entnommen werden, daß die bisher für die induzierten smektischen Mischphasen angegebenen Modelle nicht zutreffend sein dürften. Die von Oh [7], Dave et al. [1] sowie Schroeder und Schroeder [2] angegebenen Doppel- und Mehrschichtmodelle verlangen erheblich größere Schichtdicken als sie experimentell beobachtet werden. Die von Park et al. [4] diskutierte Charge-

Transfer-Wechselwirkung würde eine andere Molekülordnung als die in der SE-Phase gefundene bewirken. Darüber hinaus konnte die von Park et al. [4] für das System MBBA/5CBP angegebene Charge-Transfer-Bande weder von Heppke et al. [11] noch bei dieser Untersuchung bestätigt werden.

Wir nehmen aufgrund der Korrelation des Auftretens der Doppelschichtenstruktur bei den terminal polaren Flüssigkristallen und der Induktion smektischer Phasen bei der Mischung mit terminal unpolaren Flüssigkristallen an, daß beide Effekte eine gemeinsame Ursache haben. Bei den terminal polaren Flüssigkristallen kann sich in den smektischen Phasen und in den cybotaktischen Gruppen der nematischen Phasen keine Einfachschichtenstruktur ausbilden, da diese eine energetisch ungünstige, benachbarte Lage der polaren und unpolaren Molekülteile bewirken würde [19]. Die Bildung einer smektischen Struktur ist nur in Form von Doppelschichten möglich. Die Einführung einer polaren Endgruppe in ein Flüssigkristallmolekül setzt daher, ganz im Gegensatz zum entsprechenden Verhalten bei der nematischen Phase [22], die Tendenz zur Ausbildung einer smektischen Phase stark herab.

Die Zumischung der terminal unpolaren Komponente führt zu einer räumlichen Trennung der terminal polaren Moleküle, so daß die Bildung einer Einfachschichtenstruktur möglich wird. Der große Existenzbereich der induzierten smektischen Phase wird zum einen durch den sich jetzt voll auswirkenden potentiellen smektischen Charakter des terminal polaren Flüssigkristalls bewirkt. Zum anderen dürfte die Wechselwirkung (Dipol – induzierter Dipol) der beiden Komponenten der Mischung zu einer benachbarten Lage der aromatischen Molekülteile und damit zur Bildung der smektischen Schichtenstruktur führen.

Im Gegensatz zu den hier untersuchten Systemen, bei denen sich die induzierten smektischen Phasen ohne Unterbrechung über nahezu den gesamten Konzentrationsbereich erstrecken, wurden von Oh [7] sowie Heppke et al. [11] Systeme beschrieben, bei denen zwei induzierte smektische Phasen gleichen Typs durch einen schmalen nematischen Bereich voneinander getrennt sind. Die Ursache hierfür könnte möglicherweise darin liegen, daß in diesen Fällen Bereiche mit Einfach- und Doppelschichtenstruktur durch eine nematische Phase getrennt sind und nicht kontinuierlich ineinander

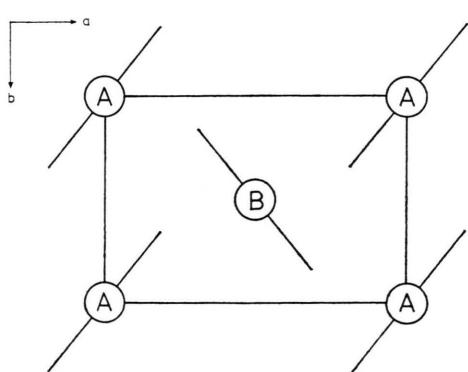


Abb. 7. Projektion der Elementarzelle der induzierten SE-Phase des Systems 55BP/7OCBP auf (001). Die verschiedenen Moleküle sind durch die Buchstaben A und B, die Ebenen der Benzolringe sind durch Striche gekennzeichnet.

übergehen. Dies soll in einer weiteren Arbeit untersucht werden.

Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz und Herrn Prof. Dr. R. Blachnik danken wir für die Bereitstellung der

Röntgen- und DSC-Geräte, Herrn Dr. B. Gather für viele Diskussionen über die Zustandsdiagramme sowie dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Gewährung von Sachbeihilfen.

- [1] J. S. Dave, P. R. Patel u. K. L. Vasanth, *Ind. J. Chem.* **4**, 505 (1966).
- [2] J. P. Schroeder u. D. C. Schroeder, *J. Org. Chem.* **33**, 591 (1968).
- [3] J. S. Dave, P. R. Patel u. K. L. Vasanth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **8**, 93 (1969).
- [4] J. W. Park, C. S. Bak u. M. M. Labes, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4398 (1975).
- [5] B. K. Vainshtein, I. G. Chistyakov, G. G. Maidachenko, L. A. Gusakova, V. D. Belilovskii, V. M. Chaikovskii, L. K. Vistin u. S. P. Chumakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **220**, 1349 (1975).
- [6] A. C. Griffin u. J. F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4859 (1977).
- [7] Chan S. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 1 (1977).
- [8] J. W. Park u. M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters* **34**, 147 (1977).
- [9] B. K. Vainshtein, I. G. Chistyakov, B. N. Makarov, G. G. Maidachenko, L. A. Gusakova, V. M. Chaikovskii, L. A. Mineev, V. D. Belilovskii, L. K. Vistin u. S. P. Chumakova, *Kristallografiya* **22**, 592 (1977).
- [10] G. Heppke u. E.-J. Richter, *Z. Naturforsch.* **33a**, 185 (1978).
- [11] G. Heppke u. R. Hopf, private Mitteilung.
- [12] M. Bock, G. Heppke, E.-J. Richter u. F. Schneider, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [13] B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf u. F. Schneider, *Ann. Phys. (Paris)*, im Druck.
- [14] H. Sackmann u. D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 239 (1973).
- [15] A. J. Leadbetter, R. M. Richardson u. C. N. Colling, *J. Physique* **36**, C1–37 (1975).
- [16] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, J. Constant, D. S. Hulme, J. Kirton u. E. P. Raynes, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. II, S. 617 (Herausgeber J. F. Johnson u. R. S. Porter), Plenum Press, New York 1974.
- [17] G. W. Gray u. J. E. Lydon, *Nature* **252**, 221 (1974).
- [18] J. E. Lydon u. C. J. Coakley, *J. Physique* **36**, C1–45 (1975).
- [19] P. E. Cladis, R. K. Borgardus, W. B. Daniels u. G. N. Taylor, *Phys. Rev. Letters* **39**, 720 (1977).
- [20] L. Liebert u. W. B. Daniels, *J. Physique* **38**, L-333 (1977).
- [21] J. Doucet, A. M. Levelut, M. Lambert, L. Liebert u. L. Strzelecki, *J. Physique* **36**, C1–13 (1975).
- [22] G. W. Gray, *Advances in Liquid Crystals*, Vol. II, S. 1 (Herausgeber G. H. Brown), Academic Press, New York 1976.