

Temperaturfunktionen der durch Mehrfachdotierung mit chiralen Verbindungen in einer nematischen Phase induzierten Helixganghöhe*

A. Göbl-Wunsch und G. Heppke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **34a**, 594—599 (1979); eingegangen am 26. Februar 1979

*Temperature Dependence of the Induced Helical Pitch of a Nematic Phase
Using Several Chiral Additives*

A helix structure can be induced in nematic phases by adding chiral compounds. In general the helix pitch increases with temperature. It is shown that by using two suitable doping agents, each of which would give different senses of helix rotation when used individually, a particular temperature behaviour can be obtained. Depending on the concentrations, a temperature independent pitch, for example, or a helix inversion can be achieved. The results of experiments using the nematic phase N 4 (Merck) show good agreement with the theoretically predicted temperature dependence of the pitch.

In nematischen Phasen kann durch Zusatz chiraler Verbindungen eine cholesterische Helixstruktur der Molekülordnung induziert werden [1]. Dies gilt unter anderem als Beweis für die nahe Verwandtschaft nematischer und cholesterischer Phasen [2]. Derartige induzierte cholesterische Phasen werden bei verschiedenen elektrooptischen Effekten eingesetzt [3—5].

Für diese Anwendungen ist häufig eine bestimmte Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe erwünscht. Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, steigt im Gegensatz zum Verhalten reiner cholesterischer Phasen der Absolutwert der Ganghöhe induzierter cholesterischer Phasen im allgemeinen mit Zunahme der Temperatur an [6]. Allerdings unterscheiden sich die beobachteten Temperaturfunktionen dabei sowohl für verschiedene nematische Phasen bei Verwendung des gleichen chiralen Dotierstoffes als auch für verschiedene Dotierstoffe in der gleichen nematischen Phase. Kürzlich wurde gefunden [7, 8], daß durch Variation der nematischen Phase in einigen Fällen auch eine Abnahme des Absolutwertes der Ganghöhe zu erreichen ist. Für elektrooptische Anwendungen wird jedoch im allgemeinen eine nematische Phase vorgegeben

sein, in der keine der verwendeten chiralen Verbindungen die gewünschte Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe, z.B. Temperaturunabhängigkeit, induziert.

Dieses Verhalten wird durch die Ergebnisse mit der in der vorliegenden Arbeit untersuchten „Nematischen Phase 4“ (Merck, N 4) bestätigt, die mit 9 verschiedenen chiralen Verbindungen, die aufgrund ihrer mesogenen Struktur hohe Werte der Helical Twisting Power erwarten lassen, dotiert wurde. Dabei kamen zwei verschiedene Chargen N 4 mit etwas unterschiedlichem Klärpunkt zur Verwendung: N 4(I) $t_k = 75,8^\circ\text{C}$; N 4(II) $t_k = 74,4^\circ\text{C}$. Die Ganghöhe einschließlich des Drehsinnes wurde mit einer kürzlich beschriebenen Modifikation der Grandjean-Cano-Methode bestimmt [9].

Wie Abb. 1 zeigt, in der die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe bezogen auf den Wert bei 30°C dargestellt sind, ergibt sich für alle Dotierstoffe im größten Teil des untersuchten Temperaturbereichs ein Anstieg mit zunehmender Temperatur, der zwischen etwa $10\text{‰}/\text{K}$ und $1\text{‰}/\text{K}$ variiert. Zwei Verbindungen, CB 15 und S 1082, induzieren eine rechtshändige Helixstruktur, während die anderen Dotierstoffe linkshändigen Drehsinn bewirken. Genaue die Unterschiede der relativen Steigungen der Temperaturfunktionen, die nicht der Forderung nach einer universellen Temperaturabhängigkeit entsprechen [6, 10], und das unterschiedliche Vorzeichen der Ganghöhe bilden die Grundlage der im folgenden beschriebenen Methode zur Erzeugung einer vorgegebenen Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe.

* Vorgetragen auf der 8. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, April 1978.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. G. Heppke
Es wird gebeten, womöglich Sonderdrucke zu bestellen,
statt die Arbeit zu kopieren.

0340-4811 / 79 / 0500-0594 \$ 01.00/0



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 digitalized 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.

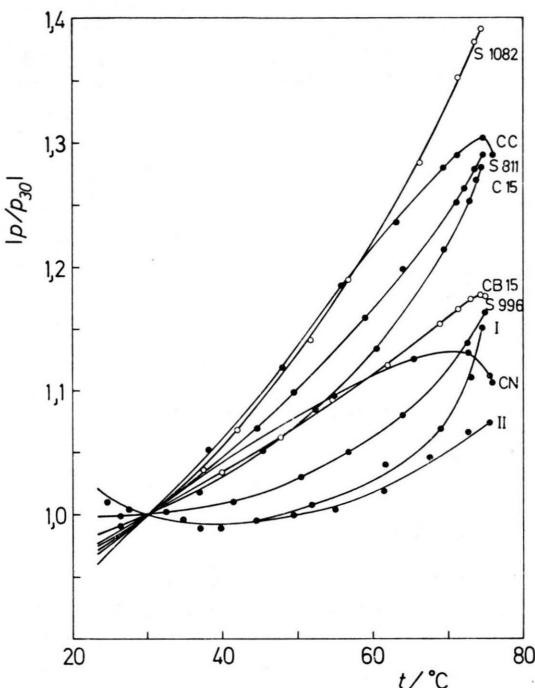


Abb. 1. Auf den Wert bei 30°C bezogene Ganghöhe als Funktion der Temperatur (○ rechtsdrehend; ● linksdrehend) bei verschiedenen chiralen Zusätzen (siehe Tab. 1) in N4(II).

Ausgangspunkt ist dabei die experimentell gesicherte und auch theoretisch begründbare lineare Abhängigkeit des Reziprokwertes der induzierten Ganghöhe $1/p$ von der Konzentration c des chiralen Dotierstoffes [11, 12], die bei Beschränkung auf

nicht zu hohe Konzentrationen auch für mehrere chirale Komponenten gültig sein sollte.

$$1/p = \sum_i h_i c_i . \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor h_i bezeichnet dabei die auf Gew.-% bezogene „Helical Twisting Power“ (HTP). Bei der Dotierung mit zwei chiralen Komponenten ergibt sich für die effektive HTP h_{eff} folgende Beziehung

$$h_{\text{eff}} = 1/p c = h_1 c_1/c + h_2 (1 - c_1/c); \\ c = c_1 + c_2 . \quad (2)$$

Dieser lineare Zusammenhang ist in Abb. 2 für die beiden einen unterschiedlichen Helixdrehsinn induzierenden Komponenten CB 15 und S 811, die den jeweils höchsten Wert der HTP aufweisen, dargestellt. Obwohl in der Nähe des Nulldurchgangs der effektiven HTP relativ hohe Einwaagekonzentrationen mit über 5 Gew.-% verwendet wurden, um nicht allzu große Ganghöhen messen zu müssen, liegen die Meßpunkte im gesamten Konzentrationsbereich gut auf der Ausgleichsgeraden.

Neben der Bestätigung der linearen Beziehung zwischen reziproker Ganghöhe und Konzentration der chiralen Dotierstoffe kann man aus Abb. 2 auch entnehmen, daß mit der Grandjean-Cano-Methode eine Meßgenauigkeit der HTP von etwa $\pm 1\%$ zu erreichen ist, vorausgesetzt, daß auch die Einwaage der Dotierstoffe mit entsprechender Sorgfalt erfolgen kann, was bei den hier verwendeten geringen

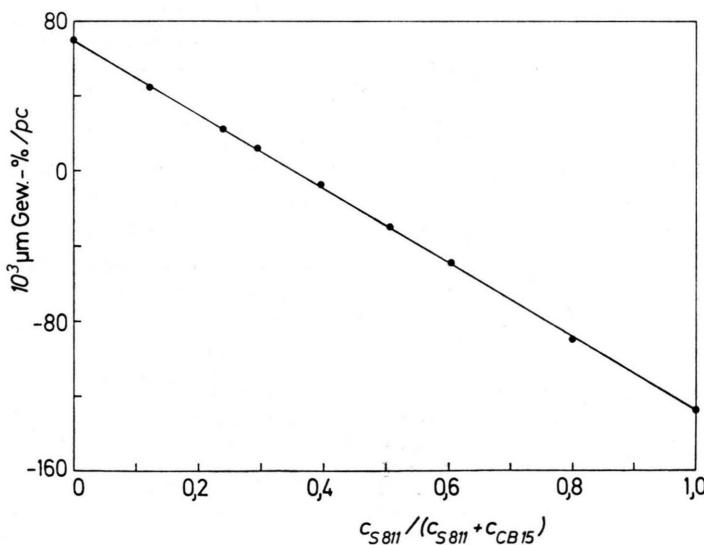


Abb. 2. Helical Twisting Power $1/pc$ in Abhängigkeit vom S 811-Anteil einer Dotierung mit S 811 und CB 15 in N4(II) bei gleicher reduzierter Temperatur $t_k - t = 30$ K.

Gesamtmengen (ca. 0,1 g) eine Wägegenauigkeit von 1 µg erforderte.

Die Temperaturabhängigkeit der HTP jedes einzelnen Dotierstoffes in der nematischen Wirtsphase kann als Potenzreihe dargestellt werden,

$$h_i = \alpha_i + \beta_i \tau + \gamma_i \tau^2 + \dots, \quad (3)$$

wobei hier die auf den Klärpunkt bezogene, reduzierte Temperatur $\tau = t - t_k$ verwendet wird. Die entsprechenden Regressionskoeffizienten α , β und γ für die 9 verwendeten Dotierstoffe in N4(I) sind in Tab. 1 angegeben.

Kommen beispielsweise zwei chirale Dotierstoffe zur Anwendung, so ergibt sich aus den Gln. (1) und (3) folgende Form der Temperaturfunktion der Ganghöhe

$$p = [\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \tau + (\gamma_1 c_1 + \gamma_2 c_2) \tau^2 + \dots]^{-1}. \quad (4)$$

Gleichung (4) läßt erkennen, daß bei einer Dotierung mit zwei gleichsinnig drehenden chiralen Zusätzen der Absolutwert der Helixganghöhe einen Temperaturverlauf nimmt, der zwischen denjenigen liegt, die die Ganghöhe bei Verwendung jeweils nur eines der beiden Dotiermittel zeigen würde.

Anders verhält es sich, wenn in der nematischen Phase eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Verbindung enthalten sind. Auch wenn die beiden Komponenten einen Anstieg des Absolutwertes der Ganghöhe bewirken, d.h. einen Abfall der HTP, wie CB 15 und S 811 in N 4 (Abb. 1), so ist es in günstigen Fällen allein durch Wahl eines geeigneten Konzentrationsverhältnisses möglich, beispielsweise eine von der Temperatur unabhängige Größe der Ganghöhe zu erzielen.

Bei Beschränkung auf lineare Temperaturfunktionen ($\beta_i/\alpha_i < 0$; $\gamma_i = 0$) zur Vereinfachung der Diskussion läßt sich eine Kompensation der Temperaturabhängigkeit ($dp/d\tau = 0$) für das Konzentrationsverhältnis

$$c_1/c_2 = |\beta_1/\beta_2| \quad (5)$$

erreichen. Damit dabei nicht gleichzeitig auch die effektive HTP der Gesamtdotierung verschwindet, muß die Bedingung $c_1\alpha_1 + c_2\alpha_2 = 0$ erfüllt sein, was im angenommenen Fall bedeutet, daß die relativen Steigungen der HTP für die beiden einzelnen Dotierstoffe verschieden sind:

$$\beta_1/\alpha_1 \neq \beta_2/\alpha_2.$$

Ebenso läßt sich mit zwei derartigen Dotierstoffen bei anderer Wahl des Konzentrationsverhältnisses auch eine Helixinversion ($1/p = 0$) erhalten, und zwar bei der Temperatur

$$T_N = -(\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)/(\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2). \quad (6)$$

Die sich nach Gl. (4) ergebende Abhängigkeit der Temperaturfunktionen vom Konzentrationsverhältnis der beiden chiralen Substanzen wurde unter Verwendung der Dotierstoffe CB 15 und S 811 in N4(I) nachgeprüft. Mit den in Tab. 1 angegebenen Koeffizienten sollte sich in erster Näherung nach Bedingung (5) eine Temperaturunabhängigkeit der Ganghöhe für einen S 811-Anteil von

$$c_{S811}/(c_{S811} + c_{CB15}) = 0,233$$

ergeben. Bei Berücksichtigung der quadratischen Terme der Entwicklung (3), deren Koeffizienten γ_i allerdings mit größerer Meßunsicherheit behaftet sind, berechnet sich bei diesem Konzentrations-

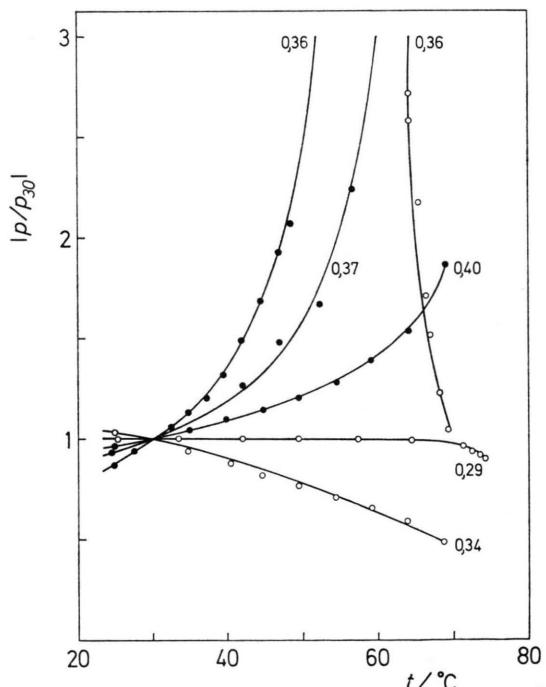


Abb. 3. Auf den Wert bei 30 °C bezogene Ganghöhe als Funktion der Temperatur (○ rechtshändig; ● linkshändig) für verschiedene S 811-Anteile einer Dotierung mit S 811 und CB 15 in N4(I). Die Ganghöhe bei 30 °C beträgt bei den in Klammern angegebenen Gewichtsprozenten von S 811 und CB 15, angeordnet in der Reihenfolge steigenden S 811-Anteils: 68 µm (0,38%; 0,91%), 83 µm (1,65%; 3,23%), -103 µm (1,89%; 3,35%), -58 µm (2,00%; 3,45%) und -20 µm (1,96%; 2,92%).

Tabelle 1. Regressionskoeffizienten der Temperaturabhängigkeit der durch verschiedene chirale Verbindungen in N 4(I) induzierten cholesterischen Phasen.

Dotierung Struktur	Abkür- zung	$\alpha \cdot 10^3$ (μm Gew.-%) $^{-1}$	$\beta \cdot 10^5$ (μm Gew.-%) $^{-1}$	$\gamma \cdot 10^7$ (μm Gew.-% K 2) $^{-1}$	c Gew.-%	t_k °C
<chem>CC(C)CCH2Oc1ccc(cc1)C=NC2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	I	— 6,78	5,36	7,47	2,08	75,0
<chem>CC(C)CCH2Oc1ccc(cc1)C=NC2=CC(Cl)=CC(N=C3=CC=CC(OCC(C)C)C3)=C2</chem>	II	— 15,4	6,94	8,65	1,68	77,3
<chem>CC(C)CCH2Oc1ccc(cc1)C(=O)Sc2ccc(cc2)C#N</chem>	S 996	— 8,53	6,16	6,77	1,57	75,7
<chem>CC(C)C(OCC(C)C)C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)OCC(C)C</chem>	S 811	— 94,6	98,8	69,7	0,88	74,9
<chem>CC(C)CCH2Oc1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(cc3)OCC(C)C</chem>	S 1082	19,7	— 21,1	— 7,85	1,22	75,4
<chem>CC(C)CCH2Oc1ccc(cc1)C#N</chem>	CB 15	56,3	— 29,9	— 12,6	1,97	73,9
<chem>CC(C)CCH2Oc1ccc(cc1)C#N</chem>	C 15	— 9,94	9,88	8,17	1,78	74,9
Cholesterylnonanoat	CN	— 76,2	11,7	— 28,5	0,30	75,9
Cholesterylchlorid	CC	— 44,1	25,3	— 13,6	0,39	76,0

verhältnis im Mittel ein Anstieg der Ganghöhe mit der Temperatur, dessen Kompensation einen etwas höheren Wert des S 811-Anteils erfordert. In Übereinstimmung damit wurde experimentell eine recht gute Temperaturkonstanz für eine Probe mit dem Konzentrationsverhältnis von 0,294 gefunden. Wie die in Abb. 3 wiedergegebenen Meßwerte zeigen, bleibt die Ganghöhe von 20 °C bis 70 °C praktisch konstant und fällt erst zum Klärpunkt (74,6 °C) um einige Prozent ab. Eine Berechnung der Ganghöhe gemäß Formel (4) mit den in Tab. 1 angegebenen Koeffizienten für die vorliegende Gesamtkonzentration $c = c_{\text{S}811} + c_{\text{CB}15} = 1,29$ Gew.-% liefert $p = 72 \mu\text{m}$, während der Meßwert bei 30 °C $p = 68 \mu\text{m}$ beträgt. Bezogen auf die wesentlich höhere HTP der Einzelkomponenten bedeutet die

verbleibende Abweichung einen Meßfehler unterhalb von 1%.

Die für das Konzentrationsverhältnis von

$$c_{\text{S}811}/(c_{\text{S}811} + c_{\text{CB}15}) = 0,294$$

berechnete Temperaturfunktion (Abb. 4) weist im Gegensatz zur experimentellen Kurve eine leichte Krümmung auf, was vermutlich auf der Ungenauigkeit der Bestimmung der Koeffizienten γ_i beruht. Der experimentell gefundene stärkere Abfall am Klärpunkt ist auch bei Dotierung mit den Einzelkomponenten zu beobachten (Abb. 1), wurde aber bei der Berechnung der Ausgleichskurven zweiten Grades unberücksichtigt gelassen.

Mit der anderen verwendeten Charge des N4(II) wurde bei einer Gesamteinwaage $c = 3,12$ Gew.-%

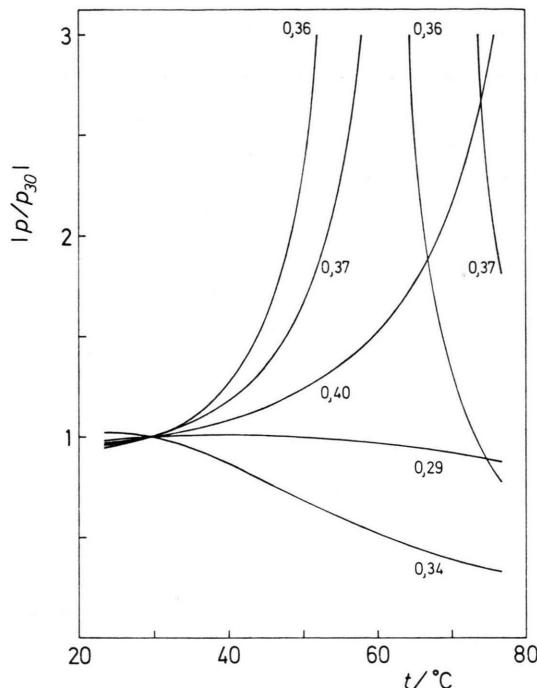


Abb. 4. Mit den in Tab. 1 angegebenen Regressionskoeffizienten nach Gl. (4) berechnete Temperaturfunktionen der Ganghöhe für mit den experimentell untersuchten Proben (Abb. 3) übereinstimmende S 811-Anteile.

und einem S 811-Anteil von 0,296 im Temperaturbereich von -3°C bis 45°C im Rahmen der Meßgenauigkeit eine konstante Ganghöhe von $27,3 \mu\text{m}$ erhalten, die bis 60°C leicht auf $26,7 \mu\text{m}$ abfällt und dann bei 70°C dicht am Klärpunkt der Mischung ($t_k = 70,7^{\circ}\text{C}$) einen Wert von $24,5 \mu\text{m}$ aufweist.

Durch Erhöhung des S 811-Anteils der Dotierung läßt sich auch die nach der Bedingung (6) mögliche Helixinversion realisieren. Mit $c_{\text{S}811}/(c_{\text{S}811} + c_{\text{CB}15}) = 0,360$ wechselt die induzierte Helixstruktur ihren Drehsinn bei etwa 60°C .

Bei diesem Konzentrationsverhältnis erniedrigt sich die effektive HTP erheblich (vgl. Abb. 2), so daß selbst bei einer Gesamteinwaage von 5,24 Gew.-% bei 30°C noch eine Ganghöhe von $-103 \mu\text{m}$ (links-händig) zu beobachten ist. Unter Berücksichtigung des erniedrigten Klärpunktes von $69,8^{\circ}\text{C}$ berechnet sich die Inversionstemperatur τ_N , bei der die Probe nematische Struktur aufweist, in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu 56°C .

- [1] H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 860 (1974).
 [2] G. Friedel, Ann. Phys. Paris **18**, 273 (1922).

Bei einem Konzentrationsverhältnis von 0,367 ($= 0,37$) erhöht sich die Inversionstemperatur nach den Berechnungen um etwa 8 K, so daß im Experiment (Abb. 3) der obere Teil der Kurve (Abb. 4) nicht gemessen werden konnte. Weitere Erhöhung des S 811-Anteils auf 0,40 bringt in Übereinstimmung mit den Berechnungen eine erneute Abflachung der Kurve. Ein Vergleich mit der mit einem S 811-Anteil von 0,34 beobachteten (Abb. 3) und in Übereinstimmung dazu auch berechneten Kurve (Abb. 4) zeigt, wie sich durch geringe Änderungen des Konzentrationsverhältnisses erreichen läßt, daß die Ganghöhe sich in einem Fall im untersuchten Temperaturbereich verdoppelt und im anderen Fall etwa um den gleichen Faktor abnimmt.

Die in dieser Arbeit geschilderte Methode zur gezielten Beeinflussung der Temperaturfunktion der Ganghöhe läßt sich auch bei anderen Flüssigkristallen anwenden. So konnte im Mischungen mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, die bei der Anwendung in Schadt-Helfrich-Anzeigen zur Vermeidung des „reverse twist“ häufig mit chiralen Zusätzen dotiert werden [5], eine konstante Ganghöhe erreicht werden. Beispielsweise liegen in E 8 (BDH) bei einem Zusatz von 0,30 Gew.-% S 811 und 0,076 Gew.-% CB 15 die Werte der Ganghöhe im gesamten Temperaturbereich von -10°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ zwischen 36 und $37 \mu\text{m}$ [13].

Durch die Erzeugung einer starken Abnahme der Ganghöhe mit zunehmender Temperatur ist es auch möglich, die im allgemeinen auftretende starke Abnahme der Schwellspannung für den Phasenumwandlungseffekt zu kompensieren. Darüber soll in einer weiteren Arbeit berichtet werden [14].

Wir danken Herrn Dr. H. Scherrer von der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, und Herrn Dr. J. Krause von der Fa. Merck, Darmstadt, für die freundliche Überlassung der Substanzen I, II bzw. S 996, S 811, S 1082. Die chiralen Dotierstoffe CB 15 und C 15 (BDH, Poole) sowie CN und CC (Riedel-de Haen) wurden vom Handel bezogen. Ferner danken wir der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin für ihre Unterstützung.

- [3] G. Heilmeier u. J. Goldmacher, Appl. Phys. Letters **13**, 132 (1968).
 [4] W. Greubel, Appl. Phys. Letters **25**, 5 (1974).

- [5] E. P. Raynes, Electron. Letters **10**, 141 (1974).
- [6] H. Finkelmann u. H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 1302 (1978).
- [7] Ch. Goedcke u. G. Heppke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81**, 1101 (1977).
- [8] A. Göbl-Wunsch, Ch. Goedcke, G. Heppke u. F. Oestreicher, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [9] G. Heppke u. F. Oestreicher, Z. Naturforsch. **32a**, 899 (1977).
- [10] H. Stegemeyer u. H. Finkelmann, Naturwiss. **62**, 436 (1975).
- [11] J. Adams u. W. Haas, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **15**, 27 (1971).
- [12] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford 1974.
- [13] F. Oestreicher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] A. Göbl-Wunsch, G. Heppke u. F. Oestreicher, J. Physique Paris, im Druck.