

EC **ENCYCLOPAEDIA**
CINEMATOGRAPHICA

FILM E 2140

Flüssige Kristalle
Thermisch und elektrisch induzierte Texturänderungen
bei cholesterischen Phasen

INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM • GÖTTINGEN

ISSN 0073-8433

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

SEKTION
**TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN
NATURWISSENSCHAFTEN**

SERIE 3 · NUMMER 20 · 1977

FILM E 2140



INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM · GÖTTINGEN

Angaben zum Film:

Tonfilm (Komm., deutsch od. engl.), 16 mm, farbig, 79 m, 7 1/2 min (24 B/s). Hergestellt 1973/74, veröffentlicht 1977.

Das Filmdokument ist für die Verwendung in Forschung und Hochschulunterricht bestimmt.

Veröffentlichung aus dem Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, Prof. Dr. E. SACKMANN, und dem Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Ing. G. HUMMEL; Kamera und Schnitt: J. THIENEL.

Zitierform:

SACKMANN, E., und INST. WISS. FILM: Flüssige Kristalle – Thermisch und elektrisch induzierte Texturänderungen bei cholesterischen Phasen. Film E 2140 des IWF, Göttingen 1977. Publikation von E. SACKMANN und J. THIENEL, Publ. Wiss. Film., Sekt. Techn. Wiss./Naturw., Ser. 3, Nr. 20/E 2140 (1977), 18 S.

Anschrift der Verfasser der Publikation:

Prof. Dr. E. SACKMANN, Universität Ulm, Abteilung für Experimentelle Physik III, Postfach 1130, D-7900 Ulm.

J. THIENEL, Institut für den Wissenschaftlichen Film, Nonnenstieg 72, D-3400 Göttingen.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

Sektion BIOLOGIE

Sektion TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN

Sektion MEDIZIN

NATURWISSENSCHAFTEN

Sektion ETHNOLOGIE

Sektion GESCHICHTE · PUBLIZISTIK

Herausgeber: H.-K. GALLE · Schriftleitung: E. BETZ, I. SIMON

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN sind die schriftlichen Ergänzungen zu den Filmen des Instituts für den Wissenschaftlichen Film und der Encyclopaedia Cinematographica. Sie enthalten jeweils eine Einführung in das im Film behandelte Thema und die Begleitumstände des Films sowie eine genaue Beschreibung des Filminhalts. Film und Publikation zusammen stellen die wissenschaftliche Veröffentlichung dar.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN werden in deutscher, englischer oder französischer Sprache herausgegeben. Sie erscheinen als Einzelhefte, die in den fachlichen Sektionen zu Serien von etwa 500 Seiten zusammengefaßt und im Abonnement bezogen werden können. Jede Serie besteht aus 4 Lieferungen mit einer entsprechenden Zahl von Einzelheften; jährlich erscheinen 1–4 Lieferungen in jeder Sektion.

Bestellungen und Anfragen an: Institut für den Wissenschaftlichen Film
Nonnenstieg 72 · D-3400 Göttingen
Tel. (05 51) 2 10 34

ERICH SACKMANN, Ulm, und INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM,
Göttingen:

Film E 2140

Flüssige Kristalle – Thermisch und elektrisch induzierte Textur- änderungen bei cholesterischen Phasen

Verfasser der Publikation: ERICH SACKMANN, Ulm, und JOSEF THIENEL, Göttingen
Mit 7 Abbildungen

Inhalt des Films:

Flüssige Kristalle – Thermisch und elektrisch induzierte Texturänderungen bei cholesterischen Phasen. Cholesterische flüssige Kristalle können als verdrillte nematische Phasen angesehen werden. Es muß daher ein stetiger Übergang cholesterisch → nematisch möglich sein. Ein solcher stetiger Übergang kann in Mischungen geeigneter Cholesterinderivate mit großer Ganghöhe einerseits thermisch, durch Variation der Temperatur, induziert werden. Ist die dielektrische Polarisierung in Richtung der Moleküllängsachsen größer als senkrecht dazu, so wird auch in elektrischen Feldern eine stetige Aufwindung der verdrillten cholesterischen Struktur ermöglicht. Der Film zeigt mikroskopische Aufnahmen des thermisch und elektrisch induzierten cholesterisch → nematischen Übergangs in Mischungen aus Cholesterin-Chlorid und Cholesterin-Laurat. Der Übergang läßt sich aufgrund charakteristischer Änderungen der mikroskopischen Textur beobachten. Cholesterische Phasen großer Ganghöhe sind durch ein Fingerabdruck ähnliches Muster („Fingerprint“-Struktur) charakterisiert. Beim Übergang cholesterisch → nematisch findet eine stetige Aufweitung des charakteristischen Streifenmusters statt, das schließlich in die typische nematische „Fadentextur“ übergeht.

Summary of the Film:

Liquid crystals – thermally and electrically induced textural changes in cholesteric phases. Cholesteric liquid crystals can be considered as twisted nematic phases. It should be possible to observe a continuous transition between the two phases. Such a transition can indeed be induced in mixtures of cholesterol derivatives by varying the temperature. Provided the dielectric polarization in a direction parallel to the long molecular axis is larger than in the perpendicular direction cholesteric structures may be unwound by electric fields. The film presents microscopic pictures of both the thermally and the electrically induced cholesteric – to – nematic transition in mixtures of cholesterol chlorid and cholesterol laurate. The transition is indicated by a characteristic change in the microscopic texture. Cholesteric phases with a large pitch P exhibit a characteristic “fingerprint” structure of parallel dark and bright lines. The transition is characterized by a continuous increase in line distance. The disclination lines finally transform into typical nematic threads.

Résumé du Film:

Cristaux liquides – Modifications de texture induites thermiquement et électriquement dans des phases cholestériques. Des cristaux cholestériques liquides peuvent être considérés comme des phases nématiques torsadées. Un changement continu cholestérique – nématique doit par conséquent être possible. Dans des mélanges de dérivés appropriés de la cholestérine ayant une grande période d'enroulement, un tel changement continu peut être induit d'une part thermiquement, par variation de la température. Si la polarisation diélectrique dans le sens des axes longitudinaux des molécules est plus grande que perpendiculairement à eux, ceci permet, dans des champs électriques aussi, un enroulement continu de la structure cholestérique torsadée. Le film montre des prises de vues microscopiques du changement cholestérique – nématique induit thermiquement et électriquement, dans des mélanges de chlorure de cholestérine et de laurate de cholestérine. Le changement peut être observé à l'appui de modifications caractéristiques de la texture microscopique. Les phases cholestériques à grande période d'enroulement sont caractérisées par un motif analogue à une empreinte digitale (structure dite d'empreinte digitale). Lors du changement cholestérique – nématique, il se produit un élargissement continu du motif de bandes caractéristique qui se transforme finalement en "texture fibreuse" nématique typique.

Allgemeine Vorbemerkungen

Grundlegende Eigenschaften flüssiger Kristalle¹

Viele organische Substanzen, die aus langgestreckten Molekülen bestehen, durchlaufen beim Erwärmen eine Reihe von Zwischenphasen, ehe sie in den normalen isotropen, flüssigen Zustand übergehen. Die mechanischen und hydrodynamischen Eigenschaften dieser Phasen gleichen sehr stark denen normaler Flüssigkeiten. In ihren optischen Eigenschaften, die extrem anisotrop sein können, gleichen diese „Mesophasen“ den normalen Kristallen. Aus diesem Grund nennt man diese Phasen „flüssig kristallin“. Die Kristalleigenschaft der Mesophasen ist eine Folge der Orientierung der langgestreckten Moleküle. Wie bei normalen Kristallen beobachtet man auch bei Flüssigkristallen mehrere morphologisch verschiedene „Kristallsysteme“. Diese verschiedenen Mesophasen sind im allgemeinen durch Phasenübergänge erster Ordnung voneinander getrennt.

Kristallsysteme

Der flüssig-kristalline Zustand höchster Ordnung ist die smektische Phase. Die Moleküllängsachsen sind bevorzugt parallel orientiert. Gleichzeitig sind die Molekülschwerpunkte auf parallelen Ebenen angeordnet (s. Abb. 1).

Die Verteilung der Moleküle in den Ebenen kann geordnet oder völlig regellos sein. Das Fließverhalten ist durch die leichte gegenseitige Verschiebbarkeit der smektischen Ebenen bedingt.

Die nematische Phase ist von eindimensionaler Ordnung. Die Molekülschwerpunkte sind frei gegeneinander verschiebbar. Es bleibt jedoch die Molekülorien-

¹ Eine ausgezeichnete Beschreibung grundlegender physikalischer Eigenschaften flüssiger Kristalle ist in P. G. de GENNES [1] zu finden.

tierung wie in Abb. 1 angegeben erhalten. Die Viskosität liegt in derselben Größenordnung wie bei normalen organischen Flüssigkeiten ($\eta \sim 0.05$ Poise). Die cholesterische Phase kann man als verdrillte nematische Struktur ansehen. Sie entsteht anstatt der nematischen Phase, falls die Moleküle Chiralität besitzen oder optisch aktiv sind. Die bekanntesten Beispiele cholesterischer Substanzen sind die Cho-

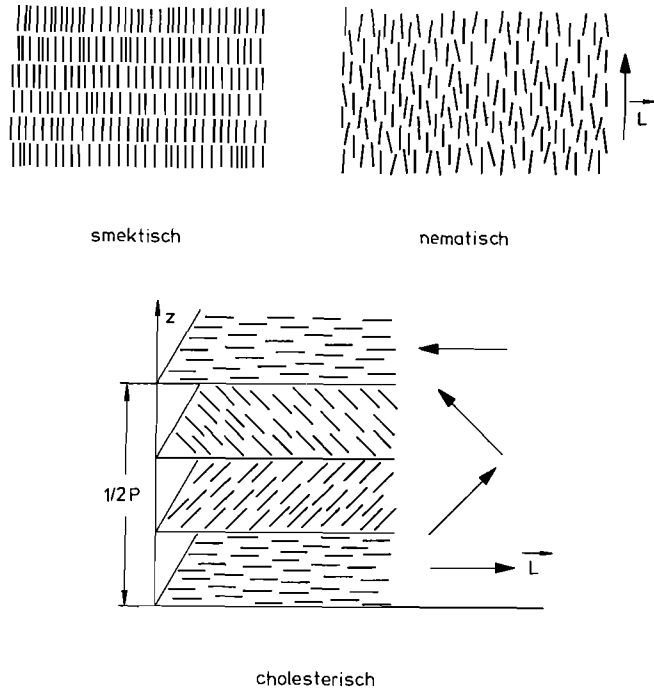


Abb.1. Schema der Molekülanordnung in den drei Grundtypen flüssiger Kristalle

lesterin-Ester. Daher rührt auch der Name cholesterisch. Die cholesterische Struktur besteht aus einer Überlagerung nematischer Schichten. In den Schichten sind die Moleküllängsachsen parallel orientiert (optisch einachsige Schichten). Die lokalen optischen Achsen \vec{L}_i benachbarter Ebenen sind jedoch um einen kleinen Winkel gegeneinander verdreht, so daß eine „helikale“ Struktur entsteht. In einem im cholesterischen Kristall fixierten Koordinatensystem, dessen z-Achse senkrecht zu den Schichten orientiert ist, läßt sich die Molekülorientierung durch den folgenden Vektor beschreiben: („Direktor“)

$$\vec{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(q_0 z + \Phi) \\ \sin(q_0 z + \Phi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Φ ist ein Phasenwinkel, der durch die Randbedingungen festgelegt ist.

Die cholesterische Struktur ist danach durch die Ganghöhe

$$P = \frac{2\pi}{q_0}$$

charakterisiert. Diese Ganghöhe liegt im allgemeinen in der Größenordnung von einigen 1000 Å, d.h. im Bereich der optischen Wellenlängen. Aufgrund des periodischen schichtartigen Aufbaus besitzen die cholesterischen Flüssigkristalle bemerkenswerte optische Eigenschaften wie selektive Reflexion und extrem große optische Rotation (mehrere 1000 Grad pro mm).

Selektive Bragg Reflexion:

Ein Lichtstrahl der Wellenlänge λ_0 treffe in Richtung parallel zur Helixachse, z , auf eine cholesterische Schicht auf. Die cholesterische Phase ist dann durch den mittleren Brechungsindex $\bar{n} = 1/2 (n_{||} + n_{\perp})$ charakterisiert ($n_{||}$; und n_{\perp} Brechungsindices in einer Richtung parallel und senkrecht zu den lokalen optischen Achsen, \vec{l}_i). Die Lichtwellenlänge im Medium ist $\lambda = \lambda_0$. Da $n_{||}$ und n_{\perp} verschieden sind, besitzt die cholesterische Phase für das Licht eine periodische Struktur, deren Periodizität durch die Ganghöhe, P , gegeben ist. In völliger Analogie zu der Bragg Reflexion von Röntgenstrahlen an gewöhnlichen Kristallen erleidet das Licht eine Totalreflexion, wenn Ganghöhe P und Lichtwellenlänge λ übereinstimmen.

$$P = \frac{\lambda_0}{\bar{n}}$$

Ist das einfallende Licht unpolarisiert oder linear polarisiert, so ist das reflektierte Licht zirkular polarisiert. Der Grund dafür ist, daß nur diejenige zirkular polarisierte Komponente des Lichts eine Totalreflexion erleidet, deren elektrischer Vektor in entgegengesetztem Sinne rotiert wie die Helix. Das zirkular polarisierte Licht, das im selben Sinne rotiert wie die Helix, wird durchgelassen.

Optische Rotation:

Licht, dessen Wellenlänge nicht die Bragg-Bedingung erfüllt, erleidet beim Durchtritt durch cholesterische Phasen eine extrem starke optische Rotation. Die optische Rotation beim Durchtritt durch eine cholesterische Schicht der Dicke d in Richtung der Helixachse ist

$$\Psi = \frac{q_0}{32} \frac{n_{||}^2 - n_{\perp}^2}{n_{||}^2 + n_{\perp}^2} \frac{p^4}{\lambda (p^2 - \lambda^2)} d$$

Bei einer Ganghöhe von $P = 10^{-4}$ cm (entsprechend einem Wert von $q_0 = 6 \times 10^4$ cm) wird $\Psi/d \approx 3500$ Grad/cm.

Textur cholesterischer und nematischer Phasen

Die einfachste Methode zur Charakterisierung flüssiger Kristalle ist die Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop. Zur Beobachtung der sog. „Textur“ wird eine dünne (einige μm dicke) Schicht zwischen Glasplatten gebracht.

Nematische Phase:

Die Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren ist charakterisiert durch ein System dunkler flexibler Fäden, die in der Flüssigkeit herumzuschwimmen scheinen. Daher rührt der Name „nematisch“ ($\eta\epsilon\mu\omega\sigma$ = Faden). Die Fäden sind die sogenannten Disklinationslinien, in deren Bereich sich die Orientierung der Moleküle ändert. Bei besonderer Vorbehandlung der Glasoberfläche kann die Flüssigkristall-Schicht homogen orientiert werden (flüssiger Einkristall):

Bei Reiben der Glasoberfläche mit einem Tuch oder mit Diamant-Paste in eine vorgegebene Richtung, orientieren sich die Moleküle homogen parallel zur Glasoberfläche in Reibe-Richtung. Beschichtet man die Glasoberfläche mit einem Film aus Lezithin oder Fettsäure, so orientieren sich die Moleküle einheitlich senkrecht zur Glasoberfläche (homöotrope Orientierung) (Abb. 2).

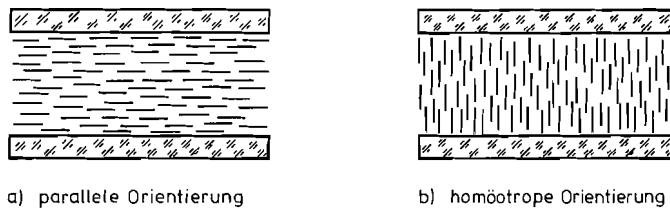


Abb. 2. Homogene Orientierung nematischer Phasen

Cholesterische Phase:

Die fokal konische „Textur“ entsteht zwischen Glasplatten, wenn die Flüssigkeit von der isotropen Phase abgekühlt wird. Dadurch entsteht eine körnige Textur. In dieser Textur bilden die Ebenen gleicher Molekülorientierung gekrümmte Flächen. Verschiebt man die Glasplatten (unter Anwendung eines schwachen Drucks) gegeneinander, so entsteht die sog. planare Textur. Hier sind die Ebenen gleicher Orientierung parallel zur Glasoberfläche orientiert. Eine sog. „Fingerprint-Textur“ (siehe Abb. 3b) beobachtet man bei cholesterischen Phasen mit großer Ganghöhe, falls die Helixachse außerdem bevorzugt parallel zur Glasoberfläche orientiert ist. Diese Textur zeigt ein System paralleler heller und dunkler Streifen. Sie ist eine Folge der durch die Glasoberfläche bestimmten Randbedingung. In Abb. 3a tendieren die Moleküle z. B. dazu, sich senkrecht zur Glasoberfläche einzustellen.

Thermisch induzierter Übergang cholesterisch ↔ nematisch

Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe:

Charakteristisch ist die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe cholesterischer Phasen. In manchen Fällen ist diese Temperaturabhängigkeit extrem groß.

$$\frac{1}{P} \frac{\Delta P}{\Delta T} \approx 10^4$$

Die Ursache für dieses extreme Verhalten ist die Bildung smektischer Nahordnungsbereiche (vgl. VOSS u. SACKMANN [5]).

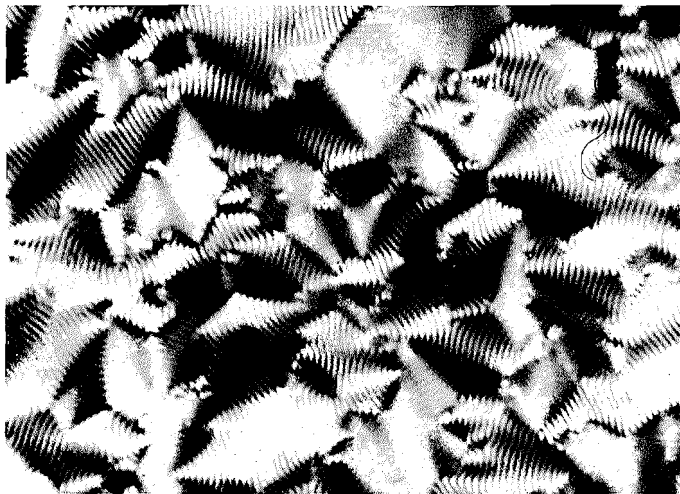
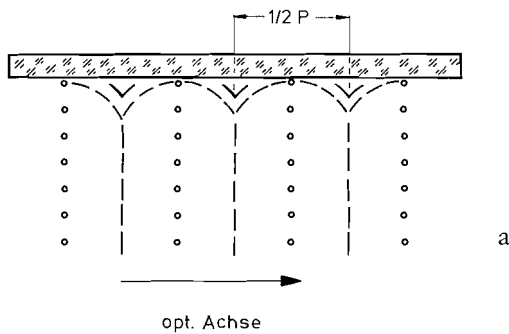


Abb.3. Zur Textur cholesterischer Phasen mit großer Ganghöhe
a) Schema der Molekülanordnung bei der Fingerprint-Textur. Ebenen gleicher Orientierung senkrecht zu Glasoberfläche; Moleküle parallel zu Glasoberfläche orientiert.
b) Typische fokal konische Textur mit Fingerprint-Muster. Mischung aus Cholesterin-Chlorid und Cholesterin-Laurat (1,8 : 1 Gewichtsverhältnis; $T = 30^\circ \text{C}$) zwischen gekreuzten Polarisatoren

Induzierte Helizität:

Zugabe von optisch aktiven Molekülen zu nematischen Systemen führt zur Bildung cholesterischer Phasen. Bei kleinen Konzentrationen der induzierten Substanz nimmt

die Ganghöhe, P , vom Wert $P = \infty$ bei $c = 0$ umgekehrt proportional mit der Konzentration ab.

$$P \cdot c = \text{const}$$

Kompensation der Helizität:

Je nach Art der Substituenten X bilden die Cholesterin-Derivate (I) eine rechts- oder links-gängige Helix. Zur ersten Gruppe gehören Substanzen mit kleinem Substituent X ($X \equiv Cl, O H$). Zur zweiten Gruppe gehören Moleküle mit großen Substituenten X ($X \equiv O C(O) C_n H_{2n+1}$).

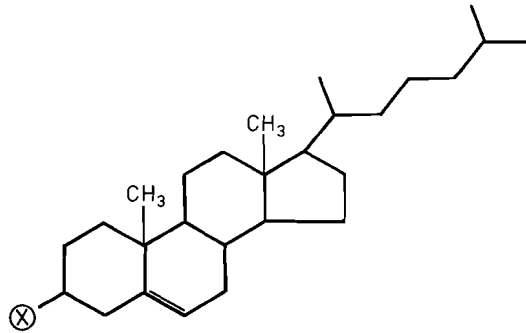


Abb.4. Struktur der Cholesterin-Derivate

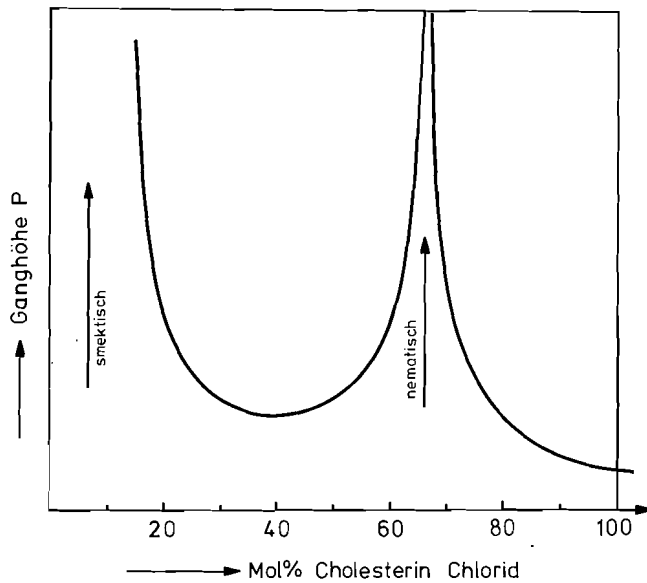


Abb.5. Schema der Abhängigkeit der Ganghöhe einer Mischung aus Cholesterin-Laurat (CL) $X - O - C(O) C_{12} H_{25}$ und Cholesterin-Chlorid (CC) bei $40^\circ C$

Abb.5 zeigt schematisch die Ganghöhe einer Mischung aus Cholesterin-Laurat (CL) $X - O - C(O) C_{12} H_{25}$ und Cholesterin-Chlorid (CC) als Funktion der Zusammensetzung. Bei kleinen Konzentrationen von CC ($< \text{Mol} \%$) beobachtet

man die oben erwähnte starke Konzentrationsabhängigkeit der Ganghöhe durch Bildung smektischer Bereiche. Bei rund 75% CC und 40% CL wird die Ganghöhe bei 40° C unendlich, d.h. es entsteht eine nematische Phase. Offenbar kompensieren sich die rechts- und linksgängige Verdrillung der beiden Verbindungen bei dieser Zusammensetzung.

Nematische Temperatur (T_{nem}):

Bei gegebener Zusammensetzung ist die Mischung nur bei einer bestimmten Temperatur T_{nem} nematisch. Die Drehrichtung der Anordnung kehrt sich beim Übergang an der kritischen T_{nem} um. Die nematische Temperatur nimmt proportional mit dem CC-Konzentrat (c_{CC}) ab: $T_{nem} = A - B \cdot c_{CC}$. Nähert man sich dem nematischen Punkt T_{nem} von Temperaturen oberhalb oder unterhalb T_{nem} , so nimmt die Ganghöhe umgekehrt proportional mit der Temperaturdifferenz $T - T_{nem}$ zu: $P^{-1} = \text{const} (T - T_{nem})$.

Offenbar besteht ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem cholesterischen und dem nematischen Zustand. Der nematische und der cholesterische Zustand sind demnach identische thermodynamische Phasen. Der erste Teil des Films zeigt den thermisch induzierten kontinuierlichen Übergang zwischen cholesterischer und nematischer Phase.

Elektrisch induzierter cholesterisch ↔ nematischer Übergang

Langgestreckte organische Moleküle können außerordentlich hohe Anisotropien in der molekularen dielektrischen und diamagnetischen Suszeptibilität haben. Infolge der spontanen Molekül-Orientierung sind die makroskopischen dielektrischen und diamagnetischen Eigenschaften ebenfalls sehr stark anisotrop. Ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld greift an diesen spontan geordneten Bereichen an, vermag diese schon bei relativ kleinen Feldstärken einheitlich zu orientieren.

Eine nematische Flüssigkeit, deren dielektrische Konstante $\epsilon_{||}$ in Richtung der optischen Achse größer ist als in eine Richtung senkrecht dazu (ϵ_{\perp}) (positive dielektrische Anisotropie) orientiert sich im elektrischen Feld so, daß die Moleküllängsachsen parallel zum Feld stehen. Die kompensierten nematischen Phasen der Cholesterin-Derivate sind Beispiel für Systeme mit positiver dielektrischer Anisotropie.

Im Magnetfeld führt die Kopplung zwischen den diamagnetischen Momenten der Moleküle und dem Feld zur Orientierung. Gilt z.B. für die diamagnetische Suszeptibilität $|X_{||}| > |X_{\perp}|$, so orientieren sich die Moleküle mit ihrer Längsachse senkrecht zur Feldrichtung.

Bringt man eine cholesterische Phase mit positiver dielektrischer Anisotropie ($\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$) in ein elektrisches Feld, so sucht das Feld die Moleküle parallel zur Feldrichtung auszurichten. Man erwartet daher bei sehr hohen Feldstärken eine Aufwindung der helikalen Molekülanordnung und damit eine cholesterisch → nematische Phasenumwandlung. Diese feldinduzierte cholesterisch – nematische Um-

wandlung wurde sowohl im Magnetfeld (SACKMANN et al. [4]), als auch im elektrischen Feld (WYSOCKI et al. [6]) beobachtet.

Die kritische Feldstärke, bei der die Umwandlung einsetzt, läßt sich aufgrund einer einfachen energetischen Betrachtung abschätzen:

Die spontane Verdrillung der Moleküle ist eine Folge der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Daher setzen die Moleküle einer Ausdehnung aus ihrer Gleichgewichtsorientierung einen Widerstand entgegen. Für diese Orientierungselastizität der Flüssigkristalle gilt ein HOOKSches Gesetz, d.h. die rücktreibende Kraft \vec{K}_r , ist proportional zum Winkel $d\varphi$, um den die Moleküle aus ihrer Gleichgewichtsorientierung ausgelenkt werden. Für die Verdrillung gilt

$$\boxed{K_r = k_{22} d\varphi}$$

Die elastische Energie der spontanen Verdrillung in cholesterischen Phasen ist

$$E_{\text{elast}} = \frac{1}{2} k_{22} \cdot \left(\frac{\pi}{P}\right)^2$$

Startet man von einer Ausgangsorientierung, bei der die Helixachse senkrecht zum el. Feld steht, so folgt für die kritische Feldstärke E_k

$$E_k = \frac{\pi}{P} \sqrt{\frac{2k_{22}}{\Delta \epsilon}}$$

Für Cholesterin-Derivate ist $k_{22} \approx 10^{-6}$ dyn, $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \sim 0,03$. Man erwartet dann für eine Ganghöhe von $P \sim 10^{-3}$ μm einen Wert $E_k \sim 10.000$ V/cm.

Oberflächeneffekte:

An der Glasoberfläche hängt die Molekül-Orientierung von der Vorbehandlung ab. Im allgemeinen wird die durch das äußere Feld erzwungene Orientierung von der Randoorientierung abweichen. Der Übergang zwischen den verschiedenen Orientierungen findet in einer dünnen Randschicht der Dicke ζ statt.

Bei cholesterischen Phasen ist die Dicke der Randschicht gegeben durch (de GENNES [1])

$$\zeta = \sqrt{\frac{k_{22}}{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}} \frac{1}{E}}$$

Es wird $\zeta \sim 3$ μm für $E = 10.000$ V/cm. Die beobachtete Textur wird durch diese Randschicht wesentlich bestimmt. Wie im 1. Teil des Films gezeigt wird, können Lezithin – beschichtete Oberflächen bei fast kompensierten cholesterischen Phasen einen cholesterisch – nematischen Übergang bewirken.

Zur Entstehung des Films

1. Versuchsdurchführung:

Die Versuche wurden mit den Substanzen Cholesterin-Chlorid $C_{27}H_{45}Cl$ (Mol.-Gew. 405,11) und Cholesterin-Laurat $C_{39}H_{68}O_2$ (Mol.-Gew. 568,98) im Mi-

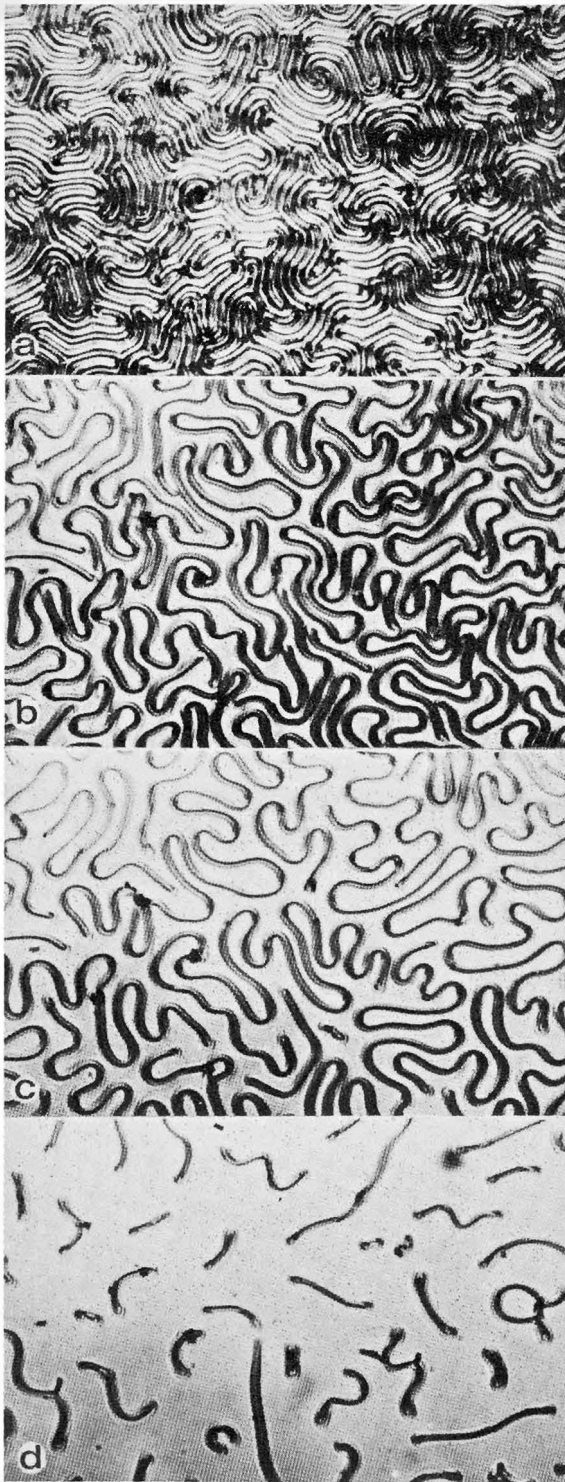


Abb. 6. Elektrisch induzierter Übergang cholesterisch-nematisch. Elektrisches Feld senkrecht zu Glasplatten
Vergrößerung 200 ×. System: Cholesteryl-Chlorid: Cholesteryl-Nonanoat 1,8 : 1

schungsverhältnis 1,8 : 1 durchgeführt. Nachdem die in Pulverform vorliegenden Substanzen aufgeschmolzen und über den Klärpunkt erwärmt waren, ließ sich die Mischung leicht mit Hilfe einer Pipette in die vorgewärmte Zelle einbringen.

Den Aufbau der Zelle zeigt Abb.7. Zwischen zwei parallelen Glasplatten, deren Innenseiten mit Zinnoxid beschichtet und damit elektrisch leitend geworden sind, befindet sich der Flüssigkristall. Distanzstücke aus polymerem Material halten die Dicke der aktiven Schicht auf etwa $20\ \mu\text{m}$. Über Zuleitungsdrähte läßt sich im Innern der Zelle ein gleichförmiges, elektrisches Feld erzeugen. Die Flüssigkristallzelle stellt einen Plattenkondensator dar, bei dem die Flüssigkristall-Substanz das Dielektrikum bildet. Um die Phasenumwandlung einzuleiten, wird eine Spannung von $5000\ \text{V/cm}$ benötigt.

Für die thermisch induzierten Texturänderungen konnte die gleiche Zelle Verwendung finden. Erwärmen und Abkühlen erfolgten mit Hilfe eines Mikroheiz- und kühlendes, der auf einem Halbleiter-Kühlelement (Peltiereffekt) aufgebaut war. Durch Umkehr der Stromrichtung lassen sich die „warme“ und die „kalte“ Seite der Kühlblöcke vertauschen und dadurch relativ leicht Temperaturänderungen erreichen. Eine gleichmäßige Temperaturänderung erhält man durch Änderung der Ausgangsspannung eines dem Gleichrichter vorgeschalteten Ringkerntrafos. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Fe-Konstantan-Thermoelement dicht am Objektfeld.

2. Aufnahmetechnik:

Für die Filmaufnahmen wurde die Kamera ARRITECHNO 35 mit Normalfilm Eastman Color Negativ, Typ 5254 verwendet. Um den Vorgang etwas gerafft darzustellen, erfolgte der Antrieb der Kamera über ein Spezialgetriebe, welches die Bildfrequenzen von 30 B/min bzw. 1 B/s ermöglichte.

Als Mikroskop kam das Zeiss-Stativ WL mit dem Zeiss LD-Epiplan-Pol Objektiv 40/0.60 und dem Fotokompensokular FK $5\times$ zur Anwendung. Die Kamera mit dem Strahlenteiler wurde so weit über dem Okular befestigt, daß sich in der Filmebene ein Objektfeld von $200\ \mu\text{m}$ Breite abbildete.

Die Beleuchtung erfolgte nach dem Durchlicht-Hellfeldverfahren mit gekreuzten Polfiltern. Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe 15V / 150W in mikroskopischer Beleuchtungsanordnung verwendet.

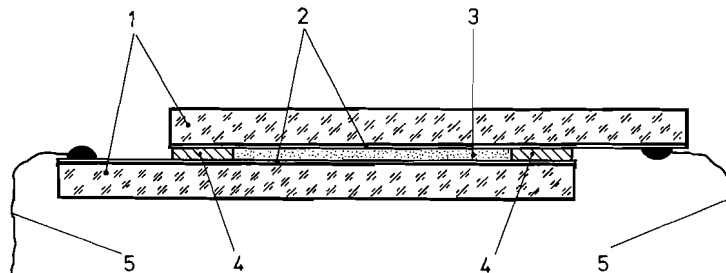


Abb. 7. Flüssigkristall-Zelle (schematischer Aufbau)

1: Glasplatten; 2. Zinnoxid-Beschichtung; 3: Flüssigkristall; 4: Distanzstücke aus polymerem Material; 5: Aufgelötete Zuleitungsdrähte

Filmbeschreibung

Wortlaut des gesprochenen Kommentars¹

Im ersten Teil des Films ist der stetige Übergang cholesterisch–nematisch für eine teilweise kompensierte Mischung aus Cholesterin-Laurat (CL) und Cholesterin-Chlorid (CC) dargestellt. Gewichtsverhältnis CC : CL = 1,8 : 1. Bei dieser Zusammensetzung beträgt die „nematische Temperatur“ $T_{\text{nem}} \approx 40^\circ \text{C}$.

Cholesterinchlorid – Cholesterinlaurat – Gemisch 1,8 : 1
Thermisch induzierter Übergang cholesterisch \rightleftharpoons nematisch
Temperaturgradient $1^\circ \text{C}/\text{min}$; Bildfeldbreite etwa $200 \mu\text{m}$; $30 \text{ B}/\text{min}$
Erwärmen und Abkühlen $20^\circ \text{C} \rightleftharpoons 70^\circ \text{C}$

$\left. \begin{array}{l} \text{cholesterisch} \uparrow \\ \text{nematisch} \\ \text{cholesterisch} \\ \text{isotrop} \downarrow \end{array} \right\}$

1. Die erste Phase zeigt die fokal konische Textur (mit überlagertem „Fingerprint“-Muster) der teilweise kompensierten cholesterischen Phase. Diese typische Textur ist in Abb. 3b wiedergegeben. Mit steigender Temperatur vergrößert sich der gegenseitige Abstand der hellen und dunklen Streifen. Das Streifenmuster geht innerhalb eines engen Temperaturbereichs in die typische, weitgehend unstrukturierte Textur der nematischen Phase über. Ein Teil des Gesichtsfeldes wird dunkel. Dies zeigt, daß der nematische Zustand durch die Randwirkung der Glasoberflächen teilweise homogen orientiert wird. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erscheint wieder die für die cholesterische Phase charakteristische Textur. Unmittelbar oberhalb T_{nem} ist der Abstand der Streifen sehr groß. Der Abstand wird zunehmend kleiner, bis wieder die typische, fokal konische Struktur mit überlagertem „Fingerprint“-Muster erscheint.

In der Nähe von 70°C wird der Linienabstand so klein, daß er nur noch bei genauer Betrachtung wahrgenommen werden kann. Gleichzeitig erscheinen dunkle Bereiche im Bild, die den Übergang in die isotrope Phase einleiten. Der Übergang erfolgt schließlich sehr plötzlich von links nach rechts.

Die Temperaturänderung ist reversibel bei der folgenden Abkühlungsphase. Die Textur oberhalb der nematischen Temperatur ist weniger geschlossen als bei der Erwärmung.

Ausbildung einer fokal-konischen Struktur mit überlagerter Fingerprint-Textur. Die kontinuierliche Erhöhung der Temperatur führt zunächst zu einer Vergrößerung des Streifenabstandes.

Nematische Phase.

Teilweise dunkles Gesichtsfeld durch homogene Orientierung.

Wiederausbildung des Streifenmusters oberhalb der nematischen Temperatur.

Zunehmende Verminderung des Streifenabstandes.

Übergang in die isotrope Phase mit völlig dunklem Gesichtsfeld.

¹ Die *Kursiv*-Texte entsprechen den Zwischentiteln im Film. – Die eingerückten Abschnitte in Kleindruck geben zusätzliche Informationen.

Die Abkühlung aus der isotropen Phase führt wieder zur fokal-konischen Struktur.
Die Fingerprint-Textur bildet sich wieder aus.
Langsames Entstehen der nematischen Phase.
Unterhalb der nematischen Temperatur Rückbildung der fokal-konischen Struktur.

Abkühlen $70^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$

Glasflächen mit *Lezithin* beschichtet

isotrop
cholesterisch
nematisch
cholesterisch

2. Die ersten Bilder zeigen wieder die gleichmäßig dunkle, isotrope Phase. Beim Übergang in die cholesterische Phase bilden sich zunächst helle Bereiche, die durch unregelmäßig verlaufende, dunkle Ränder gegeneinander abgegrenzt sind. Die dunklen Ränder bleiben lange erhalten, während sich das „Fingerprint“-Muster schon deutlich abzeichnet. Mit abnehmender Temperatur wird der Streifenabstand der „Fingerprints“ deutlich größer. Gleichzeitig beobachtet man zahlreiche malteserkreuz-artige Gebilde. Diese rühren möglicherweise von sphärischen Systemen her, die aus konzentrisch angeordneten cholesterischen Schichten bestehen.

Bei der nematischen Phase erscheint bis auf einen Restbereich im linken Bildteil das Gesichtsfeld dunkel. Dies zeigt die einheitliche homöotrope Orientierung der nematischen Phase durch das *Lezithin*. Die Verdunkelung tritt in einen relativ großen Bereich um T_{nem} auf. Dies zeigt, daß die Tendenz zur homöotropen Ausrichtung so stark ist, daß bei sehr großer Ganghöhe eine Aufwindung der Helixstruktur durch die orientierende Wirkung des *Lezithins* erfolgt.

Die cholesterische Phase unterhalb von T_{nem} zeigt nur noch an wenigen Stellen eine „Fingerprint“-Textur.

Übergang isotrop-cholesterisch bei Abkühlung.

Es bilden sich helle Bereiche heraus, die durch dunkle Ränder abgegrenzt sind.

Ausbildung des Fingerprint-Musters.

In diese Textur sind gleichzeitig Malteserkreuz-artige Gebilde eingebettet.

Es entsteht die nematische Phase, die über einen größeren Temperaturbereich homogen orientiert bleibt.

Unterhalb der nematischen Temperatur tritt eine weitere cholesterische Phase auf.

Im 2. Teil des Filmes ist die Texturänderung bei der feldinduzierten cholesterisch-nematischen Umwandlung wiedergegeben. Die verwendete teilweise kompensierte Mischung von Cholesterin-Chlorid und Cholesterin-Laurat im Gewichtsverhältnis 1,8 : 1 hat eine Ganghöhe von ca. $5\ \mu\text{m}$ bei der Temperatur von 25°C .

Elektrisch induzierter Übergang cholesterisch \rightleftharpoons nematisch

Spannungsgradient $3\ \text{V}/\text{min}$; Bildfeldbreite etwa $200\ \mu\text{m}$; $1\ \text{B}/\text{s}$

Glasflächen unbeschichtet

Steigendes und fallendes Gleichfeld $0\ \text{V}/\text{cm} \rightleftharpoons 30000\ \text{V}/\text{cm}$

Schichtdicke $20\ \mu\text{m}$; Temperatur 25°C

3. Die Aufnahme beginnt mit der „Fingerprint“-Textur. Mit steigendem elektrischen Feld vergrößert sich der Abstand der Linien (siehe dazu auch Abb.5).

Schließlich erscheint ein dunkles Gesichtsfeld, das fadenartige helle Gebilde enthält. Die „Fäden“ ziehen sich zu geschlossenen Ringen zusammen. Diese stellen Disklinationsbereiche der feldinduzierten nematischen Phase dar. In der Nähe von 30000 V/cm ist die gesamte nematische Schicht homöotrop orientiert und erscheint damit völlig dunkel.

Bei Erniedrigung der Feldstärke verläuft die Umwandlung von der nematischen zur cholesterischen Phase reversibel.

Fingerprint-Textur mit charakteristischem Abstand der Streifen bei Feldstärke Null.
Zunehmendes elektrisches Gleichfeld.

Der Abstand der Streifen wird kontinuierlich größer.

Aufwindung der Helix-Anordnung und Übergang in die homogen orientierte nematische Phase.

Völlig dunkles Gesichtsfeld bei maximaler Feldstärke.

Abnehmende Spannung.

Bildung cholesterischer Keime – von denen aus sich die cholesterische Phase entwickelt.

Kontinuierliche Abnahme des Streifenabstandes.

Glasflächen mit Lezithin beschichtet

5000 V/cm \Rightarrow 2000 V/cm

Schichtdicke 20 μ m; Temperatur 55° C

4. Wegen der erhöhten Temperatur ($T = 55^\circ \text{C}$) ist der Linienabstand der „Fingerprint“-Textur größer. Der Übergang von der cholesterischen zur nematischen Phase verläuft ähnlich wie oben beschrieben. Allerdings ist die kritische Feldstärke, bei der die nematische Phase erscheint, um etwa 30 % erniedrigt ($E_k \approx 20000 \text{ V/cm}$).

Dies zeigt, daß Lezithin beschichtete Oberflächen die Wirkung des elektrischen Feldes verstärken. Bei Erniedrigung des Feldes vom Wert $E = E_k$ erscheint wieder die bekannte cholesterische Textur. Bevor die „Fingerprint“-Textur völlig ausgebildet ist, wird das Feld nochmals auf E_k erhöht und erst danach auf den Ausgangswert von 5000 V/cm reduziert.

Cholesterische Phase mit großer Ganghöhe.

Aufweitung des Streifenabstandes mit zunehmender Feldstärke.

Homöotrope Ausrichtung über einen großen Feldbereich durch die orientierende Wirkung des Lezithins.

Rückbildung der cholesterischen Phase bei Spannungsabnahme.

Nochmaliger kurzer Spannungsanstieg.

Erneute Spannungsverminderung.

English Version of the Spoken Commentary¹

Cholesterinchlorid – Cholesterinlaurat – Gemisch 1,8 : 1
Thermisch induzierter Übergang cholesterisch \rightleftharpoons nematisch
Temperaturgradient 1° C/min; Bildfeldbreite etwa 200 μ m; 30 B/min

Erwärmen und Abkühlen 20° C \rightleftharpoons 70° C

cholesterisch ↑
nematisch
cholesterisch
↓ *isotrop*

(Thermically Induced Transition. Heating and Cooling.)

Formation of focal-conic structure with superimposed fingerprint texture. Continuous increase in temperature leads to an increase in the distance between the dark and bright strips.

Nematic Phase.

Field of view partially dark due to homogeneous orientation.

Reappearance of fingerprint pattern above nematic temperature.

Continuous reduction in distance between dark strips.

Transition to isotropic phase leading to completely dark field of view.

Cooling from the isotropic phase leads again to focal-conic texture.

The fingerprint texture is formed again.

Slow transformation to the nematic phase.

Below the nematic temperature the focal-conic structure is formed again.

Abkühlen 70° C \rightarrow 20° C

Glasflächen mit Lecithin beschichtet
↓ *isotrop*
cholesterisch
nematisch
↓ *cholesterisch*

(Cooling. Glass Surfaces Coated with Lecithin.)

Transition from isotropic to cholesteric state upon cooling. Bright patches are formed which are confined by dark edges.

Formation of fingerprint textures.

Simultaneously, Maltese cross-like structures are embedded in this texture.

The nematic phase ensues. It remains homogeneously orientated over a fairly large temperature range.

Below the nematic temperature, the cholesteric phase is again resumed.

¹ The passages in *italics* correspond with the subtitles in the film.

Elektrisch induzierter Übergang cholesterisch \rightleftharpoons nematisch
Spannungsgradient 3 V/min; Bildfeldbreite etwa 200 μm ; 1 B/s

Glasflächen unbeschichtet
Steigendes und fallendes Gleichfeld 0 V/cm \rightleftharpoons 30000 V/cm
Schichtdicke 20 μm ; Temperatur 25° C

(Electrically Induced Transition. Glass Surfaces Uncoated. Increasing and Decreasing Constant Field.)

Fingerprint texture with characteristic spacing between strips in the absence of an electric field.

Increasing constant electric field.

The distance between the dark strips increases continuously.

Unwinding of helical twist. Transition to a homogeneously orientated nematic phase.

Completely dark field of view at maximum field strength.

Decreasing voltage.

Formation of cholesteric nuclei. The cholesteric phase develops from these nuclei.

Continuous decrease in the spacing of the dark strips.

Glasflächen mit Lecithin beschichtet
5000 V/cm \rightleftharpoons 20000 V/cm
Schichtdicke 20 μm ; Temperatur 55° C

(Glass Surfaces Coated with Lecithin.)

Cholesteric phase with large pitch.

Increasing distance between dark strips, with increasing field strength.

Homeotropic orientation over large variation in electric field strength, due to orientating effect of lecithin.

Reformation of cholesteric phase with decreasing voltage.

A renewed short increase in voltage.

Decreasing field strength again.

Literatur

- [1] GENNES, P. G. de: The Physics of Liquid Crystals. Cambridge, Oxford 1974.
- [2] MEYER, R. B.: Appl. Phys. Lett. 14 (1968), 208.
- [3] SACKMANN, E., and H. MÖHWALD: J. Chem. Phys. 58 (1973), 5407.
- [4] SACKMANN, E., S. MEIBOOM, and L. C. SNYDER: J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967), 5981.
- [5] VOSS, J., and E. SACKMANN: Z. Naturforschung, 28a (1973), 1496.
- [6] WYSOCKI, J. J., J. ADAMS, and W. HAAS: Phys. Rev. Letters 20 (1968), 1024.

Abbildungsnachweis

Abb. 1–7: E. SACKMANN.