

# Forschung, Wissenschaft

## Flüssigkristalle und ihre Anwendungen

Gehalten am wissenschaftlichen Kolloquium zu Ehren von Prof. H. Hopff anlässlich seines 80. Geburtstages (19. Oktober 1976).

Maged A. Osman \*

Zentral-Labor, Brown Boveri, Baden (Schweiz)

### Abstract

Liquid Crystals are Compounds whose molecules assume an order which lie intermediate between the almost perfect long-range order found in solid crystals and the statistical long-range disorder of an isotropic liquid. Thermotropic liquid Crystals are divided into nematic, cholesteric and smectic phases.

The structure and properties of these phases are described and the effect of molecular structure on their properties is discussed. Different application fields of liquid crystals are reviewed.

Als flüssigkristallin bezeichnet man flüssige Phasen, deren Ordnungszustand zwischen dem der isotropen Flüssigkeit (beschränkte Nahordnung der Moleküle) und demjenigen der Kristalle (3-dimensionale periodische Anordnung der Moleküle) liegt. Deshalb wird der flüssigkristalline Zustand auch als Mesophase bezeichnet. Flüssigkristalle zeigen zusätzlich zur molekularen Nahordnung eine gewisse Fernordnung [1]. Die flüssigen Kristalle fließen zwar wie isotrope Flüssigkeiten, ihre mechanischen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften sind jedoch anisotrop, d. h. richtungsabhängig. Sie zeigen z. B. Doppelbrechung, und ihre Viskosität hängt von der Orientierung der Moleküle relativ zur Strömungsrichtung ab.

Die Flüssigkristalle (FK) teilt man in lyotrope und thermotrope Phasen ein.

- lyotrope FK: Diese entstehen durch die Wechselwirkung polarer Stoffe mit bestimmten Lösungsmitteln
- thermotrope FK: Die flüssigkristalline Phase tritt innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls auf.

Es werden im folgenden nur die thermotropen Flüssigkristalle behandelt. Bei den thermotropen FK unterscheidet man zwischen nematischen, cholesterinischen und smektischen Strukturen [2].

### Struktur und Eigenschaften der Mesophasen

#### Nematisch (griech. fadenartig)

Die stäbchenförmigen Moleküle dieser Phase zeigen im zeitlichen Mittel eine weitgehende Parallelordnung

\* Dr. M. A. Osman, Zentrallaboratorium, Brown, Boveri & Cie., CH-5401 Baden

(Abb. 1). Die Schwerpunkte der Moleküle sind jedoch keiner Ordnung unterworfen. Dadurch entstehen dünne, milchigtrübe Flüssigkeiten, die sich optisch und dielektrisch wie einachsige Kristalle verhalten.

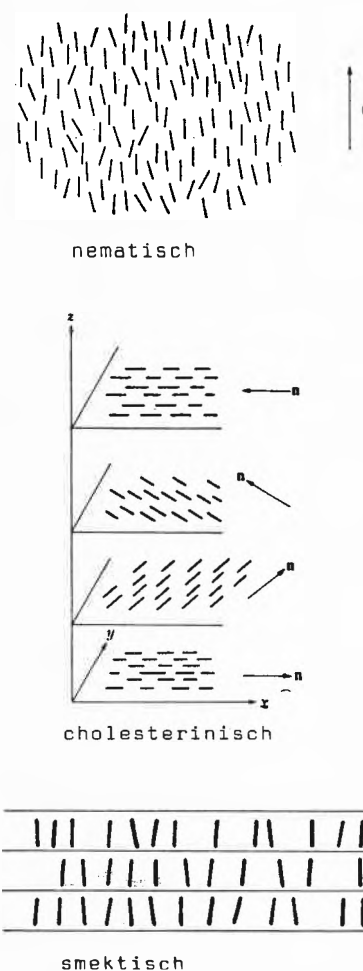


Abb. 1: Struktur der flüssigkristallinen Phasen

Die Güte der Parallelorientierung wird durch den Ordnungsgrad  $S$  beschrieben [3-5] und nimmt mit steigender Temperatur stetig ab, da die Moleküle mehr kinetische Energie erhalten. Bei einer bestimmten Temperatur fällt der Ordnungsgrad sprunghaft auf 0, und die

nematische Flüssigkeit geht in die klare isotrop-flüssige Phase über. Diese Temperatur wird als Klärpunkt bezeichnet. Für die praktische Anwendung sind die optischen sowie die dielektrischen Eigenschaften der nematischen Flüssigkristalle von besonderem Interesse. Ihre dielektrischen Eigenschaften werden durch zwei Dielektrizitätskonstanten, eine parallel zur Vorzugsrichtung der Moleküle  $\epsilon_{\parallel}$ , die andere senkrecht dazu  $\epsilon_{\perp}$ , beschrieben.

#### Cholesterinisch

Diese Phase wurde zuerst an Cholesterin-Derivaten beobachtet und danach benannt. Sie tritt nur bei optisch aktiven Stoffen auf. Die Moleküle sind in übereinander geschichteten, nematischen Ebenen, deren Vorzugsrichtung um einen bestimmten Winkel gleichsinnig verdreht ist, angeordnet (Abb. 1). Dadurch entsteht eine Helix-Struktur mit konstanter Ganghöhe. Die Moleküllängsachsen sind in jeder Ebene parallel zueinander orientiert und stehen senkrecht auf der Schraubenachse. Die Stärke der Verdrehung und ihr Drehsinn hängt von der jeweiligen Substanz ab. Die cholesterinischen Substanzen zeigen eine sehr hohe optische Aktivität (in einigen Fällen das tausendfache derjenigen von Quarz). Mit dieser Helix-Struktur hängt auch eine selektive Reflexion, deren Wellenlänge der Ganghöhe der Helix entspricht, zusammen [6]. Eine Änderung der Ganghöhe [7] etwa durch thermische,

magnetische oder elektrische Energie, drückt sich in einer Änderung der optischen Eigenschaften (der Farbe) aus.

Mit Hilfe stärkerer elektrischer oder magnetischer Felder kann man sogar die Helix-Struktur beseitigen und man erhält eine nematische Phase.

#### Smektisch (griech. seifenartig)

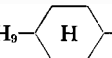
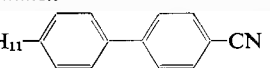
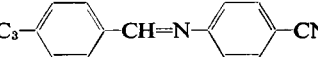
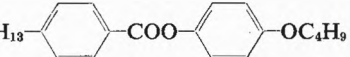
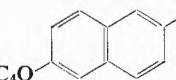
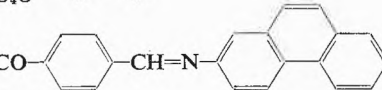
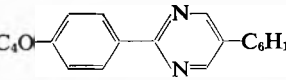
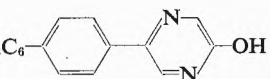
Neben der ausgeprägten Parallellagerung der Moleküle (Abb. 1) sind die Molekülschwerpunkte, im Gegensatz zur nematischen Phase, in Ebenen angeordnet. Dadurch entsteht eine wachsartige Masse, die viel viskoser ist als die beiden andern flüssigkristallinen Phasen. Es sind verschiedene smektische Phasen bekannt [8, 9] (A, B, C... H), die sich voneinander durch die jeweilige Molekülanordnung in der Ebene unterscheiden.

#### Molekülbau und flüssigkristalline Eigenschaften

Beim Schmelzen eines thermotropen Flüssigkristalls ist die thermische Energie nicht gross genug, um die kristalline Substanz mit ihrer 3-dimensional-periodischen Anordnung in eine völlig ungeordnete isotrope Schmelze umzuwandeln. Es bleiben genügend starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen, wodurch eine gewisse Ordnung der Moleküle erhalten bleibt. Beim weiteren Aufheizen der Schmelze über den Klärpunkt hinaus geht die flüssigkristalline Phase in die isotrope über. Das Auftreten der Mesophase ist also

Tabelle 1:

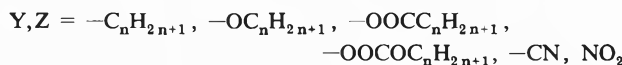
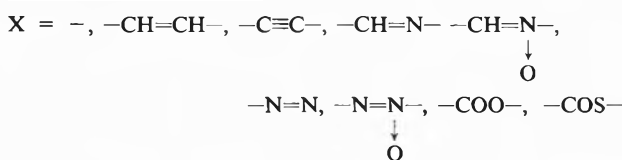
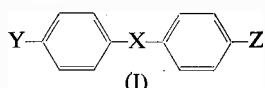
Neumatische Phasen aus verschiedenen Substanzklassen

	K	N	I	Literatur
<i>Aliphaten</i>				
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	.	44°C . 46°C .		[11]
<i>Alicyclen</i>				
$\text{C}_4\text{H}_9$  $\text{COOH}$	.	41 . 94 .		[12]
<i>Aromaten</i>				
$\text{C}_9\text{H}_{11}$ 	.	22,5 . 35 .		[13]
$\text{H}_7\text{C}_3$ 	.	65 . 77 .		[14]
$\text{C}_6\text{H}_{13}$ 	.	39 . 49 .		[15]
$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}$ 	.	198 . 208,5 .		[16]
$\text{H}_3\text{CO}$ 	.	155 . 213,5 .		[17]
<i>Heterocyclen</i>				
$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}$ 	.	40 . 53 .		[10]
$\text{H}_{13}\text{C}_6$ 	.	149 . 159 .		[10]

K = kristallin  
N = nematisch  
I = isotrop

durch eine starke anisotrope Wechselwirkung zwischen den Molekülen bedingt, die sich durch die anisotrope Polarisierbarkeit der Moleküle beschreiben lässt [3-5]. Je grösser die Polarisierbarkeitsanisotropie, desto stabiler ist die Mesophase und desto höher liegt der Klärpunkt.

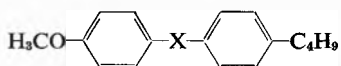
Dementsprechend handelt es sich bei Flüssigkristallen im allgemeinen um Verbindungen mit langgestreckten, planaren Molekülen, die konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme aufweisen. Für viele der heute bekannten flüssigkristallinen Verbindungen [10] lässt sich eine allgemeine Formel (I) aufstellen:



Mesophasen findet man aber auch unter den aliphatischen, alicyclischen, heterocyclischen und nicht benzoiden aromatischen Verbindungen (Tabelle 1). Alle diese Substanzen weisen aber die soeben erwähnten Merkmale auf.

Nicht nur das Auftreten der Mesophase ist von der chemischen Struktur abhängig, sondern auch ihre Stabilität (Klärpunkt). Die mittlere Gruppe X in Formel (I) beeinflusst die Planarität des Moleküls und die Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems. Dies macht sich bemerkbar bei der Stabilität der Mesophase bzw. des Klärpunkts (Tabelle 2).

Tabelle 2: Einfluss der Brücke X auf die Stabilität der Mesophase

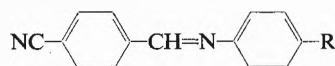


X	K	N	I	Literatur
-COO-	40°C	24,5°C		[15]
-C≡C-	49	37		[18]
-CH=N-	22	47		[19]
-N=N-	32	47		[20]

Die Flügelgruppen tragen stark zur Stabilität der Mesophase sowie der dielektrischen Eigenschaften bei (Tabelle 3).

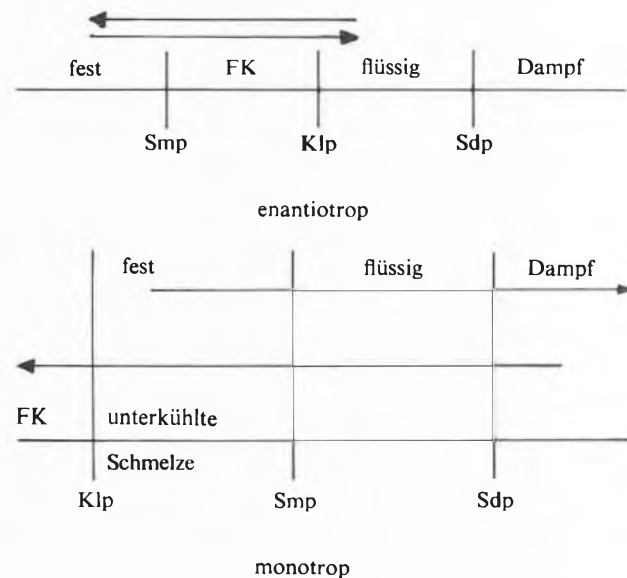
Oft liegt die Schmelztemperatur so hoch, dass die zugeführte, thermische Energie genügt, um jede Ordnung der Moleküle zu zerstören. Die Schmelze zeigt dann keine Mesophase, obwohl die Moleküle die gleiche anisotrope Polarisierbarkeit besitzen wie manche Flüssigkristalle. Solche Substanzen sind potentielle flüssige Kristalle und ihre Mesophase lässt sich manchmal

Tabelle 3: Einfluss der Substituenten auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften



R	K	N	I	Literatur
CH <sub>3</sub>	142,5°C			[10]
OCH <sub>3</sub>	115	125		[21]
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	115	132		[10]
CN	221			[10]
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	67	72		[22]

durch Unterkühlung der Schmelze beobachten. Die unterkühlten Mesophasen werden als monotrop bezeichnet.



Für die praktische Anwendung ist der Temperaturbereich der Mesophase sehr wichtig (Schmelzpunkt-Klärpunkt), da er den Betriebsbereich darstellt. Für die meisten Anwendungen wird der Bereich 0-70°C als ausreichend betrachtet. Es gibt aber bis jetzt keine ein-

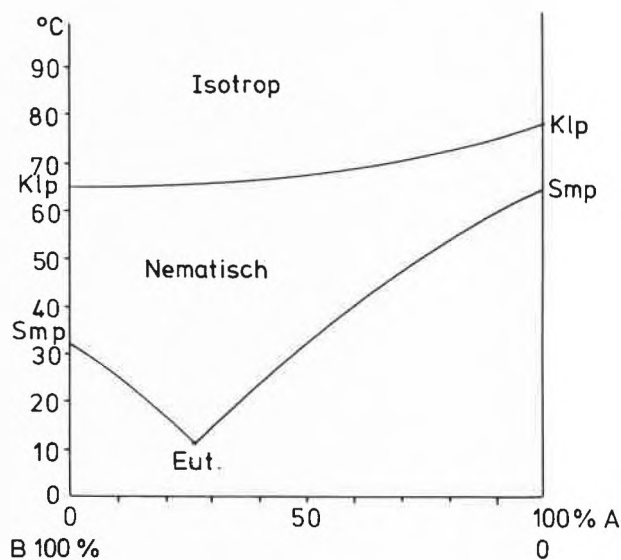
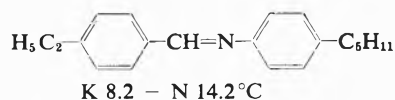
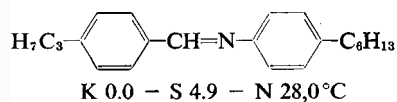
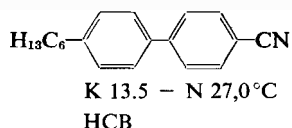
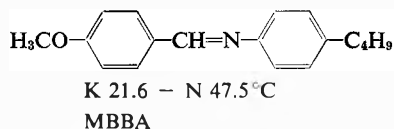


Abb. 2: Phasendiagramm einer Zweikomponenten-Mischung

zige Verbindung, deren Mesophase sich über den ganzen Temperaturbereich erstreckt. Deshalb werden eutektische Mischungen aus verschiedenen Komponenten hergestellt. Solche Mischungen bieten oft breite Mesophasen-Bereiche (Abb.2) und erlauben verschiedene Eigenschaften zu kombinieren und zu modifizieren, z. B. Viskosität, dielektrische Eigenschaften usw. Daher sind tieferschmelzende Flüssigkristalle von besonderem Interesse. Die Entdeckung des MBBA [13] war 1969 eine Sensation. Heute kennt man mehrere tieferschmelzende Flüssigkristalle [13, 23, 24].



S = smektisch      K = kristallin      N = nematisch

### Anwendungen

In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten der Flüssigkristalle, speziell der nematischen und cholesterinischen, gefunden worden.

#### 1. Analytik

Nematische Flüssigkristalle werden in verschiedenen Methoden der Molekülspektroskopie als Lösungsmittel benutzt, um isotrope Verbindungen zu orientieren. Werden flüssigkristalline Substanzen als Lösungsmittel benutzt, so beobachtet man oft ein Ausrichten der Fremdmoleküle entsprechend der Vorzugsrichtung des Flüssigkristalls. In der Kernresonanzspektroskopie z. B. werden auf diese Weise die anisotropen Anteile der Spin-Spin-Kopplungen messbar [25, 26].

In der Gaschromatographie werden seit einigen Jahren Flüssigkristalle als stationäre Phasen für schwer trennbare Mischungen eingesetzt. Insbesondere ist die vorzügliche Trennung von *o*-, *m*- und *p*-Isomeren, die auf einer erhöhten Wechselwirkung des *p*-Isomers mit den Flüssigkristallen infolge seiner gestreckten Molekülform beruht, zu erwähnen [27, 28].

#### 2. Chemische Reaktionen

Es ist zu erwarten, dass chemische Reaktionen in Flüssigkristallen merklich anders als in isotropen Lösungsmitteln verlaufen. So lassen sich z. B. Polymerisationsreaktionen von Monomeren im flüssigkristallinen Medium beschleunigen [29]. Auch flüssigkristalline Monomere lassen sich zu Polymeren mit flüssigkristallinen Eigenschaften überführen [30]. Stereospezifische Reaktionen in Flüssigkristallen sind ein Gebiet der Zukunft.

#### 3. Anzeigetechnik

Die grösste Aktivität auf dem Gebiet der Flüssigkristalle liegt zur Zeit bei der Entwicklung von elektrooptischen Anzeigeelementen (Displays). Für diesen Zweck werden vor allem nematische Flüssigkristalle verwendet, die in einigen Fällen kleine Zusätze von cholesterinischen FK enthalten. Die Flüssigkristallschicht liegt in den Anzeigen zwischen zwei Glasplatten, die einen Abstand von ca. 10  $\mu\text{m}$  haben und an den Rändern miteinander verklebt sind (Abb.3). Die Innenseiten der Glasplatten sind mit durchsichtigen Elektroden versehen und die Oberflächen so präpariert, dass die Moleküle des FK eine bevorzugte Orientierung erhalten. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden werden die FK-Moleküle an diesen Stellen anders orientiert, wodurch sich die optischen Eigenschaften der FK-Schicht ändern. So lässt sich ein Hell-Dunkel (Schwarz-Weiss)-Effekt erzielen.

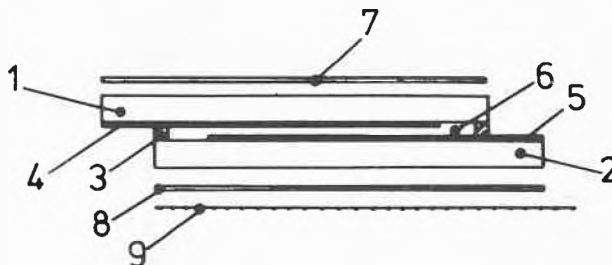


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer FK-Anzeige

- 1, 2 Glasplatten
- 3 Verklebung
- 4, 5 Durchsichtige Elektroden
- 6 FK-Schicht
- 7 Vorderer Polarisator
- 8 Hinterer Polarisator
- 9 Reflektor

Werden die Flüssigkristalle durch das elektrische Feld in Strömungen versetzt, spricht man von elektrohydrodynamischen Effekten (z. B. dynamische Streuung) [31]. Geschieht die Umorientierung hingegen auf dielektrischem Wege, dann wird dies als Feldeffekt (z. B. Twisted Nematic [32]) bezeichnet.

In der «Twisted Nematic»-Anzeige sind die Oberflächen der beiden Glasplatten so behandelt, dass die FK-Moleküle parallel zur Oberfläche liegen und die Molekülorientierung auf der gegenüberliegenden Fläche um 90° verdreht ist. An den Aussenseiten der Glasplatten werden Polarisatoren mit der Polarisationsrichtung parallel zur entsprechenden Molekülorientierung und ein Reflektor angebracht (Abb.4). So wird

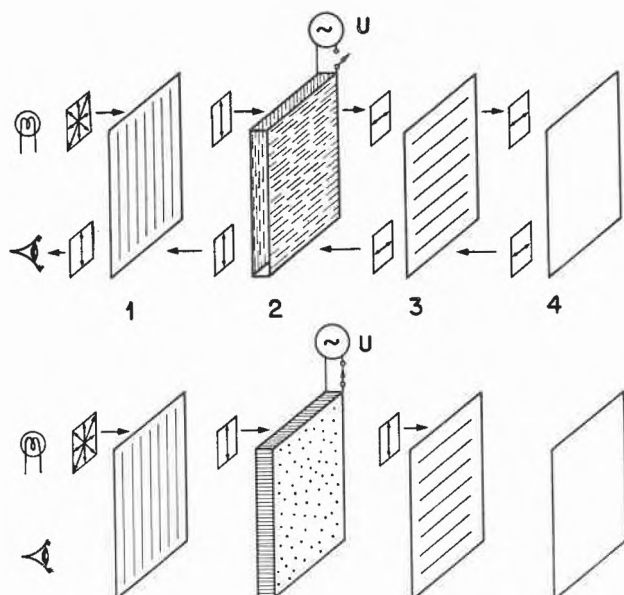


Abb. 4: Funktionsweise der «Twisted Nematic»-Anzeige

- 1 = vorderer Polarisator  
 2 = FK-Anzeige mit verdrehter nematischer Schicht  
 3 = hinterer Polarisator  
 4 = Reflektor

das einfallende Licht durch den vorderen Polarisator linear polarisiert und die Schwingungsrichtung durch die FK-Spirale um  $90^\circ$  verdreht. Da die Durchlassrichtung des hinteren Polarisators senkrecht zu der des vorderen steht, tritt der verdrehte Lichtstrahl durch ihn hindurch, wird vom Reflektor reflektiert und gelangt auf dem gleichen Weg zum beobachtenden Auge.

Durch Anlegen einer Spannung (ca. 3 V) an die Elektroden werden die FK-Moleküle parallel zum Feld ausgerichtet (senkrecht zur Oberfläche). In diesem Falle wird die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes nicht geändert, wird vom hinteren Polarisator absorbiert und das Anzeigeelement erscheint an dieser Stelle dunkel.

Farbige Effekte können durch die Verwendung von farbigen Polarisatoren [33] oder geringen Farbstoffzusätzen zu den FK herbeigeführt werden (Guest-Host-Effekt) [34, 35]. Beim Guest-Host-Effekt werden dichroitische Farbstoffmoleküle in einer FK-Matrix eingelagert und nehmen die Orientierung der FK-Moleküle an. Im Unterschied zu den normalen monochroitischen Farbstoffen hängt die von den dichroitischen Farbstoffen absorbierte Lichtmenge von der Orientierung ihrer Moleküle zum elektrischen Feldvektor des einfallenden Lichtes ab. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf die FK-Schicht werden die FK-Moleküle zusammen mit den eingelagerten Farbstoffmolekülen umorientiert, was zu einer Änderung der Intensität der Lichtabsorption führt.

Heute werden FK-Anzeigen für Digitaluhren, Voltmeter und andere Messgeräte bereits serienmässig hergestellt. An der Entwicklung von Grossflächen-Anzeigen (z. B. flachen Bildschirmen) wird zur Zeit in verschiedenen Laboratorien intensiv gearbeitet.

#### 4. Thermographie

Einige cholesterinische FK finden bereits Anwendung in der Thermographie, da die Farbe des reflektierten Lichtes temperaturabhängig ist. Dabei können Temperaturunterschiede von  $0,1^\circ\text{C}$  gemessen werden. Diese Art der Temperaturmessung wird mit Vorteil in der Medizin zur Diagnose von Durchblutungsstörungen und malignen Tumoren angewendet [36]. Ebenfalls wird diese Methode in der zerstörungsfreien Materialprüfung und der Mikroelektronik zum Nachweis von Defekten und besonders belasteten Stellen benützt [37]. Die oben erwähnten Anwendungen sind nur einige Beispiele der zahlreichen Möglichkeiten, wo Flüssigkristalle heute eingesetzt werden oder eingesetzt werden können.

#### Literaturverzeichnis

- 1 P.G. de Gennes: The physics of liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1974.
- 2 G.W. Gray und P.A. Winsor: Liquid Crystals and Plastic Crystals, vol 1, Ellis Horwood Publisher, 1974.
- 3 W. Maier und A. Saupe: Z. Naturforsch. 13a (1958) 564.
- 4 W. Maier und A. Saupe: Z. Naturforsch. 14a (1959) 882.
- 5 W. Maier und A. Saupe: Z. Naturforsch. 15a (1960) 287.
- 6 H.L. de Vries: Acta crystallogr. 4 (1951) 219.
- 7 J.L. Ferguson: Mol. Cryst. 1 (1966) 293.
- 8 H. Sackmann und D. Demus: Forstsch. Chem. Forsch. 12 (1969) 349.
- 9 H. Sackmann und D. Demus: Mol. Cryst. 21 (1973) 239.
- 10 D. Demus, H. Demus und H. Zschacke: Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1974.
- 11 K. Markau und W. Maier: Ber. 95 (1962) 4.
- 12 H. Schuber, R. Dehne und V. Uhlig: Z. Chem. 12 (1972) 219.
- 13 G.W. Gray, K.J. Harrison und J.A. Nash: Liquid crystals and ordered fluids 2 (1974) 617.
- 14 A. Boller, H. Scherrer und M. Schadt: Proc. IEEE 60 (1972) 1002.
- 15 R. Steinsträsser: Z. Naturforsch. 27b (1972) 774.
- 16 G.W. Gray und B. Jones: J. Chem. Soc., (London) 1954, 683.
- 17 G.W. Gray: J. Chem. Soc. (London) 1959, 1545.
- 18 R.E. Rondeau et al: J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1069.
- 19 H. Kelker und B. Scheurle: Angew. Chem. intern. Edit. 8 (1969) 884.
- 20 R. Steinsträsser und L. Pohl: Z. Naturforsch. 26b (1971) 577.
- 21 W.H. de Jeu: Philips Res. Rep. 27 (1972) 172.
- 22 C. Tani: Appl. Phys. Lett. 19 (1971) 241.
- 23 M.A. Osman: Z. Naturforsch. 31b (1976) 801.
- 24 J. Nehring und M.A. Osman: Z. Naturforsch. 31a (1976) 786.
- 25 A. Saupe: Angew. Chem. 80 (1968) 99.
- 26 A. Saupe: Mol. Cryst. 16 (1972) 87.
- 27 H. Kelker und E. v. Schivizhoffen: Advances in Chromatogr. 2 (1968) 247.
- 28 H. Kelker et al: Mol. Cryst. 12 (1971) 113.
- 29 A.A. Baturin, Y.B. Amerik und B.A. Krentsel: Mol. Cryst. 16 (1972) 117.
- 30 L. Strzelecki und L. Liebert: Bull. Soc. Chim. France 1973 597 u. 650.
- 31 G.H. Heilmeyer, L.A. Zanoni und L.A. Burton: Proc. IEEE 56 (1968) 1162.
- 32 M. Schadt und W. Helfrich: Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 127.
- 33 T.J. Scheffer: J. Appl. Phys. 24 (1973) 4799.
- 34 G.H. Heilmeyer, J.A. Castellano und L.A. Zanoni: Mol. Cryst. 8 (1969) 293.
- 35 D.L. White und G.N. Taylor: J. Appl. Phys. 45 (1974) 4718.
- 36 M. Gautherie: J. Physics (Paris), Colloq. 4 (1969) 122.
- 37 H. Liebig und K. Wagner: Chemiker-Ztg. 95 (1971) 733.