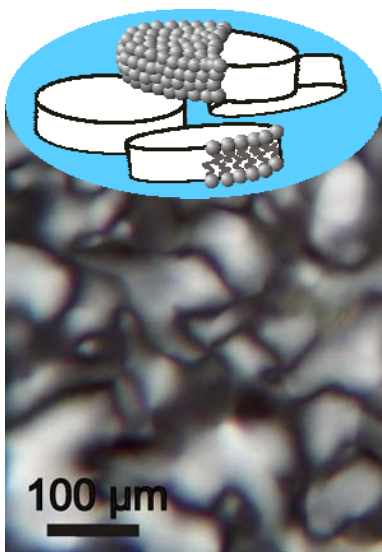
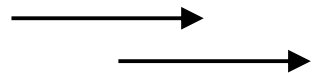


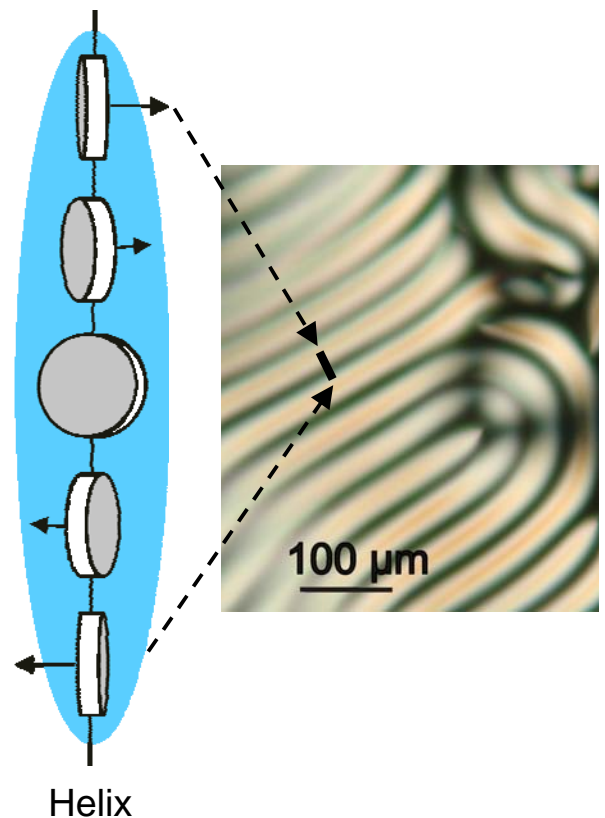
Aspekte der chiralen Induktion in chiral-nematischen lyotropen Flüssigkristallen



Chirale Zusätze



Chirale Induktion



Ute Christine Dawin
Dissertation

© 2012 Ute Christine Dawin

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die des Nachdrucks und der Übersetzung. Ohne Genehmigung der Autorin ist es nicht gestattet, dieses Werk oder Teile in einem fotomechanischen oder sonstigen Reproduktionsverfahren oder unter Verwendung elektronischer Systeme zu verarbeiten, zu vervielfältigen und zu verbreiten.

Die Informationen in diesem Buch wurden mit größter Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Autorin übernimmt keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Hiermit versichere ich, die vorliegenden Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet zu haben.

gez. Ute Christine Dawin

Aspekte der chiralen Induktion in chiral-nematischen lyotropen Flüssigkristallen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ute Christine Dawin

aus Schwäbisch Gmünd

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Gießelmann

Mitberichter: Prof. Dr. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2012

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2012

Im Gedenken an meinen Großvater Herbert Dawin (1910 – 2009),
der diese Arbeit bis zuletzt gefördert hat.

*„In der Schule haben wir gelernt, dass Lehrerwissen absolutes Wissen ist.
Doch Wissenschaft kann niemals absolut sein.
Sie ist die Kunst der Annäherung. Sie definiert nicht, sondern kreist ein,
zieht keine Trennlinien, sondern schafft Übergänge, kennt keine Dogmen,
sondern Entwicklungen. Sie kann nichts verifizieren, sondern nur durch
Wegstreichen von Variablen ein möglichst klares Bild entwerfen.“*

Frank Schätzing (dt. Schriftsteller, *1957)
aus „Nachrichten aus einem unbekanntem Universum“ (2006).

Die Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung von etlichen Seiten nicht möglich gewesen. Dafür sei hier gedankt.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Gießelmann für die Überlassung des sehr reizvollen Themas und seine unermüdliche Unterstützung im Fortgang der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. E. Roduner gebührt mein Dank für die hervorragende Kooperation zur Myonenspinresonanz (μ SR) sowie für die Übernahme des Mitberichts dieser Arbeit.

Bei Frau Prof. Dr. S. Laschat bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt sowie für Reisebeihilfen dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und der Europäischen Kommission (FP 6).

Großer Dank gilt der Chemotechnik und den Werkstätten des Instituts für das Engagement und die Kreativität bei der Beschaffung und Herstellung jeglichen Laborbedarfs. Ebensolchen Dank spreche ich den Institutsmitgliedern aus der Verwaltung und besonders Herrn Dr. D. Leicht für zahlreiche organisatorische Handreichungen aus.

Meinen Forschungspraktikanten M. Mateescu und C. Gosselin danke ich für die Mithilfe bei experimentellen Arbeiten zu den Elektrolyteffekten.

Sehr verbunden bin ich den Herren Dr. R. Scheuermann und Dr. A. Stoykov für die Bereitstellung der exzellenten Messbedingungen am Paul Scherrer Institut (PSI), ihren Einsatz für meine μ SR-Messungen und den spannenden Wissensaustausch.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Dilger für sein außerordentliches Engagement bei den μ SR-Experimenten am PSI, die wertvollen Fachgespräche und diverse Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. M. A. Osipov danke ich vielmals für die exzellente Kooperation zu den Elektrolyteffekten sowie die interessanten Diskussionen zum Thema und darüber hinaus.

Für den offenen und anregenden Austausch zu verschiedenen Aspekten dieser Arbeit möchte ich den Herren Prof. Dr. H.-G. Kuball, Dr. K. Hiltrop, Dr. R. Goozner, Prof. Dr. M. Acımiş, Dr. I. Dierking, Dr. I. McKenzie und Dr. J. P. F. Lagerwall danken.

Allen bisher nicht genannten Mitgliedern und Gästen der Arbeitsgruppe und des Instituts, die mich auf die eine oder andere Weise bei der Arbeit unterstützt und ermuntert haben, sei herzlichst dafür gedankt. Frau Dr. N. Kapernaum und Frau Dr. C. Hägele möchte ich gesondert für ihre kritischen Blicke auf das Manuskript danken.

Für diverse Unterstützung im Umfeld der Erstellung dieser Arbeit bin ich dem Mentoring-Programm der Universität Stuttgart sehr verbunden.

Zuletzt möchte ich meinen tief empfundenen Dank für die stete und mannigfaltige Unterstützung bei dieser Arbeit den Mädels vom E-Team, meinen Freunden und meiner Familie und besonders Marko aussprechen – merci!

Einzelne Aspekte dieser Arbeit wurden in einem Posterbeitrag und drei Vorträgen auf nationalen und internationalen Tagungen sowie in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- U. C. Dawin, M. A. Osipov, F. Giesselmann:
„Electrolyte Effects on the Chiral Induction and on Its Temperature Dependence in a Chiral Nematic Lyotropic Liquid Crystal”
Journal of Physical Chemistry B **114** (2010) 10327.
- U. C. Dawin, H. Dilger, E. Roduner, R. Scheuermann, A. Stoykov, F. Giesselmann:
„Chiral Induction in Lyotropic Liquid Crystals: Insights into the Role of Dopant Location and Dopant Dynamics”
Angewandte Chemie International Edition **49** (2010) 2427
und *Angewandte Chemie* **122** (2010) 2477.

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRENDE GRUNDLAGEN	1
1.1	Lyotrope Flüssigkristalle	1
1.1.1	Flüssigkristalle	1
1.1.2	Nematische und lamellare lyotrope Phase	4
1.1.3	Anwendungen und natürliches Vorkommen lyotroper Phasen	6
1.2	Chiralität in lyotropen Flüssigkristallen	7
1.2.1	Chirale Induktion	7
1.2.2	Einflussparameter auf die chirale Induktion	10
1.2.2.1	Temperatur	11
1.2.2.2	Dotierstoffkonzentration	11
1.2.2.3	Chemische Natur des Dotierstoffs und der Wirtsphase	13
1.2.3	Mechanismus der chiralen Induktion	13
1.2.3.1	Modelle des Induktionsmechanismus	13
1.2.3.2	Rolle elektrostatischer Wechselwirkungen	15
1.2.3.3	Rolle der Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs	15
1.2.3.4	Rolle der Dotierstoffdynamik	17
2	ZIELSETZUNG	19
3	VERTIEFENDE GRUNDLAGEN	21
3.1	Einflüsse auf die Bildung lyotroper Flüssigkristalle	21
3.1.1	Grundlagen der lyotropen Mesophasenbildung	21
3.1.2	Einflüsse von Zusätzen auf das Phasenverhalten	26
3.1.3	Stand der Forschung zu Elektrolyteinflüssen auf die chirale Induktion	28
3.1.4	Stand der Forschung zur Rolle der Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs für die chirale Induktion und deren Mechanismus	29
3.2	Theoretische Modelle zur chiralen Induktion	30
3.2.1	Lyotrope N*-Phasen	31
3.2.2	Thermotrope N*-Phasen	37

4	EXPERIMENTELLES UND METHODEN	41
4.1	Materialien und Probenvorbereitung	41
4.1.1	Verwendete Substanzen	41
4.1.2	Herstellung der Probelösungen	42
4.1.3	Probenvorbereitung für verschiedene Messmethoden	44
4.2	Optische Polarisationsmikroskopie	45
4.2.1	Messprinzip	45
4.2.2	Verwendete Geräte und Messbedingungen	47
4.2.3	Ermittlung der Helixganghöhe	48
4.3	Avoided level crossing Myonenspinresonanz	50
4.3.1	Messprinzip	50
4.3.2	Verwendete Geräte und Messbedingungen	55
4.3.3	Ermittlung der Resonanzlagen	55
5	ELEKTROLYTEEFFEKTE IN CHIRALEN LYOTROPEN FLÜSSIGKRISTALLEN	57
5.1	Auswahl von Materialien und Methoden	57
5.2	Ergebnisse und Diskussion zu den Elektrolyteffekten	58
5.2.1	Einflüsse der Zusätze auf das Phasenverhalten	59
5.2.2	Elektrolyteinflüsse auf die chirale Induktion	61
5.2.3	Analyse des Mechanismus der chiralen Induktion	71
5.2.4	Elektrolyteinfluss auf den Mechanismus der chiralen Induktion	74
5.2.5	Elektrolyteinfluss auf die Ordnung des N*-L _α -Phasenübergang	76
5.3	Ergebnisübersicht	78
6	SOLUBILISIERUNGSUMGEBUNG UND DYNAMIK VON DOTIERSTOFFEN	81
6.1	Auswahl von Materialien und Methoden	81
6.2	Phasenverhalten und Chiralitätseffekte der ausgewählten Flüssigkristalle	86
6.2.1	Phasenverhalten	86
6.2.2	Chirale Induktion	87
6.2.3	Mechanismus der chiralen Induktion	89

6.3	Solubilisierungsumgebung und Dynamik der ausgewählten Dotierstoffe	90
6.3.1	ALC- μ SR-Spektren der Dotierstoffe	90
6.3.1.1	Übersicht der Spektren und Resonanzlagen	90
6.3.1.2	Resonanzzuordnung	94
6.3.2	Bestimmung der Solubilisierungsumgebung	99
6.3.2.1	Solubilisierung gemäß lyotropem Phasenverhalten	99
6.3.2.2	Solubilisierung gemäß ALC- μ SR-Experimenten	100
6.3.2.3	Einfluss von Temperatur und Gastmolekülkonzentration	106
6.3.2.4	Vergleich mit Literaturergebnissen	109
6.3.3	Bestimmung der Reorientierungsdynamik	111
6.3.3.1	Vergleich der Dotierstoffe	112
6.3.3.2	Einfluss von Temperatur und Dotierstoffkonzentration	114
6.4	Rollen von Solubilisierungsumgebung und Dynamik für die chirale Induktion	117
6.4.1	Solubilisierungsumgebung und chirale Induktion	118
6.4.2	Reorientierungsdynamik und chirale Induktion	118
6.5	Ergebnisübersicht	121
7	ZUSAMMENFASSUNG	125
8	SUMMARY	129
	LITERATURVERZEICHNIS	133

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Allgemeine Zustandsabfolge in Flüssigkristallen	2
Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau und Texturen der lyotropen N- und L_α -Phase	5
Abbildung 1.3: Schematisches Schnittmodell einer äußeren Zellmembran.....	7
Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau und Textur der lyotropen N*-Phase.....	9
Abbildung 1.5: Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe P in N*-Phasen	11
Abbildung 1.6: Abhängigkeit der Verdrillung P^{-1} vom Dotierstoffanteil x (Dotierstoff)....	12
Abbildung 1.7: Modellvorstellungen zu Mechanismen der chiralen Induktion.....	14
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer oblaten normalen Micelle	22
Abbildung 4.1: Für Myonenspinresonanz-Untersuchungen vorbereitete Probe	45
Abbildung 4.2: Schema des Strahlengangs in einem optischen Polarisationsmikroskop ...	46
Abbildung 4.3: Ermittlung der Helixganghöhe aus <i>fingerprint</i> -Texturen.....	49
Abbildung 4.4: Bildung eines Muonium-Atoms μ	50
Abbildung 4.5: Schemazeichnung des ALC- μ SR-Spektrometers und -Experiments	52
Abbildung 4.6: Schematisches Hochfeld-Energiediagramm der in der ALC- μ SR aktiven Zeeman-Zustände und idealisiertes Beispiel eines ALC- μ SR-Spektrums.....	53
Abbildung 5.1: Molekülstruktur von CsPFO und <i>R</i> -Leucin (<i>R</i> -Leu).....	58
Abbildung 5.2: Pseudobinäre Phasendiagramme für den Zusatz von CsCl.....	59
Abbildung 5.3: Auftragungen des $P(T)$ -Verhaltens bei variiertem CsCl-Gehalt	62
Abbildung 5.4: Auftragung der inversen Helixganghöhe P^{-1} gegen $T - T_c$	65
Abbildung 5.5: $P(T)$ -Verhalten für verschiedenen CsCl-Konzentrationen in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T(IN^*)$ nahe $T(IN^*)$	66
Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des scheinbaren Salzeffekts auf P	70
Abbildung 5.7: Vergleich der Anpassung zweier theoretischer $P(T)$ -Funktionen	72

Abbildung 5.8: Elektrolyteinfluss auf die Anpassungsparameter a und b	75
Abbildung 5.9: Elektrolyteinfluss auf die Differenz $T(N*L_\alpha) - T_c$	77
Abbildung 6.1: Molekülstrukturen von Cholesterin und R -MA	82
Abbildung 6.2: Molekülstrukturen von R -MA, R -PLA, R -HPBA, CDEA und DOH	83
Abbildung 6.3: ALC- μ SR-Spektren von R -MA, R -PLA und R -HPBA in verschiedenen Medien.....	91
Abbildung 6.4: ALC- μ SR-Spektren von R -MA bei variierter Temperatur und R -MA-Konzentration	92
Abbildung 6.5: Chemische Strukturen der myonierten diastereomeren R -MA-Radikale ..	95
Abbildung 6.6: Vergleich der Δ_0 -Resonanzen der Dotierstoffe mit den Resonanzen des nicht-chiralen, strukturell sehr ähnlichen PEA	97
Abbildung 6.7: Relative Polarität RP der verschiedenen myonierten Radikale	102
Abbildung 6.8: Temperatureinfluss auf die RP der myonierten R -MA-Radikale.....	107
Abbildung 6.9: Einfluss der R -MA-Konzentration auf die RP	108
Abbildung 6.10: Modell der Solubilisierungssituation von R -MA, R -PLA und R -HPBA in der Micelloberfläche	113
Abbildung 6.11: Vergleich der Anpassungsfunktionen der ALC- μ SR-Spektren.....	116
Abbildung 6.12: Schematische Detailansicht der räumlichen korrelierten Ausrichtung zwischen den Hauptträgheitsachsen \mathbf{H}_1 und \mathbf{H}_2 benachbarter Micellen	121

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Übersicht häufiger Aggregatformen sowie der zugehörigen Phase(n), der mittleren Amphiphilgestalt im Aggregat und der jeweiligen Packungsparameter Π	25
Tabelle 4.1: Verwendete Substanzen, deren Reinheit und Bezugsquellen.....	42
Tabelle 4.2: Konzentrationsverhältnisse in den hergestellten Probelösungen	43
Tabelle 5.1: Bestmöglich an die Messdaten angepasste Funktionsparameter von Gleichung (3.13) sowie die experimentell bestimmten Phasenübergangstemperaturen $T(N^*L_\alpha)$ für verschiedene CsCl-Konzentrationen.....	63
Tabelle 5.2: Bestmöglich an die Messdaten angepasste Funktionsparameter von Gleichung (3.12).....	73
Tabelle 6.1: Phasenübergangstemperaturen beim Erwärmen der lyotropen Wirtsphase undotiert und dotiert mit den chiralen Dotierstoffen D mit Molenbruch $x(D)$	87
Tabelle 6.2: Helixganghöhen P in der N^* -Phase induziert durch R -MA mit unterschiedlichen Molenbrüchen $x(R$ -MA) und bei verschiedenen Temperaturen.....	88
Tabelle 6.3: Übersicht der literaturbekannten HTP -Werte von R -MA, R -PLA und R -HPBA in der hier verwendeten Wirtsphase	88
Tabelle 6.4: Δ_0 -Resonanzlagen $B_{\text{res}}(\Delta_0)$ der myonierten Radikale der Dotierstoffe.....	93
Tabelle 6.5: Δ_1 -Resonanzlagen $B_{\text{res}}(\Delta_0)$ und Myon-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstanten A_μ der myonierten Radikale des Dotierstoffs R -HPBA in der N^* -Phase.....	94
Tabelle 6.6: Experimentelle Bedingungen der Messpunkte bei unterschiedlichem R -MA-Molenbruch $x(R$ -MA) und verschiedenen Temperaturen T	115

Symbole und Abkürzungen

A	experimentelle Asymmetrie in der ALC- μ SR-Spektroskopie
a	kurze Achse eines Rotationsellipsoids; Anpassungsparameter
A_{μ}	Hyperfinekopplungskonstante der Fermi-Kontaktwechselwirkung zwischen Elektron- und Myonspin
a_{ijkl}	Transformationskoeffizienten
ALC- μ SR	<i>Avoided level crossing</i> Myonenspinresonanz
A_p	Hyperfinekopplungskonstante der Fermi-Kontaktwechselwirkung zwischen Elektron- und Protonspin
$A_{\text{polar,eff}}$	effektiver Flächenbedarf der Amphiphilkopfguppe an der Aggregatoberfläche
B	magnetische Flussdichte
b	lange Achse eines Rotationsellipsoids; Anpassungsparameter
B_{res}	magnetische Flussdichte einer ALC- μ SR-Resonanz
bidest.	bidestilliert
c	Konzentration
C_{∞}	unendlichzählige Drehachse
CD	Zirkulardichroismus (engl. <i>circular dichroism</i>)
CDEA	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -ethyl-hexadecyl-ammoniumbromid
CHD	cyclohexadienyl
CMC	kritische Micellkonzentration (engl. <i>critical micelle concentration</i>)
Cr	kristallin
CsPFO	Cäsiumperfluorooctanoat
D	Dotierstoff
DACl	Decylammoniumchlorid
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOH	1-Decanol
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (engl. <i>enantiomeric excess</i>)
engl.	englisch

ESR	Elektronenspinresonanz
FA	Firma
$F_{\text{Verdrillung}}$	Freie Energiedichte der Verdrillung
g_{ijkl}	Orientierungsverteilungskoeffizienten
griech.	griechisch
H	Hauptträgheitsachse
HFCC	Hyperfeinkopplungskonstante (engl. <i>hyperfine coupling constant</i>)
HTP	Verdrillungsvermögen (<i>helical twisting power</i>)
HTP_i	Verdrillungsvermögen eines Dotierstoffmoleküls im Orientierungs- und Konformationszustand i
I	isotrop / isotrop-micellar
k	Schichtnormale
K_{22}	elastische Konstante der Verdrillung
K_{33}	elastischen Konstante der Biegung
K_{att}	dispersive Anteile von K_{22}
k_B	Boltzmannkonstante
KDDA	Kalium- <i>N</i> -dodecanoylalaninat
K_s	sterische Anteile von K_{22}
L_α	lamellar (alpha)
lat.	lateinisch
LCD	Flüssigkristallanzeige (engl. <i>liquid crystal display</i>)
$l_{\text{unpolar,max}}$	maximale (all- <i>trans</i> -)Länge des unpolaren Molekülteils
M	Gesamt magnetquantenzahl
m_μ	Magnetquantenzahl eines Muons
m_e	Magnetquantenzahl eines Elektrons
M_{ij}	beliebige molekulare, tensorielle Eigenschaft (Indizes beziehen sich auf das molekulare Koordinatensystem)
m_p	Magnetquantenzahl eines Protons
N	nematisch
n	Direktor
$n(\text{CH}_2)$	Anzahl von Methylengruppen
N*	chiral-nematisch / cholesterisch
N_b	Anzahl der in Strahlrichtung (<i>forward</i> , engl. für vorwärts) emittierten Positronen
N_f	Anzahl der entgegen der Strahlrichtung (<i>backward</i> , engl. für rückwärts) emittierten Positronen
$\mathbf{n}_{\text{lokal}}$	lokaler Direktor

NMR	Nuklearmagnetische Resonanz
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion
P	Helixganghöhe (engl. <i>pitch</i>)
P_0	Helixganghöhe bei der kritischen Temperatur
P_{anf}	anfängliche Helixganghöhe bei $T(IN^*)$
PEA	2-Phenylethanol
PFO	Perfluorooctanoat
Q	Chiralitäts- und Ordnungsparameter
R/S -Ala	(R)- bzw. (S)-Alanin
R -HPBA	(R)-(-)-2-Hydroxy-4-phenylbutansäure
R -Leu	(R)-Leucin
R -MA	(R)-(-)-2-Hydroxy-2-phenylethansäure, (R)-Mandelsäure
RP	relative Polarität
R -PLA	(R)-(+)-2-Hydroxy-3-phenylpropansäure, (R)-Phenylmilchsäure
S -PLA	(S)-(+)-2-Hydroxy-3-phenylpropansäure, (S)-Phenylmilchsäure
T	Temperatur
$T(IN)$	Phasenübergangstemperatur von der isotropen in die nematische Phase
$T(IN^*)$	Phasenübergangstemperatur von der isotropen in die chiral-nematische Phase
$T(N^*L_\alpha)$	Phasenübergangstemperatur von der chiral-nematischen in die lamellare (alpha) Phase
$T(NI)$	Phasenübergangstemperatur von der nematischen in die isotrope Phase
T_0	beliebige feste Temperatur nahe T in der Reihenentwicklung der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe
T_c	kritische Temperatur
TF- μ SR	<i>Transverse Field</i> Myonenspinresonanz
T_{Umw}	Umwandlungstemperatur
T_x	Vergleichstemperatur
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar (engl. <i>visible</i>)
V_m	Molvolumen
$V_{unpolar,eff}$	effektiver Raumbedarf des unpolaren Molekülteils
W_{ij}	Chiralitätswechselwirkungstensor
x	Molenbruch
x_1, x_2, x_3	kartesische Raumrichtungen

x_i	Molenbruch eines Dotierstoffmoleküls im Orientierungs- und Konformationszustand i
Y_{kl}	beliebige makroskopische, tensorielle Eigenschaft (Indizes beziehen sich auf das makroskopische Koordinatensystem)
z	Raumrichtung, in der N*-Phase Richtung der Helixachse
α	Spinrichtung
β	Spinrichtung
β	Verdrillungsvermögen (entspricht der <i>HTP</i>)
γ_μ	gyromagnetisches Verhältnis des Muon
γ_e	gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons
γ_p	gyromagnetisches Verhältnis des Protons
Δ_0	betreffend eine ALC- μ SR-Resonanz mit $\Delta M = 0$
Δ_1	betreffend eine ALC- μ SR-Resonanz mit $\Delta M = \pm 1$
Δ_2	betreffend eine ALC- μ SR-Resonanz mit $\Delta M = \pm 2$
ΔM	Änderung der Gesamtmagnetquantenzahl
Δm_e	Änderung der Magnetquantenzahl eines Elektrons
ε	Orientierungsvermögen der Wirtsphase
κ	Anpassungsparameter
λ_{att}	materialspezifischer Chiralitätsparameter bei attraktiven (dispersiven) chiralen Wechselwirkungen
λ_s	materialspezifischer Chiralitätsparameter bei sterischen chiralen Wechselwirkungen
μSR	Myonenspinresonanz
ν	kritischer Exponent
ξ	Kohärenzlänge
ξ_0	Kohärenzlänge bei der kritischen Temperatur
π	Kreiszahl ($\pi = 3,14159\dots$)
Π	Packungsparameter
φ	Amphiphilvolumenbruch

1 Einführende Grundlagen

Im Zentrum dieser Arbeit stehen die chirale Induktion und die ihr zugrunde liegenden Mechanismen in lyotropen chiral-nematischen Phasen. In diesem Kapitel wird ausgehend von den Grundlagen des Themenfeldes zur Zielsetzung hingeführt und diese motiviert.

1.1 Lyotrope Flüssigkristalle

1.1.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristallbildende Materialien besitzen zwischen dem festen und dem flüssigen Aggregatzustand einen weiteren, mesomorph genannten Aggregatzustand (von griech. *mesos* für mittig, mittel; und griech. *morphe* für Gestalt). Dieser zeichnet sich durch gleichzeitiges Vorliegen flüssigkeitsähnlicher Fluidität und kristallähnlichen anisotropen Eigenschaften, wie zum Beispiel optischer Doppelbrechung, aus und wird als ‚flüssigkristallin‘ bezeichnet. Materialien im flüssigkristallinen Zustand heißen dementsprechend Flüssigkristalle [1]. Meist wird der Begriff ‚Flüssigkristall‘ auch allgemein zur Bezeichnung von flüssigkristallbildenden Materialien verwendet, um diese besondere Eigenschaft der Materialien zu betonen.

Die anisotropen Eigenschaften einer Flüssigkristallphase resultieren aus einer Fernordnung der Phasenbausteine, sogenannte Mesogene (von lat. *genere* für hervorbringen), in mindestens einer Dimension. Nach der Art und Symmetrie der jeweiligen Fernordnungen werden eine Reihe von flüssigkristallinen Modifikationen (Mesophasen) unterschieden [2 - 5]. Dabei ist eine Orientierungsfernordnung in mindestens einer Raumrichtung kennzeichnend für alle Flüssigkristallphasen und bedingt zugleich eine in der Regel anisometrische Gestalt der Phasenbausteine.

Die allgemeine Phasenabfolge von thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Der Phasenübergang vom kristallin-geordneten festen Zustand in eine flüssigkristalline Phase stellt das eigentliche Schmelzen eines flüssigkristallbildenden Materials dar. Der Übergang von einer flüssigkristallinen in die isotrop-ungeordnete flüssige Phase wird als Klärpunkt bezeichnet.

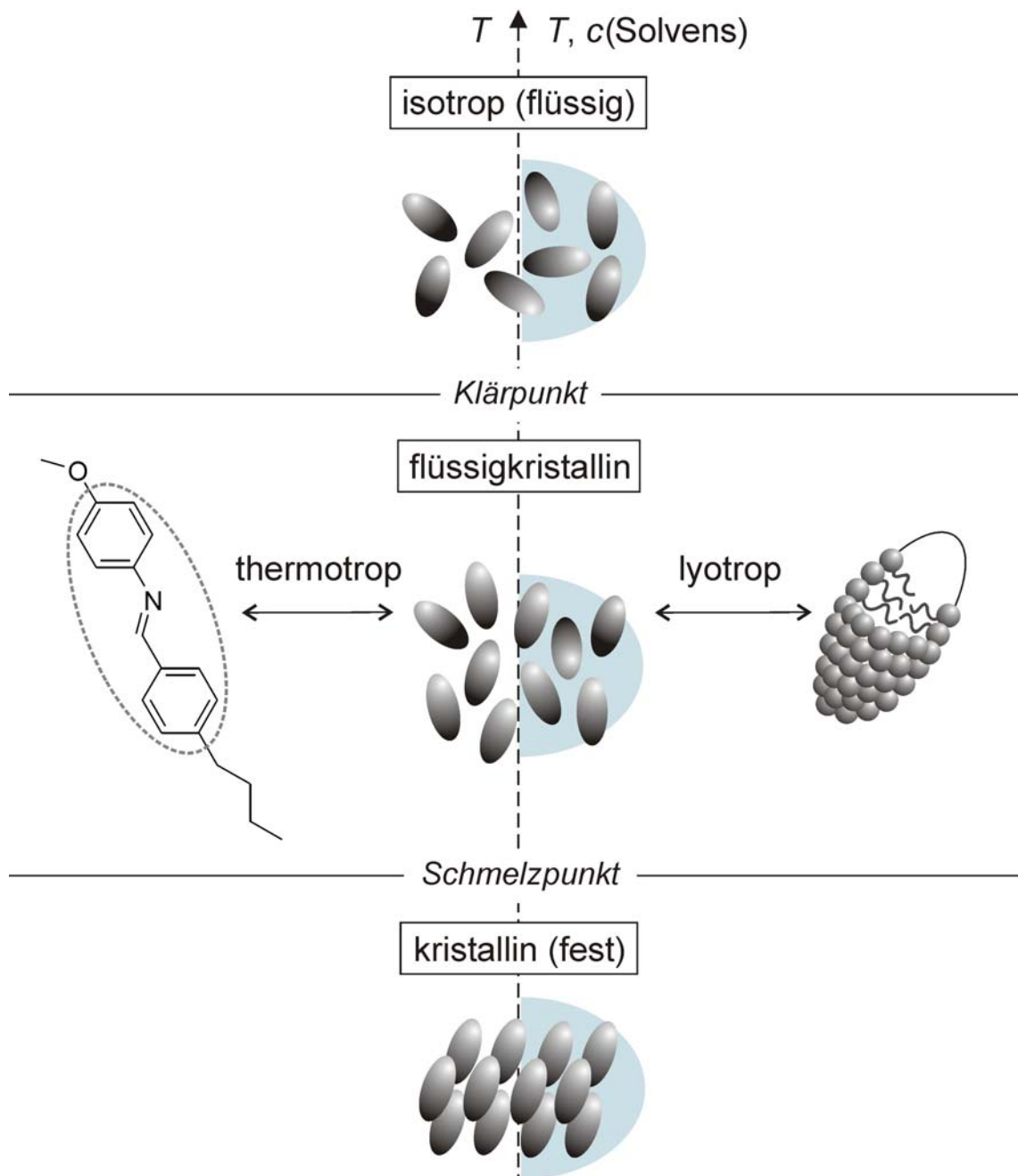


Abbildung 1.1: Allgemeine Zustandsabfolge, wie sie in thermotropen Flüssigkristallen als Funktion der Temperatur T und in lyotropen Flüssigkristallen abhängig von T und der Solvenskonzentration $c(\text{Solvens})$ beobachtet wird, sowie eine beispielhafte Ordnung der Phasenbausteine in den jeweiligen Zuständen. Als Beispiel eines klassischen Phasenbausteins für thermotroper Flüssigkristalle ist 4-Butyl-*N*-(4-methoxybenzyliden)anilin dargestellt. Als typischer Phasenbaustein eines lyotropen Flüssigkristalls ist eine anisometrische Micelle aus Amphiphilen skizziert, die kugelige solvatisierte Kopfgruppen und flexible gewundene Molekülreste besitzen. Die blauen Bereiche symbolisieren das Solvens.

Wie Abbildung 1.1 zu entnehmen ist, können flüssigkristalline Phasen experimentell auf verschiedene Weisen erreicht werden, zum Beispiel durch bloßes Erwärmen. Solche Mesophasen sowie die Materialien, welche nur durch Wärmezufuhr flüssigkristallin werden, nennt man ‚thermotrop‘ (von griech. *thermos* für Wärme; und von griech. *tropos* für Drehung, Wendung).

Bei einer anderen Klasse flüssigkristallbildender Materialien ist für die Mesophasenbildung neben der Temperatur das Vorliegen mindestens einer, als Solvens fungierenden zweiten Komponente in geeigneter Konzentration entscheidend. In diesem Fall spricht man von ‚lyotropen‘ (von griech. *lyein* für lösen) Phasen bzw. Flüssigkristallen. Diese stehen im Fokus dieser Arbeit.

Die Phasenbausteine thermotroper Mesophasen sind meist große, organische Moleküle mit einem anisometrischen, konformativ eingeschränkten Grundgerüst und langen flexiblen Substituenten [2, 6]. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Diese Materialien werden in Flüssigkristallbildschirmen (engl. *liquid crystal displays*, LCDs) eingesetzt und stellen aktuell die bei weitem populärste Anwendung von Flüssigkristallen dar. Diverse grundlegende Arbeiten zu Flüssigkristallen wurden zuerst an thermotropen Flüssigkristallen durchgeführt, nicht zuletzt aufgrund der relativ leichten experimentellen Handhabbarkeit. Auf Theorien zu thermotropen Flüssigkristallen wird daher in dieser Arbeit teilweise zurückgegriffen (siehe Abschnitt 3.2.2), weshalb die thermotropen Flüssigkristalle in diesem Kapitel in gewissem Maße berücksichtigt werden. Für weiterführende Informationen zu thermotropen Flüssigkristallen sei auf die Literatur verwiesen [7 - 10].

In lyotropen Phasen bestehen die Phasenbausteine in der Regel nicht aus einzelnen Molekülen, sondern aus anisometrischen Molekülaggregaten, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Solvenskonzentration in der Lösung bilden (Details siehe Abschnitt 3.1.1). Die Polymorphie der Aggregate reicht von räumlich begrenzten Micellen oblater (scheibenförmiger) oder prolater (stäbchenförmiger) Gestalt über ausgedehnte membranartige Aggregate bis hin zu komplexen, dreidimensionalen Netzwerken solcher Membrane [1].

Die Aggregatbildner sind in der Regel amphiphile Moleküle (von griech. *amphi* für beidseitig) mit einer polaren Kopfgruppe und einem langen unpolaren Molekülrest. Bei der Aggregation lagern sich die Kopfgruppen und die unpolaren Reste so zusammen, dass sich die jeweils zum Lösungsmittel passende Polarität an der Grenzfläche von Aggregat und Solvens befindet, wie in Abbildung 1.1 dargestellt ist.

Amphiphile werden aufgrund ihrer Eigenschaften auch als oberflächenaktive Substanzen (engl. *surface active agents* oder kurz *surfactants*), als Tenside (von lat. *tensio* für [Oberflächen-]Spannung) oder als Detergentien (von lat. *detergere* für reinigen) bezeichnet. Letztere Benennung verweist auf die Reinigungswirkung wässriger, isotrop-micellarer Amphiphillösungen, da im unpolaren Micellinneren Schmutzpartikel und Fette

aufgenommen werden können. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die klassischen Amphiphilkomponenten lyotroper Flüssigkristalle anionische und nicht-ionische Seifenmoleküle sind [11 - 16].

Lyotrope Mesophasen werden des Weiteren von amphiphilen Naturstoffen, wie zum Beispiel Phospholipiden (Lecithinen) und ähnlichen Membranbildnern aufgebaut [17 - 19], sowie von Ammoniumsalzen [20 - 22] und Metallkomplexen mit langen Alkylresten [23] und diversen anderen Amphiphilen [24 - 26]. Ohne die Vorstufe der Aggregation formieren sich lyotrope Flüssigkristalle auch in Lösungen von Polymeren [27, 28] und Biopolymeren [29 - 31], zum Beispiel der DNS (Desoxyribonukleinsäure) [25, 32], sowie in Suspensionen von anisometrischen, mineralischen Teilchen [33].

Als Lösungsmittelkomponente lyotroper Systeme hat sich allgemein Wasser bewährt, wobei auch andere nicht-amphiphile Solventien verwendet werden können, wie zum Beispiel Formamid oder Ethylenglycol (Ethan-1,2-diol) [34].

Diese Arbeit fokussiert auf lyotrope Phasen ionischer Tenside in Wasser. Der im Folgenden verwendete Begriff ‚lyotroper Flüssigkristall‘ bezieht sich auf diese Art lyotroper Systeme, sofern nichts anderes angegeben ist.

1.1.2 Nematische und lamellare lyotrope Phase

In diesem Abschnitt werden die Strukturen der nicht-chiralen nematischen und der lamellaren Phase vorgestellt. Für Darstellungen der reichen Polymorphie lyotroper Flüssigkristalle sei auf die Literatur verwiesen (vgl. zum Beispiel Referenzen [3, 16, 35]).

Nematische Phase

Die einfachste flüssigkristalline Phase und zugleich die Mesophase mit dem niedrigsten Ordnungsgrad ist uniaxiale nematische Phase N. Sie tritt in thermotropen wie in lyotropen Systemen auf. In lyotropen Systemen liegen in dieser Phase Micellen von oblater oder prolater Gestalt vor, die im Mittel eine eindimensionale Orientierungsfernordnung der C_{∞} -Achsen entlang des sogenannten Direktors \mathbf{n} aufweisen. Der Direktor ist mathematisch als Achse zu verstehen, da die Phaseneigenschaften entlang $+\mathbf{n}$ und $-\mathbf{n}$ gleich sind. Abbildung 1.2 zeigt schematisch eine nematische Ordnung scheibenförmiger Micellen.

Die Phase trägt den Namen ‚nematisch‘ (von griech. *nema* für Faden) aufgrund des charakteristischen Doppelbrechungsbildes (Textur) im optischen Polarisationsmikroskop. Schwarz Linien defekter Orientierungsfernordnung (Disklinationsdefektlinien) begrenzen die doppelbrechenden Domänen homogener nematischer Ordnung, sodass der Eindruck eines Netzwerks dunkler Fäden entsteht (vgl. Abbildung 1.2).

Nematische Domänen sind meist nicht scharf begrenzt, sondern erscheinen durch die im Mikroskop oft als Flimmern sichtbare Brown'sche Bewegung diffus, was sie von anderen flüssigkristallinen Phasen deutlich unterscheidet.

nematisch N

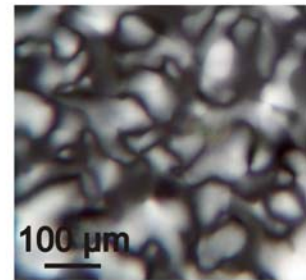
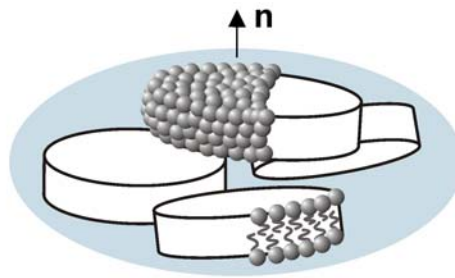
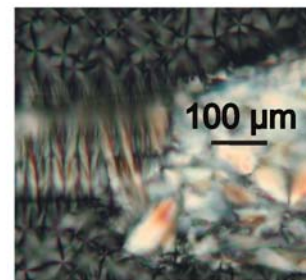
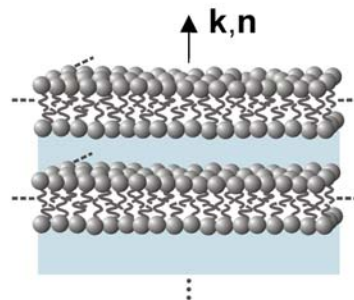
lamellar L_{α} 

Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau und charakteristische Texturen lyotroper Mesophasen Oben: Uniaxial nematische Phase N aus scheibenförmigen Micellen. Unten: Lamellare Phase L_{α} . (Erläuterungen siehe Text). \mathbf{n} : Direktor. \mathbf{k} : Schichtnormale. Die blauen Bereiche symbolisieren das Solvens. Die Texturen zeigen 300 μm dicke Proben des in Kapitel 5 untersuchten lyotropen Systems Cäsiumperfluorooctanoat/ H_2O .

Während in thermotropen Flüssigkristallen die nematische Phase bei weitem die häufigste ist, tritt sie in lyotropen Systemen eher selten auf. Zudem spannt der Existenzbereich der N-Phase im Phasendiagramm oft nur in einen schmalen Bereich von wenigen Grad Kelvin und Prozent Solvenskonzentration auf. Die nematische Phase wurde daher zeitlich erst deutlich nach anderen lyotropen Mesophasen entdeckt. Der erste Bericht stammt von 1967 [36]. Anfänglich wurde die Stabilität der lyotrop-nematischen Phase sogar angezweifelt [24, 37], sodass sich die Phase erst in den 1990iger Jahren wissenschaftlich etablieren konnte [38 - 41].

Lamellare Phase

Eine der häufigsten Mesophasen in lyotropen Flüssigkristallen ist die lamellare Phase L_{α} , in der Seifensiederindustrie und älteren Arbeiten auch bekannt als ‚geschliffene Kernseife‘ (im Englischen ‚*neat phase*‘ genannt) [11] sowie in der Biologie und Biophysik als ‚*liquid disordered phase (ld)*‘ [42].

Wie in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt, sind die Aggregate in der lamellaren Phase ebene Doppelschichten von Amphiphilen, wobei die polaren Kopfgruppen von den interlamellaren Wasserschichten solvatisiert werden. Die unpolaren Molekülteile der

Amphiphile liegen innerhalb der Lamellen in einem ungeordneten flüssigkeitsähnlichen Zustand vor, was durch das tiefgestellte α im Phasensymbol zum Ausdruck kommt. Als lamellare Phasen werden auch einige Tieftemperaturmodifikationen der L_α -Phase bezeichnet. Diese sind jedoch nicht flüssigkristallin, da sie nicht die typische Fluidität zeigen [43]. In dieser Arbeit bezieht sich die Bezeichnung ‚lamellare Phase‘ stets auf die L_α -Phase.

Die Schichtennormale \mathbf{k} ist in der lamellaren Phase zur mittleren Orientierung der Amphiphilreste (dem Direktor \mathbf{n}) parallel. Die analoge thermotrope Mesophase ist die sogenannte smektische A-Phase (von griech. *smegma* für Seife).

Die Identifizierung der lamellaren Phase mittels Polarisationsmikroskopie gelingt über charakteristischer Defekte in der Textur der lamellaren Phase. Diese Charakteristika sind fokalkonische Defekte (siehe die schwach doppelbrechenden Malteser-Kreuze in Abbildung 1.2), die manchmal auch als „Mosaiktextur“ bezeichnet werden [24]. Ebenfalls typisch für die L_α -Phase sind *oily streaks* (vgl. die stark doppelbrechende, bandförmige Struktur in Abbildung 1.2). Detaillierte Beschreibungen der Defekte finden sich in der Literatur, zum Beispiel in Referenzen [44 - 50].

In den häufig zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung lyotroper Phasen verwendeten rechteckigen Glaskapillaren kann es vorkommen, dass eine lamellare Phase gleich einer isotropen Phase eine schwarze Textur zeigt. Ursache ist die Orientierung der Amphiphildoppelschichten an den Glaswänden, sodass der Direktor parallel zur Strahlrichtung steht und keine Doppelbrechung auftritt. Dies wird als homöotrope oder pseudo-isotrope Direktororientierung bezeichnet. Eine Unterscheidung der homöotrop-lamellaren Phase von der isotropen Phase gelingt durch Erwärmen, wobei in homöotrop orientierten Bereichen schwach doppelbrechende, fokalkonische Defekte auftreten (siehe Abbildung 1.2), während die isotrope Phase nicht-doppelbrechend bleibt.

1.1.3 Anwendungen und natürliches Vorkommen lyotroper Phasen

Die außergewöhnliche Eigenschaftskombination in Flüssigkristallen macht diese nicht nur zu einem faszinierenden Forschungsfeld, sondern eröffnet auch besondere Anwendungsmöglichkeiten.

Lyotrope Flüssigkristalle spielen industriell zum Beispiel bei der Waschmittel- und Kosmetikherstellung sowie in der Pharmazie (zum Beispiel für *drug-delivery*-Strategien) eine wichtige Rolle [3, 51]. Bedeutung haben lyotrope Systeme auch in der Polymerverarbeitung, insbesondere beim nasschemischen Faserspinnen [52, 53]. Überdies werden zukünftige Applikationen lyotroper Phasen als Medien und Katalysatoren für chemische und biochemische Reaktionen (zum Beispiel für eine erhöhte Enantioselektivität [54]) diskutiert. Des Weiteren wird die Nutzbarkeit der teils komplex geordneten lyotropen Strukturen als Template für Nanomaterialien und Separatormembranen untersucht [51].

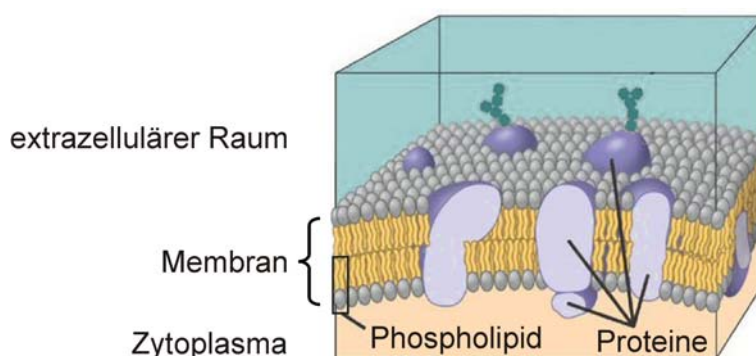


Abbildung 1.3: Schematisches Schnittmodell einer äußeren Zellmembran (aus Referenz [55]).

Potential für eine künftige Anwendung von lyotropen Flüssigkristallen liegt auch in der Detektion chiraler Moleküle, was zum Beispiel für die Reaktionskontrolle bei Synthesen chiraler Amphiphile nutzbar wäre. Grundlage für die Detektion ist ein hochempfindlicher und experimentell leicht zugänglicher Chiralitätseffekt. Dieser steht im Fokus der vorliegenden Arbeit und wird in Abschnitt 1.2 im Detail beschrieben.

Die allgemeine Verbreitung lyotroper Flüssigkristalle in der Natur ist allgemein wenig bekannt. Der lyotrope flüssigkristalline Zustand ist vor allem in Form von flexiblen, stoffdurchlässigen Biomembranen zum Beispiel in Zellwänden zu finden [56, 57]. Abbildung 1.3 zeigt einen schematischen Ausschnitt einer tierischen Zelle mit der lamellaren Doppelschicht als äußerer Zellwand. Überdies wird die Rolle lyotrop flüssigkristalliner Phasen für biologische Mechanismen, wie zum Beispiel die Nervenreizleitung und die Zellteilung, bereits seit einiger Zeit diskutiert [58, 59].

1.2 Chiralität in lyotropen Flüssigkristallen

Diverse Flüssigkristallphasen thermo- und lyotroper Natur besitzen eine erstaunliche Sensitivität gegenüber Chiralität, wie etwa zugesetzter chiraler Gastmoleküle [60 - 63]. Die Gegenwart von Chiralität führt in diesen Phasen über den Weg der chiralen Induktion zu einzigartigen makroskopischen Phänomenen, sogenannten Chiralitätseffekten [64, 65]. Die chirale Induktion in der lyotropen chiral-nematischen Phase steht im Zentrum dieser Arbeit. In diesem Abschnitt werden das Phänomen selbst sowie die bisher bekannten Einflussgrößen und mechanistischen Vorstellungen insoweit behandelt, wie sie für ein Verständnis der Zielsetzung notwendig sind.

1.2.1 Chirale Induktion

Der Begriff ‚chirale Induktion‘ bezeichnet die Gesamtheit des Phänomens der Übertragung von Chiralität als Symmetrieeigenschaft von der molekularen Ebene auf die makroskopische Ebene. In flüssigkristallinen Phasen kann dabei das phasenbildende Molekül selbst chiral sein (intrinsisch chirale Phase) oder die Chiralität durch ein lösliches

chirales Gastmolekül eingetragen werden (induzierte chirale Phase). Im letzteren Fall genügt für die Induktion von Chiralität in einer nicht-chiralen flüssigkristallinen Wirtsphase theoretisch ein einziges chirales Gastmolekül und in der Praxis eine sehr geringe Konzentration (weniger als 1 mol %) für messbare Chiralitätseffekte. Daher werden chirale Gastmoleküle in flüssigkristallinen Phasen häufig auch als (chirale) Dotierstoffe bezeichnet.

Den lyotropen induziert-chiralen Phasen wurde experimentell bisher weit mehr Aufmerksamkeit zuteil als den intrinsischen, zumal die Verfügbarkeit chiraler Dotierstoffe diejenige chiraler Phasenbildner (ob lyotrop oder thermotrop) deutlich übertrifft. Auch in der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich induzierte chirale Phasen betrachtet.

Ein Chiralitätseffekt oder eine Chiralitätsbeobachtung [66] bezeichnet allgemein ein Phänomen, das nur in Anwesenheit chiraler Symmetrie auftritt und die prinzipielle Unterscheidung von ‚chiral‘ und ‚nicht-chiral‘ erlaubt. Viele Chiralitätseffekte sind experimentell quantifizierbar. Dabei kann die Messgröße eines Chiralitätseffektes selbst chiral sein, das heißt bei Spiegelung der Messanordnung bzw. bei Austausch des Enantiomers ihr Vorzeichen ändern, wie zum Beispiel der optische Drehwert chiraler Moleküle. Solche chiralen Messgrößen sind mathematisch gesehen Pseudoskalare und stellen eine Chiralitätsmessung dar. Aber auch nicht-chirale Messgrößen, die lediglich den Betrag eines Chiralitätseffektes messen, können wertvolle Rückschlüsse auf den Mechanismus der chiralen Induktion zulassen, was in dieser Arbeit genutzt wird.

Chiral-nematische lyotrope Phase

In lyotropen Phasen ist der bekannteste und zugleich im Hinblick auf den Mechanismus der chiralen Induktion am besten untersuchte Chiralitätseffekt die Bildung einer makroskopischen helixförmigen Überstruktur in der chiral-nematischen Phase N^* . Dieses Phänomen steht im Zentrum dieser Arbeit und wird im Folgenden unter dem Begriff der chiralen Induktion verstanden.

In der N^* -Phase bleibt die nematische Ordnung der Phasenbausteine lokal erhalten. Makroskopisch dagegen wird die nematische Phasensymmetrie gebrochen, indem sich der lokale Direktor helixförmig um eine Achse senkrecht zum Direktor windet. Mathematisch entspricht die Situation der Darstellung

$$\mathbf{n}_{\text{lokal}} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi z}{P} \\ \sin \frac{2\pi z}{P} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

wobei die Helixachse in z -Richtung verläuft und P die Ganghöhe (engl. *pitch*) des helikal verdrillten Direktorfeldes ist. Häufig wird die Verdrillung des Direktorfeldes auch als

‚helikoidal‘ bezeichnet. Dies gibt die Situation jedoch nicht genauer wider als der Begriff ‚helikal‘, da ein Helikoid eine verdrehte Fläche bezeichnet und nicht die raumfüllend verdrehte Struktur der N^* -Phase.

In Abbildung 1.4 ist schematisch die Struktur einer N^* -Phase aus Scheibenmicellen dargestellt. Dabei symbolisiert jede Micelle eine lokale nematische Domäne, das heißt eine Vielzahl realer Micellen mit gleicher Orientierung. Die Helixachse ersetzt den Direktor als makroskopischen und strukturellen Bezugspunkt der Phase.

Im optischen Polarisationsmikroskop ist die helixförmige Verdrillung des Direktorfeldes als augenfälliges periodisches Streifenmuster sichtbar, sofern die Helixachse senkrecht zum Lichtstrahl orientiert ist. Die gestreifte Textur wird oft als *fingerprint*-Textur (von engl. *fingerprint* für Fingerabdruck) bezeichnet.

Das Hell-Dunkel-Muster entsteht durch die graduelle Modulation des lokalen Direktors zwischen der homöotropen, nicht doppelbrechenden Orientierung (Direktor parallel zum Lichtstrahl) und der planaren, maximal doppelbrechenden Orientierung (Direktor senkrecht zum Lichtstrahl).

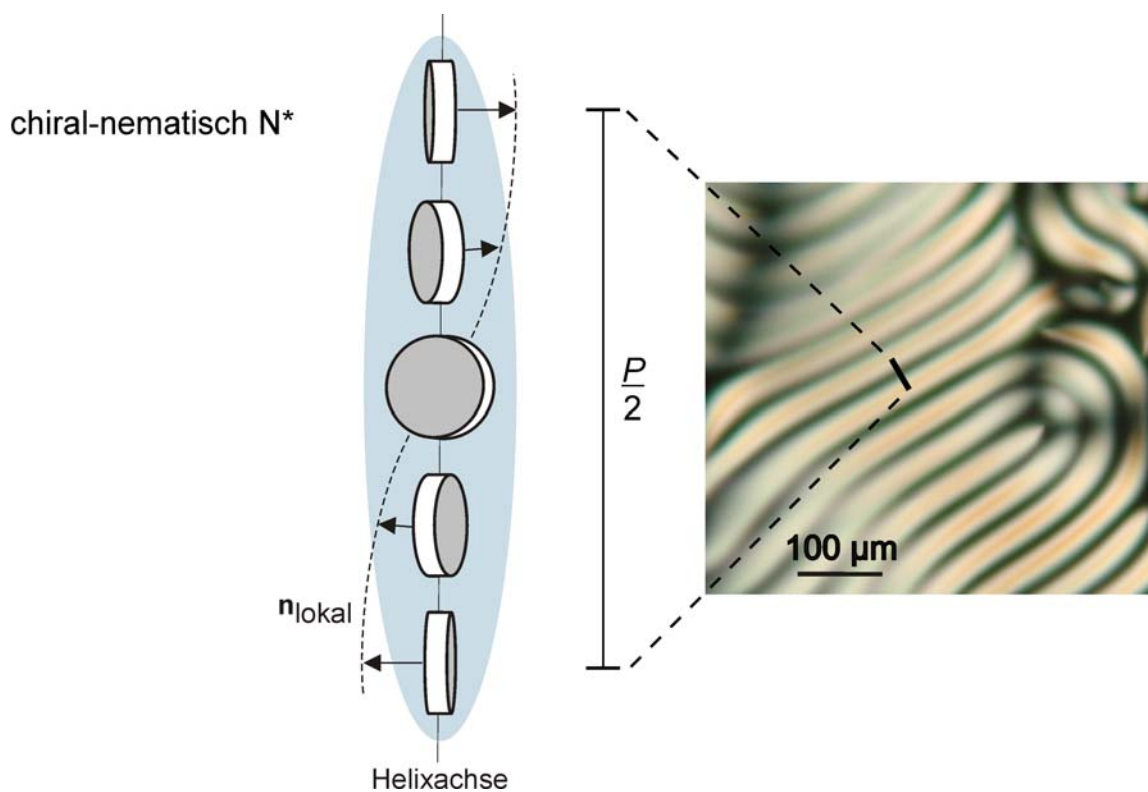


Abbildung 1.4: Chiral-nematische lyotrope Mesophase N^* . Links: Schematischer Aufbau aus scheibenförmigen Micellen. Der lokale Direktor n_{lokal} (zur Anschaulichkeit mittels einer Micelle verdeutlicht) beschreibt eine Helix mit der Ganghöhe P . Der blaue Hintergrund symbolisiert das Solvens. Rechts: Charakteristische Textur einer N^* -Phase. Die Textur wird als Fingerabdruck-Textur bezeichnet. Sie wurde an einer 300 µm dicken Probe des in Kapitel 5 untersuchten mit *R*-Leucin dotierten lyotropen Systems Cäsiumperfluorooctanoat/ H_2O aufgenommen.

Die Periode des Streifenmusters entspricht der halben Helixganghöhe, das heißt einer Direktorrotation von 180° .

Die Helixganghöhe stellt eine Messgröße dieses Chiralitätseffekts in nematischen Flüssigkristallen dar. Die Ganghöhe liegt in lyotropen Phasen meist bei 10^{-8} bis 10^{-6} m und ist anhand der *fingerprint-Textur* mit optischer Polarisationsmikroskopie oder Laserlichtdiffraktometrie leicht zu bestimmen. Allerdings ist der absolute Wert der Helixganghöhe keine chirale Messgröße. Erst durch Hinzunahme der Helixhändigkeit als Vorzeichen, nämlich (+) für rechtsgängig und (–) für linksgängig, wird die Ganghöhe „chiral“, das heißt enantioselektiv. Enantiomere weisen die gleiche Ganghöhe jedoch invertierten Drehsinn auf.

Nach Empfehlung der IUPAC [1] wird die N*-Phase als chiral-nematisch bezeichnet. Ebenfalls gebräuchlich ist der Begriff der cholesterischen Phase, was auf die thermotrop-flüssigkristallinen chiralen Cholesterinester zurückgeht, an denen die chiral-nematische Phase von Charles Friedel 1922 erstmals beschrieben [67] und die Phasenstruktur 1951 von Hessel de Vries aufgeklärt [68] wurde. De Vries zeigte auch, dass die nematische Phase einen Sonderfall der chiral-nematischen Phase mit gegen unendlich strebender Helixganghöhe darstellt.

Eine erste Erwähnung der Existenz lyotroper chiral-nematischer Phasen findet sich 1977 [69], die erste Veröffentlichung ein Jahr später [70]. Tatsächlich waren chiral-nematische Phasen schon 1975 von Tracey [71] und 1976 von Fujiwara [72] in NMR-Experimenten verwendet, jedoch nicht als chiral erkannt worden.

In lyotropen Flüssigkristallen wurde die helikale Überstruktur außer in der chiral-nematischen Phase bisher nur in einer *blue phase* beobachtet [73]. Andere chirale lyotrope Phasen zeigen die helikal verdrillte Überstruktur des Direktorfeldes nicht, da diese mit der Phasensymmetrie nicht kompatibel ist, wie zum Beispiel in der L_α -Phase. Aufgrund der fehlenden makroskopischen Sichtbarkeit der Chiralität in solchen Phasen werden diese häufig nicht mit dem Namenszusatz ‚chiral‘ bezeichnet und auch am Phasensymbol nicht mit dem hochgestellten Stern als chiral gekennzeichnet. Dieser Konvention wird auch in der vorliegenden Arbeit gefolgt. Dabei darf natürlich nicht außer Acht gelassen werden, dass prinzipiell jede aus chiralen Komponenten bestehende Phase (auch die isotrope Phase) chiral ist – ob dies makroskopisch sichtbar ist oder nicht.

1.2.2 Einflussparameter auf die chirale Induktion

Die Helixganghöhe P und ihre inverse Größe, die Verdrillung P^{-1} , werden allgemein als Messgrößen der chiralen Induktion in der lyotropen N*-Phase verwendet. Beide Größen werden von diversen Faktoren beeinflusst. Die allgemein wichtigsten und für die nachfolgenden Abschnitte grundlegenden Parameter werden hier dargestellt.

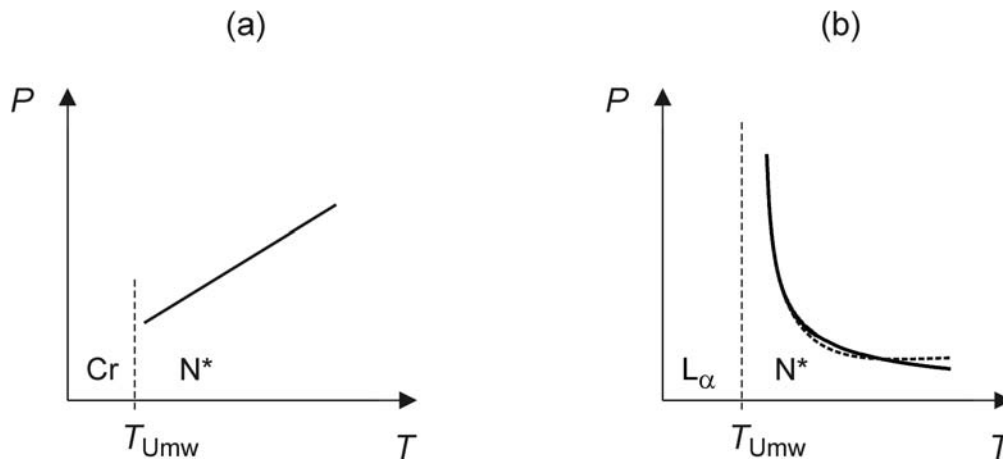


Abbildung 1.5: Beobachtete Temperaturabhängigkeiten der Helixganhöhe P in chiral-nematischen Phasen lyotroper Systeme in schematischer Darstellung. (a) Linearer Verlauf bei kristalliner Tieftemperaturphase. (b) Hyperbolischer Verlauf (durchgezogene Linie) und gemischt linear-hyperbolischer Verlauf (durchbrochene Linie) bei lamellarer Tieftemperaturphase. T_{Umw} : Umwandlungstemperatur. Cr: kristalline Phase. N*: chiral-nematische Phase. L_α : lamellare Phase.

1.2.2.1 Temperatur

Die Helixganhöhe in chiral-nematischen Flüssigkristallen hängt generell von der Temperatur ab. In lyotropen Systemen wurden zwei unterschiedliche $P(T)$ -Verläufe beobachtet, die in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt sind. Im einen Fall beschreibt die Helixganhöhe mit zunehmender Temperatur eine linear ansteigende Funktion [74 - 77]. Die Tieftemperaturphase ist hier, sofern bekannt, kristallin.

Im anderen Fall zeigt die Helixganhöhe eine nahe der Phasenumwandlung in die Tieftemperaturphase hyperbolisch divergierende Kurve [22, 78]. Hier wurde, sofern bekannt, eine lamellare Phase als Tieftemperaturphase beobachtet. Dieses Verhalten ist von thermotropen N*-Phasen bekannt (siehe zum Beispiel Referenzen [79 - 81]) und Ursache eines Vorumwandlungseffektes nahe der Tieftemperaturphase, wie in Abschnitt 3.2.1 im Detail ausgeführt wird.

In einigen Fällen wurde ein gemischtes linear-hyperbolisches $P(T)$ -Verhalten mit einem abgeflachten bis leicht linear ansteigenden Verlauf bei höheren Temperaturen beobachtet (siehe durchbrochene Linie Abbildung 1.5 (b)).

Die jeweilige Art der Temperaturabhängigkeit der Helixganhöhe ist gemäß einer theoretischen Arbeit von Osipov [82] mit unterschiedlichen Mechanismen der chiralen Induktion verknüpft (siehe Abschnitte 1.2.3 und 3.2.1).

1.2.2.2 Dotierstoffkonzentration

Eine weitere Einflussgröße auf die Helixganhöhe ist die Konzentration des chiralen Dotierstoffes. Man beachte, dass der Molenbruch x eines Dotierstoffes in lyotropen

Systemen in der Regel nur auf die amphiphilen Komponenten, das heißt die potentiell „aggregierte Materie“ bezogen wird. Es wurde gefunden, dass die inverse Ganghöhe P^{-1} mit dem Molenbruch x des Dotierstoffs bis zu einer gewissen Dotierstoffkonzentrationen von oft einigen mol % linear zunimmt, um schließlich in eine Sättigungskurve überzugehen [83], wie es Abbildung 1.6 schematisch zeigt.

Bei der Messung des $P(x)$ -Verhaltens muss der jeweilige Zustand der Proben mit unterschiedlichen Dotierstoffkonzentrationen vergleichbar sein. In lyotropen Phasen verändert der Gastmolekülzusatz allerdings oft schon bei geringen Konzentrationen das Phasenverhalten deutlich, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wird, sodass die Messung durch Überlagerung mit dem $P(T)$ -Verhalten verfälscht wird. Dies kann durch Wahl einer konstanten Temperaturdifferenz relativ zu einem der Phasenübergänge (meist dem Klärpunkt) kompensiert werden.

Die Steigung des anfänglich linearen $P^{-1}(x)$ -Verhaltens wird als Maß des chiralen Induktionsvermögens eines Dotierstoffs verwendet und wurde zu diesem Zweck als *helical twisting power* (engl. für ‚Stärke der helikalen Verdrillung‘, abgekürzt mit *HTP* oder auch β) eingeführt, deren Definition in Gleichung (1.2) gegeben ist [84 - 86].

$$HTP(\text{Dotierstoff}) = \left. \frac{\partial P^{-1}}{\partial x(\text{Dotierstoff})} \right|_{x(\text{Dotierstoff}) \rightarrow 0} \quad (1.2)$$

Ein hoher Wert der *HTP* bedeutet eine hohe Verdrillung der Helix und somit ein starkes Verdrillungsvermögen bzw. eine effektive chirale Induktion des Dotierstoffs. Zusammengenommen mit dem jeweiligen Helixdrehsinn als Vorzeichen stellt die *HTP* eine chirale Messgröße dar. Sie nimmt für Enantiomere den gleichen Absolutwert jedoch entgegengesetzte Vorzeichen an [60, 61].

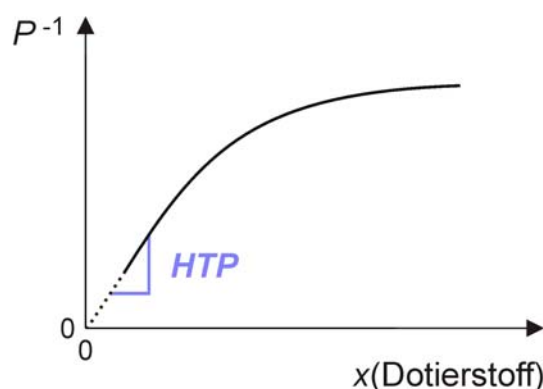


Abbildung 1.6: Typischer Verlauf der Verdrillung P^{-1} in Abhängigkeit vom Dotierstoffmolenbruch $x(\text{Dotierstoff})$. Für sehr kleine x geht die Helixganghöhe P gegen unendlich und ist experimentell nicht zugänglich (siehe unterbrochene Linie). Die lineare Anfangssteigung der $P^{-1}(x)$ -Kurve stellt das dotierstoffspezifische Verdrillungsvermögen *HTP* dar (siehe Text).

Unter vergleichbaren Bedingungen, das heißt bei gleicher relativer Temperatur zu einem der Phasenübergänge, bestimmte *HTP*-Werte erlauben den direkten Vergleich des chiralen Induktionsvermögens in verschiedenen Dotierstoff-Wirtsphasen-Systemen.

1.2.2.3 Chemische Natur des Dotierstoffs und der Wirtsphase

Besonders ausgeprägt ist die Abhängigkeit der Helixganghöhe von der chemischen Natur des chiralen Dotierstoffs und der nematischen Wirtsphase. Häufig zeigen Dotierstoffe mit zahlreichen Chiralitätszentren und relativ großer, sterisch gehinderter Molekülgestalt eine besonders hohe *HTP* (vgl. beispielsweise Referenzen [83, 87 - 89]). Allerdings ließ sich keine Korrelation zwischen *HTP* und Anzahl der Chiralitätszentren in den Gastmolekülen aufstellen [70, 90]. Ebenso wenig existiert ein Zusammenhang zwischen dem induzierten Helixdrehsinn und der Drehrichtung der optischen Rotation der chiralen Komponente.

Für lyotrope Wirtsphasen wurden Zusammenhänge zwischen der Struktur und chemischen Natur der phasenbildenden Amphiphile und der chiralen Induktion eines Dotierstoffs gefunden. Die *HTP* eines chiralen Gastmoleküls ist umso höher je flexibler und kürzer die Wirtsphasenamphiphile sind und je kleiner deren Kopfgruppen [22]. Die *HTP* von Dotierstoffen fällt in Phasen aus perfluorierten Tensiden meist größer aus als bei Micellbildnern mit aliphatischen Resten [22, 87]. Die Ursachen für diese Phänomene sind bisher nicht bekannt.

1.2.3 Mechanismus der chiralen Induktion

Der molekulare Mechanismus der chiralen Induktion ist für lyotrope Systeme bis heute nicht vollständig verstanden. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht zu den bestehenden Modellen zum Mechanismus der chiralen Induktion und den physikalischen Einflussgrößen gegeben und diejenigen Aspekte vorgestellt, die in dieser Arbeit bearbeitet werden.

1.2.3.1 Modelle des Induktionsmechanismus

Die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge des faszinierenden Phänomens der chiralen Induktion in chiral-nematischen Flüssigkristallen werden für den thermotropen Fall seit Ende der 1960iger Jahre diskutiert [91 - 93], für lyotrope Systeme jedoch erst seit Ende der 1970iger Jahre [70]. Modelle und Vorstellungen zum Mechanismus der chiralen Induktion in lyotropen Systemen lehnen sich daher häufig an den für den thermotropen Fall entwickelten Modellen an.

In theoretischen Modellen für thermotrope Systeme wird die chirale Induktion vornehmlich anhand dispersiver oder sterischer chiraler Wechselwirkungen zwischen einem chiralen Molekül und seinen direkten Nachbarn diskutiert. Eine Übersicht der Modelle für thermotrope Phasen ist in Abschnitt 3.2.2 dargestellt.

Dispersive und sterische chirale Wechselwirkungen lassen sich generell auch für den lyotropen Fall diskutieren, und zwar sowohl für die intra-micellare Chiralitätsübertragung von einem in der Micelle befindlichen chiralen Gastmolekül auf seine Nachbarmoleküle, als auch für die inter-micellare chirale Wechselwirkung zwischen chiralen Molekülen in benachbarten Micellen oder zwischen sterisch ‚chiralisierten‘ Micellen. Aus diesen Wechselwirkungsmöglichkeiten entwickelten Radley und Saupe bereits im ersten Bericht über lyotrope chiral-nematische Phasen zwei unterschiedliche mechanistische Vorstellungen zur chiralen Induktion in lyotropen N*-Phasen [70].

Die Modelle nach Radley und Saupe [70] sind in Abbildung 1.7 schematisch dargestellt. In Mechanismus (A) werden dispersive chirale Wechselwirkungen zwischen chiralen Molekülen in benachbarten Micellen angenommen. Mechanismus (B) ist zweistufig. Sterische chirale Wechselwirkungen sollen im ersten Schritt die Chiralität des Gastmoleküls auf die Micellbildner übertragen, sodass die Micelle eine chiral verdrillte Gestalt erhält. Im zweiten Schritt sollen wiederum sterische chirale Wechselwirkungen zwischen den verdrillten Micellen zur helixförmigen Überstruktur führen.

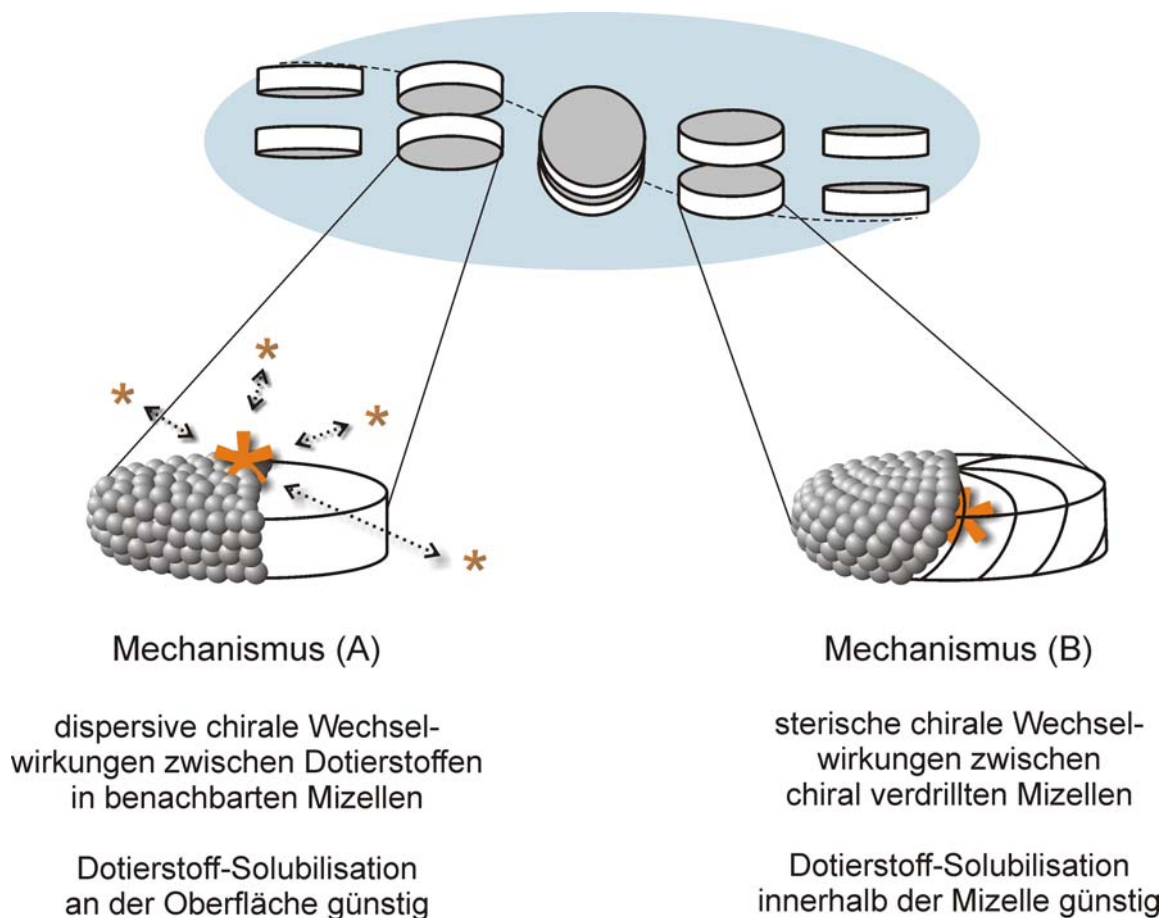


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Modellvorstellungen zu den beiden von Radley und Saupe [70] diskutierten Mechanismen der chiralen Induktion durch chirale Gastmoleküle (symbolisiert durch Sterne) in lyotropen N* Phasen. Erläuterungen im Text.

Bis heute bilden diese beiden mechanistischen Modelle die Diskussionsgrundlage der meisten experimentellen Arbeiten zum Mechanismus der chiralen Induktion in lyotropen Flüssigkristallen [22, 83, 94, 95]. Eine Deformation der Micellen gemäß Mechanismus (B) konnte bislang nicht experimentell bestätigt werden [96, 97].

Eine molekular-statistische Theorie der N*-Phase von Osipov zeigte, dass tatsächlich sowohl dispersive als auch sterische chirale Wechselwirkungen zur chiralen Induktion beitragen können [82]. Der Osipov'sche Ansatz ist in Abschnitt 3.2.1 im Detail dargestellt.

Osipov fand überdies einen Zusammenhang zwischen der Natur der chiralen Wechselwirkungen und der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe [82], welcher in Abschnitt 3.2.1 in Grundzügen hergeleitet wird. Im Falle überwiegend dispersiver chiraler Wechselwirkungen steigt die Ganghöhe demnach linear mit zunehmender Temperatur an (siehe Abbildung 1.5 (a)). Dominieren sterische chirale Wechselwirkungen, ist eine hyperbolisch abfallende $P(T)$ -Funktion zu erwarten. Es ist zu beachten, dass Osipovs Betrachtungen nur in Abwesenheit der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Vorumwandlungseffekte gelten. Der Osipov'sche Ansatz erlaubt demnach, aus dem experimentellen $P(T)$ -Verhalten auf den vorliegenden Mechanismus der chiralen Induktion zu schließen.

1.2.3.2 Rolle elektrostatischer Wechselwirkungen

Chirale Wechselwirkungen zwischen Micellen müssen relativ große Abstände zwischen Micellen überwinden. Beispielsweise wurden für die in Kapitel 6 verwendete nicht-chirale Wirtsphase röntgenographisch Micellabstände von ca. 2 nm bestimmt [98]. Es liegt daher nahe, die Rolle langreichweitige Wechselwirkungen, wie etwa elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Micellen aus ionischen Amphiphilen, für die chirale Induktion zu berücksichtigen.

Elektrostatische Wechselwirkungen spielen in lyotropen Phasen generell eine wichtige Rolle, und zwar für deren thermodynamische Stabilität, wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert wird. Erstaunlicherweise wurden elektrostatische Wechselwirkungen bisher noch nicht im Zusammenhang mit dem Mechanismus der chiralen Induktion diskutiert und nur in zwei Arbeiten anhand des Effekts von Elektrolytzusätzen auf die Helixganghöhe experimentell untersucht [74, 99]. Diese Arbeiten berichten gegensätzliche Befunde. Im einen Fall inhibieren die Elektrolyte die helikale Verdrillung, im anderen Fall fördern sie die chirale Induktion. Die Befunde werden in Abschnitt 3.1.3 im Detail dargestellt und am Ende von Abschnitt 5.2.2 kritisch beleuchtet.

Die Klärung der Rolle von elektrostatischen Wechselwirkungen für die chirale Induktion in lyotropen nematischen Phasen stellt ein Ziel der vorliegenden Arbeit dar.

1.2.3.3 Rolle der Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs

Ein weiterer Diskussionspunkt im Zusammenhang mit den Mechanismen der chiralen Induktion durch Gastmoleküle in lyotropen Phasen ist die Frage, wo innerhalb der

micellaren Phase die chiralen Dotierstoffmoleküle genau wirken, das heißt wo sie solubilisiert sind.

Der Begriff der Solubilisierung bezeichnet allgemein das Erhöhen der Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel durch geeignete Zusätze, wie beispielsweise Micellbildner, die den Stoff in Micellen inkorporieren können. Im Bezug auf micellare Phasen wird der Begriff der Solubilisierung im Sinne einer Verallgemeinerung der Solvatisierung verwendet. Es soll damit ausgedrückt werden, dass ein Stoff in einer micellaren Phase auf verschiedene Weise auf molekularer Ebene inkorporiert werden kann.

Einem Gastmolekül stehen in einer micellaren Phase potentiell mehrere Solubilisierungsumgebungen zur Verfügung. Diese Umgebungen unterscheiden sich in erster Linie in ihrer Polarität. In einem micellaren lyotropen Flüssigkristall ist üblicherweise das Solvens polar, die Micelloberfläche je nach chemischer Natur der Amphiphilkopfguppen polar bis ionisch und das Micellinnere unpolar.

Die Solubilisierungsumgebung eines Gastmoleküls hängt von der chemischen Natur des Dotierstoffs ab. Polare bis ionische Gastmoleküle werden sich potentiell bevorzugt im polaren Solvens oder an der äußeren ionischen Micelloberfläche aufhalten und unpolare Gastmoleküle dagegen eher im Innern der Micelle. Amphiphile Gastmoleküle – und das ist die Mehrheit der bekannten Dotierstoffe für lyotrope Phasen – sollten sich als Cotenside in die Micelle einbauen, mit der polaren Gruppe an der Micelloberfläche und dem unpolaren Molekülteil in Richtung des Micellinneren.

Ein Zusammenhang der Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs mit dem Mechanismus der chiralen Induktion wurde bereits in einigen Arbeiten diskutiert. Der Stand der Forschung ist in Abschnitt 3.1.4 dargestellt. Beispielsweise postulieren Radley und Saupe, dass für die in 1.2.3.1 dargestellten Wechselwirkungsmodelle jeweils unterschiedliche Solubilisierungsumgebungen günstig wären. Für eine effektive chirale Induktion gemäß Mechanismus (A) sollten die Dotierstoffe eher an der Micelloberfläche solubilisiert werden und im Falle von Mechanismus (B) eher im Micellinneren.

Allerdings konnten mögliche Zusammenhänge von Solubilisierungsumgebung und chiraler Induktion eines Dotierstoffs bisher nicht eindeutig geklärt werden. Hauptgrund dafür ist, dass bislang keine ausreichend genaue, experimentelle Methode zur Bestimmung der Solubilisierungsumgebung eines Gastmoleküls in einer lyotrop-micellaren Phase zur Verfügung stand.

Es ist daher ein Ziel dieser Arbeit, eine geeignete Messmethode für die Solubilisierungsumgebung von Gastmolekülen aufzufinden und diese auf systematisch variierte Dotierstoffe anzuwenden, um Zusammenhänge zwischen dem Wirkungsort der chiralen Moleküle mit deren chiraalem Induktionsvermögen und Mechanismus der chiralen Induktion zu überprüfen.

1.2.3.4 Rolle der Dotierstoffdynamik

Als weiterer Einflussfaktor auf die chirale Induktion und als Teil des Induktionsmechanismus wurde insbesondere in Arbeiten über thermotrope N*-Phasen die Konformation des chiralen Dotierstoffs und dessen Orientierung bezüglich der Phasensymmetrie diskutiert (siehe zum Beispiel [87]).

Diese beiden Aspekte stehen im Fokus der theoretischen Ansätze von Nordio [100] und Kuball [60] zur Beschreibung thermotroper chiral-nematischer Phasen und zur Berechnung der *HTP*. Details zu den Modellen sind in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Beide Modelle sind allgemeiner Natur und die Erkenntnisse prinzipiell auch für den lyotropen Fall gültig.

Ein gemeinsames Ergebnis beider Ansätze ist, dass die *HTP* eines Dotierstoffs umso niedriger ausfällt, je geringer dessen Ordnungsgrad in der Phase ist und je mehr unterschiedliche Konformationen des Dotierstoffs vorliegen. Kuball und Mitarbeiter konnten dies in diversen Experimenten an thermotropen induzierten N*-Phasen bestätigen [60].

Als Konsequenz dieses Einflusses der Konformation und Orientierung eines Dotierstoffs auf dessen chirale Induktion ist zu erwarten, dass die molekulare Dotierstoffdynamik und besonders deren Anisotropie ebenfalls eine Rolle für die chirale Induktion spielen. Eine hohe und wenig anisotrope Molekulardynamik eines Dotierstoffs lässt zum Beispiel einen niedrigen Ordnungsgrad innerhalb der Phase erwarten und somit gemäß Nordio und Kuball eine geringe *HTP*.

Bisher wurden die Aspekte der Dotierstoffdynamik und deren Anisotropie weder theoretisch noch experimentell im Zusammenhang mit der chiralen Induktion und deren Mechanismus betrachtet. Eine erste experimentelle Einschätzung der Rollen dieser beiden Faktoren für die chirale Induktion soll daher im Rahmen dieser Arbeit erfolgen.

2 Zielsetzung

Im Rahmen des DFG-Projektes „Grundlagen und Anwendung von Chiralitätseffekten in lyotropen Flüssigkristallen“ war es Ziel dieser Arbeit, durch die systematische Untersuchung bislang ungeklärter, potentiell gewichtiger Einflussfaktoren auf die chirale Induktion neue Erkenntnisse zum Verständnis des molekularen Mechanismus der chiralen Induktion zu gewinnen.

Elektrolyteffekte in chiralen lyotropen Flüssigkristallen

Elektrostatische Wechselwirkungen spielen in lyotropen Flüssigkristallen ionischer Amphiphile eine zentrale Rolle für das Phasenverhalten, was zu diversen Effekten bei Zusatz von Elektrolyten führt. Elektrolyteffekte auf die chirale Induktion in chiral-nematischen lyotropen Phasen wurden bisher nur vereinzelt untersucht und zeigten zudem widersprüchliche Ergebnisse. Daraus ergibt sich die folgende Aufgabenstellung:

- Zusammenstellung des Stands der Forschung
- Auswahl eines geeigneten lyotropen Flüssigkristall-Dotierstoff-Systems
- Systematische Untersuchung der Elektrolyteinflüsse auf die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe
- Kritische Auswertung und Diskussion der Ergebnisse bezüglich der Rolle elektrostatischer Wechselwirkungen für die chirale Induktion und den Induktionsmechanismus

Solubilisierungsumgebung und Dynamik von Dotierstoffen

Die Solubilisierungsumgebung eines chiralen Gastmoleküls (Dotierstoffs) in der komplex aufgebauten nematischen lyotropen Wirtsphase wurde in bisherigen Arbeiten als wichtiger Parameter für das chirale Induktionsvermögen des Dotierstoffs und den molekularen Wechselwirkungsmechanismus der chiralen Induktion diskutiert. Eine ausreichend genaue Methode zur experimentellen Bestimmung des Wirkungsortes eines Dotierstoffs stand bisher jedoch nicht zur Verfügung.

Ein weiterer Einflussparameter mit potentiell allgemeiner Bedeutung für die chirale Induktion lässt sich aus theoretischen Modellen zur chiralen Induktion in thermotropen Flüssigkristallen ableiten, nämlich die Dotierstoffdynamik. Bislang wurde dieser Aspekt

jedoch noch nicht experimentell untersucht. Somit ergibt sich die folgende Aufgabenstellung:

- Zusammenstellung des Stands der Forschung
- Auswahl geeigneter lyotroper Flüssigkristall-Dotierstoff-Systeme mit strukturell systematisch variierten Dotierstoffen
- Auffinden einer geeigneten Messmethode zur eindeutigen Klärung des Wirkungsortes der gewählten Dotierstoffe sowie zur Evaluierung ihrer Dynamik
- Systematische Messung der Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe und Einschätzung ihrer Dynamik
- Diskussion des effektiven Wirkungsortes und der Dotierstoffdynamik bezüglich der Rollen beider Aspekte für die chirale Induktion und deren Mechanismus

3 Vertiefende Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das experimentelle Vorgehen und die Interpretation der Ergebnisse in Kapiteln 5 und 6 grundlegenden Zusammenhänge vertieft und der Stand der Forschung zu den in dieser Arbeit untersuchten Aspekten des Mechanismus der chiralen Induktion dargestellt.

3.1 Einflüsse auf die Bildung lyotroper Flüssigkristalle

Lyotrope Flüssigkristalle können eine Reihe chemisch unterschiedlicher Zusätze inkorporieren. Das Spektrum reicht von anorganischen Salzen, über ionische und nicht-ionische Amphiphile, die so groß wie die Micellen selbst sein können, bis hin zu unpolaren Molekülen, Fetten und Ölen.

Die Zusätze beeinflussen in der Regel das lyotrope Phasenverhalten, wobei micellare Phasen, wie die (chiral-)nematische Phase besonders empfindlich reagieren. Zum Beispiel können schon wenige Molprozent Salzzugabe zu einer N(*)-Phase einen Phasenübergang in eine lamellare Phase auslösen. Da in dieser Arbeit die chirale Induktion in nematischen Phasen durch chirale Molekülzusätze und der Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die chirale Induktion untersucht werden, ist die Kenntnis und Berücksichtigung der generellen Einflüsse von Zusätzen auf die (chiral-)nematische Phase notwendig.

In den nachfolgenden Abschnitten wird zunächst die lyotrope Mesophasenbildung genauer beleuchtet. Anschließend werden die allgemeinen Einflüsse von zugesetzten Amphiphilen und Elektrolyten auf das Phasenverhalten beschrieben sowie der Stand der Literatur zu Elektrolyteinflüssen auf die chirale Induktion und zur Rolle der Dotierstoffsolubilisierung dargestellt.

3.1.1 Grundlagen der lyotropen Mesophasenbildung

Aggregation

In lyotropen Phasen geht der flüssigkristallinen Ordnung die Aggregatbildung voraus. Amphiphile Moleküle, die eine polare terminale Moleküleinheit (Kopfgruppe) aufweisen sowie einen unpolaren Molekülrest ausreichender Länge, können sich in nicht-amphiphilen Lösungsmitteln zu Micellen zusammenlagern. Als Erfahrungswert beträgt die Mindest-

länge des unpolaren Amphiphilrestes für die Aggregatbildung ca. sieben Kohlenstoffatome [101].

Die Aggregate sind dabei so aufgebaut, dass sie im jeweiligen Lösungsmittel homogen in Lösung gehen. In polarem Solvens zum Beispiel bilden die polaren Kopfgruppen die Aggregatoberfläche („normale“ Micelle), während sich die unpolaren, schlecht im Solvens löslichen Molekülteile im Micellinneren zusammenlagern. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Situation invers („inverse“ Micelle), das heißt die Kopfgruppen bilden das Micellinnere und die unpolaren Reste die Micelloberfläche. Abbildung 3.1 zeigt schematisch das Gleichgewicht einer normalen Micelle mit molekular gelösten Amphiphilen.

Als Ursache der Aggregatbildung wird oft der hydrophobe Effekt benannt, da es so aussieht, als wäre die Triebkraft der Aggregation ein Ausweichen der hydrophoben Molekülteile vor dem Wasser. Eine solche abstoßende Kraft zwischen polaren und unpolaren Molekülen konnte jedoch bisher nicht nachgewiesen werden. Vielmehr ist die geringe Löslichkeit von hydrophoben Stoffen in Wasser auf einen Mangel an attraktiven Wechselwirkungen zwischen Solvens und zu lösendem Stoff sowie auf einen zu geringen Entropiegewinn durch die Solvatisierung zurück zu führen.

Genauer betrachtet liegt der Micellbildung eine sensible Balance von diversen Lösungsenthalpien und entropischen Beiträgen zugrunde. Ein Faktor ist zum Beispiel der entropisch ungünstige Solvenskäfig rund um den Teil eines Amphiphils, der keine oder nur geringe attraktive Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel unterhält. Für eine detaillierte Darstellung sei auf die Literatur verwiesen, zum Beispiel Referenz [3].

Die Micellbildung setzt erst ab einer Amphiphilmindestkonzentration (engl. *critical micelle concentration*, *CMC*) einsetzt. Oberhalb der *CMC* bleibt die Konzentration molekular gelöster Amphiphile konstant, da alle überschüssigen Moleküle aggregieren.

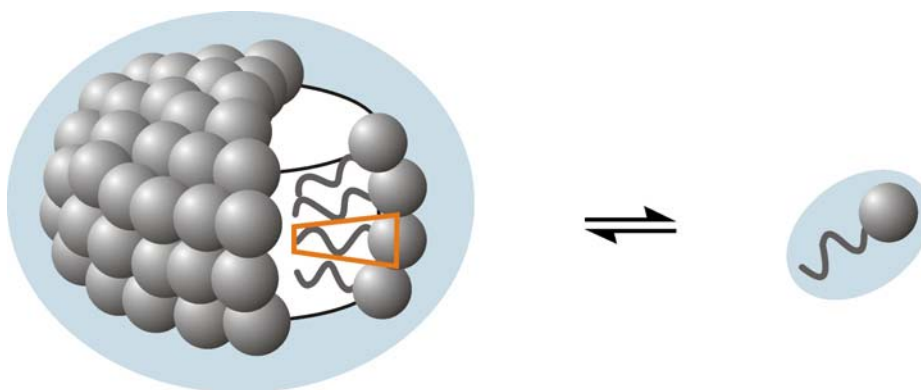


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer oblaten normalen Micelle aus Amphiphilen in Wasser (symbolisiert durch die blauen Bereiche). Die polaren Kopfgruppen sind solvatisiert. Die Dimensionen orientieren sich an röntgenographischen Daten [98]. Das Aggregat steht im dynamischen Gleichgewicht mit molekular gelösten Amphiphilen. Der orangefarbene, stumpfe Kegel zeigt die mittlere effektive Amphiphilgestalt an.

Die *CMC* variiert leicht je nach physikalischer Messgröße, wie zum Beispiel Dichte oder Leitfähigkeit, und stellt keinen scharfen Wert, sondern vielmehr einen Konzentrationsbereich dar.

Das Phänomen der *CMC* kann mittels dynamischer Gleichgewichte zwischen Aggregaten bestimmter Aggregationszahl n beschrieben werden. Der Ansatz liefert eine Verteilungsfunktion, in der neben molekular gelösten Amphiphilen nur Aggregate mit Aggregationszahlen in einem bestimmten Bereich von meist 10^2 Molekülen eine signifikante Wahrscheinlichkeit besitzen. Für eine vertiefende Darstellung und weitere theoretische Ansätze wird auf Referenz [3] verwiesen.

Die Löslichkeit eines Amphiphils im Solvens muss zur Micellbildung mindestens die *CMC* betragen, was durch Temperaturerhöhung auf den sogenannten Krafft-Punkt meist erreicht werden kann. Der Krafftpunkt ist der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der *CMC*-Kurve im Temperatur-Konzentrations-Diagramm (vgl. zum Beispiel Referenz [3]).

Unterhalb der *CMC* liegen die Amphiphile molekular gelöst vor. Oberhalb der *CMC* werden zunächst isotrope Lösungen kugelförmiger, prolater oder oblater Micellen beobachtet [102]. Mit zunehmender Amphiphilkonzentration steigt die Aggregatanzahl und bei nicht-sphärischen Aggregaten auch deren Größe [103]. Überdies kann sich die Aggregatgestalt verändern [104]. Ab einer bestimmten Amphiphilkonzentration (und Temperatur) treten schließlich Phasenübergänge in flüssigkristalline oder kristalline Phasen auf.

Bildung lyotroper Phasen

In lyotropen Phasen besitzen die Amphiphilaggregate flüssigkristalline Ordnung. Notwendige Bedingungen zur Ausbildung lyotroper Flüssigkristallinität sind ein ausreichend hoher Volumenanteil aggregierter Amphiphile im Solvens (typischerweise mindestens 20 % bis 30 %), eine geeignete Temperatur und in der Regel auch eine ausreichende Anisometrie der Aggregate. Die Ausnahme bildet hier die seltene kubisch micellare Phase, in der sphärische Micellen die Gitterplätze einer kubischen Raumgruppe besetzen. Je nach Amphiphil-Solvens-System liegen anisometrische Micellen bereits ab der *CMC* in der micellaren isotropen Phase vor [102] oder werden erst nahe des Phasenübergangs in die nematische Phase aus sphärischen Micellen gebildet [105].

Die theoretische Beschreibung von Phasenübergängen in lyotropen Systemen ist allgemein anspruchsvoll, da sich Anzahl, Größe und Gestalt der Phasenbausteine mit der Temperatur dynamisch ändern. Generell nimmt die Anisotropie und Größe der Aggregate mit sinkender Temperatur zu und gleichzeitig die Aggregatanzahl ab. Diverse theoretische Ansätze zur Beschreibung der lyotropen Phasenbildung existieren. Übersichten sind in Referenzen [3] und [106 - 110] gegeben.

Für den in dieser Arbeit relevanten Phasenübergang zwischen isotrop-micellarer und nematischer Phase haben Boden, Gelbart und Mitarbeiter einen theoretischen Ansatz

entwickelt, der die oben genannten Bedingungen zur lyotropen Phasenbildung in Beziehung setzt [111]. Ausgangspunkt der Überlegungen von Boden und Gelbart ist eine Theorie von Onsager [112] zur flüssigkristallinen Ordnung geladener, harter Rotationsellipsoide prolater oder oblater Form auf Basis sterischer und elektrostatischer Wechselwirkungen. Boden und Gelbart verwendeten Onsagers Kriterium, wonach am Phasenübergang zwischen der isotropen Phase I und der nematischen Phase N das Produkt des Amphiphilvolumenbruchs φ multipliziert mit der micellaren Anisotropie b/a konstant ist

$$\varphi \frac{b}{a} = \text{const. bei } T(\text{NI}) \text{ bzw. } T(\text{IN}). \quad (3.1)$$






Die Größen b bzw. a stellen die lange bzw. kurze Achse der Rotationsellipsoide dar. Der Wert der Onsager'schen Konstante hängt zum einen von der chemischen Natur des jeweiligen lyotropen System ab und zum anderen davon, in welcher Richtung der Phasenübergang abläuft. Letzterer Faktor spiegelt die für den Isotrop-Nematisch-Übergang typische Charakteristik eines Phasenübergangs erster Ordnung nach Ehrenfest wieder. Die Phasenübergangstemperatur, bei der die Micellen einer nematischen Phase bei bestimmtem Amphiphilvolumenbruch die kritische Anisotropie für den Phasenübergang erreichen, ermittelten Boden und Gelbart mittels eines thermodynamischen Ansatzes zur Aggregatbildung in verdünnten Lösungen, der auf Arbeiten von McMullen *et al.* [113] beruht. Mittels dieses kombinierten Ansatzes konnten Boden und Gelbart das Phasenverhalten des CsPFO/H₂O-Systems in guter Übereinstimmung mit dem Experiment simulieren [111].

Die Arbeit von Boden und Gelbart [111] zeigt, dass eine Änderung der Aggregat-anisotropie bzw. der Aggregatgestalt direkt mit einer Änderung des Phasenverhaltens verknüpft ist. Steigt beispielsweise die Formanisotropie von Micellen in einer nematischen Phase, erhöht dies die Stabilität der flüssigkristallinen Phase, das heißt die Phasenübergangstemperatur in die isotrope Phase nimmt zu. Somit ist es möglich, allein auf Basis des Einflusses äußerer Parameter – wie etwa ionischer Zusätze – auf die Aggregatform, die Änderung des Phasenverhaltens des lyotropen Systems abzuschätzen. Dies wird im folgenden Abschnitt genutzt.

Aggregatform und Packungsparameterkonzept

Aus Amphiphilen lassen sich vielfältige Aggregatformen aufbauen. Experimentell kann die Aggregatgestalt durch Lichtstreu- oder Röntgenbeugungsexperimente ermittelt werden. In isotropen Micelllösungen dominiert die Kugelform. In lyotropen Phasen werden in der Regel anisometrische Aggregate beobachtet, und zwar neben räumlich begrenzten Ellipsoiden oblater oder prolater Form auch ausgedehnte Amphiphildoppelschichten (Lamellen, siehe Abbildung 1.2 unten) und dreidimensionale vernetzte Strukturen aus gekrümmten Lamellen.

Tabelle 3.1: Übersicht häufiger Aggregatformen sowie der zugehörigen Phase(n), der mittleren Amphiphilgestalt im Aggregat und der jeweiligen Packungsparameter Π (vgl. Referenzen [3, 107]).

Aggregatgestalt	Phase(n)	Mittlere Amphiphilgestalt ⁱ	Π
Kugel	isotrop micellar		$\frac{1}{3}$
Stab	nematisch, hexagonal		$\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$
Scheibe	nematisch		$\frac{1}{2}$
Lamelle	lamellar		1
Inverses Aggregat	invers nematisch		> 1

ⁱ Die Geometrie des Aggregatbausteins ist orange umrandet dargestellt. Die Schemaskizze des Amphiphils schließt jeweils die Koordinationssphäre um die Kopfgruppe mit ein.

Tabelle 3.1 stellt die wichtigsten Aggregatformen und die Phasen, in denen diese vorliegen, gegenüber. Dabei zeigt sich eine deutliche Korrelation von Aggregatgestalt und gebildeter Phase, die eine einfache Abschätzung des Phasenverhaltens bei Kenntnis der Aggregatform erlaubt.

Die Aggregatform ist in erster Linie abhängig von der effektiven Gestalt des Aggregatbausteins, das heißt des Amphiphils samt dessen Solvathülle. Die jeweilige effektive Amphiphilgestalt in den Aggregaten ist in Tabelle 3.1 schematisch dargestellt. Dabei muss betont werden, dass es sich um einen Mittelwert aller im Aggregat realisierten Amphiphilgeometrien handelt. So besitzen zum Beispiel in einer großen scheibenförmigen Micelle die Moleküle in der weniger gekrümmten Aggregatmitte eher zylindrische Geometrie, während die Moleküle am stärker gekrümmten Rand eher die Form eines Kegels haben, was gemittelt einen stumpfen Kegel ergibt.

Mathematisch lässt sich die effektive Molekülgestalt durch den Packungsparameter Π beschreiben

$$\Pi = \frac{V_{\text{unpolar,eff}}}{l_{\text{unpolar,max}} A_{\text{polar,eff}}}, \quad (3.2)$$

wobei $V_{\text{unpolar,eff}}$ den effektiven Raumbedarf des unpolaren Molekülteils, $l_{\text{unpolar,max}}$ dessen maximale (all-*trans*-)Länge und $A_{\text{polar,eff}}$ den effektiven Flächenbedarf der Kopfgruppe an der Aggregatoberfläche einschließlich der Koordinationssphäre aus Solvensmolekülen und ggf. Gegenionen darstellen. Die effektive Kopfgruppenfläche ist experimentell beispielsweise aus den Micelldimensionen und der Aggregationszahl zugänglich. Die Moleküllänge kann aus den Micelldimensionen oder der Molekülstruktur abgeschätzt werden.

Der zuerst von Tartar vorgeschlagene [114] und von Tanford weiter entwickelte [115] Packungsparameter ist heute eng mit dem Namen von Israelachvili verknüpft. Israelachvili demonstrierte die Eignung dieses einfachen geometrischen Konzeptes zur Abschätzung der Micellgestalt in seiner Theorie über isotrope micellare Lösungen [116].

Auch in lyotropen Systemen hat sich das Packungsparameterkonzept zur Einschätzung der Aggregatform und besonders zur Interpretation der Änderung des Phasenverhaltens durch Zusätze bewährt [83, 117]. Die theoretische Basis zumindest für den I-N-Phasenübergang liefert hierzu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Ansatz von Boden und Gelbart [111].

Innerhalb des Packungsparameterkonzeptes lassen sich Änderungen im Phasenverhalten durch Einflüsse, die sich auf den Platzbedarf der Kopfgruppe oder des unpolaren Amphiphilteiles auswirken, anschaulich plausibilisieren. Zum Beispiel entspricht die Reduktion des Lösungsmittelgehaltes einer Phase im Packungsparameterkonzept einer Abnahme der Kopfgruppenfläche und somit einer Zunahme von Π , wodurch der Übergang von einer nematischen Phase aus Scheibenmicellen in die lamellare Phase bei steigender Amphiphilkonzentration nachvollziehbar wird.

Äquivalent zum Packungsparameter ist die Betrachtung der Krümmung der Aggregatoberfläche. Eine Zunahme der Oberflächenkrümmung entspricht einer Vergrößerung der effektiven Kopfgruppenfläche und damit einem Anstieg des Packungsparameters.

3.1.2 Einflüsse von Zusätzen auf das Phasenverhalten

Werden zu einer bestehenden lyotropen Phase lösliche Zusätze gegeben, ändert sich im Allgemeinen das Phasenverhalten, wobei in erster Linie die chemische Natur und die Konzentration des Zusatzes über Art und Ausmaß des Einflusses entscheiden. Des Weiteren ist die Änderung davon abhängig, inwieweit der Zusatz Lösungsmittel bindet, wo innerhalb der mikrostrukturierten lyotropen Phase der Zusatz solubilisiert wird und inwiefern er die Aggregatform sowie Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten beeinflusst. Bei Zugabe von Elektrolyten und Gastmolekülen treten allgemein folgende Effekte auf (vgl. zum Beispiel Referenzen [38] und [117]).

- (i) Die Solvatisierung der Zusätze in einer lyotropen Phase erniedrigt generell die effektiv der Wirtsphase zur Verfügung stehende Solvenskonzentration. Dies führt zu einer Verkleinerung der Kopfgruppenfläche und einer Zunahme des Packungsparameters, der Aggregatgröße und Aggregatanisotropie. Gemäß der in Abschnitt 3.1.1 skizzierten Theorie von Boden und Gelbart [111] wird die nematische Phase dadurch thermisch stabilisiert. Bei hoher Konzentration des Zusatzes kann insbesondere bei Elektrolytzusätzen deren Solvatisierung soviel Solvens binden, dass die Phase instabil wird und die Amphiphile durch Phasenseparation aus der Lösung ausfallen [117], was als Aussalzen bekannt ist.

- (ii) Bei Micellen aus ionischen Amphiphilen führen ionische Zusätze mit ungleichnamiger Ladung zu einer Abschirmung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen, und zwar sowohl an ein und derselben Micelloberfläche als auch zwischen benachbarten Micellen. Durch die intra-micellare Abschirmung sinkt der Raumbedarf der Kopfgruppen an der Micelloberfläche und der Packungsparameter nimmt zu. Micellen können dadurch wachsen und ihre Gestalt wird stärker anisotrop, wodurch gemäß Boden und Gelbart [111] die thermische Stabilität von nematischen Phasen zunimmt. Mit zunehmender Salzkonzentration kann der Packungsparameter so groß werden, dass die nematische Phase verschwindet – in der Regel zugunsten der lamellaren Phase. Die Abschirmung von inter-micellaren elektrostatischen Abstoßungen führt bei geringen Salzgehalten durch verstärkte attraktive Wechselwirkungen zwischen Micellen zu einer Stabilisierung lyotrop-flüssigkristalliner Phasen [117]. Der Effekt kann sich bei zunehmendem Elektrolytgehalt umkehren, wenn die attraktiven Wechselwirkungen eine Agglomeration der Micellen, das heißt eine Phasentrennung auslösen [117].
- (iii) Gastmoleküle werden in der Regel in die Aggregate eingebaut. Dies kann je nach Gestalt und chemischer Natur des Gastmoleküls unterschiedliche Effekte hervorrufen. Trägt das Gastmolekül zu einer effektiven Vergrößerung der Micelloberfläche bei, zum Beispiel durch Solubilisierung eines kleinen Amphiphilmoleküls in der Micelloberfläche, sinkt der Packungsparameter und eine vorliegende flüssigkristalline Phase wird häufig deutlich zugunsten einer Phase mit kleineren und stärker gekrümmten Aggregaten destabilisiert. Der Zusatz von 1-Decanol wird daher beispielsweise zur Bildung oder Stabilisierung einer nematischen Phase in lyotropen Systemen längerkettiger Phasenbildner eingesetzt. Wird dagegen durch das Gastmolekül das Micellvolumen im Vergleich zur Oberfläche vergrößert, erhöht dies den Packungsparameter und stabilisiert in der Regel den vorliegenden flüssigkristallinen Existenzbereich – ggf. tritt ein Phasenübergang in eine Mesophase mit größeren und weniger gekrümmten Aggregaten auf. Somit kann aus dem Einfluss eines Gastmoleküls auf den Klärpunkt einer nematischen Phase auf dessen Solubilisierungsumgebung geschlossen werden. Sinkt der Klärpunkt, befindet sich das Gastmolekül an der Micelloberfläche. Steigt der Klärpunkt ist das zugesetzte Amphiphil im Micellinneren solubilisiert.

Weitere Informationen zum Einfluss von Elektrolyten finden sich in Referenz [117] und den darin enthaltenen Verweisen. Der Einfluss von Amphiphilzusätzen wird unter anderem in Referenz [83] näher diskutiert.

3.1.3 Stand der Forschung zu Elektrolyteinflüssen auf die chirale Induktion

Die Rolle von elektrostatischen Wechselwirkungen für die chirale Induktion in lyotropen Phasen wurde bisher kaum untersucht. Lediglich zwei experimentelle Arbeiten haben sich nach aktueller Kenntnislage mit der Fragestellung beschäftigt, nämlich durch Messung des Einflusses von Salzzusätzen auf die Helixganghöhe in der N*-Phase.

Goozner *et al.* [74] berichteten über den Einfluss von NH₄Cl auf die Helixganghöhe einer chiral-nematischen Phase bestehend aus dem kationischen Tensid Decylammoniumchlorid (DACl), Wasser und dem amphiphilen, chiralen Dotierstoff Octan-(2S)-aminiumchlorid. Mit steigendem NH₄Cl-Gehalt beobachteten die Autoren bei konstanter absoluter Temperatur eine lineare Abnahme der Helixganghöhe, entsprechend einer salzinduzierten Verstärkung der chiralen Induktion.

Ocak *et al.* [99] variierten den Salzgehalt in drei unterschiedlichen chiral-nematischen Phasen der Systeme DACl/H₂O/(S)-Mandelsäure/NH₄Cl, (S)-Decylserinathydrochlorid/H₂O/NH₄Cl und (RS)-Kalium-N-dodecanoylalaninat (RS-KDDA)/H₂O/S-KDDA/Na₂SO₄. Verglichen bei der gleichen absoluten Temperatur zeigte die Helixganghöhe in allen drei Systemen mit zunehmendem Elektrolytgehalt einen parabolisch ansteigenden Verlauf, entsprechend einer Schwächung der chiralen Wechselwirkungen.

Die Beobachtungen von Ocak *et al.* widersprechen dem Befund der früheren Arbeit von Goozner *et al.* Dabei ist bemerkenswert, dass die gegensätzlichen Effekte an Phasen des gleichen lyotropen Systems DACl/H₂O bei Zusatz des gleichen Salzes NH₄Cl auftraten, allerdings mit unterschiedlichen chiralen Dotierstoffen. Ocak *et al.* erklärten die zur Arbeit von Goozner widersprüchlichen Ergebnisse damit, dass die von Goozner *et al.* verwendete Phase in der Zusammensetzung nicht passend eingestellt gewesen wäre, um bei der niedrigsten Konzentration die kleinste Helixganghöhe aufzuweisen. Diese Argumentation ist allerdings fragwürdig, da die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Systems intrinsisch sind und nicht ‚einstellbar‘. Ocak *et al.* gingen nicht auf den möglichen Einfluss der unterschiedlichen chiralen Dotierstoffe in beiden Phasen ein. Eine Diskussion der beobachteten Salzeffekte auf die Helixganghöhe im Bezug auf den Mechanismus der chiralen Induktion führte keine der beiden Autorengruppen [74, 99].

In beiden Arbeiten fällt auf, dass die Autoren die in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Einflüsse der Elektrolytzusätze auf das Phasenverhalten zwar beobachteten, diese jedoch nicht bei der Messung und Auswertung des Salzeinflusses auf die Helixganghöhe berücksichtigten. Die Abhängigkeit der Helixganghöhe von der absoluten Temperatur und von der temperaturmäßigen Nähe zum Phasenübergang in eine L_α-Phase wurde völlig vernachlässigt. Somit sind die bei konstanter Temperatur erhaltenen Ganghöhen potentiell

nicht allein auf einen Elektrolyteinfluss auf die chirale Induktion zurück zu führen, sondern zumindest teilweise auch auf ein Zusammenspiel des $P(T)$ -Verhaltens mit dem Elektrolyteinfluss auf das Phasenverhalten. Der Hypothese wird in Abschnitt 5.2.2 genauer nachgegangen.

3.1.4 Stand der Forschung zur Rolle der Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs für die chirale Induktion und deren Mechanismus

Die Rolle der Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffmolekülen für deren chirale Induktion in lyotropen chiral-nematischen Phasen und den Mechanismus der chiralen Induktion wurde bereits in einigen Arbeiten diskutiert. Verschiedene Methoden wurden zur experimentellen Untersuchung der Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen eingesetzt. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über den bisherigen Stand der Forschung.

Bereits in der ersten Arbeit über induzierte lyotrope N^* -Phasen von Radley und Saupe sowie in einigen späteren Studien wurde die Solubilisierung von Dotierstoffen in der Micelle oder in der Micelloberfläche als notwendige Bedingung für die chirale Induktion identifiziert [70, 88, 90, 118]. Als Hauptargument wurde angeführt, dass die chirale Induktion von hoch wasserlöslichen Dotierstoffen, die ein relativ geringes Solubilisierungsbestreben in der Micelle erwarten lassen, generell gering ausfällt.

In diesen Arbeiten wurde die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe hauptsächlich ausgehend von deren Struktur und chemischer Natur abgeschätzt. Die Ergebnisse wurden zum Teil durch experimentelle Indizien aus NMR-Experimenten (vgl. Referenz [70]), Röntgenuntersuchungen (vgl. Referenzen [70, 72, 88, 90]) und dem Dotierstoffeinfluss auf das Phasenverhalten entsprechend Abschnitt 3.1.2 (siehe Referenzen [88] und [90]) gestützt.

Pape und Hiltrop folgerten aus Messungen der chiralen Induktion von Dotierstoffen unterschiedlicher Struktur und Polarität, dass im Micellinneren inkorporierte Dotierstoffe generell eine stärkere chirale Induktion aufweisen als an der Micelloberfläche solubilierte Dotierstoffe [22]. Als Begründung führten die Autoren eine mit der Eindringtiefe des Gastmoleküls zunehmende Intensität der chiralen Wechselwirkungen mit den micellbildenden Molekülen an. Die Solubilisierungsumgebung und Eindringtiefe der Dotierstoffe wurden jedoch nur anhand der chemischen Natur des Dotierstoffs sowie aus Dotierstoffeinflüssen auf das Phasenverhalten gemäß Abschnitt 3.1.2 abgeschätzt [83].

Tiefer gehende experimentelle Ansätze zur Klärung der Dotierstoffsolubilisierung und deren Rolle für die chirale Induktion finden sich in den Dissertationen von Figgemeier [119] und Pape [120]. Die Ergebnisse wurden bislang nicht veröffentlicht. Zur Lokalisierung der Dotierstoffe verwendete Figgemeier [119] eine UV/Vis-spektroskopische Methode und Pape Zirkulardichroismus (CD, engl. *circular dichroism*)-sowie NMR-Spektroskopie. Die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe und deren

Eindringtiefe in die Micellen konnte nur mit relativ großen Unsicherheiten bestimmt werden (vgl. Abschnitt 6.1). Eine Korrelation von Solubilisierungsumgebung mit der Stärke der chiralen Induktion der Dotierstoffe wurde nicht gefunden.

Zusammenhänge zwischen dem Mechanismus der chiralen Induktion und der jeweiligen Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs wurden von mehreren Autoren diskutiert. Radley und Saupe [70] nahmen an, dass eine Solubilisierung des Dotierstoffs in der Micelloberfläche für dispersive chirale Wechselwirkungen zwischen Dotierstoffen in benachbarten Micellen gemäß Mechanismus (A) (siehe Abschnitt 1.2.3.1) günstig wäre. Eine Solubilisierung des Dotierstoffs im Micellinneren soll dagegen für sterische chirale Wechselwirkungen des Dotierstoffs mit den Micellbildnern und für eine effektive chirale Verformung der Micelle gemäß Mechanismus (B) (siehe Abschnitt 1.2.3.1) förderlich sein.

Figueiredo Neto und Mitarbeiter postulierten ebenfalls unterschiedliche Mechanismen der chiralen Induktion für im Micellinneren und in der Micelloberfläche solubilierte Dotierstoffe, präsentierten jedoch keine Ansätze, wie die Induktionsmechanismen im Einzelnen aussehen sollen [121]. Die Autoren schlugen eine Klassifizierung von Dotierstoffen in „intrinsische“ (in der Micelle inkorporierte) und „extrinsische“ (außen an der Micelle angebundene) Dotierstoffe vor [122]. Diese Klassifizierung hat sich allerdings nicht durchgesetzt, zumal der Begriff der intrinsisch chiral-nematischen Phase bereits für N*-Phasen aus chiralen Phasenbildnern belegt war (siehe Abschnitt 1.2.1).

Henriques Do Aido *et al.* [123] nahmen ebenfalls einen Zusammenhang von der Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs und dem auftretenden chiralen Wechselwirkungsmechanismus an. Sie untersuchten die induzierte Helixhändigkeit diverser Dotierstoffe in verschiedenen Wirtsphasen. Die Helixhändigkeit zeigte sich bei Solubilisierung des Dotierstoffs im Micellinneren unabhängig von der Wirtsphase, variierte jedoch bei Dotierstoffsolubilisierung in der Micelloberfläche als Funktion der Kopfgruppe des jeweiligen Micellbildners. Ansätze für die jeweiligen Mechanismen der chiralen Induktion diskutierten die Autoren nicht. Die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe wurde nur anhand deren chemischen Natur abgeschätzt.

Eine Schwäche aller bisher genannten Arbeiten besteht in der genauen Bestimmung der Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs in der chiral-nematischen Phase. Insbesondere ist die Eindringtiefe des Dotierstoffs in eine Micelle experimentell nicht leicht zugänglich. Die in diesem Abschnitt angesprochenen Methoden zur Bestimmung der Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen werden in Abschnitt 6.1 genauer dargestellt und im Bezug auf Stärken und Schwächen kritisch beleuchtet.

3.2 Theoretische Modelle zur chiralen Induktion

In diesem Kapitel werden die für lyotrope und thermotrope Flüssigkristalle entwickelten theoretischen Modelle zur chiral-nematischen Phase und der chiralen Induktion in ihren

Grundzügen dargestellt. Dabei soll im Wesentlichen ein Überblick über die physikalischen Grundgedanken der verschiedenen Modelle gegeben werden. Im Fokus stehen dabei die in dieser Arbeit zur Interpretation experimenteller Ergebnisse genutzten Theorien.

3.2.1 Lyotrope N*-Phasen

Bereits in der ersten Untersuchung der chiralen Induktion in lyotropen N*-Phasen stellten Radley und Saupe [70] eine theoretische Beschreibung der lyotropen chiral-nematischen Phase vor. Die Autoren postulierten zwei mögliche Mechanismen der chiralen Induktion, nämlich einerseits sterische chirale Wechselwirkungen zwischen chiral-verdrillten Micellen und andererseits dispersive chirale Wechselwirkungen zwischen chiralen Molekülen benachbarter Micellen (vgl. Abschnitt 1.2.3).

Für den dispersiven Induktionsmechanismus entwickelten die Autoren einen theoretischen Ansatz. Darin formulierten sie auf Grundlage der allgemeinen Beschreibung des chiral-nematischen Zustands als elastisch verdrilltes Kontinuum nach Franck und Oseen (siehe zum Beispiel Referenzen [124] und [125]) einen Ausdruck für den energetischen Beitrag chiraler dispersiver Paarwechselwirkungen zur Verdrillung. Das Paarpotential wurde nicht weiter spezifiziert.

Erwähnenswert bezüglich des Ansatzes von Radley und Saupe [70] ist die Berücksichtigung der effektiv in einer Micelle solubilisierten Konzentration an chiraalem Dotierstoff, ausgedrückt durch einen Verteilungskoeffizienten, als Skalierungsfaktor für den Beitrag der dispersiven chiralen Wechselwirkungen. Die Autoren nehmen somit an, dass chirale Dotierstoffe ihre Chiralität nur dann auf die Phase übertragen können, wenn das chirale Molekül in der Micelle solubilisiert ist. Je nach Löslichkeit eines Dotierstoffs im Solvens könnte somit die chirale Induktion variieren.

Eine weitergehende Beschreibung der lyotropen N*-Phase stellt der Ansatz von Osipov dar. Dieser Ansatz berücksichtigt sowohl dispersive als auch sterische chirale Wechselwirkungen und stellt somit einen Zusammenhang zwischen der physikalischen Natur der chiralen Wechselwirkungen, das heißt also dem Mechanismus der chiralen Induktion, und der experimentell gut zugänglichen Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe P auf. Die Korrelation wird in Abschnitt 5.2.3 zur Interpretation des chiralen Induktionsmechanismus verwendet. In diesem Abschnitt sollen die Grundidee des Osipov'schen Ansatzes dargestellt und das später verwendete theoretische $P(T)$ -Verhalten hergeleitet werden (vgl. Referenzen [82] und [126]).

Osipov'sches Modell der lyotropen N-Phase*

Ausgangspunkt der Osipov'schen Beschreibung ist das Charakteristikum der chiral-nematischen Phase, dass der energetisch günstigste Zustand eine helikoidale Verdrillung des Direktorfeldes aufweist. Da für eine Deformierung des Direktorfeldes im allgemeinen Energie aufgewendet werden muss, liegt der Schluss nahe, dass die Chiralität der Phase

einen kompensierenden energetischen Beitrag liefert. Die Freie Energie der elastischen Verdrillung eines Volumenelements wird demnach als Summe der elastischen Deformierungsenergie und des chiralen Beitrags angesetzt.

Für die theoretische Beschreibung der Deformierungsenergie kann die flüssigkristalline Phase als Kontinuum angenähert werden, da die Reichweite der Deformierung sehr groß gegenüber der Molekül- bzw. Micellgröße ist. Das heißt die Phasenbausteine werden durch die makroskopische Helixbildung selbst nicht deformiert. Aus der Kontinuumstheorie kann für die Freie Energiedichte $F_{\text{Verdrillung}}$ der homogenen Verdrillung einer chiral-nematischen Phase folgender Zusammenhang aufgestellt werden [127]

$$F_{\text{Verdrillung}} = \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \lambda (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}), \quad (3.3)$$

wobei \mathbf{n} den nematischen Direktor darstellt. Die Notation rot für den Operator der Ableitung nach allen drei Raumrichtungen ist gleichbedeutend mit der im englischsprachigen Raum gebräuchlichen Notation curl (vgl. Referenz [125]).

Der erste Term repräsentiert die elastische Verdrillungsdeformation eines nematischen Flüssigkristalls analog zum Hook'schen Gesetz (vgl. zum Beispiel Referenzen [124] und [125]). Die elastische Konstante K_{22} charakterisiert die Verdrillbarkeit des Materials und ist als positive Größe definiert, da in nicht-chiralen nematischen Phasen der unverdrillte Zustand der energetisch günstigste ist.

Der zweite Term repräsentiert den Beitrag der Chiralität zur Verdrillung, wobei der Parameter λ die chiralen Eigenschaften des Materials beinhaltet. Bei Austausch der Enantiomeren wechselt λ das Vorzeichen und verschwindet in nicht-chiralen Systemen. Mathematisch wird die ‚Chiralität‘ des Parameters dadurch umgesetzt, dass λ ein Pseudoskalar ist, das heißt ein Skalar, der bei Inversion des Koordinatensystems gleich einem Vektor sein Vorzeichen wechselt. Die Größe $\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}$ ist ebenfalls ein Pseudoskalar und als linearer Term der Freien Energiedichte in der nicht-chiralen nematischen Phase nicht erlaubt, da diese zentrosymmetrisch ist [124].

Das Verhältnis der elastischen Konstanten der Verdrillung K_{22} und des material-spezifischen Chiralitätsparameters λ führt direkt zur Helixganghöhe P der cholesterischen Phase [124, 127].

$$P = 2\pi K_{22} / \lambda. \quad (3.4)$$

Diese Beziehung wird später in diesem Kapitel als Grundlage für die Herleitung der Temperaturabhängigkeit von P verwendet.

Zur Beschreibung der chiral-nematischen lyotrop-micellaren Phase stellt Osipov die Micellen vereinfachend als harte Körper dar, die mit einem polarisierbaren Dielektrikum gefüllt sind. Das Lösungsmittel zwischen den Micellen wird als isotropes dielektrisches Bad repräsentiert. Osipov beschreibt die Energie der chiral-nematischen Phase mittels einer Molekularfeldnäherung, das heißt die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen

werden als Interaktionen eines Teilchens mit dem gemittelten Potential der umgebenden Teilchen angenähert. Dabei berücksichtigt Osipov drei Beiträge zur Freien Energie, nämlich

- den Entropieverlust durch die lokale nematische Orientierungsfernordnung der Teilchen, (Orientierungsentropie),
- den Energiebeitrag durch die dispersiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, das heißt attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen induzierten Dipolen, (Kohäsionsenergie),
- und den Entropieverlust durch anisotrope sterische Abstoßungen benachbarter Teilchen, welche sich räumlich nicht durchdringen können, (Packungsentropie) [126, 127].

Letztere, zur Packungsentropie führenden Abstoßungen werden oft als *excluded volume effects* (engl. für Ausschlussvolumeneffekte) bezeichnet und schränken die Anzahl der lokalen Orientierungsmöglichkeiten anisotroper Teilchen ein.

Die molekulare Chiralität in der Phase lässt sich in die Freie Energie einerseits über den Beitrag der dispersiven inter-partikulären Wechselwirkungen in Form chiraler höherer Wechselwirkungsterme einbringen, sowie andererseits über die Packungsentropie durch Annahme einer chiralen Gestalt der Teilchen. Beide Wege stellen einen möglichen Mechanismus der chiralen Induktion dar.

Osipov führte eine Entwicklung der Freien Energie in Gradienten der Orientierungsverteilungsfunktion durch. Die Orientierungsverteilungsfunktion (*ODF*) spiegelt die reale Güte der Orientierungsfernordnung einer flüssigkristallinen Phase wider, indem sie angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Hauptträgheitsachse eines Phasenbausteins um einen bestimmten Winkel vom Direktor (der mittleren Ausrichtung aller Moleküle) abweicht. Die *ODF* ist zum Beispiel über Röntgenbeugungsexperimente zugänglich.

Dadurch zeigte er, dass der materialspezifische Chiralitätsparameter λ geschrieben werden kann als [128]

$$\lambda = \lambda_{\text{att}} + \lambda_{\text{s}} k_{\text{B}} T, \quad (3.5)$$

wobei k_{B} die Boltzmannkonstante darstellt, λ_{att} den chiralen Anteil des dispersiv-attraktiven Wechselwirkungspotentials zwischen den Teilchen beinhaltet und λ_{s} die chiralen sterischen Wechselwirkungen aufgrund einer chiralen Gestalt der Teilchen beschreibt.

Man bemerkt, dass somit der Osipov'sche Ansatz die von Radley und Saupe [70] ursprünglich vorgeschlagenen und phänomenologisch motivierten Mechanismen der chiralen Induktion, nämlich dispersive und sterische chirale Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 1.2.3), in einem Modell zusammenführt. Die beiden Mechanismen von Radley und Saupe können als Grenzfälle des Osipov'schen Modells aufgefasst werden.

Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe

Die Helixganghöhe ist gemäß Gleichung (3.4) das Verhältnis der elastischen Konstanten der Verdrillung K_{22} und des materialspezifischen Chiralitätsparameters λ . Beide Parameter sind temperaturabhängig, wobei für die Temperaturabhängigkeit von λ gemäß Osipov der Zusammenhang in Gleichung (3.5) gilt. Für die Temperaturabhängigkeit von K_{22} wurden ein analoger Ausdruck gefunden [129], nämlich

$$K_{22} = K_{\text{att}} + K_s k_B T. \quad (3.6)$$

K_{att} wird von den attraktiven Kohäsionswechselwirkungen bestimmt und K_s durch abstoßende Packungseffekte. Gleichung (3.4) kann durch Einsetzen von Gleichungen (3.5) und (3.6) folgendermaßen geschrieben werden

$$P = 2\pi \frac{K_{\text{att}} + K_s k_B T}{\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T}, \quad (3.7)$$

was die allgemeine Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe einer chiral-nematischen Phase im Osipov'schen Modell darstellt.

Wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben, werden in lyotropen chiral-nematischen Phasen zwei unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe beobachtet. Im einen Fall steigt die Helixganghöhe linear mit der Temperatur an, im anderen Fall nimmt sie hyperbolisch vom Phasenübergang aus der Tieftemperaturphase her mit der Temperatur ab (siehe Abbildung 1.5).

Mathematisch lassen sich beide Temperaturabhängigkeiten als Grenzfälle aus Gleichung (3.7) ableiten. Dominiert λ_{att} den Nenner in Gleichung (3.7), das heißt beruht die chirale Induktion hauptsächlich auf dispersiven chiralen Wechselwirkungen entsprechend Mechanismus (A) nach Radley und Saupe [70], gibt sich zwanglos eine lineare Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe gemäß

$$P = 2\pi K_s k_B T + 2\pi \frac{K_{\text{att}}}{\lambda_{\text{att}}}. \quad (3.8)$$

Gilt im umgekehrten Extremfall dagegen $\lambda_{\text{att}} \ll \lambda_s k_B T$, das heißt dominieren sterische chirale Wechselwirkungen entsprechend Mechanismus (B) nach Radley und Saupe, resultiert ein hyperbolisches $P(T)$ -Verhalten gemäß

$$P = 2\pi \frac{K_{\text{att}}}{\lambda_s k_B T}, \quad (3.9)$$

sofern gleichzeitig gilt $K_{\text{att}} \gg K_s k_B T$, wovon in der Regel ausgegangen werden kann. Allerdings muss beachtet werden, dass Gleichung (3.7) nur für den ungestörten Zustand der chiral-nematischen Phase gilt, das heißt temperaturmäßig ausreichend entfernt vom Phasenübergang in eine lamellare Tieftemperaturphase, in deren Nähe das $P(T)$ -Verhalten durch einen Vorumwandlungseffekt stark beeinflusst werden kann.

Eine zur Interpretation des Mechanismus der chiralen Induktion nützliche vereinfachte Form der allgemeinen Gleichung (3.7) lässt sich dadurch erreichen, dass sich in lyotropen chiral-nematischen Phasen die Helixganghöhe in der Regel nur wenig mit der Temperatur ändert. Somit kann Gleichung (3.7) durch eine Taylorreihe zur Basis $T - T_0$ angenähert werden, wobei T_0 eine beliebige Temperatur nahe T ist (vgl. Referenz [170]). Führt man die Reihenentwicklung bis zum zweiten Glied durch, erhält man folgende Näherung für die Helixganghöhe P

$$P = 2\pi \frac{K_{\text{att}} + K_s k_B T_0}{\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0} + 2\pi \frac{k_B K_{\text{att}} K_s (\lambda_{\text{att}} / K_{\text{att}} - \lambda_s / K_s)}{(\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0)^2} (T - T_0). \quad (3.10)$$

Der zweite Term in Gleichung (3.10) zeigt deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe von den relativen Anteilen dispersiver und sterischer Wechselwirkungen, nämlich der Differenz $\lambda_{\text{att}} / K_{\text{att}} - \lambda_s / K_s$ abhängt. Somit ermöglicht die Osipov'sche Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe die Beurteilung des Mechanismus der chiralen Induktion eines Systems mittels einer experimentell gut zugänglichen Größe, nämlich $P(T)$.

Wie bereits erwähnt, wird nahe des Phasenübergangs in eine lamellare Tieftemperatur das $P(T)$ -Verhalten in der Regel durch einen Vorumwandlungseffekt bestimmt, der zu einem stark hyperbolischen Anstieg der Helixganghöhe führt. Das Phänomen hängt nicht mit der Natur der chiralen Wechselwirkungen zusammen, sondern mit der Symmetrie und Schichtstruktur der Tieftemperaturphase, in der eine helixförmige Modulation des Direktorfeldes nicht realisiert werden kann.

Um das $P(T)$ -Verhalten über den gesamten temperaturmäßigen Existenzbereich der chiral-nematischen lyotropen Phase zu erhalten, muss der Vorumwandlungseffekt in Gleichung (3.7) als zusätzlicher Term berücksichtigt werden. Dieser soll hier kurz hergeleitet werden.

Die Vorumwandlungserscheinung wurde zuerst an thermotropen N*-Phasen mit einer smektischen A-Phase als Tieftemperaturphase beobachtet und theoretisch beschrieben [124, 130]. Er tritt genauso in lyotropen Systemen auf, da die thermotrope smektische A-Phase und die lyotrope lamellare Phase isosymmetrisch sind.

Der Vorumwandlungseffekt besteht darin, dass sich in der nematischen Phase nahe der lamellaren bzw. smektischen A-Phase Inseln mit Schichtstruktur ausbilden. In diesen Bereichen, die von ihrem Entdecker, dem Kristallographen Adrian de Vries, als cybotaktische Gruppen bezeichnet wurden [131], nehmen die Phasenbausteine zusätzlich zur nematischen Orientierungsfernordnung eine Positionsnahordnung ein, deren räumliche Ausdehnung durch die Kohärenzlänge ξ charakterisiert ist. Mit sinkender Temperatur nehmen die cybotaktischen Gruppen an Größe zu und die Kohärenzlänge divergiert gemäß

$$\xi = \xi_0 (T/T_c - 1)^{-\nu} \quad (3.11)$$

gegen eine kritische Temperatur T_c . Letztere entspricht im Falle eines Phasenübergangs zweiter Ordnung nach Ehrenfest der Übergangstemperatur in die Tieftemperaturphase und im Falle einer Phasenumwandlung erster Ordnung derjenigen Temperatur, bis zu der die chiral-nematische Phase maximal unterkühlt werden kann.

Für den kritischen Exponenten ν wurden in thermotropen Flüssigkristallen experimentell Werte zwischen 0,5 und 0,7 gemessen [79 - 81]. Unter der Annahme, dass sich der Flüssigkristall wie flüssiges Helium verhält, beträgt der Exponent theoretisch $\frac{2}{3}$ [124] und hat bei Anwendung einer Molekularfeldtheorie von de Gennes und Prost [124] sowie eines kürzlich entwickelten Modells von Yoon *et al.* [132] einen Wert von 0,5.

Die hochgeordneten cybotaktischen Gruppen schränken die Elastizität der chiral-nematischen Phase ein und damit auch die Verdrillbarkeit der Phase. Die Elastizität wird nahe dem Phasenübergang durch den Einfluss der cybotaktischen Gruppen dominiert, sodass mit abnehmender Temperatur K_{22} proportional zur Kohärenzlänge ξ gegen T_c divergiert. Man kann annehmen, dass der materialspezifische Chiralitätsparameter λ von der Temperatur und dem Ordnungszustand der Phase, das heißt von der Bildung cybotaktischer Gruppen, wenig beeinflusst wird. Insgesamt bestimmt daher die Divergenz der verdrillungselastischen Konstante nahe des Phasenübergangs in die Tieftemperaturphase die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe gemäß

$$P = P_0 + \kappa(T/T_c - 1)^{-\nu}, \quad (3.12)$$

wobei P_0 die ungestörte Ganghöhe ohne Vorumwandlungseffekt darstellt, κ die elastische Konstante der Verdrillung beinhaltet und ν der kritische Exponent der Kohärenzlänge der cybotaktischen Gruppen ist.

Gleichung (3.12) beschreibt eine hyperbolische $P(T)$ -Funktion, wie sie häufig experimentell gefunden wird. Dieses $P(T)$ -Verhalten gilt jedoch nur in der Nähe des Phasenübergangs in eine positionsferngeordnete, flüssigkristalline Tieftemperaturphase. Grenzt die chiral-nematische Phase dagegen bei tiefer Temperatur an eine kristalline Phase, wird experimentell kein hyperbolischer Verlauf sondern eine linear mit der Temperatur ansteigende $P(T)$ -Funktion beobachtet [126].

Die über den gesamten Temperaturbereich der N*-Phase gültige Funktion für die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe ergibt sich als Summe von Gleichungen (3.10) und (3.12) wie folgt

$$P = \kappa(T/T_c - 1)^{-\nu} + a + bT, \quad (3.13)$$

wobei

$$a = 2\pi \frac{K_{\text{att}} + K_s k_B T_0}{\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0} - 2\pi T_0 \frac{k_B K_{\text{att}} K_s (\lambda_{\text{att}} / K_{\text{att}} - \lambda_s / K_s)}{(\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0)^2};$$

$$b = 2\pi \frac{k_B K_{\text{att}} K_s (\lambda_{\text{att}} / K_{\text{att}} - \lambda_s / K_s)}{(\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0)^2}.$$

Man beachte, dass P_0 in Gleichung (3.12) durch die Hinzunahme von Gleichung (3.10) physikalisch obsolet wird.

Gleichung (3.13) wird als Grundlage für die Interpretationen der experimentell erhaltenen $P(T)$ -Daten im Hinblick auf den Mechanismus der chiralen Induktion in Veröffentlichung I und in Abschnitt 5.2.3 verwendet.

3.2.2 Thermotrope N*-Phasen

In diesem Abschnitt wird zunächst eine Übersicht der vorhandenen Ansätze zur theoretischen Beschreibung der thermotropen N*-Phase bzw. der chiralen Induktion in thermotropen Flüssigkristallen gegeben. Genauer beleuchtet werden die Modelle von Nordio und Kuball, die eine allgemeine Verknüpfung der Gestalt eines chiralen Dotierstoffes und seines Ordnungszustandes in einer Wirtsphase mit der induzierten HTP herstellen. Der Ansatz ist prinzipiell auch auf lyotrope Phasen anwendbar und führt außerdem direkt zur Rolle der Dynamik chiraler Gastmoleküle für die chirale Induktion. Dieser Aspekt wird in der vorliegenden Arbeit erstmals untersucht (vgl. Kapitel 6).

Übersicht der Modelle in thermotropen N-Phasen*

Zur theoretischen Beschreibung der chiral-nematischen Phase thermotroper Flüssigkristallen werden seit den 60iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts diverse phänomenologische und molekular-statistische Ansätze verfolgt. Eine Übersicht erhält man zum Beispiel in Referenzen [133], [85] und [60].

Die chirale Induktion wird vorwiegend anhand dispersiver chiraler Wechselwirkungen beschrieben [134 - 138]. Die Ansätze orientieren sich dabei meist an der Maier-Saupe-Theorie der flüssigkristallinen Phasenbildung [139]. Diese leitet innerhalb einer Molekularfeldnäherung die nematische Ordnung aus der anisotropen Polarisierbarkeit der Moleküle, das heißt aus anisotropen molekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ab. Die Chiralität wird in der Regel als Symmetrieargument in höhere Wechselwirkungsterme eingebracht.

Neben dispersiven werden auch sterische chirale Wechselwirkungen als Ursache für die Helixbildung diskutiert. Bereits 1962 interpretierten Sackmann *et al.* die Helixbildung in intrinsisch chiralen Phasen als Konsequenz der Packung chiraler Moleküle, die als schraubenähnliche, verdrillte Moleküle aufgefasst wurden (engl. *screw model*) [92].

Das Modell der sterisch-chiralen Wechselwirkungen wurde später auch auf induzierte Phasen ausgeweitet, indem eine Übertragung der chiralen Molekülkonformation des Gastmoleküls auf nicht-chirale Nachbarmoleküle angenommen wurde (vgl. zum Beispiel Gottarelli *et al.* [140]).

In anderen theoretischen Modellen der N*-Phase wurde angenommen, dass die Chiralität zu anharmonischen Rotationsschwingungen der Moleküle [141] oder zu einer asymmetrischen Rotation der Molekülhauptträgheitsachse zwischen bestimmten Vorzugs-

orientierungen [61] führt. Diese beiden Mechanismen wurden jedoch später nicht weiter verfolgt.

Mittels der beschriebenen Modelle wurden verschiedene experimentelle Phänomene thermotroper chiral-nematischer Phasen erfolgreich beschrieben. Eine allgemeingültige Korrelationen zwischen Eigenschaften des chiralen Dotierstoffs, der nematischen Wirtsphase und der tatsächlich auftretenden chiralen Induktion (gemessen als *HTP*) stellen die beiden Konzepte von Nordio und Kuball zur Berechnung der *HTP* dar.

Modelle von Nordio und Kuball

Nordio und Mitarbeiter entwickelten eine phänomenologische Theorie [100, 142 - 145] der chiral-nematischen Phase. Dabei war das Ziel die Vorhersage der *HTP* und deren Vorzeichen einer induziert chiral-nematischen Phase aus Eigenschaften des chiralen Gastmoleküls und der Wirtsphase [100].

Im Nordio'schen Modell wird die nematische Wirtsphase als Lösungsmittel für die chiralen Moleküle verstanden und als Kontinuum angenähert. Wie oben bereits erwähnt, ist dies bei der in der Regel geringen Molekülgröße gegenüber der induzierten Helixganghöhe gerechtfertigt. Der Phase wird ein Orientierungspotential zugeschrieben, durch welches das Gastmolekül in der Phase ausgerichtet wird [144]. Die Wechselwirkungen sollen dabei einzig über die Oberfläche des chiralen Gastmoleküls vermittelt werden, weshalb das Nordio'sche Modell auch als *surface model* bekannt ist [60]. Das Vermögen der Phase zu dieser Oberflächenwechselwirkung hängt vom Ordnungsgrad der Phase ab [146].

Das Gastmolekül wird nur durch seine Oberflächeneigenschaften charakterisiert, die allein von der Gestalt des Moleküls abhängen. Die Oberflächeneigenschaften werden durch zwei tensorielle Größen beschrieben, wobei der nicht-chirale *surface*-Tensor die Orientierbarkeit des Moleküls und der chirale *helicity*-Tensor die chiralen Eigenschaften beinhaltet. Der Begriff ‚Helizität‘ wird hier als Synonym für ‚Händigkeit‘ gebraucht.

Aus beiden Tensoren kann auf einfache Weise ein Chiralitätsparameter gewonnen werden, der die Chiralität der äußeren Form quantifiziert [100]. Dabei zeigt ein sterisch gehindertes, konformativ chirales Binaphthyl einen viel größeren Wert des Chiralitätsparameters als ein näherungsweise sphärisches chirales Molekül. Die Chiralität eines Gastmoleküls wird allein durch die äußere Molekülgestalt repräsentiert, welche bei vorgegebener Molekülkonformation aus den van-der-Waalsradien zugänglich ist [147].

Der Mechanismus der chiralen Induktion besteht gemäß Nordio und Mitarbeitern darin, dass die chiral verzerrte Oberfläche des chiralen Gastmoleküls ein Drehmoment auf den lokalen Direktor ausübt, welches durch die Elastizität der Wirtsphase auf das makroskopische Medium übertragen wird [100]. Somit werden hier sterische Wechselwirkungen zwischen Molekülen zur Übermittlung chiraler Information besonders betont.

Nordio und Mitarbeiter leiteten unter Verwendung statistischer Thermodynamik aus dem angenommenen Orientierungspotential der Wirtsphase einen Ausdruck her, der die *HTP* eines Dotierstoff-Wirtsphasen-Systems direkt mit den chiralen Gastmoleküleigenschaften und diversen Eigenschaften der Wirtsphase verknüpft:

$$HTP = \frac{RT\varepsilon}{2\pi K_{22}V_m} Q. \quad (3.14)$$

Dabei sind R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, K_{22} die Verdrillungselastizität der Wirtsphase, ε das Orientierungsvermögen der Wirtsphase und V_m dessen Molvolumen. Der Chiralitäts- und Ordnungsparameter Q enthält alle Eigenschaften des chiralen Gastmoleküls, die für die chirale Induktion von Bedeutung sind. Dies sind die chiralen Eigenschaften des Gastmoleküls (*helicity*-Tensor), dessen Orientierungsordnungszustand bezüglich der lokalen Direktororientierung sowie bei flexiblen chiralen Molekülen auch das Konformerengleichgewicht [100, 143].

Kuball und Mitarbeiter identifizierten auf experimentellem Weg die gleichen Eigenschaften des Dotierstoffs als entscheidend für die chirale Induktion wie Nordio, nämlich die äußere Gestalt des Dotierstoffs, die Dotierstofforientierung bezüglich des lokalen Direktors und die Dotierstoffkonformation [60]. Dies ergaben systematische Untersuchungen an zahlreichen Dotierstoffen in diversen nematischen Phasen mittels chiroptischer Methoden, wie insbesondere des Zirkulardichroismus anisotroper Systeme, und die Korrelation der Befunde mit gemessenen *HTP*-Werten.

Der Ansatz zur Berechnung der *HTP* nach Kuball ist mathematisch analog zur Beschreibung des anisotropen Zirkulardichroismus. Dabei wird allgemein eine makroskopische, tensorielle Eigenschaft Y_{kl} (Indizes beziehen sich auf das makroskopische Koordinatensystem) aus einer molekularen, tensoriellen Eigenschaft M_{ij} (Indizes beziehen sich auf das molekulare Koordinatensystem) durch die Transformationskoeffizienten a_{ijkl} gemäß

$$Y_{kl} = \sum_{i,j,k,l=1}^3 a_{ijkl} M_{ij} \quad (3.15)$$

erhalten. Die Zahlen eins bis drei repräsentieren die kartesischen Raumrichtungen x_1 , x_2 und x_3 . Für die *HTP* ergibt sich nach Kuball ein Ausdruck, in dem die Orientierungsordnung der chiralen Moleküle bezüglich der Wirtsphase durch die Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} repräsentiert wird und im Chiralitätswechselwirkungstensor W_{ij} die chiralen Eigenschaften des Gastmoleküls sowie die anisotropen Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und Wirtsphase enthalten sind:

$$HTP = \sum_{i,j=1}^3 g_{ij33} W_{ij}, \quad (3.16)$$

Aufgrund der uniaxialen Symmetrie der lokal nematischen Phase geht bei Wahl der makroskopischen x_3 -Achse parallel zum Direktor g_{ijkl} in g_{ij33} über.

Die Orientierungsverteilungskoeffizienten wurden mittels NMR-Spektroskopie für verschiedene Temperaturen ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten sowie der Temperaturabhängigkeit der *HTP* wurden wiederum die Matrixelemente des Chiralitätswechselwirkungstensors durch multiple Regression der Messdaten erhalten [60, 66, 148]. Tatsächlich wurde eine gute Übereinstimmung der aus Gleichung (3.16) berechneten *HTP*-Werte mit den gemessenen erhalten.

Überdies behebt der Kuball'sche Ansatz eine Schwäche des Nordio'schen Modells, in dem die *HTP* aufgrund der mathematischen Form des *helicity*-Tensors bei isotroper Orientierungsverteilung der chiralen Moleküle in einer nematischen Phase Null wird, obwohl die Chiralität nicht verschwunden ist.

In beiden Ansätzen von Nordio und von Kuball wird die *HTP* jeweils aus der Orientierung des chiralen Gastmoleküls bezüglich der Phasensymmetrie und der Gastmolekülkonformation berechnet. In einer realen Phase unterliegen beide Faktoren einer gewissen Verteilungsfunktion, sodass Gleichungen (3.14) und (3.16) streng genommen nur für einen einzelnen Zustand bzw. ein spezifisches Molekül i gelten. Der makroskopische *HTP*-Wert setzt sich demnach aus den Einzelbeiträgen der Moleküle zusammen, und zwar im einfachsten Fall vernachlässigbarer Wechselwirkungen zwischen den chiralen Molekülen als Summe der molekularen HTP_i Werte gewichtet mit dem Molenbruch x_i des jeweiligen Orientierungs- und Konformationszustands [60] gemäß

$$HTP = \sum_i HTP_i x_i. \quad (3.17)$$

Da die *HTP* eine chirale Messgröße ist, wechseln auch die HTP_i -Werte für gleiche Zustände i beim Austausch der Enantiomere das Vorzeichen. Damit lässt sich leicht plausibilisieren, dass in einer racemischen chiral-nematische Phase, in der beide Enantiomere eines chiralen Moleküls in gleicher Konzentration vorliegen, keine chirale Induktion beobachtet wird [143].

Die von Nordio und Kuball identifizierten Aspekte des Orientierungs- und Konformationszustands eines Dotierstoffs für dessen effektive *HTP* sollten prinzipiell auch auf induziert-chirale lyotrop-nematische Phasen übertragbar sein. Wie in Abschnitt 1.2.3.4 bereits erwähnt, lässt dies erwarten, dass auch die Dotierstoffdynamik und insbesondere deren Anisotropie die makroskopisch wirksame chirale Induktion beeinflussen. Dies wird in dieser Arbeit zum ersten Mal evaluiert (vgl. Abschnitt 6.4.2).

4 Experimentelles und Methoden

4.1 Materialien und Probenvorbereitung

4.1.1 Verwendete Substanzen

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Sofern in Abschnitt 4.1.2 nicht anders angegeben, wurden die Substanzen ohne weitere Vorbehandlung zur Präparation der lyotropen Systeme eingesetzt.

Man beachte, dass sich für die Benennung flüssigkristallbildender Substanzen in der von Interdisziplinarität geprägten Flüssigkristallforschung die Verwendung handlicher Akronyme anstelle der langen chemischen Bezeichnungen etabliert haben. Dieser Konvention wird auch in dieser Arbeit gefolgt.

Tabelle 4.1: Verwendete Substanzen, deren Reinheit und Bezugsquellen.

	Substanz	Reinheit	Quelle
Lösungsmittel	H ₂ O	bidest.	ⁱ
CsPFO-Systeme (vgl. Kapitel 5)	Cäsiumperfluorooctanoat (CsPFO)		ⁱⁱ
	(<i>R</i>)-Leucin (<i>R</i> -Leu)	> 99 %, 97 % <i>ee</i>	Aldrich
	CsCl	99,9 %	Aldrich
CDEA-Systeme (vgl. Kapitel 6)	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -ethyl-hexadecyl- ammoniumbromid (CDEA ⁱⁱⁱ)	> 98 %	Merck
	1-Decanol (DOH)	> 99 %	Merck
	(<i>R</i>)-(-)-2-Hydroxy-2-phenylethansäure (<i>R</i> -Mandelsäure, <i>R</i> -MA ^{iv})	> 99 %, >98 % <i>ee</i>	Merck
	(<i>R</i>)-(+)-2-Hydroxy-3-phenylpropansäure (<i>R</i> -Phenylmilchsäure, <i>R</i> -PLA ^{iv})	98 %	Aldrich
	(<i>R</i>)-(-)-2-Hydroxy-4-phenylbutansäure (<i>R</i> -HPBA)	> 99 %	Fluka

ⁱ Bidestilliertes Wasser wurde von Frau G. Bräuning, Frau B. Feucht, Frau A. Hirtler, Frau B. Omiecienski, Frau D. Zauser und zur Verfügung gestellt.

ⁱⁱ CsPFO wurde von Herrn M. Mateescu gemäß den Referenzen [117] hergestellt [149]. Für alle Versuche wurde dieselbe Charge verwendet.

ⁱⁱⁱ Die Abkürzung ist von der veralteten Bezeichnung Cetyldimethylethylammoniumbromid abgeleitet. Weitere gebräuchliche Abkürzungen des Moleküls lauten CDEABr, CEDAB, HDEA.

^{iv} Die Abkürzungen stammen von den englischen Bezeichnungen mandelic acid bzw. phenyllactic acid.

4.1.2 Herstellung der Probelösungen

Es wurde jeweils eine Stammlösung der Wirtsphasen CsPFO/H₂O und CDEA/DOH/H₂O hergestellt und die Zusätze (Elektrolyt, chiraler Dotierstoff) zu kleinen Portionen der jeweiligen Stammlösung gegeben. Die Konzentrationen der hergestellten Probelösungen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Der absolute Fehler der Elektrolytkonzentrationen für die CsPFO-Systeme beträgt zwischen ± 0,5 % (für die höchste CsCl-Konzentration) und ± 2 % (für die niedrigste CsCl-Konzentration). Der absolute Fehler der Dotierstoffkonzentrationen in den CDEA-Systemen liegt unter ± 1 %.

Zur Einwaage wurde eine Waage des Fabrikats *DeltaRange 120* (FA Mettler-Toledo) verwendet. Für größere Probenmengen (1 bis 20 ml) der flüssigkristallinen Systeme wurden die Komponenten direkt in eine Spritze eingewogen, die mit einer zweiten über einen Adapter verbunden war. Durch Hin- und Herdrücken der Spritzenkolben wurde eine homogene Lösung erhalten.

Tabelle 4.2: Konzentrationsverhältnisse in den hergestellten Probelösungen.

Komponenten		Konzentration(en) / mol %
CsPFO/H ₂ O/CsCl-System:		
reine Wirtsphase	CsPFO/H ₂ O	3,87/96,13 ⁱ
mit Salzzusatz	CsPFO/H ₂ O/CsCl	3,86/95,97/0,17 ⁱⁱ
		3,83/95,19/0,98 ⁱⁱ
		3,81/94,50/1,69 ⁱⁱ
		3,77/93,74/2,49 ⁱⁱ
CsPFO/H ₂ O/R-Leu/CsCl-System:		
reine Wirtsphase	CsPFO/H ₂ O/R-Leu	3,85/95,55/0,60 ⁱⁱⁱ
mit Salzzusatz	CsPFO/H ₂ O/R-Leu/CsCl	3,85/95,40/0,60/0,16 ⁱⁱ
		3,81/94,41/0,59/1,19 ⁱⁱ
		3,78/93,95/0,59/1,68 ⁱⁱ
		3,76/93,19/0,58/2,47 ⁱⁱ
CDEA/DOH/H ₂ O/Dotierstoff-Systeme:		
reine Wirtsphase	CDEA/DOH/H ₂ O	1,95/0,70/97,35 ⁱ
mit Dotierstoffzusatz	CDEA/DOH/H ₂ O/R-MA	1,94/0,71/97,23/0,12 ^{ii,iv}
		1,94/0,70/96,96/0,40 ^{ii,v}
	CDEA/DOH/H ₂ O/R-PLA	1,94/0,71/97,23/0,12 ^{ii,iv}
	CDEA/DOH/H ₂ O/R-HPBA	1,94/0,71/97,23/0,12 ^{ii,iv}
Isotrope Dotierstofflösungen:		
	R-MA in H ₂ O; DOH	gesättigt ^{vi} ; $9,5 \cdot 10^{-2}$
	R-PLA in H ₂ O; DOH	$3,5 \cdot 10^{-2}$; $9,5 \cdot 10^{-2}$
	R-HPBA in H ₂ O; DOH	$1,8 \cdot 10^{-2}$; $9,5 \cdot 10^{-2}$

ⁱ Die Konzentrationen entsprechen den CsPFO/H₂O- bzw. CDEA/DOH/H₂O-Massenverhältnissen von 55/45 bzw. 0,283/0,043/0,674.

ⁱⁱ Die Konzentrationsverhältnisse der Wirtsphasenkomponenten entsprechen denjenigen der reinen Wirtsphase.

ⁱⁱⁱ Das CsPFO/H₂O-Massenverhältnis beträgt wie im nicht-chiralen Fall 55/45.

^{iv} Bezogen auf alle Komponenten außer Wasser (vgl. Abschnitt 1.2.2.2) entspricht die Dotierstoffkonzentration 4,37 mol %.

^v Bezogen auf alle Komponenten außer Wasser entspricht die Dotierstoffkonzentration 13,01 mol %.

^{vi} Die Lösung ist bei allen untersuchten Temperaturen gesättigt.

Das Vermischen wurde zweckmäßiger Weise bei einer Temperatur durchgeführt, bei der sich das jeweilige System in der (chiral-)nematischen oder isotropen Phase befindet. Details zur Methodik sind in den Referenzen [150] und [98] beschrieben.

Für kleinere Probenmengen (50 – 100 mg) wurden die Komponenten in einem zylindrischen Gläschen mit flachem Boden und ca. 5 mm Innendurchmesser eingewogen. Zur Homogenisierung wurden die verschlossenen Gläschen bei einer Temperatur gehalten, bei der sich das System in der (chiral-)nematischen oder isotropen Phase befindet, und die Komponenten mit einem dünnen Edelstahlstäbchen verrührt. Details zur Methodik können Referenz [149] entnommen werden.

Lyotrope Systeme für die Myonenspinresonanz-Experimente und die isotropen Referenzlösungen der Dotierstoffe in H₂O bzw. DOH wurden unter in einer stark sauerstoffreduzierten Atmosphäre eingewogen, da Sauerstoff die Messungen stört. Der Sauerstoffgehalt in den festen Komponenten wurde durch Evakuierung minimiert, in den flüssigen Komponenten durch Austreiben mit Stickstoff und anschließendes Entgasen.

Die Probelösungen des CDEA-Systems wurden bei 7°C gelagert. Mit *R*-Leu versetzte Probelösungen des CsPFO-Systems wurden bei 40°C gelagert, da bei Zimmertemperatur binnen weniger Tage ein Teil der Komponenten in dünnen Scheiben auskristallisierte.

4.1.3 Probenvorbereitung für verschiedene Messmethoden

Polarisationsmikroskopie

Die homogenisierten Probelösungen wurden im nematisch-flüssigkristallinen oder isotropen Zustand mittels leichten Unterdrucks in rechteckige Glaskapillaren des Fabrikats *Microslide* (FA Camlab) gezogen. Die Enden der ca. 5 cm langen Glaskapillaren wurden zugeschmolzen. Die Methoden des Befüllens und Abschmelzens sind in [150] und [98] im Detail beschrieben. Es wurde möglichst wenig Luft mit eingeschmolzen, da schon leichte Temperaturgradienten beim Erwärmen sonst zu einem Wandern der Luftblasen führen und die Texturbeobachtungen stören. Zur besseren Handhabbarkeit wurden die abgeschmolzenen Kapillaren auf Objektträgern befestigt.

Für die Bestimmung des Phasenverhaltens wurden dünne Kapillaren mit einer Innenhöhe von 0,1 mm oder 0,2 mm verwendet, um geringe Temperaturgradienten in der Kapillare zu erhalten und somit Phasenübergänge mit höherer Genauigkeit zu bestimmen.

Für die Messung der Helixganghöhe wurden dicke Kapillaren mit einer Innenhöhe von 0,3 mm verwendet, um eine Beeinflussung der Helixausbildung durch Wandeffekte zu minimieren. Im Falle der salzfreien CsPFO/H₂O/*R*-Leu-Probe wurde nur durch Orientierung der Phase im Magnetfeld eine auswertbare *fingerprint*-Textur erhalten. Dabei wurde ausgenutzt, dass scheibenförmige Micellen in der Regel negative diamagnetische Suszeptibilität aufweisen, das heißt sich die micellaren Hauptträgheitsachsen in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld ausrichten, sodass die Helixachse sich entlang des Feldes



Abbildung 4.1: Für Myonenspinresonanz-Untersuchungen vorbereitete Probe. Aufsicht auf die mit Messingfolie verschlossene Flachseite des zylindrischen Probegefäßes.

ausbildet. Das experimentelle Prozedere ist in Referenz [126] beschrieben. Details zur Magnetfeldorientierung chiral-nematischer Phasen mit scheibenförmigen Micellen sind zum Beispiel in Referenzen [98, 107, 150] dargestellt.

Myonenspinresonanz

Die Probelösungen wurden in sauerstoffreduzierter Atmosphäre in zylindrische Messingprobekörper mit 50 mm Innendurchmesser und ca. 10 ml Innenvolumen eingespritzt. Die Probekörper wurden von Hr. W. Ottmüller und Hr. T. Weigend angefertigt. Die eine Flachseite des Zylinders besteht aus einer 50 μm dicken Messingfolie, die mittels eines massiven Messingrings fest auf den zylindrisch ausgefrästen Grundkörper geschraubt wird. Zur Dichtung zwischen Folie und Grundkörper dient ein O-Ring aus Viton. Das Einspritzloch im Grundkörper wurde mit einer Kunststoffschraube verschlossen und mit Hochvakuumfett abgedichtet. Eine fertig präparierte Messzelle ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

4.2 Optische Polarisationsmikroskopie

4.2.1 Messprinzip

Ein optisches Polarisationsmikroskop dient zur Untersuchung doppelbrechender, das heißt optisch anisotroper Materie, wie es Flüssigkristallphasen in der Regel sind. Doppelbrechende Materialien weisen in der Regel mindestens eine optische Achse auf, entlang derer durchstrahlt sich das Medium optisch isotrop verhält und keine Doppelbrechung zeigt.

Die nematische und die lamellare Phase sind optisch einachsiger anisotrop, wobei die optische Achse mit dem Direktor zusammenfällt. In Abbildung 4.2 sind die Direktoren unterschiedlich orientierter Domänen einer Flüssigkristallprobe schematisch als kurze

Striche dargestellt. In der chiral-nematischen Phase entspricht global gesehen die Helixachse der optischen Achse, um die sich das helixförmig modulierte Direktorfeld windet. Lokal betrachtet ist die Phase biaxial, da sowohl die lokale Direktororientierung als auch die Helixachse als optische Achsen wirken.

Das Polarisationsmikroskop unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Durchlichtmikroskop durch zwei Polarisationsfilter, die vor der Probe (sogenannter Polarisator) und hinter der Probe (sogenannter Analysator) in gekreuzter Anordnung in den Strahlengang eingebracht werden, wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt ist. Die gekreuzte Anordnung der Polarisationsfilter, das heißt ein Winkel von 90° zwischen deren Durchlassachsen (vgl. die Pfeile in Abbildung 4.2) bewirkt, dass bei einer optisch isotropen Probe (zum Beispiel einer isotrop-flüssigen Phase) kein Licht zum Okular transmittiert wird.

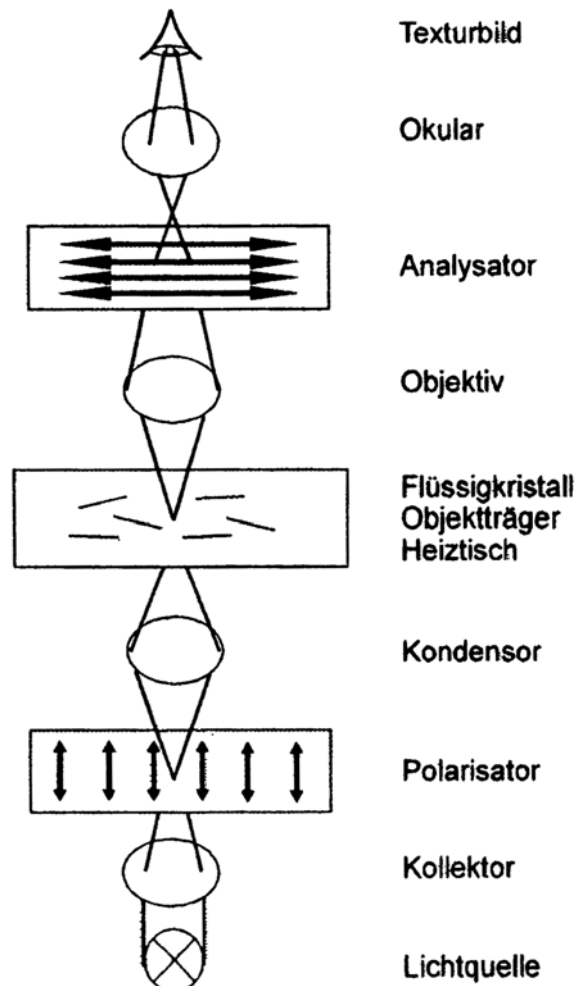


Abbildung 4.2: Schema des Strahlengangs in einem optischen Polarisationsmikroskop. Die Pfeile zeigen die Durchlassachsen von Polarisator und Analysator an. Die kurzen Striche deuten die unterschiedlichen Direktorausrichtungen von Domänen einer flüssigkristallinen Probe an (aus Referenz [107]).

Ebenso verhält es sich, wenn die optische Achse (also zum Beispiel der Direktor einer N- oder L_α -Phase) parallel zum Lichtstrahl orientiert ist, sogenannte homöotrope Orientierung, oder parallel zu einer der Polarisatordurchlassachsen liegt.

Bei jeder anderen Orientierung der optischen Achse führt die Doppelbrechung der Probe dazu, dass aus dem linear in Richtung der Polarisatordurchlassachse polarisierten Lichtstrahl ein im Allgemeinen elliptisch polarisierter Lichtstrahl wird. Dessen parallel zur Analysator-durchlassachse polarisierter Anteil kann den Analysator passieren, sodass ein Bild der Probe sichtbar wird (sogenanntes Texturbild). Texturbilder flüssigkristalliner Phasen sind in der Regel charakteristisch für jede Phase und zur Identifizierung geeignet. Details zu den in dieser Arbeit untersuchten Phasen (N, N* und L_α) sind in den Abschnitten 1.1.2 und 1.2.1 beschrieben.

Zur Unterscheidung von doppelbrechenden kristallinen Phasen kann bei geeigneter Probenpräparation die elastische Scherbarkeit flüssigkristalliner Phasen überprüft werden. Insgesamt ist mit einem optischen Polarisationsmikroskop bei Verwendung eines heiz- und kühlbaren Probentisches das temperaturabhängige Phasenverhalten zugänglich. Überdies kann aus einer geeigneten Textur Strukturinformation auf einer mit sichtbarem Licht zugänglichen Längenskala (ca. $10^6 - 10^3$ m) gewonnen werden, wie zum Beispiel die Helixganghöhe einer N*-Phase aus der *fingerprint*-Textur (siehe Abschnitt 4.2.3).

4.2.2 Verwendete Geräte und Messbedingungen

Zur Bestimmung des Phasenverhaltens und der Messung der Helixganghöhe wurden temperaturabhängige polarisationsmikroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde ein optisches Polarisationsmikroskop des Fabrikats *DM LP* (FA Leica) mit einem heiz- und kühlbaren Mikroskoptisch *TS 62* (FA Instec) verwendet. Die Texturen wurden mit einer Digitalkamera des Fabrikats *Coolpix 990* (FA Nikon) dokumentiert. Die Messungen wurden teilweise von Hr. C. Gosselin durchgeführt.

Der heiz- und kühlbare Mikroskoptisch wies bedingt durch eine seitliche Öffnung zum Einschieben der Probe und das mittig angeordnete Loch für den Lichtstrahl geringe, aber für eine Beeinflussung des Phasenverhaltens und der Helixganghöhe ausreichend große Temperaturgradienten auf. Zur Maximierung der Messgenauigkeit wurde daher eine Kapillare mit Probelösung nur an einer markierten Stelle auf etwa halber Länge untersucht und die Probe während der Messung nicht bewegt.

Die Temperaturkalibrierung des Heiztisches erfolgte unter identischen Messbedingungen wie für die Probelösungen anhand von Reinsubstanzen mit Schmelzpunkten im untersuchten Temperaturbereich. Die genauen Schmelzpunkte der Kalibriersubstanzen wurden kalorimetrisch bestimmt.

Die Übergangstemperaturen wurden jeweils dreifach bestimmt und gemittelt. Der absolute Fehler in der Temperaturmessung beträgt somit $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Die in dieser Arbeit angegebenen Phasenübergangstemperaturen wurden beim Aufheizen und Abkühlen der Probe bestimmt.

Die Messungen der Helixganghöhe wurden vorwiegend beim Abkühlen der Probelösungen vorgenommen, da sich beim Kühlen eine besser auswertbare *fingerprint*-Textur ausbildete als beim Heizen. Stichversuche zeigten, dass innerhalb des Messfehlers die gleiche Ganghöhe erhalten wurde, unabhängig davon, ob die jeweilige Temperatur durch Kühlen oder Heizen erreicht worden war. Es wurde sehr langsam abgekühlt ($-0,1$ K/min) und die Einstellung der Gleichgewichtsganghöhe bei der Zieltemperatur abgewartet, was im untersuchten CsPFO/H₂O/R-Leu-System einige Minuten dauerte. Im mit R-MA und seinen höheren Homologen dotierten CDEA/DOH/H₂O-System wurde die Gleichgewichtsganghöhe erst nach ca. 50 h erreicht (vgl. Referenz [150]).

4.2.3 Ermittlung der Helixganghöhe

Die Helixganghöhe der untersuchten chiral-nematischen Phasen wurde direkt aus den *fingerprint*-Texturen ermittelt, die gemäß Abbildung 1.4 einen Schnitt entlang der Helixachse darstellen. Die Periodizität des Hell-Dunkel-Streifenmusters ist als die halbe Helixganghöhe definiert. Sie wurde zur Maximierung der Auswertegenauigkeit mit dem Bildauswertungsprogramm *ImageJ* [151] analysiert. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 4.3 (a) an einem Beispiel dargestellt.

Das Bild eines möglichst homogen gestreiften Texturausschnitts der Probe wurde mittels einer 2D-Fouriertransformation in eine Art zweidimensionales Interferenzbild überführt. In diesem wird die Periodizität des Streifenmusters durch die Lage der Intensitätsmaxima erster und ggf. auch höherer Ordnung bezüglich der Bildmitte wiedergegeben. Durch Kalibrierung der Lage der Intensitätsmaxima mit einem optischen Gitter bekannter Periodizität wurden die Periode des Streifenmusters und daraus die Ganghöhe der Helix ermittelt. Der relative Fehler der auf diesem Wege erhaltenen Helixganghöhe beträgt ± 5 %.

Bei großen Ganghöhen (ca. >100 μm) waren die Texturen häufig zu inhomogen für die Analyse mit *ImageJ*. Die Periodizität der Hell-Dunkel-Modulation wurde in diesen Fällen mittels des entsprechend kalibrierten Abstandswerkzeugs im Programm *Adobe Acrobat Professional* (Version 8.1.3) an mehreren Stellen im Texturbild ausgemessen (siehe Abbildung 4.3) und arithmetrisch gemittelt.

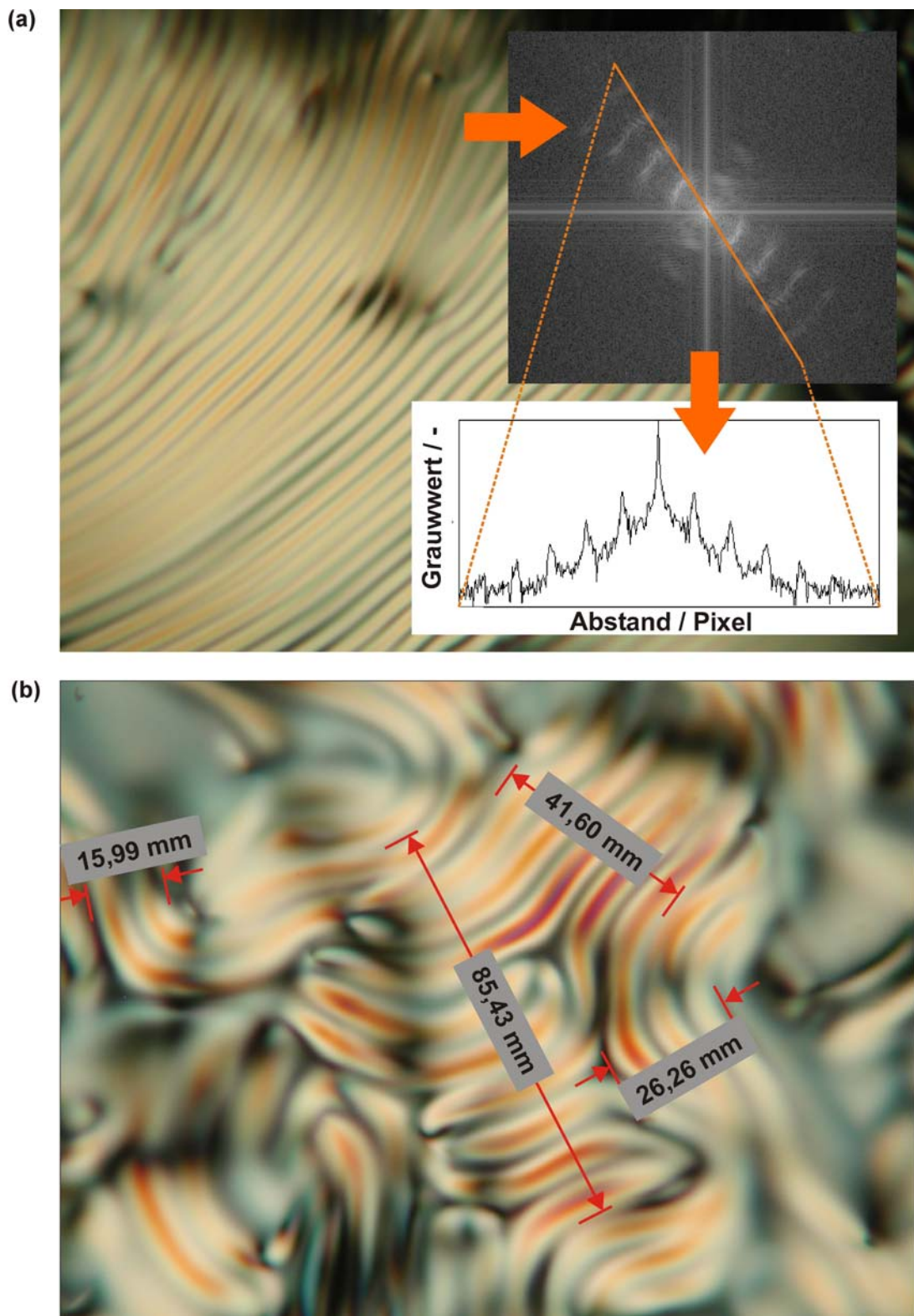


Abbildung 4.3: Ermittlung der Helixganghöhe aus *fingerprint*-Texturen durch, (a), zweidimensionale Fouriertransformation des Texturbildes und Analyse der Lage der Intensitätsmaxima entlang einer Schnittlinie durch das erhaltene Interferenzmuster oder durch, (b), direktes Abmessen der Periodizität der Hell-Dunkel-Modulation bei sehr großen Ganghöhen.

4.3 Avoided level crossing Myonenspinresonanz

4.3.1 Messprinzip

Avoided level crossing Myonenspinresonanz (ALC- μ SR) ist eine relativ wenig bekannte Magnetresonanzmethode. Sie wird daher in diesem Abschnitt etwas ausführlicher behandelt, soweit es für ein Verständnis der Ergebnisse und Diskussion in Kapitel 6 als notwendig erachtet wird. Weitergehende Informationen zur Myonenspinresonanz allgemein, der zugrunde liegenden Theorie, den verschiedenen experimentellen Techniken und Anwendungsfeldern sind zum Beispiel in den Referenzen [152 - 155] gegeben. Die Vorteile der ALC- μ SR für den hier untersuchten Fall niedrig konzentrierter Dotierstoffe in einer komplex aufgebauten flüssigkristallinen Phase gegenüber anderen Methoden sind in Abschnitt 6.1 dargestellt.

ALC- μ SR ist eine Magnetresonanzmethode, die das positive Myon μ^+ (ein Elementarteilchen) als Radikalsonde (engl. *spin label*) verwendet. Positiv und negativ geladene Myonen sind Teil der kosmischen Strahlung und auch auf der Erdoberfläche nachweisbar. Für experimentelle Zwecke werden positive Myonen durch Beschuss von Beryllium oder Graphit mit hochenergetischen Protonen erzeugt.

Das positive Myon ist mit einer mittleren Lebensdauer von 2,2 μ s ein relativ stabiles Elementarteilchen. Es ähnelt aufgrund der positiven Ladung und dem Spin von $\frac{1}{2}$ dem Proton p^+ , ist aber etwa neunmal leichter als dieses und besitzt ein um den Faktor 3,18 höheres magnetisches Moment.

Ähnlich Protonen können positive Myonen mit einem Elektron ein stabiles Atom bilden, nämlich ein Muonium-Atom Mu, quasi ein leichtes Wasserstoffatom (siehe Abbildung 4.4). Das radikalische Mu-Atom wiederum kann wie das Wasserstoffatom an eine ungesättigte chemische Bindung addieren. Die entstehenden myonierten Radikale sind die spektroskopisch aktiven Spezies in der ALC- μ SR-Methode. Details zu den in dieser Arbeit untersuchten Radikalspezies werden in Abschnitt 6.3.1.2 dargestellt.

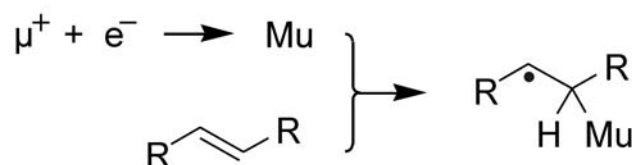


Abbildung 4.4: Bildung eines Muonium-Atoms Mu aus einem positiven Myon als Kern und einem Elektron. Die Addition des radikalischen Mu an eine ungesättigte chemische Bindung führt zu einem myonierten Radikal, welche die spektroskopisch aktiven Teilchen der ALC- μ SR darstellen.

Der Myonspin interagiert als Funktion der Stärke eines äußeren Magnetfelds mit anderen Spins innerhalb des Moleküls. Bei bestimmten Magnetfeldern führt dies zu detektierbaren Resonanzen. Die Flussdichte bei der diese sogenannten ALC-Resonanzen auftreten hängt außer von der chemischen Natur des myonierten Radikals auch von der Polarität der Umgebung des Radikals ab. Außerdem sind die dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkungen an die Molekulardynamik gekoppelt und die zugehörigen Resonanzen nur bei bestimmter Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie des myonierten Radikals beobachtbar. Somit lassen sich sowohl die Umgebungspolarität als auch die Molekulardynamik eines myonierten Radikals mittels der ALC- μ SR-Methode beurteilen.

Zwar werden die Informationen streng genommen nur für die myoniertere Radikalspezies erhalten, es kann jedoch angenommen werden, dass die Ergebnisse auch für das nicht-myoniertere Molekül gelten, da der Einfluss der Radikalsonde auf die Molekulardynamik sowie die Polarität der Molekülumgebung als vernachlässigbar eingeschätzt wird [156].

Spin-Spin-Wechselwirkungen sind in der ALC- μ SR detektierbar, sofern sie mit einem Umklappen der Spinorientierung des Myons verbunden sind. Messgröße der ALC- μ SR ist die zeitgemittelte Myonenspinpolarisation, also die Summe aller Myonspinorientierungen in der Probe innerhalb eines bestimmten Zeitraums. Die Detektion der Spinorientierung eines positiven Myons gelingt im Moment des Myonzerfalls. Dabei wird aus μ^+ neben zwei Neutrinos ein Positron e^+ gebildet, wobei das Positron bevorzugt in Richtung der Myonspinorientierung emittiert wird [153]. Somit ermöglicht die richtungsabhängige Detektion der Positronen durch Szintillatoren Rückschlüsse auf die Orientierung des Myonspins im Moment seines Zerfalls.

Ein ALC- μ SR-Spektrometer und der Ablauf des Experiments sind in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt. Das Spektrometer ist eine zylindrische Kammer, in die axial der Myonenstrahl mit zur Strahlrichtung möglichst hoher, anti-paralleler Spinpolarisation eingeleitet wird.

Geeignete mono-energetische Myonenstrahlen mit einer Spinpolarisation nahe 100% sind in mehreren Forschungsanlagen weltweit verfügbar. Die hohe Spinpolarisation wird durch Spinerhaltungsgesetze im Bildungsprozess der Myonen begünstigt [153]. Der Strahlengang muss bis zur Probe evakuiert sein, damit das Muon nicht frühzeitig gestoppt wird. Ebenso ist Sauerstoff aus dem zu untersuchenden Material zu entfernen, um störenden Spinaustausch und die chemische Reaktion mit dem myonierten Radikal zu vermeiden.

Die Probe wird mittig in der Kammer platziert, wobei die dünne Messingfolie (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 4.5) dem Strahl zugewandt wird. An den Enden der Kammer befinden sich symmetrisch zur Probe und ringförmig um den Myonenstrahl angeordnete Teilchenzähler (Szintillatoren), die die Zahl der in Strahlrichtung (*forward*, engl. für vorwärts) und entgegen der Strahlrichtung (*backward*, engl. für rückwärts) emittierten Positronen detektieren.

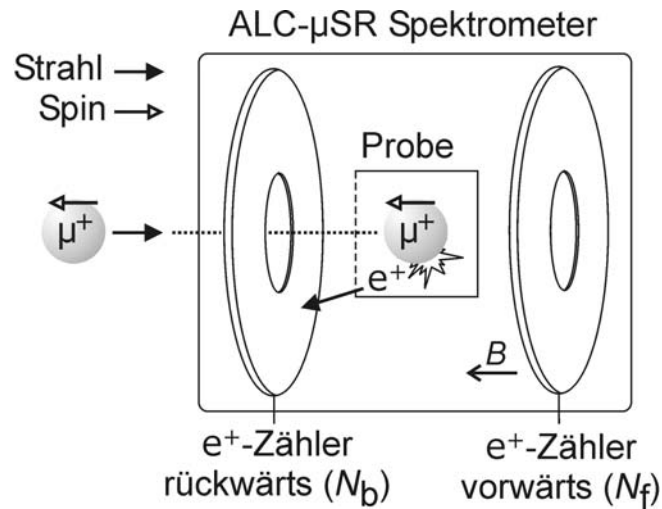


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des ALC- μ SR-Spektrometers und des ALC- μ SR-Experiments.

Die Schnelligkeit und Empfindlichkeit dieser Detektion sowie die hohe Spinpolarisation des Myonenstrahls führen zu einer vergleichsweise hohen Empfindlichkeit der ALC- μ SR-Methode. Eine Untersuchung ist auch bei sehr geringer Konzentration des Zielmoleküls von 40 mM (bezogen auf den Lösungsmittelanteil der Probe) [156] und weniger (in dieser Arbeit bis hinunter zu 5 mM) möglich.

In der Kammer wird ein homogenes Magnetfeld (ca. 1-2 T) longitudinal zur Strahlrichtung angelegt (vgl. Abbildung 4.5). Die magnetische Flussdichte B wird während der Messung stufenweise erhöht. Bei jeder Flussdichte wird über eine Zeitdauer von ca. 60 s die Anzahl N_f der *forward* und die Anzahl N_b der *backward* emittierten Positronen detektiert. Die Differenz $N_b - N_f$ bezogen auf die Gesamtzahl der detektierten Positronen (siehe Gleichung (4.1)) entspricht der gesuchten zeitgemittelten Spinpolarisation der Myonen in der Probe. Sie ist proportional zur experimentellen Asymmetrie A

$$A \propto \frac{N_b - N_f}{N_b + N_f}, \quad (4.1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor eine spektrometerspezifische Konstante ist. Die Auftragung der Asymmetrie als Funktion der magnetischen Flussdichte ergibt das ALC- μ SR-Spektrum.

Die Asymmetrie ist maximal, solange in der Probe keine Spin-Spin-Wechselwirkungen stattfinden, die mit einem Umklappen des Myonspins einhergehen. Es werden dann gemäß der ankommenden Myonstrahlpolarisation überwiegend *backward*-Positronen detektiert. Treten in der Nähe einer resonanten Flussdichte Spin-Spin-Wechselwirkungen auf, die den Myonspin umorientieren, und zerfällt das Myon auch in diesem Zustand, sinkt die Asymmetrie ab. Ein Minimum erreicht A bei der resonanten magnetischen Flussdichte B_{res} .

In der Probe laufen im Detail folgende Vorgänge ab. Der Myonenstrahl wird durch das Probemedium innerhalb weniger Millimeter gestoppt. Dabei bleibt die Spinpolarisation der Myonen im Wesentlichen unverändert. Ein Teil der Myonen nimmt aus dem Probemedium Elektronen auf und bildet Mu-Atome, die an ungesättigte Bindungen, zum Beispiel Aromaten, addieren und somit die spektroskopisch aktiven myonierten Radikalmoleküle erzeugen. Innerhalb dieser Radikalspezies interagiert der Myonspin mit anderen Spins und beginnt nahe einer resonanten Flussdichte B_{res} , zwischen zwei Spinorientierungen zu oszillieren.

Relevant in der ALC- μ SR-Technik ist das Spinsystem innerhalb des Radikals von Myon, Radikalelektron und einem Proton oder anderen Kern, dessen magnetisches Moment nicht Null ist. Bei hohen magnetischen Flussdichten (Hochfeldnäherung) sind diese Spins entkoppelt und die Eigenzustände des Dreispinsystems können als reine Zeeman-Zustände beschrieben werden. Da die Eigenzustände jedoch in unterschiedlichem Maße vom Magnetfeld abhängen, wie in Abbildung 4.6 (a) schematisch dargestellt ist, können sich die Zustandsniveaus bei bestimmten magnetischen Flussdichten nahe kommen und theoretisch kreuzen. Ein wechselwirkungsloses Kreuzen der Zustände tritt jedoch nicht auf, sondern die Niveaus koppeln und das System beginnt, zwischen beiden Zuständen hin- und her zu oszillieren (siehe die gestrichelten Linien in Abbildung 4.6 (a)).

Man fasst dieses Phänomen als Vermeidung eines Kreuzens von Zuständen auf, woraus sich der englische Name der Methode *avoided level crossing* Myonenspinresonanz ableitet. Die Auswahlregeln für die Änderung der Gesamtmagnetquantenzahl $\Delta M = \Delta(m_\mu + m_e + m_p) = 0, \pm 1, \pm 2$, wobei $\Delta m_e = 0$ gelten muss und $m_{\mu,e,p}$ die Magnetquantenzahl des Muon, Elektrons oder Protons angibt.

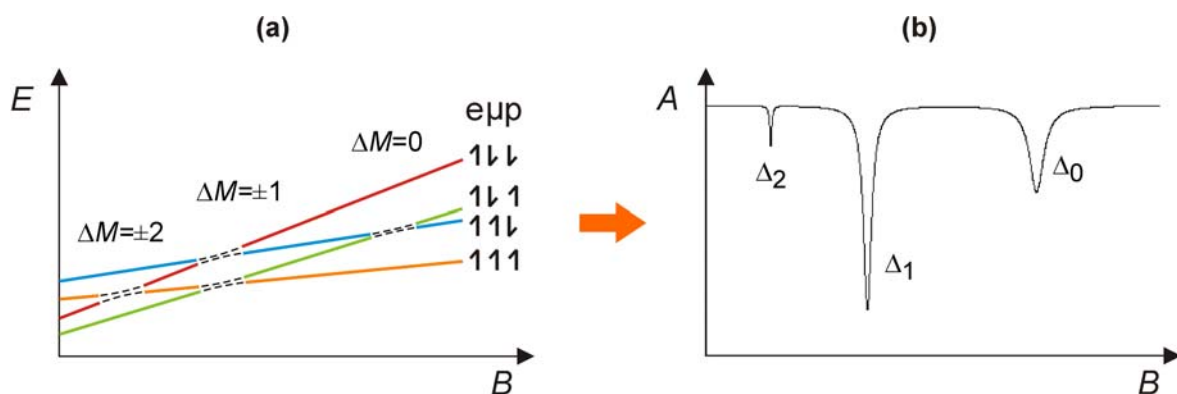


Abbildung 4.6: (a) Schematisches Hochfeld-Energiediagramm der in der ALC- μ SR aktiven Zeeman-Zustände des Dreispinsystems Elektron e , Myon μ und Proton p . Die *avoided level crossings* sind gestrichelt dargestellt. Die zum jeweiligen ALC- μ SR-Übergang gehörige Änderung der Gesamtmagnetquantenzahl ΔM ist angegeben. (b) Idealisierendes Beispiel eines ALC- μ SR-Spektrums (Auftragung der experimentellen Asymmetrie über der magnetischen Flussdichte B) mit den zu den *avoided level crossings* in (a) gehörigen Resonanzlinien. Die Intensitäten entsprechend der theoretischen Erwartung. Nach Referenz [155].

Eine ALC- μ SR-Resonanz wird nur für solche Übergängen beobachtet, bei denen sich der Myonspin ändert. Im Bereich der in der ALC- μ SR typischerweise verwendeten Flussdichten von 1-2 T treten insgesamt vier *avoided level crossings* auf, und zwar nur zwischen den vier Zeeman-Zuständen mit Elektronspin α (siehe in Abbildung 4.6 (a)). In allen drei Fällen wird der Myonspin ausgetauscht und eine Resonanz sollte theoretisch beobachtbar sein.

Die drei ALC- μ SR-Resonanzen werden gemäß des jeweiligen Wertes für $|\Delta M|$ als Δ_0 , Δ_1 und Δ_2 bezeichnet und werden im ALC- μ SR-Spektrum mit steigender Flussdichte in umgekehrter Reihenfolge erwartet – gemäß der Lage der jeweiligen Kreuzung der Zeeman-Zustände bezüglich der magnetischen Flussdichte. Abbildung 4.6 (b) zeigt ein idealisiertes ALC- μ SR-Spektrum.

Experimentell sind von den drei Resonanzen nur die Δ_0 - und die Δ_1 -Resonanz nutzbar, da die Δ_2 -Resonanz in der Regel zu schwach und zu schmal ist [155]. Δ_1 -Resonanzen sind überdies nur erlaubt, wenn dipolare Spinwechselwirkungen vorliegen. Dafür muss die Molekulardynamik des myonierten Moleküls anisotrop sein und relativ langsam sein (für CHD-Radikale auf typischerweise unter 50 ns).

Im Umkehrschluss lässt das Vorhandensein von Δ_1 -Resonanzen auf ein Radikal schließen, dass sich in anisotroper Umgebung befindet und sich darin nur relativ langsam reorientiert bzw. bewegt. Stets vorhanden im ALC- μ SR-Spektrum sind Δ_0 -Resonanzen – bei isotroper sowie anisotroper Umgebung des myonierten Moleküls.

Die Resonanzlage B_{res} der Übergänge hängt von den jeweiligen isotropen Hyperfeinwechselwirkungen (Fermi-Kontaktwechselwirkungen) zwischen dem Spin des Radikalelektrons und den Kernspins ab. Diese Wechselwirkungen werden durch Hyperfeinkopplungskonstanten (engl. *hyperfine coupling constants*, *HFCCs*) charakterisiert. Hierbei bezeichnet A_μ die Wechselwirkung zwischen Elektron- und Myonspin und A_p diejenige zwischen Elektron- und Protonspin. Die magnetischen Flussdichten der Δ_0 - und Δ_1 -Resonanzen sind gegeben durch

$$B_{\text{res}}(\Delta_1) = \frac{A_\mu}{2\gamma_\mu} - \frac{A_\mu}{2\gamma_e} \quad (4.2)$$

und

$$B_{\text{res}}(\Delta_0) = \frac{A_\mu - A_p}{2(\gamma_\mu + \gamma_p)} - \frac{A_\mu + A_p}{2\gamma_e}, \quad (4.3)$$

wobei $\gamma_{\mu,e,p}$ das gyromagnetische Verhältnis des jeweiligen Spinteilchens Myon, Elektron oder Proton angibt. Die *HFCC* hängt von der chemischen Natur des myonierten Radikals sowie von dessen elektronischer und geometrischer Situation ab. Die Elektronendichte am jeweiligen Kern wird dabei unter anderem von der Polarität des umgebenden Mediums beeinflusst, was sich direkt auf die Resonanzlage auswirkt.

4.3.2 Verwendete Geräte und Messbedingungen

Die ALC- μ SR-Experimente wurden mit dem ALC- μ SR-Spektrometer (*beam line* π E3) der Schweizer Myonen Quelle am Paul Scherrer Institut in Villigen (Schweiz) gemeinsam mit H. Dilger durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem Thermostaten ausgerüstet, der eine Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ besitzt. Die ALC- μ SR-Spektren wurden im Bereich der magnetischen Flussdichte von 1,65-2,25 T aufgenommen, wobei die Flussdichte bei Aufnahme der Spektren in Schritten von 0,5 T oder 0,1 mT erhöht wurde. Die Genauigkeit der im Spektrometer verwendeten Messgeräte der magnetischen Flussdichte beträgt etwa $\pm 0,01\%$ des Messwerts in Tesla. Weitere Ungenauigkeiten ergeben sich durch die Datenanalyse (siehe Abschnitt 4.3.3), insbesondere wenn Resonanzen schwach sind oder überlappen. Insgesamt ergibt sich so eine Bestimmungsgenauigkeit für die Resonanzlagen von $\pm 0,5$ mT.

4.3.3 Ermittlung der Resonanzlagen

Die Resonanzlagen in den ALC- μ SR-Spektren wurden nach einer polynomischen Untergrundkorrektur der Rohdaten durch Anpassung multipler Lorentzfunktionen ermittelt. Dazu wurde ein von Herbert Dilger zur Verfügung gestelltes Programm verwendet, das auf der objektorientierten Datenanalyseumgebung *Root* [157] beruht. Die sehr schmale Δ_1 -Resonanz bei 1,817 T von *R*-HPBA in der N^* -Phase konnte nicht mit dem Programm angepasst werden und wurde direkt aus dem Spektrum abgelesen.

5 Elektrolyteffekte in chiralen lyotropen Flüssigkristallen

5.1 Auswahl von Materialien und Methoden

Materialienselektion

Für die Untersuchungen wurde die lyotrop-flüssigkristalline Basis des Systems CsPFO/H₂O mit einem Massenverhältnis von 55/45 gewählt. Die Molekülstruktur des Tensids CsPFO ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Anhand dieses Systems wurden in einer früheren Arbeit der Autorin [117] Erkenntnisse über diverse Elektrolyteffekte in lyotropen nicht-chiralen Phasen gewonnen. Diese Erkenntnisse sind in Abschnitt 3.1.2 bereits dargestellt.

Als Elektrolyt wurde CsCl ausgewählt, da dieser Elektrolyt gemäß den Ergebnissen der früheren Arbeit [117] die größte Varianz der Salzkonzentration innerhalb des CsPFO/H₂O-Systems zulässt.

Für den chiralen Dotierstoff wurde ein kurzketziges chirales Amphiphil gesucht, von dem angenommen werden kann, dass es nahe der Micelloberfläche solubilisiert wird. Damit sollte sichergestellt werden, dass Elektrolytzugaben, das heißt Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungen an der Micelloberfläche, direkt auf den Dotierstoff und dessen chirale Induktion wirken können.

Diese Anforderungen an den Dotierstoff werden potentiell von aliphatischen Aminosäuren, wie beispielsweise Alanin und seinen höheren Homologen, erfüllt. Tracey und Diehl lokalisierten die Dotierstoffe (*R*)- und (*S*)-Alanin (*R/S*-Ala) in chiral-nematische Phasen eines ähnlichen lyotropen Systems mittels NMR-Untersuchungen an den Micelloberflächen [71].

Im ausgewählten CsPFO/H₂O-System zeigt *R*-Ala jedoch selbst in hoher Konzentration nur eine schwache chirale Induktion, das heißt eine sehr große, experimentell schwer zugängliche Helixganghöhe. Dagegen weist das nächsthöhere Homologe (*R*)-Leucin (*R*-Leu) eine deutlich stärkere chirale Induktion und eine gut messbare Ganghöhe auf. Daher wurde für die vorliegende Arbeit *R*-Leu als Dotierstoff ausgewählt.

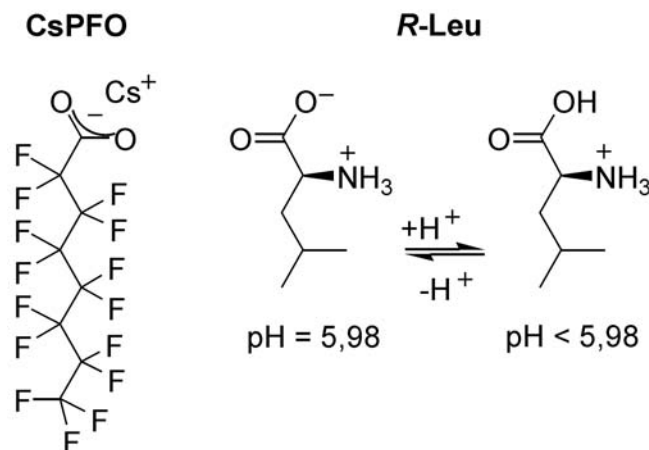


Abbildung 5.1: Molekülstruktur des wirtsphasenbildenden CsPFO sowie des chiralen Dotierstoffs *R*-Leucin (*R*-Leu) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Bei der Verwendung von Aminosäuren als Dotierstoffen ist die Abhängigkeit der Polarität ihrer Kopfgruppe vom pH-Wert zu beachten. Wie Abbildung 5.1 zeigt, liegt *R*-Leu am isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert von 5,98 in zwitterionischer Form vor und bei niedrigeren pH-Werten in kationischer Form. Für die Integration des Moleküls an der Micelloberfläche zwischen den anionischen Perfluorooctanoat-Kopfgruppen wird die kationische Form als die günstigere angenommen. Durch Verwendung von leicht saurem demineralisiertem Wasser bei der Probenpräparation wurde ein pH-Wert von 5 bis 5,5 erhalten, sodass das Gleichgewicht in Abbildung 5.1 zum kationischen Molekül hin verschoben ist.

Methodenauswahl

Für die Bestimmung des Phasenverhaltens und die Messung der Helixganghöhe hat sich die temperaturabhängige optische Polarisationsmikroskopie bewährt. Details zum experimentellen Vorgehen und der Auswertung sind in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben.

5.2 Ergebnisse und Diskussion zu den Elektrolyteffekten

In diesem Abschnitt werden zunächst die Einflüsse der Elektrolytzusätze auf das Phasenverhalten untersucht. Auf dieser Basis werden die Salzeffekte auf die chirale Induktion gemessen als Helixganghöhe herausgearbeitet und diskutiert. Anschließend wird der vorliegende Mechanismus der chiralen Induktion mittels der Osipov'schen Theorie für lyotrope Flüssigkristalle (siehe Abschnitt 3.2.1) analysiert und Effekte des Salzzusatzes untersucht. Abschließend wird auf einen Elektrolyteinfluss auf die Ehrenfest'sche Ordnung des N*-L_α-Phasenübergang eingegangen.

5.2.1 Einflüsse der Zusätze auf das Phasenverhalten

Der Einfluss des Elektrolyten CsCl auf das Phasenverhalten der mit *R*-Leu chiral dotierten Wirtsphase des Systems CsPFO/H₂O ist in Abbildung 5.2 (a) in Form eines pseudobinären Phasendiagramms dargestellt, das heißt das Konzentrationsverhältnis der Wirtsphasenbestandteile bleibt konstant während nur die CsCl-Konzentration variiert wird.

Der Salzzusatz führt bei geringen Konzentrationen zu einer deutlichen thermischen Stabilisierung des gesamten flüssigkristallinen Existenzbereichs. Mit zunehmender CsCl-Konzentration wird dabei insbesondere die chiral-nematische Phase stabilisiert. Ab etwa 1,2 mol % CsCl wird die N*-Phase zunehmend zugunsten der lamellaren Phase destabilisiert. Gleichzeitig wird das I-N*-Zweiphasengebiet immer breiter, sodass der Klärpunkt und somit der flüssigkristalline Existenzbereich insgesamt betrachtet thermisch weiter stabilisiert wird. Bei einer Konzentration von ca. 2,5 mol % CsCl allerdings wird die vollständige Destabilisierung des Systems in Form einer Phasenseparation beobachtet. Dabei entstehen eine gelartige, doppelbrechende Phase und eine leichtfluide, nicht-doppelbrechende Phase, deren genaue Zusammensetzung und Struktur bislang noch nicht aufgeklärt sind (vgl. Referenz [117]).

Die beschriebenen Salzeffekte können auf die in Abschnitt 3.1.2 unter (i) und (ii) erläuterten Mechanismen zurückgeführt werden. Demnach hat der Elektrolytzusatz bei geringen Konzentrationen im Wesentlichen zwei Wirkungen.

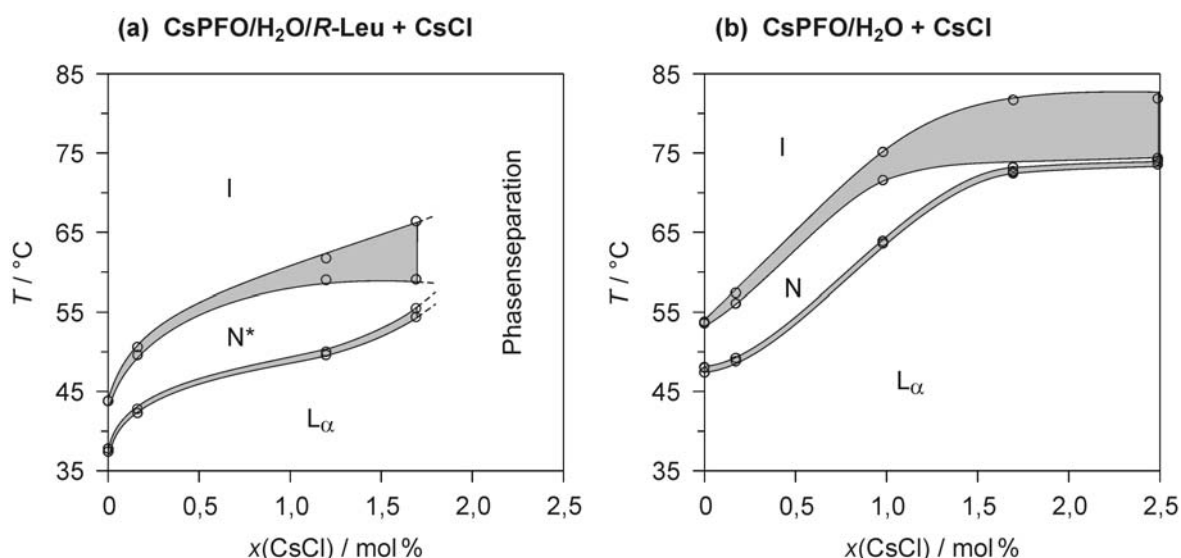


Abbildung 5.2: Pseudobinäre Phasendiagramme für den Zusatz von CsCl zu, (a), der mit *R*-Leu chiral dotierten CsPFO/H₂O-Wirtsphase und zu, (b), der undotierten Wirtsphase. Die Messwerte wurden beim Erwärmen bestimmt. Die $x(\text{CsCl})$ -Angaben beziehen sich jeweils auf die Komponenten CsPFO/H₂O/CsCl, um den direkten Vergleich zwischen chiralem und nicht-chiralem Fall zu ermöglichen. Die Linien zeichnen einen möglichen Kurvenverlauf zwischen den Messpunkten nach. Die grauen Flächen markieren Zweiphasengebiete.

Zum einen erniedrigen die zugesetzten Ionen infolge ihrer Solvatisierung die effektiv den Micellen zur Verfügung stehende Solvenskonzentration, zum anderen schirmen die zusätzlichen Cs^+ -Ionen die elektrostatische Abstoßung der PFO^- -Kopfgruppen untereinander ab.

Beide Effekte lassen gemäß dem Packungsparameterkonzept (siehe Abschnitt 3.1.1) ein Micellwachstum und eine zunehmende Micellanisotropie bis hin zum Übergang von der micellaren zur lamellaren Aggregatform erwarten. Der Anstieg der Micellgröße und der Micellanisotropie führt gemäß Boden *et al.* [111] generell zu einer thermischen Stabilisierung nematischer Phasen (siehe Erläuterungen in Abschnitt 3.1.1), wie auch in dieser Arbeit beobachtet wurde. Der aufgetretene Übergang zur lamellaren Phase bei höheren Salzkonzentrationen lässt sich mit dem genannten Packungsparameter plausibilisieren. Die Phasenseparation bei hohem Salzgehalt kann als ein Aussalzen der Tenside aufgrund der stärkeren Bindung des Solvens durch die zugesetzten Ionen verstanden werden.

Abbildung 5.2 (b) zeigt das pseudobinäre Phasendiagramm bei CsCl-Zusatz zu der undotierte CsPFO/ H_2O -Wirtsphase. Aus dem Vergleich der Salzeffekte in der nicht-chiralen und in der mit *R*-Leu dotierten Wirtsphase lässt sich der Einfluss des amphiphilen *R*-Leu-Moleküls auf das Phasenverhalten der Wirtsphase ableiten.

Im undotierten Fall, tritt bis zu einer Konzentration von 2,5 mol % CsCl keine Phasenseparation ein. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass im chiral dotierten Fall neben dem zugesetzten Salz auch das chirale Amphiphil einen Lösungsmittelanteil zur Solvatisierung beansprucht, sodass der in oben angesprochene Aussalzeffekt in Gegenwart von *R*-Leu bereits bei einem geringeren Elektrolytgehalt eintritt.

Im Konzentrationsbereich von 0 bis 1,5 mol % CsCl zeigt der Salzzusatz qualitativ die gleichen Einflüsse auf das Phasenverhalten wie im dotierten Fall. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Phasenübergangstemperaturen um ca. 10 K höher liegen als in Gegenwart von *R*-Leu.

Diese offensichtlich durch den amphiphilen Dotierstoff bedingte Erniedrigung des Klärpunkts deutet stark auf eine Solubilisierung von *R*-Leu als Cotensid in der Micelloberfläche hin (vgl. Abschnitt 3.1.2 (iii)). Eine Integration von im Vergleich zum micellbildenden Tensid kurzen Gastmolekülen in der Micelloberfläche führt gemäß dem Packungsparameterkonzept zu einer Verringerung der Micellgröße und der Micellanisotropie. Dementsprechend sinkt nach Boden *et al.* [111] die thermische Stabilität der nematischen Phase.

Gemäß Radley und Saupe [70] ist die Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs mit einer jeweils günstigen Art der chiralen Wechselwirkungen verknüpft (vgl. Abschnitt 1.2.3). Die Solubilisierung von *R*-Leu in der Micelloberfläche, begünstigt demnach im untersuchten System eine chirale Induktion über dispersive chirale Wechselwirkungen zwischen Dotierstoffen in benachbarten Micellen. Dies wird in

Abschnitt 5.2.3 anhand der Zusammenhänge nach Osipov von $P(T)$ -Verhalten und chiralem Wechselwirkungsmechanismus genauer überprüft.

Die in Abbildung 5.2 dargestellten Phasendiagramme wurden beim Erwärmen der Proben aufgenommen. Beim Abkühlen wurden qualitativ die gleichen Ergebnisse erhalten, wobei die Messwerte lediglich leicht (um maximal ein Kelvin) zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben sind. Diese Hysterese der Übergangstemperaturen zeigt an, dass es sich bei den beobachteten Phasenübergängen um solche erster Ordnung (nach der Ehrenfest'schen Klassifikation) handelt. Der potentielle Elektrolyteinfluss auf die Ordnung des Phasenübergangs ist Gegenstand von Abschnitt 5.2.5.

5.2.2 Elektrolyteinflüsse auf die chirale Induktion

Die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe $P(T)$ bei verschiedenen CsCl-Konzentrationen ist in Abbildung 5.3 (a) aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den mittels Gleichung (3.13) bestmöglich angepassten Funktionen, deren Anpassungsparameter in Tabelle 5.1 gegeben sind. Die Form der Kurven ist bei allen Proben sehr ähnlich. Sie lässt sich im Hinblick auf den Mechanismus der chiralen Induktion interpretieren, worauf in Abschnitt 5.2.3 im Detail eingegangen wird. Aus Gründen der Anschaulichkeit sind die angepassten $P(T)$ -Funktion nur im jeweils experimentell zugänglichen Bereich dargestellt. Dabei markiert der jeweilige Endpunkt der angepassten $P(T)$ -Kurven in Richtung höherer Temperatur die Phasenübergangstemperatur $T(\text{IN}^*)$ des Eintritts der chiral-nematischen Phase beim Abkühlen der Probe aus der isotropen Phase. Der steile Anstieg der Kurven nahe des Phasenübergangs in die lamellare Phase $T(\text{N}^*\text{L}_\alpha)$ bei tieferer Temperatur deutet auf eine Divergenz der Ganghöhe gegen T_c hin (vgl. die Ausführungen zur Temperaturabhängigkeit von P in Abschnitt 3.2.1).

Abbildung 5.3 (a) zeigt bei zunehmendem CsCl-Gehalt eine deutliche Verschiebung der $P(T)$ -Kurven zu höheren Temperaturen. Zudem variiert die temperaturmäßige Breite der Kurven mit dem Salzgehalt. Beide Phänomene lassen sich zwanglos mit den im vorigen Abschnitt 5.2.1 betrachteten thermodynamischen Elektrolyteffekte auf die N^* -Phase korrelieren. Mit zunehmendem Salzgehalt wird der Existenzbereich der N^* -Phase zu höheren Temperaturen verschoben sowie bei niedrigen Salzgehalten zunächst verbreitert (salzinduzierte Stabilisierung) und schließlich bei hoher CsCl-Konzentration verringert (salzinduzierte Destabilisierung).

Demnach erscheint der in bisherigen Arbeiten vorgenommene, direkte Vergleich der Helixganghöhe für verschiedene Salzgehalte bei gleicher absoluter Temperatur (vgl. Abschnitt 3.1.3) nicht sinnvoll – zumal im hier untersuchten Fall keine geeignete Vergleichstemperatur existiert, bei der alle Proben in der N^* -Phase vorliegen. Es ist überdies anzunehmen, dass eine solche Auswertung bei konstanter absoluter Temperatur auch in den früheren Arbeiten zu fehlerhaften Ergebnissen geführt hat, da die hier beobachteten thermodynamischen Salzeffekte genereller Natur sind und auch in jenen

Arbeiten aufgetreten sein sollten. Dies wird im Detail weiter unten beim Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen der früheren Arbeiten diskutiert.

Um einen potentiellen Einfluss von CsCl auf die Helixganghöhe zu untersuchen, müssen die überlagerten thermodynamischen Salzeffekte separiert werden. Dazu ist es zweckmäßig, die $P(T)$ -Kurven auf einen thermodynamisch vergleichbaren Zustand der Phasen zu beziehen. Es liegt nahe, als Bezugspunkte die Phasenübergangstemperaturen $T(N^*L_\alpha)$ und $T(IN^*)$ zu verwenden.

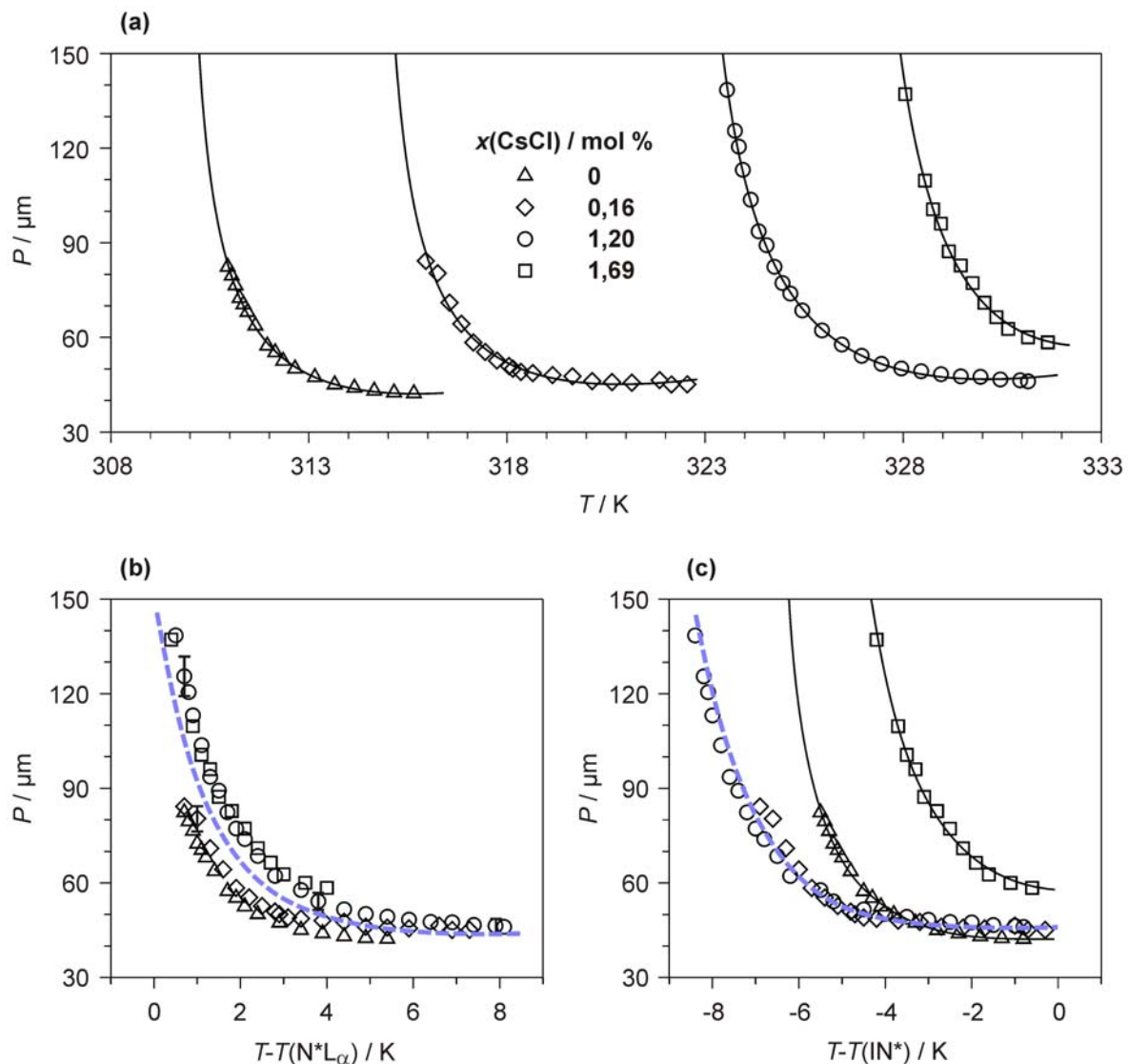


Abbildung 5.3: Auftragungen des $P(T)$ -Verhaltens für die untersuchten CsCl-Konzentrationen gegen, (a), die absolute Temperatur T , (b), die relative Temperatur $T - T(N^*L_\alpha)$ und, (c), die relative Temperatur $T - T(IN^*)$. Die durchgezogenen Linien sind die mittels Gleichung (3.13) angepassten Funktionen (für die Anpassungsparameter siehe Tabelle 5.1). Die blauen, gestrichelten Linien geben den Trend der in (b) und (c) nahezu zusammenfallenden Messkurven wieder. Die in (b) exemplarisch angegebenen Fehlerbalken für die Helixganghöhe sind für alle Diagramme gleich groß. Die Messunsicherheit in der Temperatur wird durch die Breite der Datenpunkte repräsentiert.

Tabelle 5.1: Bestmöglich an die Messdaten angepasste Funktionsparameter von Gleichung (3.13) für den festen Exponenten $\nu = 0,5$ sowie die experimentell bestimmten Phasenübergangstemperaturen $T(N^*L_\alpha)$ für verschiedene CsCl-Konzentrationen.

$x(\text{CsCl})$ / mol %	κ / μm	ν^i / -	T_c^{ii} / K	$T(N^*L_\alpha)$ / K	a / μm	b / $\mu\text{m K}^{-1}$
0	$6,56 \pm 0,19$	0,5	309,8	310,3	-1286 ± 115	$4,06 \pm 0,36$
0,16	$7,25 \pm 0,43$	0,5	314,7	315,3	-1351 ± 181	$4,19 \pm 0,56$
1,20	$14,29 \pm 0,26$	0,5	$322,5^{iii}$	323,1	-2123 ± 101	$6,30 \pm 0,30$
1,69	$15,50 \pm 0,97$	0,5	326,7	327,7	-3238 ± 665	$9,56 \pm 1,99$

ⁱ Die Wahl des Wertes $\nu = 0,5$ wird in Abschnitt 5.2.3 erläutert.

ⁱⁱ Die Unsicherheit des Anpassungsparameters T_c ist kleiner als $1,5 \cdot 10^{-2}$ K.

ⁱⁱⁱ Der in Referenz [126] angegebene Wert ist fehlerhaft.

Die Auftragung der $P(T)$ -Kurven gegen $T - T(N^*L_\alpha)$ ist in Abbildung 5.3 (b) gegeben. Innerhalb des experimentellen Fehlers fallen die $P(T)$ -Verläufe für alle CsCl-Gehalte nahezu zusammen, wie die gestrichelte Trendlinie veranschaulicht. Dies lässt erstens darauf schließen, dass die thermodynamischen Elektrolyteffekte durch die Reskalierung auf $T(N^*L_\alpha)$ offenbar vollständig kompensiert werden. Zweitens erscheint in dieser Darstellung der Salzeinfluss auf die Helixganghöhe und deren Temperaturabhängigkeit klein und in erster Näherung vernachlässigbar.

Zu letzterer Beobachtung trägt potentiell bei, dass die helikalen Überstrukturen der Proben nahe $T(N^*L_\alpha)$ in einem quasi korrespondierenden Zustand vorliegen. Dies ist auf den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Vorumwandlungseffekt zurück zu führen. Dieser liegt in allen Proben vor, worauf der stark hyperbolische Anstieg aller $P(T)$ -Kurven bei Annäherung an $T(N^*L_\alpha)$ schließen lässt, und führt zu einer Divergenz der Helixganghöhe nahe $T(N^*L_\alpha)$. Dadurch befindet sich nahe dieser Temperatur die Helix aller Proben in einem sehr ähnlichen Zustand, nämlich nahezu aufgewunden mit einer Ganghöhe nahe unendlich. Kleine, salzbedingte Unterschiede der Helixganghöhe sind in diesem Zustand möglicherweise nicht relevant. Die Divergenz der $P(T)$ -Funktion gilt streng genommen nur bei der kritischen Temperatur T_c (vgl. Abschnitt 3.2.1). Diese liegt hier jedoch sehr nahe bei $T(N^*L_\alpha)$, wie Tabelle 5.1 entnommen werden kann.

Aus der Reskalierung der $P(T)$ -Kurven auf $T(N^*L_\alpha)$ lässt sich somit als erstes Ergebnis zum CsCl-Effekt auf die chirale Induktion im untersuchten System festhalten, dass die thermodynamischen Salzeffekte die temperaturmäßige Lage und Breite der $P(T)$ -Kurven dominieren und mögliche Elektrolyteinflüsse auf die Helixganghöhe in der Auftragung gegen $T - T(N^*L_\alpha)$ in erster Näherung vernachlässigbar klein sind.

Bei Auftragung der $P(T)$ -Kurven gegen $T - T(\text{IN}^*)$ fallen die $P(T)$ -Kurven ebenfalls teilweise zusammen, siehe Abbildung 5.3 (c). Der gemeinsame Trend des Kurvenverlaufs der salzfreien Probe und derjenigen mit 1,20 mol % CsCl wird durch die gestrichelte Linie veranschaulicht. Die deutliche Abweichung der übrigen beiden Proben von diesem Trend lässt sich insbesondere für die Probe mit 0,16 mol % CsCl auf die temperaturmäßig abweichende Breite der N^* -Phase zurückführen. Der thermodynamische Elektrolyteffekt auf die N^* -Phasenbreite wird in dieser Darstellung offenbar nicht vollständig kompensiert. Dennoch bestärken die Beobachtungen das Ergebnis aus der Auswertung gemäß Abbildung 5.3 (b), dass die möglichen Salzeffekte auf die Helixganghöhe und das $P(T)$ -Verhalten klein und in erster Näherung vernachlässigbar sind.

Abbildung 5.3 (c) zeigt jedoch zudem, dass bei hohen CsCl-Gehalten ein durchaus signifikanter Elektrolyteinfluss auf die Ganghöhe auftreten kann. Das $P(T)$ -Verhalten der Probe mit dem höchsten Salzgehalt ist nicht nur durch den thermodynamischen Salzeffekt temperaturmäßig schmaler als bei den anderen Proben, sondern auch eindeutig zu höheren Ganghöhen verschoben. Diese Inhibierung der helikalen Verdrillung ist möglicherweise ein Salzeffekt auf die chirale Induktion.

Als weiteres Ergebnis lässt sich aus Abbildung 5.3 (c) ablesen, dass bei $T(\text{IN}^*)$ die Helixganghöhen offensichtlich nicht wie bei $T(\text{N}^*\text{L}_\alpha)$ in einem korrespondierenden Zustand vorliegen. Dies wäre auch theoretisch nicht zu erwarten, da für P bei $T(\text{IN}^*)$ gemäß Gleichung (3.13) keine Einschränkungen gelten, das heißt die Ganghöhe jeden beliebigen Wert annehmen kann.

Die Erkenntnisse aus den Reskalierungen der $P(T)$ -Kurven auf die Phasenübergangstemperaturen $T(\text{N}^*\text{L}_\alpha)$ und $T(\text{IN}^*)$ legen eine weitere Auftragung nahe, nämlich diejenige der Verdrillung P^{-1} gegen $T - T_c$.

Hintergrund dieser Wahl ist erstens die bei der Diskussion zu Abbildung 5.3 (b) bereits erwähnte exakte Korrespondenz der Zustände der Helixganghöhe bei T_c . Gemäß Gleichung (3.13) sollte $P^{-1}(T_c)$ stets Null betragen, sofern die Situation nahe der lamellaren Phase vom hyperbolischen Term $\kappa(T/T_c - 1)^{-\nu}$ dominiert wird. Dies ist gemäß Tabelle 5.1 zu erwarten, da der lineare Term $a + bT$ aufgrund der gegensätzlichen Vorzeichen der Parameter a und b bei T_c vernachlässigbar klein wird. Zweitens ermöglicht die Wahl der Inversen von P , dass möglicherweise kleine Ganghöhenunterschiede zwischen den Proben deutlicher hervortreten als bei der $P(T)$ -Funktion. Drittens ist in Analogie zum Falle der Reskalierung auf $T(\text{N}^*\text{L}_\alpha)$ eine vollständige Kompensation der thermodynamischen Salzeffekte zu erwarten. Zudem ist die Nullstelle der $P^{-1}(T)$ -Funktion graphisch leichter zu erfassen als die Divergenz der $P(T)$ -Funktion gegen unendlich.

Die Auftragung der Verdrillung P^{-1} reskaliert auf T_c ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die kritischen Temperaturen der Proben wurden jeweils aus der Anpassung der $P(T)$ -Messkurve mittels Gleichung (3.13) erhalten (siehe Tabelle 5.1).

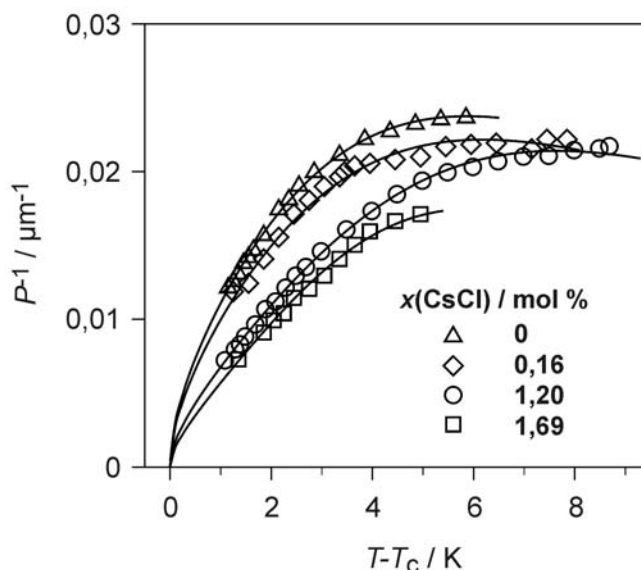


Abbildung 5.4: Auftragung der inversen Helixganghöhe P^{-1} gegen die relative Temperatur $T - T_c$. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Inversen der mittels Gleichung (3.13) angepassten Funktionen (für die Anpassungsparameter siehe Tabelle 5.1).

Die Auftragung zeigt bei allen Proben die erwartete Nullstelle bei $P^{-1}(T_c)$. Ein Salzeffekt auf den korrespondierenden Zustand der Helixganghöhe bei T_c kann somit nicht ausgemacht werden. Des Weiteren fallen nahe T_c jeweils zwei Kurven beinahe zusammen und zwar zum einen die salzfreie Probe mit derjenigen mit niedriger CsCl-Konzentration und zum anderen die beiden Proben mit deutlich höherem CsCl-Gehalt.

Mit zunehmender Temperatur relativ zu T_c entfernen sich jedoch die Messwerte weiter von einander, wobei die Kurvenform offensichtlich leicht mit dem Salzgehalt variiert. Dadurch nähern sich zum Beispiel die Kurvenverläufe der Proben mit 0,16 mol % und 1,20 mol % CsCl in einiger Entfernung von T_c schließlich stark an. Dieser Elektrolyteinfluss auf den $P(T)$ -Verlauf wird in Abschnitt 5.2.4 genauer analysiert und in Zusammenhang mit dem Mechanismus der chiralen Induktion diskutiert.

Unabhängig vom Salzeinfluss auf die Kurvenform ist in Abbildung 5.4 über den gesamten Temperaturbereich ein bemerkenswerter Trend auszumachen, nämlich eine Abnahme der Verdrillung und damit eine zunehmende Inhibierung der chiralen Induktion mit steigendem Salzgehalt. Das gleiche Phänomen wurde oben bei der Analyse von Abbildung 5.3 (c) Reskalierung auf $T(\text{IN}^*)$ bei der Probe mit hohem Salzgehalt beobachtet und soll im Folgenden genauer untersucht werden.

Zur Analyse des Effekts des CsCl-Zusatzes auf das $P(T)$ -Verhalten ist eine Quantifizierung dessen dienlich. Dafür muss zunächst eine vernünftige Vergleichstemperatur gewählt werden. Bei einer geeigneten Vergleichstemperatur sollten möglichst die thermodynamischen Salzeinflüsse kompensiert und signifikante Unterschiede zwischen den Helixganghöhen der Proben vorliegen. Die Auftragungen in Abbildung 5.3 (b) und

Abbildung 5.4 bieten keine geeignete Vergleichstemperatur. Zwar sind bei $T(N^*L_\alpha)$ bzw. T_c die thermodynamischen Salzeffekte vollständig kompensiert, doch die Helixganghöhen bzw. Verdrillungen bei beiden Temperaturen für einen Vergleich ungeeignet, da sie nahe unendlich bzw. Null betragen.

Aus der Reskalierung von $P(T)$ auf $T(IN^*)$ in Abbildung 5.3 (c) dagegen kann eine sinnvolle Vergleichstemperatur extrahiert werden, nämlich $T(IN^*)$ selbst. Zum einen werden in dieser Auftragung nur bei $T(IN^*)$ die thermodynamischen Elektrolyteinflüsse vollständig kompensiert, da bei dieser Temperatur der Salzeffekt auf die temperaturmäßige Breite der N^* -Phase keine Rolle spielt. Zudem wird die $P(T)$ -Funktion bei $T(IN^*)$ noch möglichst wenig von der Vorumwandlungserscheinung beeinflusst, welche sich schon wenige Kelvin unterhalb $T(IN^*)$ bei der Probe mit der höchsten CsCl-Zusatz durch den hyperbolischen Kurvenanstieg bemerkbar macht. Des Weiteren zeigen die $P(T)$ -Kurven nahe $T(IN^*)$ auswertbare Unterschiede in den Ganghöhen, wie der Detaildarstellung in Abbildung 5.5 (a) entnommen werden kann. Vor dem Hintergrund dieser Beobachtungen erscheint es sinnvoll, für die Quantifizierung des Salzeinflusses auf die Ganghöhe die anfängliche Helixganghöhe P_{anf} bei $T(IN^*)$ zu verwenden.

Die Größe P_{anf} kann aus den angepassten $P(T)$ -Kurven einfach extrapoliert werden und ist in Abbildung 5.5 (b) gegen den CsCl-Gehalt aufgetragen. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration zeichnet sich ein Anstieg von P_{anf} ab. Dies bestätigt den bereits in Abbildung 5.4 beobachteten generellen Trend einer salzinduzierten Abnahme der Verdrillung P^{-1} .

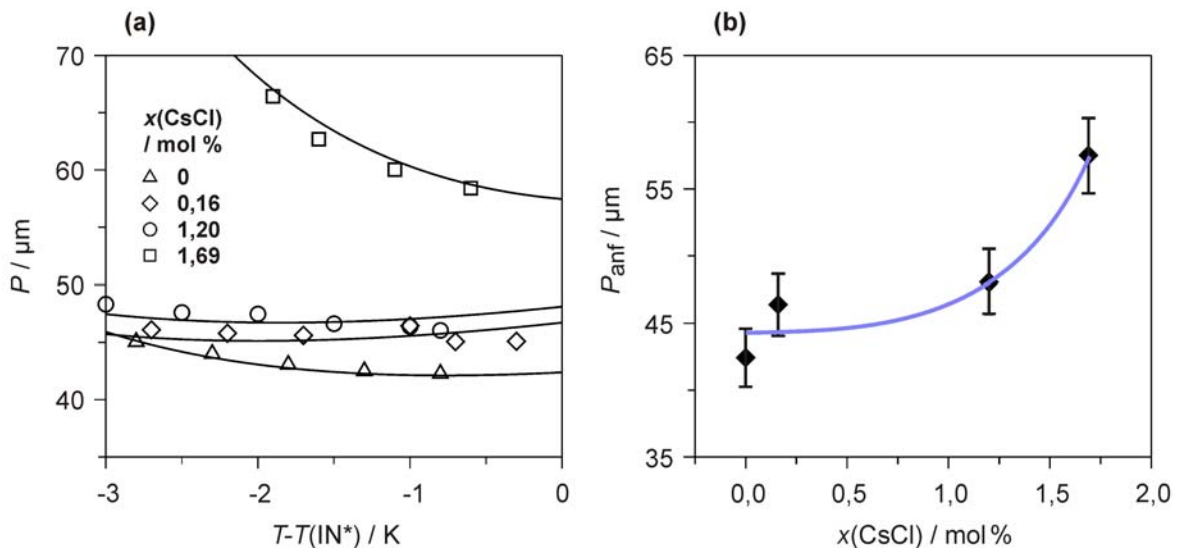


Abbildung 5.5: (a) Ausschnitt des $P(T)$ -Verhaltens für verschiedenen CsCl-Konzentrationen in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T(IN^*)$ nahe $T(IN^*)$. Die durchgezogenen Linien sind die mittels Gleichung (3.13) angepassten Funktionen. (b) Auftragung der Anfangsganghöhe P_{anf} bei $T(IN^*)$ gegen die CsCl-Konzentration (Details im Text). Als maximaler Fehler von P_{anf} wurde der experimentelle Fehler abgeschätzt. Die durchgezogene blaue Linie in (B) dient zur Illustration des Kurvenverlaufs.

P_{anf} steigt bei niedrigem Salzgehalt nur wenig mit dem CsCl-Gehalt an, während in Abbildung 5.4 die Ganghöhenunterschiede durch die Darstellung in Form der Größe P^{-1} deutlicher hervortreten. Beim höchsten untersuchten CsCl-Anteil von 1,69 mol % erreicht P_{anf} einen um etwa 15 μm bzw. 30 % deutlich gegenüber der salzfreien Probe erhöhten Wert.

Somit lässt sich als zweites Ergebnis zum CsCl-Einfluss auf die chirale Induktion im betrachteten System festhalten, dass der Elektrolytzusatz die Verdrillung des Direktorfeldes und damit die chirale Induktion in der N*-Phase inhibiert. Der Effekt ist allerdings bis hin zu mittleren Salzgehalten relativ klein und in erster Näherung vernachlässigbar. Erst bei hohem CsCl-Gehalt nahe der salzinduzierten Destabilisierung der N*-Phase (vgl. Abschnitt 5.2.1) wird die Helixganghöhe signifikant vergrößert. Verschiedene Ursachen der salzinduzierten Inhibierung der chiralen Induktion sind denkbar.

- (i) Die Helixganghöhe ist gemäß Gleichung (3.4) über den Zusammenhang $P = 2\pi K_{22}/\lambda$ mit der elastischen Konstante der Verdrillung K_{22} verknüpft. λ repräsentiert die chiralen Eigenschaften der Phase und wird für ein gegebenes System in erster Näherung als konstant betrachtet. K_{22} ist durch den in 3.2.1 beschriebenen Vorumwandlungseffekt nahe der lamellaren Phase stark von der Temperatur abhängig und bestimmt dadurch nahe $T(N^*L_\alpha)$ einen Teil der Temperaturabhängigkeit von P . Potentiell ist K_{22} zusätzlich von der Micellanisotropie abhängig, was de Castro *et al.* für den Fall der elastischen Konstante der Biegung K_{33} in lyotrop-nematischen Phasen gezeigt haben [158]. Der Elektrolytzusatz bewirkt, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, generell eine Zunahme der Micellanisotropie und könnte somit im gesamten Temperaturbereich der N*-Phase und besonders nahe der Stabilitätsgrenze der N*-Phase zu einer erhöhten Verdrillungskonstante K_{22} und somit einer höheren Ganghöhe führen. Ein Indiz für diese Hypothese liefert der Anpassungsparameter κ , der gemäß der Herleitung in Abschnitt 3.2.1 die elastischen Verdrillungseigenschaften der Phase enthält. Er nimmt tatsächlich mit dem Salzgehalt zu allerdings nicht direkt proportional (vgl. Tabelle 5.1).
- (ii) Aufgrund der salzinduzierten Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen an der Micelloberfläche, in der gemäß Abschnitt 5.2.1 *R*-Leu in den vorliegenden Phasen solubilisiert ist, wird der kationische Dotierstoff potentiell weniger stark von den anionischen PFO^- -Kopfgruppen angezogen und dadurch möglicherweise beweglicher. Wie in Abschnitt 6.3.3 gezeigt wird, spielt die molekulare Dynamik eines Dotierstoffs für die chirale Induktion eine wichtige Rolle, wobei eine hohe Dynamik offenbar mit einer niedrigen chiralen Induktion verknüpft ist.

Durch den Salzzusatz beweglicher gewordene Dotierstoffmoleküle könnten somit den mit steigendem Elektrolytgehalt weniger effektiven Chiralitätstransfer begründen.

- (iii) Für micellare Lösungen ionischer Amphiphile ist bekannt, dass zusätzliche Ionen an der Micelloberfläche den Einbau amphiphiler Gastmoleküle in die Micelle inhibieren [159]. Als Ursache wird die dichtere Packung der Kopfgruppen aufgrund der durch den Salzzusatz besseren elektrostatischen Abschirmung der Kopfgruppen untereinander angesehen. Demzufolge ist eine Abnahme der micellar solubilisierten *R*-Leu-Konzentration bei steigendem CsCl-Gehalt zu erwarten. Unter der Annahme, dass hauptsächlich die in der Micelle solubilisierten chiralen Gastmoleküle zur chiralen Induktion in der Phase beitragen [22, 70], erniedrigt somit der Elektrolytzusatz die effektiv wirkende Dotierstoffkonzentration. Daraus folgt direkt die beobachtete inhibierende Wirkung von Elektrolyten auf die chirale Induktion, da die Helixganghöhe generell mit abnehmender Konzentration chiraler Gastmoleküle zunimmt (siehe Abschnitt 1.2.2). Unter diesem Blickwinkel stellt der Elektrolyteinfluss auf P_{anf} ein Indiz für die Rolle der micellaren Solubilisierung von Dotierstoffen für die chirale Induktion dar.

Alle drei Hypothesen (i) bis (iii) sind plausibel und könnten potentiell einzeln oder in Kombination zutreffen. Eine Klärung der exakten Zusammenhänge erfordert weitere Experimente, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen und künftige Untersuchungen anregen mögen.

Vergleich mit Literaturergebnissen

In Abschnitt 3.1.3 sind die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten zum Elektrolyteinfluss auf die chirale Induktion in lyotropen N*-Phasen zusammengestellt. Demnach beobachteten Goozner *et al.* eine linear mit der Elektrolytkonzentration abfallende Helixganghöhe [74], entsprechend einer salzinduzierten Verstärkung der chiralen Induktion. Dagegen berichteten Ocak *et al.* von einer mit dem Salzgehalt parabolisch ansteigender Ganghöhe [99], was einer Inhibierung der chiralen Induktion gleichkommen würde.

Auf den ersten Blick scheint die Beobachtung von Ocak *et al.* mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein zu stimmen, dass der Salzzusatz die chirale Induktion inhibiert. Allerdings haben beide Autorengruppen zur Bestimmung des Elektrolyteffekts auf die chirale Induktion einfach die Helixganghöhe für verschiedene Salzgehalte bei konstanter absoluter Temperatur verglichen. Somit wurden weder die allgemein auftretenden Elektrolyteinflüsse auf das Phasenverhalten, noch die generelle Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe bei der Auswertung berücksichtigt. Dieses Vorgehen führt jedoch zwangsläufig zu einem verfälschten Ergebnis, nämlich durch einen scheinbaren

Elektrolyteffekt auf die Ganghöhe, wie leicht an den in dieser Arbeit erhaltenen Daten in Abbildung 5.3 (a) demonstriert werden kann.

Ein direkter Vergleich der für verschiedene CsCl-Konzentrationen erhaltenen Helixganghöhen ist bei konstanter Temperatur nur für die Proben mit 1,20 mol % und 1,69 mol % CsCl im Temperaturbereich zwischen etwa 328 K und 331 K möglich. Die Differenz der Ganghöhen entspricht je nach gewählter Temperatur etwa 88 μm bis 10 μm , wobei die Ganghöhe bei höherem Salzgehalt jeweils größer ist. Berücksichtigt man den in Abbildung 5.5 identifizierten tatsächlichen Elektrolyteinfluss auf die anfängliche Ganghöhe bei $T(\text{IN}^*)$ von etwa 10 μm zwischen den beiden betrachteten Salzkonzentrationen, ist die verbleibende Ganghöhendifferenz von bis zu 78 μm als ‚scheinbarer‘ Salzeffekt auf die Helixganghöhe zu verstehen. Ursache des scheinbaren Effektes ist die salzinduzierte Verschiebung der $P(T)$ -Kurven auf der Temperaturachse. Daher verschwindet der scheinbare Salzeffekt bei geeigneter Kompensation dieses thermodynamischen Elektrolyteinflusses, wie die Auftragung gegen $T-T(\text{N}^*L_\alpha)$ in Abbildung 5.3 (b) zeigt.

Betrachtet man die zum scheinbaren Salzeffekt auf die Helixganghöhe führende, fehlerhafte Auswertung der Messdaten bei Goozner *et al.* und Ocak *et al.* genauer, wird zudem offenbar, warum die Autoren einmal eine verstärkende und einmal eine inhibierende Wirkung des Elektrolytzusatz auf die Ganghöhe beobachteten. Die Auswirkung des scheinbaren Salzeffekts auf die Helixganghöhe hängt nämlich von der Form des jeweils vorliegenden $P(T)$ -Verhaltens ab. Experimentell sind bisher, wie in Abschnitt 1.2.2 dargestellt, mit zunehmender Temperatur ein linear ansteigendes $P(T)$ -Verhalten, Fall (a), und ein hyperbolisch abfallendes $P(T)$ -Verhalten, Fall (b), bekannt.

In Abbildung 5.6 wird das Zustandekommen des scheinbaren Salzeffekts schematisch für die beiden möglichen $P(T)$ -Funktionsformen (a) und (b) nachvollzogen. Dazu wird der jeweilige $P(T)$ -Kurvenverlauf durch Salzzugabe in die Probe entlang der Temperaturachse verschoben entsprechend einer Näherung der in dieser Arbeit beobachteten thermodynamischen Salzeinflüsse auf das $P(T)$ -Verhalten (siehe oben).

Nimmt man vereinfachend an, dass die salzinduzierte Verschiebung der $P(T)$ -Kurven linear mit dem Elektrolytzusatz verläuft, so ergibt die Auftragung der Ganghöhe bei einer gewählten absoluten Vergleichstemperatur T_x im Fall (a) eine linear mit der Salzkonzentration absteigende Funktion, siehe das kleine Diagramm in Abbildung 5.6 (a), und im Fall (b) eine parabolisch mit dem Elektrolytgehalt ansteigende Kurve, siehe das kleine Diagramm in Abbildung 5.6 (b).

Diese allgemeine Betrachtung des scheinbaren Salzeffekts gibt somit genau die von Goozner und Ocak jeweils beschriebenen unterschiedlichen $P-x(\text{CsCl})$ -Funktionen wieder. Somit ist wahrscheinlich, dass beide Autoren zufällig chiral-nematische Systeme mit unterschiedlichem $P(T)$ -Verhalten untersuchten.

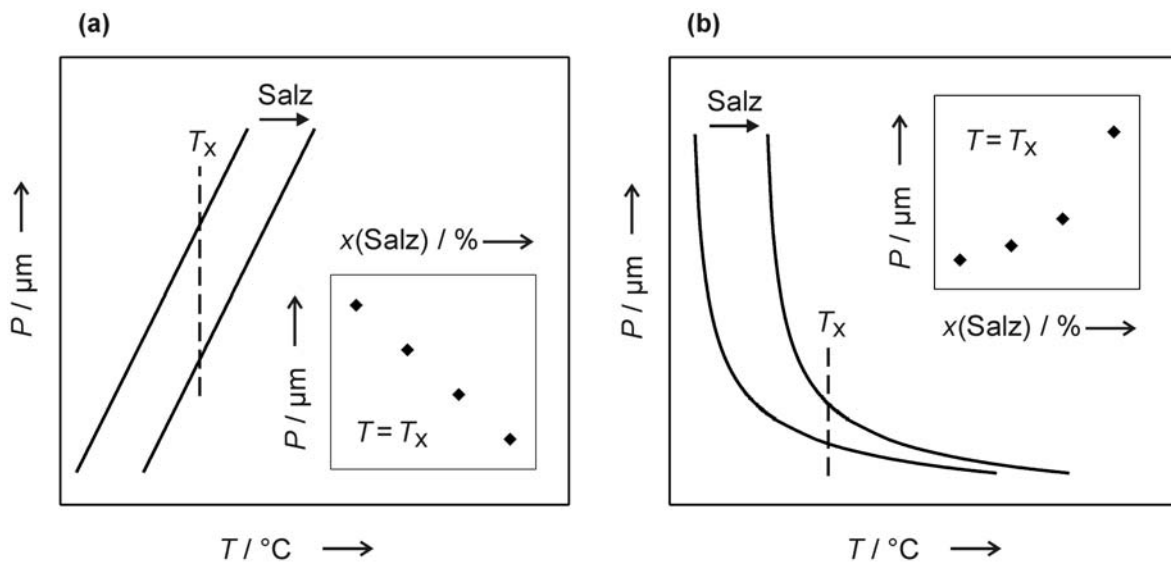


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Zustandekommens des scheinbaren Salzeffekts auf die Helixganghöhe P durch Vergleich von P bei verschiedenen Elektrolytmolenbrüchen $x(\text{Salz})$ bei einer konstanten absoluten Temperatur T_x . (a) System mit linearem $P(T)$ -Verlauf. (b) System mit hyperbolischem $P(T)$ -Verlauf. Alle Achsen sind linear skaliert. Erläuterungen siehe Text.

Tatsächlich wird für das von beiden Autoren untersuchte DACI/ H_2O -System im Falle des von Goozner *et al.* verwendeten Dotierstoffs ein linear ansteigendes $P(T)$ -Verhalten berichtet [74] und im Falle des von Ocak eingesetzten Dotierstoffs eine hyperbolisch abfallende Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe [78].

Was die thermodynamischen Salzeffekte in den untersuchten lyotropen Systemen betrifft, beobachteten Ocak *et al.* [99] zudem einen salzinduzierten Phasenübergang von der N^* -Phase in die L_α -Phase bei der gewählten Vergleichstemperatur der Ganghöhenbestimmung. Dies lässt auf die häufig beobachtete elektrolytbedingte Verschiebung der N^* -Phase (und damit der $P(T)$ -Funktion) zu höheren Temperaturen schließen, wie sie in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt ist. Goozner *et al.* [74] machten zwar keine Angaben zu Salz-effekten auf das Phasenverhalten des untersuchten DACI/ H_2O -Systems. Es ist jedoch zu erwarten, dass qualitativ ebenfalls der von Ocak *et al.* in diesem System angegebene Elektrolyteinfluss vorlag, da die geringen Dotierstoffzusätze Salzeinflüsse offenbar nur quantitativ verändern (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Die Diskussion lässt darauf schließen, dass die von Goozner *et al.* [74] und Ocak *et al.* [99] berichteten Elektrolyteffekte auf die Helixganghöhe durch thermodynamische Salzeffekte stark verfälscht sind. Gemäß Abbildung 5.6 lassen sich die Aussagen der Autoren qualitativ auf den beschriebenen scheinbaren Salzeffekt zurückführen. Ein Vergleich der Literaturergebnisse zum Salzeinfluss auf die chirale Induktion mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Resultaten ist ohne eine Separation der thermodynamischen Salzeffekte von den Literaturdaten nicht sinnvoll. Leider gibt keine der beiden Autorengruppen Messwerte zum Elektrolyteinfluss auf das Phasenverhalten an, sodass eine Analyse der

Literaturergebnisse analog zu der in dieser Arbeit durchgeführten Auswertung hier nicht vorgenommen werden kann.

5.2.3 Analyse des Mechanismus der chiralen Induktion

Der Mechanismus der chiralen Induktion ist gemäß der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Theorie von Osipov eng mit der Form des jeweiligen $P(T)$ -Verhaltens verknüpft. Bei vorwiegend dispersiven chiralen Wechselwirkungen innerhalb des Systems nimmt die Helixganghöhe linear mit der Temperatur zu. Dominieren sterische chirale Wechselwirkungen die chirale Induktion, resultiert ein hyperbolisch mit der Temperatur abfallender $P(T)$ -Verlauf. Allerdings ist der Zusammenhang nur in Abwesenheit von störenden Nebeneffekten, wie dem nahe $T(N^*L_\alpha)$ auftretenden Vorumwandlungseffekt, gültig. Der genannte Vorumwandlungseffekt wird in Abschnitt 3.2.1 detailliert beschrieben und dominiert nahe $T(N^*L_\alpha)$ das $P(T)$ -Verhalten in Form einer steil hyperbolisch ansteigenden Funktion.

Das experimentell leicht zugängliche $P(T)$ -Verhalten gibt demnach Aufschluss über den jeweils dominierenden Mechanismus der chiralen Induktion in einem System sowie über eine potentielle Beeinflussung durch den Elektrolytzusatz.

Die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe bei verschiedenen CsCl-Konzentrationen sind Abbildung 5.3 zu entnehmen. Unabhängig vom Salzgehalt zeigen alle $P(T)$ -Kurven eine stark hyperbolisch zum Phasenübergang in die Tieftemperaturphase hin ansteigende Form. Da es sich bei der Tieftemperaturphase um eine lamellare Phase L_α handelt, ist anzunehmen, dass die Hyperbelform des $P(T)$ -Verlaufs von der oben genannten Vorumwandlungserscheinung herrührt. In einiger Entfernung vom Phasenübergang $T(N^*L_\alpha)$ flachen die Kurven insbesondere bei den niedrigeren CsCl-Konzentrationen stark ab. Dies deutet auf einen linearen Kurvenbeitrag hin und somit auf einen nicht zu vernachlässigenden Anteil dispersiver chiraler Wechselwirkungen im untersuchten System.

Eine Analyse des Induktionsmechanismus bezüglich der Anteile dispersiver und sterischer chiraler Wechselwirkungen kann durch Anpassung der in Abschnitt 3.2.1 hergeleiteten Gleichungen aus der Osipov'schen Theorie an die Messdaten durchgeführt werden. Von den dort vorgestellten Gleichungen stellt Gleichung (3.13) die allgemeine Form dar. Sie ist über den gesamten Temperaturbereich der N^* -Phase gültig und enthält Elemente zur Beschreibung der Vorumwandlungserscheinung und zur Berücksichtigung sowohl dispersiver als auch sterischer chiraler Wechselwirkungen. Somit ist es insbesondere im Hinblick auf eine Beurteilung der relativen Anteile sterischer und dispersiver chiraler Wechselwirkungen im vorliegenden Dotierstoff-Wirtsphasen-System sinnvoll, die Messdaten mit diesem Funktional anzunähern.

Die bestmöglich mit Gleichung (3.13) an die Messdaten angepassten Kurven sind für alle untersuchten CsCl-Konzentrationen in Abbildung 5.3 (a) als durchgezogene Linien dargestellt. Die zugehörigen Anpassungsparameter finden sich in Tabelle 5.1. Um bei der

Anpassung der $P(T)$ -Messungen durch Gleichung (3.13) vernünftig kleine Fehler für die Parameter zu erhalten, musste der Wert für den Exponent ν vorgegeben werden. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.2.1 ist $\nu = 0,5$ eine sinnvolle Wahl, wobei mit den Exponenten $1/3$ und $2/3$ ebenfalls eine gute Anpassung und nur geringfügig veränderte Werte für die Anpassungsparameter erhalten werden.

Insgesamt kann die Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Osipov'schen Funktion in allen Messwertbereichen als sehr gut beurteilt werden, was gemäß des Osipov'schen Modells auf eine wichtige Rolle dispersiver chiraler Wechselwirkungen im untersuchten System verweist. Für Temperaturen nahe $T(IN^*)$ werden bei mittleren CsCl-Konzentrationen die Messwerte durch die angepasste Funktion geringfügig überschätzt, vgl. Abbildung 5.5 (a). Möglicherweise ist dies auf die nicht sehr hohe Messwertdichte in diesem Bereich zurück zu führen.

Die Rolle dispersiver chiraler Wechselwirkungen im vorliegenden Dotierstoff-Wirtsphasen-System kann durch eine der Anpassung der Messdaten mit Gleichung (3.12) überprüft werden, in welcher der mit den dispersiven chiralen Wechselwirkungen korrespondierende Term fehlt. Am Beispiel der Probe mit 1,20 mol% CsCl ist in Abbildung 5.7 die Anpassung mit Gleichung (3.12) (durchbrochene Linie) der Anpassung mittels Gleichung (3.13) (durchgezogene Linie) gegenübergestellt. Die Anpassungsparameter für Gleichung (3.12) sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Die mittels Gleichung (3.12) angepasste Funktion zeigt an diversen Stellen Abweichungen von den Messwerten sowie von der Anpassung mittels Gleichung (3.13).

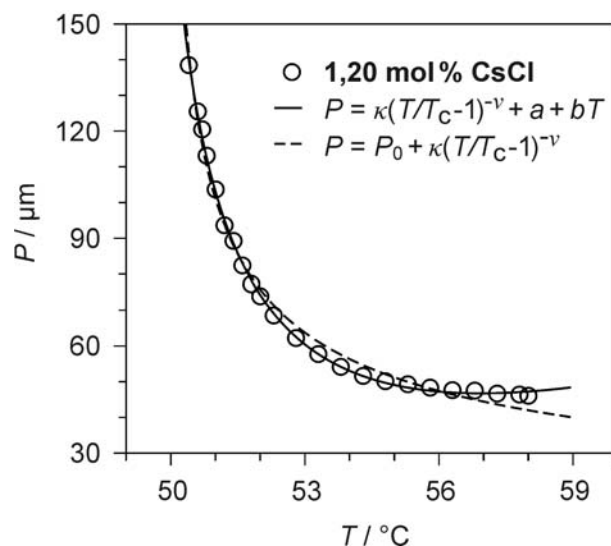


Abbildung 5.7: Vergleich der Anpassung zweier theoretischer $P(T)$ -Funktionen an das experimentelle $P(T)$ -Verhalten der Probe mit 1,2 mol% CsCl. Durchgezogene Linie: Anpassung mittels Gleichung (3.13). Durchbrochene Linie: Anpassung mittels Gleichung (3.12). Die Anpassungsparameter für Gleichung (3.13) bzw. Gleichung (3.12) sind Tabelle 5.1 bzw. Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.2: Bestmöglich an die Messdaten angepasste Funktionsparameter von Gleichung (3.12) für den festen Exponenten $\nu = 0,5$.

$x(\text{CsCl})$ / mol %	κ / μm	ν^i / -	T_c^{ii} / K	P_0 / μm
1,20	$9,81 \pm 0,49$	0,5	322,1	$-20,9 \pm 4,7$

ⁱ Gemäß obiger Erläuterung bei der Anpassung konstant gehalten.

ⁱⁱ Die Unsicherheit des Anpassungsparameters T_c ist kleiner als $1,5 \cdot 10^{-2}$ K.

Besonders deutlich sind die Differenzen nahe $T(\text{IN}^*)$, wo die Anpassung mit Gleichung (3.12) mangels des linearen Terms eine zu stark abfallende Funktion ergibt. Auch am Übergang in den hyperbolischen Anstieg der Messwerte nahe $T(\text{N}^*L_\alpha)$ und im ansteigenden Ast selbst werden die Messdaten mittels Gleichung (3.12) nicht korrekt angepasst, da die Funktion offenbar zu schnell divergiert. Diese Beobachtungen bestätigen die Notwendigkeit des linearen Funktionsanteils und somit die Bedeutung der gemäß Osipov mit dem linearen $P(T)$ -Verhalten verknüpften dispersiven chiralen Wechselwirkungen im untersuchten System.

Weitergehende Informationen über die Anteile dispersiver bzw. sterischer chiraler Wechselwirkungen können aus den Anpassungsparametern a und b von Gleichung (3.13) erhalten werden. Diese sind gemäß Abschnitt 3.2.1 wie folgt definiert

$$a = 2\pi \frac{K_{\text{att}} + K_s k_B T_0}{\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0} - 2\pi T_0 \frac{k_B K_{\text{att}} K_s (\lambda_{\text{att}} / K_{\text{att}} - \lambda_s / K_s)}{(\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0)^2};$$

$$b = 2\pi \frac{k_B K_{\text{att}} K_s (\lambda_{\text{att}} / K_{\text{att}} - \lambda_s / K_s)}{(\lambda_{\text{att}} + \lambda_s k_B T_0)^2}.$$

Darin repräsentieren λ_{att} bzw. λ_s die dispersiven bzw. sterischen Anteile des materialspezifischen chiralen Wechselwirkungen, K_{att} bzw. K_s disperse bzw. sterische Anteile der elastischen Konstante der Verdrillung, k_B die Boltzmannkonstante und T_0 eine beliebige Temperatur im betrachteten Temperaturintervall.

Eine Abschätzung der relativen Anteile dispersiver und sterischer chiraler Wechselwirkungen ist anhand der Vorzeichen der beiden Anpassungsparameter möglich. Dazu werden folgende Überlegungen angestellt.

Die aus dispersiven bzw. sterischen Wechselwirkungen resultierenden elastischen Konstanten der Verdrillung K_{att} bzw. K_s sind beide als positiv definiert. Die Chiralitätsparameter dagegen können positiv oder negativ sein, tragen aber stets gegensätzliches Vorzeichen, da sie Anziehung bzw. Abstoßung beschreiben. Aus dem positiven Vorzeichen des Koeffizienten b folgt daher, dass λ_s negativ bzw. λ_{att} positiv sein muss. Mit dieser Information kann aus dem Vorzeichen von Parameter a der relative Anteil von sterischen und dispersiven chiralen Wechselwirkungen abgeleitet werden. Dazu wird

angenommen, dass der erste Term in der Definitionsgleichung von a den Parameter dominiert, da der zweite Term den Nenner des ersten Terms zum Quadrat besitzt. Unter diese Annahme kann a nur negativ werden, wenn $|\lambda_s k_B T| > \lambda_{att}$ gilt, entsprechend einer vorwiegend auf sterisch chiralen Wechselwirkungen beruhenden chiralen Induktion.

Somit kann im untersuchten Dotierstoff-Wirtsphasen-System auf eine Dominanz von sterischen chiralen Wechselwirkungen geschlossen werden. Dabei sind dispersive chirale Wechselwirkungen jedoch nicht vernachlässigbar, wie die obige Analyse der Kurvenform nahelegt.

Die Auswertung des $P(T)$ -Verhaltens nach dem Osipov'schen Modell zeigt die Grenzen der phänomenologischen Überlegungen von Radley und Saupe [70] auf, wonach die Solubilisierung von R -Leu in der Micelloberfläche auf eine Präferenz des Systems für dispersive chirale Wechselwirkungen hindeuten sollte (siehe Abschnitt 1.2.3). Wie hier gezeigt wurde, kann auch ein an der Micelloberfläche solubilisiertes chirales Gastmolekül seine Chiralität hauptsächlich über sterische chirale Wechselwirkungen auf die Wirtsphase übertragen.

5.2.4 Elektrolyteinfluss auf den Mechanismus der chiralen Induktion

Was den Elektrolyteinfluss auf den Mechanismus der chiralen Induktion betrifft, legt Abbildung 5.3 (b) nahe, dass der Einfluss in erster Näherung klein ist. Die $P(T)$ -Kurven fallen aufgetragen gegen $T - T(N^*L_\alpha)$ nahezu zusammen, wie die gestrichelte Linie andeutet.

Bei genauerer Analyse der angepassten $P(T)$ -Funktionen sind jedoch vom Salzgehalt abhängige Trends auszumachen. Die Anpassungsparameter a und b sind in Abbildung 5.8 gegen die CsCl-Konzentration aufgetragen. Beide Parameter zeigen eine deutliche, wenn auch gegenläufige nicht-lineare Abhängigkeit vom Salzgehalt. Parameter a wird negativer während b zunimmt. Die Ursache hierfür ist potentiell komplex, da beide Parameter Funktionen mehrerer Variablen sind.

Unter den Annahmen, dass T_0 und die elastischen Konstanten K_{att} und K_s konstant sind und Parameter a hauptsächlich durch den ersten Term in der Definitionsgleichung (siehe oben und Gleichung (3.13)) bestimmt wird, reduziert sich das Problem für beide Parameter auf den Nenner $\lambda_{att} + \lambda_s k_B T_0$. Da die Absolutwerte der beiden Parameter a und b mit zunehmendem Salzgehalt steigt, muss der Nenner entsprechend kleiner werden. Da gemäß der Analyse in Abschnitt 5.2.3 λ_s negativ ist und λ_{att} positiv und kleiner als $|\lambda_s k_B T_0|$, bedeutet dies, dass mit steigendem Salzgehalt entweder $|\lambda_{att}|$ zunimmt oder $|\lambda_s|$ abnimmt.

Zur Entscheidung helfen Gleichung (3.4) $P = 2\pi K_{22}/\lambda$ und das Ergebnis aus Abschnitt 5.2.2, wonach ein hoher Salzgehalt zu einer verlängerten Helixganghöhe P führt. Letzteres kann, bei angenommener Konstanz von K_{22} , nur von einer salzinduzierten Abnahme des materialspezifischen Chiralitätsparameters λ herrühren.

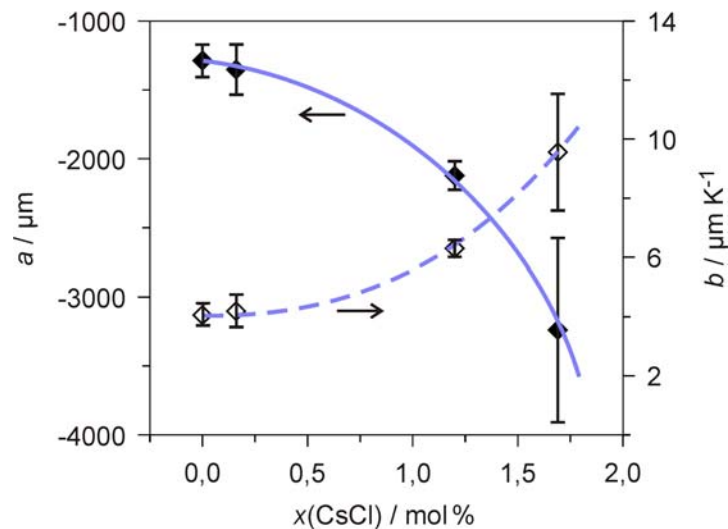


Abbildung 5.8: Elektrolyteinfluss auf die Anpassungsparameter a und b . Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen Achsen für a und b . Die blauen Linien dienen zur Veranschaulichung der Kurvenformen.

Dies deutet darauf hin, dass $|\lambda_s|$ im oben genannten Nenner abnimmt. Somit legt die Diskussion nahe, dass der Elektrolytgehalt die im untersuchten System dominanten sterischen chiralen Wechselwirkungen inhibiert.

Eine salzinduzierte Abschirmung chiraler Wechselwirkungen ist konsistent mit dem Ergebnis aus Abschnitt 5.2.2, wonach die Anfangsganghöhe P_{anf} nahe $T(\text{IN}^*)$ durch den Salzzusatz nicht-linear vergrößert wird. Interessanterweise zeigen die Salzabhängigkeiten von P_{anf} und den Beträgen von Parametern b und a einen ähnlichen nicht-linearen Kurvenverlauf.

Es ist anzunehmen, dass der Elektrolyteinfluss auf chiralen Wechselwirkungen im System denselben Ursprung hat wie die salzinduzierte Vergrößerung der Helixganghöhe, die in Abschnitt 5.2.2 analysiert wurde. Dort wurden als potentielle Wirkungsweisen der Elektrolytzusätze, (i), die Inhibierung der elastischen Verdrillbarkeit der Phase, (ii), eine Erhöhung der molekularen Dynamik des chiralen Gastmoleküls und, (iii), eine Verringerung der in der Micelle solubilisierten, effektiv wirkenden Dotierstoffkonzentration identifiziert. Angewandt auf die Ergebnisse des vorliegenden Abschnitts ergeben sich folgende Diskussionspunkte.

- zu (i) Bei der Auswertung der Anpassungsparameter im Hinblick auf die Anteile der dispersiven und sterischen chiralen Wechselwirkungen wurde jeweils die Annahme gemacht, dass die Verdrillungselastizität der Phase in erster Näherung nicht vom Salzzusatz beeinflusst wird. Prinzipiell ist es aber auch möglich, die Elektrolyteinflüsse auf die Anpassungsparameter a und b durch Änderungen der elastischen Konstanten K_{att} und K_s herzuleiten – bei gleichzeitiger Konstanz der materialspezifischen Chiralitätsparameter λ . Ohne

weitere Untersuchungen des Salzeffekts auf die elastischen Konstanten, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden, welche der Variablen tatsächlich entscheidend von den ionischen Zusätzen beeinflusst wird.

- zu (ii) Eine salzbedingte Zunahme der molekularen Dynamik erscheint auch zur Erklärung des oben genannten Elektrolyteffekts auf die sterischen chiralen Wechselwirkungen plausibel. Man kann sich leicht vorstellen, dass die sterischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen durch eine höhere Dynamik vermindert werden.
- zu (iii) Ein Einfluss der Solubilisierung von chiralen Molekülen in den Micellen auf die Art des Mechanismus der chiralen Induktion ist nicht evident, da die Art von Wechselwirkungen allgemein nicht durch die Anzahl wechselwirkender Teilchen bestimmt wird. Dagegen könnte die Intensität der Wechselwirkungen durchaus mit dem Solubilisierungsgrad eines Dotierstoffs korrelieren. Die Abnahme des Betrages des sterischen Chiralitätsparameters λ_s könnte bei Kopplung mit dem Solubilisierungsgrad des Dotierstoffs in den Micellen somit auf die Abnahme der Zahl solubilisierter Gastmoleküle zurückgeführt werden.

Die Diskussion zu (i) macht deutlich, dass die Analyse der Salzabhängigkeit der Anpassungsparameter a und b nach dem aktuellen Kenntnisstand nicht eindeutig ist, da der Elektrolyteinfluss auf die Verdrillungselastizität der Phase bislang ungeklärt ist. Salzeinflüsse auf die Dynamik und den Solubilisierungsgrad eines Dotierstoffs sind intuitiv nachvollziehbar Erklärungsansätze für die hier beobachteten Phänomene und könnten Anreiz für künftige Arbeiten bieten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass elektrostatische Wechselwirkungen eine eher untergeordnete Rolle innerhalb des Mechanismus der chiralen Induktion besitzen.

5.2.5 Elektrolyteinfluss auf die Ordnung des N*-L $_{\alpha}$ -Phasenübergang

An dieser Stelle soll auf einen weiteren Salzeffekt in chiral-nematischen Phasen eingegangen werden, der Einblick in die inneren Wechselwirkungen der Phase gewährt. Es handelt sich um den Elektrolyteinfluss auf die Ordnung des Phasenübergangs von der chiral-nematischen in die lamellare Phase. Nach aktuellem Kenntnisstand wurde der Effekt in diesen Phasen bisher noch nicht beobachtet.

Die Anpassung der $P(T)$ -Messdaten durch Gleichung (3.13) (siehe Abschnitt 3.2.1) liefert unter anderem die kritische Temperatur T_c , bis zu der die N*-Phase theoretisch maximal unterkühlt werden kann. Die Differenz von T_c zur experimentellen Phasenübergangstemperatur $T(N^*L_{\alpha})$ gibt Auskunft über die Ordnung des Phasenübergangs gemäß der Ehrenfest'schen Klassifikation.

Ist T_c kleiner als $T(N^*L_{\alpha})$, handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung, während für einen Phasenübergang zweiter Ordnung beide Temperaturen zusammenfallen

müssen. Phasenübergänge erster Ordnung sind weiterhin durch das Auftreten von Zweiphasengebieten gekennzeichnet, in denen makroskopische Bereiche beider Phasen durch Phasengrenzen getrennt, nebeneinander vorliegen (vgl. die grauen Flächen in Abbildung 5.2). Die Temperatur $T(N^*L_\alpha)$ markiert den Eintritt in dieses Zweiphasengebiet aus der chiral-nematischen Phase.

Die Werte für T_c und $T(N^*L_\alpha)$ bei den verschiedenen untersuchten Salzgehalten sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt. Bei allen Elektrolytgehalten verweist die signifikante Differenz beider Temperaturen auf einen Phasenübergang erster Ordnung. Dabei nimmt die $T(N^*L_\alpha) - T_c$ mit steigendem CsCl-Gehalt in etwa linear zu, wie in Abbildung 5.9 veranschaulicht wird. Offenbar verstärkt der Salzzusatz im untersuchten System den Charakter eines Phasenübergangs erster Ordnung der N^* - L_α -Umwandlung.

Ein ähnlicher Salzeffekt wurde nach aktuellem Kenntnisstand bisher nur an einem isotrop-nematischen Phasenübergang durch Rosenblatt *et al.* beobachtet, und zwar für eine im Vergleich zur vorliegenden Arbeit leicht verdünnte nematische Phase des CsPFO/ H_2O -Systems [160].

In Rosenblatts Arbeit weist die I-N-Phasenumwandlung im salzfreien Fall nur sehr schwach den Charakter eines Phasenübergangs erster Ordnung auf, da die Temperaturdifferenz $T(IN) - T_c$ im Bereich von 10^{-2} K liegt. Der Zusatz von ca. 1,7 mol % CsCl führte dort zu einer deutlichen Zunahme der Temperaturdifferenz um mehr als eine Größenordnung. Als Ursache dafür diskutieren die Autoren Elektrolyteinflüsse auf die Micellgestalt, konnten die Zusammenhänge jedoch nicht vollständig aufklären [160].

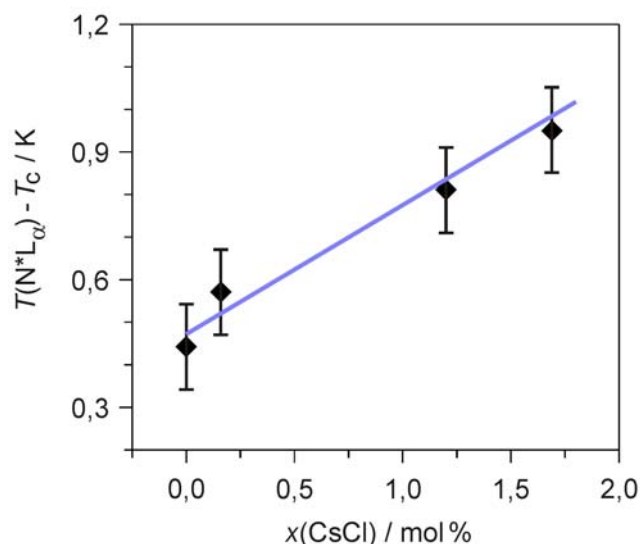


Abbildung 5.9: Elektrolyteinfluss auf die Differenz zwischen der experimentellen Phasenübergangstemperatur $T(N^*L_\alpha)$ und dem aus der Anpassung der Messdaten mittels Gleichung (3.13) erhaltenen Unterkühlungslimit T_c der chiral-nematischen Phase. Die blaue Linie dient zur Veranschaulichung des Kurventrends.

Für den in der vorliegenden Arbeit am N^* - L_α -Übergang auftretenden Effekt kann folgende phänomenologische Ursache diskutiert werden. Als Vorumwandlungserscheinung des Übergangs zwischen der nematischen Orientierungsfernordnung und der lamellaren Schichtstruktur ist die Bildung von cybotaktischen Gruppen in der (chiral-)nematischen Phase bekannt. Diese Gruppen sind räumlich durch die Kohärenzlänge begrenzte Bereiche, in denen die Micellen in Schichten positionsferngeordnet vorliegen und bereits zu kleinen Lamellen verschmelzen können.

Wie in Abschnitt 3.2.1 ausführlich dargestellt, führt dieser Vorumwandlungseffekt zu einem steilen hyperbolischen Anstieg der Helixganghöhe nahe $T(N^*L_\alpha)$. Da $P(T)$ -Kurven der hier untersuchten Flüssigkristalle ebenfalls dieses Verhalten zeigen, ist von der Bildung cybotaktischer Gruppen im untersuchten System nahe des Phasenübergangs in die lamellare Phase auszugehen.

Die Kohärenzlänge cybotaktischer Gruppen nimmt mit sinkender Temperatur nahe $T(N^*L_\alpha)$ stark zu. Es ist anzunehmen, dass die Kohärenzlänge auch mit dem Eintritt in das Zweiphasengebiet in Zusammenhang steht. Somit kann der Elektrolyteinfluss auf die Ordnung des N^* - L_α -Phasenübergangs als Ausdruck einer Stabilisierung der cybotaktischen Gruppen aufgefasst werden.

Als Ursache dieser Stabilisierung lassen sich durch den Salzgehalt verstärkte intramicellare Wechselwirkungen bzw. verringerte elektrostatische Abstoßungen zwischen den Micellen diskutieren (vgl. Referenz [117]). Da wiederum von einer Verknüpfung der intramicellaren Wechselwirkungen mit der Verdrillungselastizität der Phase ausgegangen werden kann, legt diese Diskussion einen Elektrolyteinfluss auf die Phasenelektizität nahe, wie bereits in Abschnitt 5.2.2 diskutiert wurde. Der experimentelle Nachweis des Zusammenhangs mag Anreiz für künftige Arbeiten bieten.

5.3 Ergebnisübersicht

Die Zugabe von CsCl zu einer chiral-nematischen Phase des mit *R*-Leu chiral dotierten lyotropen Systems CsPFO/H₂O führt zu einer Reihe von Effekten, die besonders das Phasenverhalten, aber insbesondere bei hohen Salzgehalten auch die chirale Induktion und deren Mechanismus in diesen Phasen betreffen.

Elektrolyteinfluss auf das Phasenverhalten

- Das lyotrope Phasenverhalten wird schon bei geringen Salzgehalten deutlich beeinflusst. Es tritt eine thermische Stabilisierung aller lyotropen Phasen, hier der N^* - und L_α -Phase, auf, wobei mit zunehmendem Elektrolytgehalt die chiral-nematische Phase zugunsten der lamellaren Phase destabilisiert wird. Beide Effekte lassen sich durch Einflüsse der zugesetzten Ionen auf die micellare Größe und Form plausibilisieren.

- Bei hohen Salzgehalten wird Phasenseparation beobachtet, die als Aussalzen der Amphiphile aus einer wässrigen Elektrolytlösung verstanden werden kann.
- Ein weiterer Elektrolyteffekt betrifft die Ordnung des Phasenübergangs von der chiral-nematischen in die lamellare Phase. Die Umwandlung ist bei allen untersuchten Salzkonzentrationen erster Ordnung. Dieser Charakter des Phasenübergangs nimmt mit steigendem Elektrolytgehalt zu. Eine Plausibilisierung des Phänomens gelingt auf Basis der als Vorumwandlungserscheinung auftretenden cybotaktischen Gruppen und verweist auf eine salzinduzierte Verstärkung der inter-micellaren Wechselwirkungen.

Elektrolyteinfluss auf die chirale Induktion

- Der Elektrolyteinfluss auf die chirale Induktion gemessen als das $P(T)$ -Verhalten wird durch die thermodynamischen Salzeffekte auf die chiral-nematische Phase stark überlagert. Letztere Phänomene verschieben die $P(T)$ -Kurven mit zunehmendem Elektrolytgehalt zu deutlich erhöhten Temperaturen und beeinflussen die temperaturmäßige Breite der $P(T)$ -Verläufe. Die thermodynamischen Salzeinflüsse können durch Reskalierung der Kurven auf die Phasenübergangstemperaturen $T(N^*L_\alpha)$ oder $T(IN^*)$ oder auf die kritische Temperatur T_c geeignet kompensiert werden.
- Nach Abtrennung der thermodynamischen Salzeffekte zeigt sich, dass die Helixganghöhe mit dem Salzgehalt zunimmt, entsprechend einer Inhibierung der chiralen Induktion. Allerdings ist der Effekt bei geringen bis mittleren Elektrolytkonzentrationen klein und in erster Näherung vernachlässigbar. Erst bei hohem Salzgehalt (nahe der Aussalzgrenze) tritt ein deutlicher Elektrolyteffekt auf, nämlich eine Zunahme der Helixganghöhe um etwa 15 μm bzw. 30 %.
- Als mögliche Ursachen der salzinduzierten Inhibierung der chiralen Induktion durch den Elektrolytzusatz lassen sich Salzeffekte auf die elastische Verdrillbarkeit der Phase, auf die Molekulardynamik des Dotierstoffs und auf die effektiv in den Micellen solubilisierte Gastmolekülkonzentration diskutieren. Für eine Beurteilung der Erklärungsansätze sind weitere Untersuchungen nötig, die über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.
- Beim Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Elektrolyteffekte auf die Helixganghöhe mit dem bisherigen Stand der Literatur wird deutlich, dass die Literaturergebnisse hauptsächlich auf eine fehlerhafte Auswertung durch fehlende Berücksichtigung der thermodynamischen Salzeinflüsse

zurückzuführen sind. Eine Auswertung der Literaturergebnisse analog zu der hier Vorgenommenen ist aufgrund mangelnder Daten zum Phasenverhalten im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Elektrolyteinfluss auf den Mechanismus der chiralen Induktion

- Der Mechanismus der chiralen Induktion im untersuchten Dotierstoff-Wirtsphasen-System beruht gemäß einer Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe durch Anpassung der Osipov'schen $P(T)$ -Funktion vorwiegend auf sterischen chiralen Wechselwirkungen, wobei jedoch dispersive chirale Wechselwirkungen nicht vernachlässigbar sind.
- Durch eine detaillierte Analyse der angepassten $P(T)$ -Funktionen wird mit zunehmendem Salzgehalt eine Schwächung der sterischen chiralen Wechselwirkungen identifiziert. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der oben beobachteten Verlängerung der Helixganghöhe durch Elektrolytzusatz. In Korrelation zu diesem Phänomen ist auch der Salzeffekt auf den Induktionsmechanismus bei geringem Elektrolytgehalt in erster Näherung vernachlässigbar und erst bei hohem Salzzusatz (nahe der Aussalzgrenze) bedeutend.
- Als mögliche Ursachen des Elektrolyteffekts auf die chiralen Wechselwirkungen liegen die für den Salzeinfluss auf die Helixganghöhe diskutierten Ansätze nahe. So lässt sich zum Beispiel zwanglos ein Zusammenhang des Chiralitätstransfer mit der Dotierstoffdynamik diskutieren. Zur Bewertung der Erklärungsansätze sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig, die Anreiz für künftige Arbeiten bieten mögen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass elektrostatische Wechselwirkungen auf die chirale Induktion und deren Mechanismus in lyotropen Phasen aus ionischen Amphiphilen zwar erwartungsgemäß einen gewissen Einfluss nehmen, ihre Rolle jedoch eher von untergeordneter Bedeutung ist.

6 Solubilisierungsumgebung und Dynamik von Dotierstoffen

6.1 Auswahl von Materialien und Methoden

Materialienselektion

Zur Untersuchung des Einflusses der Solubilisierungsumgebung eines chiralen Dotierstoffs auf dessen chirale Induktion wurden bislang vor allem die chemische Natur und die Struktur der Dotierstoffe variiert (siehe Stand der Forschung Abschnitt 3.1.4). Auf diesem Wege sollte eine Präferenz des Gastmoleküls für eine Solubilisierung entweder im unpolaren Micellinneren oder an der polaren Grenzfläche der Micelle zum Solvens vorgegeben werden.

Problematisch hierbei ist jedoch, dass sich chemisch und strukturell sehr unterschiedliche Dotierstoffe außer in der Solubilisierungsumgebung auch in anderen Eigenschaften unterscheiden können, die für die chirale Induktion potentiell von Bedeutung sind. Dies wird beim strukturellen Vergleich der häufig verwendeten Dotierstoffe Cholesterin und *R*-Mandelsäure leicht deutlich, deren chemische Strukturen in Abbildung 6.1 dargestellt sind.

Cholesterin ist ein großes, vorwiegend unpolares Molekül mit einer Hydroxylgruppe als polarem Kopf und acht Chiralitätszentren innerhalb des relativ starren Grundgerüsts. Die viel kleinere Mandelsäure dagegen besitzt nur ein Chiralitätszentrum, das in der hochpolaren Kopfgruppe angesiedelt ist. Die Unterschiede der beiden Dotierstoffe in ihrer Struktur, der Lage und Zahl der Chiralitätszentren und der allgemeinen Wechselwirkungsmöglichkeiten eröffnen potentiell unterschiedliche Wege für die chirale Induktion dieser beiden Dotierstoffe. Solange diese Induktionsmechanismen jedoch noch nicht genau bekannt sind, ist eine Aussage zum generellen Anteil der Solubilisierungsumgebung an der chiralen Induktion durch Vergleich solcher unterschiedlicher Dotierstoffe nicht möglich.

Ähnlich ungeeignet für eine Interpretation der chiralen Induktion im Bezug auf den Wirkungsort eines Dotierstoffs ist der Vergleich von Dotierstoffen in Wirtsphasen aus

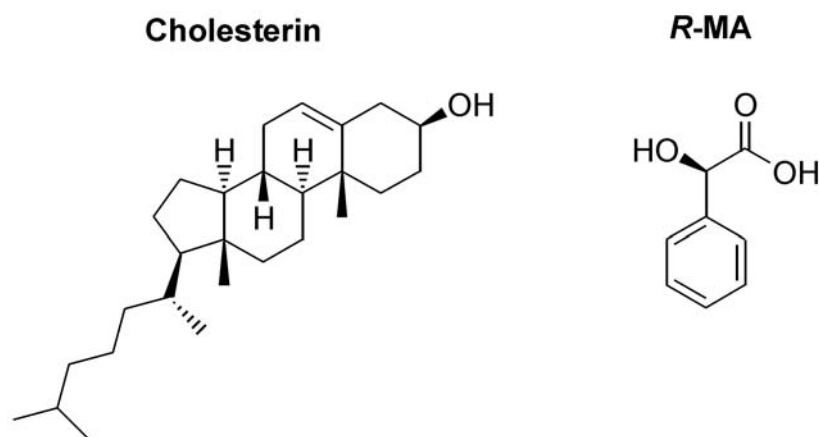


Abbildung 6.1: Molekülstrukturen von Cholesterin und *R*-MA im Vergleich.

chemisch unterschiedlich funktionalisierten Micellbildnern. Auch hier lassen sich Einflüsse durch die verschiedenen Eigenschaften der Wirtsphasen, beispielsweise im Bezug auf die Wechselwirkungen mit dem Dotierstoff, nicht von einem potentiellen Einfluss der Solubilisierungsumgebung des Gastmoleküls separieren.

Zur Untersuchung der Rolle der Solubilisierungsumgebung eines chiralen Dotierstoffs für dessen chirale Induktion sollten daher strukturell und chemisch möglichst ähnliche chirale Moleküle in der gleichen Wirtsphase verglichen werden. Dementsprechend wurden in dieser Arbeit als Dotierstoffe drei Vertreter einer homologen Reihe chiraler Amphiphile ausgewählt sowie als Wirtsphase eine literaturbekannte nematische Phase des Systems CDEA/DOH/H₂O [22, 83, 161].

Die chemischen Strukturen der Dotierstoffe sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Es handelt sich um die ersten drei Homologen einer Reihe von chiralen α -Hydroxyphenylalkansäuren, nämlich (*R*)-Mandelsäure (*R*-MA), (*R*)-3-Phenylmilchsäure (*R*-PLA) und (*R*)-2-Hydroxy-4-phenylbuttersäure (*R*-HPBA). Diese Dotierstoffe besitzen die gleichen hoch-polaren chiralen Kopfgruppen, während sich die Methylenverknüpfung zum terminalen Phenylring von *R*-MA bis *R*-HPBA um je eine CH₂-gruppe verlängert. Aufgrund dieser Konstitution ist zu erwarten, dass die amphiphilen Dotierstoffe in einer Wirtsphase mit Micellen aus ionischen Tensiden mit den Kopfgruppen an der Micelloberfläche verankert werden und mit dem unpolaren Molekülteil um so tiefer in die Micellen eindringen, je länger die Methylenverknüpfung ist.

An den gewählten Wirtsphasen-Dotierstoff-Systemen besonders interessant für die Untersuchungen in dieser Arbeit ist der Befund von Figgemeier *et al.* [161], dass das Verdrillungsvermögen der Dotierstoffe innerhalb der Homologenreihe alterniert. *R*-MA und *R*-HPBA weisen erheblich höhere *HTP*-Werte auf als *R*-PLA. Das nächsthöhere Homologe (*R*)-2-Hydroxy-5-phenylpentansäure besitzt wiederum eine sehr geringe *HTP* [120]. Dieser Dotierstoff stand für die vorliegende Arbeit jedoch nicht zur Verfügung.

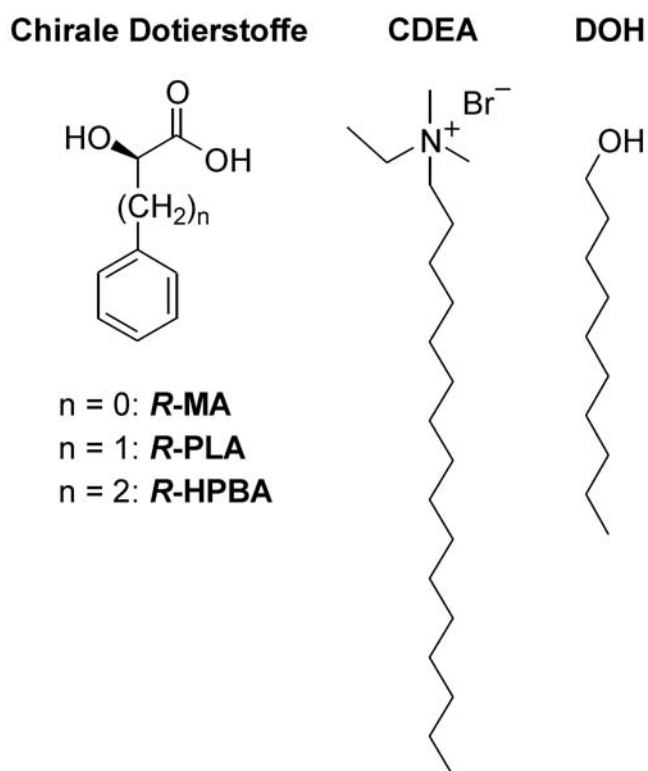


Abbildung 6.2: Molekülstrukturen der chiralen Dotierstoffe *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA sowie der Wirtsphasenbildner CDEA und DOH

Solche Phänomene alternierender physikalischer Eigenschaften in homologen Reihen werden allgemein als *Odd-Even-Effekte* bezeichnet. Einige wenige dieser Effekte sind in thermotropen Flüssigkristallen bisher bekannt und betreffen in erster Linie das Phasenverhalten [84, 162, 163]. Für lyotrope Flüssigkristalle und im Bezug auf die chirale Induktion ist der Figgemeier'sche *Odd-Even-Effekt* nach aktuellem Kenntnisstand einzigartig.

Das Phänomen eignet sich in besonderer Weise für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Dotierstoffsolubilisierung auf die chirale Induktion, da im Falle eines engen Zusammenhangs zwischen der chiralen Induktion und der Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs die Solubilisierungsumgebung von *R*-PLA sich von derjenigen seiner Homologen deutlich unterscheiden müsste.

Auch für die Untersuchung des potentiellen Einflusses der molekularen Dotierstoffdynamik, die in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal evaluiert werden soll, ist der *Odd-Even-Effekt* potentiell nützlich. *Odd-Even-Effekte* sind oft mit der alternierenden Molekülgestalt und damit verknüpften alternierenden Packungseffekten in Verbindung gebracht worden. Im Falle des Figgemeier'schen *Odd-Even-Effekts* könnten mit der Molekülgestalt auch die Wechselwirkungen des Dotierstoffs mit den micell-bildenden Molekülen alternieren, was möglicherweise in einer ebenfalls alternierenden Dotierstoffdynamik resultieren würde.

Methodenauswahl

Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist das Auffinden einer geeigneten experimentellen Methode, die möglichst genau die Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen in lyotropen chiral-nematischen Phasen und deren Eindringtiefe in die Micellen bestimmen sowie zusätzlich eine Einschätzung der molekularen Dotierstoffdynamik erlauben soll.

In früheren Arbeiten zur Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen (siehe Stand der Forschung Abschnitt 3.1.4) wurden folgende Methoden verwendet.

- (i) Eine rein qualitative Abschätzung der Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs ist mittels chemischer Intuition möglich, das heißt anhand der strukturellen und polaren Eigenschaften des Gastmoleküls. Nach dem Prinzip *similia similibus solvuntur* (lat. für sinngemäß ‚Ähnliches löst Ähnliches‘) sollten sich unpolare Dotierstoffe vorwiegend im Micellinneren, polare Dotierstoffe in der dielektrischen Doppelschicht oder dem Solvens aufhalten und amphiphile Dotierstoffe als Cotenside in die Micelle eingebaut werden. Diverse Messungen bestätigen diese Intuition mit gewissen Ausnahmen [101].
- (ii) Einen indirekten Weg zur Einschätzung der Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen liefert die durch das Gastmolekül induzierte Änderung des Phasenverhaltens. Wie in Abschnitt 3.1.2 ausgeführt wird, lässt sich ein Anstieg der Klärtemperatur $T(N^*I)$ bei Zugabe des Dotierstoffs als Indiz für die Solubilisierung des Moleküls im Micellinneren interpretieren und eine Absenkung der Klärtemperatur als Indiz für die Dotierstoff-solubilisierung in der Micelloberfläche [22, 83, 121, 164].
- (iii) Die diffraktometrische Bestimmung der Änderung struktureller Phasenparameter (Micelldimensionen, etc.) bei Dotierstoffzugabe kann einen qualitativen Hinweis auf die Solubilisierungsumgebung des Gastmoleküls geben [88, 90, 97, 164]. Für einen quantitativen Vergleich der Eindringtiefe strukturell ähnlicher Dotierstoffe ist die Methode zu ungenau.
- (iv) Eine UV/Vis-spektroskopische Methode nach Mukerjee und Cardinal [165, 166] ermöglicht die Abschätzung der Solubilisierungsumgebung über die Bestimmung einer effektiven Dielektrizitätszahl für aromatische Dotierstoffbestandteile. Ein relativer Vergleich der Eindringtiefe strukturell ähnlicher Dotierstoffe ist zwar möglich, aber mit methodisch bedingt hohen Unsicherheiten belegt. Zu diesen zählen elektronische Wechselwirkungen unbekanntes Ausmaßes zwischen Dotierstoff und der micellaren dielektrischen Doppelschicht sowie den Micellbildnern oder benachbarten Dotierstoffmolekülen [119].
- (v) Die selektive Lokalisierung von Dotierstoffen aufgrund ihrer Chiralität ermöglicht die Untersuchung der Abhängigkeit des Zirkulardichroismus

chiraler Moleküle von der Umgebungspolarität [120]. Durch Vergleichsmessungen in Fluiden unterschiedlicher Permittivität kann die effektive Dielektrizitätszahl eines Dotierstoffs in der micellar-isotropen Phase bestimmt werden. Das Ergebnis ist offenbar auf die flüssigkristalline N*-Phase übertragbar [120]. Die Eindringtiefe der Gastmoleküle kann relativ zueinander abgeschätzt werden, wobei die Messungenauigkeiten nur wenig geringer sind als bei der oben genannten UV/Vis-Methode und von gleicher Ursache [120].

- (vi) Die NMR-Spektroskopie erlaubt prinzipiell die Bestimmung der micellaren Eindringtiefe von Dotierstoffen unabhängig von deren chemischer Natur. Die Gastmoleküle beeinflussen generell die chemischen Verschiebungen der umgebenden Atome des Micellbildners [167]. Allerdings überlagern die ^{13}C -NMR-Banden der langkettigen Alkylreste von typischen Micellbildnern schon ab wenigen Kettenatomen, sodass nur für sehr kurze Gastmoleküle die Eindringtiefe eindeutig bestimmt werden kann [120]. Bereits bei *R*-MA und den höheren Homologen ist die Verlässlichkeit der Ergebnisse teils fragwürdig. Über dies können nur isotrop-micellare Lösungen untersucht werden. Ein Vorteil der Methode ist die Anwendbarkeit auch bei sehr geringen Dotierstoffkonzentrationen.

Die bisher in der Literatur verwendeten Methoden erlauben demnach nur qualitative oder mit einer relativ großen Unsicherheit behaftete Aussagen zur Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs. Für eine grobe Dotierstofflokalisierung sind aufgrund des geringen experimentellen Aufwands Methoden (i) und (ii) jedoch nützlich und werden auch in dieser Arbeit verwendet (siehe Abschnitt 6.3.2.1).

Die molekulare Dynamik eines chiralen Dotierstoffs wurde nach aktueller Kenntnislage bisher noch nicht gezielt untersucht. Prinzipiell sind dafür NMR- oder ESR-Experimente geeignet [168, 169]. Allerdings sind zur Auswertung aufwendige Modelle und ggf. Computersimulationen der Moleküldynamik notwendig. Überdies sind für NMR-Experimente deuterierte Dotierstoffe von Vorteil, um mittels ^2H -NMR selektiv die Gastmoleküle zu untersuchen. Für ESR-Messungen müssten die chiralen Dotierstoffe als stabile Radikale vorliegen, wie Beispielsweise in [170]. Deuterierte oder radikalische Dotierstoffe standen hier jedoch nicht zur Verfügung.

Als Methode der Wahl für diese Arbeit, die selektiv und vergleichsweise genau die Solubilisierungsumgebung von niedrig konzentrierten Dotierstoffen in lyotropen Phasen zu bestimmen vermag und zusätzlich eine Einschätzung der molekularen Dynamik der Gastmoleküle erlaubt, erwies sich die Magnetresonanzmethode *avoided level crossing* Myonenspinresonanz (ALC- μSR). Details zur Methode sind in Abschnitt 4.3 dargestellt.

ALC- μSR verwendet als *spin label* eine Art leichtes Wasserstoffisotop, das positive Myon μ^+ , welches an ungesättigte Bindungen addieren kann und somit *in situ* die eigentlichen

Sondenmoleküle erzeugt. Innerhalb der oben ausgewählten Dotierstoff-Wirtsphasen-Systeme sind nur die chiralen Dotierstoffe ungesättigt und können somit selektiv untersucht werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Methode sind zudem die üblicherweise geringen Dotierstoffkonzentrationen problemlos experimentell zugänglich.

Mit der ALC- μ SR können, unter anderem, die Polarität und die Anisotropie der Umgebung des Sondenmoleküls bestimmt werden. Die Abhängigkeit der HFCCs im Sondenmolekül von der Umgebungspolarität ermöglicht durch Vergleich der flüssigkristallinen Probe mit unterschiedlich polaren Lösungen der Dotierstoffe die Bestimmung von deren Solubilisierungsumgebung und Eindringtiefe in eine Micelle [156, 171, 172].

ALC- μ SR wurde bereits erfolgreich in lamellaren und anderen lyotropen Phasen sowie einer isotrop-micellaren Phase zur Lokalisierung von aromatischen Gastmolekülen angewandt [156, 172]. Nematische bzw. chiral-nematische Phasen werden in dieser Arbeit erstmals untersucht. Auszüge der Ergebnisse sind in Referenzen [173] und [174] zusammengefasst.

Es ist zu bemerken, dass die ALC- μ SR-Methode keine Chiralitätsmessung darstellt und enantiomere Moleküle zu denselben ALC- μ SR-Spektren führen [175]. Allerdings erlaubt ALC- μ SR eine Chiralitätsbeobachtung, da im Spektrum die Chiralität der Sondenmoleküle zu zusätzlichen Resonanzen führt, wie in Abschnitt 6.3.1.2 erläutert wird.

Das Phasenverhalten und die chirale Induktion in den N*-Phasen wurden mittels Polarisationsmikroskopie untersucht, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben ist.

6.2 Phasenverhalten und Chiralitätseffekte der ausgewählten Flüssigkristalle

Die ausgewählten lyotropen Systeme wurden bezüglich ihres Phasenverhaltens, der chiralen Induktion und deren Mechanismus insoweit charakterisiert, wie es für die nachfolgenden Untersuchungen und Interpretationen des potentiellen Einflusses von Solubilisierungsumgebung und Molekulardynamik des Dotierstoffs auf die chirale Induktion notwendig ist.

6.2.1 Phasenverhalten

Das Phasenverhalten der nematischen Wirtsphase und der mit *R*-MA, *R*-PLA oder *R*-HPBA dotierten chiral-nematischen Phasen wurde mittels Polarisationsmikroskopie ermittelt und ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Qualitativ zeigen alle Proben mit steigender Temperatur das gleiche Phasenverhalten.

Als Tieftemperaturphase liegt eine kristalline Phase vor, die unabhängig von der Art und Konzentration der Gastmoleküle über ein Zweiphasengebiet zwischen ca. 6°C und 8°C in die (chiral-)nematische Phase übergeht. Der Klärpunkt wird ebenfalls über ein schmales

Tabelle 6.1: Phasenübergangstemperaturen beim Erwärmen der lyotropen Wirtsphase undotiert und dotiert mit den chiralen Dotierstoffen D mit Molenbruch $x(D)$. Cr: Kristalline Phase. N: Nematische Phase. N*: Chiral-nematische Phase. I: Micellar-isotrope Phase.

Dotierstoff D	$x(D) / \text{mol } \%^i$	Phasenübergangstemperatur $T / ^\circ\text{C}$			
		Cr	N	N*	I
ⁱⁱ	0,00	• 8 – 9	•	32,0 – 33,0	•
R-HPBA	4,37	• 6 – 8	•	31,4 – 31,5	•
R-PLA	4,37	• 6 – 8	•	30,5 – 30,7	•
R-MA	4,37	• 7 – 8	•	26,0 – 26,3	•
R-MA	13,01	• 6 – 8	•	15,1 – 15,8	•

ⁱ Der Dotierstoffmolenbruch bezieht sich auf alle Phasenkomponenten außer Wasser (vgl. Abschnitt 1.2.2.2).

ⁱⁱ Phasenverhalten gemäß den Diplomarbeiten von Boos [150] und Gläbel [98].

Zweiphasengebiet erreicht, ist jedoch offenbar von der Art und Konzentration der Dotierstoffe stark abhängig. Der Klärpunkt mit ab je kürzer das Dotierstoffmolekül ist und je höher konzentriert. Diese Beobachtungen werden in Abschnitt 6.3.2.1 zur Abschätzung der Solubilisierungsumgebung verwendet.

Das hier gemessene Phasenverhalten stimmt gut mit den Befunden in früheren Arbeiten überein [176]. Abweichend davon berichteten Pape *et al.* von einer lamellaren Tieftemperaturphase, ohne jedoch dafür Belege anzuführen [22]. Gemäß den Untersuchungen in dieser Arbeit wurde die Tieftemperaturphase eindeutig als nicht flüssigkristallin identifiziert, da sie nicht fließfähig oder zwischen Glasplatten elastisch scherbbar war. Diese Beobachtung ist potentiell für das $P(T)$ -Verhalten relevant, wie in Abschnitt 6.2.3 diskutiert wird.

6.2.2 Chirale Induktion

Die chirale Induktion wurde in Form der Helixganghöhe in der N*-Phase für R-MA bei zwei Dotierstoffkonzentrationen mittels Polarisationsmikroskopie gemessen. In Tabelle 6.2 sind die Helixganghöhen für die beiden Temperaturen dargestellt, für die auch ALC- μ SR-Spektren aufgenommen wurden. Die R-MA-Konzentrationen und Messtemperaturen sind dabei so gewählt, dass sie den Existenzbereich der N*-Phase im pseudobinären T - $x(R\text{-MA})$ -Phasendiagramm des lyotropen Systems möglichst umfassend abdecken (vgl. Referenzen [98, 150]).

Für R-PLA bzw. R-HPBA bildeten sich bei 4,37 mol % Dotierstoff und keine bzw. nur mit großem Fehler auswertbare *fingerprint* Texturen. Partyka *et al.* berichteten für R-PLA erst

Tabelle 6.2: Helixganghöhen P in der N*-Phase induziert durch R-MA mit unterschiedlichen Molenbrüchen $x(R\text{-MA})$ und bei verschiedenen Temperaturen.

$x(R\text{-MA}) / \%$	Helixganghöhe $P / \mu\text{m}$	
	bei 12,9°C	bei 22,9°C
4,37	38	55
13,01	16	– ^{<i>i</i>}

^{*i*} Die Helixganghöhe ist hier nicht definiert, da das System in der I-Phase vorliegt.

oberhalb von 15 mol % Dotierstoffgehalt eine Helixganghöhe [83]. Für R-HPBA wurde drei Kelvin unterhalb des Klärpunkts ein Wert von 160-180 μm abgeschätzt.

Die HTP-Werte der drei Dotierstoffe in der hier verwendeten Wirtsphase wurden bereits in früheren Arbeiten bestimmt [22, 83, 120, 150, 177]. In Tabelle 6.3 sind die bisherigen Ergebnisse zusammengestellt. Die HTP-Werte wurden jeweils gemäß Gleichung (1.2) (siehe Abschnitt 1.2.2) aus der P^{-1} - $x(\text{Dotierstoff})$ -Funktion bestimmt, wobei die Helixganghöhe bei jeder Dotierstoffkonzentration jeweils drei Kelvin unterhalb des Klärpunkts gemessen wurde. Trotz der vergleichbaren experimentellen Bedingungen, zeigen sich teils deutliche Unterschiede zwischen den absoluten HTP-Werten aus den verschiedenen Quellen. Es ist einerseits anzunehmen, dass diese Differenzen den absoluten Fehler der HTP-Bestimmung widerspiegeln. Andererseits spielt potentiell auch die langsame Kinetik der Einstellung der Helixganghöhe in diesen Dotierstoff-Wirtsphase-Systemen eine Rolle. Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung der Ganghöhe wurde

Tabelle 6.3: Übersicht der literaturbekannten HTP-Werte von R-MA, R-PLA und R-HPBA in der hier verwendeten Wirtsphase.

Autor [Referenz]	HTP / mm^{-1}		
	R-MA	R-PLA	R-HPBA
Partyka <i>et al.</i> [83]	-330	19 ^{<i>i,ii</i>}	–
Pape <i>et al.</i> [22]	310 ^{<i>i</i>}	–	–
Figgemeier <i>et al.</i> [161]	332 ^{<i>i,ii</i>}	3 ^{<i>i,ii</i>}	235 ^{<i>i,ii</i>}
Pape [120]	-330	≈ 0 und <0	-230
Jünnemann [177]	–	–	190 ^{<i>i</i>}
Boos [150]	432 ^{<i>i</i>}	–	–

^{*i*} Die Helixhändigkeit, das heißt das Vorzeichen der HTP, ist nicht angegeben.

^{*ii*} Der Wert wurde aus den in der Referenz angegebenen Daten extrapoliert.

bisher nur in einer Arbeit von Boos [150] beachtet, in der tatsächlich ein signifikant von den anderen Messungen nach oben abweichender *HTP*-Wert berichtet wurde.

Für die Fragestellungen dieser Arbeit ist der Absolutwert der *HTP* der drei Dotierstoffe nicht erheblich, da hier eine allgemeine Korrelation zwischen dem Trend des chiralen Induktionsvermögens und der Solubilisierungsumgebung bzw. der Molekulardynamik der Dotierstoffe im Fokus steht. Der Trend der vorhandenen *HTP*-Werte zeigt eindeutig den bereits in Abschnitt 6.1 beschriebenen *Odd-Even-Effekt* auf, nach dem *R-MA* und *R-HPBA* generell ein viel höheres chirales Induktionsvermögen besitzen als *R-PLA*.

6.2.3 Mechanismus der chiralen Induktion

Wie in Abschnitt 3.2.1 ausführlich dargestellt ist, besteht ein durch Osipov theoretisch fundierter Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe P und der Art des chiralen Induktionsmechanismus [82, 127].

Das $P(T)$ -Verhalten von *R-MA* besitzt gemäß den Arbeiten von Pape *et al.* [22, 120] und Boos [150] einen linear vom Eintritt in die chiral-nematische Phase bis zum Klärpunkt ansteigenden Verlauf. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für die Helixganghöhe als Funktion der Temperatur in Tabelle 6.2 bestätigen diesen Trend, der in Abbildung 1.5 (a) schematisch dargestellt ist.

Das gleiche $P(T)$ -Verhalten berichtete Pape auch für *R-HPBA* [120], wobei bei gleicher Dotierstoffkonzentration die Steigung der Geraden für das höhere Homologe größer ausfällt, das heißt die Verdrillung der Phase mit steigender Temperatur stärker abnimmt als bei *R-MA*. Dies ist plausibel aufgrund des generell höheren Verdrillungsvermögens von *R-MA* gemäß Tabelle 6.3.

Für *R-PLA*, welches bei einer Konzentration von 4,3 mol % bei keiner Temperatur eine messbare Helixganghöhe zeigte, konnte das $P(T)$ -Verhalten nicht bestimmt werden. Auch liegen bisher keine Berichte aus der Literatur dazu vor. Man kann jedoch annehmen, dass bei dem mittleren Vertreter der homologen Reihe das gleiche $P-T$ -Verhalten vorliegt wie bei den Homologen Dotierstoffen *R-MA* und *R-HPBA*.

Im Bezug auf den Mechanismus der chiralen Induktion kann das beobachtete $P(T)$ -Verhalten gemäß Osipov als Indiz für überwiegend dispersive chirale Wechselwirkungen angesehen werden (vgl. Abschnitt 3.2.1). Für einen solchen Fall vorwiegend dispersiven Chiralitätsübertragung innerhalb des Dotierstoff-Gastphasen-Systems postulierten Radley und Saupe, dass die Solubilisierung des chiralen Gastmoleküls nahe der Micelloberfläche besonders günstig für die chirale Induktion sein sollte [70]. Dies ist in Abbildung 1.7 skizziert. Im Hinblick auf den vorliegenden *Odd-Even-Effekt* des chiralen Induktionsvermögens innerhalb der Dotierstoffreihe könnte man diese These so interpretieren, dass sich die Solubilisierungsumgebung von *R-PLA* grundsätzlich von derjenigen der beiden Homologen unterscheiden sollte, auch wenn dies aufgrund der grundsätzlich ähnlichen Lösungseigenschaften der drei Dotierstoffe unwahrscheinlich erscheint. Die Überprüfung

dieser Hypothese stellt eine weitere Motivation für die Untersuchung der tatsächlichen Solubilisierungsumgebung der drei homologen Dotierstoffe dar.

Das lineare $P(T)$ -Verhalten ist konsistent mit der in Abschnitt 6.2.1 beobachteten kristallinen Tieftemperaturphase der untersuchten lyotropen Systeme. Wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben ist, wurde eine rein lineare $P(T)$ -Beziehung bisher nur beobachtet, wenn die N^* -Phase durch Umwandlung aus einer kristallinen und nicht einer lamellaren Phase entsteht. Im Falle einer L_α -Phase als Tieftemperaturphase wird das $P(T)$ -Verhalten bei Annäherung an den Phasenübergang N^* - L_α im Allgemeinen durch den in Abschnitt 3.2.1 eingehend erläuterten Vorumwandlungseffekt überlagert und die Helixganghöhe steigt hyperbolisch an.

Das Ausbleiben der Vorumwandlungserscheinung im Falle kristalliner Tieftemperaturphasen könnte allgemein dadurch begründet sein, dass Phasenübergänge in die kristalline Phase in der Regel einen starken Charakter eines Phasenübergangs erster Ordnung nach Ehrenfest aufweisen. Die mehrere Kelvin breiten Zweiphasengebiete im Phasenverhalten der untersuchten Systeme (siehe Tabelle 6.1) sind Indizien dafür. In diesem Fall könnte das Unterkühlungslimit, das heißt die kritische Temperatur in Gleichungen (3.11) bis (3.13), so weit unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur liegen, dass Vorumwandlungserscheinung vom in Gleichung (3.12) beschriebenen Typ die Helixganghöhe nicht signifikant beeinflussen.

6.3 Solubilisierungsumgebung und Dynamik der ausgewählten Dotierstoffe

In diesem Kapitel werden die ALC- μ SR-Spektren der Dotierstoffe mit Schwerpunkt auf die nachfolgend benötigte Resonanzzuordnung analysiert. Anschließend wird die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe anhand des lyotropen Phasenverhaltens und der ALC- μ SR-Ergebnisse bestimmt und innerhalb der homologen Dotierstoffreihe sowie für R -MA für verschiedene Temperaturen und Dotierstoffkonzentrationen verglichen. Die Dotierstoffdynamik wird ebenfalls aus den ALC- μ SR-Spektren abgeschätzt und für die drei Dotierstoffe gegenübergestellt.

6.3.1 ALC- μ SR-Spektren der Dotierstoffe

6.3.1.1 Übersicht der Spektren und Resonanzlagen

Abbildung 6.3 zeigt die ALC- μ SR-Spektren der drei untersuchten Dotierstoffe R -MA, R -PLA und R -HPBA, die für die Bestimmung der Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe und die Einschätzung der molekularen Dotierstoffdynamik verwendet werden. In Abbildung 6.4 sind die Spektren für R -MA bei Variation der Dotierstoffkonzentration in der lyotropen Gastphase sowie der Temperatur dargestellt.

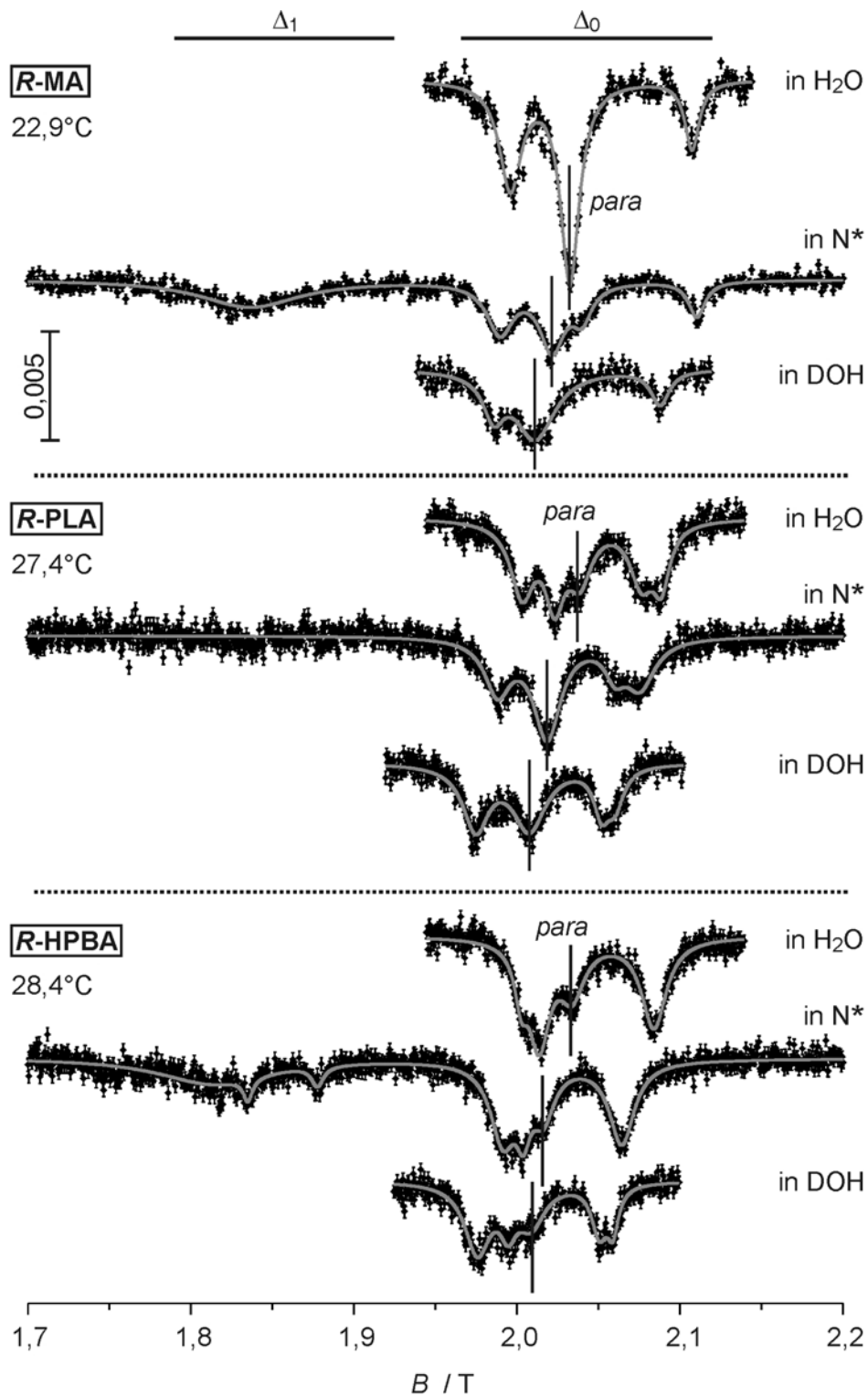


Abbildung 6.3: ALC- μ SR-Spektren der Dotierstoffe *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA in jeweils drei verschiedenen Medien, nämlich der chiral-nematischen Phase, H₂O und DOH. Die Dotierstoffkonzentration in der N*-Phase beträgt jeweils 4,37 mol %, die Temperatur jeweils 3 K unter dem Klärpunkt. Auf der Ordinate ist die einheitenlose experimentelle Asymmetrie A aufgetragen. Alle Spektren sind gleich skaliert. Graue Linien: Anpassung der Spektren durch multiple Lorentzfunktionen. N*: Chiral-nematische Phase.

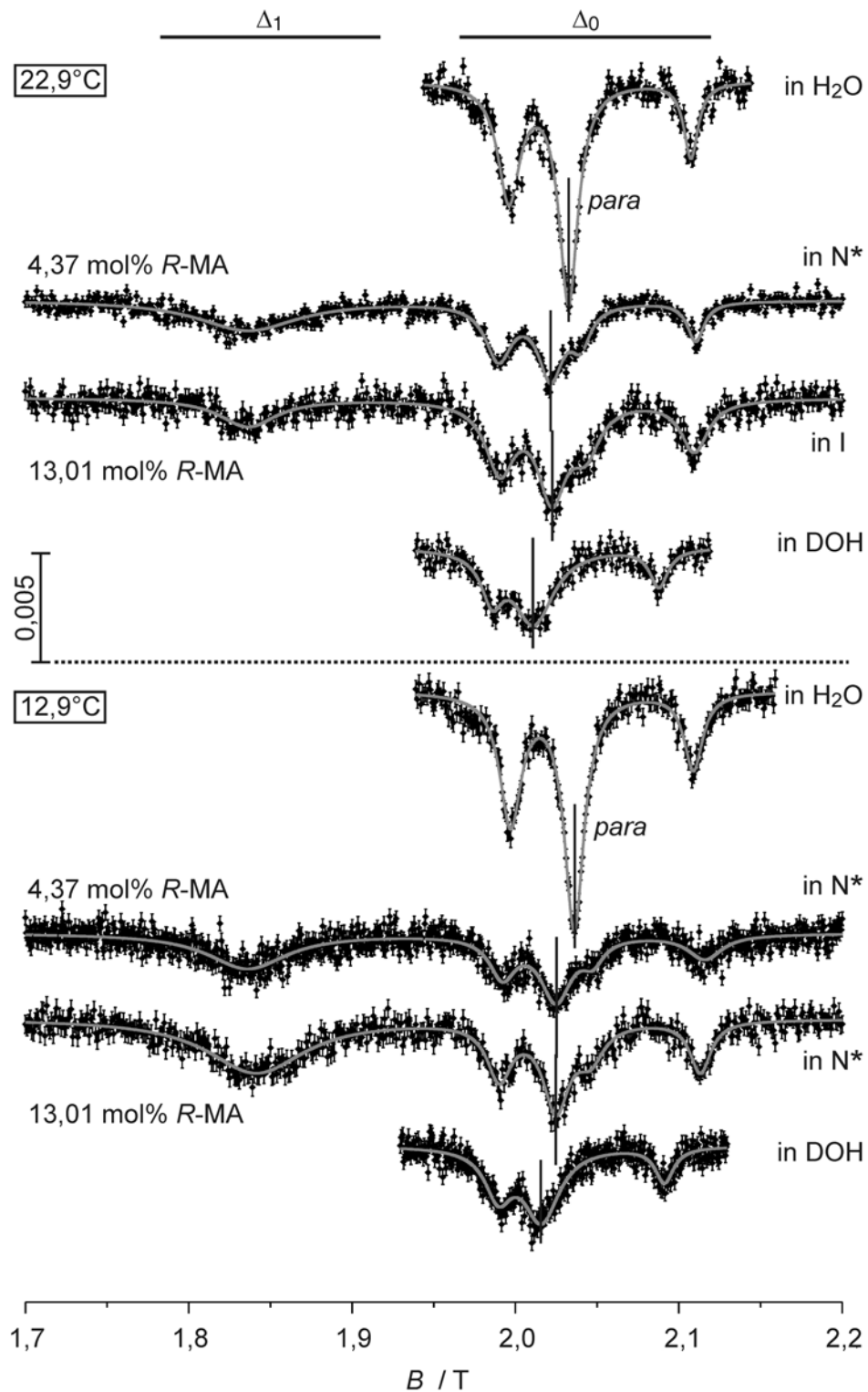


Abbildung 6.4: ALC- μ SR-Spektren von R-MA in der lyotropen Gastphase sowie in H_2O und DOH bei zwei Temperaturen und zwei Dotierstoffkonzentration (in den micellaren Phasen). Auf der Ordinate ist die einheitenlose experimentelle Asymmetrie A aufgetragen. Alle Spektren sind gleich skaliert. Graue Linien: Anpassung der Spektren durch multiple Lorentzfunktionen. N^* : Chiral-nematische Phase. I: Micellar-isotrope Phase.

Alle ALC- μ SR-Spektren zeigen eine gewisse Anzahl von Δ_0 -Resonanzen, die von jeweils an unterschiedlichen Ringpositionen myonierten Dotierstoffradikalen herrühren. Die Resonanzlagen B_{res} hängen unter anderem von der Polarität der Umgebung des Dotierstoffs ab. Aus dem Vergleich der Δ_0 -Resonanzlagen der jeweiligen Dotierstoffradikale in den unterschiedlich polaren Referenzlösungen und der flüssigkristallinen Probe werden in Abschnitt 6.3.2 die Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs sowie dessen Eindringtiefe in die Micelle ermittelt. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die Zuordnung der Resonanzen zu den Dotierstoffradikalen, die im nachfolgenden Abschnitt 6.3.1.2 erfolgt und deren Ergebnis Tabelle 6.4 entnommen werden kann. In den Spektren sind zudem zur Orientierung die jeweiligen *para*-Resonanzlagen mit vertikalen Strichen markiert.

Tabelle 6.4: Δ_0 -Resonanzlagen $B_{\text{res}}(\Delta_0)$ der in unterschiedlichen Ringpositionen myonierten Radikale der Dotierstoffe D in den verschiedenen Medien, bei dem jeweiligen Dotierstoffmolenbruch $x(D)$ und variierter Temperatur. Die Pfeile zeigen die Überlappung von Resonanzen an. N*: Chiral-nematische Phase. I: Isotrop-micellare Phase.

Dotierstoff D	T / °C	Medium	x(D) / mol %	$B_{\text{res}}(\Delta_0) / \text{T}$				
				<i>ortho</i> -1	<i>ortho</i> -2	<i>para</i>	<i>meta</i> -1	<i>meta</i> -2
R-MA	12,9	H ₂ O	0,88 ⁱ	1,997	← 2,036 →	← 2,109 →		
		N*	4,37 ⁱⁱ	1,992	2,047	2,025	← 2,116 →	
		N*	13,01 ⁱⁱ	1,990	2,046	2,025	← 2,113 →	
		DOH	5,0·10 ⁻⁴	1,990	← 2,016 →	← 2,091 →		
R-MA	22,9 ⁱⁱⁱ	H ₂ O	1,18 ⁱ	1,996	← 2,033 →	← 2,108 →		
		N*	4,37 ⁱⁱ	1,990	2,040	2,022	← 2,110 →	
		I	13,01 ⁱⁱ	1,991	2,043	2,022	← 2,110 →	
		DOH	5,0·10 ⁻⁴	1,986	← 2,011 →	← 2,088 →		
R-PLA	27,4 ⁱⁱⁱ	H ₂ O	3,5·10 ⁻²	2,004	2,023	2,038	2,077	2,089
		N*	4,37 ⁱⁱ	1,989	← 2,019 →	2,061	2,076	
		DOH	5,0·10 ⁻⁴	1,975	← 2,008 →	2,055	2,060	
R-HPBA	28,4 ⁱⁱⁱ	H ₂ O	1,8·10 ⁻²	2,003	2,014	2,034	← 2,084 →	
		N*	4,37 ⁱⁱ	1,991	2,004	2,016	← 2,064 →	
		DOH	5,0·10 ⁻⁴	1,976	1,995	2,009	2,051	2,059

ⁱ Gesättigte Lösung. Konzentration extrapoliert gemäß Referenz [178].

ⁱⁱ Dotierstoffkonzentration bezogen auf alle Komponenten außer Wasser.

ⁱⁱⁱ Die Temperatur liegt 3 K unter dem Klärpunkt (siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.5: Δ_1 -Resonanzlagen $B_{\text{res}}(\Delta_0)$ und Myon-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstanten A_{μ} der in unterschiedlichen Ringpositionen myonierten Radikale des Dotierstoffs *R*-HPBA in der N*-Phase. Die Pfeile zeigen die Überlappung von Resonanzen an.

	<i>ortho</i> ⁱ	<i>para</i>	<i>meta-1</i>	<i>meta-2</i>
$B_{\text{res}}(\Delta_1) / \text{T}$	1,817	1,835	← 1,877	→
A_{μ} / MHz	494,9	499,8	← 511,6	→

ⁱ Die Δ_1 -Resonanzposition wurde direkt aus dem Spektrum abgelesen und entspricht dem arithmetischen Mittelwert der beiden *ortho*- Δ_0 -Resonanzen.

Δ_1 -Resonanzen sind nur in den chiral-nematischen Phasen von *R*-MA und *R*-HPBA erkennbar. In isotropen Lösungen treten Δ_1 -Resonanzen generell nicht auf, weshalb zur besseren Übersicht in die entsprechenden Bereiche der Spektren nicht dargestellt sind. Δ_1 -Resonanzen sind eng mit der molekularen Dynamik der Sondenmoleküle verknüpft, was Gegenstand von Abschnitt 6.3.3 ist. Die Zuordnung der aufgelösten schmalen Δ_1 -Resonanzen im Spektrum der mit *R*-HPBA dotierten N*-Phase wird in Abschnitt 6.3.1.2 vorgenommen und ist Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Man beachte, dass die Dotierstoffkonzentration in den isotropen Lösungen je nach Löslichkeit der Dotierstoffe unterschiedlich ist (vgl. Tabelle 4.2). Dies beeinflusst zwar die Resonanzintensitäten in den Spektren, nicht jedoch die für die Auswertung der Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe maßgeblichen Resonanzlagen.

6.3.1.2 Resonanzzuordnung

Die Zuordnung der in den ALC- μ SR-Spektren beobachteten Resonanzen zum jeweiligen myonierten Dotierstoffradikal kann in dieser Arbeit nicht, wie in der Literatur oft genutzt [156, 172], einfach durch Analogie zu chemisch und strukturell ähnlichen Molekülen erfolgen. Der Grund liegt in der Chiralität der untersuchten Dotierstoffe, die zu zusätzlichen Resonanzen im Vergleich zu nicht-chiralen Molekülen führt. Chirale Moleküle wurden nach aktuellem Kenntnisstand bisher nur in einer früheren Arbeit mit μ SR-Methoden untersucht [175]. Die Resonanzzuordnung wird in Anlehnung an diese Arbeit vorgenommen.

Vorliegende myonierte Radikale

Myonierte Radikale werden allgemein durch Addition eines radikalischen Muonium-Atoms Mu ($\text{Mu} \equiv \mu^+e^-$) an eine ungesättigte chemische Bindung erzeugt (siehe Abbildung 4.4). Im vorliegenden lyotropen System besitzen nur die Dotierstoffe *R*-MA, *R*-PLA, *R*-HPBA ungesättigte Molekülteile, nämlich eine CO-Doppelbindung in der Kopfgruppe und einen Phenylring im unpolaren Molekülteil, was die selektive Untersuchung der Dotierstoffe ermöglicht. An beide ungesättigte Molekülteile kann Mu potentiell addieren, wobei die resultierenden Radikale im ALC- μ SR-Spektrum Resonanzen

deutlich voneinander getrennten magnetischen Flussdichten aufweisen. Im Fokus dieser Arbeit liegen die aus der Mu-Addition an den Phenylring gebildeten Radikale des Cyclohexadienyl (CHD)-Typs, da für diese bereits eine breite Referenzliteratur an nicht-chiralen Vergleichsmolekülen existiert [154, 156, 172, 175, 179].

Durch die Addition von Muonium an den Phenylring der Dotierstoffe in *ortho*- oder *meta*-Position entsteht ein weiteres Chiralitätszentrum. Die resultierenden Diastereomerenpaare unterscheiden sich nur in der Konfiguration eines der beiden Chiralitätszentren und werden auch als Epimere bezeichnet. Diastereomere weisen im Gegensatz zu Enantiomeren generell unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften und somit potentiell voneinander getrennte Resonanzlagen im ALC- μ SR-Spektrum.

Bis zu zehn Resonanzen, nämlich je vier *ortho*- und *meta*-Resonanzen und zwei *para*-Resonanzen, wären bei fixierter Lage des Phenylrings zur Kopfgruppe zu erwarten. (Zusätzlich kann prinzipiell auch die Mu-Addition an ein *ipso*-Position am substituierten Ringatom erfolgen, was jedoch von generell sehr geringer Wahrscheinlichkeit ist [179].) Im Falle freier Rotation des Phenylrings um die Bindungsachse zur Kopfgruppe, wovon in isotroper Lösung und bei den hier gewählten Messtemperaturen ausgegangen werden kann, bleiben fünf potentiell im ALC- μ SR-Spektrum unterscheidbare Dotierstoffradikale übrig, nämlich jeweils die beiden Epimere der *ortho*- und der *meta*-myonierten Radikalform sowie ein *para*-myoniertes Radikal. Diese fünf Radikale sind in Abbildung 6.5 am Beispiel von *R*-MA dargestellt.

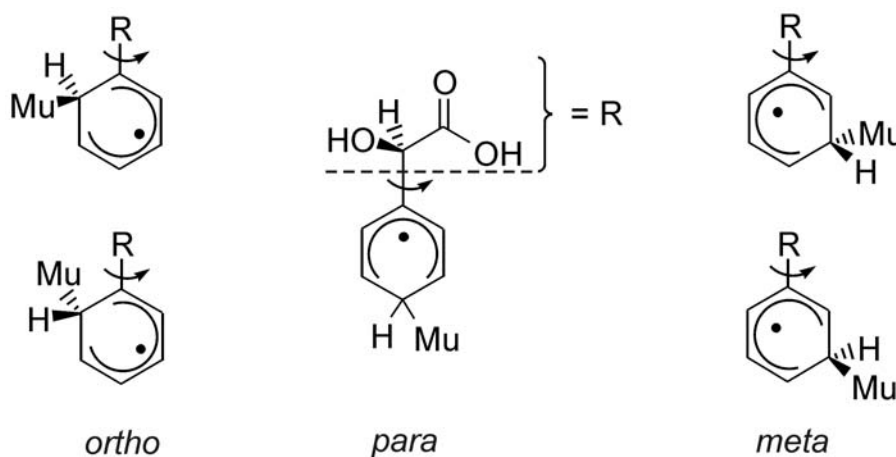


Abbildung 6.5: Chemische Strukturen der fünf myonierten diastereomeren *R*-MA-Radikale, die bei freier Rotation um die mit Pfeilen markierte Bindung potentiell im ALC- μ SR-Spektrum unterscheidbare Resonanzen aufweisen. Die beiden *ortho*- und *meta*-Radikale sind jeweils Epimere, das heißt sie unterscheiden sich nur in der Konfiguration eines der beiden Chiralitätszentren im Molekül. Die Radikale werden vereinfachend mit der myonierten Ringposition bezeichnet, da die chemischen Benennungen nach IUPAC unhandlich sind. Beispielsweise heißt das Radikal unten links (2*R*)-Hydroxy[(6*S*)-6-muonio-5-yl]-cyclohexa-1,3-dien-1-yl]ethansäure.

Werden die Resonanzen im Spektrum einzeln aufgelöst, sollten ihre Intensitäten zudem aus statistischer Sicht gleich sein.

Diese Überlegungen werden experimentell von der bisher einzigen μ SR-Studie chiraler Moleküle bestätigt. Roduner und Reid unterschieden für 1-Phenylethanol und 1-Phenylethylamin, die jeweils als racemische Mischungen im flüssigen Zustand vorlagen, mittels zeitaufgelöster *Transverse Field* (TF) μ SR tatsächlich fünf verschiedene myonierte Radikale [175]. TF- μ SR erlaubt die Bestimmung der Myon-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstanten A_μ der Radikale. Korrespondierende ALC- μ SR-Untersuchungen wurden von den Autoren nicht durchgeführt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zum Zweck der Interpretation der ALC- μ SR-Spektren ebenfalls TF- μ SR-Experimente durchgeführt, nämlich an einer gesättigten *R*-MA-Lösung in Wasser sowie an einer *R*-MA-Schmelze. Allerdings konnten innerhalb der Empfindlichkeit des Experiments auch bei mehr als 24-stündiger Akkumulation der Spektren keine TF- μ SR-Resonanzen detektiert werden.

Zuordnung der Δ_0 - und Δ_1 -Resonanzbereiche

Jedes myonierte Radikal kann potentiell eine Δ_0 - und eine Δ_1 -Resonanz im ALC- μ SR-Spektrum hervorrufen. Während Δ_0 -Resonanzen stets beobachtet werden, ist die Intensität von Δ_1 -Resonanzen nur ungleich Null, wenn das Radikal eine gewisse Reorientierungsanisotropie besitzt. Der Spektrenbereich, in dem die isotropen Lösungen der Dotierstoffe Resonanzen aufweisen, ist demnach der Bereich der Δ_0 -Resonanzen. Für die hier untersuchten Radikale liegt er zwischen 1,95 und 2,1 T, was typisch für Radikale des CHD-Typs ist [154, 156, 172, 179]. Der Bereich der Δ_1 -Resonanzen liegt im Allgemeinen bei niedrigerer magnetischer Flussdichte, hier bei 1,75 bis 1,9 T.

Δ_0 -Resonanzen in isotroper Lösung

Gemäß den obigen Überlegungen können die Dotierstoffe in isotroper Lösung fünf Δ_0 -Resonanzen mit in etwa gleicher Intensität aufweisen. Dies wird tatsächlich in der wässrigen *R*-PLA-Lösung beobachtet (vgl. Abbildung 6.3). In allen anderen isotropen Dotierstoff-Lösungen treten jedoch weniger Resonanzen auf. Dabei ist bisweilen eine Resonanz nur als Schulter einer anderen zu erkennen (vgl. das Spektrum von *R*-HPBA in H_2O), oder die Intensität einer Resonanz deutlich erhöht, wie beispielsweise bei *R*-MA in Wasser. Beide Beobachtungen deuten stark auf eine Überlagerung der Resonanzen hin.

Die Zuordnung der Resonanzen zu den *ortho*-, *meta*- und *para*-myonierten Dotierstoffradikalen erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von Roduner und Reid [175] durch Vergleich mit den bekannten Resonanzlagen der Radikale eines nicht-chiralen strukturell sehr ähnlichen Moleküls. Roduner und Reid beobachteten, dass die A_μ -Werte der epimeren *ortho*- bzw. *meta*-Radikale in etwa symmetrisch gesplittet um den A_μ -Wert des entsprechend myonierten Radikals eines nicht-chiralen Derivats liegen. Die Intensität der gesplitteten *ortho*- bzw. *meta*- Resonanzen der chiralen Moleküle beträgt etwa die Hälfte

der entsprechenden Resonanzen des nicht-chiralen Derivats. Der A_μ -Wert des *para*-Radikals sowie dessen Resonanzintensität blieb im Vergleich zum nicht-chiralen Derivat in etwa gleich [175].

Ein Nachteil dieser Methode zur Resonanzzuordnung ist, dass die einzelnen Diastereomere nicht genau identifiziert werden können. Dies könnte potentiell durch Berechnungen (siehe beispielsweise Referenz [180]) oder durch TF- μ SR-Experimente mit selektiv deuterierten Dotierstoffen [154] erreicht werden. Diese Zuordnung ist jedoch für die nachfolgenden Auswertungen zur Solubilisierungsumgebung und Molekulardynamik der Dotierstoffe nicht notwendig.

Die ALC- μ SR-Resonanzen der in dieser Arbeit untersuchten Dotierstoffe und diejenigen von 2-Phenylethanol (PEA) – jeweils in wässriger Lösung und bei gleicher Temperatur – sind in Abbildung 6.6 gegenübergestellt. Die PEA-Resonanzen wurden aus Referenz [156] für die angegebenen Temperaturen extrapoliert. PEA zeigt als typischer Vertreter nicht-chiraler monosubstituierter Benzolderivate mit steigender Flussdichte je eine *ortho*-, *para*- und *meta*-Resonanz, wobei aufgrund der statistischen Häufigkeit der drei Ringpositionen das Intensitätsverhältnis der Resonanzen in etwa 2:1:2 beträgt [156, 172].

Im Vergleich zu PEA zeigt *R*-PLA genau das von Roduner und Reid beschriebene Verhalten, sodass mit steigender Flussdichte betrachtet die beiden ersten Resonanzen von *R*-PLA zwanglos als *ortho*-, die folgende Resonanz als *para*- und die beiden letzten

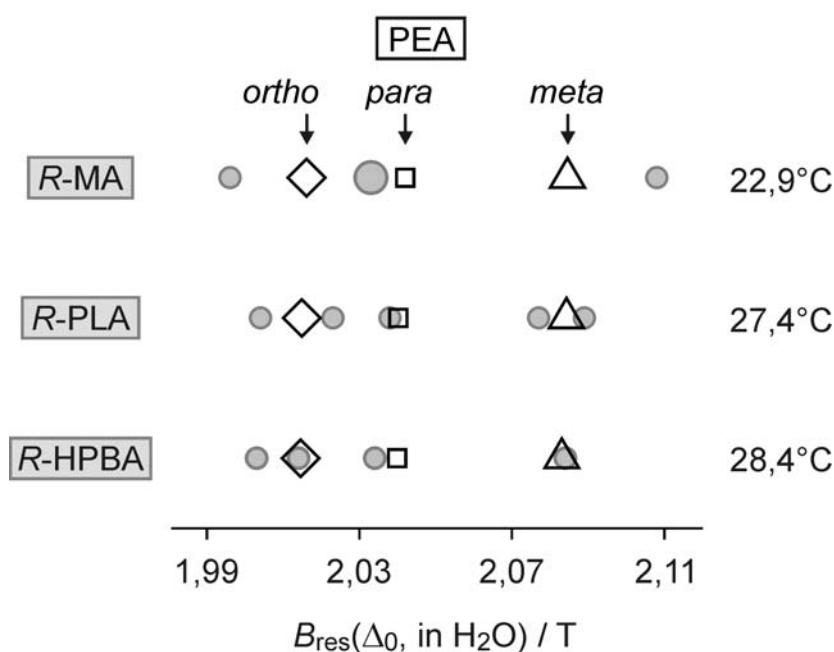


Abbildung 6.6: Vergleich der Δ_0 -Resonanzen der Dotierstoffe (gefüllte graue Kreise) mit den Resonanzen des nicht-chiralen, strukturell sehr ähnlichen PEA (offene Symbole) jeweils in wässriger Lösung. Die großen Symbole deuten die in etwa doppelt so große Intensität der Resonanz im Vergleich zu den übrigen Resonanzen desselben Moleküls an. Erläuterungen im Text.

Resonanzen als *meta*-Resonanzen identifiziert werden können. Die Zuordnung der *R*-HPBA-Resonanzen ist ähnlich evident, wobei die *meta*-Resonanz nicht aufgesplittet ist aber dennoch nicht die doppelte Intensität der übrigen Resonanzen besitzt. Dieses Phänomen wird ebenfalls bei der *meta*-Resonanz von *R*-MA beobachtet. Vermutlich sind diese Abweichungen auf die strukturellen Unterschiede zwischen PEA und *R*-MA bzw. *R*-HPBA zurückzuführen. Die übrigen *R*-MA-Resonanzen lassen sich wiederum zwanglos anhand der PEA-Resonanzen zuordnen, wobei eine *ortho*- und die *para*-Resonanz offenbar zufällig überlappen, was die hohe Intensität dieser Resonanz anzeigt.

Die Ergebnisse dieser Resonanzzuordnung sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt, wobei die Resonanzen der Epimerenpaare mit aufsteigendem B_{res} -Wert vereinfachend mit den Suffixen ‚-1‘ und ‚-2‘ bezeichnet werden.

Die Resonanzen in den DOH-Lösungen der Dotierstoffe werden ausgehend von den wässrigen Lösungen zugeordnet. Aufgrund der Abhängigkeit der HFCCs von der Polarität der Umgebung des myonierten Radikals finden sich alle Resonanzen zu niedrigeren Flussdichten verschoben. Da das Ausmaß des Polaritätseinflusses auf B_{res} für jedes myoniertere Radikal spezifisch ist [156, 181], entsprechen die Resonanzabstände in DOH meist nicht jenen in H_2O , sodass beispielsweise Überlappungen wie bei *R*-PLA auftreten.

A₀-Resonanzen in den micellaren Phasen

Die Dotierstoffe in den micellaren Phasen (hiermit sind die chiral-nematischen Phasen sowie die micellar-isotrope Phase gemeint) weisen in etwa die gleiche Resonanzanzahl auf wie in den Referenzlösungen. Allerdings sind die Resonanzlagen leicht bis deutlich gegenüber denjenigen in den isotropen Lösungen verschoben sind. Die leichte Verschiebung der Resonanzpositionen, sowie die Änderung der Anzahl und Intensität einiger Resonanzen lassen sich auf den bereits beschriebenen Polaritätseffekt und zufällige Resonanzüberlappung aufgrund der Radikalabhängigkeit des Polaritätseffekts zurückführen. Die Resonanzzuordnung ergibt sich somit zwanglos aus der Zuordnung für die Referenzlösungen.

Nur die Zuordnung der beiden mittleren *R*-MA-Resonanzen in den micellaren Phasen zum *ortho*-2- und *para*-Radikal ist auf den ersten Blick nicht evident, da diese Resonanzen in den Spektren der Referenzlösungen überlagert vorliegen. Die in Tabelle 6.4 angegebene Zuordnung der Resonanz mit dem höheren B_{res} -Wert zum *ortho*-2-Radikal ist zum einen dadurch motiviert, dass für die beiden *ortho*-Resonanzen in etwa die gleiche Intensität erwartet wird. Zum anderen unterliegen die *ortho*- und *meta*-Resonanzen in der micellaren Phase offenbar einer chiralitätsbedingten Verschiebung, wie in Abschnitt 6.3.2.2 diskutiert wird. Diese Verschiebung ist potentiell dafür verantwortlich, dass die *ortho*-2-Resonanz und die *meta*-Resonanz von *R*-MA im Vergleich zur wässrigen Lösung zu höherem Feld verschoben sind. In den nachfolgenden Auswertungen und Vergleichen zu den anderen Dotierstoffen ergibt die hier präsentierte Resonanzzuordnung ein konsistentes Bild.

Δ_1 -Resonanzen

Die ALC- μ SR-Spektren von *R*-MA und *R*-HPBA weisen in den chiral-nematischen Phasen Resonanzen im Δ_1 -Bereich auf. Die Anzahl und gegenseitige Lage von Δ_1 -Resonanzen sollte generell den Δ_0 -Resonanzen entsprechen, was bei beiden Dotierstoffen jedoch nicht der Fall ist. Details hierzu werden in Abschnitt 6.3.3 diskutiert.

Im Spektrum von *R*-HPBA sind drei diskrete Δ_1 -Resonanzen erkennbar. Die Resonanzlagen wurden anhand der Gleichungen (4.2) und (4.3) mit den Δ_0 -Resonanzen korreliert und konnten somit dem jeweiligen myonierten Radikal zugeordnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Zur Berechnung der korrespondierenden Δ_0 -Resonanzen über Gleichung (4.3) wurde die Proton-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstanten A_p aus der Myon-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstanten A_μ mittels des literaturbekannten konstanten Verhältnisses $A_\mu/A_p = 4,08$ abgeschätzt (vgl. zum Beispiel [180]). Der Faktor berücksichtigt unter anderem das höhere gyromagnetische Moment des Myons im Vergleich zum Proton. Details sind in Referenz [180] beschrieben. Die Abschätzung der Resonanzlagen mittels dieses *HFCC*-Verhältnisses erreicht hier die bemerkenswerte Genauigkeit von ± 1 mT.

6.3.2 Bestimmung der Solubilisierungsumgebung

In diesem Abschnitt wird die Solubilisierungsumgebung der drei Dotierstoffe zum einen aus der Wirkung der Gastmoleküle auf das Phasenverhalten und zum anderen aus den ALC- μ SR-Ergebnissen ermittelt. Zudem werden die Einflüsse von Temperatur und Dotierstoffkonzentration auf die Solubilisierungsumgebung von *R*-MA betrachtet.

6.3.2.1 Solubilisierung gemäß lyotropem Phasenverhalten

Der Einfluss eines Gastmolekülzusatzes auf den Klärpunkt, das heißt den Phasenübergang von der nematischen oder chiral-nematischen in die isotrope Phase, kann gemäß der Ausführungen in Abschnitt 3.1.2 (iii) generell als Hinweis für die Solubilisierungsumgebung der Gastmoleküle in der Phase interpretiert werden. Wird der Klärpunkt durch den Zusatz erhöht, kann von einer Solubilisierung des Gastmoleküls im Micellinneren ausgegangen werden. Eine Destabilisierung des nematischen Zustandes durch das Gastmolekül weist auf eine Solubilisierung in der Micelloberfläche hin.

Das Phasenverhalten der nematischen Wirtsphase und der mit *R*-MA, *R*-PLA oder *R*-HPBA dotierten Phasen ist in Tabelle 6.1 dargestellt. Der Dotierstoffzusatz erniedrigt in allen drei Fällen den Klärpunkt der Wirtsphase, und zwar um so mehr je höher konzentriert der Dotierstoff vorliegt und je länger der unpolare Molekülteil bei konstanter Dotierstoffkonzentration ist.

Dies ist ein starkes Indiz für eine Solubilisierung der fraglichen Dotierstoffe in der Micelloberfläche. Da die Dotierstoffe im Vergleich zum micellbildenden CDEA-Molekül kurz sind, nimmt die Oberflächenkrümmung der Micelle zu und die Micellgröße und

Micellanisometrie ab. Dies führt zu einer Destabilisierung des nematischen Zustands, wie in Abschnitt 3.1.2 ausführlich dargestellt ist.

Der Effekt ist bei konstanter Dotierstoffkonzentration umso stärker, je größer der Längenunterschied zwischen Dotierstoff und CDEA ist. Dies kann als Indiz für eine Zunahme der Eindringtiefe des Dotierstoffs mit zunehmender Länge des apolaren Molekülteils gewertet werden. Der Einfluss der Gastmoleküle auf die Krümmung der Micelloberfläche nimmt entsprechend mit der Dotierstoffkonzentration zu.

6.3.2.2 Solubilisierung gemäß ALC- μ SR-Experimenten

ALC- μ SR-Experimente ermöglichen die Bestimmung der Solubilisierungsumgebung von myonierten Sondenmolekülen innerhalb lyotroper Phasen auf zweierlei Wegen. Eine grobe Abschätzung der Solubilisierungsumgebung ist anhand der molekularen Dynamik möglich, eine genauere Untersuchung erlaubt die Polaritätsabhängigkeit der Resonanzlagen.

Abschätzung der Solubilisierung anhand der Molekulardynamik

Wie in Abschnitt 4.3.1 dargestellt ist, kann von dem Vorhandensein von Δ_1 -Resonanzen im ALC- μ SR-Spektrum direkt auf eine Solubilisierung des Sondenmoleküls in einer Micelle geschlossen werden, da Δ_1 -Resonanzen nur bei reduzierter Reorientierungsdynamik und einer gewissen Reorientierungsanisotropie eine Intensität größer Null besitzen.

In den ALC- μ SR-Spektren der Dotierstoffe *R*-MA und *R*-HPBA in den chiral-nematischen Phasen werden breite und flache Δ_1 -Resonanzen sowie bei *R*-HPBA auch einige schmale, einzeln aufgelöste Resonanzen beobachtet (siehe Abbildung 6.3). Es folgt daraus direkt, dass sich beide Moleküle in der Micelle befinden. Zur Eindringtiefe der Dotierstoffe können an dieser Stelle keine Aussagen gemacht werden.

R-PLA zeigt in der chiral-nematischen Phase keine Δ_1 -Resonanzen. Der Befund muss jedoch nicht bedeuten, dass *R*-PLA nicht in den Micellen solubilisiert vorliegt. In einer Arbeit von Martyniak *et al.* zeigte das zu *R*-PLA strukturell ähnliche Sondenmolekül 3-Phenylpropan-1-ol in einer isotrop-micellaren Phase ebenfalls keine Δ_1 -Resonanzen, konnte jedoch aufgrund der oben angesprochenen Polaritätsempfindlichkeit der Resonanzlagen eindeutig in der Micelle lokalisiert werden [182]. Details zur Interpretation der Δ_1 -Resonanzen im Zusammenhang mit der Dynamik der Dotierstoffe werden in Abschnitt 6.3.3 erörtert.

Bestimmung der Solubilisierung anhand von Polaritätseffekten

Eine genauere Untersuchung der Solubilisierungsumgebung von myonierten Sondenmolekülen kann mit ALC- μ SR aufgrund der Empfindlichkeit der HFCCs und somit der Resonanzlagen auf die Polarität der Umgebung des myonierten Molekülteils erfolgen. Mit abnehmender Umgebungspolarität werden die Resonanzpositionen generell zu niedrigerem Feld verschoben [156, 171, 181, 183]. Der Effekt wurde bereits erfolgreich zur Untersuchung der Solubilisierungsumgebung von Gastmolekülen in diversen lyotropen Phasen

verwendet [156, 171, 172, 182]. Durch Vergleich der ALC- μ SR-Resonanzlagen eines myonierten Radikals in der lyotropen Phase mit den Resonanzpositionen desselben Radikals in unterschiedlich polaren Referenzlösungen kann die Polarität der Umgebung des Radikals in der lyotropen Phase relativ zu den Referenzen bestimmt und somit indirekt auf dessen Solubilisierungsumgebung innerhalb der lyotropen Phase geschlossen werden. Anhand der relativen Polarität verschiedener in den Micellen solubilisierter Dotierstoffe kann überdies die Eindringtiefe in die Micellen verglichen werden. Das Verfahren wird hier erstmals für eine chiral-nematische Phase eingesetzt.

Die Polarität der Umgebung eines myonierten Radikals in einem Medium lässt sich allgemein als relative Polarität RP im Bezug auf eine polare und eine unpolare Referenz quantifizieren

$$RP_{res}(\text{Medium}) = \frac{B_{res}(\text{Medium}) - B_{res}(\text{unpolare Referenz})}{B_{res}(\text{polare Referenz}) - B_{res}(\text{unpolare Referenz})} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

Diese relative Größe wurde von Scheuermann *et al.* eingeführt und ursprünglich *aqueous character* (engl. für ‚wässriger Charakter‘) genannt [171]. Da die Bezeichnung für wasserfreie Medien missverständlich ist, wurde später von Scheuermann der allgemeingültige Begriff ‚Relative Polarität (RP)‘ vorgeschlagen [184].

Als polares Referenzmedium wurde in dieser Arbeit Wasser gewählt und als unpolare Referenz aufgrund der zu geringen Löslichkeit der Dotierstoffe in weniger polaren Medien DOH. Da die Referenzlösungen isotrop sind, erfolgt der Vergleich der Resonanzlagen der Dotierstoffe in unterschiedlichen Medien anhand der Δ_0 -Resonanzen. Die Temperatur der drei Proben jedes Dotierstoffs wurde jeweils konstant gehalten, da die *HFCCs* eine leichte Temperaturabhängigkeit aufweisen [185].

Um die Vergleichbarkeit des flüssigkristallinen Zustandes bei den verschiedenen Dotierstoffen zu gewährleisten, wurden die Konzentrationen der Gastmoleküle konstant gehalten sowie eine konstante Temperaturdifferenz zum Klärpunkt von drei Kelvin gewählt (vgl. Abbildung 6.3). Der Einfluss der Dotierstoffkonzentration und der Temperatur auf die Solubilisierung wird in Abschnitt 6.3.2.3 betrachtet.

Die aus den Spektren in Abbildung 6.3 gemäß Gleichung (6.1) bestimmten RP -Werte der Dotierstoffradikale von *R-MA*, *R-PLA* und *R-HPBA* in der N^* -Phase sind in Abbildung 6.7 gegen die Anzahl der Methylengruppen $n(\text{CH}_2)$ zwischen Kopfgruppe und Phenylring aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind die *ortho*-, *para*- und *meta*-Radikale getrennt dargestellt.

Vergleicht man die RP -Werte der Radikale eines Dotierstoffs untereinander, weisen diese erstaunlich große Unterschiede auf, und zwar sogar innerhalb der Epimerenpaare der *ortho*- und *meta*-Radikale – mit Ausnahme der *meta*-Radikale von *R-MA*, die keine getrennt aufgelösten ALC- μ SR-Resonanzen zeigen.

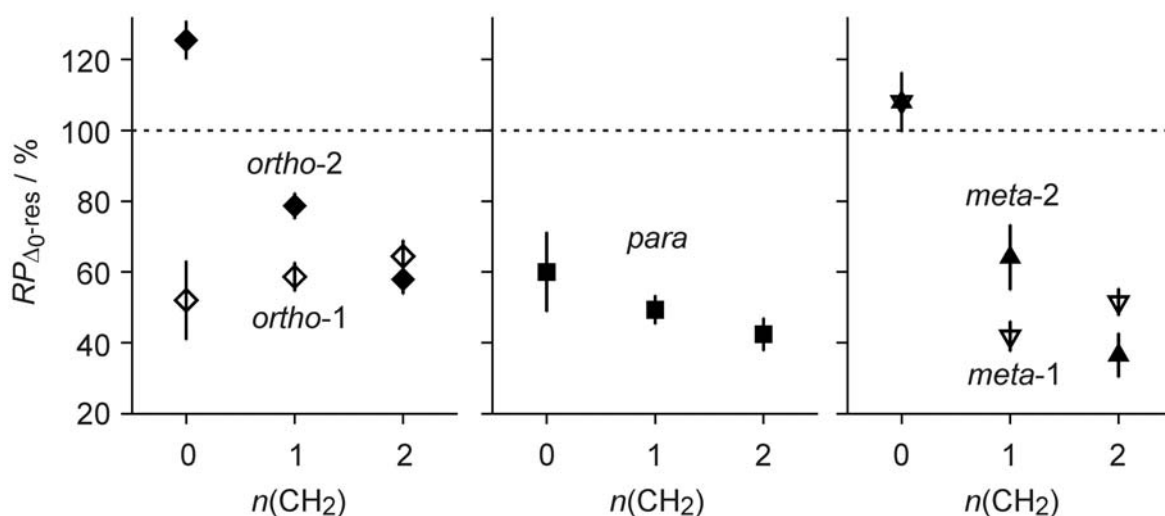


Abbildung 6.7: Relative Polarität RP der verschiedenen myonierten Radikale in der N^* -Phase aufgetragen gegen die Methylengruppenanzahl $n(\text{CH}_2)$ zwischen Kopfgruppe und Phenylring. $n(\text{CH}_2) = 0$ steht für $R\text{-MA}$, $n(\text{CH}_2) = 1$ für $R\text{-PLA}$ und $n(\text{CH}_2) = 2$ für $R\text{-HPBA}$. Die gepunktete Linie markiert die Polarität in Wasser.

Die Differenz zwischen den Radikalen mit der niedrigsten und höchsten relativen Polarität beträgt 35 % RP bei $R\text{-HPBA}$, 46 % RP bei $R\text{-PLA}$ und 92 % RP im Falle des $R\text{-MA}$. Es besteht keine einheitliche Tendenz, welches Radikal jeweils den niedrigsten oder höchsten RP -Wert aufweist.

Die beobachteten sehr starken RP -Unterschiede sollten gemäß der Definition in Gleichung (6.2) auf unterschiedlich polare Solubilisierungsumgebungen verweisen. Im extremen Fall von $R\text{-MA}$ würde dementsprechend der RP -Wert von 40 % der $ortho$ -1-Resonanz auf eine relativ unpolare Umgebung hindeuten und auf ein Eindringen des Radikals in die Micelle schließen lassen. Der RP -Wert von 132 % der $ortho$ -2-Resonanz würde dagegen auf eine höher polare Solubilisierungsumgebung als Wasser verweisen – möglicherweise auf die dielektrische Doppelschicht an der Micelloberfläche.

Ein solch großer Unterschied der Solubilisierungsumgebungen zweier Radikale, die sich nur in der sterischen Anordnung des kleinen Muoniumsubstituenten unterscheiden erscheint sehr unwahrscheinlich. Demnach ist die Ursache der RP -Unterschiede hier potentiell nicht nur in der Polarität der Solubilisierungsumgebung der Radikale zu sehen.

Gewisse Abweichungen zwischen RP -Werten von in unterschiedlicher Ringposition myonierten CHD-Radikalen wurden bereits in anderen Arbeiten beobachtet, sowohl in lyotropen Phasen [172, 182] als auch in micellar-isotroper Lösung [183]. Als eine generelle Ursache der Unterschiede wurden strukturelle Abweichungen der lokalen Radikalumgebung (Solvathülle) diskutiert [181], woraus RP -Differenzen bis zu ca. 10 % resultieren können [172, 182, 183]. Dies allein kann die hier beobachteten Unterschiede der RP nicht begründen.

Größere Unterschiede zeigten die *para*-myonierten Radikale von PEA und dem nächsthöheren Homologen 3-Phenylpropan-1-ol (PPA) mit bis zu 50 % *RP* niedrigeren Werten als für die jeweiligen *ortho*- oder *meta*-Radikale [156, 172]. Das Phänomen wurde auf intra-molekulare Wasserstoffbrücken der Hydroxylgruppe zum Dienylradikal zurück geführt [181].

Solche Wasserstoffbrücken könnten sich potentiell auch bei den zu PEA und PPA analog aufgebauten Dotierstoffen *R*-PLA und *R*-HPBA ausbilden (*R*-MA wäre dagegen sterisch gehindert). Tatsächlich beobachteten Figgemeier und Pape Indizien für intra-molekulare Wasserstoffbrücken im *S*-PLA-Molekül anhand einer molekular-dynamischen Konformationsanalyse [119] sowie mittels CD-Experimenten in isotrop-micellaren Phasen [120]. Allerdings waren die Ergebnisse aus den beiden Studien nicht konsistent. Während aus den CD-Untersuchungen eine Wechselwirkung des Phenylrings mit dem Proton der Säuregruppe abgeleitet wurde [120], zeigte die Konformationsanalyse eine H-Brücke mit der α -ständigen Hydroxylgruppe an [119].

Die ALC- μ SR-Ergebnisse zeigen keine Anhaltspunkte für eine intra-molekulare Wasserstoffbrücke bei *R*-PLA, da die relative Polarität der *para*-Resonanz nicht deutlich niedriger liegt als die *RP*-Werte der *ortho*- und *meta*-Resonanzen. Die *RP*-Unterschiede können demnach nicht durch intra-molekulare H-Brücken bedingt sein, zumal die *RP*-Differenzen bei dem Molekül am größten ausfallen, das sterisch bedingt keine intra-molekulare H-Brücke ausbilden kann, nämlich *R*-MA.

Als potentielle Ursache der hier beobachteten großen *RP*-Unterschiede zwischen den myonierten Radikalen eines Dotierstoffs lässt sich die Chiralität der Dotierstoffe diskutieren. Indizien für einen Einfluss der Chiralität stellen folgende Beobachtungen dar. Zum einen werden die *RP*-Unterschiede zwischen den *ortho*- und *meta*-Epimerenpaaren kleiner, je größer der Abstand des Phenylrings von der chiralen Kopfgruppe ist. Man kann annehmen, dass in gleicher Richtung der Einfluss der Chiralität in der Kopfgruppe auf die elektronische Situation an myonierten Ringposition abnimmt. Einen vergleichbaren Effekt zeigten beispielsweise CD-Untersuchungen von Kuball *et al.* an chiral substituierten Antrachinonen [60]. Der Zirkulardichroismus der Antrachinon-Chromophoren nahm mit zunehmendem Abstand zum Chiralitätszentrum ab.

Zum anderen treten innerhalb eines *ortho*- oder *meta*-Epimerenpaares gegensätzliche Tendenzen der *RP*-Werte entlang der homologen Dotierstoffreihe auf. Solche gegensätzlichen Eigenschaften sind typisch für Chiralitätseffekte. Man vergleiche beispielsweise mit der gegensätzlichen Drehwirkung von Enantiomeren auf den elektrischen Feldvektor von linear polarisiertem Licht.

Auf die relative Polarität könnte sich die Dotierstoffchiralität folgendermaßen auswirken. Die Addition von Muonium führt zu einem zweiten Chiralitätszentrum, das je nach seiner Stereochemie mit der chiralen Dotierstoffkopfgruppe intra-molekular in unterschiedlicher Weise elektronisch wechselwirken kann. Diese Wechselwirkungsunterschiede führen zur

Aufspaltung der *ortho*- und *meta*-Resonanzen (vgl. Abschnitt 6.3.1.2). Weiterhin kann man annehmen, dass die Solubilisierungsumgebung mit den Chiralitätszentren interagiert und damit auch die chiralen Wechselwirkungen innerhalb des Dotierstoffmoleküls und letztlich die Aufspaltung der *ortho*- und *meta*-Resonanzen beeinflusst.

Dies ist insbesondere bei der chiralen Kopfgruppe der vorliegenden Dotierstoffe leicht vorstellbar, die mit den verschiedenen Solubilisierungsumgebungen innerhalb der N*-Phase unterschiedliche Wechselwirkungen unterhalten kann. Somit wäre die Verschiebung der *ortho*- und *meta*-Resonanzen in verschiedenen Medien nicht nur auf die Umgebungspolarität zurückzuführen, sondern auch auf den Umgebungseinfluss auf die chiralitätsbedingte Resonanzaufspaltung. Potentiell ist demnach die Verschiebung der R-MA-*ortho*-2- und -*meta*-Resonanzen in den micellaren Phasen zu höherem Feld im Vergleich zur wässrigen Lösung eher auf den Chiralitätseffekt zurückzuführen als auf einen reinen Polaritätseffekt.

Dieser Chiralitätseffekt in der ALC- μ SR wurde hier zum ersten Mal beobachtet. Eine genaue Aufklärung ist für die weiteren Analysen in dieser Arbeit nicht nötig, wie nachfolgend gezeigt wird, mag jedoch Anreiz für künftige Arbeiten bieten.

Für die weiteren Auswertungen der Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe werden nur die *para*-Resonanzen verwendet, um eine Fehlinterpretation durch Überlagerung des reinen Polaritätseffektes und des potentiellen Chiralitätseffekts auszuschließen. Die *para*-Resonanzen der drei Dotierstoffe zeigen im ALC- μ SR-Spektrum keine chiralitätsbedingte Resonanzaufspaltung der Epimere (vgl. Abschnitt 6.3.1.2) und folglich keine epimerenspezifische Umgebungseffekte auf die Resonanzlage.

Die *para*-myonierten Radikale weisen gemäß Abbildung 6.7 in der N*-Phase mittlere RP-Werte um 50 % RP auf. Die mittlere Umgebungspolarität der Radikale kann auf zwei Weisen interpretiert werden.

- (i) Die Dotierstoffe tauschen schnell – bezüglich der Zeitskala eines ALC- μ SR-Experiments – zwischen micellarer und wässriger Umgebung aus, sodass die mittlere Polarität durch zeitliche Mittelung resultiert. Diese Ansicht wurde in bisherigen Arbeiten an Phenylalkoholen in lamellaren Phasen vorwiegend vertreten [156, 172].
- (ii) Die Dotierstoffe befinden sich innerhalb des Beobachtungsintervalls eines ALC- μ SR-Experiments quasi-statisch als Cotenside in der Micelloberfläche. Die mittlere Umgebungspolarität beruht in diesem Fall zum einen auf der Nähe zur dielektrischen Doppelschicht sowie dem unpolaren Micellkern und zum anderen auf Wassermolekülen, die oberflächlich in die Aggregate eindringen können, wie diverse Untersuchungen an micellaren Phasen und Biomembranen gezeigt haben [169, 186 - 188].

Zur Entscheidung zwischen den beiden Modellen ist eine Betrachtung der Zeitskala des ALC- μ SR-Experiments hilfreich. Getrennt aufgelöste ALC- μ SR-Resonanzen eines myonierten CHD-Radikals in unterschiedlichen Umgebungen sind gemäß theoretischer Berechnungen von Roduner bei einer Austauschrate von weniger als 10 MHz zu erwarten [189]. Dies wurde von Martyniak *et al.* für eine Reihe von Phenylalkoholen in einer L_{β} -Phase, das heißt einer lamellaren Phase mit stark reduzierter Tensiddynamik im Aggregatinneren, in Form koexistierender ALC- μ SR-Resonanzen von im Wasser und in den Lamellen solubilisierte Gastmoleküle beobachtet [172]. Nach den Berechnungen von Roduner tritt bei Austauschraten zwischen 10 MHz und 30 MHz eine breite, verschmierte Überlagerung der beiden Resonanzen auf und ab etwa 30 MHz eine einzelne, gemittelte Resonanz [189].

Die Austauschdynamik von *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA ist nach aktuellem Kenntnisstand nicht bekannt. Eine Abschätzung kann anhand einer Arbeit von Brigati *et al.* zur Austauschdynamik strukturell vergleichbarer Benzyl(hydroxyalkyl)aminoxylradikale in micellar-isotropen Lösungen erhalten werden [190]. Brigati *et al.* ermittelten aus ESR-Experimenten die Austauschraten der Aminoxylradikale zwischen wässriger und micellarer Umgebung. Die Austrittsraten aus den Micellen lagen im Bereich von 10^6 s^{-1} , die Eintrittsraten jedoch bei $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante in der Größenordnung von 10^4 mol l^{-1} , was einem stark zur Solubilisierung der Aminoxylradikale in der Micelle hin verschobenen Solubilisierungsgleichgewicht entspricht [190]. Die Eintrittsrate nimmt mit sinkender Temperatur und steigender Wasserlöslichkeit der Gastmoleküle leicht ab und mit zunehmender Micellkonzentration stark zu [190].

Die hier verwendeten Dotierstoffe sind zwar als wasserlöslicher einzuschätzen als die Aminoxylradikale. Die N^* -Phasen sind im Vergleich zu den von Brigati *et al.* verwendeten micellar-isotropen Phasen jedoch an Micellen erheblich höher konzentriert. Somit ist zu erwarten, dass das Verteilungsgleichgewicht der Dotierstoffe *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA ebenfalls weit auf der Seite der in Micellen solubilisierten Dotierstoffe liegt. Dies ist konsistent mit Modell (ii). Folglich spiegeln die *RP*-Werte der *para*-Radikale vorwiegend die Polarität in micellarer Umgebung wider. Die gemessenen mittleren relativen Polaritäten der drei Dotierstoffe deuten demnach stark auf eine Solubilisierung in der Micelloberfläche hin.

Dieses Ergebnis bestätigt die obigen Interpretationen des Dotierstoffeinflusses auf das Phasenverhalten sowie der Δ_1 -Resonanzen von *R*-MA und *R*-HPBA, nach der sich die Gastmoleküle vorwiegend in einer anisotropen Umgebung befinden. Im Falle des *R*-PLA bedeutet dies, dass trotz isotroper Molekulardynamik und folglich fehlender Δ_1 -Resonanzen das Gastmolekül in der Micelle solubilisiert vorliegt. Dieses Phänomen wurde für das strukturell verwandte PEA auch von Martyniak *et al.* gefunden [182].

Innerhalb der homologen Dotierstoffreihe nehmen die *para-RP*-Werte gemäß Abbildung 6.7 mit steigendem $n(\text{CH}_2)$ in etwa linear ab. Entsprechend der obigen Diskussion bedeutet dies, dass der Phenylring tiefer in die Micelle eindringt, je länger der unpolare Molekülteil wird. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung und dem Ergebnis der Analyse des Phasenverhaltens in Abschnitt 6.3.2.1.

6.3.2.3 Einfluss von Temperatur und Gastmolekülkonzentration

Die chirale Induktion in flüssigkristallinen Phasen hängt im Allgemeinen von der Temperatur und der Dotierstoffkonzentration ab (siehe 1.2.2). Daher liegt es nahe, im Zusammenhang mit einer möglichen Korrelation von Solubilisierungsumgebung und chiraler Induktion eines chiralen Gastmoleküls auch den Einfluss von Temperatur und Gastmolekülkonzentration auf die Solubilisierungsumgebung zu überprüfen.

Für den Versuch wurde *R*-MA als Dotierstoff ausgewählt, da dessen chirale Induktion in Form der Helixganghöhe in der N^* -Phase experimentell gut zugänglich ist. Als Vergleichstemperatur für die oben bereits bei $22,9^\circ\text{C}$ (drei Kelvin unterhalb des Klärpunktes) untersuchte Probe mit der *R*-MA-Konzentration von 4,37 mol % wurden $12,9^\circ\text{C}$ gewählt. Als Vergleichskonzentration wurde eine Probe mit 13,01 mol % hergestellt. Damit decken die Temperatur- und Konzentrationsvariation einen großen Bereich des Existenzbereichs der chiral-nematischen Phase im pseudobinären T - x (*R*-MA)-Phasendiagramm ab (siehe Referenzen [98] und [150]).

Der Einfluss von Temperatur und Dotierstoffkonzentration auf die Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs wird anhand der Änderungen der relativen Polarität *RP* der myonierten Radikale untersucht.

Temperatureinfluss

Der Temperatureinfluss auf die relative Polarität ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Temperaturunterschied von etwa 10 K zeigt in beiden Proben signifikante Einflüsse auf die *RP*, allerdings fällt der Effekt für die *ortho*-2- und *meta*-Radikale entgegengesetzt zu den *para*- und *ortho*-1-Radikalen aus. Wie bereits im vorigen Abschnitt 6.3.2.2 diskutiert, wird bei den *ortho*- und *meta*-Radikalen die *RP* potentiell außer durch die Umgebungspolarität auch durch Chiralitätseffekte beeinflusst. Eine ungestörte Interpretation des *RP*-Werts im Hinblick auf die Umgebungspolarität des Dotierstoffs ist daher nur für die *para*-Radikale sinnvoll.

Die *para*-Radikale zeigen bei beiden Dotierstoffkonzentrationen bei Zunahme der Temperatur um 10 K einen leichten Anstieg der relativen Polarität von jeweils 45 % *RP* auf 50 % *RP*. Die Beobachtung verweist auf eine geringfügig polarere Radikalumgebung bei erhöhter Temperatur und lässt sich dadurch plausibilisieren, dass eine Temperaturerhöhung generell mit einer Zunahme der Dynamik im gesamten System einhergeht. Eine höhere Molekulardynamik der micellbildenden Tenside lässt erwarten, dass Wasser-

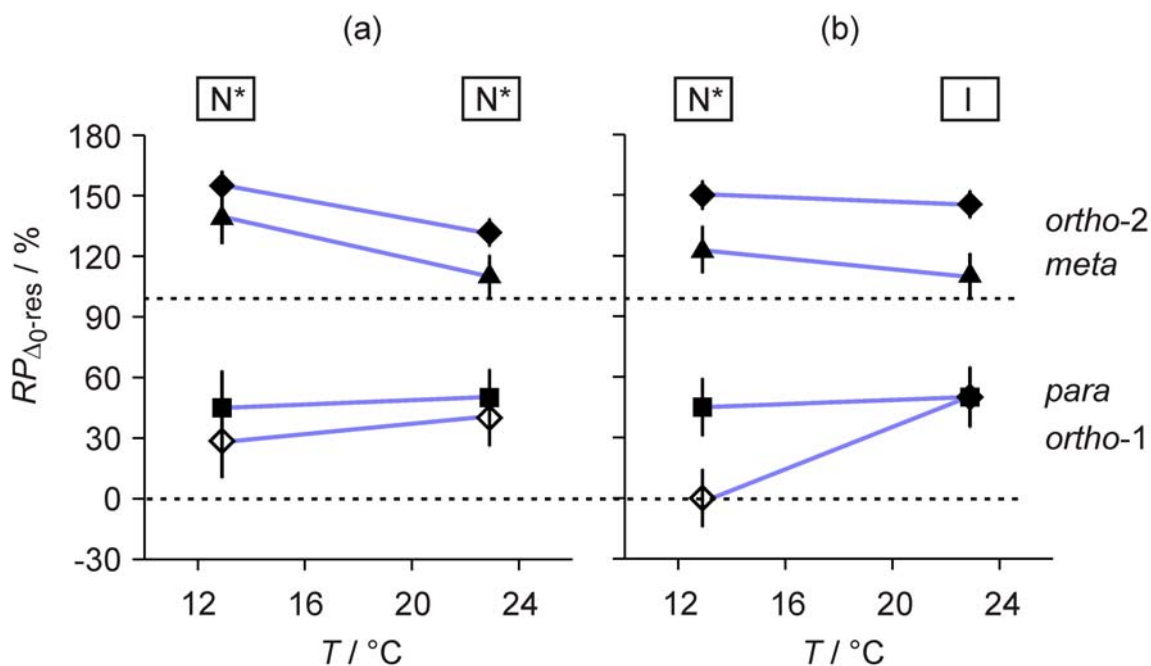


Abbildung 6.8: Temperatureinfluss auf die RP der in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position myonierten R -MA-Radikale für die Dotierstoffkonzentrationen von, (a), 4,37 mol % R -MA und, (b), 13,01 mol % R -MA. N*: Chiral-nematische Phase. I: Isotrop-micellare Phase. Die durchgezogenen blauen Linien dienen zur Veranschaulichung des jeweiligen Trends. Die gestrichelten Linien zeigen zur Orientierung 0 % und 100 % RP an.

moleküle leichter in die Micelloberfläche eindringen und die Polarität der Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe somit erhöht wird.

Bemerkenswert ist, dass der Phasenübergang in die micellar-isotrope Phase beim Erwärmen der 13,01 mol %-Probe keinen signifikant anderen oder stärkeren Effekt auf die Solubilisierungsumgebung des *para*-Radikals hat als das Erwärmen der chiral-nematischen Phase mit 4,37 mol % R -MA. Dies lässt darauf schließen, dass die Solubilisierungsumgebung eines Gastmoleküls in micellaren Phasen in erster Näherung unabhängig vom Ordnungszustand der Micellen ist.

Einfluss der Gastmolekülkonzentration

Der Einfluss der Dotierstoffkonzentration auf die RP -Werte der R -MA-Radikale ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Der Anstieg der Dotierstoffkonzentration führt zu signifikanten Änderungen der RP -Werte der *ortho*- und *meta*-Radikale. Diese werden jedoch aufgrund der potentiellen Verfälschung durch den oben genannten Chiralitätseffekt nicht weiter betrachtet. Im Bezug auf die Solubilisierungsumgebung können nur die RP -Werte der *para*-Radikale analysiert werden.

Bei beiden untersuchten Temperaturen zeigt sich der jeweilige *para*- RP -Wert unbeeinflusst von der Dotierstoffkonzentration trotz der beinahe Verdreifachung der

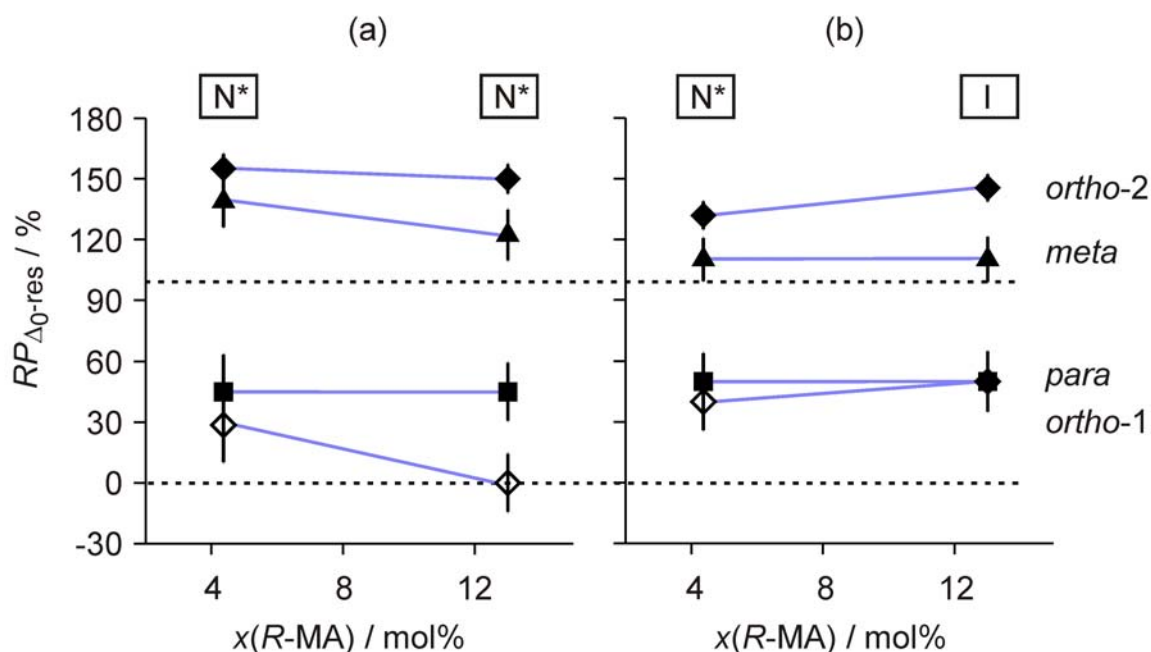


Abbildung 6.9: Einfluss der *R*-MA-Konzentration auf die *RP* der in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position myonierten *R*-MA-Radikale bei, (a), 12,9°C und, (b), 22,9°C. N*: Chiral-nematische Phase. I: Isotrop-micellare Phase. Die durchgezogenen blauen Linien veranschaulichen den jeweiligen Trend. Die gestrichelten Linien zeigen zur Orientierung 0 % und 100 % *RP* an.

Konzentration und trotz des Vorliegens der isotropen Phase in der höher konzentrierten Probe bei 22,9°C. Daraus kann man schließen, dass die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe in micellaren Phasen weitgehend unabhängig von der Dotierstoffkonzentration ist. Dies ist durchaus plausibel, da selbst bei einer Konzentration von 13,01 mol % *R*-MA, was nahe der maximal möglichen *R*-MA-Konzentration in der N*-Phase des betrachteten Systems liegt, rund 87 % der Moleküle in einer Micelle CDEA- und DOH-Moleküle sind. Somit wird die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffmoleküle in der Micelloberfläche durch die CDEA-Moleküle und das eingedrungene Wasser dominiert und durch die Variation der Dotierstoffkonzentration nur unwesentlich beeinflusst.

Als zusätzliches Ergebnis kann aus dem Vergleich der Solubilisierungsumgebung bei verschiedenen Konzentrationen abgeleitet werden, dass auch die Micellgröße und Micellanisometrie keinen signifikanten Einfluss auf die Solubilisierungsumgebung eines Dotierstoffs haben. Beim Übergang von der chiral-nematischen in die isotrop-micellare Phase nimmt generell die micellare Oberflächenkrümmung zu. Die oblat-anisotropen Micellen der CDEA/DOH/H₂O-Wirtsphase gehen in sphärische Micellen über (vgl. Abschnitt 3.1.1, Seite 24 und folgende). Offenbar führt dies jedoch bei konstanter Temperatur nicht zu einer signifikant höheren Zahl in die Micelloberfläche eindringender Wassermoleküle und somit einer messbar polareren Solubilisierungsumgebung des Gastmoleküls. Der letztgenannte Effekt wird hier nur bei Temperaturerhöhung beobachtet, wie oben bereits erläutert wurde.

6.3.2.4 Vergleich mit Literaturergebnissen

Die in dieser Arbeit betrachteten Dotierstoff-Wirtsphasen-Systeme wurden bereits in den Dissertationen von Figgemeier [119] und Pape [120] im Hinblick auf die Solubilisierung der Dotierstoffe untersucht, was den direkten Vergleich mit den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen sowie der jeweils verwendeten Methoden erlaubt.

Ein kleiner Unterschied zwischen den Studien von Figgemeier und Pape im Vergleich zu dieser Arbeit besteht im Hinblick auf das jeweils verwendete PLA-Enantiomer. Während die genannten Autoren das (*S*)-Enantiomer untersuchten, wurde in dieser Arbeit das (*R*)-Enantiomer verwendet, um innerhalb der Dotierstoffreihe die Kopfgruppe stereochemisch konstant zu halten. Für die Solubilisierung wird für beide Enantiomere jedoch das gleiche Verhalten erwartet.

Die Solubilisierungsumgebung der drei chiralen Dotierstoffe in chiral-nematischen und isotrop-micellaren Lösungen des CDEA/DOH/H₂O-Systems ermittelten Figgemeier mittels UV/Vis-Spektroskopie [119] und Pape anhand von CD- sowie NMR-Experimenten [120]. Auf UV/Vis- und CD-spektroskopischem Wege wurden jeweils effektive Permeabilitäten für den Phenylring der Dotierstoffe durch Vergleich mit unterschiedlich polaren Referenzlösungen bestimmt. Mittels NMR wurde die Eindringtiefe der Dotierstoffe direkt aus den Störungen der chemischen Verschiebungen der CDEA-Alkylkettenatome durch die Gastmoleküle abgeleitet. Allerdings sind alle drei Methoden mit einem teils erheblichen Messfehler behaftet, wie bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben wurde.

Die von Figgemeier und Pape gewonnen Erkenntnisse zur Solubilisierungsumgebung der chiralen Dotierstoffe weisen grundlegende Übereinstimmungen mit den Ergebnissen in dieser Arbeit auf. Alle drei Dotierstoffe wurden in der Micelloberfläche lokalisiert [119, 120]. Weitere Übereinstimmungen betreffen den sehr geringen Einfluss von, erstens, Temperatur und Dotierstoffkonzentration sowie, zweitens, dem micellaren Ordnungszustand auf die Dotierstoffsolubilisierungsumgebung in micellaren Phasen.

Das erstere Phänomen wurde von beiden Autoren in den UV/Vis- bzw. CD-spektroskopischen Untersuchung beobachtet [119, 120]. Der zweitgenannte Effekt zeigte sich in der Arbeit von Pape, wobei die aus CD-Experimenten an isotrop-micellaren Phasen erhaltenen effektiven Permeabilitäten des Dotierstoffphenylrings tendenziell den Ergebnissen von Figgemeier an den flüssigkristallinen N*-Phasen entsprechen [120]. Die Absolutwerte der Permeabilitäten weichen zwischen beiden Methoden allerdings um 100 % und mehr ab, wobei die UV/Vis-Methode mit einem relativen Messwertfehler von etwa 50-100 % eine höhere Messunsicherheit aufweist als die CD-Methode mit einem relativen Fehler von etwa 30-50 % [119, 120].

Hier zeigt sich ein deutlicher Vorteil der ALC- μ SR-Methode, da der relative Fehler der *RP*-Werte mit 10-35 % in dieser Arbeit deutlich niedriger ausfällt und generell durch Wahl einer kleineren Schrittweite der magnetischen Flussdichte bei der Spektrenaufnahme noch erheblich gesenkt werden kann.

Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Figgemeier und Pape zu dieser Arbeit werden bei einem detaillierten Vergleich deutlich. In den UV/Vis- und CD-spektroskopischen Untersuchungen beobachteten beide Autoren, dass die effektive Permeabilität des *S*-PLA-Phenylrings von den Werten der Homologen signifikant nach oben abweicht [119, 120]. Dies wurde als Indiz für eine im Vergleich zu den Homologen polarere Solubilisierungsumgebung interpretiert. Dementsprechend fand Pape mittels NMR für *S*-PLA eine geringere Eindringtiefe in die Micellen als für die Homologen [120]. Die Phänomene wurden von beiden Autoren auf jeweils unterschiedliche intra-molekulare Wasserstoffbrücken zurück geführt, wie in Abschnitt 6.3.2.2 bereits erläutert wurde.

Indizien für intra-molekulare Wasserstoffbrücken konnten in den ALC- μ SR-Experimenten dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden. Das hier untersuchte *R*-PLA-Enantiomer zeigte auch keine Sonderstellung innerhalb der homologen Reihe im Bezug auf die Solubilisierung, sondern fügte sich nahtlos zwischen den beiden Homologen ein (vgl. siehe Abschnitte 6.3.2.1 und 6.3.2.2).

Die Ursachen der unterschiedlichen Befunde für die beiden PLA-Enantiomere sind nicht eindeutig auszumachen. Der hohe Messfehler der von Figgemeier und Pape verwendeten Methoden ist als Alleinursache unwahrscheinlich, da immerhin alle drei von den Autoren verwendeten Bestimmungsverfahren in etwa das gleiche Bild ergeben. Ein genereller Unterschied zwischen dem Solubilisierungsverhalten des *R*- und *S*-Enantiomers von PLA erscheint ebenfalls schwer nachvollziehbar, da nicht-chirale Wechselwirkungen von Enantiomeren im Allgemeinen ununterscheidbar sind. Zudem sollten intra-molekulare Wasserstoffbrücken bei beiden Enantiomeren sterisch mit gleicher Wahrscheinlichkeit möglich sein.

Eine weitere Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen von Pape und dieser Arbeit betrifft die Eindringtiefe von *R*-MA in die Micellen. Von Pape wurde aus den NMR-Experimenten abgeleitet, dass *R*-MA mitsamt der Kopfgruppe zwischen die CDEA-Alkylketten in die Micelle eindringt und zwar ebenso tief wie der Phenylring von *R*-HPBA [120].

Papes Befund ist zum einen intuitiv nicht nachvollziehbar, da eine Verankerung der hochpolaren *R*-MA-Kopfgruppe zwischen den ionischen CDEA-Kopfgruppen aufgrund starker Dipol-Ionen-Wechselwirkungen zu erwarten ist. Zum anderen widerspricht das Ergebnis den unterschiedlichen Auswirkungen von *R*-MA und *R*-HPBA auf das Phasenverhalten. Bei gleicher Eindringtiefe und Konzentration der Gastmoleküle sollten die Klärpunkte keine so deutlichen Unterschiede aufweisen, wie in dieser Arbeit beobachtet wurde (siehe Abschnitt 6.2.1). Überdies liefern die ALC- μ SR-Ergebnisse starke Indizien dafür, dass *R*-HPBA deutlich tiefer in die Micellen eindringt als *R*-MA.

Eine potentielle Ursache der Unterschiede zwischen dieser Arbeit und derjenigen von Pape liegt in der NMR-Methodik von Pape begründet. Wie bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben, ist die Bestimmung der Eindringtiefe von Gastmolekülen in Aggregaten schon ab wenigen Kettenatomen des Aggregatbildners (von der Kopfgruppe her gesehen) deutlich

fehleranfällig [120]. Pape selbst gibt einen Fehler von etwa ± 1 Kettenatom an, was bereits den Unterschied zwischen *S*-PLA und den beiden Homologen nivelliert. Zudem wurde die Messtemperatur von Pape nicht angegeben [120]. Falls *R*-MA bei relativ niedriger Temperatur untersucht wurde, könnte dies gemäß der in Abschnitt 6.3.2.3 beobachteten Abnahme der relativen Polarität bei erniedrigter Temperatur die Differenz zu den Homologen erklären.

6.3.3 Bestimmung der Reorientierungsdynamik

Die Molekulardynamik von Dotierstoffen in chiral-nematischen lyotropen Phasen wird in dieser Arbeit nach aktuellem Kenntnisstand zum ersten Mal betrachtet. Zur Einschätzung der Dotierstoffdynamik werden die Ergebnisse der ALC- μ SR-Spektroskopie verwendet. Die ALC- μ SR-Spektren der drei Dotierstoffe sind Abbildung 6.3 dargestellt.

Die Molekulardynamik und deren Anisotropie spiegeln sich insbesondere in den Δ_1 -Resonanzen der myonierten Dotierstoffradikale wider, und zwar in der Intensität und Form der Resonanzen. Die Form der Δ_0 -Resonanzen wird ebenfalls von der Reorientierungs-anisotropie beeinflusst.

Allgemein wird die Resonanzgestalt bei steigender Dynamik und Abnahme der Reorientierungsanisotropie zunehmend symmetrisch. Die Intensität der Δ_1 -Resonanzen kann dagegen je nach Art und Korrelationszeit der Reorientierung mit geänderter Reorientierungsdynamik oder Reorientierungsanisotropie sowohl zu- als auch abnehmen. Details wurden von Roduner und Mitarbeitern beschrieben [189, 191, 192]. Die Autoren zeigten überdies, dass Aussagen zur jeweiligen Reorientierungsart und zur Größenordnung der Molekulardynamik durch Simulation der ALC- μ SR-Spektren bei variiertem Reorientierungsdynamik erhalten werden können. Eine solche Detailauswertung übersteigt allerdings den Rahmen dieser Arbeit. Für die hier vorliegende Fragestellung der Bewertung der Dotierstoffdynamik als potentiellen Einflussfaktor auf die chirale Induktion ist eine qualitative Betrachtung der Δ_1 -Resonanzen weitgehend ausreichend.

Allgemein ist die Δ_1 -Resonanzintensität nur dann größer als Null, wenn die Reorientierungsdynamik des Sondenmoleküls reduziert und anisotrop ist. Im statischen Fall sollten die Δ_1 -Resonanzen aufgrund der doppelten Wahrscheinlichkeit der zugehörigen Spin-Spin-Übergänge (siehe Abschnitt 4.3.1) erheblich intensiver sein als die Δ_0 -Resonanzen. Ist dies nicht der Fall, kann von einer hohen Reorientierungsdynamik und geringer Anisotropie ausgegangen werden [156].

Bei isotroper oder sehr rascher Molekülreorientierung werden die anisotropen Hyperfeinwechselwirkungen des Myons praktisch zu Null gemittelt und keine Δ_1 -Resonanzen beobachtet. Für Radikale vom CHD-Typ wurde die dafür notwendige Reorientierungsdynamik auf die Größenordnung von 50 ns abgeschätzt [189].

Prinzipiell kann ein Verschwinden von Δ_1 -Resonanzen auch durch Rotation des Sondenmoleküls um eine ausgezeichnete Achse verursacht werden, bei der die anisotropen

Komponenten des Hyperfeinwechselwirkungstensors des Myons zu Null gemittelt werden. Allerdings ist es in den fluiden und generell hochdynamischen Phasen unwahrscheinlich, dass alle Dotierstoffmoleküle nur um eine einzelne Achse rotieren.

6.3.3.1 Vergleich der Dotierstoffe

Reorientierungsdynamik von R-MA

Im Falle von *R-MA* wird in den micellaren Phasen unabhängig von der Temperatur und der Phasenanisotropie statt analog zu den Δ_0 -Resonanzen einzeln aufgelöster Δ_1 -Resonanzen eine Art breites, sehr flaches Tal im Spektrum beobachtet. Dieses Phänomen wurde bereits für das strukturell ähnliche PEA in einer isotrop-micellaren Phase von Scheuermann *et al.* berichtet [156] und als Überlagerung der Einzelresonanzen aufgrund micellarer Rotationsbewegungen interpretiert.

Somit enthalten die Δ_1 -Resonanzen in diesem Fall Informationen über die Dynamik der Dotierstoffe und der Micellen. Die im Vergleich zu den Δ_0 -Resonanzen geringe Intensität der Δ_1 -Resonanz von *R-MA* verweist eindeutig auf eine relativ hohe Reorientierungsdynamik des Dotierstoffs [156, 189, 192].

Reorientierungsdynamik von R-HPBA

Im Spektrum von *R-HPBA* in der N^* -Phase treten im Bereich der Δ_1 -Resonanzen drei einzeln aufgelöste, sehr schwache und schmale Δ_1 -Resonanzen auf. Die beiden Δ_1 -Resonanzen bei höherem Feld konnten anhand der theoretischen Beziehungen zwischen den Δ_0 - und Δ_1 -Resonanzen eindeutig den *para*- und *meta*-Radikalen zugeordnet werden (siehe Abschnitt 6.3.1.2). Die extrem schmale Resonanz bei tiefstem Feld ließ sich in Wiederholungsmessungen zwar als reale Resonanz bestätigen, jedoch nicht exakt durch Anpassung auswerten. Die aus dem Spektrum direkt abgelesene Resonanzlage korrespondiert mit dem arithmetischen Mittel der *ortho*- Δ_0 -Resonanzen.

Diese Mittelung der *ortho*-Resonanzen verweist auf das bei *R-MA* bereits beobachtete Phänomen der Verschmelzung der Δ_1 -Resonanzen durch Micellrotation. Tatsächlich ist im Bereich der *ortho*- und *para*- Δ_1 -Resonanzen auch bei *R-HPBA* eine flache Mulde in der Basislinie auszumachen entsprechend einer Resonanzüberlagerung durch micellare Dynamik. Offenbar ist die *meta*-Resonanz von dieser Mittelung weniger betroffen, da die Basislinie bei der *meta*- Δ_1 -Resonanz nahezu waagrecht verläuft.

Insgesamt ist der Effekt der Δ_1 -Resonanzüberlagerung durch Micelldynamik bei *R-HPBA* weniger ausgeprägt als bei *R-MA*. Die Reorientierungsdynamik von *R-HPBA* selbst ist dennoch als hoch einzuschätzen, da die Δ_1 -Resonanzen deutlich geringere Amplituden als die Δ_0 -Resonanzen aufweisen und zudem eine symmetrische Form [189]. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Resultaten für vergleichbare Sondenmoleküle in micellar-isotropen Phasen [156, 172, 182].

Die abgebildeten Molekülgeometrien wurden mittels DFT optimiert.^a Die drei Dotierstoffe befinden sich in der Micelloberfläche, wobei die Phenylringe mit zunehmender Länge des unpolaren Molekülteils der Dotierstoffe tiefer in die Micelle eindringen.

Es ist anzunehmen, dass die hochpolaren Kopfgruppen der Dotierstoffe mit denjenigen der CDEA-Tenside wechselwirken. Insbesondere sind starke Dipol-Ion-Wechselwirkungen zwischen den negativ polarisierten Sauerstoffen der Hydroxyl- und Carboxyl-Funktionen der Dotierstoffe mit dem positiv geladenen Ammoniumion zu erwarten, was in Abbildung 6.10 durch gepunktete Linien angedeutet wird. Es ist durchaus plausibel, dass solche starken Wechselwirkungen die Reorientierungsdynamik der Dotierstoffe generell einschränken und somit zu der reduzierten und anteilig anisotropen Moleküldynamik von *R*-MA und *R*-HPBA beitragen.

Die allgemein gewinkelte Molekülgeometrie von *R*-MA und *R*-HPBA erscheint dabei für Wechselwirkungen mit den CDEA-Kopfgruppen besonders günstig, da die Sauerstoffe der Dotierstoffkopfgruppe näherungsweise in einer Ebene parallel zur Micelloberfläche liegen und somit gleichzeitig mit mehreren Ammoniumionen interagieren können. Im Falle des *R*-PLA steht dagegen die von den Sauerstoffatomen aufgespannte Ebene der Kopfgruppe senkrecht zur Micelloberfläche. Somit sind gleichzeitige Wechselwirkungen der drei Sauerstoffatome von *R*-PLA mit den CDEA-Kopfgruppen unwahrscheinlich. Dies begünstigt potentiell die hohe und isotrope Reorientierungsdynamik von *R*-PLA.

6.3.3.2 Einfluss von Temperatur und Dotierstoffkonzentration

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Temperatur und Dotierstoffkonzentration auf die Reorientierungsdynamik und deren Anisotropie am Beispiel von *R*-MA abgeschätzt. Dazu werden die in Abbildung 6.4 dargestellten ALC- μ SR-Spektren der Proben mit den *R*-MA-Konzentrationen von 4,37 mol % und 13,01 mol % bei 12,9°C bzw. 22,9°C betrachtet. Tabelle 6.6 gibt eine Übersicht der experimentellen Bedingungen der Messpunkte I bis IV.

Die gewählten *R*-MA-Konzentrationen und Temperaturen decken den größten Teil des Existenzbereichs der N*-Phase des lyotropen Systems ab (vgl. Abschnitt 6.3.2.3) und erlauben so eine Einschätzung des jeweils maximal zu erwartenden Konzentrations- bzw. Temperatureffekts auf die Reorientierungsdynamik. Zusätzlich kann anhand der gewählten Proben der Effekt eines Phasenübergangs in die micellar-isotrope Phase beleuchtet werden. Zur Abschätzung des Einflusses von Temperatur und Dotierstoffkonzentration auf die Reorientierungsdynamik wird ein direkter Vergleich der Intensitäten und Breiten der Δ_0 - und Δ_1 -Resonanzen zueinander durchgeführt.

^a Die DFT-Optimierungen wurden von Herbert Dilger mit dem Programm *Gaussian 03* [197] durchgeführt, wobei das UB3LYP Funktional und der Basissatz 6-311G(d,p) verwendet wurden.

Tabelle 6.6: Experimentelle Bedingungen der Messpunkte bei unterschiedlichem R -MA-Molenbruch $x(R\text{-MA})$ und verschiedenen Temperaturen T . N*: Chiral-nematische Phase. I: Micellar-isotrope Phase.

Messpunkt	$x(R\text{-MA})$ mol % ⁱ	$T / ^\circ\text{C}$	Phase	
			N*	I
I	4,37	12,9	•	
II	4,37	22,9	•	
III	13,01	12,9	•	
IV	13,01	22,9		•

ⁱ Der Dotierstoffmolenbruch bezieht sich auf alle Phasenkomponenten außer Wasser.

Dabei muss die Besonderheit des R -MA-Systems berücksichtigt werden, dass die Δ_1 -Resonanzen gemäß der obigen Analyse neben der Dynamik der Radikalmoleküle auch die Micelldynamik widerspiegelt. Letztere führt zu einer Überlagerung der *ortho*-, *para*- und *meta*- Δ_1 -Resonanzen zu einer einzelnen, sehr breiten und flachen Δ_1 -Resonanz.

In Abbildung 6.11 sind die an die ALC- μ SR-Spektren angepassten Lorentz-Kurven paarweise überlagert dargestellt, wobei innerhalb eines Kurvenpaares entweder die Temperatur oder die Konzentration variiert wird. In allen vier Vergleichen zeigen sich signifikante Änderungen der Intensität der Δ_1 -Resonanzen sowie auch der Δ_0 -Resonanzen.

Die Änderung der Δ_0 -Resonanzen spiegelt in erster Näherung die Radikalausbeute wieder, welche unter anderem vom Medium, der Dotierstoffkonzentration und der Temperatur abhängt.

Die Intensität der Δ_1 -Resonanzen wird außer von der Radikalausbeute auch durch die jeweilige Radikaldynamik beeinflusst. Dabei kann je nach Art und Größenordnung der Reorientierungsdynamik eine Dynamikzunahme sowohl zu einer Intensivierung als auch zu einer Abschwächung der Δ_1 -Resonanzen führen, wie Roduner und Mitarbeiter in Simulationen gezeigt haben [189, 191, 192]. Die in dieser Arbeit beobachteten Intensitätsänderungen sind verglichen mit den genannten Simulationen klein und entsprechen in etwa einer Änderung der Dynamik um maximal eine Größenordnung.

Zur Klärung der Frage, ob im vorliegenden System eine Intensivierung der Δ_1 -Resonanzen eine Erhöhung oder Abnahme der Reorientierungsdynamik repräsentiert, wird zunächst der Temperatureffekt auf die R -MA-Dynamik bei 4,37 mol % in der N*-Phase analysiert (siehe Abbildung 6.11 (a)).

Die Temperaturzunahme um 10 K lässt allgemein eine Zunahme der gesamten Dynamik in der Phase erwarten. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Δ_1 -Resonanz relativ zu den Δ_0 -Resonanzen in der Intensität abnimmt. Die Δ_1 -Resonanz selbst nimmt bei der

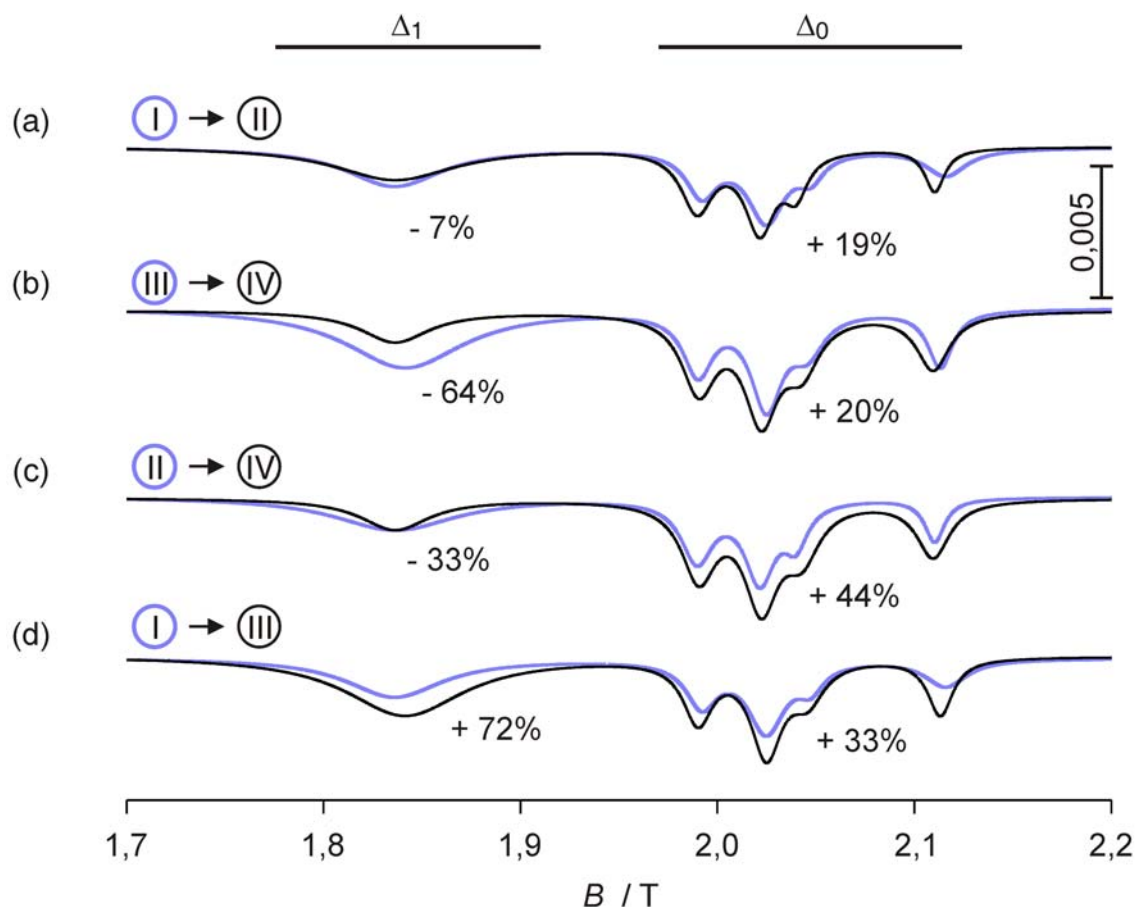


Abbildung 6.11: (a) bis (d): Paarweiser Vergleich der Anpassungsfunktionen der ALC- μ SR-Spektren für die Messpunkte I bis IV (vgl. Tabelle 6.6). Die Prozentzahlen geben die Änderung der Fläche der Δ_1 -Resonanz bzw. der Summe der Fläche der Δ_0 -Resonanzen beim Übergang vom einen Messpunkt (breite blaue Linie) zum anderen (schmale schwarze Linie) an. Auf der Ordinate ist die einheitenlose experimentelle Asymmetrie A aufgetragen. Alle Spektren sind gleich skaliert.

Temperaturerhöhung leicht ab und wird geringfügig schmaler. Demnach drückt sich eine Erhöhung der Dynamik im R -MA-System in einer Abnahme der Intensität und Breite der Δ_1 -Resonanz aus. Auf dieser Basis werden die übrigen Kurvenpaare analysiert.

Die Temperaturerhöhung um 10 K in der Probe mit 13,01 mol % R -MA (siehe Abbildung 6.11 (b)) zeigt den gleichen Effekt auf die Δ_1 -Resonanz wie im niedriger konzentrierten Fall. Allerdings ist das Ausmaß der Intensitätsabnahme deutlich verstärkt, da die Fläche der Δ_1 -Resonanz bei der höheren Temperatur um fast $\frac{2}{3}$ reduziert ist. Dies ist potentiell auf den bei der Erwärmung eintretenden N^* -I-Phasenübergang zurück zu führen, da in der micellar-isotropen Phase eine isotrope Micelldynamik erwartet werden kann.

Mit der Verdreifachung des R -MA-Gehalts bei 22,9°C im Fall (c) werden die Δ_0 -Resonanzen gemäß einer erhöhten Radikalausbeute deutlich intensiver. Die Δ_1 -Resonanz wird jedoch schwächer und etwas schmaler. Dies kann, wie im Fall (b), als

Abnahme der Anisotropie der Micelldynamik durch den konzentrationsbedingten Phasenübergang in die isotrop-micellare Phase interpretiert werden.

Die Verdreifachung der *R*-MA-Konzentration innerhalb der N*-Phase bei 12,9°C führt zu einer deutlichen Intensivierung aller Resonanzen (siehe Abbildung 6.11 (d)), wobei die Δ_1 -Resonanz mehr als doppelt so stark an Intensität zunimmt wie die Summe der Δ_0 -Resonanzen. Somit ist die Intensivierung der Δ_1 -Resonanzen nicht nur auf die höhere Radikalausbeute zurück zu führen, sondern auch Indiz für eine reduzierte und zunehmend anisotrope Reorientierungsdynamik der Dotierstoffmoleküle und Micellen.

Der Befund im Fall (d) erscheint auf den ersten Blick überraschend. Gemäß Röntgenexperimenten nimmt am vorliegenden System mit zunehmender *R*-MA-Konzentration die Micellgröße und Micellanisotropie bei konstanter Temperatur ab [98]. Dies sollte eine höhere Micelldynamik ermöglichen – ähnlich wie in der micellar-isotropen Phase. Eine mögliche Ursache für die gegenteilige Beobachtung könnten zunehmende chirale Wechselwirkungen zwischen den Dotierstoffen und den dotierten Micellen sein, die die Dynamik innerhalb der Phase einschränken.

Als Indizien für diese Hypothese können Ergebnisse von Alcantara *et al.* zur Scherviskosität von induzierten N*-Phasen mit zum *R*-MA-System vergleichbaren Eigenschaften interpretiert werden [193]. Die Scherviskosität der N*-Phasen stieg mit der Dotierstoffkonzentration signifikant an. Den gleichen Effekt beobachteten Radley *et al.* qualitativ in intrinsisch chiralen N*-Phasen aus Mischungen der Enantiomere eines Micellbildners bei zunehmendem *ee* eines der beiden Enantiomere [194].

Zusammenfassend lässt sich aus der vergleichenden Auswertung festhalten, dass innerhalb der N*-Phase die Reorientierungsdynamik von Dotierstoff und Micellen im *R*-MA-System mit steigender Temperatur zunimmt und isotroper wird, während sie bei Erhöhung der *R*-MA-Konzentration abnimmt und anisotroper wird. Geht mit der Temperatur- oder Konzentrationserhöhung ein Phasenübergang in die isotrope Phase einher, nimmt die Dynamik innerhalb des Systems generell deutlich zu und die Bewegungsanisotropie ab. Der Vergleich der vier Messpunkte zueinander ergibt eine Zunahme der Dynamik im *R*-MA-System in der Reihenfolge III < I < II < IV.

Eine Einschätzung der jeweils absoluten Reorientierungsdynamik und deren Anisotropie ist prinzipiell durch Anwendung der Simulationstechniken von Roduner und Mitarbeitern [189, 191, 192] möglich und könnte künftige Arbeiten anregen.

6.4 Rollen von Solubilisierungsumgebung und Dynamik für die chirale Induktion

Dieser Abschnitt setzt die oben erarbeiteten Ergebnisse zur Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe und zur Dynamik innerhalb der N*-Phase in Beziehung zu den in

Abschnitt 6.2 dargestellten chiralen Eigenschaften der untersuchten Systeme. Der Rollen beider Aspekte für die chirale Induktion werden diskutiert.

6.4.1 Solubilisierungsumgebung und chirale Induktion

Wie in Abschnitt 3.1.4 dargestellt, folgerten Pape und Hiltrop durch Vergleich der chiralen Induktion strukturell unterschiedlicher Dotierstoffe und Überlegungen zum Mechanismus der chiralen Induktion, dass das chirale Induktionsvermögen eines chiralen Dotierstoffs mit dessen Eindringtiefe in die Micelle korrelieren sollte [22]. Die experimentelle Bestimmung der Eindringtiefe war allerdings bisher schwierig und fehlerbehaftet (vgl. Abschnitte 6.1 und 6.3.2.4).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Solubilisierungsumgebung und Eindringtiefe der Dotierstoffe zum ersten Mal mittels ALC- μ SR-Spektroskopie ermittelt. Diese Methode liefert im Gegensatz zu den bisher verwendeten Bestimmungsverfahren eindeutige und genaue Ergebnisse.

Gemäß den ALC- μ SR-Untersuchungen werden alle drei Dotierstoffe *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA in den N*-Phasen in der Micelloberfläche solubilisiert (siehe Abschnitt 6.3.2). Dabei dringen die Phenylringe der Gastmoleküle umso tiefer in die Micelle ein, je länger die Methyleneinheit zwischen der Kopfgruppe des Dotierstoffs und dem Phenylring ist. Dies ist in Abbildung 6.10 modellhaft dargestellt.

Unter Annahme der von Pape und Hiltrop vorgeschlagenen Korrelation, sollten somit die *HTP*-Werte von *R*-MA bis zu *R*-HPBA tendenziell zunehmen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Beträge der *HTP* innerhalb der homologen Dotierstoffreihe alternieren statt der erwarteten Tendenz zu folgen (siehe Tabelle 6.3).

Die Variation von Dotierstoffkonzentration oder Temperatur im *R*-MA-System zeigte praktisch keinen Einfluss auf die Solubilisierungsumgebung des Dotierstoffs (siehe Abschnitt 6.3.2.3). Dagegen steigt die Helixganghöhe bei einer Temperaturerhöhung von 10 K um fast 50 % an und sinkt bei in etwa verdreifachter *R*-MA-Konzentration auf etwa die Hälfte ab (siehe Tabelle 6.2). Ein Zusammenhang der Solubilisierungsumgebung mit der chiralen Induktion der Dotierstoffe kann auch anhand der Helixganghöhe als Messgröße der chiralen Induktion nicht bestätigt werden.

Zusammenfassend legen die Ergebnisse dieser Arbeit nahe, dass die Rolle des Solubilisierungsortes eines Dotierstoffs für dessen chirale Induktion in bisherigen Arbeiten überbewertet wurde.

6.4.2 Reorientierungsdynamik und chirale Induktion

Wie bereits in Abschnitt 1.2.3.4 dargestellt, lassen die theoretischen Arbeiten von Nordio [100] und Kuball [60] zur Berechnung der *HTP* in thermotropen N*-Phasen auf eine Bedeutung der Dotierstoffdynamik und deren Anisotropie für die chirale Induktion schließen. Der Zusammenhang stellt sich kurz gefasst wie folgt dar. Die effektive,

makroskopisch messbare HTP eines Dotierstoffs wird von Nordio [100] und Kuball [60] als Summe der HTP_i -Werte aller Konformations- und Orientierungszustände i des Dotierstoffs angesetzt und zwar gewichtet mit der Konzentration des jeweiligen Zustands.

Da das Vorzeichen der HTP_i je nach Zustand i wechseln kann, ist bei hoher und nahezu isotroper Dotierstoffdynamik zu erwarten, dass sich die HTP_i -Werte zumindest teilweise gegenseitig aufheben und eine relativ geringe makroskopische HTP resultiert. Details zu beiden theoretischen Ansätze sind in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Die Modelle sind prinzipiell auch auf lyotrope N^* -Phasen anwendbar.

Die Dotierstoffdynamik und deren Anisotropie wurden in dieser Arbeit erstmals in lyotropen N^* -Phasen betrachtet und mittels ALC- μ SR-Spektroskopie abgeschätzt (vgl. Abschnitt 6.3.3). Demnach weisen sowohl R -MA als auch R -HPBA in der N^* -Phase eine reduzierte und anteilig anisotrope Reorientierungsdynamik auf. Im R -MA-System wird zusätzlich eine hohe Micelldynamik beobachtet. Im Gegensatz zu seinen Homologen besitzt das mittlere Homologe R -PLA eine hohe und isotrope Molekulardynamik.

Das Alternieren der dynamischen Eigenschaften entlang der homologen Dotierstoffreihe korreliert auffällig mit dem *Odd-Even-Effekt* des chiralen Verdrillungsvermögens der drei Dotierstoffe. Wie in Tabelle 6.3 dargestellt, beträgt die HTP für R -MA und R -HPBA Werte in der Größenordnung von 100 mm^{-1} , für das mittlere Homologe R -PLA jedoch nur einen Wert in der Größenordnung von 10 mm^{-1} . Somit hängt die anteilig anisotrope und reduzierte Reorientierungsdynamik von R -MA und R -HPBA offenbar mit einem relativ hohen Verdrillungsvermögen zusammen. Das sich schnell und isotrop reorientierende R -PLA zeigt dagegen eine signifikant kleinere HTP . Das Phänomen entspricht genau der Erwartung gemäß den Modellen von Nordio [100] und Kuball [60].

Des Weiteren wurde in Abschnitt 6.3.3.2 der Einfluss von Temperatur und Dotierstoffkonzentration auf die Reorientierungsdynamik am Beispiel des R -MA-Systems untersucht. Bei Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung der Dotierstoffkonzentration zeigt sich im R -MA-System eine Tendenz zur Zunahme der Reorientierungsdynamik Gastmoleküle und Micellen sowie zur Abnahme deren Reorientierungsanisotropie. Die Dynamik für die Messpunkte I bis IV, die verschiedener R -MA-Konzentration und Temperatur entsprechen (siehe Tabelle 6.6), nimmt in der Reihenfolge $\text{III} < \text{I} < \text{II} < \text{IV}$ zu.

In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die zugehörige Helixganghöhe zu (siehe Tabelle 6.2), nämlich von $16 \text{ }\mu\text{m}$ bei Messpunkt III über $38 \text{ }\mu\text{m}$ bei Messpunkt I bis zu $55 \text{ }\mu\text{m}$ bei Messpunkt II. Messpunkt IV mit der höchsten Reorientierungsdynamik im System liegt in der isotropen Phase, für die keine Helixganghöhe messbar ist, da sie gegen unendlich strebt [68].

Dieser offensichtliche Zusammenhang von Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie mit der Helixganghöhe lässt sich ebenfalls durch die Theorien von Nordio [100] und Kuball [60] plausibilisieren, wenn man die Überlegungen vom Verdrillungsvermögen HTP auf die Verdrillung P^{-1} überträgt. Dies sollte prinzipiell

möglich sein, da beiden Messgrößen die gleichen chiralen Eigenschaften und Wechselwirkungen innerhalb eines gegebenen Dotierstoff-Wirtsphasen-Systems zugrunde liegen.

Zusammengefasst zeigen diese Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eine eindeutige Korrelation der Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie von Dotierstoffmolekülen und Micellen mit der chiralen Induktion eines Dotierstoffs auf. Hohe Dynamik stört dabei offenbar den Chiralitätstransfer und führt zu einer Abnahme der chiralen Verdrillung der N*-Phase. Diese Erkenntnisse zur chiralen Induktion sind grundlegend neu. Sie sollten überdies auch auf thermotrope N*-Phasen übertragbar sein, was Anreiz für künftige Arbeiten bieten kann.

Zur Plausibilisierung des Einflusses der Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie in der N*-Phase auf die chirale Induktion lassen sich, wie oben bereits angedeutet, die theoretischen Ansätze von Nordio [100] und Kuball [60] heranziehen. Zudem kann der Zusammenhang folgendermaßen auch phänomenologisch erklärt werden

Die Verdrillung des Direktorfeldes in der N*-Phase entsteht durch eine bestimmte Korrelation der Orientierungen von benachbarten Micellen zueinander. Die Hauptträgheitsachsen der Micellen orientieren sich entlang der Helixachse gesehen bevorzugt um einen bestimmten (sehr kleinen) Verdrillungswinkel gegeneinander versetzt, wie Abbildung 6.12 schematisch illustriert. Diese spezielle anisotrope Korrelation der Micellorientierungen wird in induziert-chiralen Phasen durch die chirale Induktion der zugesetzten Dotierstoffmoleküle bewirkt. Insofern liegt nahe, dass die zur Verdrillung führenden chiralen Wechselwirkungen eines Dotierstoffmoleküls mit seiner Umgebung ebenfalls anisotrop sein müssen. Besitzt das chirale Gastmolekül jedoch eine hohe Reorientierungsdynamik und insbesondere eine niedrige Reorientierungsanisotropie, ist der anisotrope Anteil der Dotierstoffwechselwirkungen reduziert und die chirale Induktion fällt schwach aus.

Da zudem in lyotropen Phasen chirale Wechselwirkungen sowohl zwischen einem Dotierstoffmolekül und seiner Umgebung als auch zwischen den Micellen zu erwarten sind, ist es durchaus plausibel, dass die Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie sowohl der Dotierstoffmoleküle als auch der Micellen relevant sind.

Insgesamt lässt die Diskussion in diesem Abschnitt auf eine grundlegende Rolle der Dotierstoffdynamik für den Chiralitätstransfer schließen. Bisher untersuchte Einflussfaktoren auf die chirale Induktion von Dotierstoffen sollten daher aus dem Blickwinkel ihrer Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie neu bewertet werden. Beispielsweise ist durchaus plausibel, dass der linear mit der Temperatur ansteigende Anteil des $P(T)$ -Verhaltens mit der allgemeinen Zunahme der Reorientierungsdynamik von Dotierstoffen und Micellen mit steigender Temperatur zusammenhängt.

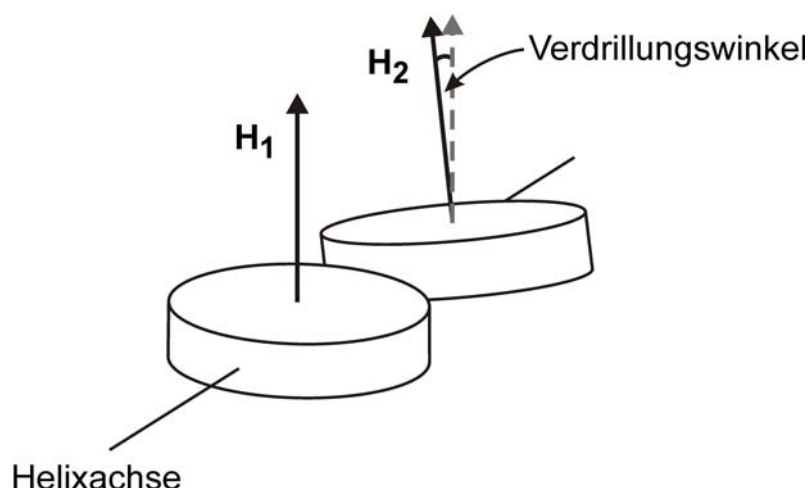


Abbildung 6.12: Schematische Detailansicht der räumlichen korrelierten Ausrichtung zwischen den Hauptträgheitsachsen H_1 und H_2 benachbarter Micellen in einer chiral-nematischen Phase. Erläuterungen sind im Text gegeben.

Konsequent weitergedacht führt die hier erstmals aufgezeigte Bedeutung der Dotierstoffdynamik für die chirale Induktion zu einer weiteren, bisher nicht beachteten Einflussgröße, nämlich der Dynamik des inter-micellaren Lösungsmittels. In den bisherigen Modellen zum Mechanismus der chiralen Induktion wurde das Solvens vollständig vernachlässigt und nur chirale Wechselwirkungen zwischen benachbarten Micellen (dispersiv oder sterisch) betrachtet (siehe Abschnitte 1.2.3.1 und 3.2.1).

Diese Vernachlässigung des Solvenseinflusses wird jedoch durch neuere Untersuchungen zur Reichweite von Einflüssen gelöster Stoffe auf die Dynamik des umgebenden Wasser-Netzwerkes in Frage gestellt. In wässrigen Zuckerlösungen wurde mittels Terahertz-Spektroskopie nachgewiesen, dass die Dynamik des Solvens verglichen mit freiem Wasser noch bis in eine Entfernung von 0,5-0,7 nm vom gelösten Molekül beeinflusst und zwar reduziert wird [195, 196].

Solche langreichweitigen Hydrathüllen mit reduzierter Solvendsynamik wurden bisher in lyotropen Phasen noch nicht untersucht, ebenso wenig wie der Einfluss von Chiralität auf diese, woraus sich interessante Anknüpfungspunkte für nachfolgende Studien ergeben.

6.5 Ergebnisübersicht

Für die induziert-chiralen N^* -Phasen wurden als chirale Dotierstoffe drei Vertreter einer Reihe von terminal phenylsubstituierten α -Hydroxyalkansäuren, namentlich *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA (siehe Abbildung 6.2), und eine nematische Wirtsphase des Systems CDEA/DOH/H₂O ausgewählt. Innerhalb der homologen Reihe tritt ein *Odd-Even*-Phänomen bezüglich des Verdrillungsvermögens der Dotierstoffe auf, welches entlang der Reihe von Homologen stark alterniert, während die chemische Natur der Moleküle sehr

ähnlich ist. Dies erlaubt die eindeutige Korrelation der chiralen Induktion mit den hier betrachteten Aspekten der Solubilisierungsumgebung und Molekulardynamik der Dotierstoffe.

Die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe wurde zum einen aus dem Phasenverhalten grob abgeschätzt. Zum anderen wurde zur eindeutigen Bestimmung des Solubilisierungszustandes der Dotierstoffe erstmals ALC- μ SR-Spektroskopie eingesetzt. Ebenfalls mittels ALC- μ SR-Spektroskopie wurde die Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie der Dotierstoffe in dieser Arbeit zum ersten Mal beurteilt. Es wurden folgende Erkenntnisse gewonnen.

- Alle drei Dotierstoffe werden in der Micelloberfläche als Cotenside solubilisiert, wobei die Eindringtiefe in die Micelle – gemessen als relative Polarität der Umgebung des Phenylrings – mit der Länge der Methylen-einheit zwischen dem Phenylring und der polaren, chiralen Kopfgruppe stetig zunimmt, vgl. Abbildung 6.7.
- Trotz einer gewissen Wasserlöslichkeit der Dotierstoffe liegt das Solubilisierungsgleichgewicht der Dotierstoffe zwischen den wässrigen Bereichen der N*-Phase und der micellaren Umgebung offenbar weit auf Seiten micellar solubilisierter Dotierstoffmoleküle, vgl. Abschnitt 6.3.2.2.
- Die Eindringtiefe von *R*-MA ist in erster Näherung unabhängig von der Dotierstoffkonzentration und nimmt bei Temperaturerhöhung leicht zu, potentiell aufgrund einer erhöhten Moleküldynamik innerhalb der Micellen, siehe Abschnitt 6.3.2.3.
- Die Reorientierungsdynamik von *R*-MA und *R*-HPBA ist relativ langsam und anteilig anisotrop. Dagegen zeigt das mittlere Homologe *R*-PLA eine relativ schnelle und isotrope Reorientierungsdynamik. Die alternierenden dynamischen Eigenschaften der Dotierstoffe können mit der alternierenden Molekülgestalt und damit verbundenen unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten mit den Wirtsphasentensiden plausibilisiert werden, vgl. Abschnitt 6.3.3.1.
- Die Reorientierungsdynamik von *R*-MA und den mit *R*-MA dotierten Micellen nimmt mit der Temperatur und besonders beim Phasenübergang in die micellar-isotrope Phase deutlich zu. Eine Erhöhung der *R*-MA-Konzentration führt dagegen zu einer geringeren und verstärkt anisotropen Reorientierungsdynamik im System.

Die Korrelation der experimentellen Ergebnisse zur Solubilisierungsumgebung und Reorientierungsdynamik der Dotierstoffe mit den chiralen Eigenschaften der N*-Phasen führt zu folgenden Erkenntnissen.

- Die Solubilisierungsumgebung der Dotierstoffe hängt nicht direkt mit der chiralen Induktion zusammen, weder gemessen als Helixganghöhe P der Phase noch als HTP der Dotierstoffe. In früheren Arbeiten wurde der Einfluss des Solubilisierungsortes eines Dotierstoffs für dessen chirale Induktion eher überbewertet.
- Die entlang der homologen Reihe alternierende Reorientierungsdynamik der Dotierstoffe korreliert direkt mit dem in gleicher Weise alternierenden Verdrillungsvermögen der Dotierstoffe, wobei eine niedrige und anteilig anisotrope Dynamik einer hohen HTP entspricht. Der gleiche Zusammenhang ergibt sich bei Vergleich des Einflusses von erhöhter Temperatur und R -MA-Konzentration auf die Dotierstoffdynamik und auf die Helixganghöhe.

Die Reorientierungsdynamik von Dotierstoffen und dotierten Micellen demnach bedeutenden Einfluss auf die chirale Induktion und spielt eine zentrale Rolle in deren Mechanismus. Dieser Zusammenhang wurde in dieser Arbeit erstmalig aufgezeigt.

7 Zusammenfassung

Zentrales Anliegen dieser Arbeit war es, neue Beiträge zur Aufklärung des molekularen Mechanismus der chiralen Induktion niedrig konzentrierter chiraler Gastmoleküle (Dotierstoffe) in chiral-nematischen lyotropen Flüssigkristallen zu erarbeiten. Dazu wurden ausgewählte Einflussfaktoren auf die chirale Induktion systematisch untersucht, welche allgemeine Rückschlüsse auf den molekularen Induktionsmechanismus erwarten lassen und bisher wenig beachtet wurden oder nicht eindeutig experimentell geklärt werden konnten.

Im Fokus des ersten Teils der Arbeit stand der Einfluss zugesetzter Elektrolyte auf chiral-nematische lyotrope Phasen. Der Salzeinfluss auf die chirale Induktion war in bisherigen Studien widersprüchlich beurteilt worden.

Zur Untersuchung der Elektrolyteffekte wurden zu einer mit *R*-Leu chiral dotierten nematischen Wirtsphase des lyotropen Systems CsPFO/H₂O systematisch variierte Mengen von CsCl gegeben. Mittels temperaturabhängiger optischer Polarisationsmikroskopie wurden die Salzeffekte auf das Phasenverhalten und auf die Helixganghöhe als experimentelles Maß der chiralen Induktion bestimmt. Aus dem Elektrolyteinfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe konnte mittels einer Theorie von M. A. Osipov der Salzeffekt auf den Mechanismus der chiralen Induktion betrachtet werden.

Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen sind im Folgenden zusammengestellt.

- Das Phasenverhalten wird stark durch den Salzzusatz beeinflusst, wobei die chiral-nematische Phase mit steigendem Salzgehalt zunächst thermisch stabilisiert und bei hohem Salzgehalt durch Aussalzen destabilisiert wird.
- Zur Bestimmung des Salzeffekts auf die Helixganghöhe in der chiral-nematischen Phase müssen die Elektrolyteffekte auf das Phasenverhalten geeignet separiert werden. Dies war in bisherigen Arbeiten vernachlässigt worden und ist potentiell die Ursache der widersprüchlichen Befunde in diesen Arbeiten.
- Die chirale Induktion gemessen als Helixganghöhe wird durch zugesetzte Ionen inhibiert, wobei der Effekt erst bei hohen Salzgehalten (nahe der Aussalzgrenze) mit einer Ganghöhenlängung um ca. 30 % bedeutsam ist.

Niedrige bis mittlere Elektrolytkonzentration zeigen in erster Näherung keinen Einfluss.

- Die in bisherigen Untersuchungen beobachteten starken Änderungen der Ganghöhe bei Salzzusatz lassen sich primär auf die rein thermodynamische Beeinflussung der chiral-nematischen Phase zurückführen.
- Der Elektrolyteffekt auf den Mechanismus der chiralen Induktion besteht in Übereinstimmung mit der salzinduzierten Ganghöhenlängung in einer Schwächung der hier sterisch dominierten chiralen Wechselwirkungen. Auch hier ist der Effekt bei niedrigem bis mittlerem Salzgehalt in erster Näherung vernachlässigbar und wird erst bei hoher Elektrolytkonzentration gewichtig.
- Zur Erklärung der salzinduzierten Inhibierung der chiralen Induktion bei hohen Elektrolytkonzentrationen lassen sich Salzeinflüsse auf die elastische Verdrillbarkeit der Phase, auf die Dynamik und Anisotropie der Reorientierung der chiralen Gastmoleküle sowie auf die effektiv in den Micellen solubilisierte Dotierstoffkonzentration diskutieren. Die Bewertung dieser Aspekte steht künftigen Untersuchungen offen.

Insgesamt kommt somit den elektrostatischen Wechselwirkungen für die chirale Induktion zwar eine Rolle zu. Diese ist jedoch offenbar von eher untergeordneter Bedeutung.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit dem möglichen Zusammenhang der Solubilisierungsumgebung und Molekulardynamik von Dotierstoffen mit der chiralen Induktion. Die Dotierstoffsolubilisierung war in bisherigen Arbeiten als bedeutsam für die chirale Induktion betrachtet, jedoch experimentell nicht eindeutig geklärt worden. Der Aspekt der Dotierstoffdynamik für die chirale Induktion wurde hier zum ersten Mal betrachtet, motiviert durch molekulare Modelle zur chiralen Induktion in thermotropen Flüssigkristallphasen.

Die Untersuchungen erfolgten an der homologen Dotierstoffreihe der terminal phenyl-substituierten α -Hydroxyalkansäuren *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA, in denen die Anzahl der Methylengruppen zwischen dem Phenylring und der chiralen polaren Kopfgruppe systematisch von Null bis zwei zunimmt. Trotz der chemischen Ähnlichkeit zeigen diese Dotierstoffe in der gleichen nematischen Wirtsphase des Systems CDEA/DOH/H₂O ein entlang der Homologenreihe alternierendes Verdrillungsvermögen (*HTP*), wobei *R*-MA und *R*-HPBA eine hohe und *R*-PLA eine sehr niedrige *HTP* aufweisen.

Als eindeutige und genaue Methode zur Untersuchung der Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen wurde die Magnetresonanzmethode *Avoided level crossing* Myonenspinresonanz (ALC- μ SR) identifiziert und zum ersten Mal zur Untersuchung lyotroper Flüssigkristalle eingesetzt. Die Solubilisierungsumgebung der Gastmoleküle wird hier als relative Polarität der Gastmolekülunggebung quantifiziert.

Die Methode erlaubt zudem eine Einschätzung der Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie der Dotierstoffe. Beide Aspekte wurden in dieser Arbeit erstmals untersucht.

Folgende zentrale Ergebnisse wurden erhalten.

- Als Solubilisierungsumgebung innerhalb der chiral-nematischen Phase wurde für alle drei Dotierstoffe die Micelloberfläche bestimmt. Die polaren Kopfgruppen der Dotierstoffe befinden sich zwischen den ionischen Kopfgruppen der amphiphilen Micellbildner an der Micelloberfläche, während die Phenylringe der Dotierstoffe mit zunehmender Länge der Methylenbrücke zur Kopfgruppe immer tiefer in das unpolare Micellinnere eindringen.
- Die Solubilisierungsumgebung der drei Dotierstoffe korreliert nicht mit den alternierenden *HTP*-Werten. Dies legt nahe, dass die Rolle der Solubilisierungsumgebung für die chirale Induktion eines Dotierstoffs untergeordneter Natur ist und in bisherigen Arbeiten eher überbewertet wurde.
- Die Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie der drei Dotierstoffe alterniert innerhalb der homologen Reihe, was auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit den Wirtsphasentensiden in der Micelle aufgrund alternierender Molekülgestalt zurück geführt werden kann.
- Das Alternieren der Dotierstoffdynamik spiegelt qualitativ die alternierenden *HTP*-Werten der drei Homologen wider. Dabei ist eine relativ geringe und anteilig anisotrope Reorientierungsdynamik offenbar für eine starke chirale Induktion zuträglich. In gleicher Weise korreliert, wie am Beispiel von *R*-MA evaluiert wurde, die Dotierstoffdynamik mit der Abhängigkeit der Helixganghöhe von der Temperatur und der Dotierstoffkonzentration.
- Somit kann der Reorientierungsdynamik und Reorientierungsanisotropie der Dotierstoffe eine zentrale Bedeutung für die chirale Induktion beigemessen werden. Diese Erkenntnis ist grundlegend neu und von hoher Relevanz für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet.

Zusammengefasst ist die Solubilisierungsumgebung von Dotierstoffen offenbar von untergeordneter Bedeutung, während der Dotierstoffdynamik eine wichtige Rolle bei der Vermittlung chiraler Wechselwirkungen beigemessen werden kann. Insbesondere mit den Ergebnissen zur Dotierstoffdynamik liefert diese Arbeit bedeutende neue Erkenntnisse zur chiralen Induktion in lyotropen chiral-nematischen Flüssigkristallen.

8 Summary

Lyotropic liquid crystalline phases of nematic order consist of ellipsoid aggregates, so-called micelles, consisting of amphiphilic and often ionic molecules and a solvent, usually water, surrounding the micelles. The nematic order consists of a macroscopic one-dimensional long-range order of the principal axes of the micelles.

The addition of even small amounts of chiral solutes (dopants) turns the nematic phase into a chiral-nematic one and induces a unique chirality effect. The direction of the nematic order is modulated helically on a macroscopic length scale of several micrometers – creating a helical superstructure while preserving the nematic order of the micelles locally. The molecular mechanism of this chiral induction phenomenon has attracted much interest over the last 20 years. However, it has not yet been revealed completely for lyotropic systems.

The aim of this work is to provide new insight into the molecular mechanism of the chiral induction in chiral-nematic lyotropic phases. This work presents a systematic study on selected parameters with potential influence on the chiral induction which have been neglected or which could not be clarified experimentally so far.

The first part of this work is dedicated to the influence of added electrolytes on chiral-nematic phases. In previous studies contradicting salt effects on the chiral induction have been reported.

In the present work, the electrolyte effects were investigated by adding systematically varied amounts of CsCl to a chiral nematic phase formed by adding *R*-Leu to a host phase of the lyotropic system CsPFO/H₂O. The salt effects on the phase behavior and on the helical pitch, which is an experimental measure of the chiral induction, were determined by temperature dependent optical polarized microscopy. The measured electrolyte effect on the pitch-temperature dependence could be interpreted regarding the chiral-induction mechanism by means of a theory from M. A. Osipov.

The main results are the following.

- The phase behavior depends strongly on the addition of salt. With increasing salt content the chiral nematic phase is, at first, thermally stabilized while at high salt concentration the phase is destabilized due to the salting-out phenomenon.

- In order to determine the salt effect on the helical pitch in the chiral nematic phase the electrolyte effect on the phase behavior has to be accounted for in a suitable manner. This separation of effects had been neglected in earlier studies and is the potential reason for the contradicting findings in these studies.
- The chiral induction represented by the helical pitch is inhibited by the added ions. However, the effect of small and medium electrolyte concentrations is in the first approximation negligible. Only high salt concentrations close to the salting-out limit lead to an essential increase of the helical pitch by about 30 %.
- The strong influence of added salt on the helical pitch observed in earlier studies is shown to be mainly caused by the thermodynamic electrolyte effects on the chiral-nematic phase.
- The salt effect on the chiral-induction mechanism consists in a weakening of the here predominately steric chiral interactions. The influence of low to medium salt contents is in the first approximation negligible and becomes important only at high electrolyte concentrations. The phenomenon is in accordance with the salt induced increase of the pitch.
- Several reasons for the salt induced inhibition of the chiral induction at high electrolyte concentrations can be discussed. These are salt effects on, first, the elastic twist constant of the phase, second, on the reorientational dynamics and reorientational anisotropy of the chiral dopant molecules and, third, on the effective concentration of dopant molecules which are solubilized within the micelles. To judge the relevance of these aspects will require further studies.

In conclusion, electrostatic interactions are found to play a certain role within the chiral induction mechanism. However, this role is apparently of subordinate importance.

The second part of this work deals with the potential relationship of the chiral induction with the actual location of a dopant molecule within the chiral-nematic phase and with the reorientational dynamics of the dopant molecules. In earlier experimental works the dopants' solubilization location was considered to be of importance for the chiral induction. However, in experiment, the solubilization location could not be determined clearly. The aspect of the dopant dynamics as a parameter influencing the chiral induction was considered here for the first time. It was motivated by molecular models about the chiral induction in thermotropic liquid crystalline phases.

For the investigations a homologous series of dopants of terminally phenyl substituted α -hydroxyalkanoic acids, *R*-MA, *R*-PLA and *R*-HPBA, was used. Within this series the number of methylene units between the phenyl ring and the chiral and polar head group

increase systematically from zero to two. Despite their chemical similarity these dopants exhibit an alternating helical twisting power *HTP* when added to the same nematic host phase of the system CDEA/DOH/H₂O. *R*-MA and *R*-HPBA possess a high *HTP* while the middle homologue *R*-PLA shows almost no twisting power in this phase.

The magnetic resonance method avoided-level-crossing muon spin resonance (ALC- μ SR) was identified as a suitable method for the unambiguous and precise determination of the dopant location. In the present work, ALC- μ SR was applied for the investigation of lyotropic liquid crystals for the first time. Using this method the exact location of dopant solubilization is determined via the relative polarity of the dopant's environment. Furthermore, ALC- μ SR allows an estimation of the reorientational dynamics and the reorientational anisotropy of the dopants. The aspect of the dopant dynamics was considered in this work for the first time.

The following main results were obtained.

- Within the chiral nematic phase all three dopants are solubilized in the micellar surface. The polar head groups of the dopants reside between the ionic head groups of the micelle building amphiphiles. With increasing length of the methylene unit between the dopant head group and the phenyl ring the latter penetrates more deeply into the apolar inner core of the micelles.
- The solubilization location of the three dopants does not correlate with their alternating *HTP* values. This implies that the role of the dopant's solubilization location for its chiral induction is of subordinate importance and was rather overvalued in earlier works.
- The dynamics and anisotropy of the dopant reorientation alternates throughout the homologous series. This can be related to varying interactions of the dopant molecules with the micelle building amphiphiles due to the alternating molecular shape of the dopants.
- The alternation of the dopant dynamics mirrors qualitatively the alternating *HTP* of the three homologues. Here, relatively slow and partly anisotropic reorientation dynamics are obviously connected with a strong chiral induction. In the same manner the dopant dynamics correlate with the pitch dependence on temperature and on dopant concentration, which was evaluated for *R*-MA as a proof of concept.
- From these observations the dynamics and anisotropy of the dopant reorientation apparently are of central importance for the chiral induction. This finding is essentially new and of high relevance for future studies in this field.

In summary, the dopant location is revealed to be of minor relevance for the chiral induction while the dopant dynamics plays a major role for the transfer of chiral interactions within the chiral nematic phase. Especially with the results concerning the dopant dynamics, this work contributes significant new insights into the process of chiral induction in lyotropic chiral nematic liquid crystals.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angewandte Chemie* **116** (2004) 6340.
- [2] H. H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopff, Darmstadt (1994).
- [3] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle - Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Steinkopff, Darmstadt (1999).
- [4] C. Tschierske, *Journal of Materials Chemistry* **8** (1998) 1485.
- [5] A. S. Sonin, *Journal of Structural Chemistry* **32** (1991) 111.
- [6] A. Saupe, *Angewandte Chemie - International Edition* **7** (1968) 97.
- [7] B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angewandte Chemie - International Edition* **43** (2004) 4621.
- [8] K. Ohta, T. Shibuya, M. Ando, *Journal of Materials Chemistry* (2006) 3635.
- [9] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angewandte Chemie - International Edition* **45** (2006) 38.
- [10] S. T. Kim, H. Finkelmann, *Macromolecular Rapid Communications* **22** (2001) 429.
- [11] J. W. McBain, L. H. Lazarus, A. V. Pitter, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **147** (1930) 87.
- [12] R. G. Laughlin, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1** (1996) 384.
- [13] J. M. Corkill, K. W. Herrmann, *Journal of Physical Chemistry* **67** (1963) 934.
- [14] C. Seguin, J. Eastoe, R. Clapperton, R. K. Heenan, I. Grillo, *Colloids and Surfaces* **282** (2006) 134.
- [15] B. Luhmann, H. Finkelmann, *Colloid and Polymer Science* **264** (1986) 189.
- [16] C. E. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M. C. Holmes, G. J. T. Tiddy in *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [17] D. Chapman, R. M. Williams, B. D. Ladbrook, *Chemistry and Physics of Lipids* **1** (1967) 445.
- [18] B. A. Bergenstahl, P. Stenius, *Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) 5944.
- [19] M. Kranenburg, B. Smit, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 6553.
- [20] J. D. Gault, M. A. Leite, M. R. Rizzatti, H. Gallardo, *Journal of Colloid and Interface Science* **122** (1988) 587.

- [21] M. R. Rizzatti, J. D. Gault, *Journal of Colloid and Interface Science* **110** (1986) 258.
- [22] M. Pape, K. Hiltrop, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **307** (1997) 155.
- [23] B. Donnio, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **7** (2002) 371.
- [24] F. B. Rosevear, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **19** (1968) 581.
- [25] S. S. Zakharova, W. Jesse, C. Backendorf, J. R. C. van der Maarel, *Biophysical Journal* **83** (2002) 1119.
- [26] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science* **318** (2007) 1276.
- [27] H. Finkelmann, E. Jahns, *ACS Symposium Series* **384** (1989) 1.
- [28] W. G. Miller, *Annual Review of Physical Chemistry* **29** (1978) 519.
- [29] I. W. Hamley, *Soft Matter* **6** (2010) 1863.
- [30] P. Haurand, P. Zugenmaier, *Polymer* **32** (1991) 3026.
- [31] P. Zugenmaier, P. Haurand, *Carbohydrate Research* **160** (1987) 369.
- [32] F. Livolant, A. Leforestier, *Progress in Polymer Science* **21** (1996) 1115.
- [33] P. Davidson, J. C. P. Gabriel, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **9** (2005) 377.
- [34] T. Warnheim, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2** (1997) 472.
- [35] M. R. Kuzma, A. Saupe in *Handbook of Liquid Crystal Research* (Hrsg.: P. J. Collings, J. S. Patel), Oxford University Press, New York (1997).
- [36] K. D. Lawson, T. J. Flautt, *Journal of the American Chemical Society* **89** (1967) 5489.
- [37] N. Boden, P. H. Jackson, K. McMullen, M. C. Holmes, *Chemical Physics Letters* **65** (1979) 476.
- [38] A. Saupe, *Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica* **3** (1984) 16.
- [39] B. J. Forrest, L. W. Reeves, *Chemical Reviews* **81** (1981) 1.
- [40] B. J. Forrest, L. W. Reeves, M. Vist, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **113** (1984) 37.
- [41] A. S. Sonin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **153** (1987) 273.
- [42] J. H. Ipsen, G. Karlström, O. G. Mouritsen, H. Wennerström, M. J. Zuckermann, *Biochimica Et Biophysica Acta* **905** (1987) 162.
- [43] J. F. Nagle, S. Tristram-Nagle, *Biochimica Et Biophysica Acta-Reviews on Biomembranes* **1469** (2000) 159.
- [44] F. B. Rosevear, *Journal of the American Oil Chemists Society* **31** (1954) 628.
- [45] Y. Bouligan, *Journal de Physique* **33** (1972) 525.

- [46] C. S. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark, R. B. Meyer, *Journal de Physique* **38** (1977) 1105.
- [47] S. A. Asher, P. S. Pershan, *Journal de Physique* **40** (1979) 161.
- [48] A. M. Donald, C. Viney, A. P. Ritter, *Liquid Crystals* **1** (1986) 287.
- [49] S. A. Asher, P. S. Pershan, *Biophysical Journal* **27** (1979) 393.
- [50] G. Platz, C. Thunig, *Langmuir* **12** (1996) 1906.
- [51] D. L. Gin, C. S. Pecinovsky, J. E. Bara, R. L. Kerr, *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures* **128** (2008) 181.
- [52] M. G. Northolt, D. J. Sikkema, *Advances in Polymer Science* **98** (1991) 115.
- [53] A. A. Collyer, *Materials Science and Technology* **6** (1990) 981.
- [54] R. Ueoka, R. A. Moss, S. Swarup, Y. Matsumoto, G. Strauss, Y. Murakami, *Journal of the American Chemical Society* **107** (1985) 2185.
- [55] <http://lyricsdog.eu/s/selectively permeable cell membrane> (Stand: 10.7.2011).
- [56] J. W. Goodby, *Liquid Crystals* **24** (1998) 25.
- [57] V. Vill, R. Hashim, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **7** (2002) 395.
- [58] G. T. Stewart, *Liquid Crystals* **31** (2004) 443.
- [59] M. R. Fish, *Liquid Crystals, Laptops and Life*, World Scientific (2004).
- [60] H. G. Kuball, T. Hofer in *Chirality in liquid crystals* (Hrsg.: H.-S. Kitzerow), Springer, New York (2001).
- [61] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Naturwissenschaften* **58** (1971) 599.
- [62] J. L. Fergason, *Scientific American* **211** (1964) 76.
- [63] N. Kapernaum, D. M. Walba, E. Korblova, C. H. Zhu, C. Jones, Y. Q. Shen, N. A. Clark, F. Gießelmann, *ChemPhysChem* **10** (2009) 890.
- [64] G. Solladie, R. G. Zimmermann, *Angewandte Chemie - International Edition* **23** (1984) 348.
- [65] J. W. Goodby, *Journal of Materials Chemistry* **1** (1991) 307.
- [66] T. Höfer. *Circular dichroismus und Helical Twisting Power als Chiralitätsmessungen in anisotropen Systemen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000).
- [67] G. Friedel, *Annales de Physique* **18** (1922) 273.
- [68] H. de Vries, *Acta Crystallographica* **4** (1951) 219.
- [69] K. Radley, A. Saupe, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **173** (1977) 27.
- [70] K. Radley, A. Saupe, *Molecular Physics* **35** (1978) 1405.
- [71] A. S. Tracey, P. Diehl, *FEBS Letters* **59** (1975) 131.

- [72] F. Y. Fujiwara, L. W. Reeves, *Journal of the American Chemical Society* **98** (1976) 6790.
- [73] K. Radley, *Liquid Crystals* **18** (1995) 151.
- [74] R. E. Goozner, M. M. Labes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **116** (1985) 309.
- [75] K. Radley, G. J. Lilly, *Langmuir* **13** (1997) 3575.
- [76] K. Radley, *Liquid Crystals* **11** (1992) 753.
- [77] K. Radley, H. Cattey, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **250** (1994) 167.
- [78] M. Acımiş, A. Agar, A. Gök, *Liquid Crystals* **24** (1998) 369.
- [79] R. S. Pindak, C. C. Huang, J. T. Ho, *Physical Review Letters* **32** (1974) 43.
- [80] S. H. Chen, J. J. Wu, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **87** (1982) 197.
- [81] A. Dequidt, P. Oswald, *European Physical Journal E* **19** (2006) 489.
- [82] M. A. Osipov, *Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica* **10** (1988) 1249.
- [83] J. Partyka, K. Hiltrop, *Liquid Crystals* **20** (1996) 611.
- [84] H. Baessler, M. M. Labes, *Journal of Chemical Physics* **52** (1970) 631.
- [85] H. Stegemeyer, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **78** (1974) 860.
- [86] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **78** (1974) 869.
- [87] H. M. von Minden, V. Vill, M. Pape, K. Hiltrop, *Journal of Colloid and Interface Science* **236** (2001) 108.
- [88] H. D. Dörfler, A. Gopfert, *Colloid and Polymer Science* **278** (2000) 1085.
- [89] S. Haller. *Anwendung von Chiralitätsmaßen in der Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ferroelektrischer Flüssigkristalle*. Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart (2004).
- [90] H. D. Dörfler, *Advances in Colloid and Interface Science* **98** (2002) 285.
- [91] A. D. Buckingham, G. P. Ceasar, I. B. Dunn, *Chemical Physics Letters* **3** (1969) 540.
- [92] E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder, *Journal of the American Chemical Society* **89** (1967) 5981.
- [93] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Chemical Physics Letters* **6** (1970) 5.
- [94] A. S. Tracey, K. Radley, *Journal of Physical Chemistry* **88** (1984) 6044.
- [95] P. S. Covello, B. J. Forrest, M. E. Marcondes Helene, L. W. Reeves, M. Vist, *Journal of Physical Chemistry* **87** (1983) 176.
- [96] A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert, A. M. Levelut, *Journal de Physique* **45** (1984) 1505.
- [97] A. M. Figueiredo Neto, M. E. Marcondes Helene, *Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) 1466.

- [98] S. Gläsel. *Röntgenkleinwinkelstreuung an induzierten cholesterischen Phasen lyotroper Flüssigkristalle*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2009).
- [99] Ç. Ocak, M. Acımiş, E. Akpınar, A. Gök, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2** (2000) 5703.
- [100] A. Ferrarini, P. L. Nordio, *Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions 2* (1998) 455.
- [101] B. Lindman, H. Wennerström in *Micelles* (Hrsg.: F. L. Boschke), Springer, Berlin (2010).
- [102] M. Angel, H. Hoffmann, M. Lobl, K. Reizlein, H. Thurn, I. Wunderlich, *Progress in Colloid and Polymer Science* **69** (1984) 12.
- [103] G. Milkereit. *Investigation of colloidal, biophysical and liquid crystalline properties of synthetic alkylglycosides and glycolipids*. Dissertation, Universität Hamburg (2006).
- [104] G. R. Ouriques, R. B. Sander, V. Dmitriev, *Langmuir* **16** (2000) 7900.
- [105] K. Reizlein, H. Hoffmann, *Progress in Colloid and Polymer Science* **69** (1984) 83.
- [106] R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press, London (1994).
- [107] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin Heidelberg (2002).
- [108] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. H. Roux, *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, Springer, New York (1994).
- [109] H. N. W. Lekkerkerker, G. J. Vroege, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **344** (1993) 419.
- [110] M. P. Taylor, J. Herzfeld, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (1993) 2651.
- [111] N. Boden, R. Harding, W. M. Gelbart, K. W. Jolley, A. P. Heerdegen, A. N. Parbhu, *Journal of Chemical Physics* **103** (1995) 5712.
- [112] L. Onsager, *Annals of the New York Academy of Sciences* **51** (1949) 627.
- [113] W. E. McMullen, A. Ben-Shaul, W. M. Gelbart, *Journal of Colloid and Interface Science* **98** (1984) 523.
- [114] H. V. Tartar, *Journal of Physical Chemistry* **59** (1956) 1195.
- [115] C. Tanford, *Journal of Physical Chemistry* **76** (1972) 3020.
- [116] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press (1991).
- [117] U. C. Dawin, J. P. F. Lagerwall, F. Gießelmann, *Journal of Physical Chemistry B* **113** (2009) 11414.
- [118] T. M. Henriques Do Aido, M. R. Alcantara, O. Felipe Jr., A. M. Galvao Pereira, J. A. Vanin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **185** (1990) 61.

- [119] E. Figgemeier. *Induziert chiral nematische Flüssigkristalle - Solubilisierung, Chiralitätsmaß und Ähnlichkeit in lyotropen Gast-Wirt-Systemen*. Dissertation, Universität Paderborn (1998).
- [120] M. Pape. *Über die Solubilisierung chiraler Gastmoleküle und den Mechanismus der chiralen Induktion in lyotropen flüssigkristallinen Gast-Wirt-Systemen*. Dissertation, Universität Paderborn (2000).
- [121] M. E. Marcondes Helene, A. M. Figueiredo Neto, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **162** (1988) 127.
- [122] A. M. Figueiredo Neto, S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, Oxford University Press, New York (2005).
- [123] T. M. Henriques Do Aido, M. R. Alcantara, O. Felipe Jr., A. M. Galvao Pereira, J. A. Vanin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **195** (1991) 45.
- [124] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
- [125] L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, Heidelberg (2011).
- [126] U. C. Dawin, M. A. Osipov, F. Gießelmann, *The Journal of Physical Chemistry B* **114** (2010) 10327.
- [127] M. A. Osipov, *Chemical Physics* **96** (1985) 259.
- [128] M. A. Osipov, H. G. Kuball, *European Physical Journal E* **5** (2001) 589.
- [129] H. Kimura, M. Hosino, H. Nakano, *Journal of the Physical Society of Japan* **51** (1982) 1584.
- [130] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [131] A. de Vries, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **10** (1970) 219.
- [132] H. G. Yoon, I. Dierking, H. F. Gleeson, *Physical Review E* **82** (2010)
- [133] G. S. Chilaya, L. N. Lisetski, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **140** (1986) 243.
- [134] W. J. Goossens, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **12** (1971) 237.
- [135] W. J. Goossens, *Physics Letters A* **A 31** (1970) 413.
- [136] H. Stegemeyer, H. Finkelmann, *Chemical Physics Letters* **23** (1973) 227.
- [137] G. Friedel, L. Royer, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences* **173** (1921) 1320.
- [138] J. P. Straley, *Physical Review A* **14** (1976) 1835.
- [139] W. Maier, A. Saupe, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **14** (1959) 882.

- [140] G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, B. Samori, A. Forni, G. Solladie, M. Hibert, *Tetrahedron* **39** (1983) 1337.
- [141] P. N. Keating, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **8** (1969) 315.
- [142] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Liquid Crystals* **19** (1995) 397.
- [143] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Physical Review E* **53** (1996) 681.
- [144] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiale, P. L. Nordio, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **290** (1996) 109.
- [145] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Molecular Physics* **87** (1996) 485.
- [146] S. Pieraccini, A. Ferrarini, G. P. Spada, *Chirality* (2008)
- [147] A. Ferrarini, F. Janssen, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Liquid Crystals* **26** (1999) 201.
- [148] O. Türk. *Eine quantitative Beschreibung der chiralen Induktion cholesterischer Phasen mit einem molekularen Chiralitätswechselwirkungstensor*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).
- [149] U. C. Dawin. *Untersuchungen zum Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die Phasenumwandlungen eines ausgewählten lyotropen Flüssigkristalls*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2005).
- [150] J. Boos. *Kinetische Untersuchungen zur chiralen Induktion cholesterischer Phasen in lyotropen Flüssigkristallen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2009).
- [151] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, S. J. Ram, *Biophotonics International* **11** (2004) 36.
- [152] A. Abragam, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Serie II* **299** (1984) 95.
- [153] S. F. J. Cox, *Journal of Physics C-Solid State Physics* **20** (1987) 3187.
- [154] E. Roduner, *The Positive Muon as a Probe in Free Radical Chemistry - Potential and Limitations of the μ SR Techniques*, Springer, Heidelberg (1988).
- [155] E. Roduner, *Chemical Society Reviews* **22** (1993) 337.
- [156] R. Scheuermann, I. M. Tucker, H. Dilger, E. J. Staples, G. Ford, S. B. Fraser, B. Beck, E. Roduner, *Langmuir* **20** (2004) 2652.
- [157] R. Brun, F. Rademakers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **389** (1997) 81.
- [158] P. A. de Castro, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, *Physical Review E* **60** (1999) 6195.
- [159] C. S. Dunaway, S. D. Christian, J. F. Scamehorn in *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Hrsg.: S. D. Christian, J. F. Scamehorn), Marcel Dekker, New York (1995).
- [160] C. S. Rosenblatt, N. Zolty, *Journal de Physique Lettres* **46** (1985) 1191.
- [161] E. Figgemeier, K. Hiltrop, *Liquid Crystals* **26** (1999) 1301.

- [162] C. Hägele, E. Wuckert, S. Laschat, F. Gießelmann, *ChemPhysChem* **10** (2009) 1291.
- [163] J. L. Fergason, N. N. Goldberg, R. J. Nadalin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1** (1966) 309.
- [164] A. M. Figueiredo Neto, A. M. Levelut, Y. Galerne, L. Liebert, *Journal de Physique* **49** (1988) 1301.
- [165] J. R. Cardinal, P. Mukerjee, *Journal of Physical Chemistry* **82** (1978) 1614.
- [166] P. Mukerjee, J. R. Cardinal, *Journal of Physical Chemistry* **82** (1978) 1620.
- [167] J. Ulmius, B. Lindman, G. Lindblom, T. Drakenberg, *Journal of Colloid and Interface Science* **65** (1978) 88.
- [168] A. Vera, H. Ahumada, V. Bahamonde, R. Montecinos, R. Araya-Maturana, D. Munoz, B. E. Weiss-Lopez, *Australian Journal of Chemistry* **61** (2008) 968.
- [169] S. Ristori, G. Martini, *Langmuir* **8** (1992) 1937.
- [170] M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, C. A. Veracini, C. Zannoni, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions II* **78** (1982) 307.
- [171] R. Scheuermann, I. M. Tucker, A. M. Creeth, H. Dilger, B. Beck, E. Roduner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 1510.
- [172] A. Martyniak, H. Dilger, R. Scheuermann, I. M. Tucker, I. McKenzie, D. Vujošević, E. Roduner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006) 4723.
- [173] U. C. Dawin, H. Dilger, E. Roduner, R. Scheuermann, A. Stoykov, F. Gießelmann, *Angewandte Chemie* **122** (2010) 2477.
- [174] U. C. Dawin, H. Dilger, E. Roduner, R. Scheuermann, A. Stoykov, F. Gießelmann, *Angewandte Chemie - International Edition* **49** (2010) 2427.
- [175] E. Roduner, I. D. Reid, *Israel Journal of Chemistry* **29** (1989) 3.
- [176] H. D. Dörfler, C. Gorgens, *Tenside Surfactants Detergents* **37** (2000) 17.
- [177] G. Jünnemann, *Persönliche Mitteilung*, 2009.
- [178] H. Lorenz, D. Sapoundjiev, A. Seidel-Morgenstern, *Journal of Chemical and Engineering Data* **47** (2002) 1280.
- [179] B. M. McCollum, T. Abe, J. C. Brodovitch, J. A. C. Clyburne, T. Iwamoto, M. Kira, P. W. Percival, R. West, *Angewandte Chemie - International Edition* **47** (2008) 9772.
- [180] J. C. Brodovitch, B. Addison-Jones, K. Ghandi, I. McKenzie, P. W. Percival, J. Schuth, *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne de Chimie* **81** (2003) 1.
- [181] D. Vujošević, H. Dilger, I. McKenzie, A. Martyniak, R. Scheuermann, E. Roduner, *Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007) 199.

- [182] A. Martyniak, H. Dilger, I. McKenzie, R. Scheuermann, J. Lagerwall, E. Roduner, *Colloids and Surfaces* **309** (2007) 224.
- [183] D. Vujošević, R. Scheuermann, H. Dilger, I. M. Tucker, A. Martyniak, I. McKenzie, E. Roduner, *Physica B* **374** (2006) 295.
- [184] R. Scheuermann, *Persönliche Mitteilung*, 2010.
- [185] E. Roduner, W. Strub, P. Burkhard, J. Hochmann, P. W. Percival, H. Fischer, M. Ramos, B. C. Webster, *Chemical Physics* **67** (1982) 275.
- [186] D. Kurad, G. Jeschke, D. Marsh, *Biophysical Journal* **85** (2003) 1025.
- [187] K. A. Earle, J. K. Moscicki, M. T. Ge, D. E. Budil, J. H. Freed, *Biophysical Journal* **66** (1994) 1213.
- [188] J. Clifford, *Transactions of the Faraday Society* **61** (1965) 1276.
- [189] E. Roduner, *Hyperfine Interactions* **65** (1990) 857.
- [190] G. Brigati, P. Franchi, M. Lucarini, G. F. Pedulli, L. Valgimigli, *Research on Chemical Intermediates* **28** (2002) 131.
- [191] S. R. Kreitzman, E. Roduner, *Chemical Physics* **192** (1995) 189.
- [192] P. L. W. Tregenna-Piggott, E. Roduner, S. Santos, *Chemical Physics* **203** (1996) 317.
- [193] M. R. Alcantara, E. G. Fernandes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **378** (2002) 89.
- [194] K. Radley, A. S. Tracey, *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne de Chimie* **63** (1985) 95.
- [195] U. Heugen, G. Schwaab, E. Bründermann, M. Heyden, X. Yu, D. M. Leitner, M. Havenith, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103** (2006) 12301.
- [196] M. Heyden, E. Bründermann, U. Heugen, G. Niehues, D. M. Leitner, M. Havenith, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 5773.
- [197] *Gaussian 03 (Revision E.01)*, Frisch, M. J. et al., Gaussian Inc., Wallingford CT (USA).



Das Zeichen für
verantwortungsvolle
Waldwirtschaft

Druck und Bindung: viaprinto® (eine Tochter der CEWE COLOR Gruppe)

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Diese Arbeit spürt den molekularen Wechselwirkungen nach, die dem faszinierenden Phänomen der chiralen Induktion, das heißt dem Transfer chiraler Information von der molekularen Ebene (chirale Zusätze) auf die makroskopische Ebene (flüssig-kristalline Phase), in der lyotropen chiral-nematischen Phase zu Grunde liegen oder das Phänomen beeinflussen. Dazu werden Einflussgrößen auf die chirale Induktion untersucht, die bisher wenig Beachtung fanden oder experimentell nicht eindeutig geklärt werden konnten, nämlich der Einfluss von Elektrolytzusätzen sowie die Aspekte der Solubilisierungsumgebung der chiralen Zusätze und deren molekularer Reorientierungsdynamik.

