

# Flüssigkristalline Blaue Phasen

## 100 Jahre Flüssigkristalle

Von H.-R. Trebin, Stuttgart\*)

Vor hundert Jahren hat man erstmals Flüssigkeiten als eigenständige Phasen identifiziert, die wie ein Kristall das Licht doppelt brechen und daher flüssige Kristalle genannt werden. Noch besser trifft diese Bezeichnung zu auf die sog. Blauen Phasen, die ebenfalls schon vor hundert Jahren durch eine Lichterscheinung auffielen, deren Struktur aber erst in den letzten zehn Jahren aufgeklärt wurde. Die Moleküle der Blauen Phasen bilden nämlich mit ihren Anisotropieachsen ein dreidimensionales periodisches Orientierungsmuster. Die Einheitszelle von ca. 300 nm Durchmesser ist flüssig und faßt  $10^7$  Moleküle. Man beobachtet Phänomene wie bei atomaren Kristallen: selektive Lichtstreuung (aber im sichtbaren Spektrum), Facettenwachstum, Versetzungen.



Abb. 1: Friedrich Reinitzer (links) und Otto Lehmann, die Begründer der Flüssigkristall-Physik. Die Photos wurden von Frau Dr. Reinitzer, Graz, und Prof. Dr. H. Kelker, Frankfurt, zur Verfügung gestellt.

### 1. Historie

Karlsruhe kann in diesen Tagen neben dem hundertsten Jahrestag der Entdeckung elektromagnetischer Wellen noch ein zweites Jubiläum begehen, das eng mit dem Nachfolger von Heinrich Hertz, dem Physiker und Kristallographen Otto Lehmann, verbunden ist. Es ist dies die Entdeckung der flüssigen Kristalle im Jahr 1888.

Flüssige Kristalle bestehen aus stäbchen- oder plattenförmigen organischen Molekülen. Während die Schwerpunkte der Moleküle keine weitreichende Ordnung aufweisen oder in Schichten zusammentreten, richten sich ihre Vorzugsachsen aus, so daß eine anisotrope, doppelbrechende und oft auch optisch aktive Flüssigkeit entsteht. Interferenzeffekte an den Phasen führen zu einem lebhaften Farbenspiel, das Chemikern schon in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts auffiel. Der österreichische Botaniker Fried-

rich Reinitzer (Abb. 1, links), Dozent an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, untersuchte die Substanzen Cholesterylazetat und -benzoat im Polarisationsmikroskop und erkannte, daß die optischen Effekte, die man bisher nur von festen Kristallen kannte, in einer eigenständigen flüssigen Phase auftreten. Er sandte Proben an Otto Lehmann (Abb. 1, rechts), damals Dozent in Aachen und anerkannter Spezialist in der Kristallisationsmikroskopie, und bat ihn um eine Stellungnahme. Der Briefwechsel, begonnen am 14. März 1888 (Abb. 2), und die darauffolgende Veröffentlichung von Reinitzer [1] gelten als Zeitpunkt der Entdeckung des „vierten Aggregatzustandes“ oder der „mesomorphen Phasen“. Lehmann wurde 1889 an die Technische Hochschule Karlsruhe berufen, wo er dreißig Jahre lang das Physikalische Institut führte und 1900 auch das Rektorat bekleidete. In Karlsruhe erforschte er systematisch den neuen Zustand, prägte den Begriff „Flüssiger Kristall“ und gab 1904 die erste Monographie darüber heraus. Der Otto-Lehmann-Hörsaal im Physikgebäude und ein Relief sowie eine Straßenbezeichnung am Campus erinnern an das Wirken des Gelehrten.

### 2. Grundlagenforschung und Anwendung

Gewöhnlich teilt man die Flüssigkristalle in drei Klassen ein [2]. Bei den *nematischen* Flüssigkristallen ist die lokale Vorzugsrichtung der Molekülachsen, angedeutet durch einen Direktor, überall gleich im Raum. Bei den *cholesterischen* Flüssigkristallen ändert sie sich schraubenförmig entlang einer Achse senkrecht zum Direktor. Schraube und ihre Händigkeit sind bedingt durch einen chiralen Bau der mesogenen Moleküle. Die Ganghöhe der Schraube liegt in der Größenordnung von 300 nm. In *smektischen* Flüssigkristallen ordnen sich die Schwerpunkte der Moleküle in Schichten an. Die Molekülachsen stehen entweder senkrecht dazu (SmA) oder unter einem einheitlichen Neigungswinkel (SmC). Weitere smektische Systeme besitzen zusätzliche Positions- und Orientierungsordnung innerhalb der Schichten. Ein und dieselbe Substanz nimmt oft eine ganze Reihe flüssigkristalliner Zustände zwischen der festen und der isotrop-flüssigen Phase an. Erst vor kurzem wurden auch flüssigkristalline Polymere synthetisiert, bei denen es Hauptkettensegmente oder Seitenket-

\* Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 7000 Stuttgart 80 – Plenarvortrag, gehalten auf der 52. Physikertagung in Karlsruhe.

ten sind, die sich weitreichend anordnen. Beim Übergang in den Glaszustand friert die Orientierungsordnung ein.

Flüssigkristalle bieten wegen ihrer Polymorphie ein weites Feld für das Studium der Phasenübergänge und kritischen Phänomene. Besonders gefragt – auch für Anwendungen – sind Zusammenhänge von molekularem Bau und makroskopischem Verhalten. Die spontan gebrochenen Symmetrien werden durch eine Elastizitätstheorie und Hydrodynamik mit Orientierungsfreiheitsgraden erfaßt, deren Euler-Lagrange-Gleichungen hoch

nichtlinear sind. Man findet deshalb reichlich Solitonen-Konfigurationen und topologische Defekte sowie elektrohydrodynamische Instabilitäten vor.

Weil die Anisotropie der Flüssigkeit und damit ihr lokaler Brechungsindex leicht durch elektrische Felder beeinflussbar ist, sind ein Jahrhundert nach ihrer Entdeckung die Flüssigkristalle in weite Bereiche unseres täglichen Lebens in Form von steuerbaren Anzeigen und Lichtventilen eingedrungen. Die Architektur für das am häufigsten fabrizierte Display, die nematische Drehzelle, haben

M. Schadt und W. Helfrich – Sprecher im anschließenden Symposium – schon 1971 vorgeschlagen [3]. Die deutsche chemische Industrie beliefert den Weltmarkt mit maßgeschneiderten mesogenen Substanzen. Doch es sind wiederum japanische Firmen, die mit den ersten Fernseh-Farbbildschirmen auf Flüssigkristallbasis einen Massenmarkt für ein Produkt erschließen, in dem die Entdeckungen der beiden Karlsruher Physiker Hertz und Lehmann kombiniert sind.

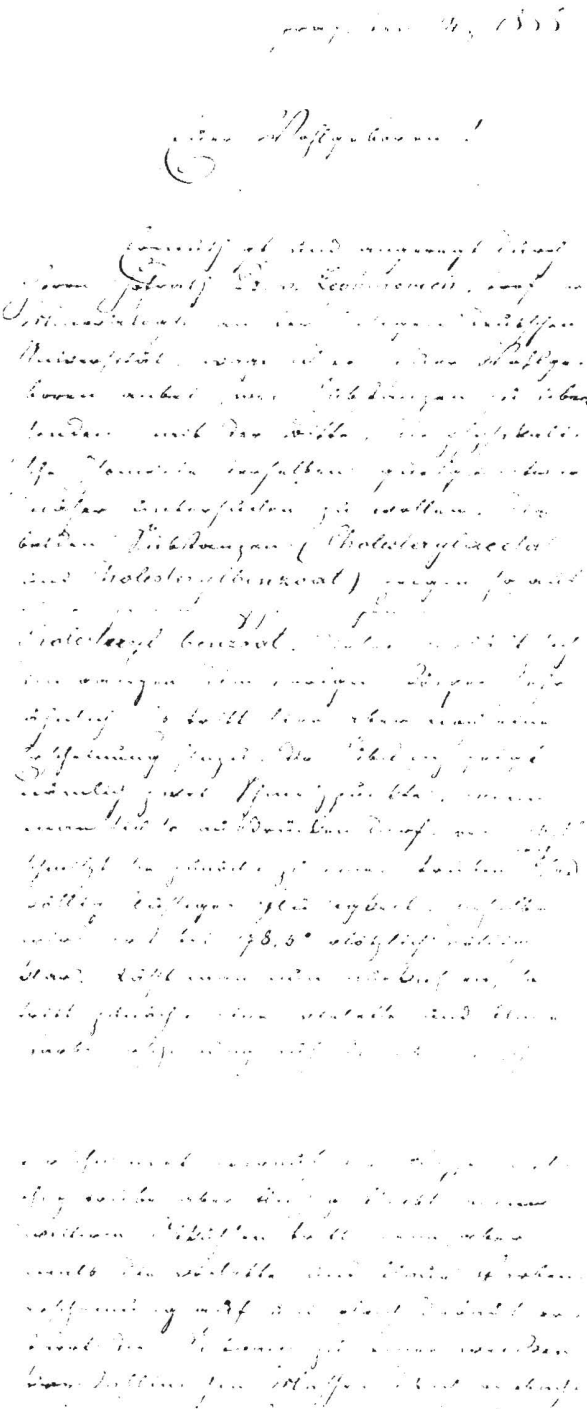
### 3. Die cholesterische Phase

Die Moleküle einer cholesterogenen Substanz, z. B. des Cholesterylbenzoats, sind langgestreckt und leicht verdrillt. Bei Abkühlung unter ca. 186 °C wandelt sich die Substanz von einer optisch aktiven, isotropen Flüssigkeit in die anisotrope cholesterische Phase um. Trägt man für ein Volumenelement, dessen Durchmesser viel kleiner als die Ganghöhe der Schraube ist, die Orientierungsverteilungsfunktion der Molekülachsen im Polardiagramm auf, so erhält man in guter Näherung ein dreiachsiges Ellipsoid. Der Direktor weist entlang der längsten Achse. Als Maß für den Ordnungsgrad im Volumen dient der Quadrupoltensor des Ellipsoides, der einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe ohne Spur darstellt. Seine Hauptachsen fallen mit den Ellipsoidachsen zusammen, seine Eigenwerte beschreiben die Abweichung des Ellipsoides von der Kugelform. Der Tensor ändert sich von Ort zu Ort: Die molekulare Ordnung wird also durch ein Tensorfeld charakterisiert.

Von Vektorfeldern ist bekannt, daß man sie nach ebenen Wellen entwickeln kann, wobei je Wellenvektor  $q$  drei Polarisationen auftreten: eine rechts- und eine linkszirkuläre transversale mit Helizität  $m = -1$  bzw.  $m = +1$ , sowie eine longitudinale mit  $m = 0$ . Ein Vektorfeld trägt Spin 1, und die Helizität gibt die magnetische Spinquantenzahl an mit dem Wellenvektor als Quantisierungsachse. Ein Quadrupoltensofeld besitzt Spin 2, also existieren je Wellenvektor fünf Polarisationen: vier zirkuläre transversale mit Helizität  $m = \pm 2$  und  $m = \pm 1$ , sowie eine longitudinale mit  $m = 0$  (Abb. 3). Ein rechtshändiger cholesterischer Flüssigkristall, der entlang der z-Achse ausgerichtet ist, entsteht durch Überlagerung einer Welle mit Helizität  $m = 0$  mit Wellenvektor  $q = 0$  und einer weiteren mit  $m = -2$  und  $q = q\hat{z}$ , kurz bezeichnet als ( $m = -2, q = q\hat{z}$ ). Der zweite Anteil kann mit Licht abgetastet werden: wenn rechtzirkular polarisiertes Licht ( $m = -1, q = -q\hat{z}/2$ ), das bezüglich der positiven z-Richtung als Quantisierungsachse das Drehimpuls-

Abb. 2: Brief von Reinitzer an Lehmann mit Datum 14. 3. 1888 (aus dem Besitz von Priv. Doz. Dr. P. M. Knoll, Karlsruhe). Darin werden erstmals die Eigenschaften der neuen, später als cholesterisch-flüssigkristallin bezeichneten Phase zwischen dem festen und dem isotrop-flüssigen Aggregatzustand des Cholesterylbenzoats beschrieben. Eine von Reinitzer erwähnte „violette und blaue Farberscheinung“ weist auf die Beobachtung der blauen Phasen hin. Die entscheidenden Passagen des mehrere Seiten langen Briefes sind hier wiedergegeben.

Euer Wohlgeborenen! Ermuthigt und angeregt durch Herrn Hofrath Dr. v. Zepharovich, Prof. der Mineralogie an der hiesigen deutschen Universität, wage ich es, Euer Wohlgeborenen anbei zwei Substanzen zu übersenden, mit der Bitte, die physikalische Isomerie derselben gütigst etwas näher untersuchen zu wollen. Die beiden Substanzen (Cholesterylacetat und Cholesterylbenzoat) zeigen so auf ... Cholesterylbenzoat. Dieser verhält sich im ganzen dem vorigen Körper sehr ähnlich. Es tritt hier aber noch eine Erscheinung hinzu. Die Substanz zeigt nämlich zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145,5° schmilzt sie zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178,5° plötzlich völlig klar. Läßt man nun auskühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farberscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt dann abermals die violette und blaue Farberscheinung auf und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weißen krystallinen Masse. Durch Beobach...





quant  $+1$  besitzt, von oben auf die Schraube fällt, übergibt diese ihm nicht nur den Streuvektor  $q\hat{z}$ , sondern auch ihren Drehimpuls  $m = -2$ , so daß es als rechtszirkular polarisiertes Licht im Zustand ( $m = -1$ ,  $q = +q\hat{z}/2$ ) reflektiert wird. Licht anderer Polarisation und anderer Wellenvektoren wird bei senkrechtem Einfall nicht gestreut. Neben diesen selektiven Reflexionseigenschaften mit Polarisationscharakteristik besitzt die cholesterische Phase eine optische Achse – die Schraubenachse – und verhält sich damit auch doppelbrechend.

**4. Die Blauen Phasen**

Eine genaue Analyse zeigt, daß bei vielen cholesterogenen Substanzen der Übergang von der isotrop-flüssigen zur cholesterischen Phase nicht in einem, sondern in bis zu vier Phasenübergängen erster Ordnung mit bis zu drei stabilen Zwischenphasen über ein Temperaturintervall von nur 1 K abläuft (Abb. 4). Man bezeichnet die Zwischenzustände nach aufsteigender Temperatur als Blaue Phasen (BP) I, II und III. Die dritte erscheint amorph-trüb und heißt daher „Blauer Nebel“ [4]. Die beiden ersten, die wir zunächst betrachten wollen, bilden weiche, oftmals zusammenfließende Plättchen in Submillimeter- bis Mikrometer-Größe. Sie sind optisch isotrop, müssen also von der Struktur her auch isotrop oder zumindest kubisch sein. Tatsächlich beobachtet man selektive Lichtstreuung mit Streuvektoren, die aus dem reziproken Gitter eines kubischen periodischen Systems stammen. Das Bravais-Gitter ist bei der BP I ein innenzentriert-kubisches, bei der BP II vermutlich ein primitiv-kubisches. Die Wellenlängen des gestreuten Lichtes liegen in der Größenordnung der Schrauben-Ganghöhe, vornehmlich im Blauen. Man muß daraus auf eine fast makroskopische Einheitszelle der periodischen Struktur schließen, die ca.  $10^7$  Moleküle enthält. Es gibt keine Hinweise auf eine Positions-Fernordnung der Molekülschwerpunkte; die Periodizität ist ausschließlich die eines komplizierten kontinuierlichen Orientierungsmusters einer anisotropen Flüssigkeit. Wie dieses Muster aussehen mag, verrät die Polarisationscharakteristik der Lichtstreuung. Sie ist in Rückstreuung dieselbe wie bei einer einzelnen cholesterischen Helix. Das Quadrupoltensofeld muß sich also zusammensetzen aus Helixwellen ( $m; q$ ) mit Helizität  $m = 2$  oder  $m = -2$  je nach Substanz, und Wellenvektoren  $q$  aus kubischem reziproken Gitter. Eine mögliche Einheitszelle ist in Abb. 5 gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, wie sich der Tensor in verschiedene Raumrichtungen schraubt.

**5. Das Defektgitter**

Aus optischen und anderen, noch zu schildernden Untersuchungen folgt starke Evidenz, daß die Raumgruppe für die BP I gleich  $O^8$  ( $I4_132$ ) und für BP II gleich  $O^2(P4_32)$  ist. Mit dieser Symmetrie kann man Systematik in das verwirrende Spiralengewebe des Tensor Kristalls bringen. Denn für jede Raumgruppe existieren ausgezeichnete Lagen, das sind Punkte, Linien und Flächen mit spezieller Lagesymmetrie, welche die dort befindlichen Objekte – die Quadrupoltensoresen – besitzen müssen. Ist diese Symmetrie an einem Punkt z. B. die kubische, so müssen alle drei Achsen des Tensors gleich (und vom Eigenwert Null) sein. Es liegt dann die isotrope Phase und somit ein Punktdefekt des Tensorfeldes vor. Entlang von Linien im Raum, die eine mehr als zweizählige Drehachse darstellen, müssen zwei Eigenwerte des Tensors übereinstimmen: Er beschreibt ein Rotationsellipsoid. Hier bestehen nun zwei Möglichkeiten: Bei einem prolaten Ellipsoid ist der Direktor wohldefiniert. Es zeigt sich, daß die entsprechenden Linien Achsen von „Spiral-Zylindern“ sind, von denen sich der Direktor senkrecht nach allen Richtungen wegwindet. An Linien mit oblatem Ellipsoid ist der Direktor – die längste Achse – nicht definiert. Dort liegen Disklinationslinien im Direktorfeld vor. Blaue Phasen können also als Gitter von Punktdefekten und Disklinationslinien aufgefaßt werden [5], zwischen denen die Spiralzylinder hindurchlaufen (Abb. 6).

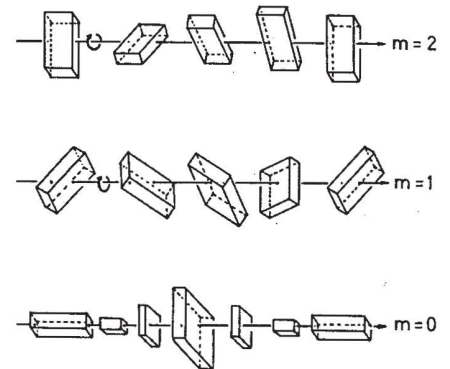


Abb. 3: Grundmoden eines Quadrupoltensofeldes: zirkular transversal mit Helizitäten  $m = 2$  bzw.  $m = 1$ , longitudinal mit Helizität  $m = 0$ . Die Kanten zeigen in die Hauptachsenrichtungen. Die Abweichungen der Kantenlängen von der eines Kubus sind ein Maß für die Tensor-Eigenwerte.

**6. Zur Theorie**

Weshalb bilden sich derart komplexe räumliche Strukturen? Einen Hinweis liefert die Landau-Theorie der Phasenübergänge, in der phänomenologisch die Dichte der freien Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters – hier des Quadrupoltensores – und seiner Ableitungen entwickelt wird. Da cholesterogene Substanzen in der isotrop-flüssigen Phase optisch aktiv und damit nicht spiegelsymmetrisch sind, genügt es, wenn die Dichte der freien Energie nicht ein Skalar, sondern nur ein Pseudoskalar ist. Sie kann „chirale“ Terme enthalten, u. a. solche linear in

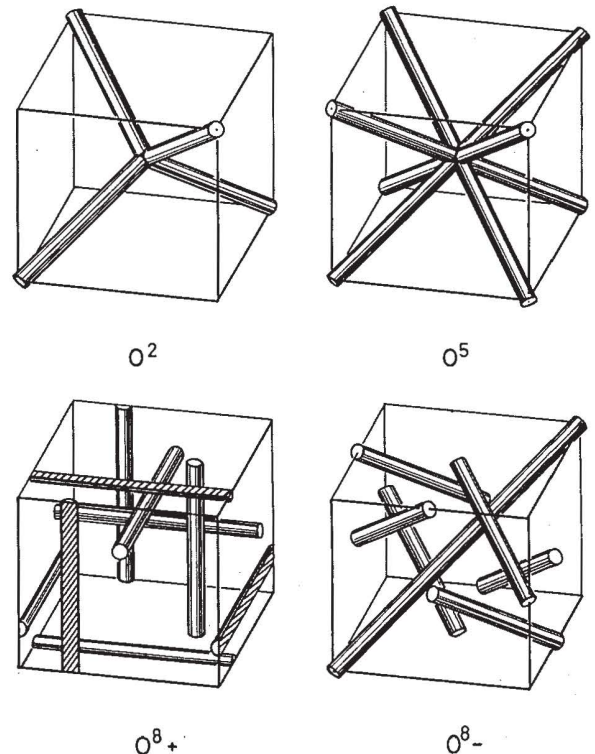


Abb. 6: Modelle des Defektgitters, das in einem Quadrupoltensofeld der Raumgruppen  $O^2$ ,  $O^5$  und  $O^8$  vorliegt. Für  $O^8$  sind zwei Modifikationen,  $O^8_+$  und  $O^8_-$  angegeben, die durch Vertauschung der Spiralzylinder und Disklinationslinien auseinander hervorgehen (nach S. Meiboom, M. Sammon und D. W. Berreman, [5]).





Abb. 4: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines cholesterischen Flüssigkristalls. Von rechts nach links ist ein schwacher Temperaturgradient angelegt, so daß der Reihe nach erscheinen: die Blauen Phasen I und II (Plättchen), der amorphe Blaue Nebel und die isotrope Schmelze (nach K. Bergmann und H. Stegemeyer, [12]).

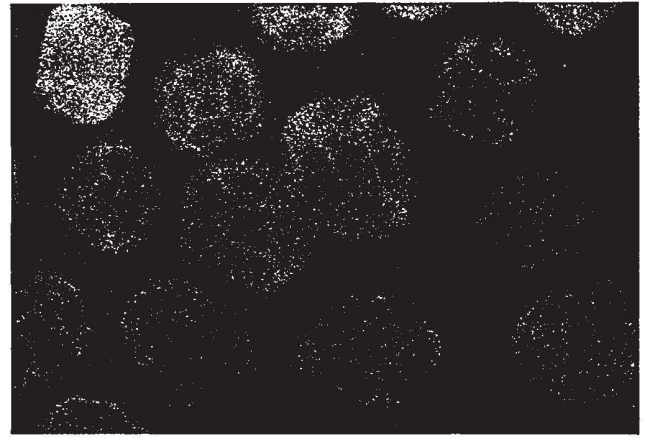


Abb 8: Flüssige Kristallite der Blauen Phase I in Form von Rhombendodekaedern (kubisch-innenzentriert, ca. 50 µm Dicke, nach R. Barbet-Massin, P. E. Cladis und P. Pieranski, [8]).

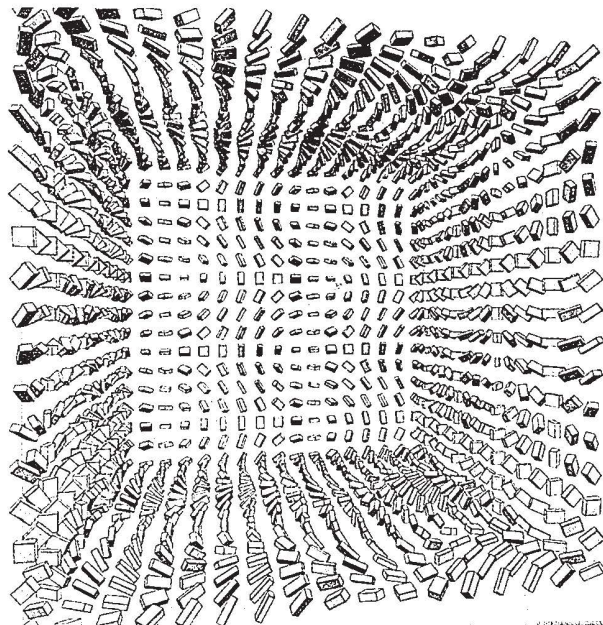


Abb. 5: Innenzentrierte kubische Einheitszelle der Blauen Phase I (nach R. Barbet-Massin und P. Pieranski, [8], berechnet mit den Theorien von [7]). Die lokale Orientierungsverteilung der Moleküle ist durch Quader dargestellt. Das Muster entsteht durch Überlagerung mehrerer Grundmoden der Abb. 3 mit Helizität  $m = 2$ .

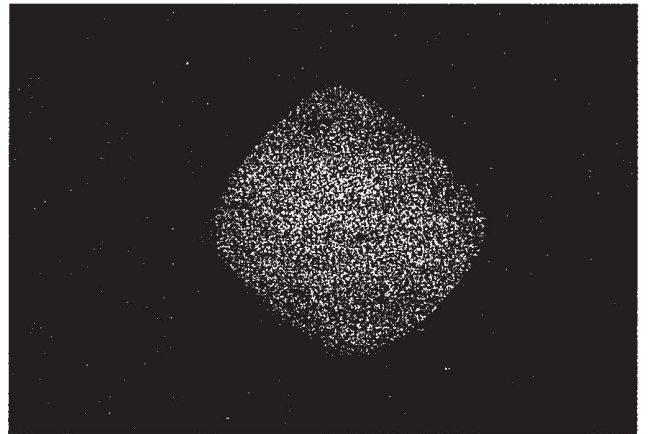


Abb. 9: Flüssiger Einkristall der kubisch-primitiven Blauen Phase II in 100-Orientierung (nach H. Onusseit und H. Stegemeyer, [4]).

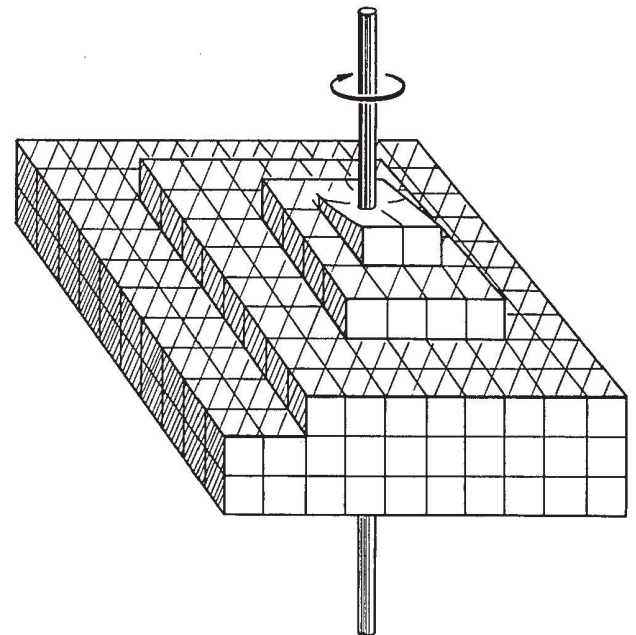


Abb. 10: Stufenwachstum an einer Schraubenversetzung nach F. C. Frank ([9]). Oben: Schematische Darstellung der Einheitszellen und der Versetzung. Durch Anlagerung von Zellen entlang der Rampe hebt sich die Spirale um eine Gitterkonstante. Links: Beobachtung der Spiralstufen von R. Barbet-Massin, P. E. Cladis und P. Pieranski an einem Einkristall der Blauen Phase I vom Durchmesser 100 µm (nach [8]).



der Ableitung des Ordnungsparameters. Besonders klar zeigen sich die Auswirkungen dieser linearen Terme, wenn man den Quadrupoltensor in einer sphärischen Basis als fünfkomponentigen komplexen Spin-2-Vektor schreibt:

$$Q^{(2)} = [Q_2^{(2)}, Q_1^{(2)}, Q_0^{(2)}, Q_{-1}^{(2)}, Q_{-2}^{(2)}] \quad (1)$$

Die chiralen Terme lassen sich mit anderen, quadratischen, zu einem nichtnegativen Term

$$\frac{1}{2} K \sum_{r=1}^3 |(\partial_r - iqJ_r) Q^{(2)}|^2 \quad (2)$$

zusammenfügen.  $K$  bezeichnet eine elastische Konstante,  $J_r$  eine  $5 \times 5$ -Drehimpulsmatrix, die auf den Spin-2-Vektor wirkt. Der Term verschwindet genau dann, wenn beim Voranschreiten von einem beliebigen Raumpunkt  $x$  entlang einer Raumrichtung  $\hat{e}_r$  nach  $x + s\hat{e}_r$

$$Q^{(2)}(x + s\hat{e}_r) = \exp(iqsJ_r)Q^{(2)}(x), \quad (3)$$

d. h. wenn sich der Tensor dabei starr um die Achse  $\hat{e}_r$  und um den Winkel  $qs$  dreht [6]. Eine derartige, von jedem Ort ausgehende Vielfachspirale ist jedoch in unserem flachen Raum nicht realisierbar, allenfalls in einem gekrümmten. Man versuche nur, nach der Vorschrift (3) ein Quadrat zu umlaufen: I.a. kehrt der Tensor nicht zur Ausgangsorientierung zurück, das System ist *geometrisch frustriert*. Der Term (2) hat starke Ähnlichkeit mit dem quadratischen Term in der Landau-Ginzburg-Theorie von Supraleitern, die man in ein Magnetfeld setzt:

$$\frac{1}{2} K \sum_{r=1}^3 \left| \left( \partial_r - i \frac{q}{hc} A_r \right) \psi \right|^2 \quad (4)$$

$A_r$  ist Komponente des Vektorpotentials,  $\psi$  der komplexe Ordnungsparameter,  $q$  die Gesamtladung des Cooper-Paares. Die Blauen Phasen können als Tensorfelder in einem homogenen Eichfeld interpretiert werden, allerdings nicht wie bei einem Supraleiter mit  $U(1)$ -, sondern mit  $SO(3)$ -Eichsymmetrie. Typ-II-Supraleiter bilden im Magnetfeld regelmäßige Flußschlauch-, d. h. Defektliniengitter. Es ist somit nicht verwunderlich, wenn die Blauen Phasen ihre Frustration dadurch lindern, daß sie ein Defektgitter als Kompromißstruktur annehmen.

Zur konkreten Berechnung von Struktur und Phasenverhalten haben mehrere Autoren [7] Tensorfelder verschiedener Raumgruppensymmetrie aus Helix-Wellen zusammengesetzt und Amplituden sowie Phasen durch Minimieren der freien Energie bestimmt. Die Symmetrie der Minimallösung bestimmt die Phase. Die Phasendiagramme werden über der Temperatur und der Chiralität aufgetragen (Abb. 7). Die Chiralität ist gleich der inversen cholesterischen Ganghöhe. Sie kann durch Mischen von cholesterogenen

Substanzen entgegengesetzter Händigkeit oder durch Zufügen von nematogenen Substanzen eingestellt werden. Die mit großem Aufwand berechneten Phasendiagramme stimmen mit dem Experiment insofern überein, als Zwischenphasen erst von einer kritischen Chiralität an auftreten und den Blauen Phasen I und II die korrekte Symmetrie zugewiesen wird. In den Bereich der BPIII legt die Theorie allerdings eine weitere kubische Phase der Raumgruppe  $O^5$  (I432).

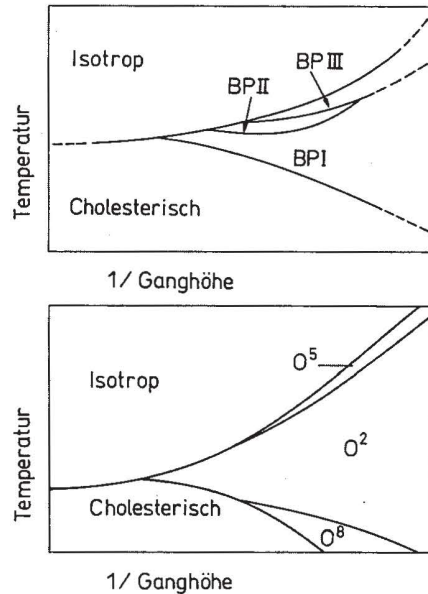


Abb. 7: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Phasendiagramm (nach R. Hornreich, [11]) für cholesterische Flüssigkeiten.

### 7. Morphologische Untersuchungen

1981 ist es Onusseit und Stegemeyer erstmals gelungen [4], Einkristalle der Blauen Phasen durch langsame Abkühlung der isotropen Flüssigkeit oder des Blauen Nebels zu züchten (Abb. 8 und 9). Die flüssigen Einheitszellen wachsen wie bei atomaren Kristallen entlang bevorzugter Flächen an. Bei der BPI sind es die 110- und 211-Flächen, so daß Rhombendodekaeder bis zu 2 mm Größe entstehen – „Tropfen“ kubischer Morphologie. In den statistischen Theorien des Wachstumsprozesses spielen Stufen oder Kinken auf den Facetten die Rolle von elementaren Anregungen, die bei einem Aufräuhungsübergang definierter Temperatur in großer Zahl entstehen. Barbet-Massin, Cladis und Pieranski [8] haben im Reflexions-Lichtmikroskop solche Stufen auf den Wachstumsflächen der Blauen Phasen beobachtet. Daneben gelang es ihnen, einen schon 1951 von Burton, Cabrera und Frank [9] vorgeschlagenen Mechanismus zu bestätigen: Wachstum entlang einer Schraubenversetzung. Die Defektlinie (in einem Defektgitter!) von Abb. 10

konnten die Autoren durch den ganzen Einkristall hindurch verfolgen. Die morphologischen Untersuchungen erharteten die Raumgruppenzuordnungen der Blauen Phasen.

### 8. Feldinduzierte Phasen

Die Orientierungsordnung der Flüssigkristalle reagiert schon auf sehr kleine äußere Felder. Mit elektrischen Wechselfeldern kann man die Einkristalle der Blauen Phasen ausrichten und ihre Einheitszellen verzerren (Elektrostriktion, siehe [4]). Bei höheren Feldern springt die Gitterkonstante un stetig, und es erfolgen Übergänge in andere Phasen, zunächst in die cholesterische, dann durch Aufwinden der Spirale in die nematische. Von kleinen Bereichen des Temperatur-Feldstärke-Diagrammes werden auch neue, feldinduzierte Phasen berichtet: eine tetragonale, genannt BP X, zwei hexagonale, BP H, und eine noch unbekannter Struktur, BP E. In dem Temperaturintervall von ca. 1 K sind also zwischen der cholesterischen und der isotrop-flüssigen Phase bis zu sieben weitere zu finden.

### 9. Der Blaue Nebel

Diese amorphe, offenbar strukturlose Erscheinung weist einen einzigen, breiten Streureflex auf. Die Phase ist thermodynamisch stabil. Im Übergang von der isotropen Phase her wird fast die ganze latente Wärme des Gesamtüberganges zur cholesterischen Phase frei. Es muß also hierbei schon die Grundstruktur für alle Blauen Phasen gelegt werden. Nach Vermutungen der Bell-Gruppe [10] besteht die Grundstruktur in den Spiralzylindern, die in den kubischen Phasen regelmäßig angeordnet sind, im Blauen Nebel aber wie Spaghettis ungeordnet liegen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen [10] zeigen in der Tat eine irreguläre Filamentstruktur. Ein alternatives Modell [11] ist das der ikosaedrischen Blauen Phase. Es kombiniert Aspekte aus der Theorie der Quasikristalle mit denen der Flüssigkristalle und ist analytisch handhabbar. Das Orientierungs-Tensorfeld wird gewonnen durch Überlagerung von Helixmoden der Helizität  $m = 2$  (oder  $m = -2$ ) mit Wellenvektoren, die entlang von Vorzugsrichtungen des Ikosaeders zeigen. Das Modell erklärt die Isotropie des Blauen Nebels, da das Ikosaeder eine hohe Punktsymmetrie aufweist; ebenso das breite Reflexionsmaximum, da alle beteiligten Wellenvektoren fast gleiche Länge besitzen. Aspekte der Amorphizität sind insofern enthalten, als die Wellenvektoren zueinander inkommensurabel

stehen und eine diskrete Translationssymmetrie fehlt. Schließlich zeigt die Landau-Theorie, daß die freie Energie der ikosaedrischen Phasen nahe an die der  $O^5$ -Phase kommt (Abb. 7). Die Linien im Raum, an denen der Ordnungs-Tensor uniaxialprolat ist, gelten als die Seelen der Spiralzylinder. Die Darstellung dieser Linien deutet ebenfalls auf eine wurmartige, unregelmäßige Struktur hin. Zwischen dem Zylinder-Modell und dem ikosaedrischen kann offensichtlich nur die Kernresonanzspektroskopie unterscheiden, für die deutlich verschiedene Spektren vorhergesagt werden.

### 10. Hundert Jahre Blaue Phasen

Wir haben Einblick in ein System gewonnen, in dem sich aufgrund geometrischer Frustration Molekülachsen zu komplexen Orientierungsmustern organisieren. Die Blauen Phasen sind eine Herausforderung an die Experimentierkunst, da sie extreme Temperaturstabilisierung verlangen. Bei ihrer Untersuchung mit lichtoptischen Methoden wird nicht nur selektive Streuung bezüglich der Lichtwellenlänge, sondern auch bezüglich der Lichtpolarisation ausgenutzt. Sie sind auch eine Herausforderung an die Landau-Theorie der Phasenübergänge mit inhomogenen periodischen und quasiperiodischen Tensorfeldern. Warum die Einkristalle

mit ihren flüssigen Einheitszellen genauso wachsen wie atomare Kristalle ist ebenso ungeklärt wie hier nicht angesprochene Fragen der komplexen Hydrodynamik und des viskoelastischen Verhaltens.

Reinitzer hat im eingangs erwähnten Brief zwei Farberscheinungen beim Abkühlen des Cholesterylbenzoats aus der isotropen bis in die feste Phase beschrieben. Stegemeyer und Bergmann [12] vollzogen das Experiment nach und stellten fest, daß die zweite beim Übergang cholesterisch-fest, die erste aber beim Übergang von der isotropen Flüssigkeit in die Blaue Phase auftritt. Die erste dokumentierte Beobachtung Blauer Phasen geschah also ebenfalls im Jahr 1888.

\*

Für die freundliche Überlassung der Photos und Abbildungen sei Frau Dr. Reinitzer, Prof. Dr. Kelker, Prof. Dr. Knoll und den Autoren der zitierten Artikel vielmals gedankt.

#### Literatur

- [ 1 ] *F. Reinitzer*, Monatshefte Chemie **9** (1888) 421.
- [ 2 ] *P. G. deGennes*: The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, Oxford 1975.
- [ 3 ] *M. Schadt* und *W. Helfrich*, Appl.

Phys. Lett. **18** (1971) 127.

- [ 4 ] Eine Übersicht über experimentelle Fakten zu den Blauen Phasen geben: *H. Stegemeyer, Th. Blümel, K. Hiltrop, H. Onusseit* und *F. Porsch* in: Liquid Crystals **1** (1986) 3.
- [ 5 ] *S. Meiboom, M. Sammon* und *D. W. Berreman*, Phys. Rev. **A28** (1983) 3553.
- [ 6 ] *H.-R. Trebin, L. Longa* und *B. Salzgeber*, phys. stat. sol. (b) **144** (1987) 73.
- [ 7 ] *H. Grebel, R. M. Hornreich* und *S. Shtrikman*, Phys. Rev. **A28** (1983) 1114; *H. Kleinert* und *K. Maki*, Fortschr. Physik **29** (1981) 219.
- [ 8 ] *R. Barbet-Massin, P. E. Cladis* und *P. Pieranski*, La Recherche **154** (1984) 548; *R. Barbet-Massin* und *P. Pieranski*, J. Physique Colloque **C3** (1985) C3-61.
- [ 9 ] *W. K. Burton, N. Cabrera* und *F. C. Frank*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **A243** (1951) 299.
- [10] *J. A. N. Zazadzinski, S. Meiboom, M. J. Sammon* und *D. W. Berreman*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 364.
- [11] Eine Übersicht gibt *R. M. Hornreich* in: Aperiodic Crystals, Vol. II. Academic Press, Boston. Hrsg.: *M. V. Jarič*, erscheint in Kürze.
- [12] *H. Stegemeyer* und *K. Bergmann*, Springer Series Phys. Chem. **11** (1980) 161.