

Ferroelektrische Eigenschaften und elektrooptisches Schaltverhalten chiraler kolumnarer Flüssigkristalle

von Diplom-Chemiker
Mario Müller
aus Berlin

Vom Fachbereich 5 – Chemie
der Technischen Universität Berlin
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäker

Berichter: Prof. Dr. Gerd Heppke
Prof. Dr. Wolfgang Helfrich

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2000

Berlin 2000

D 83

Müller, Mario: Ferroelektrische Eigenschaften und elektrooptisches Schaltverhalten chiraler kolumnarer Flüssigkristalle

Anknüpfend an die Arbeiten der Erstentdecker werden weiterführende experimentelle Untersuchungen des ferroelektrischen Schaltens chiraler kolumnarer Flüssigkristalle vorgestellt.

Die früheren Beobachtungen des ersten ferroelektrisch schaltbaren Dibenzopyrenderivats von Bock werden im Wesentlichen reproduziert. Darüberhinaus wird eine ungewöhnliche Feldstärkeabhängigkeit des Schaltprozesses beobachtet: Die Schaltzeit ist umgekehrt proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke, bei höheren Feldern wird eine Hochfeldphase beobachtet, in der die Schaltzeit von der fünften Potenz des Feldes abhängt. Die Übergangsfeldstärke ist temperaturabhängig. Die thermodynamische Beschreibung dieses Übergangs ergibt eine Umwandlungsenthalpie in der Größenordnung bekannter thermischer Phasenübergänge zwischen kolumnaren Phasen. Weitere Experimente weisen die Abhängigkeit des Schaltprozesses von der Chiralität der Moleküle sowie dielektrische Relaxationsprozesse in deren kolumnarer Phase nach. Es wird gezeigt, dass einige Homologe ebenfalls ferroelektrisch schaltbar sind. In Mischungen mit diskotischen Triphenylenderivaten wird weitgehend kontinuierliches Schalten mit teilweise großen induzierten Kippwinkeln und optischen Antworten im Mikrosekundenbereich beobachtet.

Piezoelektrische Untersuchungen zeigen einen weit kleineren Effekt als bei smektischen Ferroelektrika. Daraus und aus polarisationsmikroskopischen Beobachtungen wird geschlossen, dass das kolumnare Gitter während des Schaltprozesses vorübergehend teilweise zerstört wird. Durch zeitaufgelöste FT-Infrarotspektroskopie wird der Schaltprozess dieser kolumnaren Phase analysiert: Die Molekülteile bewegen sich synchron, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Das dichroitische Verhältnis der Absorptionsbanden nähert sich zwischenzeitlich der Gleichverteilung an, was mit den optischen und elektromechanischen Beobachtungen in Einklang steht. Es wird gezeigt, dass der Kippwinkel während des Schaltvorgangs konstant bleibt.

Zuletzt werden die mesogenen Eigenschaften einer neuen Gruppe von chiralen diskotischen Triphenylenderivaten mit kolumnaren Phasen vorgestellt, von denen eine ferroelektrisch schaltbar ist. Dessen Schaltverhalten wird mit elektrooptischen und dielektrischen Methoden charakterisiert und mit denen des Dibenzopyrenderivats verglichen: Wie bei smektischen ferroelektrischen Flüssigkristallen ist die optische Schaltzeit der Feldstärke umgekehrt proportional.

Danke...

Die vorliegende Arbeit wurde 1995-2000 im Iwan-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Sie hätte ohne Unterstützung nicht zustande kommen können. Ich danke

- Prof. Dr. Gerd Heppke für die stete Diskussionsbereitschaft, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die gewährten Freiheiten;
- Prof. Dr. Wolfgang Helfrich für das stete Interesse an der Arbeit und die Bereitschaft, auch im (Un-)Ruhestand noch als Berichterstatter tätig zu sein;
- Dr. Harald Bock, Dr. Detlef Löttsch, Hans Sawade und Dr. Sandrine Forget – mit Unterstützung durch Michaela Wolff und Claus-M. Dorn – für die Bereitstellung der untersuchten Substanzen;
- Dr. Daniel Krüerke, Dr. Gabriela Bagordo, Dirk Moro, Sebastian Rauch und Dirk Bennemann für anregende Diskussionen über Praktisches und Theoretisches;
- meinen Kooperationspartnern Dr. Antal Jákli (Akademie der Wissenschaften, Budapest) sowie Dr. Sergej Shilov und Holger Skupin (Gruppe von Prof. Dr. Friedrich Kremer, Universität Leipzig) für die ausgezeichnete Zusammenarbeit;
- Petra Ebber für die administrative Unterstützung;
- Prof. Dr. Günter Scherowsky für gelegentliche Diskussionen;
- und der Technischen Universität Berlin, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sfb 335 „Anisotrope Fluide“) sowie der Volkswagen-Stiftung (Koperation Budapest) für die finanzielle Unterstützung.

Ich danke meinen Eltern und ganz besonders meiner Freundin Anne Paul.

Diese Arbeit ist im Internet unter der Adresse

http://edocs.tu-berlin.de/diss/2000/mueller_mario.htm

veröffentlicht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	9
2	Grundlagen	11
2.1	Flüssigkristalle	11
2.2	Mesophasen diskotischer Moleküle	16
2.2.1	Selbstorganisation in kolumnaren Phasen	16
2.2.2	Theoretische Beschreibung der kolumnaren Phase	20
2.2.3	Realstrukturen und Defekte	22
2.2.4	Plastische kolumnare Phase	24
2.3	Chiralität in Flüssigkristallen	24
2.4	Polarität in Flüssigkristallen	28
2.4.1	Klassifikation polarer Medien	28
2.4.2	Ferroelektrische Flüssigkristalle	30
3	Stand der Forschung	37
3.1	Schaltbare kolumnare Phasen	37
3.1.1	Dibenzopyrenderivate	37
3.1.2	Pyrenderivate	39
3.1.3	Phenanthrenderivate	40
3.1.4	Indenoisochinolinderivate	42
3.1.5	Metallomesogene	42
3.1.6	Hutförmige Moleküle	43
3.2	Dynamik in kolumnaren Phasen	44
4	Experimentelle Methoden	47
4.1	Polarisationsmikroskopie	47
4.2	Thermoanalyse	49
4.3	Elektrooptische Methoden	50

4.3.1	Kippwinkel	50
4.3.2	Spontane Polarisierung	52
4.3.3	Schaltzeit	53
4.4	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	54
4.5	Elektromechanische Untersuchungen	57
4.6	IR-Spektroskopie	58
5	Verwendete Materialien	61
5.1	Dibenzopyrenderivate	61
5.2	Triphenylenderivate	61
5.3	Truxenderivate	65
6	Ergebnisse und Diskussion	69
6.1	Schaltbare Dibenzopyrenderivate	69
6.1.1	Vorbemerkungen	69
6.1.2	Schaltzeiten und feldinduzierter Phasenübergang	70
6.1.3	Einfluss der Chiralität	72
6.1.4	Homologe Verbindungen	75
6.1.5	Mischungen mit Triphenylenderivaten	80
6.1.6	Piezoelektrische Eigenschaften	84
6.1.7	Infrarotspektroskopie	86
6.1.8	Schneller Schaltprozess	90
6.2	Ein schaltbares Triphenylenderivat	90
6.2.1	Elektrooptische Eigenschaften	92
6.2.2	Dielektrische Eigenschaften	95
7	Zusammenfassung und Ausblick	99
A	Veröffentlichungen	103
A.1	Veröffentlichungen	103
A.2	Tagungsbeiträge	104
	Literaturverzeichnis	105

Kapitel 1

Einleitung und Fragestellung

Flüssigkristalle zeigen am Übergang von vollständig geordneten zu vollständig ungeordneten Systemen Phasen mit einer speziellen Mischung aus Ordnung und Unordnung. Sie bieten damit die Möglichkeit, spontane Selbstorganisation der Materie im flüssigen Zustand zu beobachten. Je nach Geometrie und den Wechselwirkungen der molekularen Bausteine werden dabei supramolekulare Aggregate verschiedener Dimensionalität gebildet. Zwischen verschiedenen Organisationszuständen können Umwandlungen auftreten. Deren Untersuchung kann zum allgemeinen Verständnis von Phasenumwandlungen beitragen.

Die Entdeckung ferroelektrischer Flüssigkristalle war von hoher Bedeutung, da es erstmals gelang, eine makroskopische Polarisierung im flüssigen Zustand zu realisieren. Dadurch zeigte sich, dass auch in fluiden Medien die Symmetrie der Phase ein entscheidendes Kriterium der Materialeigenschaften sein kann. Es ist möglich, durch molekulare Chiralität die Selbstorganisation und damit die makroskopischen Eigenschaften eines ferroelektrischen Flüssigkristalls zu beeinflussen. Wesentlich ist dabei die Ausbildung polarer Strukturen unter Beibehaltung eines flüssigen Zustandes. Diese Entdeckung hat zum Verständnis von Mesophasen ganz allgemein beigetragen.

Kolumnare Phasen stellen Systeme weicher kondensierter Materie dar, die im Gegensatz zu smektischen Phasen in zwei Dimensionen geordnet und nur in einer ungeordnet sind. Es wurde frühzeitig vorausgesagt, dass das zunächst auf smektische Phasen angewendete Symmetrieargument auch auf kolumnare Phasen übertragbar sein sollte. Allerdings konnte dies zunächst nicht experimentell nachgewiesen werden. Zeitweise wurde sogar bezweifelt, dass kolumnare Phasen überhaupt ferroelektrisch schaltbar seien. Vor wenigen Jahren wurde dann doch ein chirales, bistabil schaltbares kolumnares System gefunden.

Zum Beginn der vorliegenden Arbeit waren zahlreiche Aspekte dieses Phänomens nicht erforscht. Auch heute noch ist das Spektrum an zur Verfügung stehenden Materialien wesentlich geringer als bei smektischen Phasen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die supramolekulare Organisation und ihre Änderung während des Schaltprozesses und im Rahmen feldinduzierter Phasenumwandlungen experimentell näher zu untersuchen und dadurch zu ihrem Verständnis beizutragen. Die Fragestellungen betreffen insbesondere den Einfluss der Molekülstruktur, vor allem der Chiralität. Mit Hilfe dielektrischer, elektromechanischer und zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden wird die Dynamik der Phase und des Schaltprozesses untersucht, um Hinweise auf dessen Ablauf zu gewinnen. In welcher Art kann das Schaltverhalten durch Mischungen beeinflusst werden?

Nicht zuletzt werden mit Flüssigkristallen seit über dreißig Jahren flache, energiesparende Anzeigeelemente (FPD) konstruiert. Daher besteht stets ein Interesse daran, Möglichkeiten zu finden, wie solche Anzeigen gerade im Zeitalter der „mobilen Informationsgesellschaft“ und des „Multimedia“¹ weiterentwickelt und neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnet werden können. Mit Hilfe polar schaltbarer Phasen besteht nicht zuletzt aufgrund der Entdeckung antiferroelektrischer Flüssigkristalle und des V-shaped-Switching eine Chance, bisherige Displays auf der Grundlage nematischer Flüssigkristalle zu ersetzen und neue Anwendungsmöglichkeiten zu eröffnen. Ob auch schaltbare kolumnare Flüssigkristalle prinzipiell dazu geeignet sein können, ist ebenfalls ein Aspekt dieser Arbeit.

¹Wort des Jahres der Duden-Redaktion 1995

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

Als der Botaniker Friedrich Reinitzer 1888 bei der Untersuchung des Cholesterylbenzoats erstmals eine flüssigkristalline Phase beobachtete [1], ahnte er nicht, welch vielfältiges Forschungsgebiet er damit eröffnete. Auch Otto Lehmann, der wenig später den Begriff „Flüssigkristall“ prägte [2], konnte kaum voraussehen, dass sich heute ein ganzer Industriezweig mit der Herstellung von Flüssigkristallen für Anzeigeelemente und andere Anwendungen beschäftigt. Was aber bedeutet dieser scheinbar paradoxe Begriff? [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]

Erfahrungsgemäß durchlaufen die meisten reinen Substanzen mit steigender Temperatur drei Aggregatzustände:

1. Im festen, kristallinen Zustand weisen die Teilchen eine dreidimensionale Positions- und Orientierungsfernordnung auf. Festkörper können bei entsprechendem Aufbau richtungsabhängige Eigenschaften wie Doppelbrechung zeigen.
2. Im flüssigen Zustand ist keine Positions- oder Orientierungsfernordnung vorhanden. Die Teilchen bewegen sich regellos und sind fast so dicht gepackt wie im festen Zustand.¹
3. Der gasförmige Zustand ist durch eine regellose Bewegung der Teilchen gekennzeichnet und wird durch die kinetische Gastheorie beschrieben. Die

¹Wasser nimmt hier eine Sonderstellung ein: Es hat bei Standarddruck seine größte Dichte im flüssigen Zustand bei +4 °C.

Dichteänderung am Phasenübergang umfaßt ungefähr drei Größenordnungen. Die Teilchen wechselwirken bei moderaten Bedingungen ausser durch Stöße nur wenig miteinander.

Durch Änderung von Zustandsvariablen wie Druck p oder Temperatur T können Zustandsänderungen bewirkt werden. An Umwandlungspunkten stehen eine oder mehrere Phasen² miteinander im Gleichgewicht. Die Zahl der Freiheitsgrade F eines Systems im Gleichgewicht hängt gemäß der Gibbsschen Phasenregel von der Zahl der unabhängigen Komponenten K und der Zahl der Phasen P ab: $F = K - P + 2$.

Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale aller Komponenten in den beteiligten Phasen gleich. Grenzlinien in Phasendiagrammen lassen sich durch die daraus abgeleitete Clapeyronsche Gleichung anhand der molaren Entropie- und Volumenänderung ΔS_m bzw. ΔV_m beschreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}. \quad (2.1)$$

Phasenumwandlungen werden nach ihrer Ordnung klassifiziert:

1. Bei Phasenumwandlungen erster Ordnung ändern sich die ersten Ableitungen der Gibbs-Energie sprunghaft, d. h. es gibt eine endliche Umwandlungsenthalpie, -entropie und Volumenänderung der Phase. Die Wärmekapazität geht im Idealfall gegen unendlich, tatsächlich durchläuft sie ein Maximum.
2. Phasenumwandlungen zweiter Ordnung sind deutlich seltener anzutreffen. Hierbei ändern sich die ersten Ableitungen der Gibbs-Energie stetig und die Wärmekapazität ändert sich sprunghaft.

Eine weitergehende Beschreibung von Phasen und ihren Umwandlungen wird durch die Landau-Theorie ermöglicht. Die Wahl eines geeigneten Ordnungsparameters erlaubt es, die Freie Energie des Systems in eine Potenzreihe dieses Parameters zu entwickeln. Der oder die Ordnungsparameter sind so zu wählen, dass sie am Phasenübergang verschwinden. Im Falle des Schmelzens kann z. B. eine Gitterkonstante gewählt werden, ebenso bei Umwandlungen im Festkörper.

² Als Phase wird dabei nach J. Gibbs ein Zustand der Materie definiert, der bezüglich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften vollständig homogen ist. Dies setzt streng genommen eine unendliche Ausdehnung einer Phase voraus, so dass Grenzflächenkräfte keine Rolle spielen.

Im **Glaszustand** wird beim Abkühlen aufgrund eines starken Anstiegs der Viskosität die Struktur der Flüssigkeit eingefroren, ohne dass es zunächst zu einer Kristallisation kommt. Der Glaszustand ist keine thermodynamisch stabile Phase, jedoch kann seine Struktur aufgrund der gehemmten Kinetik über viele Jahrhunderte konserviert werden.

Als **Flüssigkristalle** werden Phasen bezeichnet, die flüssig, also prinzipiell gießbar sind, aber dennoch eine Orientierungsfernordnung oder sogar Positionsfernordnung aufweisen. Da Flüssigkristalle in einem Temperaturbereich stabil sind, der zwischen der festen und der isotropen flüssigen Phase liegt, spricht man auch von **Mesophasen**. Die Gemeinsamkeit mit festen Kristallen liegt in den meist anisotropen Eigenschaften. Mesophasen (s. Abb. 2.1) können von Mo-

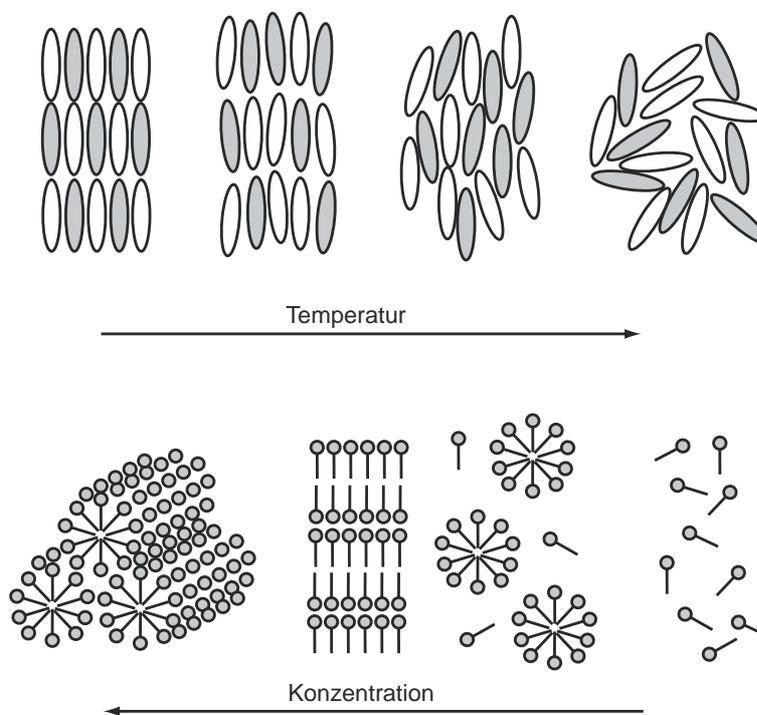


Abbildung 2.1: Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle. Oben: Thermotrope Flüssigkristalle durchlaufen mit steigender Temperatur die kristalline, eine oder mehrere flüssigkristalline (smektisch und nematisch) und die isotrop-flüssige Phase. Unten: Lyotrope Flüssigkristalle durchlaufen mit steigender Amphiphilkonzentration die isotrope Lösung, die isotrope Lösung von Kugelmizellen und eine oder mehrere Flüssigkristallphasen (lamellar, hexagonal). Bei noch höheren Konzentrationen werden inverse Phasen gebildet.

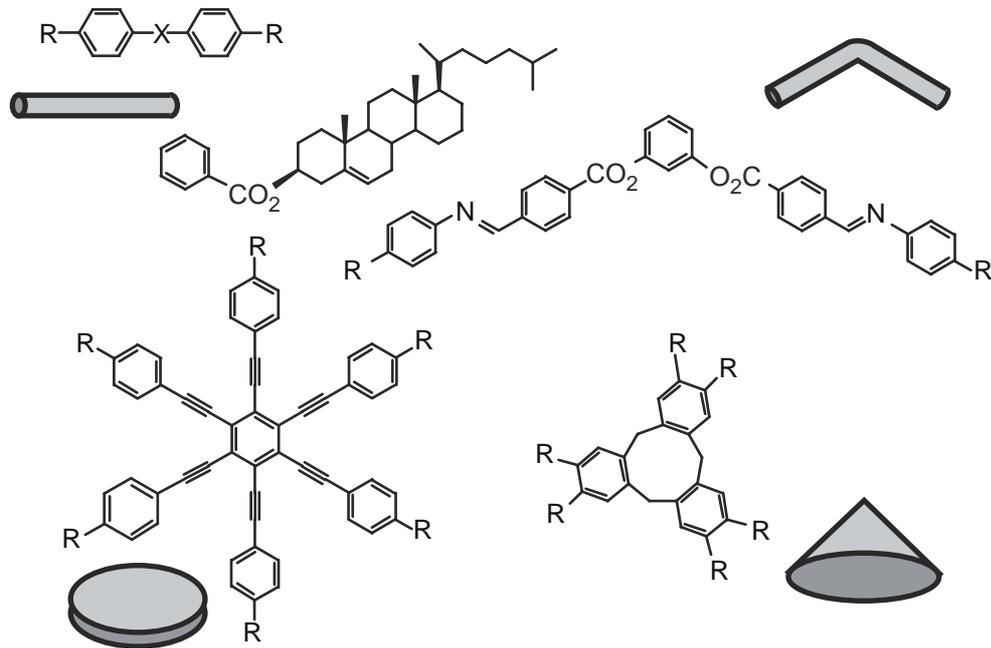


Abbildung 2.2: Bekannte formanisotrope Moleküle, die thermotrope Flüssigkristalle bilden. Links Beispiele für stab- und scheibenförmige Moleküle, rechts ihre gewinkelten Analoga: Oben Bananen-, unten Hutform. Die Reste R können Alkyl-, Alkoxy- oder komplexere, auch chirale Ketten, einzeln auch polare Gruppen wie CN oder NO₂ sein. Die Brückengruppe X kann z. B. eine Esterfunktion, eine Methylengruppe, eine Schiffsche Base oder eine Phenylgruppe sein.

lekülen gebildet werden, die

- eine ausgeprägte Formanisotropie zeigen, d. h. meist stab- (kalamitisch) oder scheibenförmig (diskotisch) aber auch hut- oder bananenförmig sind (s. Abb. 2.2) und in Abhängigkeit von der Temperatur eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen durchlaufen (**thermotrope Flüssigkristalle**) oder
- aus chemisch inkompatiblen, amphiphilen Teilen bestehen, die sich in Anwesenheit eines geeigneten Lösemittels mikroskopisch trennen und so z. B. kalamitische oder diskotische Aggregate bilden. Diese können sich ihrerseits weiter organisieren. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung können verschiedene flüssigkristalline Phasen durchlaufen werden. Diese werden als **lyotrope Flüssigkristalle** bezeichnet.

Bei den Molekülen, die flüssigkristalline Phasen zeigen, kann es sich auch um

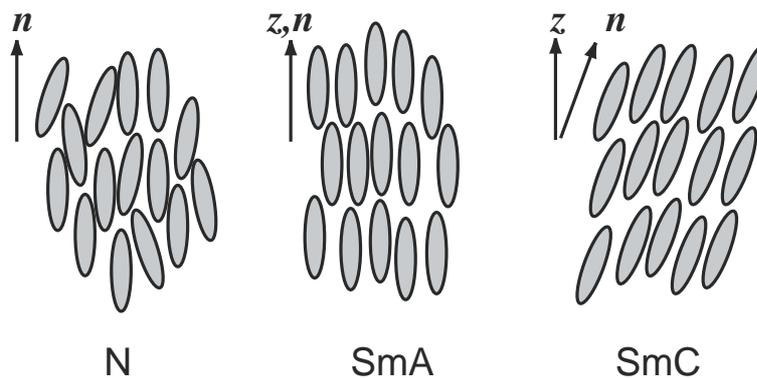


Abbildung 2.3: Flüssigkristallphasen kalamitischer Moleküle: In der nematischen Phase existiert nur eine Orientierungsfernordnung, in smektischen Phasen tritt eine eindimensionale Positionsfernordnung entlang des Direktors n hinzu. Der Direktor kann parallel oder schiefwinklig zur Schichtnormalen z stehen.

Polymere handeln. Dabei werden Monomere, die meist flüssigkristallin sind, in die Hauptkette eingebaut oder als Seitenketten angehängt. Blockcopolymere aus nicht mesogenen, aber chemisch inkompatiblen Blöcken können ebenfalls Mesophasen bilden. Dass auch größere kugelförmige Bausteine den Aufbau flüssigkristalliner Phasen in geeigneter Umgebung nicht behindern, zeigt die Darstellung des ersten thermotropen Flüssigkristalls mit einem Fulleren substituenten [11].

Als komplementär zu den Flüssigkristallen sind **plastische Kristalle** zu betrachten, die von annähernd kugelförmigen Molekülen wie CH_4 oder $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ gebildet werden: Hier liegt zwar eine Positionsfernordnung – also ein Kristallgitter – jedoch keine Orientierungsfernordnung vor. Wie in einer Flüssigkeit sind alle Rotationsfreiheitsgrade angeregt.

Kalamitische Moleküle können vor allem zwei Typen von Phasen bilden (s. Abb. 2.3):

- Die **nematische Phase N** ist durch eine reine Orientierungsfernordnung gekennzeichnet: Die Moleküle ordnen sich im wesentlichen parallel zueinander an. Der Mittelwert der Orientierung wird durch den apolaren Vektor n (**Direktor**) bezeichnet. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften einer Phase spielt das Vorzeichen des Direktors keine Rolle, der Übergang $n \rightarrow -n$ ist eine Symmetrieeoperation. Den Grad der Parallelordnung beschreibt der nematische Ordnungsparameter S , der den Mittelwert der Win-

kelabweichung θ_i angibt:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle \quad (2.2)$$

Der Wert des Ordnungsparameters liegt typischerweise zwischen 0,8 und 0,4 am Klärpunkt. Seine Temperaturabhängigkeit wurde erstmals von Maier und Saupe berechnet [12, 13] und folgt in vielen Fällen sehr gut der Funktion

$$S(T) = \left(1 - 0,98 \frac{T \cdot V^2}{T_{\text{NI}} \cdot V_{\text{NI}}^2} \right)^{0,22}. \quad (2.3)$$

Hierin bezeichnen T_{NI} die Umwandlungstemperatur zwischen der nematischen und der isotropen Phase und V_{NI} das Molvolumen der nematischen Phase bei dieser Temperatur.

- In **smektischen Phasen** S_m kommt zur Orientierungsfernordnung noch eine eindimensionale Positionsfernordnung hinzu: Parallel zum Direktor beobachtet man eine Modulation der Teilchendichte, d. h. es bildet sich eine Schichtstruktur. Diese ist zwar diffus, reicht aber um Röntgenstrahlung zu beugen. Der Direktor kann parallel zur Schichtnormalen stehen (S_mA -Phase) oder zu ihr gekippt sein wie in der S_mC -Phase. Die Kippung kann von Schicht zu Schicht unterschiedlich sein, beispielsweise alternierend. Es sind auch Phasen mit Ordnung innerhalb der Schicht bekannt.

Das Direktorfeld in einer Probe lässt sich auf drei fundamentale Arten verformen: durch (1) Spreizung, (2) Verdrillung und (3) Biegung (s. Abb. 2.4). Hieraus folgt für die Freie Energiedichte eines Flüssigkristalls zusätzlich:

$$f_{\text{deform}} = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \quad (2.4)$$

Die Koeffizienten K_i werden elastische Konstanten genannt. In der nematischen Phase sind alle drei Verformungen möglich, orthogonale smektische Phasen lassen sich aufgrund ihrer Schichtstruktur weder verbiegen noch verdrillen.

2.2 Mesophasen diskotischer Moleküle

2.2.1 Selbstorganisation in kolumnaren Phasen

Diskotische Moleküle können aufgrund ihrer Formanisotropie flüssigkristalline Phasen bilden. Neben der diskotisch-nematischen Phase [14] werden vor allem kolumnare Phasen beobachtet.

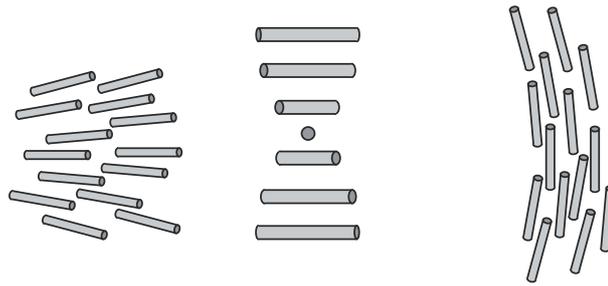


Abbildung 2.4: Fundamentale Verformungen des Direktorfeldes. Von links nach rechts: Spreizung, Verdrillung und Biegung.

Kolumnare Mesophasen [15, 16, 17, 18] wurden erstmals 1977 experimentell beobachtet [19]. Sie werden kurz mit „Col“ bezeichnet (früher auch mit „D“ für diskotisch). Sie werden aus Bausteinen gebildet, die eine scheibenförmige Struktur haben. Diese Bausteine können einerseits aus Molekülen aufgebaut sein, die bereits eine diskotische Struktur aufweisen. Dies sind beispielsweise ringförmige, auch mehrfach annelierte und mit kettenförmigen Substituenten in der Peripherie versehene Moleküle. Einige Beispiele sind in Abb. 2.5 gezeigt. Kürzlich wurde aber auch über ein diskotisches mesogenes Molekül mit starrer Peripherie und flexiblem Inneren berichtet [20].

Jedoch sind auch kolumnare Phasen von Molekülen bekannt, die keine klassische diskotische Struktur aufweisen. Hier wird zunächst durch supramolekulare Aggregation ein diskotischer Baustein aufgebaut – etwa durch Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Mikroseggregation [22] ähnlich wie in lyotropen Flüssigkristallen (s. Abb. 2.7). Auch Charge-Transfer-Wechselwirkungen können zur Induktion von kolumnaren Mesophasen führen [23, 24].

Die diskotischen Bausteine werden in Säulen gestapelt. Dabei gibt es vier mögliche Fälle:

- Die Scheibennormale \mathbf{n} kann parallel oder um einen Winkel θ gekippt (Col_t) zur Säulenachse z stehen. Eine Kippung ermöglicht einen geringeren Abstand zwischen den Kernbereichen der Bausteine und führt damit zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen diesen. (s. Abb. 2.8) [28].
- Die Abstände zwischen den Bausteinen innerhalb einer Kolumne können regelmäßig oder unregelmäßig sein. Im ersteren Fall spricht man von geordneten Phasen und fügt der Phasenbezeichnung einen Index „o“ hinzu.

Die derart gebildeten Säulen können sich in vielfältigen zweidimensionalen hexa-

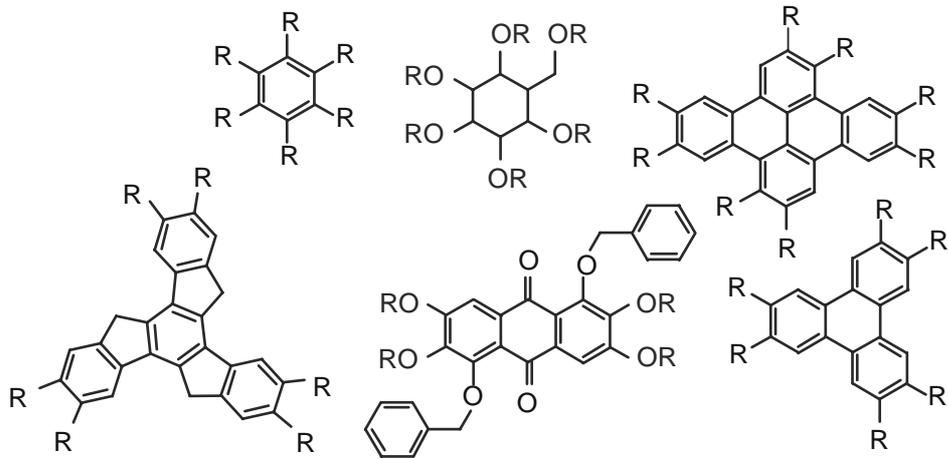


Abbildung 2.5: Ausgewählte Beispiele diskotischer Moleküle: Derivate von Benzol, Hexose, Dibenzopyren, Anthrachinon [21], Truxen und Triphenylen.

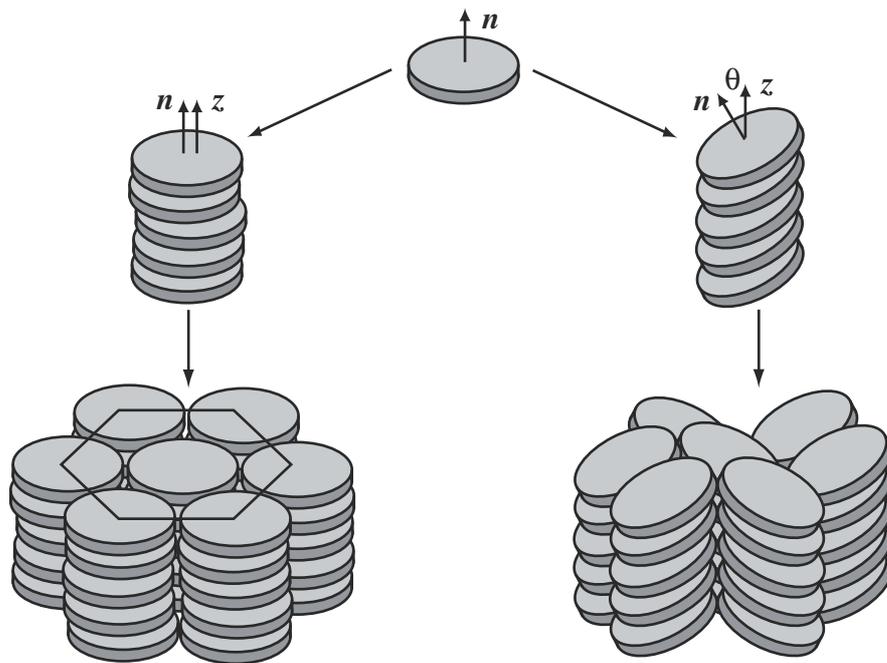


Abbildung 2.6: Diskotische Bausteine werden in kolumnaren Phasen zu säulenförmigen Aggregaten gestapelt. Die Scheibennormale n und die Säulenachse z können parallel sein oder einen Winkel θ einschließen, die Abstände in der Kolumne können konstant oder unregelmäßig sein. Die Säulen ordnen sich in verschiedenen zweidimensionalen Gittern an.

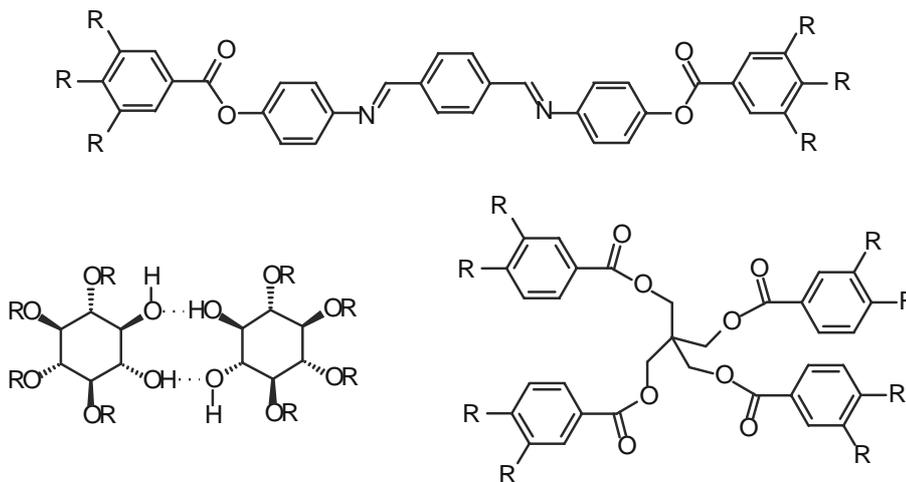


Abbildung 2.7: Moleküle, die auch ohne diskotische Struktur kolumnare Phasen bilden. Oben: Phasmidische Struktur [25, 26], darunter Beispiele für Wasserstoffbrücken [27] bzw. Mikroseggregation [22].

gonalen (Col_h), recht- (Col_r) oder schiefwinkligen Gittern anordnen, die durch die ebenen Raumgruppen beschrieben werden [29]. Phasenumwandlungen zwischen diesen Strukturen sind möglich und wurden bereits beobachtet [30]. Von den möglichen Verformungen ist in kolumnaren Phasen nur die Biegung der Säulen mit vertretbarem Energieaufwand möglich. Die Kohärenzlängen sind entlang und senkrecht zur Säule extrem unterschiedlich, was dem Charakter einer eindimensionalen Flüssigkeit bzw. eines zweidimensionalen Festkörpers entspricht: Entlang der Säule beträgt die Kohärenzlänge ca. 100 Å, also nur ungefähr 20-25 Moleküle. Senkrecht dazu findet man Kohärenzlängen von mehreren tausend Ångström [31].

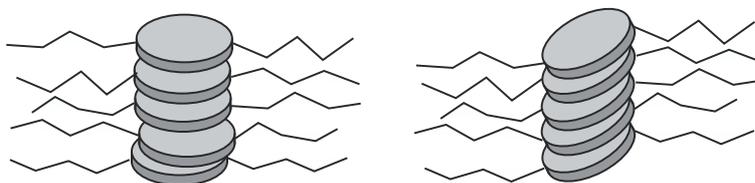


Abbildung 2.8: Durch eine Kippung der Molekülinnenbereiche gegenüber der Kolumnenachse lässt sich ein geringerer Abstand dieser Bereiche und damit günstigere Wechselwirkungen erreichen. Der Platzbedarf der peripheren Alkylketten bleibt dabei im Wesentlichen erhalten [28].

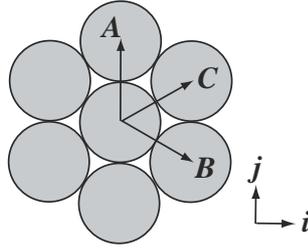


Abbildung 2.9: Definition der Wellenvektoren in der hexagonalen kolumnaren Phase.

2.2.2 Theoretische Beschreibung der kolumnaren Phase

McMillan-Theorie

Neben dem nematischen Ordnungsparameter S , der den Grad der Parallelordnung der Moleküle beschreibt, wird bei kolumnaren Phasen ein weiterer Ordnungsparameter σ zur Beschreibung verwendet. Dieser gibt die Abweichungen der individuellen Molekülschwerpunkte von der Säulenachse an. Analog zur McMillan-Theorie smektischer Phasen [32] werden zunächst die Wellenvektoren der Teilchendichte $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ in einer hexagonalen Phase mit der Gitterkonstanten d definiert (s. Abb. 2.9) [33]:

$$\mathbf{A} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}d} \mathbf{j} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}d} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{i} - \frac{1}{2} \mathbf{j} \right) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad (2.7)$$

Das Potential V_1 eines Teilchens mit der Orientierung θ an der Stelle \mathbf{r} wird in einem Mean-Field-Ansatz wie folgt angenähert:

$$V_1(\mathbf{r}, \theta) = V_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \{ S + \alpha \sigma [\cos(\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{C} \cdot \mathbf{r})] \} \quad (2.8)$$

mit dem McMillan-Parameter (r_0 ist der Wechselwirkungsbereich, also ungefähr der Radius des mesogenen Kerns)

$$\alpha = 2 \exp \left(-\frac{2\pi r_0}{\sqrt{3}d} \right). \quad (2.9)$$

Die Verteilungsfunktion ist daher

$$f(\mathbf{r}, \theta) = \exp\left(-\frac{V_1(\mathbf{r}, \cos\theta)}{kT}\right). \quad (2.10)$$

Der Ordnungsparameter σ beträgt

$$\sigma = \frac{1}{3} \left\langle [\cos(\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{C} \cdot \mathbf{r})] \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right\rangle. \quad (2.11)$$

Das Potenzial ist so gewählt, dass die minimale Freie Energie gerade dann erhalten wird, wenn der Schwerpunkt des Moleküls auf der Säulenachse liegt und die Scheibennormale parallel zu ihr liegt. Die Paarwechselwirkung V_{12} wird wie folgt angesetzt:

$$V_{12} = -\frac{V_0}{Nr_0^3\pi^{3/2}} \exp\left[-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2\right] \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2}\right). \quad (2.12)$$

(N : Teilchendichte; V_0 : Wechselwirkungsstärke). Eine selbstkonsistente Lösung erhält man, wenn der Mittelwert der Paarwechselwirkungen über die Einheitszelle gleich dem Ein-Teilchen-Potenzial ist. Für jeden Wert von α und T ist diejenige Phase stabil, deren Freie Energie als Funktion von S und σ minimal ist. Drei Fälle sind möglich:

1. $S = 0, \sigma = 0$: isotrop

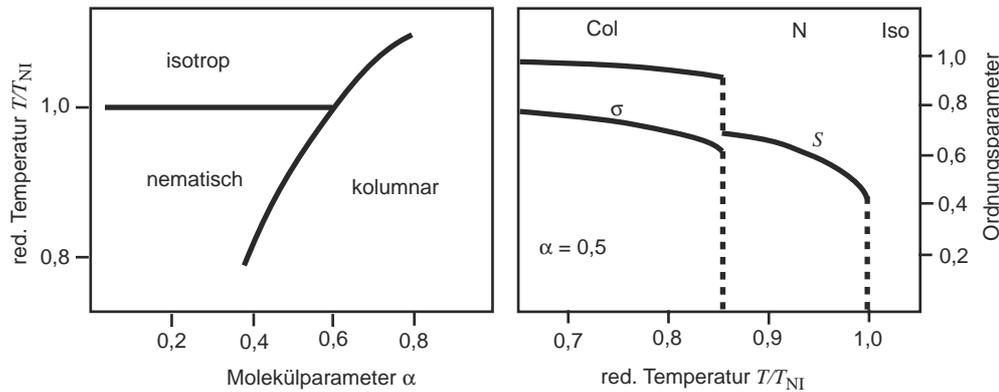


Abbildung 2.10: Links: Theoretisches Phasendiagramm diskotischer Moleküle. Der Molekülparameter α nimmt mit zunehmender Größe des mesogenen Kerns des diskotischen Moleküls ab. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter. Nach Lit. [33].

2. $S \neq 0, \sigma = 0$: nematisch³
3. $S \neq 0, \sigma \neq 0$: kolumnar

In Abb. 2.10 ist das daraus resultierende theoretische Phasendiagramm und die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter dargestellt. [33] In der Tat treten nematische Phasen bei diskotischen Molekülen besonders bei sehr großen Kernbereichen auf [34]. Mit Hilfe von Deuterium-NMR-Untersuchungen können Ordnungsgrade in kolumnaren Phasen bestimmt werden. In der geordneten kolumnaren Phase von Hexahexyloxytriphenylen wurden Ordnungsgrade für den Kernbereich von $S = 0,9$ bis $0,95$ gefunden. Dabei stellte sich auch heraus, dass die Alkylseitenketten im Wesentlichen ungeordnet vorliegen [35]. Dies erklärt, dass der durch Röntgenbeugung bestimmte Abstand der Molekülschwerpunkte kleiner ist, als man dies in einer *all-trans*-Konformation der Ketten erwarten würde [36]. In der ungeordneten kolumnaren Phase von Octaalkyloxydibenzopyrenderivaten wurde ein wesentlich geringerer Ordnungsgrad von nur $S = 0,7$ gefunden [37].

Computersimulation

Computersimulationen können für das Verständnis der mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften von Flüssigkristallen sehr hilfreich sein. Veerman und Frenkel simulierten diskotische Moleküle durch Teilchen, die dadurch entstehen, dass man von einer Kugel oberhalb und unterhalb des Äquators einen Teil abschneidet [38]. Je nach Seitenverhältnis und simulierter Dichte erhält man eine isotrope, nematische und kolumnare sowie feste Phase. Zusätzlich tritt eine kubatische Phase aus kurzen Säulen auf. Bereits in der isotropen Phase kommen sehr kurze Säulen vor, die jedoch keine Orientierungsfernordnung haben.

In Übereinstimmung mit der McMillan-Theorie (Abschnitt 2.2.2) tritt die nematische Phase erst bei größeren Molekülradien auf. Überschreitet das Verhältnis von Dicke zu Durchmesser einen kritischen Wert zwischen $0,2$ und $0,3$, so werden keine Mesophasen beobachtet.

2.2.3 Realstrukturen und Defekte

Die Eigenschaften eines Materials hängen wesentlich von seiner Realstruktur ab. Dies ist für Festkörper wohl bekannt und gilt ebenso für kolumnare Phasen. So

³In diesem Fall erhält man die Ergebnisse der Maier-Saupe-Theorie.

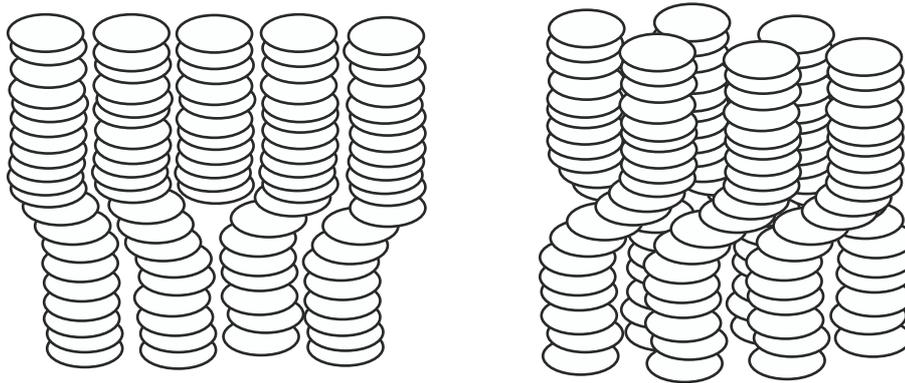


Abbildung 2.11: Stufen- und Schraubendefekt in der kolumnaren Phase, Kombinationen aus beiden sind möglich.

spielen Defekte z. B. bei der Fotoleitung in kolumnaren Phasen offenbar eine wesentliche Rolle [39, 40]. Welche Abweichungen in der idealen Struktur können in kolumnaren Phasen vorkommen? Diese Frage wurde bereits Anfang der achtziger Jahre von Bouligand sowie Kléman und Oswald erörtert [41, 42, 43].

Zunächst kommen Defekte in Frage, wie sie auch von Kristallen her bekannt sind, aber mit den Eigenschaften einer Flüssigkeit kompatibel sind. Leerstellen und einzelne Zwischengittermoleküle sind vorübergehend durch Diffusion bedingt. Stufen- und Schraubendefekte sind mögliche Defekte in der kolumnaren Phase.

Bei **Stufenversetzungen** handelt es sich um Abweichungen von der Idealstruktur, die dadurch bedingt sind, dass einzelne Kolumnen kürzer als ihre Nachbarn sind. Diese werden dann so verbogen, dass sie den „freien“ Platz ausfüllen. Man unterscheidet transversale und longitudinale Stufenversetzungen, je nachdem ob die Versetzungslinie senkrecht oder parallel zum Direktor verläuft. **Schraubendefekte** kommen durch ein zopfartiges Verdrillen von Säulen umeinander zustande (s. Abb. 2.11).

Schließlich kennt man **Disklinationen**, bei denen das Direktorfeld eine Drehung um einen Defekt herum beschreibt. Je nach Winkel handelt es sich um π - und 2π -Defekte (s. Abb. 2.12). Diese Art von Defekten ist im Polarisationsmikroskop sehr gut zu erkennen und macht häufig die charakteristische Textur einer kolumnaren Phase aus [15].

2.2.4 Plastische kolumnare Phase

Vor wenigen Jahren wurde an Triphenylenderivaten mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten erstmals eine plastische kolumnare Phase beobachtet: Hier weisen die Moleküle eine dreidimensionale Positionsfernordnung auf, rotieren aber noch um ihre kurze Achse [44]. Diese Beobachtung ist in Kombination mit den guten photoleitenden Eigenschaften dieser Substanzklasse [45, 46] in hochgeordneten kolumnaren Phasen für die Herstellung photoleitender Bauelemente und Dioden [47] von großem Interesse [48].

2.3 Chiralität in Flüssigkristallen

Die Definition der Chiralität (aus dem griechischen Wort für Hand) wurde 1884 von Lord Kelvin geprägt (s. Abb. 2.13) [49]:

„Ich nenne eine geometrische Figur oder Punktgruppe chiral und sage, dass sie Chiralität besitzt, wenn ihr Bild in einem idealen Planspiegel nicht mit ihr selbst in Übereinstimmung gebracht werden kann.“

Objekte sind demnach nur dann chiral, wenn sie keine Spiegelebene, kein Inversionszentrum und keine Drehspiegelachse haben. Einzig erlaubte Symmetrieelemente neben der Identität sind Drehachsen. Chirale Punktgruppen sind: C_n , D_n , T und O .

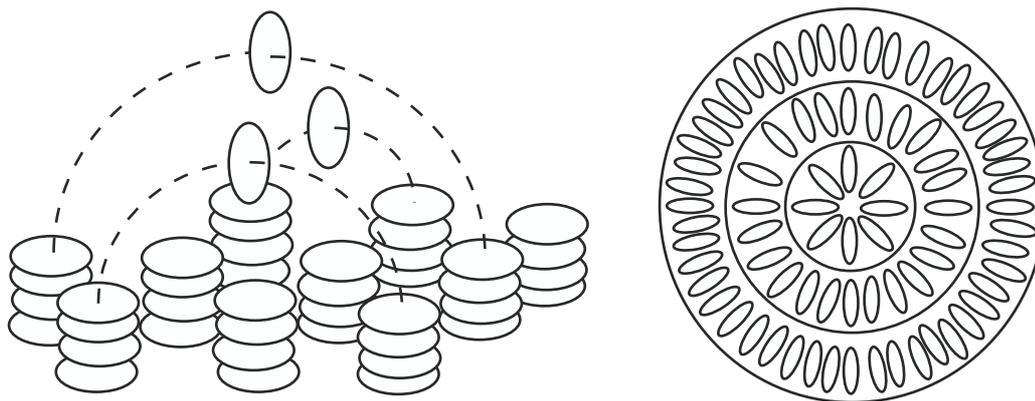


Abbildung 2.12: Disklinationen um π bzw. 2π in der kolumnaren Phase. Rechts: Blickrichtung senkrecht zum Direktor.

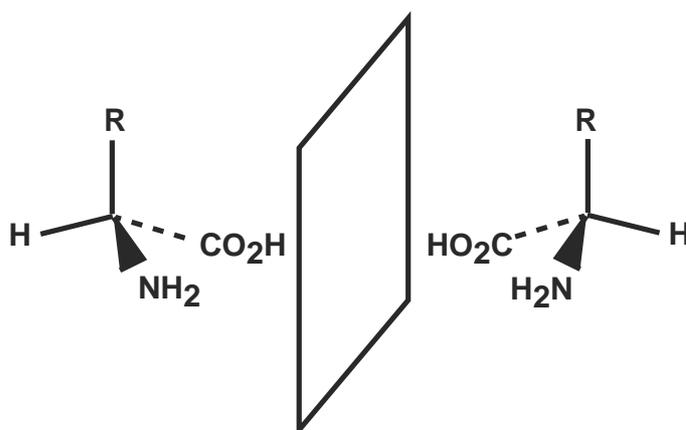


Abbildung 2.13: Spiegelbildliche α -Aminosäuremoleküle.

Chiralität (Händigkeit) spielt in der Natur eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Lebens: In Organismen kommen fast ausschliesslich L-Aminosäuren und D-Zucker vor, Proteine bilden stets rechtsgängige Helices. Der Ursprung dieser Homochiralität ist bis dato ungeklärt, sie ist jedoch offenbar ein wesentlicher Faktor bei der zuverlässigen Selbstorganisation und Selbstreplikation von Biomolekülen. Chiralität ist kein molekulares Phänomen, sondern existiert bereits auf der Ebene von Elementarteilchen: Beim β -Zerfall werden linksgängige Elektronen bevorzugt gebildet. Eine theoretische Beschreibung geht davon aus, dass die elektroschwache Z-Kraft bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen einerseits und Protonen und Neutronen andererseits dafür verantwortlich ist, dass die Parität nicht erhalten wird und es so zu einer Abstoßung von linksgängigen Elektronen durch den Atomkern kommt. Die Größenordnung dieser Kraft ist jedoch zu gering, um bei der Synthese zu nennenswerten Enantiomerenüberschüssen zu führen [50].

In Flüssigkristallen kann Chiralität zu helikalen Überstrukturen der Phasen führen (s. Abb. 2.14). Die Händigkeit dieser Phasen ist unmittelbar an die Händigkeit der chiralen Moleküle gekoppelt: Enantiomere Moleküle führen zu spiegelbildlichen Überstrukturen. Solche Phasen werden zusätzlich mit einem Stern bezeichnet. Chiralität kann auf verschiedene Weise synthetisch in Moleküle eingeführt werden: Der einfachste Weg besteht in der Verknüpfung des Kerns mit chiralen Seitenketten. Aber auch der Kern kann chiral sein: Beispiele sind Zuckerderivate, Helicenderivate und Triphenylenderivate mit einem siebten Substituenten am Kern [51, 52].

Chirale Systeme können auf verschiedene Weisen gebildet werden:

- Die Phase besteht ausschließlich aus chiralen Molekülen. Um eine makroskopische Chiralität beobachten zu können, muss ein Enantiomerenüberschuss vorhanden sein, sonst kompensieren sich die rechts- und linkshändigen Strukturen im Racemat. Dieser Fall entspricht dem historischen Experiment von Louis Pasteur, der durch manuelles Sortieren der spiegelbildlichen Kristalle erstmals die Enantiomere der Weinsäure trennte [53].
- Die Phase besteht weitgehend aus achiralen Molekülen und einer kleinen Menge eines chiralen Dotierstoffes. Dessen Chiralität überträgt sich bei Flüssigkristallen in Form helikaler Strukturen auf die ganze Probe.
- Die Probe besteht ausschließlich aus achiralen Bausteinen, die sich zu chiralen Aggregaten zusammenlagern. In diesen Fällen bilden sich chirale Domänen, die Bilanz über alle Domänen oder Kristalle ergibt keine makroskopische Chiralität. Beispiele hierfür sind Quarz und Natriumchlorat, die enantiomorphe Kristalle bilden, Diharnstoffderivate, die mikrometerlange, helikal verdrillte Fasern bilden [54] und bananenförmige Flüssigkristalle [55]. Bei letzteren lässt sich durch Anlegen von elektrischen Feldern das Ausbilden sehr großer Domänen fördern [56].

Obwohl insbesondere an Systemen, die dem zweiten Fall entsprechen, intensiv versucht wurde [57], aus verschiedenen Chiralitätsmessungen ein universelles Maß für Chiralität zu finden [58, 59], ist es bisher nicht gelungen, aus der Molekülgestalt auf die Größe chiralitätsinduzierter Eigenschaften flüssigkristalliner Phasen zu schließen. In die Freie Energie der Deformation wird ein weiterer Term $hn \cdot (\nabla \times \mathbf{n})$ eingefügt, der die Chiralität der Phase beschreibt:

$$f_{\text{deform}} = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_3[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 - hn \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \quad (2.13)$$

Der Chiralitätsparameter h verschwindet für achirale Systeme. Zwar lässt sich h aus experimentell zugänglichen Größen ableiten, im Allgemeinen jedoch nicht aus der Molekülstruktur [60, 61] voraussagen.

In der chiralen nematischen (cholesterischen) Phase N^* wird sowohl von kalamitischen als auch von diskotischen Molekülen [62] eine Helix senkrecht zum nematischen Direktor ausgebildet. In getilteten smektischen Phasen wie SmC^* rotiert die Projektion des Direktors auf die Schichtebene um die Schichtnormale. Diese helikale Struktur führt dazu, dass einfallendes Licht selektiv reflektiert wird: Stimmt die Wellenlänge λ des Lichts mit der halben Helixganhöhe überein, so

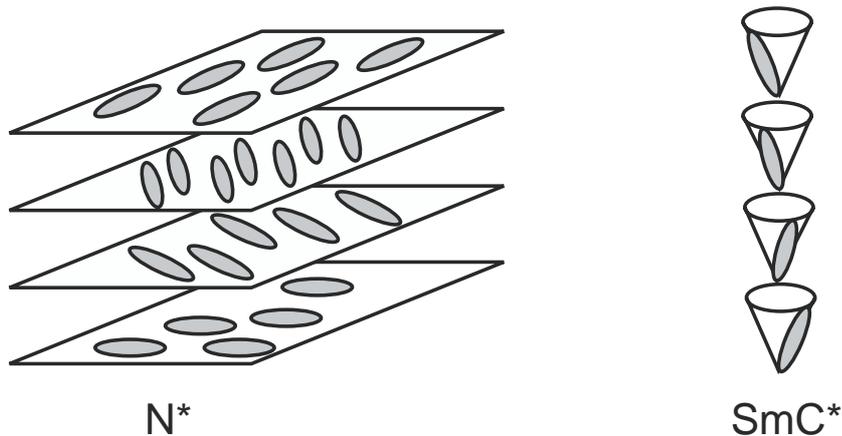


Abbildung 2.14: Helikale Überstrukturen in Flüssigkristallen aus chiralen kalamitischen Molekülen.

wird der Anteil des Lichts reflektiert, dessen Zirkularpolarisation der Händigkeit der Struktur entspricht. Die andere Hälfte wird transmittiert. Dies führt im sichtbaren Bereich zu intensiven, glänzenden Farben. Durch Aufnahme eines Reflexionsspektrums lässt sich die Ganghöhe p bestimmen:

$$\lambda = \bar{n}p \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{\bar{n}^2}} \quad (2.14)$$

Unterschreitet die Helixganghöhe in der cholesterischen Phase einen kritischen Wert, so werden sowohl von kalamitischen als auch von diskotischen Molekülen [63] so genannte Blaue Phasen gebildet. Diese Phasen sind reich an Defekten und zeichnen sich durch mehrdimensionale Verdrillung aus. Ihr Temperaturbereich ist häufig nur wenige Kelvin breit und befindet sich zwischen der cholesterischen und der isotropen Phase.

In kolumnaren Phasen wurden ebenfalls helikale Überstrukturen beobachtet und beschrieben (s. Abb. 2.15): Malthête et al. berichteten erstmals 1982 über spiegelbildliche Texturen kolumnarer Phasen enantiomerer Triphenylenderivate und schlugen eine helikale Struktur vor, in der die Schwerpunkte der Moleküle eine Helix um die Säulenachse herum beschreiben [64]. Levelut et al. untersuchten dieses System mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und fanden heraus, dass die Moleküle ca. 30° gegen die Säulenachse gekippt und gegeneinander um 38° verdreht sind [65]. Aufgrund von Strukturuntersuchungen an chiralen Phthalocyaninderivaten schlugen Nolte et al. eine Struktur vor, in der die Scheibennormale in einer gekippten Phase um die Säulenachse präzediert (Tiltrichtungshelix) [66].

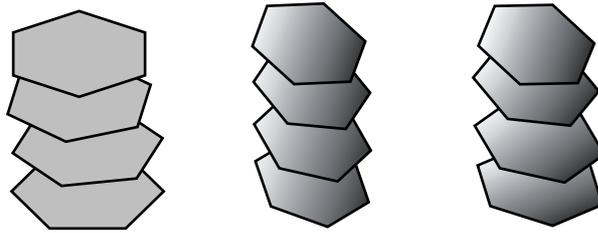


Abbildung 2.15: Helikale Überstrukturen in kolumnaren Phasen. Links: Ungekippte Phase; Mitte: Gekippte Phase; Rechts: Gekippte Phase mit Tiltrichtungshelix

Auch in achiralen Systemen findet man helikal gepackte Überstrukturen: Ein Beispiel mit einer Ganghöhe von 13 \AA in der kolumnaren Phase von Hexaalkyloxytriphenylenen war schon 1979 von Levelut beobachtet worden [36]. 1988 berichteten Heiney et al. von einer ähnlichen Situation in Hexahexylthiotriphenylen [67]: In der Col_{ho} -Phase dieser Substanz fanden sie eine helikale Verdrillung der Säulen im hexagonalen Gitter. Darin wechseln sich Säulen mit korrelierten und solche mit zufälliger Phase und um eine halbe Ganghöhe verschobenen Helices ab.

Eine weitere mögliche Struktur einer chiralen kolumnaren Phase wurde von Lubensky et al. postuliert: Ähnlich einem Seil sind die Kolumnen umeinander verschlungen [61].

2.4 Polarität in Flüssigkristallen

2.4.1 Klassifikation polarer Medien

Bringt man Materie in ein elektrisches Feld [68, 69], so wird sie polarisiert, d. h. in der Probe wird ein dem äußeren Feld E entgegengesetztes Dipolmoment μ_{ind} induziert:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E. \quad (2.15)$$

Der Proportionalitätsfaktor α heißt Polarisierbarkeit und ist eine Eigenschaft der Moleküle der Probe. In Flüssigkristallen ist er in der Regel anisotrop. Makroskopisch beobachtet man eine Änderung der Kapazität C eines Kondensators, wenn sich zwischen den Platten (Fläche A und Abstand d) Materie mit der Dielektrizitätszahl ϵ_r statt eines Vakuums befindet:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (2.16)$$

Der Quotient aus Ladung Q und Plattenfläche A wird als dielektrische Verschiebung D bezeichnet, er ist dem elektrischen Feld proportional:

$$D = \frac{Q}{A} = \epsilon_0 \epsilon_r E. \quad (2.17)$$

Die Polarisation P des Mediums wirkt der Verschiebung D entgegen und ist von der gleichen Dimension, kann aber auch als Dipolmoment pro Volumen verstanden werden:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E. \quad (2.18)$$

Polarisation und dielektrische Verschiebung stehen in folgendem Zusammenhang:

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (2.19)$$

In apolaren Phasen ist die Verschiebung der Ladungen dem äußeren Feld proportional und daher ohne Feld null. Vorhandene molekulare Dipolmomente kompensieren sich nach außen hin. Dies ist beispielsweise auch in der nematischen Phase der Fall, in der sich polare Moleküle im Mittel antiparallel anordnen – der Direktor n ist also apolar.

Bestimmte Kristalle weisen jedoch auch in Abwesenheit eines Feldes eine Polarisation auf⁴. Da diese spontane Polarisation P_s von der Temperatur abhängt, nennt man den Effekt **Pyroelektrizität**. Voraussetzung für deren Auftreten ist eine hinreichend niedrige Symmetrie des Mediums, so dass sich lokale Dipolmomente nicht kompensieren. Es gibt nur zehn Kristallklassen, die diese Voraussetzung erfüllen. Ihnen fehlt ein Symmetriezentrum, so dass eine polare Achse auftritt. In einem Teil der pyroelektrischen Materialien wie Bariumtitanat BaTiO_3 , Kaliumnatriumtartrat $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{KNaO}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und KDP (KH_2PO_4) lässt sich die spontane Polarisation durch ein elektrisches Feld umkehren. Die Polarisation zeigt dabei eine Hysterese, wie sie von der Magnetisierung ferromagnetischer Materialien in magnetischen Feldern her bekannt ist [70, 71]. Diese Gruppe nennt man daher **ferroelektrisch**. Darüber hinaus kennt man Antiferroelektrizität und Ferrielektrizität. In solchen Medien kompensieren sich im feldfreien Zustand lokale Polarisationen ganz oder teilweise nach außen, so dass drei bzw. vier feldabhängige Zustände durchlaufen werden (s. Abb. 2.17).

Pyroelektrika stellen eine Teilmenge von Materialien dar, die durch Anwendung von mechanischer Belastung eine Polarisation oder umgekehrt durch Anwendung eines elektrischen Feldes eine mechanische Verformung zeigen [72].

⁴Die hierdurch zu erwartenden Ladungen an den Enden des Kristalls werden durch unvollständige Isolation und adsorbierte Teilchen usw. kompensiert.

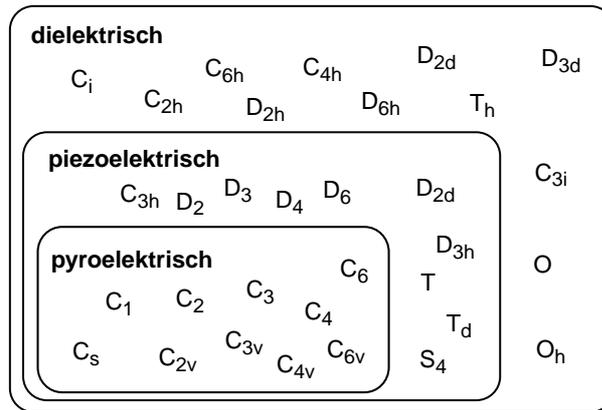


Abbildung 2.16: Symmetrievoraussetzungen für das Auftreten polarer Phasen: Ferroelektrika sind eine Teilmenge der Pyroelektrika, welche wiederum eine Teilmenge der Piezoelektrika sind.

Dieser Effekt ist (in Grenzen) der Feldstärke proportional und wird **Piezoelektrizität** genannt. Er tritt beispielsweise in Quarz, D- und L-Weinsäure sowie Turmalin auf. Die Beziehung zwischen diesen Phänomenen und die notwendigen Symmetrien sind in Abb. 2.16 zusammen gestellt.

Die Suche nach geeigneten Materialien muss zwei Prinzipien als notwendige Voraussetzungen berücksichtigen:

Neumann-Prinzip: Physikalische Eigenschaften eines Mediums sind invariant unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppe des Mediums (F. Neumann 1833).

Curie-Prinzip: Wird ein Medium einer äußeren Kraft unterworfen, so behält es nur die Symmetrieelemente, die es mit der äußeren Kraft gemeinsam hat (P. Curie 1894).

In Festkörpern lassen sich die Symmetrievoraussetzungen durch geeignete Teilgitter realisieren, in denen die Ladungsschwerpunkte ggf. nicht zusammenfallen, so dass polare Achsen entstehen. Wie aber erhält man eine pyro- oder ferroelektrische Flüssigkeit?

2.4.2 Ferroelektrische Flüssigkristalle

Eine isotrope Flüssigkeit hat keine ausgezeichneten Achse, ist also stets apolar. Nematische Flüssigkristalle sind ebenfalls apolar, sie bilden daher keine spontane

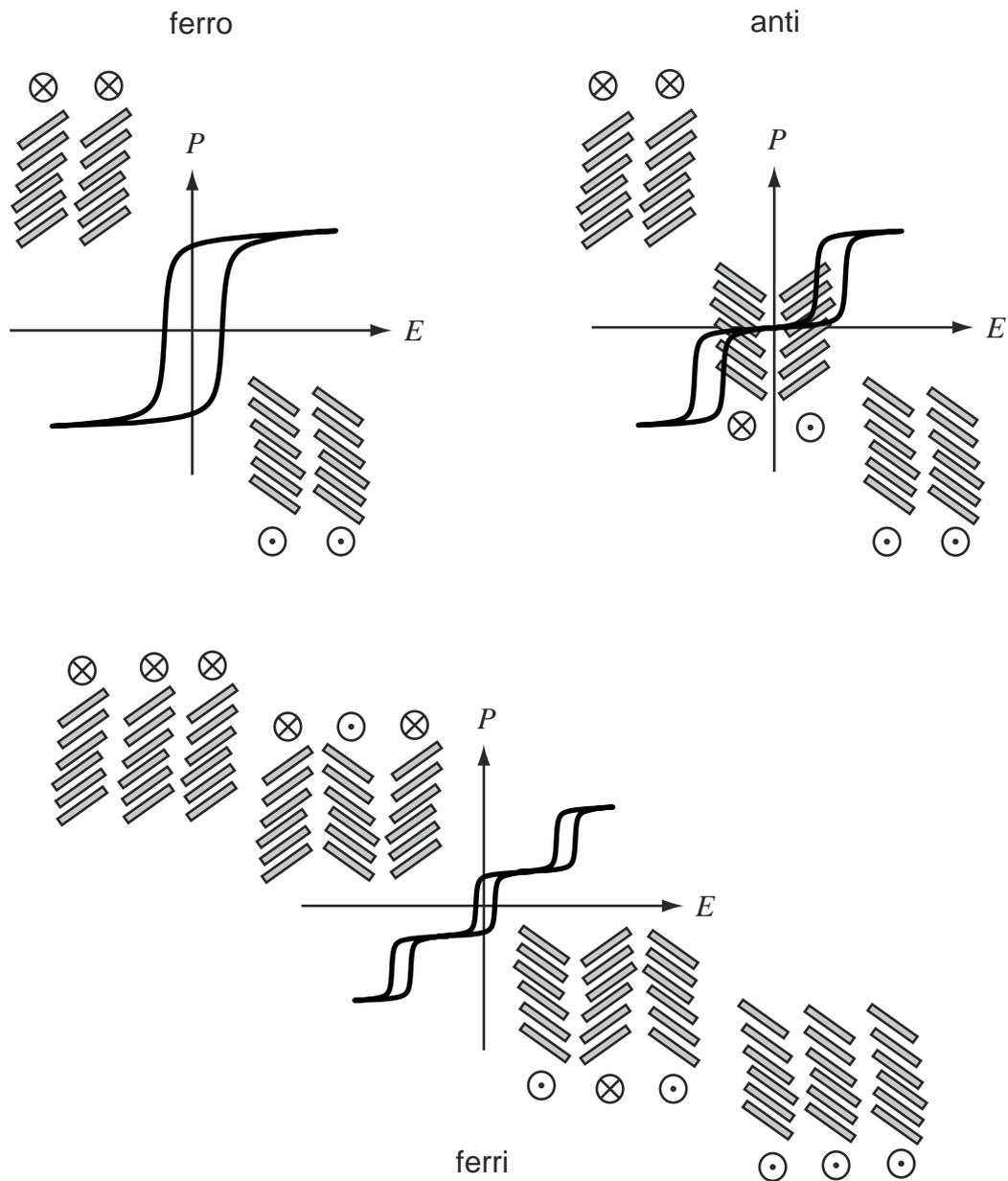


Abbildung 2.17: Hystereseverhalten verschiedener, polarer Phasen (schematisch) im elektrischen Feld senkrecht zur Zeichenebene: Die ferroelektrische Phase (oben links) lässt sich zwischen zwei Zuständen hin- und herschalten, die antiferroelektrische (oben rechts) zwischen dreien und die ferrielektrische (unten) zwischen vier Zuständen. Die Polarisation der jeweiligen Schichten oder Säulen ist angegeben. Die aus dem ferroelektrischen Zustand auf $E = 0$ linear extrapolierte Polarisation wird als spontane Polarisation P_s bezeichnet.

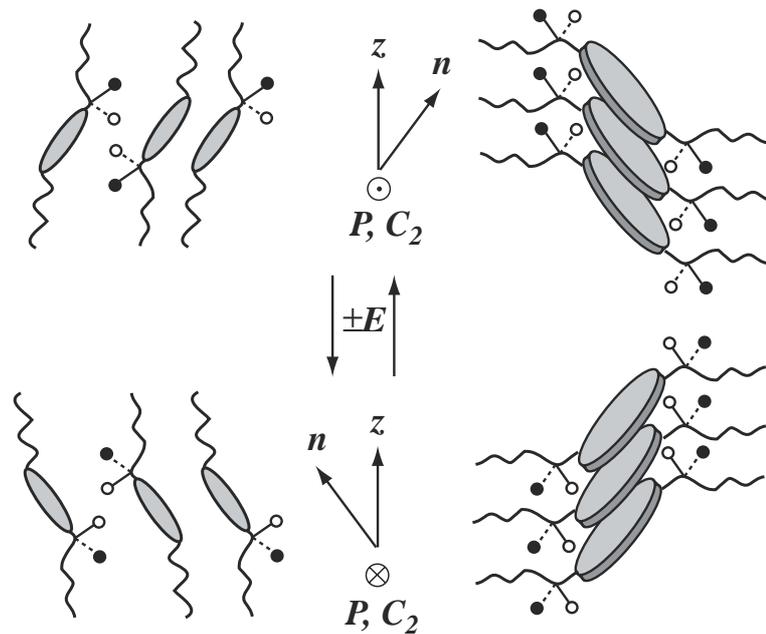


Abbildung 2.18: Zustandekommen einer spontanen Polarisation P und ihre Reorientierung durch ein elektrisches Feld senkrecht zur Zeichenebene in smektischen (links) bzw. kolumnaren Ferroelektrika (rechts). Die offenen und gefüllte Kreise stellen unterschiedlich polarisierende Substituenten dar, die ein molekulares Dipolmoment bewirken. Im rechten Teil sind der Übersicht halber solche Seitenketten weggelassen, die in Richtung des Feldes orientiert sind; ihre Beiträge kompensieren sich.

Polarisation aus. Gleiches gilt für die smektische A-Phase ($D_{\infty h}$) und die hexagonale kolumnare Phase (D_{6h}). Eine Erniedrigung der Symmetrie lässt sich durch Übergang zu gekippten Phasen erreichen: Die smektische C-Phase hat die Punktgruppe C_{2h} ebenso wie eine hexagonale gekippte kolumnare Phase mit homogener Kipprichtung. Unter deren Symmetrioperationen verschwindet eine angenommene Polarisation jedoch. Ein Symmetriebruch kann dadurch herbeigeführt werden, dass man die in diesen Medien vorhandene Spiegelebene entfernt. Dies lässt sich gemäß der Definition von Kelvin dadurch erreichen, dass man chirale Moleküle in diese Phasen einführt. Für die SmC-Phase wurde dies zuerst 1974/75 durch R. Meyer et al. erkannt und experimentell nachgewiesen [73]: Jede Schicht in einer smektischen C-Phase chiraler Moleküle besitzt eine spontane Polarisation senkrecht sowohl zur Schichtnormalen als auch zum Direktor und damit parallel zur C_2 -Achse der Schicht: $P \parallel n \times z$ (s. Abb. 2.18).

Jedoch führt die helikale Überstruktur (vgl. Abb. 2.14) der SmC*-Phase wiederum zu einer Auslöschung der spontanen Polarisierungen der einzelnen smektischen Schichten, da die Schichtpolarisation eine Helix beschreibt. In dünnen Filmen (wenige μm) wird die helikale Struktur unterdrückt und man erhält eine ferroelektrisch schaltbare Probe. Sind die Flüssigkristallmoleküle parallel zu den Zellflächen orientiert und bringt man die Zelle zwischen gekreuzte Polarisatoren, so erhält man ein elektrooptisches Anzeigeelement: Die Lage des Direktors und damit die der optischen Achse der Probe lässt sich durch das elektrische Feld schalten (vgl. Abb. 2.18 und 4.1). [74] Die Helix, nicht aber die spontane Polarisation kann auch in speziellen Mischungen kompensiert werden [75, 76].

Spontane Polarisation und Tiltwinkel sind aneinander gekoppelt: Die Temperaturverläufe dieser beiden Größen sind in der Regel parallel. Das Verhältnis wird als Polarisations-Tiltwinkel-Kopplung bezeichnet und ist in genügender Entfernung vom Phasenübergang weit weniger temperaturabhängig. Molekular betrachtet bedeutet dies, dass ein größerer Tiltwinkel die Rotationsmöglichkeit der Moleküle um ihre lange Achse stärker einschränkt und somit eine bestimmte Konformation eher bevorzugt ist. Dadurch sind mehr chirale Moleküle bezüglich ihres Dipolmoments parallel angeordnet und die Polarisation wächst. Daher verwendet man die spontane Polarisation auch als Ordnungsparameter in ferroelektrischen Flüssigkristallen. Arbeiten von Kremer et al. deuten jedoch weniger auf ein Verlangsamen der Rotation am Phasenübergang SmA-SmC als auf eine Änderung der Orientierungsverteilungsfunktion hin [77].

Die spontane Polarisation ist unmittelbar mit der Chiralität der Moleküle verknüpft: Enantiomere Materialien haben den gleichen Betrag der spontanen Polarisation mit unterschiedlichem Vorzeichen. In Mischungen beobachtet man häufig einen linearen Zusammenhang zwischen Enantiomerenüberschuß und spontaner Polarisation [78]. Im Racemat verschwindet die spontane Polarisation. Ein Modell zur Vorhersage des Vorzeichens und Betrages der spontanen Polarisation einer ferroelektrischen SmC*-Phase wurde von Walba, Clark et al. entwickelt und heißt nach seinem Entstehungsort Boulder-Modell [79, 80]: Die Autoren gehen davon aus, dass der mesogene Kern der calamitischen Moleküle stärker gegen die Schichtnormale gekippt ist als die flexiblen Seitenketten (vgl. Abb. 2.18). Die benachbarten Moleküle bilden eine Art Bindungstasche (wie in Enzymen) als gebogene, zylindrische Umgebung, die eine bestimmte Konformation des calamitischen Moleküls bevorzugt. Die Richtung des molekularen Dipols ist damit festgelegt. Auf diese Weise erhält man die Richtung und eine Größenordnung der spontanen Polarisation.

J. Prost übertrug 1981 die Argumentation von Meyer auf kolumnare Phasen [81]: Demnach haben die einzelnen Kolumnen gekippter kolumnarer Phasen, die aus chiralen Molekülen aufgebaut sind, ebenfalls eine spontane Polarisation senkrecht zu Direktor und Säulenachse, parallel zur C_2 -Achse (s. Abb. 2.18). Zwischenzeitlich wurden Zweifel laut, durch die zweidimensionale Gittersymmetrie sei eine Reorientierung der Kolumnen durch ein elektrisches Feld nicht möglich [65]. Eine theoretische Überlegung von Palffy-Muhoray et al. stützte die Vorhersage Prosts [82]. Der experimentelle Nachweis kolumnarer ferroelektrisch schaltbarer Phasen erfolgte erstmals 1992 durch H. Bock und W. Helfrich [83].

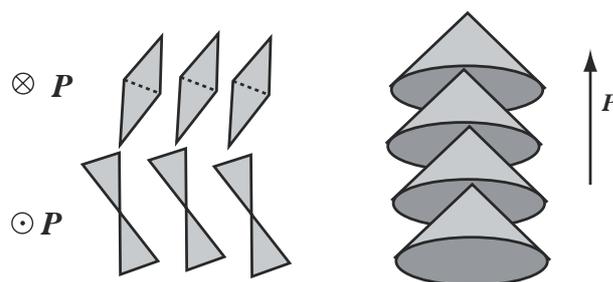


Abbildung 2.19: Polare Ordnung gewinkelter Moleküle in einer getilteten smektischen Phase (links) und hutförmiger Moleküle in einer kolumnaren Phase (rechts).

Auch Ferri- und Antiferroelektrizität sind in Flüssigkristallen realisierbar. Antiferroelektrizität tritt auf, wenn sich die Schicht- bzw. Säulendipole ohne Feld kompensieren. Dies ist in SmC-Phasen durch ein Alternieren des Tiltwinkels von Schicht zu Schicht möglich [84]. Der ferrielektrische Zustand wird durch eine Drehung der Tiltrichtung um ca. 60° von Schicht zu Schicht realisiert. In kolumnaren Phasen können komplexe Gitterstrukturen zu Grunde liegen.

Eine weitere Möglichkeit des Symmetriebruchs gekippter Phasen besteht bei gewinkelten Molekülen (s. Abb. 2.19). Kürzlich lösten Takezoe et al. weltweites Interesse mit ihrer Entdeckung aus, dass getiltete smektische Phasen spezieller achiraler, gewinkelter Moleküle (anti-) ferroelektrisch schaltbar sind [85]. Kurz zuvor hatten Bustamente et al. ein achirales antiferroelektrisches flüssigkristallines Polymer vorgestellt [86]. Offensichtlich kommt hier durch die Packung der Moleküle eine polare Ordnung in der Schicht und damit ein chirales System zustande [87, 55].

Das diskotische Analogon dieser gewinkelten Moleküle sind hutförmige Verbindungen wie Tribenzocyclononen. Für diese Verbindungsklasse wurde ein un-

gewöhnlicher Schaltmechanismus vorgeschlagen: Durch Konformationsänderung kann das Molekül wie ein Regenschirm umklappen. Ersetzt man in der in Abb. 2.2 unten rechts gezeigten Struktur nur jeden zweiten Rest R pro Benzolring durch einen von H verschiedenen Rest, so erhält man eine chirale Verbindung. Deren Racemisierungsgeschwindigkeit (Halbwertszeit ca. 20 min bei 130 °C) und daraus die Aktivierungsenergie für diesen Prozess wurde in der kolumnaren Phase zu ungefähr 130 kJ/mol bestimmt [88]. Untersuchungen an einigen solchen Verbindungen werden in Abschnitt 3.1.6 referiert.

Kapitel 3

Stand der Forschung

3.1 Schaltbare kolumnare Phasen

3.1.1 Dibenzopyrenderivate

Die ersten diskotischen Materialien mit einer ferroelektrisch schaltbaren kolumnaren Phase waren das in Abb. 3.1 abgebildete Dibenzopyrenderivat und sein um eine Methylengruppe kürzeres Homologes. Sie wurden 1992 von H. Bock und W. Helfrich vorgestellt [83]. Durch weitere Arbeiten konnte das Schaltverhal-

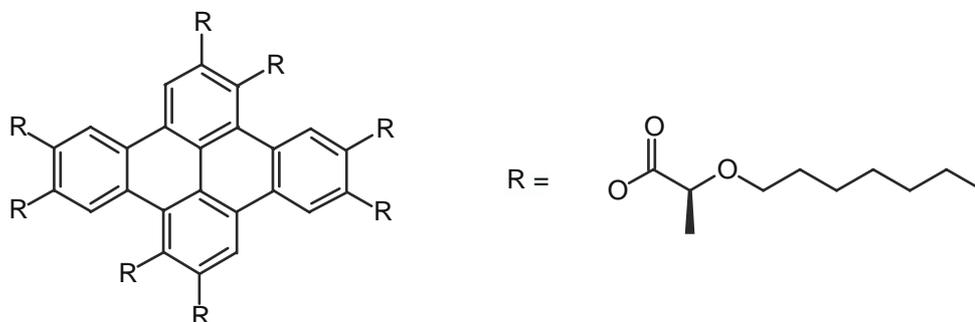


Abbildung 3.1: Dibenzopyrenderivat Dm7 oder D8m*10 (Kr 80 Col 115 Iso)

ten genauer charakterisiert werden [89, 90]: Die Schaltzeiten liegen im Millisekundenbereich und zeigen eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit. Der Schaltprozess ist auch unter einer Dreieck- oder Sinusspannung bistabil. Bei einer Feldstärke von ca. $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ zeigt der kolumnare Flüssigkristall eine feldinduzierte Phasenumwandlung. Unterhalb der Umwandlungsfeldstärke E_c beträgt der Kippwinkel ca. 24° , darüber ca. 37° . Die spontane Polarisierung verdreifacht sich an

der Schwelle von 60 nC/cm^2 auf 180 nC/cm^2 . Die Doppelbrechung des Materials steigt dabei stark an. Aus diesen Daten leiteten die Autoren einen ersten Vorschlag für die Gitterstruktur der schaltbaren Phase ab und errechneten einen molekularen Kippwinkel von 44° .

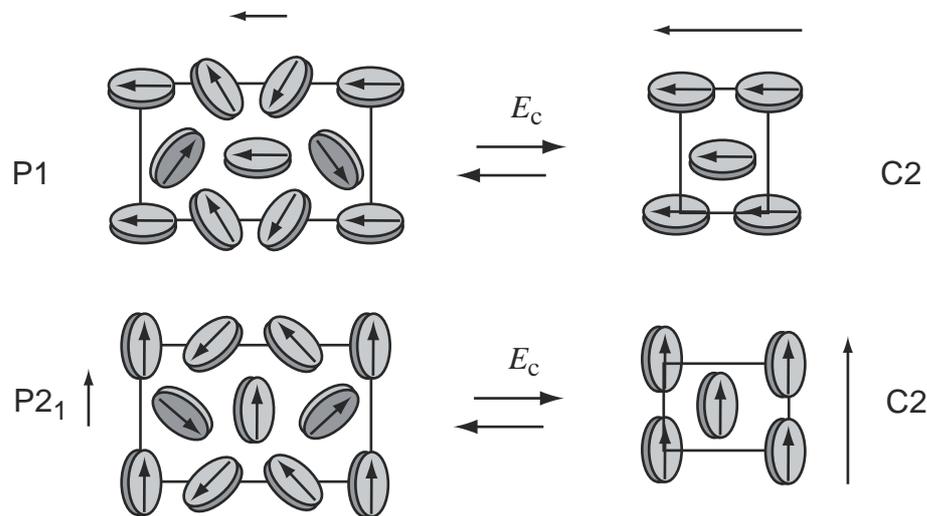


Abbildung 3.2: Zwei mögliche Modelle der Tief- und Hochfeldphase von Dm7 mit Angabe von Symmetrie und spontaner Polarisation [91].

Perova et al. fanden mittels unpolarisierter IR-Spektroskopie, dass die Absorption durch den Kern der Moleküle nicht von der Feldstärke abhängt, wohl aber die der Carbonylfunktionen: Sie nimmt beim Übergang von der Tief- zur Hochfeldphase sprunghaft ab. Dieses Ergebnis kann nicht vollständig durch das ursprüngliche Strukturmodell von Bock und Helfrich erklärt werden. Es wurde auch eine Temperaturabhängigkeit der Absorption beobachtet, die jedoch nicht interpretiert werden konnte [92].

Später wurde versucht, durch Röntgenstrukturanalyse und Rasterkraftfeldmikroskopie die Gitterstruktur direkt aufzuklären. Die Tieffeldphase hat eine komplexe Struktur aus Säulendrillingen in einer rechteckigen, fast hexagonalen Elementarzelle mit mindestens sechs Säulen, die jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Es sind nur solche Gitter mit den Messungen kompatibel, die eine Polarisation von $1/3$ der maximal möglichen aufweisen. Die Hochfeldphase muss daher eine einheitliche Tiltrichtung (C2-Symmetrie) haben [91]. Zwei mögliche Strukturen sind in Abb. 3.2 gezeigt.

Kitzerow und Bock untersuchten in Poly(vinylbutyral) polymer dispergiertes Dm7 (ca. 1:1) [93]. Sie erhielten flüssigkristalline Tröpfchen von rund $1 \mu\text{m}$

wird [94]. Das Gitter besteht demnach aus Säulendringlingen, deren Helices um jeweils 120° phasenverschoben sind.

Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigen den Gittertyp, sind aber nicht mit der postulierten Kipprichtungshelix in Einklang zu bringen [91].

3.1.3 Phenanthrenderivate

Kurz nachdem mit dem Dibenzopyrenderivat Dm7 (s. Abschnitt 3.1.1) die erste kolumnare ferroelektrisch schaltbare Verbindung bekannt geworden war, konnten Scherowsky und Chen schaltbare chirale Phenanthrenderivate vorstellen. Obwohl diese Moleküle keine sehr ausgeprägt flächige Struktur haben (s. Abb. 3.4), weisen sie doch bei geeigneter Substitution kolumnare Mesophasen auf: Die pentasubstituierten Phenanthrene Ph1 haben Klärpunkte von 51 (Ph1-a₅) bzw. 75 °C (Ph1-b₅), von den hexasubstituierten hat nur Ph1-b₆ eine kolumnare Phase, die zwischen -12 und $+145$ °C stabil ist. Alle drei Verbindungen sind elektrooptisch schaltbar. Einige sechsfach Alkanoyloxy-substituierte Ph1-Derivate zeigen monotrope kolumnare Phasen (bei 5-7 Methylengruppen). Die hexasubstituierten Phenanthrene Ph2 haben Klärpunkte von 131 (Ph2-a₆) bzw. 138 °C (Ph2-b₆).

Die Autoren untersuchten das elektrooptische Schaltverhalten von zwei Mischungen: Die von Ph1-a₆ mit einem mit sechs n-Octanoyloxy-Seitenketten substituierten Ph1 zeigt einen polaren linearen elektrooptischen Effekt mit $1^\circ/(V/\mu\text{m})$ bei 70 °C, bei 30 °C kann der Effekt ab 2 V/ μm beobachtet werden und hat Schaltzeiten im Sekundenbereich [96]. Eine 85:15-Mischung aus Ph1-a₆ und dem nicht

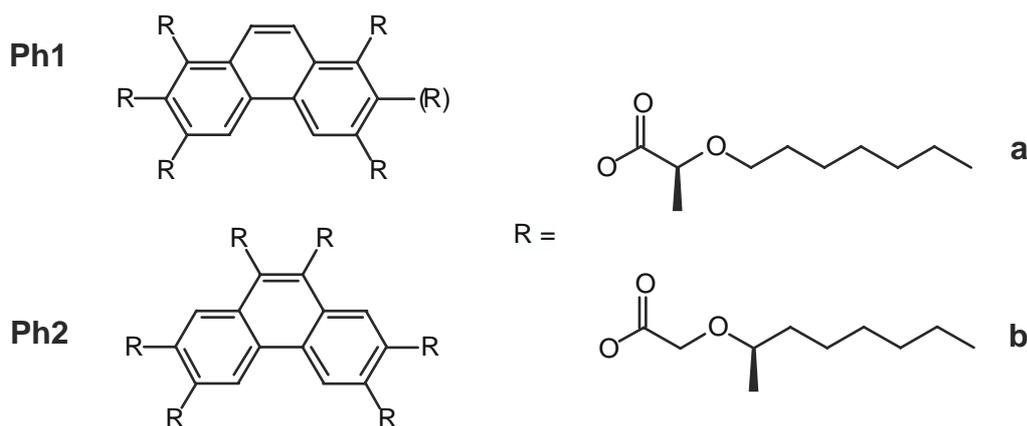


Abbildung 3.4: Phenanthrenderivate Ph1 und Ph2 mit verschiedenen Substitutionsmustern

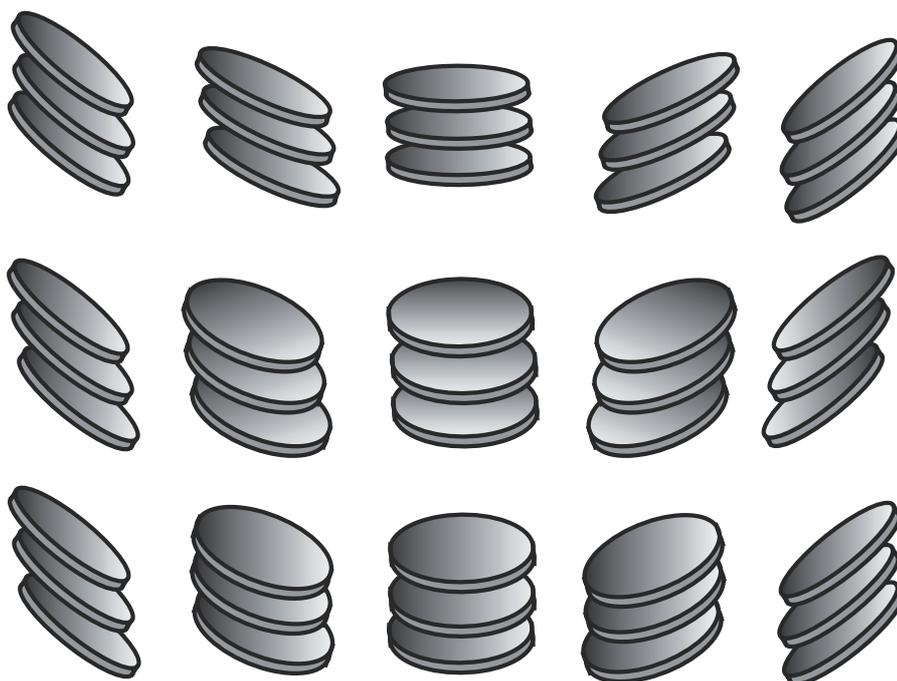


Abbildung 3.5: Drei mögliche Schaltprozesse in kolumnaren Mesophasen (nach Lit. [95]).

mesogenen Ph₂-a₆ (M4: K 68 Col 74 Iso) zeigt einen elektrooptischen Effekt, der durch drei Zustände charakterisiert ist: positive und negative Spannung sowie feldfrei. Der Kippwinkel steigt mit dem Feld rasch an und ist oberhalb von $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ konstant bei Werten um 40° und nimmt mit der Temperatur ab. Die Transmissionskurve bei anliegender Dreiecksspannung ist nicht linear, jedoch ohne ausgeprägte Bistabilität. Die Stromantwort zeigt einen Polarisationspeak, der einer spontanen Polarisation von ca. $50 \text{ nC}/\text{cm}^2$ entspricht. Die Schaltzeit liegt in der Größenordnung von 20 ms und nimmt mit der Temperatur und der elektrischen Feldstärke ab [97].

Die Struktur der Mischung M4 wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt: Die kolumnare Phase hat eine hexagonale Struktur mit einer Säule pro Elementarzelle. Die Tiltrichtung und damit die Säulenpolarisation zeigt also in Abwesenheit eines Feldes keine Orientierungsfernordnung. Das Anlegen eines Feldes führt zu einer Parallelausrichtung der Säulenpolarisationen und die Struktur wird vermutlich zentriert rechteckig [98].

Chen diskutiert drei verschiedene Schaltmechanismen für die Reorientierung der Moleküle in ferroelektrisch schaltbaren kolumnaren Phasen (s. Abb. 3.5): Das

Schalten durch einen ungetilteten Zustand und das Schalten durch Präzession um 180° um die Säulenachse herum entweder mit oder ohne Rotation um die kurze Molekülachse ebenfalls um 180° [95]. Dies ist jedoch nur bei biaxialen Molekülen überhaupt unterscheidbar.

3.1.4 Indenoisochinolinderivate

Das in Abb. 3.6 gezeigte Indeno[1,2,3-*i,j*]isochinolinderivat zeigt einen polaren, feldabhängigen elektrooptischen Effekt in der kolumnaren Phase. Der Kippwinkel beträgt 44° bei $4 \text{ V}/\mu\text{m}$. Ein Polarisationsstrom wurde nicht beobachtet, eine Schaltzeit nicht angegeben. Aus der Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung

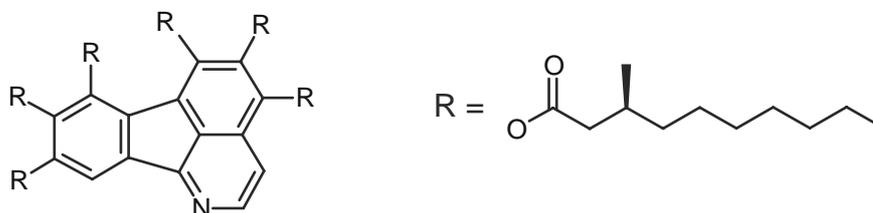


Abbildung 3.6: Isochinolinderivat: Col 25 Iso

wurde ein hexagonales Gitter gekippter ungeordneter Säulen abgeleitet [99].

3.1.5 Metallomesogene

Metallorganische Verbindungen mit geeigneter Formanisotropie können flüssigkristalline Phasen ausbilden [100, 101]. An einem polymer dispergierten kolumnaren Dibenzotetraaza[14]annulenkomples konnte ein optischer Speichereffekt nachgewiesen werden [102]. Serrano, Sierra et al. machten sich auf die Suche nach chiralen kolumnaren Komplexverbindungen mit schaltbaren Mesophasen: Die von ihnen synthetisierten Materialien¹ (s. Abb. 3.7) zeigen kolumnare Mesophasen im Bereich von unterhalb -20°C bis zu fast 150°C (je nach Metall und Kettenlänge).

Sowohl Messungen der Röntgenbeugung als auch des Circular dichroismus deuten auf die Existenz einer helikalen Struktur in den Vanadylkomplexen, die

¹Genau genommen handelt es sich um Mischungen, da die *cis*- und *trans*- Isomere nicht getrennt wurden, laut ¹H-NMR-Spektren aber zumindest in den Pd-Komplexen etwa im Verhältnis 1:1 vorliegen.

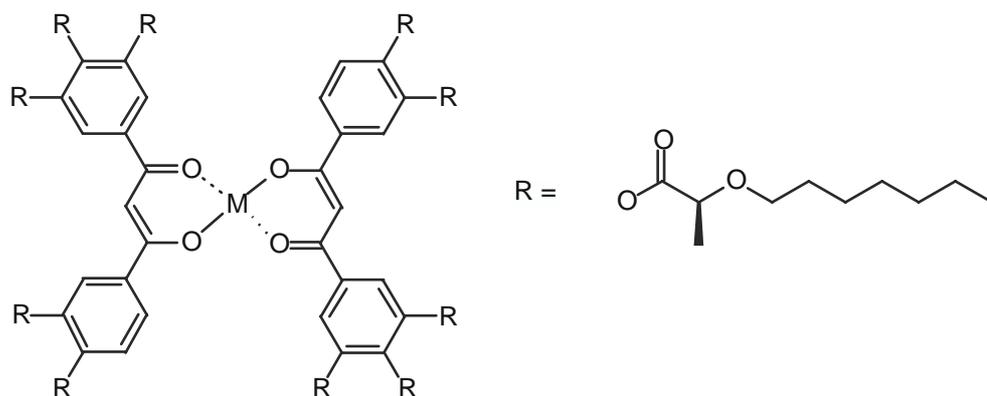


Abbildung 3.7: Planare β -Diketonatkomplexe mit $M = V(IV)O, Cu(II), Pd(II)$. Es ist nur das *trans*-Isomere abgebildet.

durch Tempern noch verstärkt wird und durch eine doppelte Helix (Kipprichtung und Molekülschwerpunkte) erklärt werden kann. Auch im dielektrischen Spektrum deutet einer der beobachteten Prozesse auf eine helikale Struktur hin [103].

Der elektrooptische Schaltprozess ist durch einen sehr großen Kippwinkel von ca. 40° und Schaltzeiten im Bereich von 1 s charakterisiert. Weder eine Bistabilität noch eine Polarisationshysterese wurden gezeigt. Die publizierten Transmissionskurven unter Rechteckspannung deuten auf ein unvollständiges Schalten hin. [104, 105]

Eine interessante Klasse achiraler Verbindungen mit kolumnaren Mesophasen wurde kürzlich von Swager et al. untersucht (s. Abb. 3.8): Der achirale Vanadylkomplex mit Dodecylseitenketten zeigt in der Col_{ro} -Phase u. a. eine Polarisationshysterese, jedoch kein optisches Schaltverhalten. [106]

3.1.6 Hutförmige Moleküle

Hutförmige Moleküle bilden kolumnare Phasen, die auch ohne Chiralität eine polare Ordnung ausbilden sollten (vgl. Abb. 2.19).

Jákli et al. fanden, dass sich die homöotrop orientierte kolumnare Phase des in Abb. 3.9 gezeigten Trisbenzocyclononens mit einer Schaltzeit im Bereich mehrerer Sekunden hin- und herschalten lässt. Der Prozess wird im Gegensatz zu den oben diskutierten diskotischen Molekülen nur beobachtet, wenn der Direktor senkrecht zu den Elektroden orientiert ist: Im Polarisationsmikroskop sieht man dann nach Feldumkehr ein Schalten von schwarz über doppelbrechend zurück nach schwarz.

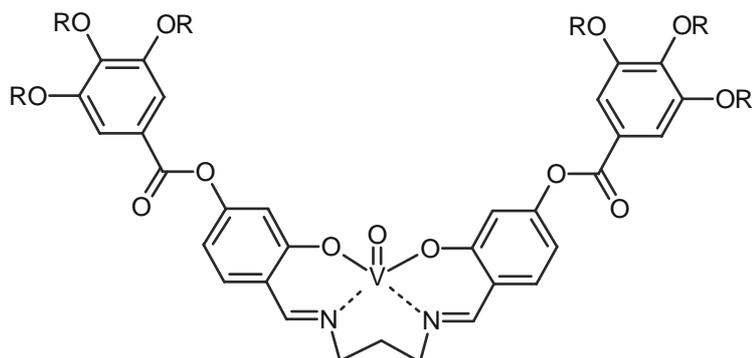


Abbildung 3.8: Vanadylkomplexe mit $R = C_{12}H_{25}$: K 97 Col_{ro} 141 Col_{rd} 158 Col_{hd} 182 Iso; $R = C_{14}H_{29}$: K 90 Col_{ro} 135 Col_{hd} 188 Iso

Es wird ein Polarisationsstrom gemessen, der einer spontanen Polarisation von maximal 1000 nC/cm^2 entspricht. Die Autoren interpretieren den Schaltprozess durch die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung in der Probe [107]. Eine Veresterung mit racemischen Seitenketten ergibt eine Verbindung, an der ebenfalls schaltbare Eigenschaften in der kolumnaren Phase beobachtet wurden [99].

Ein ähnliches Molekül mit vier Benzolringen, namentlich Oktaheptyloxytetrabenzocyclododecatetraen, zeigt ebenfalls eine kolumnare Phase, jedoch ist die bevorzugte Konformation nicht die Hutform [108].

3.2 Dynamik in kolumnaren Phasen

Über eine Glasbildung aus der kolumnaren Phase monomerer diskotischer Mo-

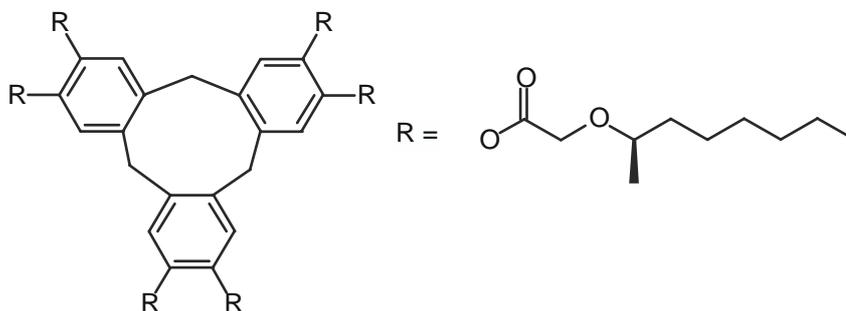


Abbildung 3.9: Hutförmiges Trisbenzocyclononenderivat: Col 172 Iso.

leküle wurde erstmals von Spiess et al. berichtet. Sie untersuchten die Eigenschaften eines Triphenylenderivats mit fünf Pentyloxy- und einer chiralen 2-Chlor-2-methyl-pentanoyloxy-Seitenkette mit einer kolumnaren Phase Col_{ho} zwischen 182 und -45 °C. Sie kristallisiert nicht, sondern erstarrt glasartig. Die Autoren fanden zwei dielektrische Relaxationsprozesse, von denen der tieferfrequente nur in der kolumnaren Phase zu beobachten ist und am Glasübergang verschwindet. Der andere ist über den Übergang hinweg zu beobachten und zeigt ein Arrhenius-Verhalten. Mit Hilfe der 2H -NMR-Spektroskopie ordneten sie den ersten der Rotation des Moleküls um die Säulenachse, den zweiten einer Bewegung der Esterfunktion zu [109]. Weitere Untersuchungen an diesem System zeigten, dass die Anwesenheit einer Esterfunktion für die Ausbildung des Glaszustandes wesentlich ist. Eine helikale Struktur konnte jedoch nicht sicher nachgewiesen werden [110].

Spätere Arbeiten von Groothues et al. zeigen ebenfalls zwei Relaxationsprozesse in verschiedenen glasbildenden Triphenylen- und Benzolderivaten mit einer oder sechs Esterfunktionen [111, 112]. Die Aktivierungsenergie für die Relaxation des Esters liegt bei rund 40 kJ/mol.

Bei der Untersuchung einer chiralen metallorganischen Verbindung konnte ein dritter Relaxationsprozess beobachtet werden, der mit der kollektiven Fluktuation einer Helixstruktur erklärt wurde [103].

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Polarisationsmikroskopie

Das wichtigste Werkzeug in der Flüssigkristallforschung ist ohne Zweifel das Polarisationsmikroskop, wie es auch schon von Lehmann eingesetzt wurde. Es handelt sich dabei um ein Mikroskop, bei dem über und unter dem Objektisch (meist drehbare) Linearpolarisatoren angebracht sind. Die häufigste Beobachtungsweise ist die mit gekreuzten Polarisatoren. Dadurch trifft linear polarisiertes Licht auf das Objekt. Isotrope Objekte ändern die Polarisationsrichtung des Lichts nicht und es dringt kein Licht durch den um 90° dazu gedrehten zweiten Polarisator (Analysator).

Viele Kristalle haben jedoch eine anisotrope Struktur wie auch die meisten Flüssigkristalle. Daraus resultiert eine Anisotropie der optischen Eigenschaften, d. h. des Brechungsindex n . Bei uniaxialen Medien gibt es zwei Brechungsindices und eine ausgezeichnete Richtung entlang derer sich das Medium isotrop verhält, die sogenannte optische Achse – in Flüssigkristallen ist dies der Direktor. Trifft Licht, das parallel zur optischen Achse polarisiert ist, auf die Probe, so wird es mit einem Brechungsindex n_{\parallel} gebrochen, der in anisotropen Medien von dem Brechungsindex senkrecht zur optischen Achse n_{\perp} verschieden ist. Man definiert die Brechungsindexanisotropie oder Doppelbrechung

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}. \quad (4.1)$$

Ist die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts nicht parallel zur optischen Achse, so wird es in zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtstrahlen aufgespalten, die das Medium mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durchqueren.

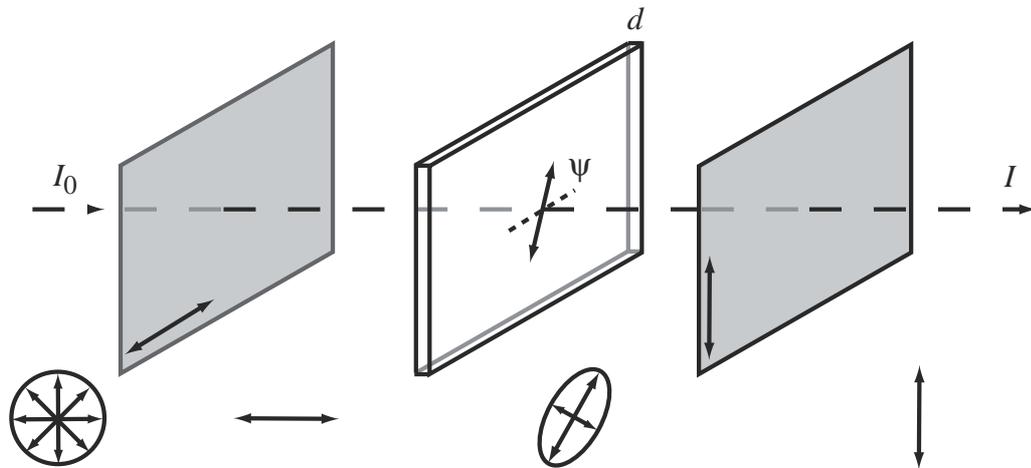


Abbildung 4.1: Transmission von Licht durch eine doppelbrechende Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren, darunter die jeweiligen Polarisationszustände des Lichts.

Beim Verlassen der Probe haben die beiden Strahlen einen Gangunterschied Γ , der von der Doppelbrechung Δn und der Dicke der Probe d abhängt:

$$\Gamma = \Delta n \cdot d \quad (4.2)$$

Die beiden Strahlen interferieren zu elliptisch polarisiertem Licht mit einer charakteristischen Interferenzfarbe. Dadurch gelangt Licht im Gegensatz zu isotropen Medien auch durch den Analysator (s. Abb. 4.1). Die Intensität I des durch diese Anordnung transmittierten Lichts der Wellenlänge λ beträgt bei einem Winkel ψ zwischen dem Polarisator und der optischen Achse der Probe

$$I = I_0 \sin^2(2\psi) \sin^2 \frac{\pi\Gamma}{\lambda}. \quad (4.3)$$

Liegt also die optische Achse des Objekts parallel oder senkrecht zum Polarisator, so kommt es trotz Doppelbrechung zur Auslöschung, da das einfallende Licht dann nur einen einzigen Brechungsindex erfährt. Das Interferenzbild mit den für die jeweilige Phase typischen Strukturen (Direktorfeld) und Defekten nennt man Textur.

Wird die Probe mittels eines Heiztisches temperiert, so können mit Hilfe des Polarisationsmikroskops anhand der charakteristischen Texturen und deren Änderungen Phasenübergänge detektiert und eine erste Zuordnung der Phasenstrukturen durchgeführt werden. Man unterscheidet zwei prinzipielle Konfigurationen:

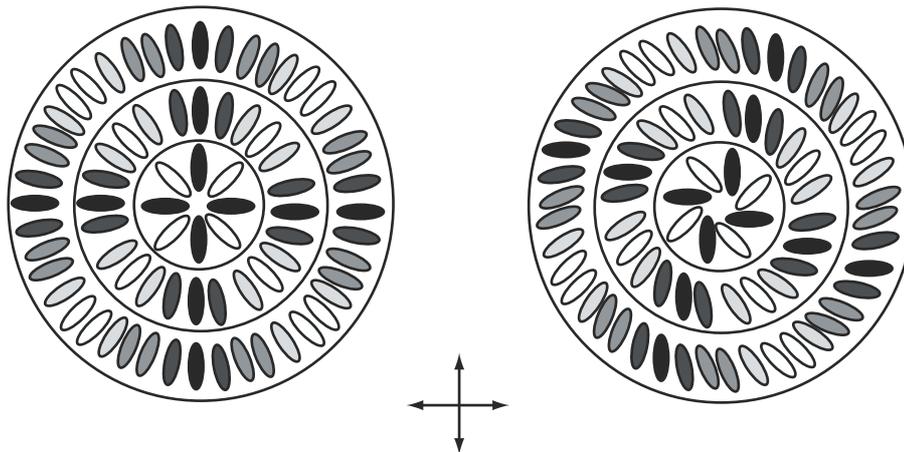


Abbildung 4.2: Auslöschungsrichtungen in der Fächertextur planar orientierter kolumnarer Phasen in der Umgebung von 2π -Disklinationen links ohne und rechts mit Kippung des Direktors um einen Winkel $\theta = 20^\circ$ gegen die Säulenachse. Blick in Richtung der Ausbreitung des Lichts.

Planare Orientierung: Der Direktor und damit die optische Achse steht senkrecht zur Einfallsrichtung des Lichts, also parallel zur Ebene des Objekttisches.

Homöotrope Orientierung: Der Direktor (bei gekippten Phasen die Schichtnormale bzw. Säulenachse) ist parallel zur Einfallsrichtung des Lichts.

In planarer Orientierung beobachtet man in kolumnaren Phasen häufig eine Fächertextur. Diese kommt dadurch zustande, dass die Säulen sich um Kristallisationskeime herum zu Disklinationen winden. Sind die Moleküle um einen Winkel gegen die Säulenachse gekippt, so sind die schwarzen Fächer (Auslöschungsrichtungen) um diesen Winkel gegen die Polarisationsrichtungen von Polarisator und Analysator gekippt (s. Abb. 4.2).

4.2 Thermoanalyse

Zur Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien wird häufig die Thermoanalyse eingesetzt. Für die vorliegenden Untersuchungen stand eine Perkin-Elmer DSC 7 zur Verfügung. DSC steht für *Differential Scanning Calorimetry*. Bei diesem Verfahren werden wenige Milligramm der Probe in einem Aluminiumpfännchen sowie eine Referenzprobe mit konstanter Heizrate (ty-

pischerweise $\dot{T} = 3 \text{ K/min}$) aufgeheizt oder abgekühlt. Messgröße ist die hierfür notwendige Heizleistung \dot{Q} . Je nach Art der Umwandlung findet man im Heizlauf am

Übergang 1. Ordnung bei endothermen Vorgängen ein Signalmaximum. Des-
sen Ansatz wird als Umwandlungstemperatur notiert. Aus der Fläche unter
der Kurve lässt sich die Umwandelungsenthalpie ΔH bei der Umwandlungs-
temperatur berechnen: Sei t_1 die Zeit kurz vor der Umwandlung, t_2 danach,
dann gilt nach Abzug der Basislinie:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}(t) dt. \quad (4.4)$$

Übergang 2. Ordnung: eine Stufe, aus deren Höhe sich die Änderung der Wär-
mekapazität ΔC_p am Übergang berechnen lässt:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta \dot{Q}}{\dot{T}}. \quad (4.5)$$

Glasübergang: Ebenfalls eine Stufe bei der Glastemperatur.

Die angegebenen Beziehungen gelten nach Korrektur der Basislinie. Die an der
Abszisse aufgetragene Temperatur wird nicht gemessen, sondern aus der Heizrate
berechnet. Das Gerät wird gelegentlich durch Standardmessungen kalibriert.

4.3 Elektrooptische Methoden

Da der Direktor und damit die optische Achse eines Flüssigkristalls durch elektri-
sche Felder beeinflusst werden kann, sind auf diese Weise elektrooptische Effekte
[113] realisierbar. Im Folgenden wird erläutert, wie die charakteristischen Eigen-
schaften eines elektrooptisch schaltbaren kolumnaren Flüssigkristalls bestimmt
wurden. Dazu wurden Apparaturen verwendet, die in der Arbeitsgruppe Heppke
für die Untersuchung smektischer Phasen aufgebaut worden sind.

4.3.1 Kippwinkel

Der Kippwinkel wird aus der Textur einer Flüssigkristall-Probe im Polarisations-
mikroskop bestimmt. In der kolumnaren Phase wird eine Rechteckspannung an-
gelegt und die Änderung der Textur beobachtet. Da die optische Achse mit dem

Direktor des Flüssigkristalls zusammenfällt, lässt sich anhand der Änderung der Auslöschungsrichtung die Bewegung des Direktors verfolgen. Beim Umpolen des Feldes ändert der Direktor seine Lage von θ nach $-\theta$ um 2θ , den Schaltwinkel oder doppelten optischen Kippwinkel.

Die Bestimmung erfolgt bei homogen orientierten Proben durch synchrones Drehen der gekreuzten Polarisatoren und Auffinden der Stellungen minimaler Intensität bei positivem und negativem Feld. Eine homogene Orientierung lässt sich durch manuelles Scheren eines kolumnaren Flüssigkristalls während des Abkühlens aus der isotropen Phase erreichen. Die hierzu verwendete Zelle besteht aus zwei Glassubstraten, die entweder durch Auseinandernehmen und Beschneiden einer E.H.C.-Zelle oder aus selbst geätzten und oxidierten InSn-beschichteten Gläsern hergestellt wird. Die Zelldicke wird durch entsprechende Abstandshalter eingestellt, die direkt in den Flüssigkristall eingestreut werden. Erscheinen diese im Polarisationsmikroskop isotrop, so kann der Elektrodenabstand als gleich dem

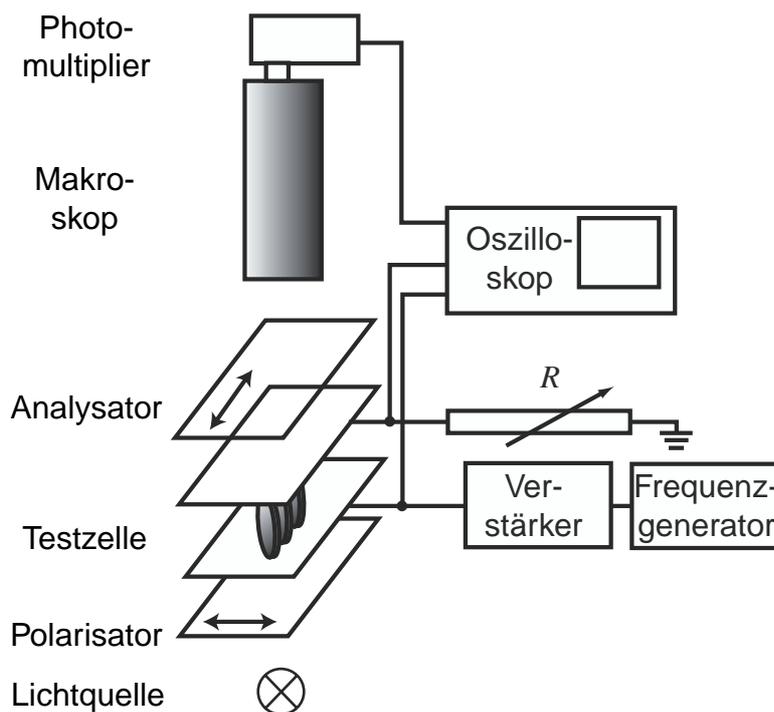


Abbildung 4.3: Messaufbau für elektrooptische Untersuchungen: Oszilloskop, Frequenzgenerator und die Stellung der Polarisatoren können durch einen Computer gesteuert bzw. ausgelesen werden. Der Photomultiplier kann auch gegen eine (Video)kamera ausgetauscht werden.

Durchmesser der Spacer gelten. Aufgrund der hohen Viskosität der kolumnaren Phase ist es nicht nötig, die Zelle mit Klebstoff zu fixieren. Diese Methode der Winkelbestimmung lässt sich rechnergesteuert durchführen, kann aber leider bei kolumnaren Flüssigkristallen nur selten angewendet werden.

Stets leicht durchzuführen aber etwas weniger empfindlich ist die Beobachtung der Fächertextur einer planar orientierten Probe (s. Abb. 4.2). Dazu wird die Substanz in der isotropen Phase mittels Kapillarkraft in eine Testzelle gefüllt, die aus Glasplatten mit transparenten Elektroden aus Indium-Zinn-Oxid (ITO, z.B. E.H.C. Co., Japan) besteht. In einer planar orientierten kolumnaren Phase rotieren die Fächer beim Umpolen des Feldes scheinbar um den zentralen Defekt herum. Die Texturen bei positivem und negativem Feld werden per Videoaufzeichnung oder fotografisch dokumentiert. Der Winkel zwischen Auslöschungsrichtungen bei positiver und negativer Spannung ist gerade gleich dem doppelten Kippwinkel. Bei Kippwinkeln über $22,5^\circ$ ist zunächst eine Übersichtsmessung mittels der zweiten Methode notwendig, da die erste zwischen Kippwinkeln von θ und $\theta + 22,5^\circ$ nicht unterscheiden kann. Verstärkt man nachträglich den Kontrast der aufgenommenen Bilder bis nur noch zwei Farben übrig sind, erleichtert dies die Winkelbestimmung erheblich.

4.3.2 Spontane Polarisation

Die spontane Polarisation kann mit Hilfe der Umkehrstrommethode oder der Diamant-Brückenmethode aus der Höhe der Polarisationshysterese bestimmt werden. Bei beiden Methoden wird die Probe aufgrund von Kapillarkräften in der isotropen Phase in eine Testzelle gefüllt (hier: kommerzielle Testzellen der Firma E.H.C., Japan, bestehend aus Glas mit transparenten Elektroden aus Indium-Zinn-Oxid ITO). Durch geeignete thermische und/oder elektrische Behandlung wird dann dafür gesorgt, dass die Polarisation in der kolumnaren Phase senkrecht zu den Elektroden steht. Bei der Umkehrstrommethode legt man dann eine Dreiecksspannung an die Probe, zu der ein Widerstand R in Reihe geschaltet ist (s. Abb. 4.3). Die Stromantwort zeigt dabei ein Maximum, aus dessen Fläche sich nach Abzug des kapazitiven und Leitfähigkeitsanteils die spontane Polarisation bestimmen lässt. Aus dem Spannungsabfall $U(t)$ über den Messwiderstand R lässt sich die spontane Polarisation berechnen:

$$P_s = \frac{1}{2RA} \int_{\text{Peak}} U(t) dt. \quad (4.6)$$

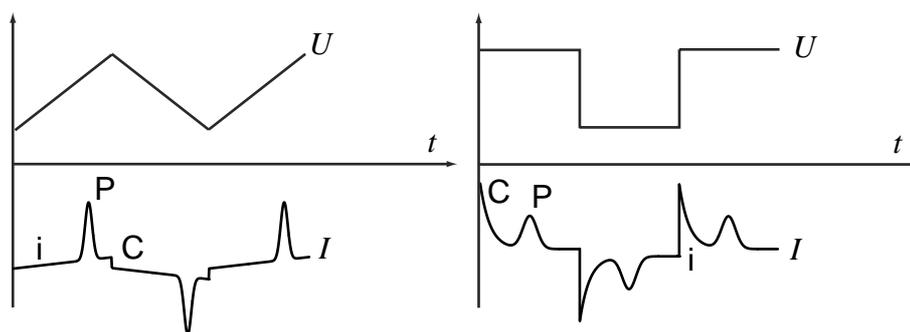


Abbildung 4.4: Stromantworten einer ferroelektrischen Probe bei anliegender Dreieck- und Rechteckspannung. P bezeichnet den Polarisationsstromanteil, C den durch das Umpolen des Kondensators verursachten kapazitiven Strom und i den Strom von ionischen Verunreinigungen.

Abb. 4.4 zeigt die auftretende Stromantwort bei unterschiedlichen Spannungsformen. Am leichtesten lässt sich der Polarisationsstrom von den anderen Teilen unter einer Dreiecksspannung separieren.

Mit Hilfe der Diamant-Schaltung (s. Abb. 4.5) lässt sich die Hysterese und damit die spontane Polarisation einer ferroelektrischen Probe mit der Elektrodenfläche A unter einer Sinusspannung direkt beobachten. Durch Regelung des Widerstandes und der Kapazität an der Stelle k lassen sich die ohmschen Anteile des Probenstroms kompensieren. Die Polarisation P beträgt:

$$P = \frac{C_1 \cdot (U_1 - U_2)}{2A} \quad (4.7)$$

Mit Hilfe eines Computer wird das Oszilloskop ausgelesen und die Polarisation bestimmt.

4.3.3 Schaltzeit

Zur Bestimmung der Schaltzeit benötigt man eine homogen orientierte Probe. Die Transmission der Probe wird zwischen gekreuzten Polarisatoren mittels eines Photomultipliers gemessen. Dabei werden die Polarisatoren so eingestellt, dass der feldfreie Zustand bzw. bei bistabilem Schalten einer der beiden Zustände bei minimaler Transmission liegt. An die Probenzelle wird eine Rechteckspannung angelegt und der Messwiderstand R so klein gewählt, dass er keinen Einfluss auf die Flankensteilheit hat. Dies ist vor allem bei sehr schnellen Schaltprozessen wichtig.

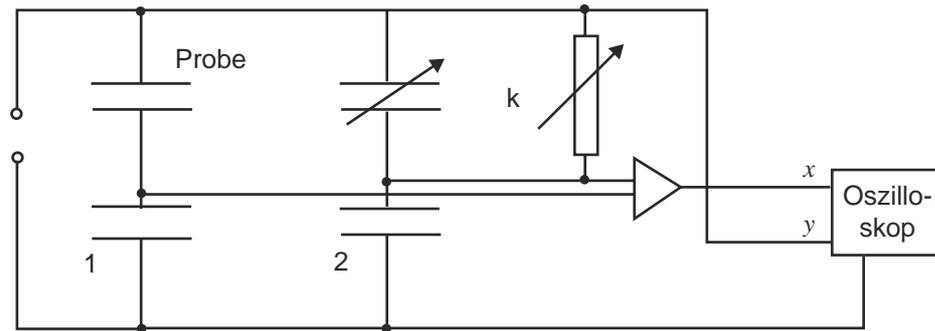


Abbildung 4.5: Diamant-Brückenschaltung zur Bestimmung der spontanen Polarisation ferroelektrischer Proben.

Die Transmission wird mit einem Photomultiplier gemessen und von einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Dieses erlaubt es nötigenfalls, das Signal über mehrere Perioden zu mitteln. Die optische Schaltzeit τ_{10-90} wird als die Zeit ermittelt, in der das Signal von 10 auf 90 % der Intensitätsdifferenz anwächst oder abfällt.

4.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die Kapazität eines Plattenkondensators mit der Fläche A und dem Abstand d ist gegeben durch

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (4.8)$$

Die Größe ϵ_r wird als relative Dielektrizitätskonstante bezeichnet und ist für das im Kondensator befindliche Medium charakteristisch. Sie lässt sich bestimmen als Verhältnis der Kapazitäten des gefüllten Kondensators C und der Leerkapazität C_0 im Vakuum (hier in guter Näherung Luft).

In Flüssigkristallen hängt die gemessene Dielektrizitätszahl von der Orientierung des Direktors zu den Kondensatorplatten ab (ϵ_{\parallel} und ϵ_{\perp}). Bei genügend großen Spannungen orientiert sich daher der Flüssigkristall so in das Feld, dass die größere Dielektrizitätskonstante in Richtung des Feldes liegt. Hierauf beruht der heute gebräuchlichste Displaytyp, die Twisted-Nematic- oder Schadt-Helfrich-Zelle [114]. Daher wird man bei dielektrischen Untersuchungen immer mit kleinen Spannungen arbeiten. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Messungen vorgestellt, bei denen das elektrische Feld senkrecht zum Direktor angelegt wurde (ϵ_{\perp}).

Die Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Mediums und hängt daher von der Frequenz eines angelegten Wechselfeldes ab. Mit zunehmender Frequenz ω können für die Polarisierbarkeit verantwortliche Prozesse dem Feld nicht mehr folgen, was zu einer stufenweisen Abnahme (Relaxation) der Dielektrizitätskonstanten führt. Dabei handelt es sich um verschiedene Arten von Orientierungsvorgängen: Man unterscheidet zwischen kollektiven Prozessen, an denen Überstrukturen in synchroner Weise beteiligt sind (etwa das Auf- und Zuwinden einer Helix) und molekularen Prozessen, die individuelle Molekülbewegungen darstellen (wie etwa die Rotation um eine Achse). Zu den möglichen Prozessen in gekippten kolumnaren Phasen siehe Abb. 4.6. Im Bereich der Frequenz des sichtbaren Lichts (100 GHz) ist eine Orientierungspolarisation bereits nicht mehr möglich, es werden lediglich noch die Elektronenhüllen polarisiert (Verschiebungspolarisation). Die Intensität der Relaxationen und ihre Frequenzlagen lassen Rückschlüsse auf die Struktur und Dynamik einer Phase zu, wenn auch die Zuordnung nicht immer offensichtlich ist.

Im Bereich der Relaxationsfrequenz kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen anregendem Feld und der Polarisation der Probe. Ein Teil der eingebrachten Energie wird in Form von Wärme in der Probe dissipiert. Dem wird durch Einführung der komplexen Dielektrizitätskonstante ϵ^* Rechnung getragen, die sich aus dem Realteil ϵ' und dem dielektrischen Verlust ϵ'' zusammensetzt:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4.9)$$

Bezeichnet man mit ϵ_{NF} die Dielektrizitätskonstante unterhalb und mit ϵ_{HF} diejenige oberhalb der Relaxationsfrequenz eines Prozesses, so kann man den Ausdruck

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{NF}} - \epsilon_{\text{HF}} \quad (4.10)$$

als dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ des Prozesses bezeichnen.

Nach Debye ist die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten gegeben durch die Ausdrücke

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\text{HF}} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (4.11)$$

$$\epsilon'(\omega) = \text{Re}(\epsilon^*) = \epsilon_{\text{HF}} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4.12)$$

$$\epsilon''(\omega) = \text{Im}(\epsilon^*) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2}\omega\tau. \quad (4.13)$$

Die Größe τ heißt Relaxationszeit und ist mit der Relaxationsfrequenz f_{R} durch die Beziehung $f_{\text{R}} = (2\pi\tau)^{-1}$ verknüpft.

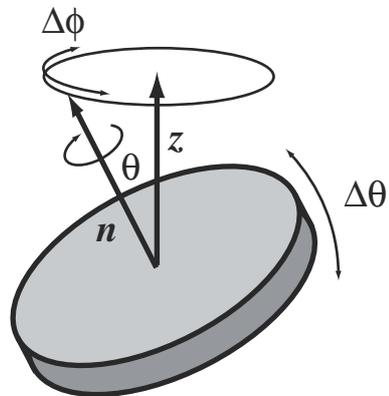


Abbildung 4.6: Denkbare Prozesse in einheitlich gekippten kolumnaren Phasen: Rotation um die Scheibennormale n , Fluktuationen des Tiltwinkels θ und des Azimutwinkels ϕ (Goldstone-Mode).

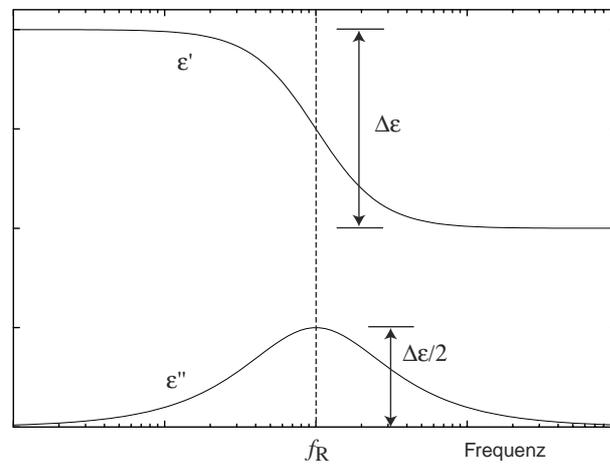


Abbildung 4.7: Symmetrischer dielektrischer Relaxationsprozess nach Debye. Die Frequenzachse ist logarithmisch skaliert.

Die Debye-Funktion ist eine symmetrische Relaxationsfunktion (s. Abb. 4.7). Die experimentell häufig beobachteten asymmetrischen Verbreiterungen lassen sich durch die Havriliak-Negami-Gleichung (kurz Havneg) beschreiben [115]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\text{HF}} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (4.14)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\text{HF}} + \Delta\varepsilon r^\beta \cos(\beta\phi) \quad (4.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\text{HF}} + \Delta\varepsilon r^\beta \sin(\beta\phi) \quad (4.16)$$

$$(4.17)$$

mit

$$r = \sqrt{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (4.18)$$

und

$$\tan\phi = \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad (4.19)$$

Die Parameter α , β ($0 < \alpha, \beta \leq 1$), n , σ_0 sowie die Relaxationszeit τ und die dielektrische Stärke $\Delta\varepsilon$ werden je nach der Zahl der vermuteten Prozesse mit der Summe einer oder mehrerer Havneg-Funktionen sowie einer Leitfähigkeitsfunktion

$$\varepsilon''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)^{-n} \quad (4.20)$$

an die experimentell erhaltenen Daten $\varepsilon''(\omega)$ numerisch angepasst.

Zur temperaturabhängigen Messung dieser Prozesse stand ein HP 4192A Impedanz-Analysator (100 Hz bis 15 MHz) und ein Solatron-Schlumberger Vierkanal-Frequenzantwortanalysator FRA 1254 (1 mHz bis 65 kHz) in Verbindung mit einem Chelsea Dielectric Interface zur Verfügung [116]. Um im linearen Antwortbereich zu bleiben, wurden Messspannungen von weniger als 1 V verwendet. Zur Unterdrückung der Leitfähigkeit wurde nötigenfalls ein Gleichfeld überlagert. Die Flüssigkristallproben wurden in handelsüblichen Testzellen der Firma E.H.C. (Japan) untersucht.

4.5 Elektromechanische Untersuchungen

Da ferroelektische Materialien prinzipiell auch piezoelektrisch sind, lag es nahe, mit Hilfe elektromechanischer Messungen zusätzliche Informationen über den Schaltprozess zu gewinnen [117, 118]. Der Aufbau ist prinzipiell mit dem für

elektrooptische Messungen vergleichbar, d. h. der Flüssigkristall wird in einer planaren Orientierung zwischen zwei Glasplatten gebracht, die mit transparenten Elektroden beschichtet sind¹. Um eine mechanische Beanspruchung der Probe zu vermeiden, wird der inverse Effekt experimentell realisiert: Es wird eine Wechselspannung an die Zelle angelegt, die für das Schalten ausreicht. Die mechanische Antwort der Zelle wird mit Hilfe von Beschleunigungssensoren registriert. Diese sind auf die obere Glasplatte montiert und arbeiten in drei zueinander senkrechten Richtungen. Das Signal der Schwingungen (d. h. die erste und zweite Fourierkomponente) wird von einem Lock-in-Verstärker verarbeitet, um von den mechanischen Einflüssen der Umgebung unabhängig zu sein.

Die vorgestellten Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit Dr. Antal Jáklı am Institut für Festkörperphysik und Optik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest durchgeführt.

4.6 IR-Spektroskopie

Moleküle sind nicht so starr wie Strukturformeln es nahelegen, sondern führen selbst am absoluten Nullpunkt Schwingungen aus. Diese lassen sich formal in Normalschwingungen zerlegen. Bei kleinen Molekülen sind alle Atome an den Normalschwingungen beteiligt, bei größeren sind es z. T. nur einzelne funktionelle Gruppen. Geht eine Normalschwingung mit einer Änderung des molekularen Dipolmoments einher, so führt dies zu einer Absorption elektromagnetischer Strahlung, wenn deren Energie mit der Energiedifferenz zwischen zwei Schwingungsniveaus übereinstimmt. Dies ist typischerweise im Infrarotbereich der Fall. Die Polarisations Ebene der Absorption stimmt mit der Orientierung des Übergangsdipolmoments überein.

Diese Merkmale machen die Infrarotspektroskopie zu einem wertvollen Werkzeug bei der Untersuchung von Flüssigkristallen über die bloße Substanzidentifikation hinaus, da verschiedene Teile der Moleküle getrennt voneinander beobachtet werden können [119, 120]. So kommt man zu Aussagen über deren mittlere Orientierung. Zeitaufgelöste Experimente erlauben es, Reorientierungsprozesse wie das ferroelektrische Schalten genauer zu beobachten. Aus der Anisotropie der Absorption bzw. dem in der Spektroskopie gebräuchlicheren dichroitischen Verhältnis R lässt sich der Ordnungsgrad der Phase berechnen (β ist der Winkel

¹Die Transparenz dient lediglich der Kontrolle der Orientierung und des Schaltens.

zwischen Direktor und Übergangsdipolmoment):

$$S = \frac{1 - R}{1 + 2R} \cdot \frac{1}{\frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

Die vorgestellten Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit Dr. Sergej Shilov und Holger Skupin in der Arbeitsgruppe von Prof. Friedrich Kremer (Physik anisotroper Fluide) an der Universität Leipzig durchgeführt. Als Material für die Testzellen wurde mit Indiumzinnoxid bedampftes Calciumdifluorid verwendet. Zur Isolierung ist eine zusätzliche SiO-Schicht aufgebracht. Mit Hilfe von Abstandshaltern wurde ein Elektrodenabstand von $2 \mu\text{m}$ eingestellt. Durch Scheren der Schmelze konnte eine weitgehend homogene, planare Orientierung erreicht werden. Die Richtung des IR-Strahls ist senkrecht zur Zellfläche. Die Messungen der Extinktion A wurden für Polarisatorstellungen von $\Omega = 0$ bis 170° in 10° -Schritten durchgeführt. Durch Anpassen der Parameter der Funktion

$$A(\Omega) = -\log [f_1 + f_2 \cos 2(\Omega - \Omega_0)] \quad (4.22)$$

kann u. a. der Winkel Ω_0 zwischen der Scherrichtung (d. h. der Säulenachse) und dem jeweiligen Übergangsdipolmoment bestimmt werden. Die zeitaufgelösten Messungen wurden mittels der Step-Scan-Technik durchgeführt [121].

Kapitel 5

Verwendete Materialien

Dieser Abschnitt enthält eine Liste der verwendeten Substanzen. Soweit es sich um neue Materialien handelt, wird ihr Phasenverhalten diskutiert.

5.1 Dibenzopyrenderivate

Die untersuchten Dibenzopyrenderivate (s. Tab. 5.1) wurden teils von H. Bock und teils von H. Sawade im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert. Die Synthesewege unterscheiden sich leicht, da im zweiten Fall versucht wurde, ein weniger umweltbelastendes Verfahren zu finden [122]. Leider konnten nur geringe Ausbeuten erhalten werden. Alle Substanzen dieser Reihe zeigen enantiotrope kolumnare Phasen. Im Gegensatz zu fast allen bisher bekannten homologen Reihen steigt der Klärpunkt mit der Kettenlänge (s. Abb. 5.1). Der Übergang zwischen Kristall und Mesophase wird nur beim ersten Schmelzen beobachtet. Danach erstarrt die Phase beim Abkühlen glasartig. Der Klärpunkt der zweiten Charge von Dm7 liegt um immerhin 10 K höher als ursprünglich von Bock beschrieben [90]. Vermutlich enthielt die erste Charge größere Mengen von Verunreinigungen als die zweite. Die Klärpunkte der Enantiomeren unterscheiden sich um ca. 2 K. Die Substanz neigt zur Zersetzung, so dass gegen Ende der Arbeit der Klärpunkt deutlich verbreitert war und kaum noch brauchbares Material verblieb.

5.2 Triphenylenderivate

Triphenylenderivate sind eine wohl bekannte Klasse von Molekülen, die kolumnare Phasen bilden. Zwei Verbindungen standen aus Synthesen von H. Bock zur

Tabelle 5.1: Verwendete Dibenzopyrrenderivate (Synthese: Hans Sawade [122], außer Dm7: Dr. Harald Bock)

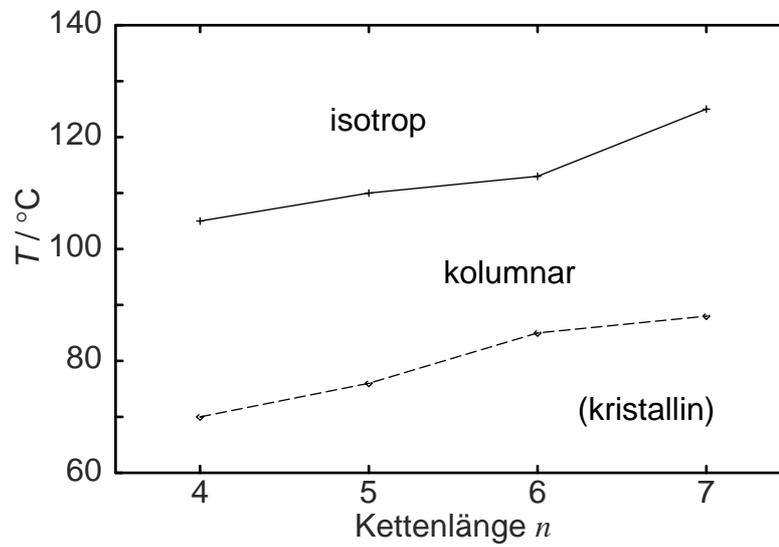
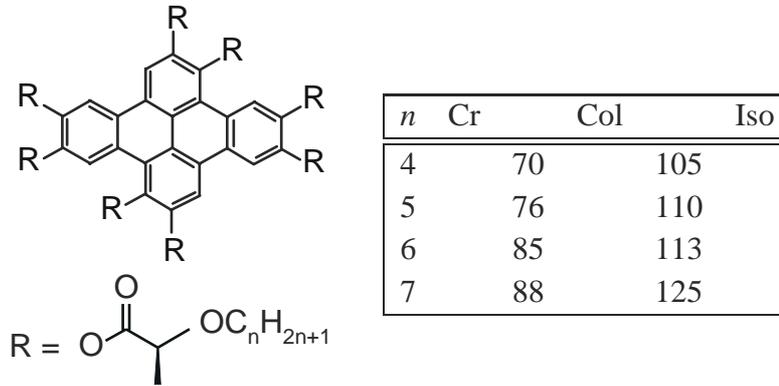


Abbildung 5.1: Phasenumwandlungen der homologen Reihe Dm n von Dibenzopyrrenderivaten.

Verfügung.[90] T6n10 und DLT0 sind identische Materialien; die geringe Differenz der Umwandlungstemperaturen dürfte an der unterschiedlichen Reinheit liegen. Basierend auf Arbeiten von Goodby et al. [123, 124] wurde von D. Löttsch im Iwan-N.-Stranski-Institut eine Reihe von chiralen und achiralen Materialien mit Phenylringen in den Seitenketten synthetisiert (s. Tab. 5.2). Die mit DLT1 und DLT2 bezeichneten Substanzen wurden durch ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

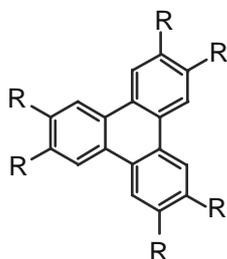
- DLT1: $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})/\text{ppm}$: 0,9 (3H, t), 1,3 (10H, m), 1,55 (3H, s), 4,4 (1H, q), 6,8 (2H, d), 8,0 (2H, d), 8,5 (1H, s)
- DLT2: $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})/\text{ppm}$: 0,9 (3H, t), 1,3 (10H, m), 1,55 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,45 (1H, q), 6,8 (1H, d), 7,6 (1H, s), 7,75 (1H, d), 8,55 (1H, s)

Die Substitution des Phenylrings in der Seitenkette der Triphenylenderivate der Reihe DLT_n hat beträchtliche Auswirkungen auf die Polymorphie. Goodby et al. fanden, dass Alkylsubstituenten die Bildung kolumnarer Phasen zugunsten nematischer Phasen unterdrückt und die Klärpunkte im Vergleich zur unsubstituierten Substanz erniedrigt, aber mit zunehmender Substituentengröße erhöht [123, 124].

Die Reihe DLT_n wurde synthetisiert, um ein für schaltbare Phasen notwendiges laterales Dipolmoment in das diskotische Molekül einzuführen. Bei der Betrachtung der Polymorphie (s. Abb. 5.2) fällt zunächst auf, dass diese Substanzen kolumnare Phasen bilden – lediglich DLT_8 bildet eine Ausnahme: Hier wird keine Mesophase gebildet. Vermutlich ist der sterische Anspruch zweier Alkylketten zu groß. Die Einführung polarer Substituenten wie ein Chloratom (DLT_3), eine Methoxy- (DLT_6) oder Nitrogruppe (DLT_9) führt im Gegensatz zu Alkylgruppen nicht zur Unterdrückung der kolumnaren Phasen. Der Klärpunkt der substituierten Verbindungen liegt über dem der unsubstituierten.

Die chiralen Derivate zeigen ebenfalls kolumnare Mesophasen. Ohne laterale Substituenten wurden zusätzlich eine cholesterische und eine Blaue Phase beobachtet (DLT_1). Die Substitution durch eine Methoxyfunktion (DLT_2) ergibt ein Material, das nur eine kolumnare Phase zeigt. Sein Klärpunkt ist wie bei den achiralen Verbindungen höher als der der unsubstituierten Verbindung. Gleiches gilt für Chlorsubstitution (DLT_7), hier liegt der Klärpunkt noch wesentlich höher.

Offensichtlich spielt bei dieser Substanzreihe die Polarisierung des Phenylrings eine wesentliche Rolle bei der Bildung der Mesophasen. Die Elektronendichte dürfte hierdurch stark beeinflusst werden. Der sterische Anspruch ist nicht so wesentlich wie bei der Substitution durch die wenig polaren Alkylgruppen, deren Effekt darin besteht, die effektive Dicke des diskotischen Moleküls zu erhöhen.

Tabelle 5.2: Verwendete Triphenylenderivate (Synthesen: Dr. Harald Bock und Dr. Detlef Löttsch)

	Rest R	Phasenfolge
T6m*10	$O_2CCH(CH_3)OC_7H_{15}$	Cr 49 Col 90 Iso
T6n10	$O_2CC_9H_{19}$	Cr 75 Col 125 Iso
DLT0	$O_2CC_9H_{19}$	Cr 82 Col 127 Iso
DLT1		Cr 161 Col 213 N _D * 216 BP 220 Iso
DLT2		Cr 120 Col _t 237 Iso
DLT3 ^a		Col > 300 Iso?
DLT4		Cr 40 Iso
DLT5 ^b	$O_2CC_{11}H_{23}$	Cr 77 Col ₁ 84 Col ₂ 109 Col ₃ 122 Iso
DLT6		Col 265 Iso
DLT7		Col > 300 Iso?
DLT8		Cr 79 Iso
DLT9		Col > 300 Iso?

^aDiese Substanz wurde in parallelen Arbeiten an der Universität von Hull (UK) synthetisiert (Dr. Michael Hird, pers. Mitt.)

^bLiteraturbekannt, cf. [30]

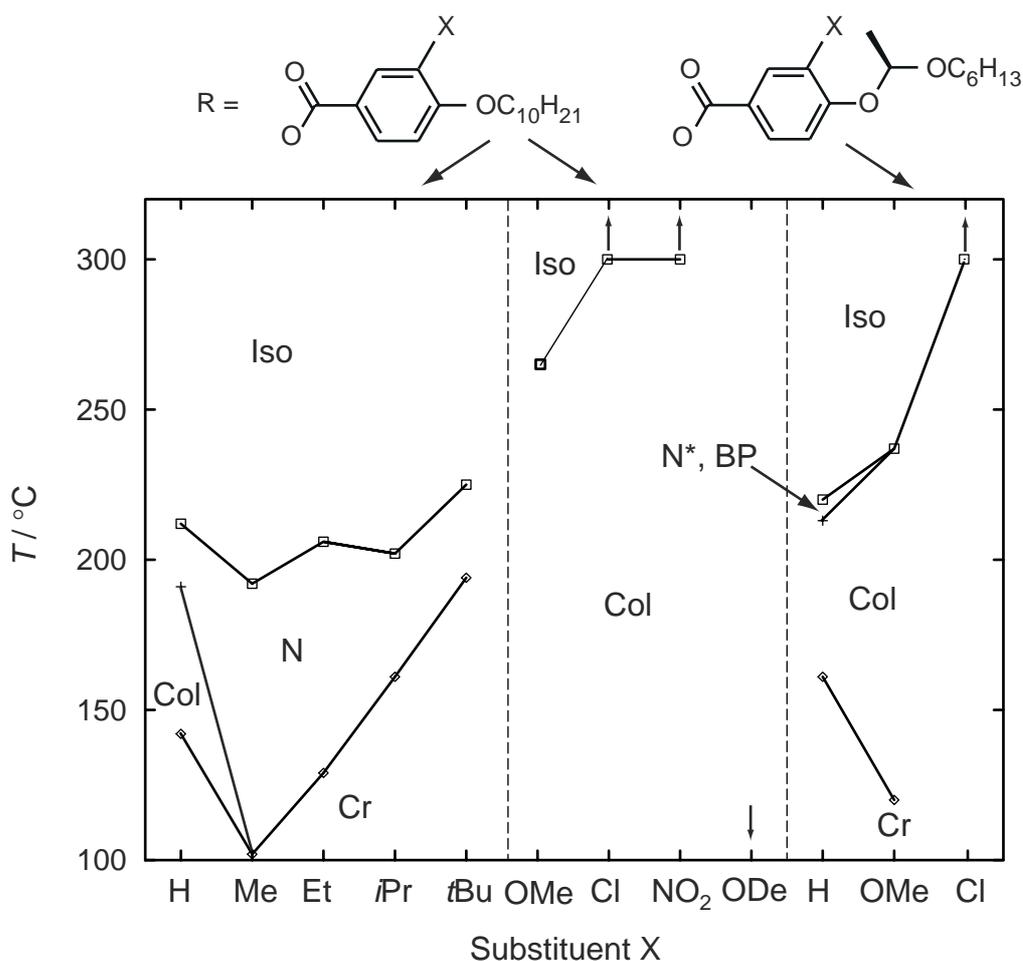
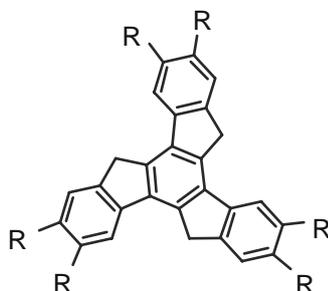


Abbildung 5.2: Polymorphie von Triphenylenderivaten im Vergleich. Links die von Goodby et al. publizierten Verbindungen [123, 124]

5.3 Truxenderivate

Truxenderivate gehören zu den ersten Materialien, die bei der Untersuchung kolumnarer Phasen verwendet wurden. An Hexaalkyloxytruxenen wurde erstmals eine inverse [125] und eine reentrante Phasenfolge Col-N-Col beobachtet [126]. Durch die Synthesen sollte versucht werden, das Spektrum der Materialien zu erweitern, die schaltbare kolumnare Phasen ausbilden. Jedoch traten Schwierigkeiten bei der Darstellung dieser neuen Materialien auf, so dass nur Materialien mit breiten Phasenumwandlungen und von geringer Reinheit erhalten wurden. Eine weitere Verarbeitung wurde nicht unternommen. Anhand der Breite der Pha-

Tabelle 5.3: Verwendete Truxenderivate SFX n (Synthese Dr. Sandrine Forget)

n	Rest R	Phasenfolge
0	$O_2CC_9H_{19}$	Cr 68 N 85 Col _r 138 Col _h 280 Iso
1		
2		Cr 100 Col 224 Iso
3		Cr ? Col 193 N _D 320 (Zers.)
4		
5		
6		Cr ? Col 380 (Zers.)
7		Cr ? Col 184 Iso
8		
9		Cr ? Col 163 Iso
10		Cr ? Col 377 (Zers.)

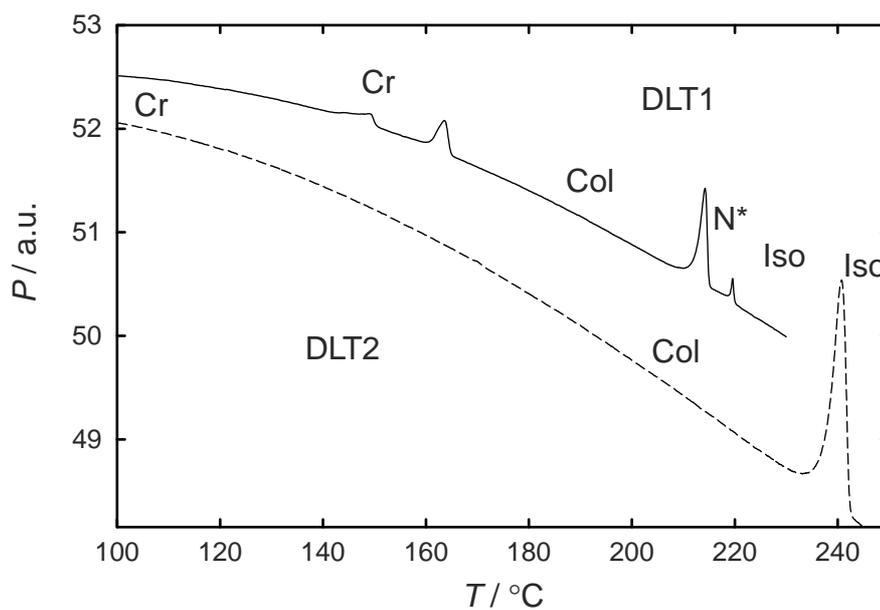


Abbildung 5.3: DSC-Kurven von DLT1 und DLT2 (Heizlauf bei 3 K/min). Die Blaue Phase von DLT1 ist nicht aufgelöst.

senumwandlungen lässt sich die Reinheit der Substanzen abschätzen. Demnach enthalten die chiralen Truxenderivate SFX7 und SFX9 den geringsten Anteil an Verunreinigungen. An ihnen konnte kein elektrooptisches Schalten nachgewiesen werden.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

6.1 Schaltbare Dibenzopyrenderivate

6.1.1 Vorbemerkungen

Aufgrund der Nachsynthesen von Dr. Harald Bock stand zum Beginn dieser Arbeit das von ihm erstmals als ferroelektrisch schaltbar charakterisierten Dibenzopyrens D8m*10 in beiden Enantiomeren zur Verfügung. In dieser Arbeit wird es kürzer mit Dm7 bezeichnet. Zunächst wurden die beschriebenen Eigenschaften dieser Substanz [90] im Wesentlichen bestätigt:

- Die Substanz bildet eine kolumnare Phase, deren Klärpunkt bei ca. 125 °C liegt und damit um 10 K höher als bei der Erstsynthese. Dies dürfte an der höheren Reinheit der Produkte liegen. Die Klärpunkte der enantiomeren Proben unterscheiden sich nur um rund 2 K.
- Die kolumnare Phase ist bistabil schaltbar zwischen ca. 100 °C und dem Klärpunkt.
- Es gibt einen feldinduzierten Phasenübergang bei ca. 10 V/μm, der mit einer Erhöhung der Doppelbrechung einhergeht (s. Abb. 6.1).
- Der Kippwinkel beträgt ca. 24° in der Tief- und ca. 37° in der Hochfeldphase. Er ist nur wenig temperaturabhängig.
- Die spontane Polarisation beträgt ungefähr 60 nC/cm² in der Tief- und ungefähr 180 nC/cm² in der Hochfeldphase. Sie ist nur wenig temperaturabhängig und verschwindet beim Heizen über den Klärpunkt.

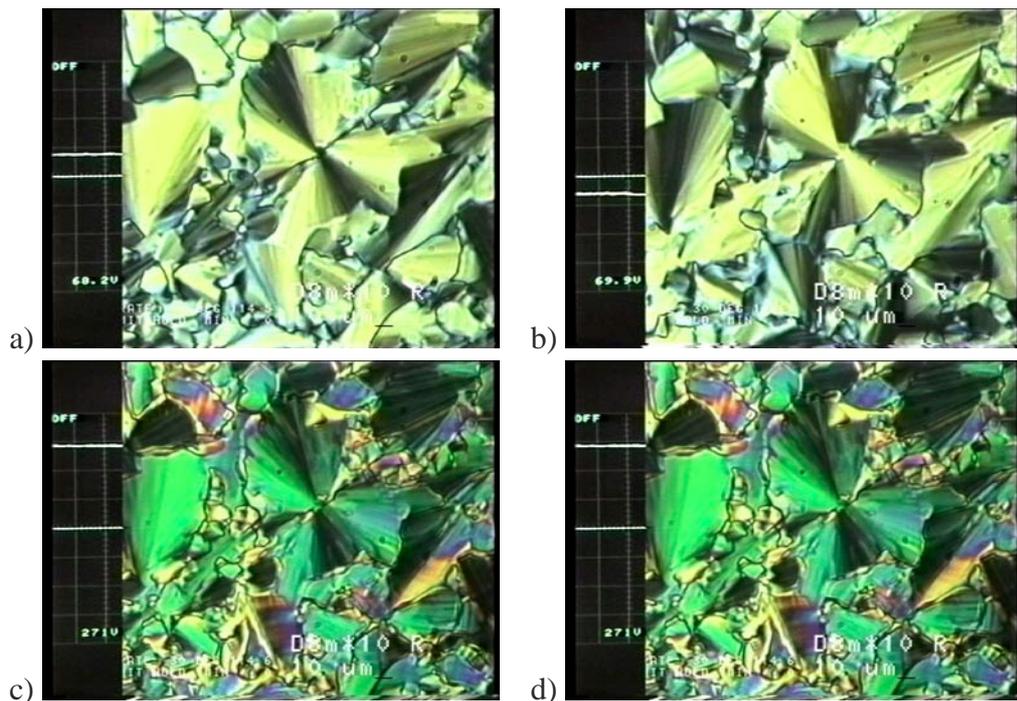


Abbildung 6.1: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Schaltprozesses von Dm7 in der Tief- (a, b) und Hochfeldphase (c, d), Zelldicke ca. 10 μm

- Die optische Schaltzeit $\tau_{10/90}$ liegt im Millisekundenbereich und ist größer als die von Bock durch Messungen des Polarisationsstromes bei vergleichbaren Temperaturen und Feldstärken beobachteten Schaltzeiten. Bei dieser Probe wurde gefunden, dass die Schaltzeit der Hochfeldphase um ca. eine Größenordnung *kleiner* ist als die der Tieffeldphase. Diese Eigenschaft der Probe zeigt, dass der Schaltprozess enorm sensibel bezüglich der Zusammensetzung ist.

6.1.2 Schaltzeiten und feldinduzierter Phasenübergang

Die optischen Schaltzeiten wurden an schelorientierten Proben von (*S*)-Dm7 als Funktion der Temperatur und der Feldstärke gemessen (s. Abb. 6.2). Die Schaltzeit τ nimmt mit zunehmender Feldstärke E ab. In SmC*-Phasen findet man meist eine umgekehrte Proportionalität von Schaltzeit und Feldstärke, was sich auch theoretisch durch die Konkurrenz der auf die Polarisation wirkenden Feldstärke und der Viskosität modellieren lässt [127]. Dieses Verhalten wurde hier nicht gefunden. Durch doppeltlogarithmische Auftragung findet man in der Tieffeldphase

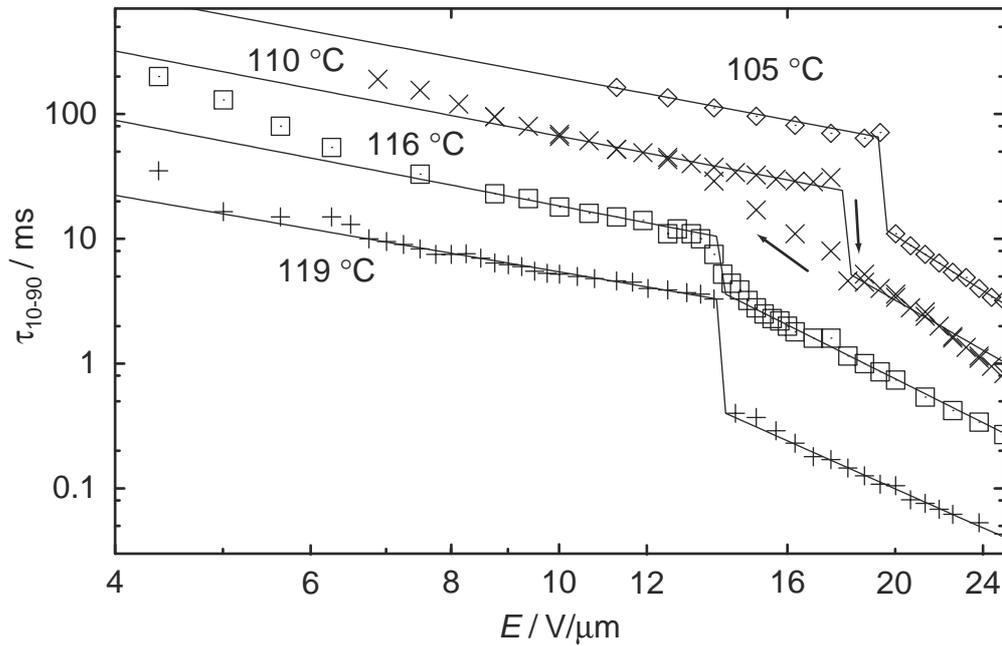


Abbildung 6.2: Optische Schaltzeit von (S)-Dm7 als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen in doppeltlogarithmischer Auftragung.

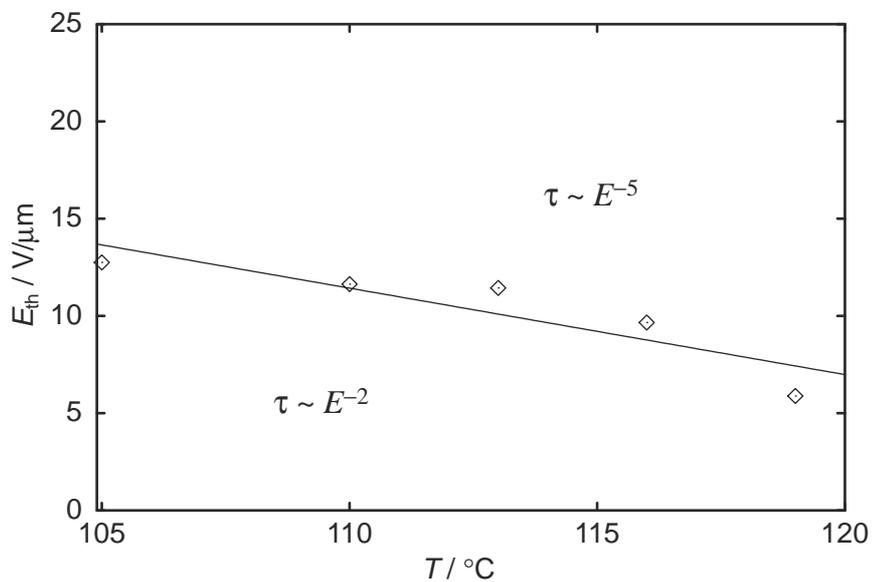


Abbildung 6.3: Umwandlungsfeldstärke E_{th} für den Übergang in die Hochfeldphase von (S)-Dm7 als Funktion der Temperatur.

eine näherungsweise Abhängigkeit

$$\tau \propto E^{-2}, \quad (6.1)$$

in der Hochfeldphase wurde ungefähr

$$\tau \propto E^{-5} \quad (6.2)$$

gefunden. Bei Erhöhung der Feldstärke ist die Umwandlung gehemmt und erfolgt sprunghaft, bei Erniedrigung findet man eine kontinuierliche Umwandlung. Die Umwandlungsfeldstärke wurde daher als Extrapolation des Tief- und Hochfeldverhaltens bestimmt. Sie ist temperaturabhängig (s. Abb. 6.3): Mit zunehmender Temperatur fällt die Schwellfeldstärke. Dies kann man verstehen, wenn man annimmt, dass die thermische Bewegung der Moleküle die Polarisation benachbarter Säulen teilweise kompensiert und so die Hochfeldphase bei höherer Temperatur schon bei geringeren Feldstärken stabil ist. Dies legt nahe, dass man bei konstanter Feldstärke auch eine thermisch induzierte Umwandlung erreichen kann – ein solches Verhalten wurde in der Tat beobachtet.

Für den Einfluss der Feldstärke auf einen Phasenübergang folgt analog zur Clapeyron-Gleichung (Gl. 2.1) aus der Feldabhängigkeit der Gibbs-Energie [128, 129, 130]:

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta S^{(V)}}{\Delta P}. \quad (6.3)$$

Die Steigung der Phasengrenzlinie in Abb. 6.3 beträgt $-0,44 \text{ V} \cdot (\mu\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$. Der Effekt ist um eine Größenordnung kleiner als er für den Phasenübergang SmA-SmC* gefunden wurde [131] und größer als die erstmals von Helfrich beschriebene feldinduzierte Änderung der Klärtemperatur eines nematischen Flüssigkristalls [132]. Die Änderung der spontanen Polarisation ΔP beträgt ca. 120 nC/cm^2 , die Molmasse von Dm7 beträgt $1,792 \text{ kg/mol}$, die Dichte sei mit 1000 kg/m^3 angenähert. Dann erhält man für die molare Entropieänderung am Phasenübergang $\Delta S_m = 0,94 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$. Dies entspricht einer Umwandlungsenthalpie von 380 J/mol bei 400 K und liegt in der Größenordnung von Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen kolumnaren Phasen [133], in DLT5 betragen die Umwandlungsenthalpien zwischen den kolumnaren Phasen ca. 160 J/mol .

6.1.3 Einfluss der Chiralität

Wenn es sich bei der kolumnaren Phase von Dm7 tatsächlich um eine ferroelektrische Phase handelt, muss die Chiralität einen Einfluss auf das Schaltverhalten

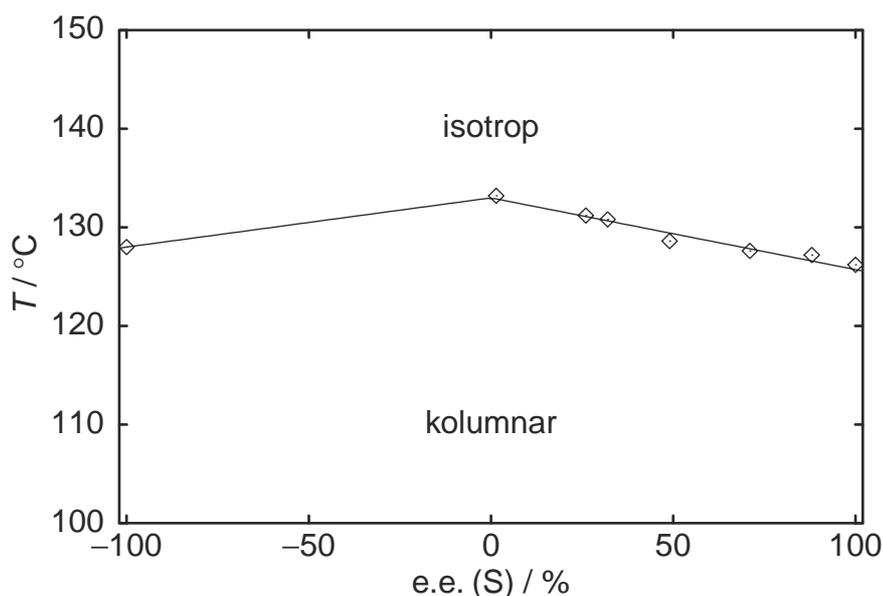


Abbildung 6.4: Phasendiagramm der Mischung enantiomerer Dibenzopyrendervative Dm7

haben. Die folgenden Experimente dienen der Klärung dieses Zusammenhangs. Der Enantiomerenüberschuss *e.e.* ist definiert als Differenz der Stoffmengenanteile der optischen Antipoden.

Die Enantiomere von Dm7 haben bis auf 2 K gleiche Klärpunkte, das Phasendiagramm zeigt eine leichte Erhöhung des Klärpunktes des Racemats gegenüber den enantiomerenreinen Verbindungen um ca. 6 K (s. Abb. 6.4).

Um die enantiomeren Dibenzopyrene unter gleichen Bedingungen beobachten zu können, wurden Kontaktpräparate in E.H.C.-Zellen hergestellt, indem die isotropen Materialien auf gegenüber liegenden Seiten durch Kapillarkraft in die Zelle gefüllt wurden, bis sie gerade in Kontakt miteinander waren. Die so präparierte Zelle wurde im Polarisationsmikroskop unter Wechselfeldspannung beobachtet. Dabei zeigte sich, dass der Schaltprozess in den beiden Substanzen tatsächlich entgegengesetzt verläuft: Die Textur des (*R*)-Enantiomeren zeigt die Auslöschungsrichtungen des (*S*)-Enantiomeren bei entgegengesetzter Richtung des Feldes und umgekehrt. Verläuft das Schalten in der einen unter scheinbarer Rotation der Auslöschungsrichtungen der Textur bei Umpolung im Uhrzeigersinn, so erfolgt diese Drehung in dem Enantiomeren entgegen dem Uhrzeigersinn (s. Abb. 6.5). Die spontane Polarisierung hat also in den beiden Verbindungen ein entgegengesetztes Vorzeichen. Da diese bis auf die Konfiguration an den chiralen Kohlenstoffato-

men identisch sind, kann nur die Chiralität für dieses entgegengesetzte Verhalten verantwortlich sein.

Welchen quantitativen Einfluss hat eine Änderung der optischen Reinheit auf das elektrooptische Schalten des Dibenzopyrenderivats Dm7? Da die spontane Polarisation in den beiden Isomeren offenbar ein entgegengesetztes Vorzeichen hat, stellt sich die Frage, was in Mischungen passiert. Die Polarisation konnte nach einigem Schalten unter Rechteckspannung zwecks Orientierung jeweils mit der Umkehrstrommethode unter Dreieckspannung bestimmt werden. Wie in vielen SmC*-Phasen nimmt auch in Dm7 die spontane Polarisation linear mit dem Enantiomerenüberschuss ab (s. Abb. 6.6).

Unterhalb einer bestimmten optischen Reinheit tritt die Tieffeldphase nicht mehr auf und die Phase schaltet direkt in die Hochfeldphase mit großen Schaltwinkeln durch. Die Schaltwinkel konnten nur aus der Fächertextur bestimmt werden. Der Schaltwinkel selbst ist nicht vom Enantiomerenüberschuss abhängig (s. Abb. 6.7). In erster Näherung sollte das Produkt $P_s \cdot E_{th}$ konstant sein, ist es aber nicht. Im Gegenteil – die Schwellfeldstärke wächst etwa quadratisch mit dem Enantiomerenüberschuss (s. Abb. 6.8):

$$E_{th} \propto (e.e.)^2, \quad (6.4)$$

also, da $P_s \propto e.e.$

$$P_s \cdot E_{th} \propto (e.e.)^3. \quad (6.5)$$

Offenbar liegt in der Tieffeldphase eine strukturelle Frustration aufgrund der starken dipolaren Wechselwirkungen der Polarisationen der einzelnen Säulen vor, die durch die unterschiedlichen Kipprichtungen teilweise kompensiert werden

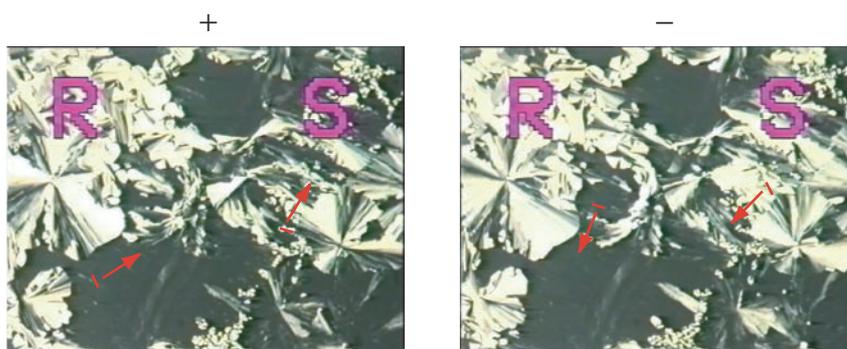


Abbildung 6.5: Schaltverhalten enantiomerer Dibenzopyrenderivate Dm7 unter Wechsellspannung im Polarisationsmikroskop.

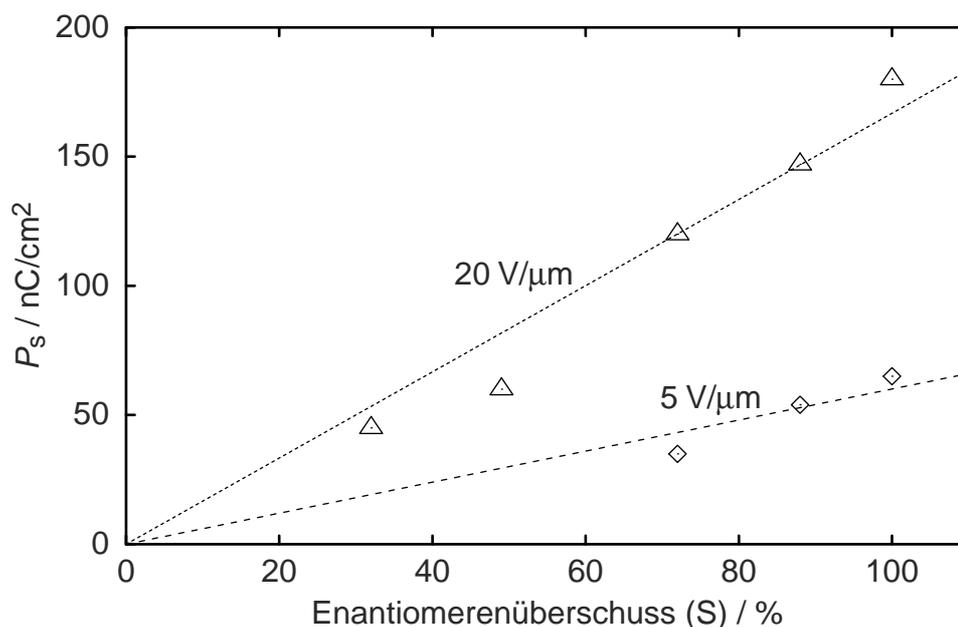


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der spontanen Polarisation von Dm7 in Abhängigkeit vom Enantiomerenüberschuss bei 115 °C.

(vgl. Abb. 3.2). Durch ein hinreichend starkes elektrisches Feld wird die Frustration in der Hochfeldphase aufgehoben. Erniedrigung des Enantiomerenüberschusses führt zu einer Verringerung der Säulenpolarisation, so dass sich die einfachere Phasenstruktur mit einheitlicher Kipprichtung ausbildet, in der die dipolare Wechselwirkung nicht mehr dominiert. Insofern ist die Erniedrigung des Enantiomerenüberschusses dem Anlegen eines externen elektrischen Feldes äquivalent.

Ein ähnliches Verhalten ist von ferrielektrischen smektischen Phasen wie SmC_γ her bekannt. Die Schichtpolarisationen kompensieren sich teilweise, was durch Anlegen eines ausreichend starken Feldes aufgehoben werden kann. Die Probe verhält sich dann wie eine ferroelektrische SmC^* -Phase. Ferrielektrische smektische Phasen treten nur bei sehr hohen Enantiomerenüberschüssen auf und verschwinden bei Verringerung der optischen Reinheit zugunsten von SmC^* -Phasen [84].

6.1.4 Homologe Verbindungen

Eine interessante Fragestellung betrifft die Empfindlichkeit des Schaltprozesses bezüglich kleinerer Änderungen der molekularen Struktur. Hierzu wurden Ho-

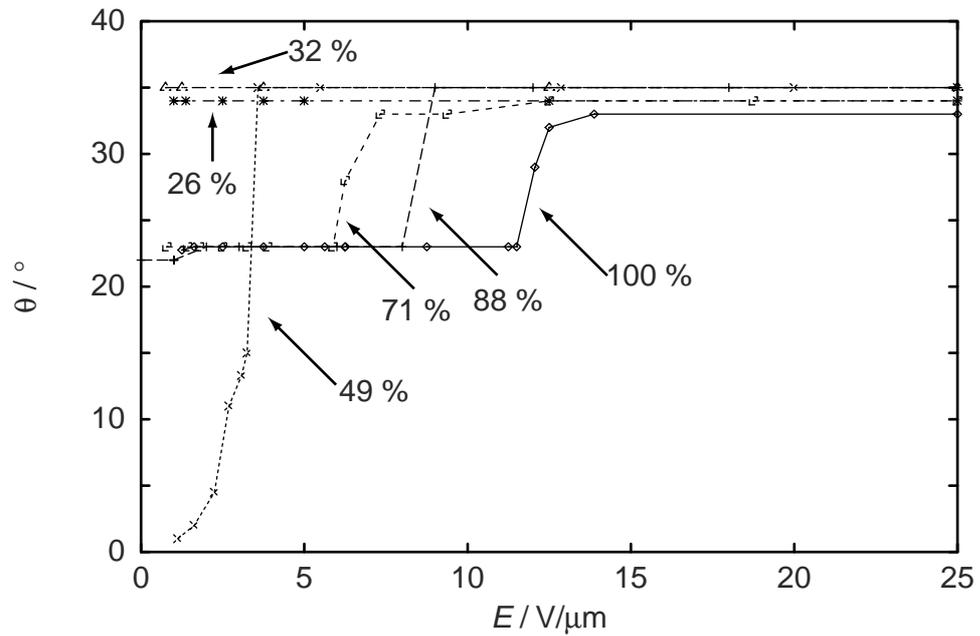


Abbildung 6.7: Feldabhängigkeit des Kippwinkels von Dm7 bei verschiedenen Enantiomerenüberschüssen bei 115 °C.

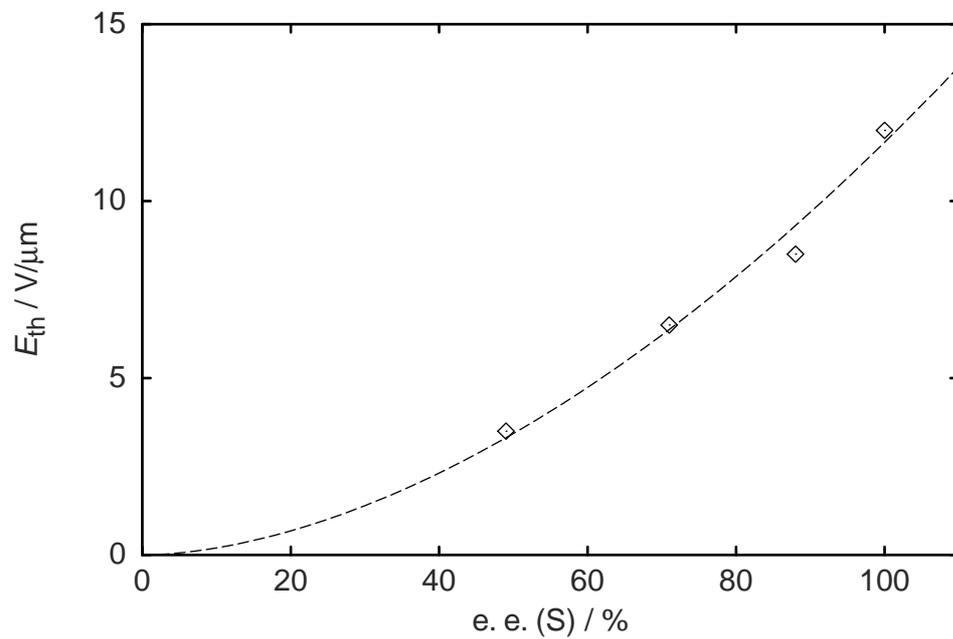


Abbildung 6.8: Schwellfeldstärke für den Übergang von der Tief- in die Hochfeldphase von Dm7 bei 115 °C als Funktion der optischen Reinheit.

mologe von Dm7 untersucht: Es wurden nur kürzerkettige, (*S*)-konfigurierte Verbindungen synthetisiert, da sie leichter zugänglich sind. Die Verbindungen Dm6, Dm5 und Dm4 konnten in (teilweise sehr) geringer Ausbeute erhalten werden. Sie bilden kolumnare Phasen aus (s. Tab. 5.1), die ebenfalls bistabil schaltbar sind. Da Dm5 in größter Ausbeute und offenbar größter Reinheit erhalten wurde, konnten hieran einige experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden.

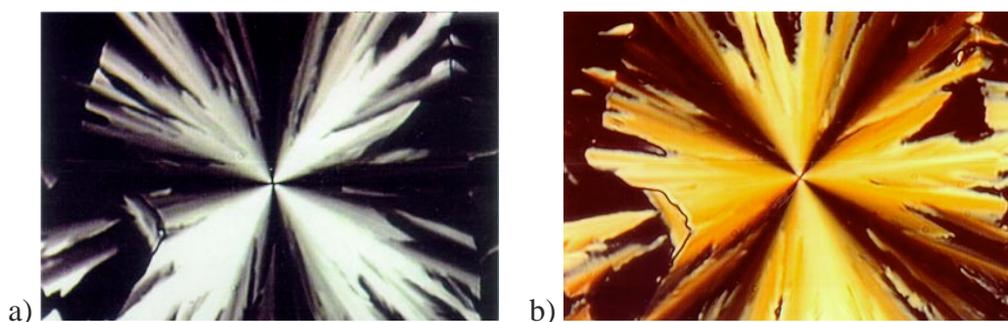


Abbildung 6.9: Texturen der kolumnaren Phase von Dm5 bei 90 °C: a) frisch gebildet aus der isotropen Phase; b) geschaltet bei 22 V/ μm .

Das Dibenzopyrenderivat Dm5 bildet wie Dm7 beim Abkühlen aus der isotropen Phase spontan eine optisch nicht gekippte Phase aus. Die kolumnare Phase von Dm7 bildet durch Tempern über mehrere Stunden hinweg Bereiche aus, die gekippt sind. Offenbar wird die ungekippte Struktur schneller gebildet, ist jedoch thermodynamisch instabil zugunsten der gekippten. Wird eine Probe von Dm5 oder Dm7 einem Schaltexperiment unterzogen, so wird nach Anwendung eines elektrischen Feldes nur noch die gekippte Phase beobachtet (s. Abb. 6.9), die nicht wieder in eine ungekippte Struktur zurückkehrt.

In Dm5 konnte kein feldinduzierter Phasenübergang beobachtet werden. Diese Verbindung zeigt Kippwinkel, wie sie der Hochfeldphase von Dm7 entsprechen, d. h. ca. 37°. Bei kleinen Spannungen und geringen Temperaturen wird nur ein kleiner Schalteffekt beobachtet. Die Schwelle für das Durchschalten in den Modus mit großen Schaltwinkeln nimmt mit der Temperatur ab (s. Abb. 6.11). Offenbar ist die Viskosität der Phase unterhalb dieser Schwelle zu hoch. Die Schaltzeiten sind für diesen Modus bei großen Schaltwinkeln gegenüber Dm7 enorm verlangsamt und liegen im Sekundenbereich. Diese Beobachtung erscheint plausibel, wenn man die Alkylketten als „Schmiermittel“ zwischen den starren Kernen in den Säulen betrachtet: Bei länger-kettigen Homologen ist dann der Schaltprozess „besser geschmiert“. Die spontane Polarisation entspricht ungefähr der der Niederfeldphase von Dm7 und beträgt ca. 40 nC/cm² (s. Abb. 6.10).

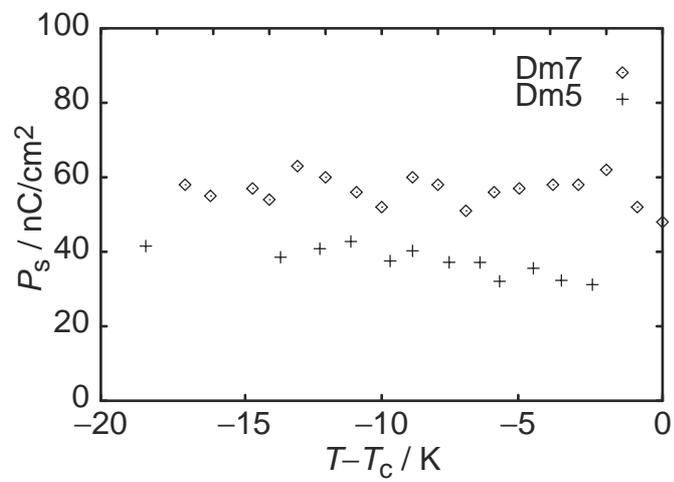


Abbildung 6.10: Spontane Polarisation von Dm5 und Dm7 (Niederfeldphase)

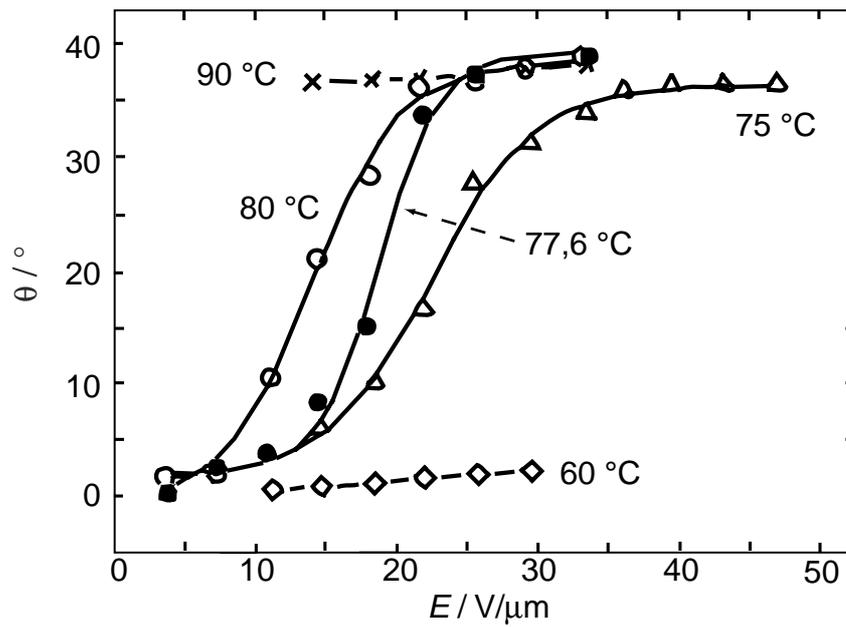


Abbildung 6.11: Optischer Kippwinkel von Dm5 als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen.

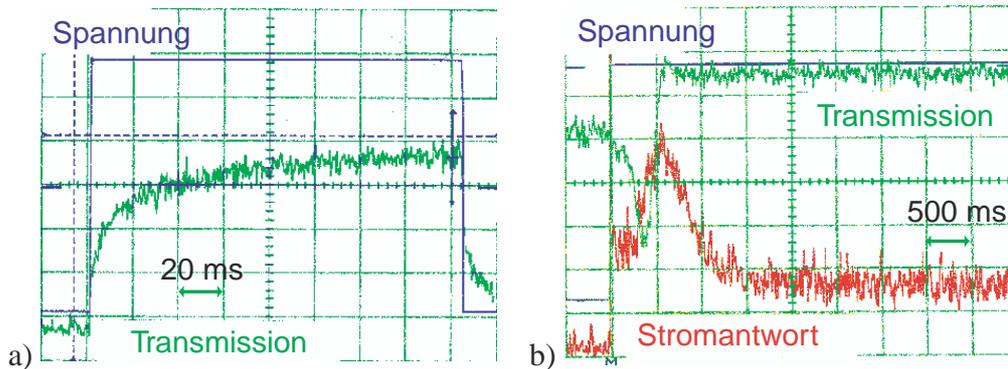


Abbildung 6.12: Oszilloskopbilder der beiden Schaltprozesse von Dm5: a) 77,5 °C, ca. $\pm 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ /b) 102 °C, ca. $\pm 35 \text{ V}/\mu\text{m}$. Man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen.

Im Gegensatz zu Dm7 konnte an Dm5 innerhalb des zur Verfügung stehenden Messbereichs (100 Hz-15 MHz) ein dielektrischer Relaxationsprozess beobachtet werden. Aus dem Spektrum (s. Abb. 6.13) erhält man eine nahezu temperaturunabhängige dielektrische Stärke (s. Abb. 6.14). Die Relaxationsfrequenz zeigt eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit. Die Aktivierungsenergie liegt bei ca. 100 kJ/mol, d. h. ungefähr in der Größenordnung der Goldstone-Mode einer SmC*-Phase und wesentlich niedriger als in einer SmI_A-Phase. Sowohl die dielektrische Stärke als auch die Relaxationszeit sinken bei Überlagerung eines Gleichfeldes. In einem begrenzten Temperaturbereich gelang es, an einer scherorientierten Probe Schaltzeitmessungen bei kleinen Feldstärken durchzuführen. Die erhaltenen Messwerte in der Größenordnung von 50 ms passen gut zu den Relaxationszeiten des beobachteten dielektrischen Prozesses (s. Abb. 6.15), was eine Übereinstimmung der zugrunde liegenden mikroskopischen Prozesse denkbar erscheinen lässt.

Das mit Hilfe eines Kontaktpräparates erstellte Phasendiagramm Dm5/Dm7 (s. Abb. 6.16) zeigt einen linearen Verlauf der Klärtemperatur, was auf die gleiche oder zumindest ähnliche Phasenstruktur hindeutet¹. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse [91]. Für Untersuchungen der elektrooptischen Eigenschaften der Mischphase wurde eine Mischung gleicher Massenanteile der beiden Homologen hergestellt. Der Schmelzpunkt dieser Mischung konnte nicht beobachtet werden, da das Mischen in der isotropen Phase

¹Möglicherweise wird in dem kürzerkettigen Dm5 ein feldinduzierter Phasenübergang übersehen, wenn die Schwelle für das Durchschalten höher liegt als für den Phasenübergang.

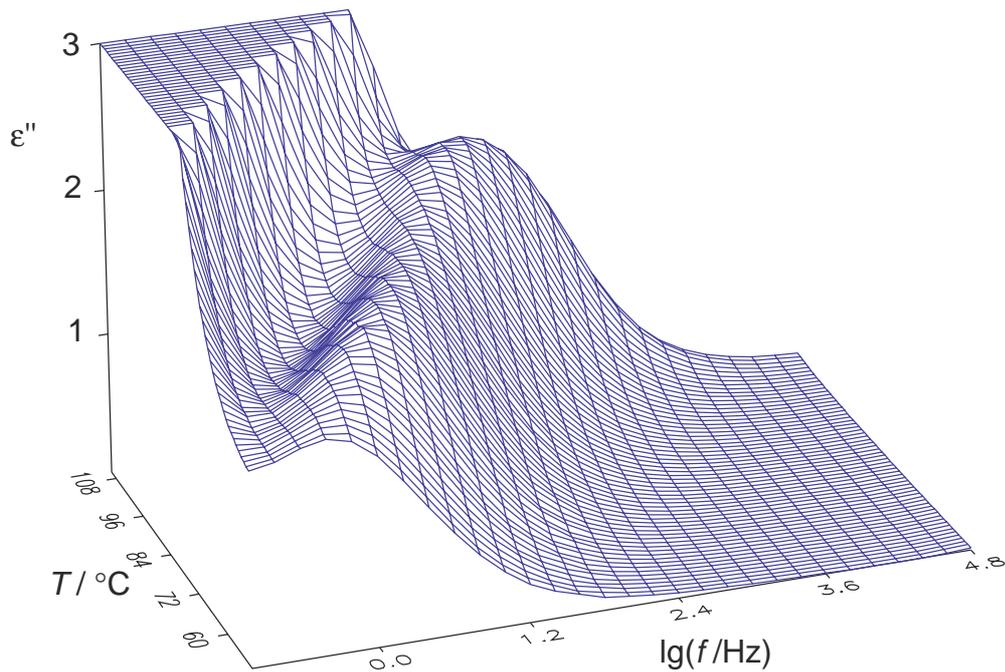


Abbildung 6.13: Dielektrisches Verlustspektrum von Dm5 bei 1 V Messspannung und 9 V überlagertem Gleichfeld, Zelldicke: 10 μm .

erfolgt und sie glasartig erstarrt. Wie der Klärpunkt liegen auch ihre elektrooptischen Eigenschaften zwischen denen der beiden Komponenten: Der Schaltwinkel entspricht dem von Dm5 bzw. der Hochfeldphase von Dm7. Ein Phasenübergang konnte jedoch im Kontaktpräparat nicht beobachtet werden. Die Schaltzeit liegt in der Größenordnung von 20 ms. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der beiden homologen Dibenzopyranderivate und der 1:1-Mischung. Damit konnte gezeigt werden, dass in schaltbaren kolumnaren Phasen die Eigenschaften kontinuierlich ineinander übergehen können.

6.1.5 Mischungen mit Triphenylenderivaten

Mit den am Beginn der Arbeit verfügbaren Triphenylenderivaten wurden Mischungsversuche unternommen, um den Einfluss der Verdünnung des schaltbaren Materials und die Möglichkeit der Induktion schaltbarer Phasen zu studieren.

Da das Hexadecanoyloxytriphenylen T6n10 eine gekippte kolumnare Phase

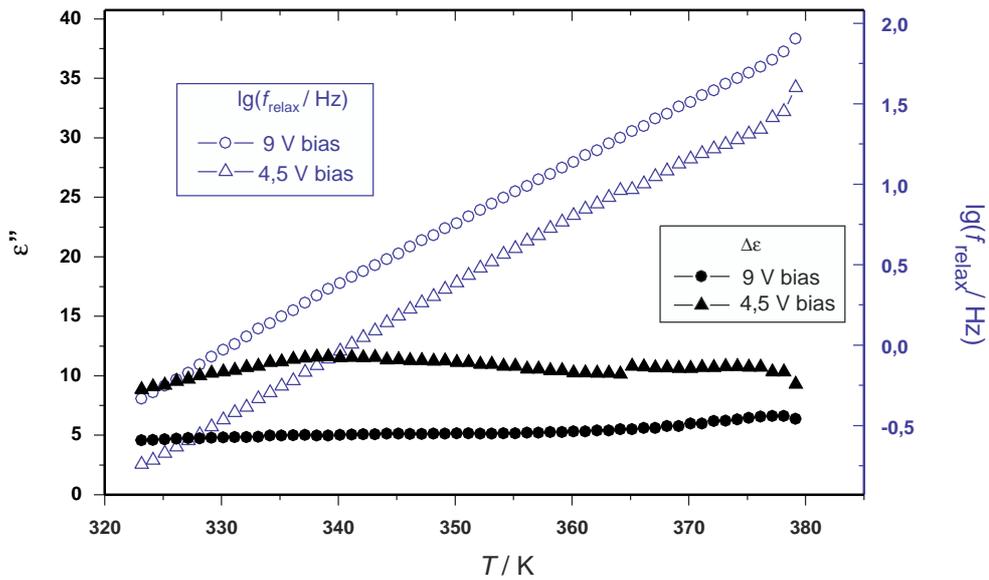


Abbildung 6.14: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit und der dielektrischen Stärke des in Dm5 beobachteten Relaxationsprozesses.

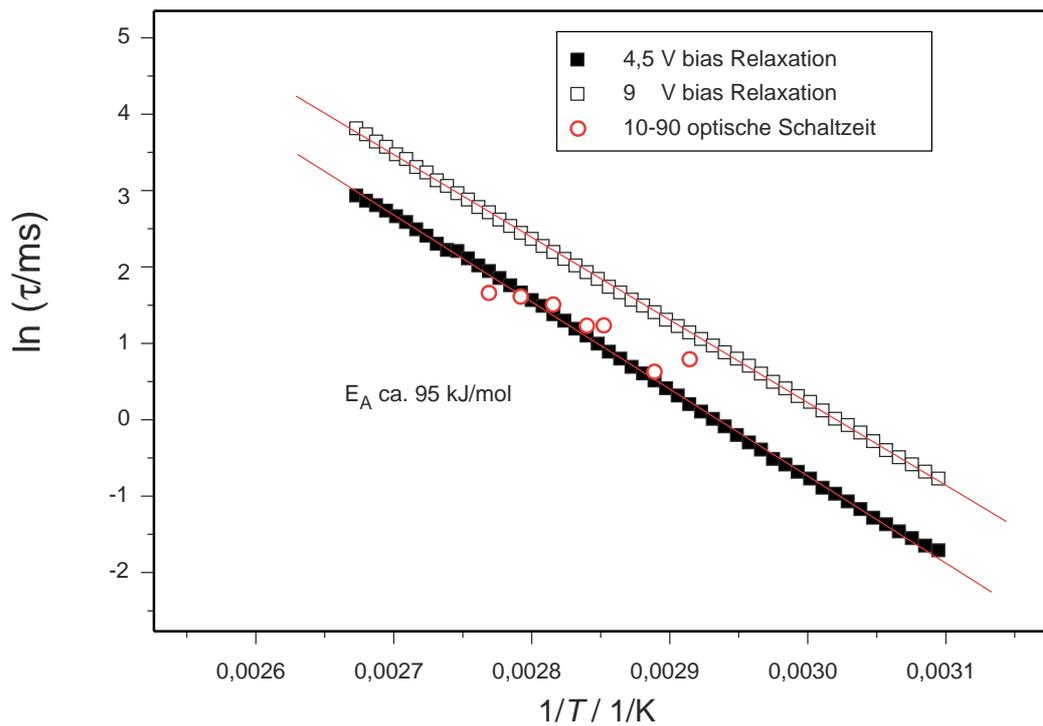


Abbildung 6.15: Arrheniusauftragung der optischen Schaltzeit und der dielektrischen Relaxationszeit von (S)-Dm5.

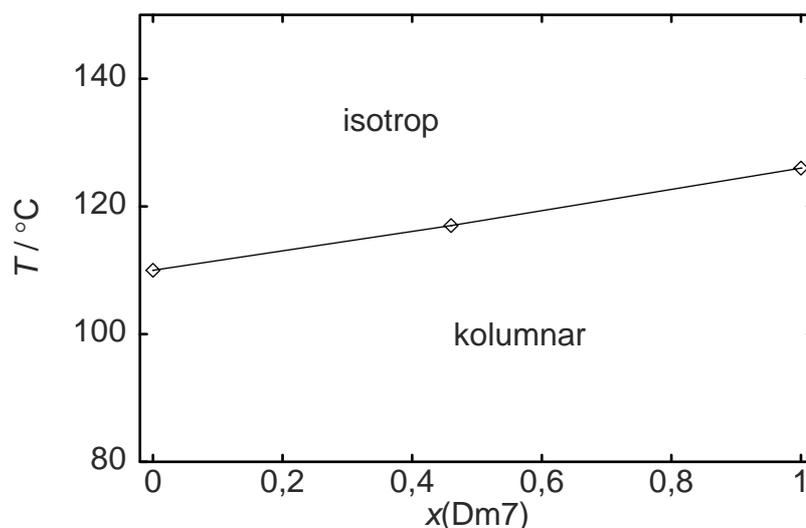


Abbildung 6.16: Phasendiagramm (S)-Dm5/(S)-Dm7

Tabelle 6.1: Vergleichende Übersicht über die elektrooptischen Eigenschaften der homologen Dibenzopyrenderivate (S)-Dm7 und (S)-Dm5 und ihrer 1:1-Mischung (w/w)

	Phasenfolge	Kippwinkel	Schaltzeit ^a	Polarisation
Dm7	Col 126 Iso	22° / 37°	1 ms	60 / 180 nC/cm ²
1:1-M.	Col 117 Iso	40°	20 ms	?
Dm5	Col 110 Iso	40°	500 ms	40 nC/cm ²

^abei $T_{\text{Iso}} - T \approx 10 \text{ K}$

aufweist, scheint es eine ideale Komponente für schaltbare Mischungen zu sein. In der Tat wurde schon von Bock ein linearer elektrooptischer Effekt in T6m*10 und stärker in Mischungen mit T6n10 beobachtet [90]. Die Schaltzeit liegt temperaturabhängig im Bereich von 20-40 μs .

Daher wurde zunächst eine 1:1-Mischung (w/w) von (S)-Dm7 und T6n10 untersucht: Diese zeigt als einzige Mesophase eine kolumnare Phase, die einen schnellen linearen elektrooptischen Effekt zeigt, der bis herab zu Raumtemperatur beobachtet werden kann. Die Schaltzeit ist extrem kurz: Sie beträgt 0,5 ms bei Raumtemperatur und ca. 10 μs bei 140 $^\circ\text{C}$ (s. Abb. 6.17).

Eine Mischung gleicher Massenanteile der chiralen Komponenten (S)-Dm7 und T6m*10 zeigt in der kolumnaren Phase ebenfalls einen linearen elektrooptischen Effekt, der stark temperaturabhängig ist: Bei ca. 80 $^\circ\text{C}$ ändert sich sowohl

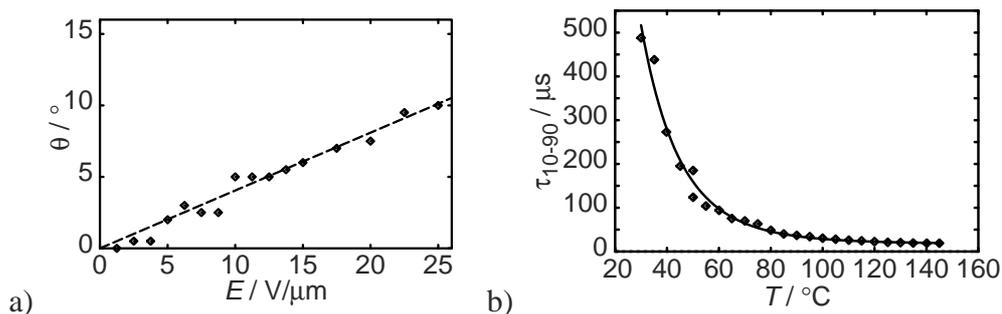


Abbildung 6.17: a) Induzierter Kippwinkel θ bei 30 $^{\circ}\text{C}$ und b) optische Schaltzeit τ der 1:1-Mischung von (S)-Dm7 und T6n10 bei 15 $\text{V}/\mu\text{m}$.

der induzierte Tiltwinkel als auch die Temperaturabhängigkeit der Schaltzeit (s. Abb. 6.18). Eine Phasenumwandlung konnte jedoch weder im Polarisationsmikroskop noch in der DSC beobachtet werden.

Weiterhin wurde eine Dreikomponentenmischung aus gleichen Massenanteilen der chiralen Komponenten (S)-Dm7, (S)-T6m*10 und T6n10 untersucht. Diese zeigt einen geringen induzierten Kippwinkel von ca. 4 $^{\circ}$ bei 25 $\text{V}/\mu\text{m}$, der über einen weiten Temperaturbereich von 50 bis 130 $^{\circ}\text{C}$ hinweg konstant ist. Die Schaltzeit beträgt 10-30 μs , ihre Temperaturabhängigkeit zeigt ein Arrhenius-artiges Verhalten.

In allen untersuchten Fällen geht also das bistabile Schaltverhalten der Komponente (S)-Dm7 in Mischungen verloren. Bemerkenswerterweise wurden zum Teil sehr schnell schaltbare Mischungen erhalten. Dies zeigt, dass es prinzipiell denkbar ist, die Eigenschaften schaltbarer kolumnarer Mischungen so einzustellen, dass sie für potenzielle Anwendungen geeignet erscheinen. Besonders die

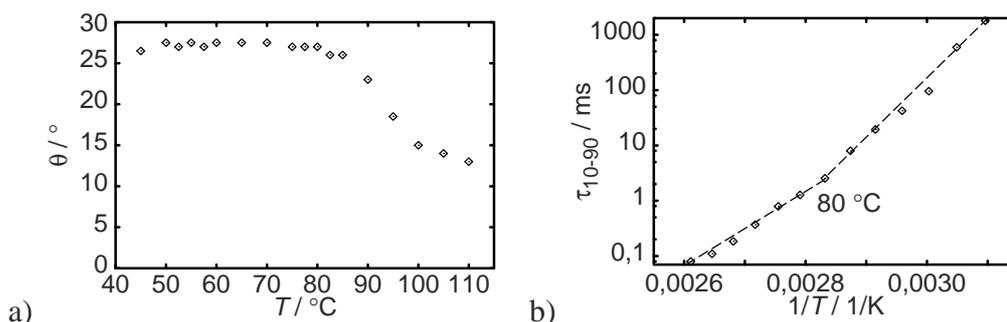


Abbildung 6.18: a) Induzierter Kippwinkel θ und b) optische Schaltzeit τ der 1:1-Mischung von (S)-Dm7 und (S)-T6m*10 bei 20 $\text{V}/\mu\text{m}$.

im Vergleich zu smektischen Phasen teilweise sehr hohen induzierten Tiltwinkel zeigen, dass kolumnare Phasen für elektrooptische Modulatoren prinzipiell von Interesse sein können.

6.1.6 Piezoelektrische Eigenschaften

Die elektromechanischen Eigenschaften von (S)-Dm7 konnten im Rahmen einer Kooperation mit Dr. Antal Jákli (Ungarische Akademie der Wissenschaften in Budapest) untersucht werden. Aus Symmetriegründen muss eine ferroelektrische Phase grundsätzlich auch piezoelektrisch sein.

In der Tat wird eine mechanische Reaktion der scherorientierten Probe auf das anliegende elektrische Feld gefunden. Die Antwort ist senkrecht zu den Platten (also in Richtung der spontanen Polarisierung) am größten und am kleinsten in der Ebene der Platten und senkrecht zu den Säulen. Allerdings sind die beobachteten Verschiebungen sehr klein: Die größte beobachtete beträgt nur 1 nm. Der Effekt ist damit um drei Größenordnungen kleiner als in SmC*-Phasen [117, 118]. In der isotropen Phase ist kein elektromechanischer Effekt zu beobachten.

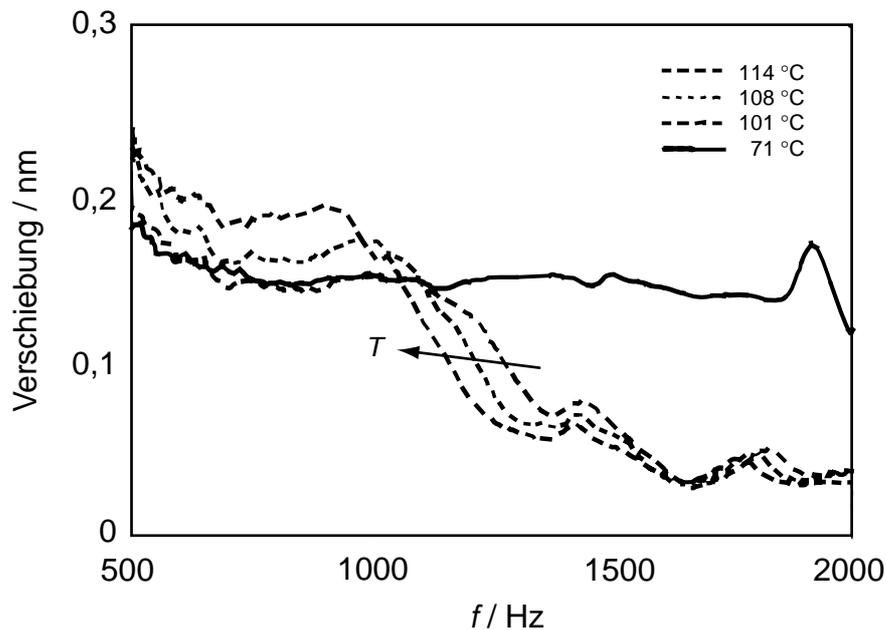


Abbildung 6.19: Amplitude der Änderung des Plattenabstands unter einem Wechselfeld von $\pm 35 \text{ V}/\mu\text{m}$ als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen.



Abbildung 6.20: Zeitaufgelöste Beobachtung (v.l.n.r.) des Schaltprozesses in (S)-Dm7

Die Position der im Spektrum beobachteten Resonanzen verschiebt sich mit zunehmender Temperatur nur wenig zu geringeren Frequenzen hin, ihre Amplitude ist bis ca. 70 °C temperaturunabhängig, darüber nimmt sie mit der Temperatur ab.

Warum ist die Amplitude des elektromechanischen Effekts so gering? Anhand des Gittermodells (Abb. 3.2) erkennt man, dass eine Änderung der Kipprichtungen der einzelnen Säulen in synchroner Weise durch das elektrische Feld starke Auswirkungen auf die Maße der Elementarzelle haben sollte. Diese sollten makroskopisch gut messbar sein. Eine Änderung des Kippwinkels (elektroklines Schalten) würde weit weniger Stress verursachen, allerdings ist der Schaltwinkel (abgesehen vom Tief-/Hochfeldübergang) kaum feldabhängig. Der aufgrund der Messbedingungen herrschende Druck p kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$p = PE \cdot \frac{l}{d}. \quad (6.6)$$

Mit $P = 60 \text{ nC/cm}^2$, $E = 35 \text{ V}/\mu\text{m}$ und dem Verhältnis l/d von Länge zu Dicke der Probe von ca. 10^3 erhält man $p \approx 20 \text{ MPa}$. Unter diesen Bedingungen ist ein Aufbrechen des Gitters wahrscheinlich.

Im Polarisationsmikroskop ist ein solches Aufbrechen und Wiederaufbauen der Struktur erkennbar. An der Transmissionskurve erkennt man, dass sich die mittlere Orientierung nach der Feldumkehr zunächst kaum ändert. Dann ist für eine Zeit lang zu beobachten, dass es keine gut zu erkennende Auslöschungsrichtung mehr gibt. Die Doppelbrechung ist in dieser Zeit geringer als im durchgeschalteten Zustand. Gegen Ende des Schaltprozesses bildet sich wieder die Fächertextur aus, jedoch mit anderen Auslöschungsrichtungen (s. Abb. 6.20).

6.1.7 Infrarotspektroskopie

Aufgrund des Sondencharakters der Übergangsdipolmomente ist die polarisierte Infrarotspektroskopie geeignet, weitere Informationen über die Struktur und den Schaltprozess in kolumnaren Flüssigkristallen zu gewinnen. Die Untersuchungen wurden in Kooperation mit Dr. Sergej Shilov und Holger Skupin (Fachgebiet Physik anisotroper Fluide der Universität Leipzig, Prof. Kremer) durchgeführt.

Statische Messungen

Das Infrarotspektrum der frischen, ungeschalteten Probe in Abb. 6.21 entspricht dem von Perova et al. gemessenen [92]. Die verschiedenen Absorptionsbanden zeigen unterschiedlichen Dichroismus. Drei davon sind in Abb. 6.22 als Polardarstellung der Extinktion als Funktion der Polarisatorstellung gezeigt. Die Übergangsdipolmomente des Kerns des Moleküls liegen in dessen Ebene, das der CO-Schwingung parallel zur C=O-Bindung und das der Alkylkette senkrecht zur Kettenrichtung. Dem Charakter der kolumnaren Phase entsprechend zeigt die den Alkylketten zugeordnete Bande nur einen schwachen Dichroismus, d. h. die Alkylketten sind nur sehr schwach geordnet. Die Richtungen maximaler Absorption

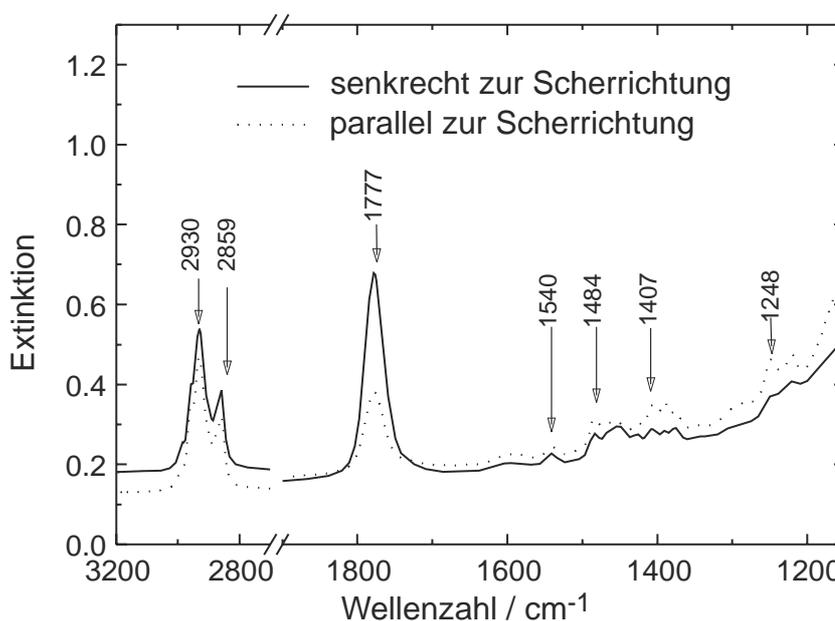


Abbildung 6.21: Infrarotspektrum der kolumnaren Phasen von (*S*)-Dm7 bei 110 °C, Polarisation parallel und senkrecht zur Scherrichtung

und damit die Übergangsdipolmomente des Kerns und der Carbonylfunktionen stehen praktisch senkrecht zueinander. Dies zeigen auch frühere Arbeiten zu Triphenylenestern [134, 135, 136]. Die Carbonylfunktionen tragen also nur sehr wenig zur Polarisierung der Säulen entlang der C_2 -Achse bei. Das Maximum der Absorption des Kerns steht senkrecht zur Scherrichtung, also sind die Kolumnenachsen parallel zur Scherrichtung orientiert. Dies entspricht den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen (vgl. Abb. 6.9). In den geschalteten Proben steht das Kern-Übergangsdipolmoment nicht mehr senkrecht zur Scherrichtung, es gibt also eine Kippung der Säulen. Die Beobachtung, dass zunächst eine optisch ungekippte Phase gebildet wird, die durch Schalten in eine sichtbar gekippte überführt wird, konnte auch im Polarisationsmikroskop gemacht werden (s. Abb. 6.9).

Die Orientierung der Übergangsdipolmomente und damit der entsprechenden Molekülteile bei unterschiedlichen Vorzeichen des elektrischen Feldes ist in den Polardarstellungen der Extinktion in Abb. 6.23 dargestellt. In den geschalteten Proben ist der Dichroismus aller Banden mit Ausnahme der Alkylketten ausgeprägter als in der ungeschalteten (s. Tab. 6.2). Der Winkel zwischen der Scherrichtung und der Richtung maximaler Absorption kann als Kippwinkel des entsprechenden Molekülsegments interpretiert werden. Dieser ist am größten für die Kernbanden und am kleinsten für die den Alkylketten zugeordneten Banden. Beide sind von null verschieden, also ist die Phase gekippt. Die Alkylketten sind zwar nur schwach geordnet, ihre Vorzugsrichtung ist jedoch von der des Kerns verschieden. Sie sind wie in Abb. 2.8 skizziert weniger gekippt als der Kern. Der Dichroismus dieser Banden wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes kaum beeinflusst. Die unterschiedlichen Kippwinkel der verschiedenen Kernbanden sind darauf zurückzuführen, dass die Rotation der Moleküle um den Direktor nicht völlig frei ist. Steht ein Übergangsmoment räumlich nicht senkrecht auf dem IR-Strahl, wird ein scheinbar kleinerer Kippwinkel gemessen (ggf. bis herab zu null, wenn das Übergangsmoment in Strahlrichtung liegt).

Beim Übergang in die Hochfeldphase steigt der Kippwinkel ebenso wie der Dichroismus der Absorptionsbanden mit Ausnahme der Alkylketten. Die Kernbande bei 1248 cm^{-1} zeigt das höchste dichroitische Verhältnis aller Kernbanden. Der Ordnungsgrad lässt sich daraus nach Gl. 4.21 zu $S = 0,78$ berechnen (vgl. S. 22). Der Anstieg der Kippwinkel stützt das Modell eines feldinduzierten Phasenübergangs, der dadurch zustande kommt, dass die in der Tieffeldphase in unterschiedliche Richtungen gekippten Säulen sich so umorientieren, dass es weniger oder nur noch eine Kipprichtung gibt (vgl. Abb. 3.2).

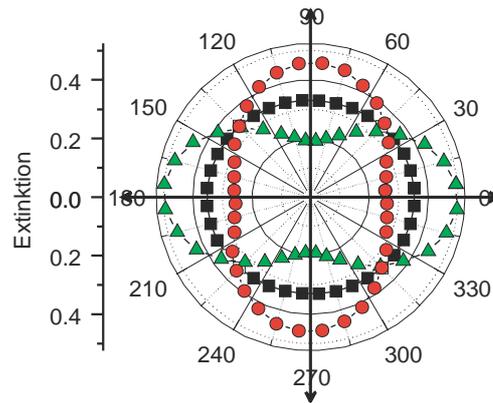


Abbildung 6.22: Polardarstellung der Infrarotextinktionen ausgewählter Banden einer frisch gescherten (S)-Dm7-Probe. ●: 1777 cm^{-1} (CO), ■: 2930 cm^{-1} (Alkylkette), ▲: 1407 cm^{-1} (Kern, sechsfach gestreckt). Die Scherrichtung entspricht 90° .

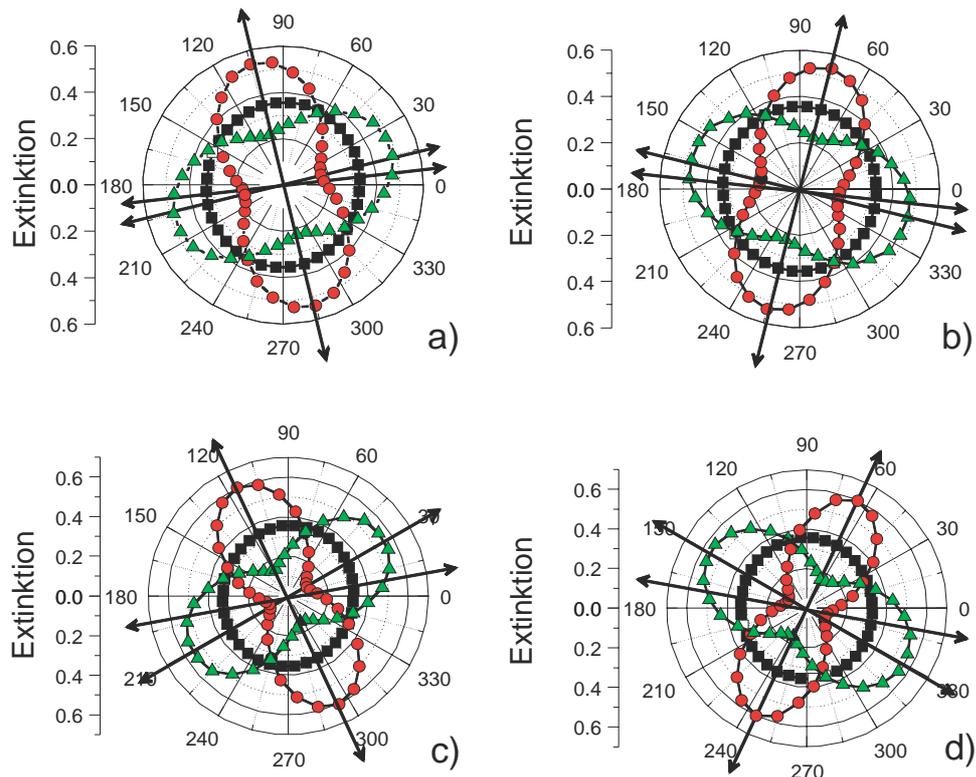


Abbildung 6.23: Polardarstellung der Infrarotextinktionen ausgewählter Banden geschalteter (S)-Dm7-Proben: Bei unterschiedlicher Polarität a,b) in der Tieffeldphase ($\pm 9\text{ V}/\mu\text{m}$), c,d) in der Hochfeldphase ($\pm 20\text{ V}/\mu\text{m}$). ●: 1777 cm^{-1} (CO), ■: 2930 cm^{-1} (Alkylkette), ▲: 1407 cm^{-1} (Kern, sechsfach gestreckt). Die Scherrichtung entspricht 90° .

Tabelle 6.2: IR-Banden zuordnung, dichroitische Verhältnisse R und scheinbare Kippwinkel θ in den verschiedenen feldabhängigen Phasen von (S)-Dm7

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	o. Feld R	Tieffeldphase		Hochfeldphase	
			R	$\theta / ^\circ$	R	$\theta / ^\circ$
2930	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1,06	1,09	4,0	1,09	9,1
2859	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1,10	1,12	2,5	1,12	5,0
1777	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2,60	3,25	13,3	6,32	25,2
1540	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ar}}$	1,06	1,59	45,0	4,47	43,0
1484	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ar}}$	1,28	1,75	31,8	3,05	38,3
1407	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ar}}$	1,80	1,64	18,3	3,18	30,2
1248	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$	2,69	3,03	13,1	6,23	24,3

Dynamische Messungen

Dynamische Messungen wurden mit einer zeitlichen Auflösung von $5 \mu\text{s}$ für Polarisatorstellungen von 0° bis 170° durchgeführt. Aus instrumentellen Gründen konnte nur der Schaltprozess in der Hochfeldphase untersucht werden. Aus den Messungen wurden die Kippwinkel für die einzelnen Banden bestimmt. Abb. 6.24 zeigt, dass sich die verschiedenen Molekülteile im Mittel synchron bewegen. Wie auch optisch zu beobachten, erfolgt zunächst eine kleine, sehr schnelle Bewegung. Dann ändert sich der Kippwinkel entlang einer Art sigmoidalen Kurve.

In Abb. 6.25 ist Änderung der Extinktion verschiedener Kern-Banden während des Schaltens bei zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen dargestellt. Ist die Polarisation des IR-Strahls parallel zur Scherrichtung eingestellt, so wird praktisch keine Änderung beobachtet, bei einem Winkel von 45° wird dagegen eine große Modulation beobachtet. Die Absorption ist dem Skalarprodukt aus Übergangsmoment und Polarisationsrichtung proportional. Das Schalten verläuft also unter Erhalt des Tiltwinkels durch Präzession des Direktors um die Säulenachse herum. Beim Schalten durch einen ungekippten Zustand müsste auch dann eine Zeitabhängigkeit der Absorption beobachtet werden, wenn die IR-Polarisation parallel zur Scherrichtung ist. Eine Unterscheidung zwischen den beiden verbleibenden Modellen (s. Abb. 3.5) ist jedoch nicht möglich.

Das dichroitische Verhältnis durchläuft während des Schaltprozesses ein Minimum (s. Abb. 6.26), das zeitlich mit dem Wendepunkt der Tiltwinkeländerung zusammenfällt (bei ca. $400 \mu\text{s}$). Die Ordnung wird also scheinbar zwischenzeitlich zerstört.

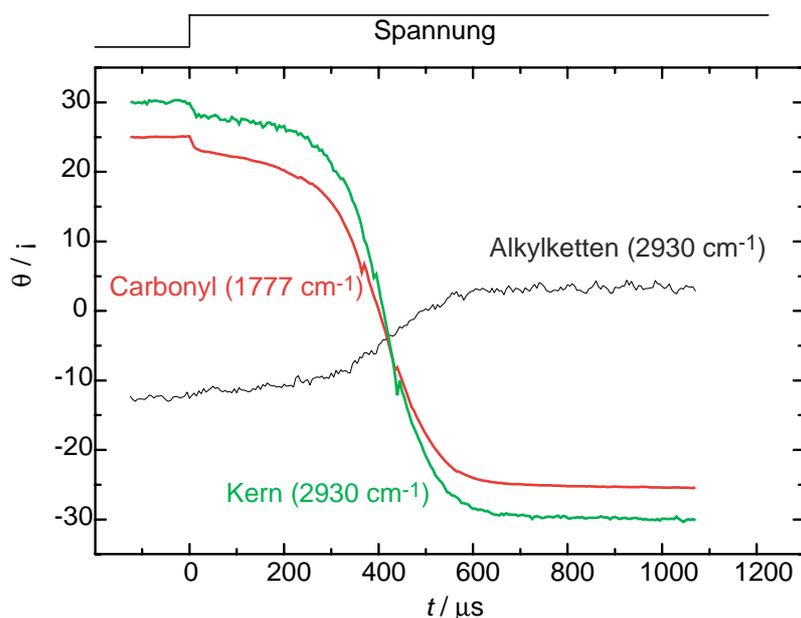


Abbildung 6.24: Zeitliche Entwicklung des Kippwinkels verschiedener Molekülsegmente von (*S*)-Dm7 in der Hochfeldphase ($\pm 25 \text{ V}/\mu\text{m}$).

6.1.8 Schneller Schaltprozess

Bei genauer Betrachtung fällt in den optischen Antworten von Dm7- und Dm5-Zellen auf, dass dem bistabilen Schaltprozess beim Anlegen einer Rechteckspannung ein sehr kleiner, extrem schneller Schaltprozess vorangeht (s. Abb. 6.27). Dieser Prozess folgt dem Feld linear bis zu sehr hohen Schaltfrequenzen und ist auch anhand der Kernbanden im Infraroten zu beobachten (s. Abb. 6.24). Aufgrund der hohen Geschwindigkeit dürfte es sich um eine Bewegung sehr kleiner, eventuell nur molekularer Einheiten im Kernbereich handeln.

6.2 Ein schaltbares Triphenylenderivat

Zur Ergänzung des Materialspektrums wurden von Dr. Detlef Löttsch einige Triphenylenderivate synthetisiert. Alle chiralen Derivate wurden Schaltversuchen unterzogen, jedoch stellte sich heraus, dass ausschließlich die Verbindung DLT2 einen elektrooptischen Effekt zeigt, der im Folgenden näher untersucht wird. Aufgrund des Stabilitätsbereichs der kolumnaren Phase dieser Verbindung war jedoch eine Untersuchung der elektromechanischen Eigenschaften oder durch Infrarot-

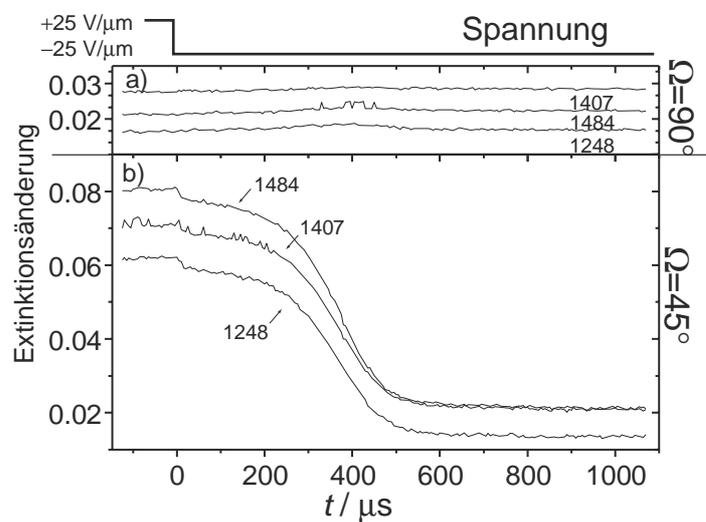


Abbildung 6.25: Zeitliche Entwicklung der Extinktion verschiedener Kern-Banden während des Schaltprozesses von (S)-Dm7 a) parallel und b) unter 45° zur Scherrichtung.

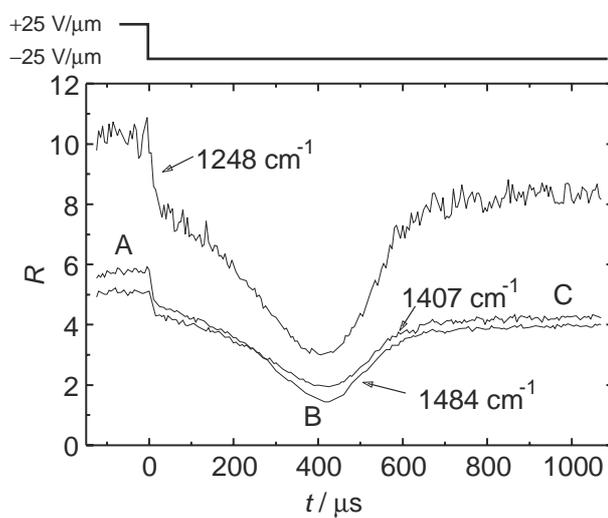


Abbildung 6.26: Zeitliche Entwicklung des dichroitischen Verhältnisses R von Kern-Banden während des Schaltprozesses von (S)-Dm7.

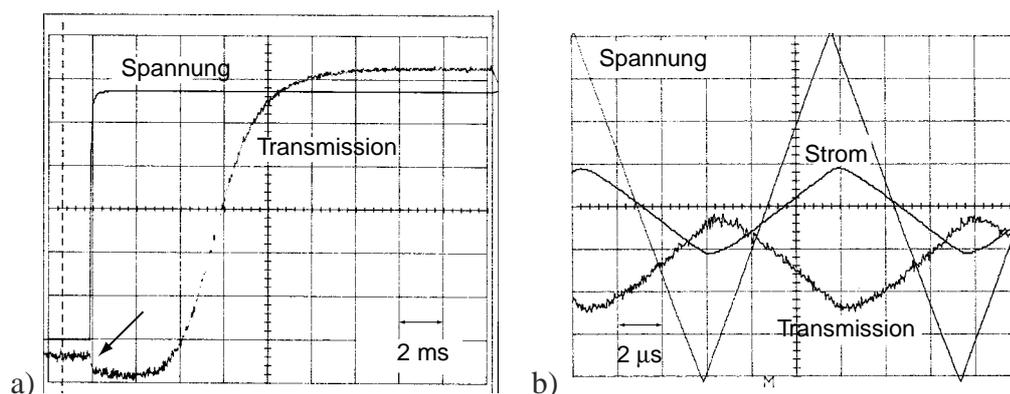


Abbildung 6.27: Schneller Schaltprozess in Dm7: a) als Stufe in der Transmissionskurve unter Rechteckspannung b) bei 100 kHz unter Dreieckspannung. Die leichte Phasenverschiebung kann auf die Zellkapazität zurückgeführt werden.

spektroskopie nicht möglich, da bei den jeweiligen Kooperationspartnern keine entsprechende Temperierung vorhanden war.

6.2.1 Elektrooptische Eigenschaften

Das chirale Triphenylenderivat DLT2 zeigt in seiner kolumnaren Phase einen ausgeprägten elektrooptischen Effekt, der sehr gut in der Fächertextur zu beobachten ist (s. Abb. 6.28).

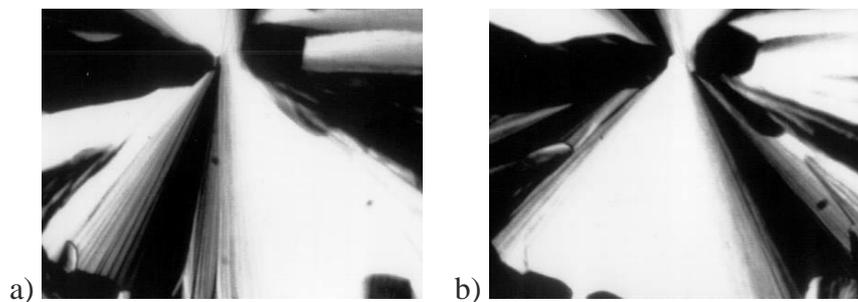


Abbildung 6.28: Fächertextur von DLT2 bei positivem und negativem Feld (175 °C)

Bringt man wie schon für Dm7 (s. S. 73) geschildert beide Enantiomere in einer E.H.C.-Testzelle in Kontakt, so lässt sich das umgekehrte Schaltverhalten beobachten: Die scheinbare Rotation der Fächer erfolgt bei Umpolung des Feldes in umgekehrte Richtung. Der Prozess ist also offensichtlich chiralitätsinduziert.

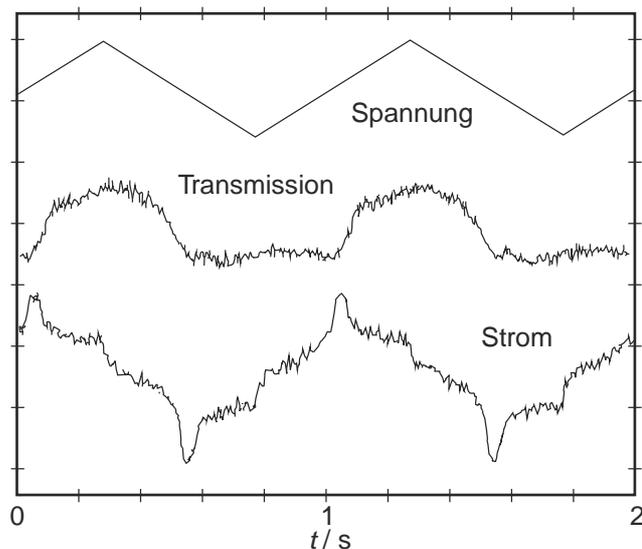


Abbildung 6.29: Oszilloskopbild einer scherorientierten Probe von DLT2 bei $\pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $175 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Kippwinkel wurde aus der Fächertextur bestimmt und ist unterhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ feld- und temperaturunabhängig: Er beträgt unter diesen Bedingungen ca. 24° . Eine scherorientierte Probe zeigt unter Dreiecksspannung ein bistabiles Schaltverhalten (s. Abb. 6.29). Zwischen ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem Klärpunkt ist der Schaltwinkel temperatur- und feldabhängig (s. Abb. 6.30).

Die Stromantwort einer Testzelle weist in der kolumnaren Phase einen Strompeak auf, der zeitlich mit dem optischen Schalten zusammenfällt (s. Abb. 6.29). Die Strom-Spannungs-Kurve zeigt die für Ferroelektrika typische Hysterese (s. Abb. 6.31). Allerdings war die spontane Polarisation selbst mit Hilfe der Diamant-Brückenschaltung nicht reproduzierbar messbar. Dies mag auf ionische Verunreinigungen zurückzuführen sein, die trotz mehrfacher Reinigungsversuche durch Säulenchromatographie und Umkristallisieren nicht zu entfernen waren. Aufgrund der hohen Temperaturen ist auch ein Zersetzen der Substanz nicht auszuschließen.

Anhand von scherorientierten Proben konnte die optische Schaltzeit bestimmt werden: Sie liegt im Bereich von Millisekunden. Ihre Temperaturabhängigkeit ist Arrhenius-artig und zeigt einen leichten Knick bei $200\text{-}205 \text{ }^\circ\text{C}$, d. h. an der Stelle, wo das Schaltverhalten von bistabil nach feldfolgend wechselt (s. Abb. 6.35). Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 150 kJ/mol . Im Tieftemperaturbereich wurde eine umgekehrte Proportionalität zwischen Schaltzeit und anliegender elektrischer

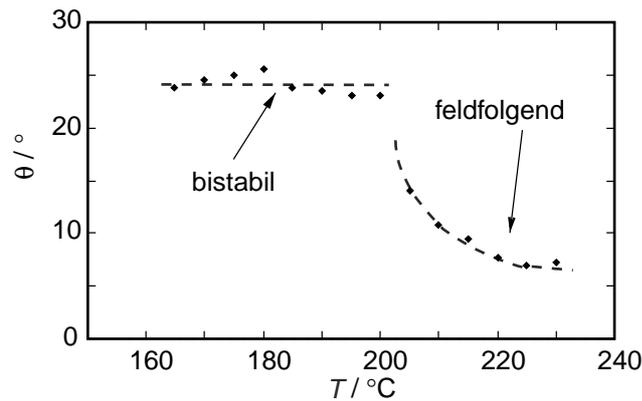


Abbildung 6.30: Temperaturabhängigkeit des optischen Kippwinkels θ von DLT2 bei $10 \text{ V}/\mu\text{m}$.

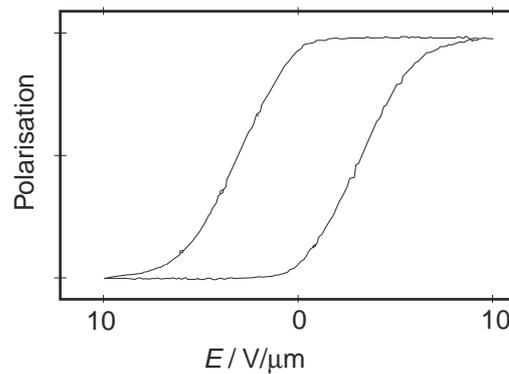


Abbildung 6.31: Strom-Spannungs-Hysterese von DLT2 bei $175 \text{ }^\circ\text{C}$ und 15 Hz .

Feldstärke gefunden (s. Abb. 6.32). Dieses Verhalten entspricht dem ferroelektrischer SmC^* -Phasen [127], unterscheidet sich aber vom Verhalten von (*S*)-Dm7 (s. S. 70).

In Abb. 6.33 ist ein qualitatives Phasendiagramm der Mischung der beiden schaltbaren Verbindungen DLT2 und Dm5 abgebildet. Im mittleren Konzentrationsbereich erkennt man, dass eine zusätzliche schaltbare kolumnare Phase mit erhöhter Klärtemperatur induziert wird, deren Struktur vermutlich von der der beiden reinen Komponenten abweicht. Offenbar sind verschiedene kolumnare Phasenstrukturen ferroelektrisch schaltbar.

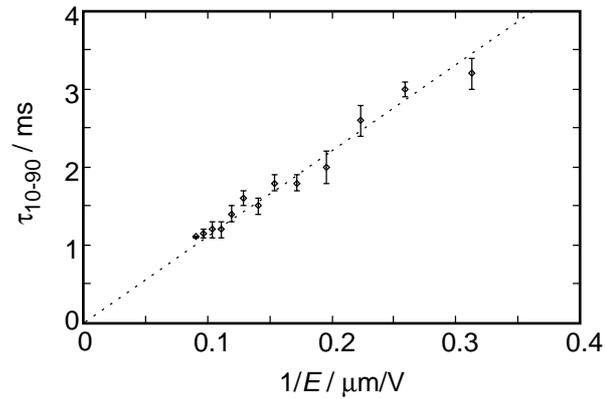


Abbildung 6.32: Feldabhängigkeit der optischen Schaltzeit von DLT2 bei 175 °C.

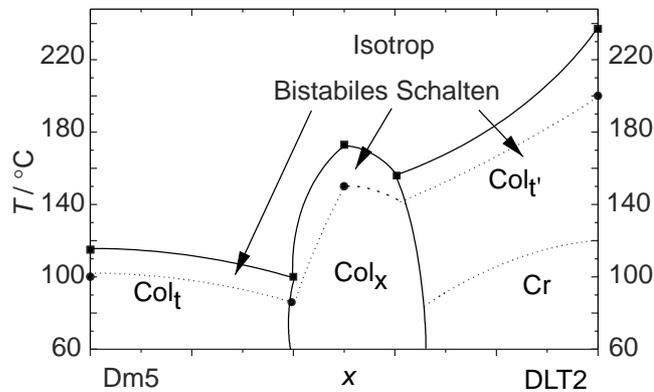


Abbildung 6.33: Qualitatives Phasendiagramm (S)-Dm5/DLT2

6.2.2 Dielektrische Eigenschaften

Das Spektrum des dielektrischen Verlusts ϵ'' von DLT2 zeigt im Messbereich zwei Relaxationsprozesse, die von der Probe herrühren. Um die Relaxationsprozesse besser sichtbar zu machen, wurde ein leichtes Gleichfeld überlagert. Dieses verringert zwar die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ der Prozesse, beeinflusst aber nicht die Relaxationszeiten τ . Die beiden Prozesse sind zeitlich deutlich voneinander getrennt, jedoch liegt der langsamere trotz Gleichfeld noch im tieffrequenten Anstieg, der durch die Leitfähigkeit verursacht wird. Er ist nur bei hoher Temperatur gut zu beobachten. Die Relaxationszeiten beider Prozesse wurden durch Anpassung der Parameter je einer Havriliak-Negami-Funktion sowie einer Leitfähigkeitsfunktion erhalten. Sie sind zusammen mit der optischen Schaltzeit in Abb. 6.35 aufgetragen.

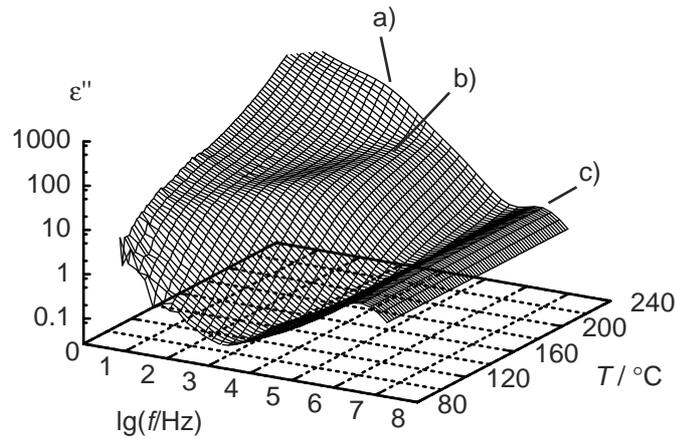


Abbildung 6.34: Dielektrisches Verlustspektrum von DLT2 bei 0,25 V Gleichfeld: Die Moden a und b stammen von der Probe, c ist die Relaxation der Zelle.

Ist einer der beiden Prozesse mit dem Schaltprozess verbunden? Sowohl aus dielektrischen

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{P_s^2}{\theta^2 \cdot \Delta\epsilon \cdot f_{\text{relax}}} \quad (6.7)$$

als auch aus elektrooptischen Daten

$$\gamma = \frac{\tau_{10-90} P_s E}{1,76 \sin^2 \theta} \quad (6.8)$$

lässt sich die mit dem jeweiligen Prozess verbundene Viskosität γ berechnen [137]. Da jedoch die spontane Polarisation nicht direkt messbar war, wird hier versucht,

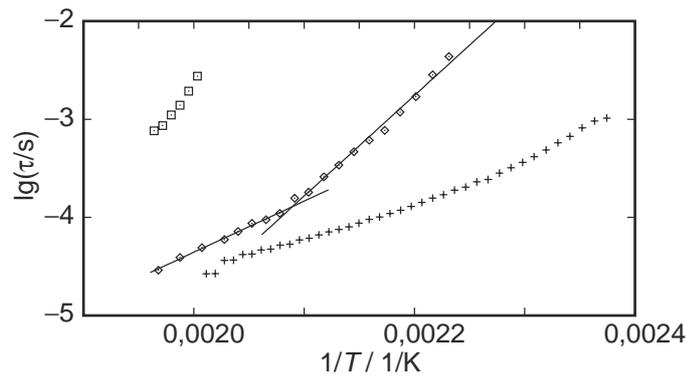


Abbildung 6.35: Arrhenius-Auftragung der optischen Schaltzeit (\diamond) bei 10 V/ μm und der Relaxationsfrequenzen der beiden dielektrischen Moden von DLT2.

sie aus den obigen Gleichungen abzuschätzen und damit auch den optisch aktiven Prozess zu identifizieren. Mit den experimentellen Daten für den höherfrequenten Prozess bei 175 °C erhält man einen Wert von $P_s \approx 10^4$ nC/cm². Da die andere Mode nur bei hohen Temperaturen beobachtet wird, mussten die Daten bei 230 °C herangezogen werden. Damit erhält man einen Wert von $P_s \approx 20$ nC/cm², was ein typischer Wert für ferroelektrische Flüssigkristalle ist. Als Goldstone-artiger Prozess in der kolumnaren Phase dieser Substanz kommt daher nur der tieffrequente in Frage. Aufgrund der Näherungen in dieser Rechnung ist dieses Ergebnis jedoch mit Vorsicht zu interpretieren.

Bei ca. 200 °C ändern sich der Schaltwinkel, die Temperaturabhängigkeit der Schaltzeit und die dielektrische Stärke des höherfrequenten Prozesses². Diese Beobachtungen können mit einer Phasenumwandlung erklärt werden, jedoch konnte bei dieser Temperatur weder polarisationsmikroskopisch noch thermoanalytisch eine Umwandlung detektiert werden.

²Der tieffrequente ist bei dieser Temperatur schon nicht mehr zu beobachten.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Eigenschaften schaltbarer chiraler kolumnarer Flüssigkristalle experimentell untersucht. Am Beispiel des chiralen Dibenzopyrenderivats Dm7 konnte der ferroelektrische Schaltprozess genauer analysiert werden. Es wurde erstmals nachgewiesen, dass

- der Schaltprozess in den beiden untersuchten Fällen bistabilen Schaltens mit der Chiralität der Moleküle verknüpft ist. Der Übergang zum Enantiomer führt zu einer Umkehr der spontanen Polarisierung und damit zur Umkehr der Schaltrichtung. Damit konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Schaltprozess ebenso wie bei SmC*-Phasen um Ferroelektrizität und nicht um einen anderen polaren Effekt beispielsweise durch Ionenströme oder Raumladungen handelt.
- Die Umwandlung von der Tief- zur Hochfeldphase des ferroelektrischen kolumnaren Flüssigkristalls Dm7 kann durch Temperaturänderung und Änderung der Chiralität beeinflusst werden. Die Temperaturabhängigkeit kann durch eine Beziehung beschrieben werden, die der bekannten Clapeyron-Gleichung ähnelt. Die Enthalpieänderung bei der feldinduzierten Phasenumwandlung entspricht der thermischen Phasenübergänge zwischen kolumnaren Phasen. Die Tieffeldphase tritt – ähnlich wie es auch bei smektischen Phasen beobachtet wurde – nur bei hoher optischer Reinheit auf. Die spontane Polarisierung ist dem Enantiomerenüberschuss proportional.
- Die Charakteristik des elektrooptischen Schaltverhaltens einer kolumnaren Phase kann durch Mischung beeinflusst werden. Ist nur eine der Komponenten bistabil schaltbar, so erfolgt in allen untersuchten Fällen mit abnehmen-

der Konzentration dieser Komponente ein Übergang zu linearem Schaltverhalten.

- Die bistabil schaltbare kolumnare Phase des Dibenzopyrenderivats (*S*)-Dm7 zeigt piezoelektrische Eigenschaften. Da der Effekt jedoch klein gegenüber dem in ferroelektrischen smektischen Phasen ist, wird angenommen, dass während des Umschaltprozesses die zweidimensionale Ordnung des Säulengitters weitgehend verloren geht und dann wieder neu aufgebaut wird.
- Durch zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie an der kolumnaren Phase von Dm7 wurde gezeigt, dass die verschiedenen Molekülsegmente in synchroner Weise am Schaltprozess beteiligt sind. Ein Schaltmechanismus mit einem ungekippten Zwischenzustand kann ausgeschlossen werden. Die statischen Messungen stehen im Einklang mit dem Modell eines Übergangs von einer ferri- zu einer ferroelektrischen Struktur.
- Mit dem chiralen Triphenylenderivat DLT2 konnte erstmals ein Molekül untersucht werden, das eine höherzählige Drehachse besitzt, also nicht biaxial ist, und dessen kolumnare Phase ferroelektrisch schaltbar ist. Es konnten zwei dielektrische Relaxationsprozesse nachgewiesen werden, von denen einer vermutlich mit dem Schaltprozess verknüpft ist.

Zukünftige Arbeiten sollten es ermöglichen, die Struktur der schaltbaren Phase des Triphenylenderivats DLT2 aufzuklären. Dies dürfte dazu beitragen, die Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Schaltverhalten der Dibenzopyrene und dieser Substanz zu erklären.

Die Struktur einer schaltbaren kolumnaren Phase ist offenbar sehr empfindlich gegenüber Störungen durch Änderungen der Molekülstruktur oder der Zusammensetzung. Zwar ist zweifelsfrei gezeigt, dass die einzelnen Säulen polar sein können, jedoch ist das supramolekulare Säulengitter offenbar nur in wenigen Fällen so beschaffen, dass eine makroskopisch schaltbare Polarisation resultiert. Kleine Änderungen der Wechselwirkungen in der kolumnaren Phase aufgrund der Molekülstruktur oder der Zusammensetzung einer Mischung können zu einer qualitativen Änderung des Schaltverhaltens führen. Die Aufklärung der Strukturen der schaltbaren Phasen ist jedoch außerordentlich aufwändig. Dadurch wird die Interpretation dielektrischer Spektren durch Zuordnung der Verlustprozesse zu molekularen oder kollektiven Bewegungen erschwert. Das Schaltverhalten ist also ein sehr empfindlicher Indikator für subtile Änderungen der Wechselwirkungen in der kolumnaren Phase.

Neue Materialien sind auch für potenzielle Anwendungen von Interesse, die vorteilhaftere Eigenschaften besitzen als dies in den hier vorgestellten Beispielen prinzipiell gezeigt werden konnte. Eine Erweiterung des Spektrums von Substanzen mit schaltbaren kolumnaren Phasen ist dafür unabdingbar. Es hat sich jedoch als schwierig erwiesen, neue diskotische Verbindungen mit schaltbaren kolumnaren Phasen zu finden.

Kürzlich wurden in der Arbeitsgruppe des Erstberichters Experimente an Mischungen chiraler diskotischer Moleküle mit Kohlenwasserstoffen begonnen. Erste Untersuchungen an dem System DLT2/Dodekan ergaben eine zweite, lösemittelinduzierte kolumnare Phase, die einen linearen elektrooptischen Effekt zeigt. Weitere Verdünnung führt zur Ausbildung einer kolumnar-nematischen Phase, die ebenfalls polar schaltbar ist. Die Schaltzeit nimmt mit zunehmender Lösemittelkonzentration ab. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass sich die Lösemittelmoleküle wie die Alkylseitenketten der diskotischen Moleküle im Wesentlichen zwischen den Säulen befinden und so die Kopplung zwischen den polaren Säulen geschwächt oder ganz aufgehoben wird [138].

Diskotische Flüssigkristalle haben sich als interessante Materialien für die Herstellung organischer Leuchtdioden (OLED) und eindimensionaler Leiter erwiesen [45, 47]. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind möglicherweise für die Orientierung und Manipulation solcher Bauelemente von Interesse, wenn es gelingt, die Eigenschaften der verschiedenen Materialien in geeigneter Weise zu kombinieren.

Anhang A

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Veröffentlichungen und Tagungsbeiträgen publiziert.

A.1 Veröffentlichungen

1. Gerd Heppke, Daniel Krüerke, Mario Müller und Harald Bock. Investigations on electrooptical effects in chiral discotic columnar mesophases. *Ferroelectrics* **179**, 203-209 (1996).
2. Antal Jákli, Gerd Heppke, Daniel Krüerke und Mario Müller. First observation of electromechanical effects in a chiral ferroelectric columnar liquid crystal. *Liq. Cryst.* **24**, 467-472 (1998).
3. Antal Jákli, Mario Müller und Gerd Heppke. Rheology of a pyramidal liquid crystal. *Liq. Cryst.* **26**, 945-952 (1999).
4. Gerd Heppke, Daniel Krüerke, Carola Löhning, Detlef Löttsch, Dirk Moro, Mario Müller und Hans Sawade. New chiral discotic triphenylene derivatives exhibiting a cholesteric blue phase and a ferroelectrically switchable columnar mesophase. *J. Mater. Chem.* **10**, 2657-2661 (2000).
5. Sergej V. Shilov, Holger Skupin, Mario Müller, Daniel Krüerke, Gerd Heppke und Friedrich Kremer. Molecular Arrangements and Reorientation behavior in Ferroelectric Columnar Liquid Crystals as Studied by Time-resolved FT-IR Spectroscopy. In Vorbereitung.

A.2 Tagungsbeiträge

1. Gerd Heppke, Daniel Krüerke, Mario Müller und Harald Bock. Investigations on electrooptical effects in chiral discotic columnar mesophases. Vortrag auf der 5th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals in Cambridge, UK, Juli 1995
2. Gerd Heppke, Daniel Krüerke, Mario Müller. Ferroelectric Columnar Liquid Crystals. Vortrag auf dem Spring Meeting of the Organic Condensed Matter Division of the Roland Eötvös Physical Society in Veszprém, Ungarn, Mai 1996
3. Gerd Heppke, Daniel Krüerke, Detlef Löttsch, Mario Müller und Hans Sawade. First Investigation of the Phase Behaviour and Electrooptical Properties of a homologous series of chiral discotic dibenzopyrene derivatives. Poster auf der 16th International Liquid Crystal Conference an der Kent State University (Ohio), USA, Juni 1996.
4. Gerd Heppke, Dirk Moro, Mario Müller und Hans Sawade. Dielectric Investigations on Ferroelectric Columnar Liquid Crystals. Poster auf der European Conference on Liquid Crystals in Zakopane, Polen, März 1997.
5. Antal Jákli, Harald Bock, Mario Müller, Daniel Krüerke und Gerd Heppke. Piezoelectricity of chiral ferroelectric columnar liquid crystals. Poster auf der European Conference on Liquid Crystals in Zakopane, Polen, März 1997.
6. Gerd Heppke, Daniel Krüerke, Carola Löhning, Detlef Löttsch, Mario Müller und Hans Sawade. New Discotic Triphenylene Derivatives exhibiting a Cholesteric Blue Phase and Ferroelectric Switching in Columnar Mesophases. Poster auf der 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle; Univ. Freiburg/Br., April 1997
7. Gerd Heppke, Detlef Löttsch, Mario Müller und Hans Sawade. Ferroelectricity in Columnar Mesophases of Chiral Discotic Dibenzopyrene and Triphenylene Derivatives. Vortrag auf der 6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals in Brest, Frankreich (Juli 1997)
8. Gabriela Bagordo, Wolfgang Helfrich, Gert Rapp, Hans Sawade, Mario Müller, Daniel Krüerke, Detlef Löttsch und Gerd Heppke. X-ray Measure-

ments on Switchable Columnar Liquid Crystals. Poster auf der 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Univ. Freiburg/Br., März 1998

9. Sergej V. Shilov, Friedrich Kremer, Gerd Heppke, Daniel Krüerke und Mario Müller. First Investigations of Columnar Ferroelectric Liquid Crystals by means of Time-Resolved FT-IR. Poster auf der 17th International Liquid Crystal Conference in Strasbourg, Frankreich, August 1998
10. Sergej V. Shilov, Mario Müller, Daniel Krüerke, Holger Skupin, Gerd Heppke und Friedrich Kremer. Time-Resolved FT-IR Investigation of the Ferroelectric Switching Process of a Columnar Liquid Crystal Poster auf der 7th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals in Darmstadt, Aug./Sep. 1999

Literaturverzeichnis

- [1] FRIEDRICH REINITZER. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatsh. Chem.* **9**, 421–441 (1888).
- [2] OTTO LEHMANN. Über fließende Krystalle. *Z. Phys. Chem.* **4**, 462–472 (1889).
- [3] R. EIDENSCHINK. Flüssige Kristalle. *Chem. unserer Zeit* **18**(5), 168–176 (1984).
- [4] U. FINKENZELLER. Flüssigkristalle für optische Displays. *Spektrum der Wissenschaft* Seiten 54–62 (August 1990).
- [5] CH. BAHR UND G. HEPPKE. Flüssigkristalle. In BERGMANN UND SCHÄFER (Herausgeber), „Lehrbuch der Experimentalphysik: Vielteilchensysteme“. W. de Gruyter (1992).
- [6] P. G. DE GENNES UND J. PROST. „The Physics of Liquid Crystals“. The International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, Oxford, 2. Auflage (1993).
- [7] P. J. COLLINGS. „Liquid Crystals–Nature’s Delicate Phase of Matter“. Princeton University Press, Princeton, NJ (1990).
- [8] H.-D. KOSWIG. „Flüssige Kristalle“. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 2., überarbeitete Auflage (1990).
- [9] P. J. COLLINGS UND M. HIRD. „Introduction to Liquid Crystals–Chemistry and physics“. Taylor & Francis, London (1997).
- [10] D. DEMUS, J. GOODBY, G. W. GRAY, H.-W. SPIESS UND V. VILL (Herausgeber). „Handbook of Liquid Crystals“. Wiley-VCH, Weinheim (1998).

- [11] T. CHUARD UND R. DESCHENAUX. First Fullerene[60]-Containing Thermotropic Liquid Crystal. *Helv. Chim. Acta* **79**, 736–741 (1996).
- [12] W. MAIER UND A. SAUPE. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. *Z. Naturforsch.* **13a**, 564–566 (1958).
- [13] W. MAIER UND A. SAUPE. Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallinflüssiger Schichten. *Z. Naturforsch.* **16a**, 816–824 (1964).
- [14] H. T. NGUYEN, C. DESTRADE UND H. GASPAROUX. Nematic disc-like liquid crystals. *Phys. Lett.* **72A**(3), 251–254 (1979).
- [15] J. BILLARD. Discotic Mesophases: A Review. In W. HELFRICH UND G. HEPPKE (Herausgeber), „Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order“, Band 11 aus „Springer Series in Chemical Physics“, Seiten 383–395, Berlin, Heidelberg, New York (1980). Springer-Verlag.
- [16] S. CHANDRASEKHAR UND G. S. RANGANATH. Discotic liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.* **53**(1), 57–84 (1990).
- [17] S. CHANDRASEKHAR. Discotic liquid crystals—a brief review. *Liq. Cryst.* **14**(1), 3–14 (1993).
- [18] S. CHANDRASEKHAR UND S. KRISHNA PRASAD. Recent developments in discotic liquid crystals. *Contemp. Phys.* **40**(4), 237–245 (1999).
- [19] S. CHANDRASEKHAR, B. K. SADASHIVA UND K. A. SURESH. Liquid crystals of disk-like molecules. *Pramana* **9**(5), 471 (1977).
- [20] S. HÖGER, V. ENKELMANN, K. BONRAD UND C. TSCHERSKE. Alkylsubstituierte formtreue Makrocyclen: der erste discotische Flüssigkristall mit starrer Peripherie und flexiblem Kern. *Angew. Chem.* **112**(13), 2355–2358 (2000).
- [21] V. PRASAD, K. KRISHNAN UND V. S. K. BALAGURUSAMY. A novel series of anthraquinone-based discotic liquid crystals with bulky substituents: synthesis and characterization. *Liq. Cryst.* **27**(8), 1075–1085 (2000).
- [22] C. TSCHERSKE. Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation. *J. Mater. Chem.* **8**(7), 1485–1508 (1998).

- [23] DIRK SINGER. „Neue makrodiscotische Flüssigkristalle – mesomorphe Aggregationsformen und ihre Beeinflussung“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1994).
- [24] D. JANIETZ. Structure formation of functional sheet-shaped mesogens. *J. Mater. Chem.* **8**(2), 265–274 (1998).
- [25] J. MALTHÊTE, A. M. LEVELUT UND NGUYEN H. T. Phasmids: a new class of liquid crystals. *J. Phys. (Paris) Lett.* **46**, L–875–880 (1985).
- [26] ULRICH NÜTZ. „Kolumnare flüssig-kristalline Phasen unterschiedlicher molekularer Struktur in Ein- und Mehrkomponentensystemen“. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1994).
- [27] P. MARQUART, K. PRAEFCKE, B. KOHNE UND W. STEPHAN. Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften von Multiethern des *myo*- und *scyllo*-Inosits. *Chem. Ber.* **124**, 2265–2277 (1991).
- [28] P. G. DE GENNES. «Pincements» de Skoulios et structures incommensurables. *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L–657–664 (1983).
- [29] A. M. LEVELUT. Structures des phases mésomorphes formées de molécules discoïdes. *J. Chim. Phys.* **80**(1), 149–161 (1983).
- [30] C. DESTRADE, P. FOUCHER, H. GASPAROUX, H. T. NGUYEN, A. M. LEVELUT UND J. MALTHÊTE. Disc-Like Mesogen Polymorphism. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 121–146 (1984).
- [31] E. FONTES, P. A. HEINEY, M. OHBA, J. N. HASELTINE UND A. B. SMITH III. Molecular disorder in columnar-phase liquid-crystal strands. *Phys. Rev. A* **37**, 1329–1334 (1988).
- [32] W. L. MCMILLAN. Simple molecular model for the smectic a phase of liquid crystals. *Phys. Rev. A* **4**(3), 1238–1246 (1971).
- [33] G. E. FELDKAMP, M. A. HANDSCHY UND N. A. CLARK. Mean field theory of liquid crystalline phases of disc-shaped molecules. *Phys. Lett.* **85A**(6, 7), 359–362 (1981).
- [34] DANIEL KRÜERKE. „Experimentelle Untersuchungen nematischer und cholesterischer Phasen diskotischer Flüssigkristalle“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1999).

- [35] D. GOLDFARB, Z. LUZ UND H. ZIMMERMANN. A deuterium NMR study of the discotic mesophase of hexa-hexyloxytriphenylene. *J. Phys. (Paris)* **42**, 1303–1311 (1981).
- [36] A. M. LEVELUT. Structure of a disk-like mesophase. *J. Phys. (Paris) Lett.* **40**, L-81–84 (1979).
- [37] S. ZAMIR, D. SINGER, N. SPIELBERG, E. J. WACHTEL, H. ZIMMERMANN, R. POUPKO UND Z. LUZ. Columnar mesophases of octa-alkyloxydibenzopyrenes and their charge transfer complexes: Synthesis, X-ray and NMR. *Liq. Cryst.* **21**(1), 39–50 (1996).
- [38] J. A. C. VEERMAN UND D. FRENKEL. Phase behavior of disklike hard-core mesogens. *Phys. Rev. A* **45**, 5632–5648 (1992).
- [39] N. BODEN, R. J. BUSHBY UND J. CLEMENTS. Mechanism of quasi-one-dimensional electronic conductivity in discotic liquid crystals. *J. Chem. Phys.* **98**(7), 5920–5931 (1993).
- [40] N. BODEN, R. J. BUSHBY, J. CLEMENTS, B. MOVAGHAR, K. J. DONOVAN UND T. KREOUZIS. Mechanism of charge transport in discotic liquid crystals. *Phys. Rev. B* **52**(18), 13274–13280 (1995).
- [41] Y. BOULIGAND. Geometry of (non smectic) hexagonal mesophases. *J. Phys. (Paris)* **41**, 1297–1306 (1980).
- [42] Y. BOULIGAND. Defects and texture of hexagonal discotics. *J. Phys. (Paris)* **41**, 1307–1315 (1980).
- [43] M. KLÉMAN UND P. OSWALD. Columnar discotic mesophases: elasticity, dislocations, instabilities. *J. Phys. (Paris)* **43**, 655–662 (1982).
- [44] B. GLÜSEN, W. HEITZ, A. KETTNER UND J. H. WENDORFF. A plastic columnar phase D_p . *Liq. Cryst.* **20**(5), 627–633 (1996).
- [45] D. ADAM, P. SCHUHMACHER, J. SIMMERER, L. HÄUSSLING, K. SIEMENSMEYER, K. H. ETZBACH, H. RINGSDORFF UND D. HAARER. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature* **371**, 141–143 (September 1994).

- [46] J. SIMMERER, B. GLÜSEN, A. KETTNER, P. SCHUHMACHER, D. ADAM, K.-H. ETZBACH, K. SIEMENSMEYER, J. H. WENDORFF, H. RINGSDORF UND D. HAARER. Transient Photoconductivity in a Discotic Hexagonal Plastic Crystal. *Adv. Mater.* **8**(10) (1996).
- [47] I. H. STAPFF, V. STÜMPFLEN, J. H. WENDORFF, D. B. SPOHN UND D. MÖBIUS. Multilayer light emitting diodes based on columnar discotics. *Liq. Cryst.* **23**(4), 613–617 (1997).
- [48] J. KOPITZKE UND J. H. WENDORFF. Diskotische Flüssigkristalle: Materialien für die Optoelektronik. *Chem. unserer Zeit* **34**, 4–16 (2000).
- [49] W. THOMSON LORD KELVIN. „The Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light“. C. J. Clay and Sons, London (1904).
- [50] B. L. FERINGA UND R. A. VAN DELDEN. Absolute asymmetrische Synthese. *Angew. Chem.* **111**, 3624–3645 (1999).
- [51] K. PRAEFCKE, A. ECKERT UND D. BLUNK. Core-halogenated, helical-chiral triphenylene-based columnar liquid crystals. *Liq. Cryst.* **22**(2), 113–119 (1997).
- [52] DIRK BLUNK. „Beiträge zur Flüssigkristallchemie“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1999).
- [53] LOUIS PASTEUR. Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **26**, 535–538 (1848).
- [54] J. VAN ESCH, S. DE FEYTER, R. M. KELLOG, F. DE SCHRYVER UND B. L. FERINGA. Self-Assembly of Bisurea Compounds in Organic Solvents and on Solid Substrates. *Chem. Eur. J.* **3**(8), 1238–1243 (1997).
- [55] G. HEPPKE UND D. MORO. Chiral Order from Achiral Molecules. *Science* **279**(20 March), 1872–1873 (1998).
- [56] A. JÁKLI, S. RAUCH, D. LÖTZSCH UND G. HEPPKE. Uniform Textures of Smectic Liquid Crystal Phase Formed by Bent-core Molecules. *Phys. Rev. E* **57**, 6737–6740 (1998).

- [57] G. SOLLADIÉ UND R. G. ZIMMERMANN. Flüssigkristalle: Ein Werkzeug für Chiralitätsuntersuchungen. *Angew. Chem.* **96**, 335–349 (1984).
- [58] H.-G. KUBALL. From chiral molecules to chiral phases: Comments on the chirality of liquid crystalline phases. *Liq. Cryst. Today* **9**(1), 1–7 (1999).
- [59] H.-G. KUBALL UND T. HÖFER. From a chiral molecule to a chiral anisotropic phase. In CH. BAHR UND H.-S. KITZEROW (Herausgeber), „Chirality in Liquid Crystals“, Partially Ordered Systems, Kapitel 3. Springer, Heidelberg (2001).
- [60] A. B. HARRIS, R. D. KAMIEN UND T. C. LUBENSKY. Microscopic Origin of Cholesteric Pitch. *Phys. Rev. Lett.* **78**(8), 1476–1479 (1997). Erratum: *ibid.* Nr. 14, S. 2867.
- [61] T. C. LUBENSKY, A. B. HARRIS, R. D. KAMIEN UND GU YAN. Chirality in liquid crystals: From microscopic origins to macroscopic structure. *Ferroelectrics* **212**, 1–20 (1998).
- [62] C. DESTRADE, H. T. NGUYEN, J. MALTHÊTE UND J. JACQUES. On a 'cholesteric' Phase in disc-like mesogens. *Phys. Lett.* **79A**(2,3), 189–192 (1980).
- [63] D. KRÜERKE, H.-S. KITZEROW, G. HEPPKE UND V. VILL. First Observation of Selective Reflection and Blue Phases in Chiral Discotic Liquid Crystals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1371–1375 (1993).
- [64] J. MALTHÊTE, J. JACQUES, H. T. NGUYEN UND C. DESTRADE. Macroscopic evidence of molecular chirality in columnar mesophases. *Nature* **298**, 46–48 (1982).
- [65] A. M. LEVELUT, P. OSWALD, A. GANEM UND J. MALTHÊTE. Structure des deux phases colonnaires d'un ester de triphénylène chiral. *J. Phys. (Paris)* **45**, 745–754 (1984).
- [66] C. F. VAN NOSTRUM, A. W. BOSMAN, G. H. GELNICK, P. G. SCHOUTEN, J. M. WARMAN, A. P. M. KENTGENS, M. A. C. DEVILLERS, A. MEIJERINK, S. J. PICKEN, U. SOHLING, A.-J. SCHOUTEN UND R. J. M. NOLTE. Supramolecular Structure, Physical Properties, and Langmuir-Blodgett Film Formation of an Optically Active Liquid-Crystalline Phthalocyanine. *Chem. Eur. J.* **1**, 171–182 (1995).

- [67] E. FONTES, P. A. HEINEY UND W. H. DE JEU. Liquid Crystalline and Helical Order in a Discotic Mesophase. *Phys. Rev. Lett.* **61**(10), 1202–1205 (1988).
- [68] S. T. LAGERWALL. „Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals“. Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [69] W. KLEBER, H.-J. BAUTSCH UND J. BOHM. „Einführung in die Kristallographie“. Verlag Technik, Berlin, 18. Auflage (1998).
- [70] J. VALASEK. Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **15**(6), 537–538 (1920).
- [71] J. VALASEK. Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **17**(4), 475–481 (1921).
- [72] JACQUES CURIE UND PIERRE CURIE. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **91**, 294–295 (1880).
- [73] R. B. MEYER, L. LIÉBERT, L. STRZELECKI UND P. KELLER. Ferroelectric liquid crystal. *J. Phys. (Paris) Lett.* **36**, L–69 (1975).
- [74] N. A. CLARK UND S. T. LAGERWALL. Submicrosecond bistable electro-optical switching in liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.* **36**(11), 899 (1980).
- [75] CH. BAHR, C. ESCHER, D. FLIEGNER, G. HEPPKE UND H. MOLSSEN. Behaviour of Helical Pitch in Cholesteric and Chiral Smectic C* Phases. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1233–1237 (1991).
- [76] DIRK MORO. Untersuchungen an chiralen smektischen Flüssigkristallen mit para-, ferro- und antiferroelektrischer Phase. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1995).
- [77] F. KREMER, S. U. VALLERIEN, H. KAPITZKA, R. ZENTEL UND E. W. FISCHER. Constant molecular rotation at the smectic-A to smectic-C* transition in ferroelectric liquid crystals. *Phys. Rev. A* **42**, 3667–3668 (1990).
- [78] CH. BAHR, G. HEPPKE UND B. SABASCHUS. Chiral-Racemic Phase Diagram of a Ferroelectric Liquid Crystal with High Spontaneous Polarization. *Ferroelectrics* **84**, 103–118 (1988).

- [79] D. M. WALBA, S. C. SLATER, W. N. THURMES, N. A. CLARK, M. A. HANDSCHY UND F. SUPON. Design and Synthesis of a new Ferroelectric Liquid Crystal Family. Liquid Crystals Containing a Nonracemic 2-Alkoxy-1-propoxy Unit. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5210–5221 (1986).
- [80] D. M. WALBA, H. A. RAZAVI, A. HORIUCHI, K. F. EIDMAN, B. OTTERHOLM, R. C. HALTIWANGER, N. A. CLARK, R. SHAO, D. S. PARMAR, M. D. M. D. WAND UND R. T. VOHRA. Evolution of the Boulder model for the molecular origins of the polarization in ferroelectric liquid crystals. *Ferroelectrics* **113**, 21–36 (1991).
- [81] J. PROST. Symmetry and new liquid crystalline phases. In N. BOCCARA (Herausgeber), „Symmetries and broken Symmetries in condensed matter physics“, Seiten 159–181, Paris (1981). IDSET. Comptes Rendus du Colloque Pierre Curie.
- [82] P. PALFFY-MUHORAY, M. A. LEE UND R. G. PETSCHKEK. Ferroelectric Nematic Liquid Crystals: Realizability and Molecular Constrains. *Phys. Rev. Lett.* **60**(22), 2303–2306 (1988).
- [83] H. BOCK UND W. HELFRICH. Ferroelectrically switchable columnar liquid crystal. *Liq. Cryst.* **12**(4), 697–703 (1992).
- [84] A. FUKUDA, Y. TAKANISHI, T. ISOZAKI, K. ISHIKAWA UND H. TAKEZOE. Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **4**(7), 997–1016 (1994).
- [85] T. NIORI, T. SEKINE, J. WATANABE, T. FURUKAWA UND H. TAKEZOE. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. *J. Mater. Chem.* **6**(7), 1231–1233 (1996).
- [86] E. A. SOTO BUSTAMENTE, S.V. YABLONSKII, B. I. OSTROVSKII, L. A. BERESNEV, L. M. BLINOV UND W. HAASE. Antiferroelectric achiral mesogenic polymer. *Chem. Phys. Lett.* **260**, 447–452 (1996).
- [87] D. R. LINK, G. NATALE, R. SHAO, J. E. MACLENNAN, N. A. CLARK, E. KÖRBLOVA UND D. M. WALBA. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules. *Science* **278**(12 December), 5348 (1997).

- [88] J. MALTHÊTE UND A. COLLET. Inversion of the Cyclotribenzylene Cone in a Columnar Mesophase: A Potential Way to Ferroelectric Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7544–7545 (1987).
- [89] H. BOCK UND W. HELFRICH. Two ferroelectric phases of a columnar dibenzopyrene. *Liq. Cryst.* **18**(3), 387–399 (1995).
- [90] HARALD BOCK. „Schaltende Säulen – Elektrooptische Effekte mit kolumnaren Flüssigkristallen“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1994). Glenn Brown Award 1996.
- [91] GABRIELA BAGORDO. „Strukturuntersuchungen an schaltbaren diskotisch-kolumnaren Flüssigkristallen“. Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [92] T. S. PEROVA, T. K. VIJ UND H. BOCK. IR spectroscopic study of the electric field induced phase transition of a ferroelectrically switchable columnar dibenzopyrene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **263**, 293–303 (1995).
- [93] H.-S. KITZEROW UND H. BOCK. Polymer-dispersed chiral discotic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 117–128 (1997).
- [94] H. BOCK UND W. HELFRICH. Field depending switching angle of a columnar pyrene. *Liq. Cryst.* **18**(5), 707–713 (1995).
- [95] XIN-HUA CHEN. „Ferroelectric Switching in columnar phases of novel chiral discotic liquid crystals“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1995).
- [96] G. SCHEROWSKY UND X. H. CHEN. New switchable columnar liquid crystals. *Liq. Cryst.* **17**(6), 803–810 (1994).
- [97] G. SCHEROWSKY UND X. H. CHEN. Ferroelectric Switching in Columnar Phases of Novel Chiral Discotic Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.* **5**(3), 417–421 (1995).
- [98] G. SCHEROWSKY, X. H. CHEN UND A.-M. LEVELUT. Structural Studies of Columnar Phases of some Chiral Disc-like Molecules. *Liq. Cryst.* **24**(1), 157–162 (1998).

- [99] ESTHER FRACKOWIAK. „Hexaalkanoyloxyindeno[1,2,3-i,j]isochinolin – Ein neuer Typ chiraler diskotischer Flüssigkristalle“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1998).
- [100] A. M. GIROUD-GODQUIN UND J. BILLARD. Un Organométallique Disquogène Thermotrope. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66**, 147–150 (1981).
- [101] J. L. SERRANO (Herausgeber). „Metallomesogens“. Wiley-VCH, Weinheim (1995).
- [102] S. FORGET UND H. KITZEROW. Optical storage effect in a discotic columnar liquid crystal. *Liq. Cryst.* **23**(6), 19–22 (1997).
- [103] B. PALACIOS, M. R. DE LA FUENTE, M. A. PÉREZ-JUBINDO, R. IGLESIAS, J. L. SERRANO UND T. SIERRA. Dielectric study of the tilted columnar mesophase in three new chiral metallorganic discotic mesogens. *Liq. Cryst.* **25**(4), 481–485 (1998).
- [104] J. BARBERÁ, R. IGLESIAS, J. L. SERRANO, M. R. DE LA FUENTE, B. PALACIOS, M. A. PÉREZ-JUBINDO UND J. T. VÁZQUEZ. Switchable Columnar Metallomesogens. New helical Self-Assembling Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2908–2918 (1998).
- [105] J. L. SERRANO UND T. SIERRA. Switchable Columnar Metallomesogens. *Chem. Eur. J.* **6**(5), 759–766 (2000).
- [106] D. KILIAN, D. KNAWBY, M.A. ATHANASSOPOULOU, S.T. TRZASKA, T.M. SWAGER, S. WRÓBEL UND W. HAASE. Columnar phases of achiral vanadyl liquid crystalline complexes. *Liq. Cryst.* **27**(4), 509–521 (2000).
- [107] A. JÁKLI, A. SAUPE, G. SCHEROWSKY UND X. H. CHEN. Indication of ferroelectricity in columnar mesophases of pyramidic molecules. *Liq. Cryst.* **22**(3), 309–316 (1997).
- [108] S. C. KUEBLER, C. BOEFFEL UND H. W. SPIESS. Dynamics and structure of a flexible columnar liquid crystal based on tetrabenzocyclododecatetraene. *Liq. Cryst.* **18**(2), 309–318 (1995).
- [109] S. U. VALLERIEN, M. WERTH, F. KREMER UND H. W. SPIESS. Molecular dynamics and the glass transition in a columnar liquid crystal formed by a chiral discotic mesogen. *Liq. Cryst.* **8**(6), 889–893 (1990).

- [110] M. WERTH, S. U. VALLERIEN UND H. W. SPIESS. Effect of functionalization on glass formation by columnar mesophases of substituted triphenylene mesogens. *Liq. Cryst.* **10**(6), 759–770 (1991).
- [111] H. GROOTHUES, F. KREMER, D. M. COLLARD UND C. P. LILLYA. Dynamic properties of discotic liquid crystals with triphenylene and benzene cores, studied by broadband dielectric spectroscopy. *Liq. Cryst.* **18**(1), 117–121 (1995).
- [112] HERBERT GROOTHUES. „Breitbandige Dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der molekularen Dynamik in Flüssigkristallen mit kolumnaren Mesophasen“. Dissertation, Universität Leipzig (1996).
- [113] L. M. BLINOV UND V. G. CHIGRINOV. „Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials“. Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [114] M. SCHADT UND W. HELFRICH. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 127 (1971).
- [115] S. HAVRILIAK UND S. NEGAMI. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [116] JÖRG-MICHAEL HOLLIDT. „Untersuchungen an ferrielektrischen Phasen antiferroelektrischer Flüssigkristalle“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1996).
- [117] A. JÁKLI, L. BATA, A. BUKA, N. EBER UND I. JÁNOSSY. New electro-mechanical effect in chiral smectic C* liquid crystals. *J. Phys. (Paris) Lett.* **46**, 759–761 (1985).
- [118] A. JÁKLI UND A. SAUPE. Mechanical vibrations of smectic cells under fast field reversal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **263**, 103–111 (1995).
- [119] A. KOCOT, G. KRUK, R. WRZALIK UND J. K. VIJ. Study of the molecular tilt angle and the order parameter of a ferroelectric liquid crystal mixture using IR spectroscopy. *Liq. Cryst.* **12**, 1005–1012 (1992).
- [120] S. V. SHILOV, H. SKUPIN, F. KREMER, T. WITTIG UND R. ZENTEL. Time-Resolved Fourier-Transform Infrared Spectroscopy on the Inter- and Intramolecular Orientational Dynamics in Ferroelectric Liquid Crystalline Dimers. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1686–1689 (1997).

- [121] S. V. SHILOV, H. SKUPIN, F. KREMER, K. SKARP, P. STEIN UND H. FINKELMANN. Segmental motion of ferroelectric liquid crystal polymer and elastomer during electro-optical switching. In J. RUTKOWSKA UND ANDERE (Herausgeber), „Liquid Crystals: Physics, Technology and Applications“, Band 3318 aus „Proceedings of the SPIE“, (1998).
- [122] HANS SAWADE. Synthese und Untersuchung von ferroelektrischen diskotischen Flüssigkristallen. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1996).
- [123] P. HINDMARSH, M. HIRD, P. STYRING UND J. W. GOODBY. Lateral Substitution in the Peripheral Moieties of Triphenylen-2,3,6,7,10,11-hexayl Hexakis(4-alkoxybenzoate)s: Dimethyl-substituted Systems. *J. Mater. Chem.* **3**(11), 1117–1128 (1993).
- [124] P. HINDMARSH, M. J. WATSON, M. HIRD UND J. W. GOODBY. Investigation of the Effect of Bulky Lateral Substituents on the Discotic Mesophase of Triphenylene Benzoates. *J. Mater. Chem.* **5**(12), 2111–2123 (1995).
- [125] C. DESTRADE, H. GASPAROUX, A. BABEAU UND H. T. NGUYEN. Truxene Derivatives: A New Family of Disc-Like Liquid Crystals With an Inverted Nematic-Columnar Sequence. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **67**, 37–48 (1981).
- [126] H. T. NGUYEN, J. MALTHÊTE UND C. DESTRADE. Reentrant nematic and columnar phases in disc-like liquid crystals at atmospheric pressure. *J. Phys. (Paris) Lett.* **42**, 417–419 (1981).
- [127] S. T. LAGERWALL, B. OTTERHOLM UND K. SKARP. Material properties of ferroelectric liquid crystals and their relevance for applications and devices. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **152**, 503–587 (1987).
- [128] A. F. DEVONSHIRE. Theory of Ferroelectrics. *Adv. Phys.* **3**(10), 85–130 (1954).
- [129] J. G. KIRKWOOD UND I. OPPENHEIM. „Chemical Thermodynamics“. Advanced Chemistry. McGraw-Hill, New York (1961).
- [130] M. E. LINES UND A. M. GLASS. „Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials“. The International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press (1977).

- [131] CH. BAHR UND G. HEPPKE. Electric Field Induced Smectic A to Smectic C Transition in Ferroelectric Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **150b**, 313–324 (1987).
- [132] W. HELFRICH. Effect of electric fields on the temperature of phase transitions of liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 201–203 (1970).
- [133] BIRGIT GLÜSEN. „Ordnung und Beweglichkeit: Untersuchungen zur Struktur und Dynamik diskotischer Flüssigkristalle“. Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1997).
- [134] D. GOLDFARB, E. LIFSHITZ, H. ZIMMERMANN UND Z. LUZ. The polymorphic phases of the hexaalkanoxyloxytriphenylene liquid crystals, as studied by deuterium NMR. *J. Chem. Phys.* **82**, 5155–5163 (1985).
- [135] B. HÜSER UND H. W. SPIESS. Macroscopic alignment of discotic liquid-crystalline polymers in a magnetic field. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **9**, 337–343 (1988).
- [136] S. U. VALLERIEN, F. KREMER, B. HÜSER UND H. W. SPIESS. Broad-band dielectric spectroscopy on a discotic liquid crystalline polymer. *Colloid Poly. Sci.* **267**, 583–586 (1989).
- [137] JAN BÖMELBURG. „Über den Einfluß der Molekülstruktur auf die Eigenschaften ferroelektrischer Flüssigkristallssysteme“. Dissertation, Technische Universität Berlin (1993).
- [138] D. KRÜERKE, P. RUDQUIST, S. T. LAGERWALL, H. SAWADE UND G. HEPPKE. Ferroelectric switching of chiral discotic lyomesophases. *Ferroelectrics* **243**, 207–220 (2000).